

T.C.  
DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü

**GÜNEYDOĞU ANADOLU ASFALTİT  
KÜLÜNDEN URANYUM, NİKEL,  
MOLİBDEN VE VANADYUM  
KAZANILMASINDA YENİ  
UYGULAMALAR**

T.C. YÖKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Işıl AYDIN

106532

DOKTORA TEZİ

106532

DİYARBAKIR  
EYLÜL - 2001

T.C  
DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü

DİYARBAKIR

Bu çalışma jürimiz tarafından Analitik kimya Anabilim dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin Ünvanı, Adı Soyadı

İmza

Başkan: Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI.....

*Al. Çukurovalı*

Üye : Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI (Danışman).....

*Recep Ziyadanoğulları*

Üye : Prof. Dr. Candan HAMAMCI .....

*Candan Hamamcı*

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

20 / 09 /2001

*Prof. Dr. H. İlhan TUTAL*  
Prof. Dr. H. İlhan TUTAL İmza  
Ünvanı, Adı Soyadı  
Enstitü Müdürü  
(Mühür)

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET .....	ii
SUMMARY .....	iv
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 1. BİTÜMLÜ ŞİSTLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER .....	2
1.1. Genel Özellikler .....	2
1.1.1. Sınıflandırma.....	2
1.1.2. Dünyada ve Türkiye’de Bitümlü Şist Rezervleri .....	5
1.2. Asfaltik Maddelerin Oluşumu ve Türleri .....	6
1.3. Asfaltik Madde Oluşumlarına Ait Örnekler .....	8
1.3.1. Dünyadaki Bazı Asfaltik Madde Oluşumları .....	8
1.3.2. Türkiye’deki Asfaltik Madde Oluşumları .....	9
1.4. Asfaltit Rezervlerimizden Yararlanma Olanakları .....	12
1.4.1. Mevcut Durum .....	12
1.4.2. Asfaltitlerin Kullanım Alanları .....	12
1.5. Katıdan Özütleme (Leaching) Metodu Hakkında Genel Bilgi .....	13
1.5.1. Asitle Özütleme .....	13
1.5.2. Alkali Özütleme .....	14
1.5.3. Su ile Ön Yıkama .....	14
1.6. Sıvıdan Özütleme Metodu Hakkında Genel Bilgi .....	14
1.7. Kömür, İçerdiği Safsızlıklar ve Zenginleştirilmesi .....	15
1.7.1. Kömür ve İçerdiği Safsızlıklar .....	15
1.7.2. Kömürde Bulunan Eser Elementler.....	16
1.7.3. Kömürün Zenginleştirilmesi .....	16
1.7.3a. Fiziksel Yöntemler .....	17
1.7.3b. Kimyasal Yöntemler .....	17
1.7.4. Flotasyon .....	17
1.7.4.1. Flotasyon Reaktifleri .....	19
1.7.4.1a. Ayarlayıcı Reaktifler .....	20

1.7.4.1b.Toplayıcı Reaktifler (Kollektörler) .....	21
1.7.4.1c.Köpük ve Köpürtücü Reaktifler .....	23
1.7.4.2.Flotalyonu Etkileyen Parametreler.....	24
1.7.4.3.Flotalyonda Uygulanan Aşamalar.....	24
1.7.4.4.Flotalyon Türleri .....	25
1.8. Vanadyum .....	27
1.9.Molibden .....	30
1.10.Uranyum .....	31
1.11.Nikel .....	33
1.12.Titan .....	36
<b>BÖLÜM 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>40</b>
<b>BÖLÜM 3. DENEL BÖLÜM .....</b>	<b>45</b>
3.1.Materyal ve Metod.....	45
3.1a.Numune Alma ve Hazırlama .....	45
3.1b.Mo, V, Ni ve Ti'nin Asfaltit Külünden Katı-Sıvı Ekstraksiyonu İle Çözelti Ortamına Alınması .....	46
3.1c.Sulu Ortama Alınan Mo, V, Ni, Ti, Al ve Fe İyonlarının Ayrılmasında Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonunun Etkisi .....	47
3.1d.Flotalyon Yöntemi ile Kıymetli Elementlerin Konsantre Faza Alınarak Zenginleştirilmesi .....	48
3.1f.Konsantreden Mo, V, Ni, U, Fe, Al ve Ti'nin Ayrılması .....	49
3.2a.Cihazlar .....	50
3.2b.Kimyasallar .....	51
<b>BÖLÜM 4. BULGULAR .....</b>	<b>52</b>
4.1.Katı-Sıvı Ekstraksiyonu ile Asfaltit Külünden Mo, V, Ni ve Ti'nin Çözelti Ortamına Alınması .....	52
4.2.Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu ile Çözeltiden Mo, V, Ni, U ve Ti'nin Ayrılması .....	59
4.3. Mo, V, U, Ni, Fe ve Ti'nin Kollektif Flotalyon ile Külden Uzaklaştırılması.....	67
4.4.Konsantrede Bulunan Elementlerin Hidrometalorjik İşlemlerle Ayrılmaları .....	76
4.4a. Konsantreden Nikelin Ayrılması .....	76
4.4b.Konsantreden Uranyum'un Ayrılması .....	79

4.4c. Uranyum ve Alüminyum'u Uzaklaştırılmış Örnekten Nikel'in Ayrılması.....	83
4.4d. U, Al ve Ni'i Uzaklaştırılmış Örnekten Mo ve V Ayrılması .....	83
4.4e. Çözeltilerden Molibden Ayrılması .....	87
<b>BÖLÜM 5. SONUÇ VE TARTIŞMA .....</b>	<b>92</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>95</b>
<b>TABLO DİZİNİ .....</b>	<b>99</b>
<b>ŞEMA DİZİNİ .....</b>	<b>102</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>103</b>



## TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamda her türlü bilgi ve desteğini esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr.Recep ZİYADANOĞULI.ARI'na teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca analizlerde ve flotasyon çalışmalarında bana yardımcı olan Yrd.Doç.Dr.Osman AKBA ve Uzm.Abdurrahman SAYDUT'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca manevi desteği esirgemeyen eşim Arş.Gör.Fırat AYDIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Arş.Gör.İşıl AYDIN

## GİRİŞ

Bu çalışma, Güneydoğu Anadolu Bölgesi, Şırnak ve Silopi mevkiilerinde önemli ölçüde rezerve sahip olan asfaltit külünden uranyum (U), nikel (Ni), molibden (Mo) ve vanadyum'un (V) endüstriyel ölçekte kazanılması amacıyla yapılmıştır.

Bilindiği gibi bu asfaltit külleri küçümsenmeyecek oranda Uranyum, Nikel, Molibden ve Vanadyum içermektedir. Ayrıca asfaltitler birçok alanda kullanılmaktadır. En önemli kullanım alanı da enerji üretimidir. Yanma ısısının yüksek oluşu bu alanda kullanımını ekonomik yapmaktadır. Bunun yanında asfaltit külünün birlikte değerlendirilmesi asfaltitlerin ekonomiye sağlayacağı kazancı daha da artıracaktır. Bu nedenle bugün atıl halde bulunan ve içeriğindeki kükürttten dolayı yakıt olarak kullanılmasının çevreye vereceği zarar da göz önüne alınarak, asfaltitlerin değerlendirilmesinde külün topluca elde edilebileceği bir endüstri alanında kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Bunun için de, bu çalışmada külde bulunan Uranyum, Nikel, Molibden ve Vanadyum'un endüstriyel ölçekli kazanımını sağlarken, işlem süresince gerçekleşen reaksiyonların analitiksel yönleri etraflıca incelenmiştir.

Bu çalışmanın sonuçlarından görüleceği gibi cevherin bulunduğu uygun bir yerde termik santralin kurulmasıyla asfaltitlerden hem enerji hem de külündeki değerli elementlerin kazanılması bakımından değerlendirme olanağı sağlanmış olacaktır.

Bugüne kadar asfaltit külünün değerlendirilmesinde yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığı zaman uygulanan yöntemin ne derece ekonomik olduğu kolayca anlaşılır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar itibarıyla hem değerli elementlerin kazanılması hem de işlemlerde gerçekleşen reaksiyonların aydınlatılması açısından amaca ulaşılmıştır.

## ÖZET

Güneydoğu Anadolu Bölgesinde bulunan asfaltit küllerinde önemli miktarlarda Molibden, Vanadyum, Uranyum ve Nikel'in bulunduğu bilinmektedir. Bu çalışma, Şırnak ve Silopi yörelerinde bulunan asfaltitlerden elde edilen küllerde bulunan bu elementlerin endüstriyel ölçekte kazanılmalarını mümkün kılacak bir hidrometalurjik yöntem geliştirme amacı ile yapılmıştır. Bu yörelerden elde edilen asfaltitler evvela 900°C 'de kül fırınında 4 saat tutulmuş ve -100 mesh'e kadar öğütülmüştür. İlk aşamada, kül farklı konsantrasyonlarda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile karıştırılarak farklı sıcaklıklarda otoklav koşullarında reaksiyona sokulmuştur. Daha sonra bu karışım su ile işleme sokularak çözeltilmeye geçen Uranyum, Molibden, Vanadyum, Nikel ve Titan değerleri analizle tespit edilmiştir. Bu şekilde yapılan bir seri çalışmalar sonucunda bu elementlerin maksimum oranda çözeltilmeye alınabildiği optimum koşullar saptanmıştır. Optimum koşul, 100 g kül ve 90 mL 15 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> karışımının 225°C sıcaklıkta 100 dakika tutulması ile elde edilmiştir. Bu koşullarda yapılan çalışma sonucunda elde edilen karışımın su ile işleme sokulması sonucu çözeltilmeye % 99,50 Molibden, %100.00 Vanadyum, %100.00 Uranyum, % 99.96 Nikel, % 100.00 Titan'ın geçtiği görülmüştür.

Bundan sonraki aşamada, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile çözeltiden molibden, vanadyum ve uranyum'un ayrılması için çalışmalar sürdürülmüştür. Bu amaçla, Alamine 336 ekstraktan olark kullanılmıştır. Ekstraksiyon çalışmalarında sıcaklık, süre ve karıştırma hızı sabit tutularak molibden, vanadyum, uranyum'un organik faza alınabildiği koşullar saptanırken, çözeltide bulunan Nikel, Titan, Demir, Alüminyum ve diğer katyonların sulu fazda kaldığı tespit edilmiştir.

Bu çalışmalarla külün doğrudan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile işleme sokulması ve arkasından sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile Molibden, Vanadyum, Uranyum'un ayrılması için yapılan işlemlerin zor ve sonucun ekonomik olmaması nedeni ile uygulamanın alternatif bir yöntemle sürdürülmesi yoluna gidilmiştir. Bu nedenle, flotasyonla bu elementlerin konsantre faza alınabilmesi için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Külün doğrudan flotasyonunda bu elementlerin zenginleştirilemediği görülmüş, bunun üzerine farklı bir flotasyon uygulamasına gidilmek amacıyla kül üzerinde flotasyon öncesi yüzey özelliklerini değiştirmek için farklı koşullarda sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu şekilde elde edilen sülfürlenmiş örneklerin flotasyonu ile bu elementlerin



zenginleştirilmesi için optimum sülfürleme ve flotasyon koşulları belirlenmiştir. Bu koşullar altında yapılan çalışmalarla %0.05 Uranyum, %0.33 Molibden, %0.46 Vanadyum, %0.45 Nikel bulunan orjinal kül örneği flotasyon ile yapılan zenginleştirme sonucunda Uranyum, Molibden, Vanadyum ve Nikel değerleri yaklaşık 12 kat deriştirilmiştir. Elde edilen konsantredeki Uranyum %0.62, Molibden %3.73, Vanadyum % 6.90 ve Nikel %5.42 seviyesine gelmiştir. Bu örnekten sırasıyla Uranyum, Nikel, Molibden, Vanadyum kazanılması için çeşitli ayırma yöntemleri uygulanmıştır. Bunun için önce Nikel'in ayrılması yoluna gidilmiştir. Katı örnek, FeS eşliğinde kavrularak Nikel'in  $NiSO_4$  şeklinde çözeltilmeye alınmasına çalışılmıştır. Çözeltiyeye alınan Nikel yanında eser miktarda Uranyum ve Molibden'in de geçtiği görülmüştür. Bundan sonra, konsantre üzerinde ilk işlem olarak Uranyum'un çözelti ortamına alınması yoluna gidilmiştir. Bu da  $(NH)_4CO_3$  ekstraksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Bu işlemle Uranyum'un çözeltiyeye alınması için optimum koşullar belirlenmiş, bu ekstraksiyonla Uranyum'un tamamı çözeltiyeye alınırken bununla beraber örnekte bulunan Alüminyum'un da çözelti ortamına geçtiği görülmüştür. Daha sonra çözeltiden Alüminyum ayrılması gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde Uranyum ayrıldıktan sonra, geriye kalan örnekteki Nikel'in ayrılması için tekrar FeS eşliğinde kavrulma işlemi yapılmış, Nikel'in çözelti ortamına alınması için optimum koşullar belirlenmiştir. Buraya kadar yapılan işlemler sonucunda, başlangıçta konsantrede bulunan Molibden, Titan, Demir ve Vanadyum'un tümünün katı fazda kaldığı tespit edilmiştir. Nikel'in ayrılmasından sonra geriye kalan örnek, değişik oranlarda  $H_2SO_4$  ile otoklav ortamında işleme tabi tutulmuş, Molibden, Titan ve Demir'in tamamının çözelti ortamına alındığı koşullarda Vanadyum'un  $V_4O_{10} \cdot 5H_2O$  şeklinde katı fazda kaldığı saptanmıştır. Çözeltiyeye alınan Molibden, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile Titan ve Demir'den uzaklaştırılmış, organik faza alınan Molibden daha sonra elüe edilerek organik fazdan ayrılmıştır. Bunun için optimum ekstraksiyon ve elüsyon koşulları saptanmıştır. Bütün analizler Jobin Yvon JY 24 Model ICP-AES ile yapılmıştır.

## SUMMARY

It is known that asphaltit ashes in the Southeastern Anatolia Region contain significant amount of Mo, V, U and Ni. This study was carried out to develop a hydrometallurgical method to make it possible to recover these elements in the areas of Silopi and Şırnak basin. The asphaltites provided from these basins were first heated keeping at 900°C in a furnace for four hours period and ground to -100 mesh.

In the first step, the ashes were mixed with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at different concentrations and then were reacted at different temperatures under autoclave conditions. Later, the mixture obtained were leached with water, the values of U, Mo, V, Ni and Ti, which passed into solution were determined. At the end of a series of experiments, optimum conditions which these elements could be taken into solution were identified. The optimum condition was obtained by keeping the mixture consisting of 100g ashes and 90 mL of 15 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 225°C for 100 minutes. Through the reaction of this mixture with water, it was seen that 99.50 % of Mo, 100.00 % of V, 100.00 % of U, 99.96 % of Ni and 100.00 % of Ti passed into solution.

In the further step, we continued our study to remove Mo, V and U from the solution through liquid-liquid extraction. Alamine 336 was used as extractant. As a result of studies carried out by keeping temperature, time and mixing rate constant, experiments were carried out and, it was found that Mo, U and V could be taken into organic phase Ni, Ti, Fe, Al and other cations remained in the liquid phase. Experiments done by the direct process of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> of ash and then liquid-liquid extraction was applied however this process was found hard and noneconomical. Due to this, we tried to find an alternative method. Therefore, various studies were done by flotation in order to get concentrate phase of these elements. It was seen that it was not possible to enrich these elements by the direct flotation of ash. Because of this reason, the ash was sulphurized under different conditions before the flotation process. For the enrichment of these elements, sulphurized samples were flotated and then the optimum conditions were determined. As a result of enrichment process performed by flotation, the original ash sample containing 0.05 % U, 0.33 % Mo, 0.46 % V and 0.45 % Ni was concentrated almost 12 times. It was noted that in the concentrate the Uranium came to the level of 0.62%, Molibden to 3.73%, Vanadium to 6.90% and Nickel 5.42 %. Various recovery methods were applied to remove Uranium, Nickel, Molibden and Vanadium from this

sample respectively. For this purpose, we first attempted to recover Nickel. Solid sample was roasted with FeS, and then we tried to take Nickel into solution as NiSO<sub>4</sub>. It was seen that, together with Nickel, Uranium and Molybdenum passed into solution at trace amounts; then, as the first process on the concentrate, Uranium was taken into solution. This was achieved by (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> extraction. With this procedure, optimum conditions for taking Uranium into solution were determined, and while all of the Uranium was taken into solution by this extraction, Aluminium in the sample also observed to have passed into solution. Later, the recovery of Aluminium was ensured. Following the recovery of Aluminium, it was roasted again with FeS to remove Nickel in the remained sample, and optimum conditions to take Nickel into solution were determined. As a result of the procedures performed, it was observed that all Mo, Ti, Fe and V, initially in the concentrate, remained in the solid phase. The remained sample after the removal of Nickel was roasted at different rates of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in autoclave conditions. It was seen that all Mo, Fe and Ti were passed into solution and also Vanadium was determined to have remained in the solid phase as V<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.5H<sub>2</sub>O. Molybdenum taken into solution was removed from Titan and Ferrum by liquid-liquid extraction, whereas Molybdenum taken into organic phase was later eluted and removed from organic phase. Optimal extraction and elution conditions for this were determined. All of the analyses were performed with Jobin Yvon JY 24 model ICP-AES.

# **BÖLÜM 1. BİTÜMLÜ ŞİSTLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER**

## **1.1.GENEL ÖZELLİKLER**

Katı agregaları bağlayıcı olarak tutacak kadar yapışkan özellik gösteren organik ve anorganik olmak üzere iki kısımdan oluşan katmanlı yapıdaki sedimenter kayalara “bitümlü şist”, “bitümlü madde” veya genel anlamda “asfaltik maddeler” denilmektedir.

Bitümlü şistlerin organik kısmının önemli miktarını organik çözücülerde çözünmeyen kerojen oluşturur. Ayrıca oluşuma bağlı olarak organik çözücülerde çözünebilir bitümlü maddeler de bulunabilmektedir. Bitümlü şistlerin kerojen içerikleri çok farklı olup, miktarı % 40 veya daha üst değerlerde bulunabilmektedir. Oldukça kompleks yapıda olan kerojen’in yapısında ana element karbon olmak üzere N,H,O ve S gibi elementler de bulunabilmektedir ve bundan dolayı karbon çevrimine göre farklı sınıflar meydana gelir.

Anorganik kısımda ise başta kuvars, kalsit, feldspat, kil, dolomit ve pirit olmak üzere çeşitli mineraller bulunmaktadır ( 1 ).

### **1.1.1. Sınıflandırma**

Dünya üzerinde oluşmuş bitümlü şistlerden aynı özellik ve cinste iki bitümlü şiste rastlamak pek mümkün değildir. Bunun sebebi bitümlü maddelerin oluşum ve ortam farklılıklarıdır. Bu nedenle belli bir sınıflandırmaya ihtiyaç duyulmuştur. Bu sınıflandırma, kömürleşmenin kriterleri gözönüne alınarak yapılan çeşitli sınıflandırmalardır ve bunlar yaklaşık olarak 30 tanedir. Bunlardan bazıları; Frazer Sınıflaması, Collier Sınıflaması, Cambell Sınıflaması,Şeyler Sınıflaması, Grout Sınıflaması, Pars Sınıflaması, Toronto Sınıflaması, Grüner Sınıflaması, Doğal Sınıflama, Jenetik Sınıflandırma, Uluslararası Sınıflandırma, A.S.T.M. Sınıflaması, v.b. Bunlardan en çok kullanılanı Amerikan A.S.T.M. Sınıflamasıdır (2,3). Tablo 1’de A.S.T.M. Sınıflandırılması görülmektedir (3).

Sınıf	Grup	Sabit Karbon, % (Kuru Mineral Maddesiz)		Uçucu Madde, % (Kuru Mineral Maddesiz)		Kalorifik Değer, BTU (Havada Kuru Mineral Maddesiz)		Koklaşma
		Eşit veya daha büyük	Daha küçük	Daha büyük	Eşit veya daha küçük	Eşit veya daha büyük	Daha küçük	
I. Antrasit	1. Meta-antrasit	98	-	-	2	-	-	Koklaşmaz
	2. Antrasit	92	98	2	8	-	-	
	3. Semi-antrasit	86	92	8	14	-	-	
II. Bitümlü Kömür	1. Düşük uçuculu	78	86	14	-	-	-	Koklaşır
	2. Orta uçuculu	69	78	22	31	-	-	
	3. Yüksek uçuculu A	-	69	31	-	14000	-	
	4. Yüksek uçuculu B	-	-	-	-	13000	14000	
	5. Yüksek uçuculu C	-	-	-	-	11500-10500	13000-11500	
III. Alt Bitümlü Kömür	1. Alt bitümlü A	-	-	-	-	10500	11500	Koklaşmaz
	2. Alt bitümlü B	-	-	-	-	9500	10500	
	3. Alt bitümlü C	-	-	-	-	8300	9500	
IV. Linyit	1. Linyit A	-	-	-	-	6300	8300	Koklaşmaz
	2. Linyit B	-	-	-	-	-	6300	

Tablo 1: Kömürlerin Amerikan (ASTM) Sınıflandırılması

KARAKTERİSTİK	P E T R O L L E R			TABİLİ ASFALTILAR (Mineral maddeler %10'den Dışık)	A S F A L T I T L E R				A S F A L T I K P I R O B Ü T Ü M L Ü			
	Asfaltık Olmayan	Yarı Asfaltık	Asfaltık		Gilsonit	Glance Zifti	Grahamit	Yurtzılıf	Alberit	Imsonit		
ÖZELLİKLER												
KİTLE RENGİ	Kahve - Siyah	Kahve - Siyah	Siyah	Siyah	Siyah	Siyah	Siyah	Siyah	Kahve - Siyah	Siyah	Siyah	Siyah
KIRILMA YÜZEYİ	-	-	-	Konkooidal Çentikli	Konkooidal Çentikli	Konkooidal Çentikli	Konkooidal Çentikli	Konkooidal Çentikli	Konkooidal Çentikli	Konkooidal Çentikli	Konkooidal Çentikli	Çentikli
PARLAKLIK	-	-	-	Çok Parlak Donuk	Çok Parlak Donuk	Parlak Donuk	Parlak Donuk	Parlak Donuk	Parlak Donuk	Parlak Donuk	Parlak Donuk	Yarı Donuk
ÇIĞI	-	-	-	Koyu Kahve Siyah	Kahve	Kahve - Siyah	Siyah	Açık Kahve	Kahve Siyah	Siyah	Siyah	Siyah
SPESİFİK AĞIRLIK	0,75-0,90	0,80-0,95	0,85-1,00	0,95-1,12	1,03-1,10	1,10-1,15	1,15-1,20	1,05-1,07	1,07-1,10	1,10-1,25	1,10-1,25	1,10-1,25
SERTLİK (Mohs cetv.)	-	-	-	<1-1	2	2	2-3	2-3	2	2-3	2-3	2-3
PENETRASYON 25°C	Sıvı	Sıvı	Sıvı	0-350	0-3	0-5	0	0-5	0	0	0	0
SABİT KARBON, % Min. Maddemiz Kısımında	0,5-2	2-5	5-10	1-25	10-20	20-35	35-55	5-25	25-50	50-85	50-85	50-85
OKSİJEN, % (Mineral Maddemiz Kısımında)	0-2	0-3	0-5	0-2	0-2	0-2	0-2	0-2	0-3	0-3	0-3	0-3
MİNERAL MADDE, %	0-1	0-1	0-1	0-10	Eser - 1	Eser - 5	Eser - 50	Eser - 10	Eser - 10	Eser - 10	Eser - 10	Eser - 10
CS'de ÇÖZÜNÜRLÜK %	98-100	98-100	98-100	90-100	98-100	95-100	45-100	5-10	2-10	Eser - 6	Eser - 6	Eser - 6
CS'de ÇÖZÜNÜRLÜK % Min. Maddemiz Kısımında	98-100	98-100	98-100	94-100	99-100	97-100	90-100	5-10	2-10	Eser - 6	Eser - 6	Eser - 6
CS'de ÇÖZÜNÜRLÜK % Min. Maddemiz Kısımında	0-0,5	0-1	0-1	0-6	0-1	0-3	0-5	85-95	85-98	93-99	93-99	93-99
ERİME NOKTASI, °C	<0	<0	<0	15-160	120-175	120-175	175-315	Frimiyor	Erimiyor	Erimiyor	Erimiyor	Erimiyor

Tablo 2: Yer Yüzünde Bulunan Asfaltik Maddelerin En Belirgin Karakteristik Özellikleri

Asfaltik maddelerin özgül ağırlıkları aşağıdaki gibidir.

- Linyit -----0.50 - 1.30 g / cm<sup>3</sup>
- Bitümlü Şistler-----1.15- 1.40 g / cm<sup>3</sup>
- Antrasit-----1.40- 1.70 g / cm<sup>3</sup>

### 1.1.2.Dünyada ve Türkiye’de Bitümlü Şist Rezervleri;

Bitümlü şistler yeryüzünün çeşitli bölgelerinde yaygın olarak bulunmaktadır. Bu kaynakların rezervleri zamana bağlı olarak çeşitli yazarlar tarafından farklı rakamlarla ifade edilmektedir. 1990 Ekim’inde yapılan ve Türkiye 5. Enerji Kongresi’nde yayımlanan “Survey of Energy Resourcur WEC” in 1989 yılı verilerini içeren Enerji İstatistiklerine göre Dünya Bitümlü Şist Rezervleri aşağıda verilmiştir (1).

**Tablo 3.** Dünya Bitümlü Şist Rezervleri ( 10<sup>6</sup> Ton )

ÜLKE	MEVCUT	ÇIKARILABİLİR	PETROL ORANI (kg/ton)
Avustralya	-	-	-
Brezilya	965	352	70
Çin	-	-	-
İsrail	11000	700	63
Ürdün	44000	4000	100
Fas	10000	1600	70
Tayland	18000	807	45
Türkiye	842	227	40-50
A.B.D.	217000	-	574
SSCB (Eski)	6546	2000	100-260
Uruguay	825	40	50

Görüldüğü gibi yeryüzünde oldukça bitümlü şist yatakları mevcut olmasına karşın, bunlar pek değerlendirilememektedir.

Türkiye’ de ise ,1930’lar civarında bitümlü şist aramalarına başlanmıştır. 1938 yılında ekonomik olmadığı gerekçesi ile ara verilmiş, daha sonra tekrar başlamıştır. Aşağıdaki Tabloda Türkiye Bitümlü Şist Rezervleri verilmiştir( 1 ).

**Tablo 4.** Türkiye Bitümlü Şist Rezervleri

SAHANIN ADI	ISIL GÜCÜ (kj/kg)
Beypazarı-Ankara	418-10940
Göynük-Bolu	1450-10240
Seyitömer-Kütahya	635-16247
Ulukışla-Niğde	2633-11660
Bahçecik-Kocaeli	1747-10262
Mengen-Bolu	819-11880
Burhaniye-Balıkesir	861-7390
Beydili-Ankara	1463-8151
Demirci-Manisa	6420-14750
Himmetoğlu-Bolu	2153-14750
Silopi (Harbol)-Şırnak	5812-6165
Avgamasya-Şırnak	4438-5272

## 1.2. ASFALTİK MADDELERİN OLUŞUMU VE TÜRLERİ

Bugüne kadar yapılmış olan incelemeler, asfaltik maddelerin petrolün metamorfizmasıyla oluştuğunu ortaya koymaktadır.

Bu maddeler çok düşük oranda ( %0-3 ) O<sub>2</sub> içerirler ve bu nitelikleriyle de, daha yüksek oranda (% 3-44) O<sub>2</sub> içeren, asfaltik olmayan pirobitümlerden (Linyit, Taşkömürü v.b.) ayrılırlar.

Petrolün zaman, ısı ve basınç etkisindeki metamorfizması sonucunda ortaya çıkan maddeler, yarı asfaltik petrolde itibaren şu sıralamayı göstermektedir;

- Yarı asfaltik ve asfaltik petrol
- Doğal asfalt
- Asfaltit
- Asfaltik pirobitüm

Lifford Richardson tarafından ileri sürülen bir görüşe göre, kolloidal kil gibi ince dağılmış mineral madde katalizör olarak etki yapmakta ve metamorfizma olayını hızlandırmaktadır.



Metamorfizma olayı ilerledikçe hidrojen içeriği azalmaktadır. Doğal asfaltlar, 15-60 °C'de ergiyen ve sertliği 1 dolayında olan maddelerdir. Daha yüksek derecelerde (108-305°C) ergiyen veya hiç ergimeyen diğer asfaltik maddelerin sınıflanması, karbon sülfürdeki çözünürlük oranına göre yapılmaktadır.

Abraham, karbon sülfürdeki çözünürlüğü, % 2-10 olanları asfaltik pirobitüm, % 90-100 olanları asfaltit başlığı altında toplamıştır. O halde asfaltit ve asfaltik pirobitümlerin özelliklerini şu şekilde özetleyebiliriz.

**Asfaltitler:** Koyu renkli (siyah,siyah-kahverengi), sert olmayan, kristalleşen parafinleri çok az içeren veya hiç içermeyen hidrokarbonlardır. Karbon sülfürdeki çözünürlükleri % 90-100, ergime dereceleri 120-315 °C arasında değişmektedir.

**Asfaltik pirobitümler:** Koyu renkli (siyah,kahverengi), az sert, karbon sülfürdeki çözünürlükleri % 2-10 arasında değişen ve ısıtılınca ergimeyen hidrokarbonlardır.

Asfaltik maddelerin buldukları yerlere yerleşmesi, petrolün gücüne neden olan, hidrostatik basınç, gazbasıncı, kapilarite, gravitasyon ve sıcaklık gibi etkenlerle ilgilidir. Bu etkenlerle derinlerden yukarıya doğru hareket eden sıvı-yarı sıvı durumdaki asfalt, yer kabuğu içindeki çeşitli yapılara yerleşir ve yüzeye kadar çıkar.

Asfaltit ve asfaltik pirobitümler şu şekilde gruplandırılmışlardır ;

Asfaltit:

- Gilsonit
- Glance zifti
- Grahimit

Asfaltik Pirobitümler:

- Elaterit
- Würtzilit
- Albertit
- Impsonit

Asfaltik pirobitümlü şeyl

Gilsonitler; siyah-kahverenkli olup, %10-20 sabit karbon, % 0.3-0.5 kükürt, eser %1 mineral madde içerirler. sertliği 2 olan bu asfaltitlerin karbon sülfürdeki çözünürlüğü %98, ergime noktası 108-165 °C , yoğunluğu 1.05-1.1 gr / cm<sup>3</sup> dir.

Glance zifti, Gilsonite benzer, ancak yoğunluğu daha fazla (1.1-1.15 gr / cm<sup>3</sup>) olup, sabit karbon içeriği daha yüksektir (%20-30). Karbon sülfürdeki çözünürlüğü ise %95'tir.

Grahamit, daha önce sözü edilen asfaltitlerden oldukça farklıdır. Sabit karbon içeriği % 30-55, karbonil sülfürdeki çözünürlüğü % 45-100 , ergime noktası 165-283 °C arasında değişir. % 50'ye kadar çıkabilen mineral madde içeriğine bağlı olarak, yoğunluk 1.15-1.5 g/cm<sup>3</sup> arasında değişmektedir.

Elaterit, Wurt zilit, Albertit, Impsonit, mineral madde içeriği % 10'dan az olan asfaltik pirobitümlerdir. Mineral madde % 10'dan fazla olan asfaltik pirobitümler ise asfaltik pirobitümlü şeyl olarak adlandırılmıştır (4).

### 1.3. ASFALTİK MADDE OLUŞUMLARINA AİT ÖRNEKLER

#### 1.3.1. Dünyadaki Bazı Asfaltik Madde Oluşumları:

A.B.D de Uinta Country de Duchesne, Culmer, Bonanza, Dragon , Cowboy damarları iyi araştırılmış ve üzerinde üretim yapılmış Gilsonit damarlarıdır.

Küba, Meksika, A.B.D., Nikaragua, Salvador, Kolombiya, Suriye, Irak ve Ölüdeniz' de oldukça geniş asfaltit yatakları mevcuttur.

Küba'da Pinardel Rio bölgesindeki asfaltit yatakları (Gilsonit), diğer benzerlerinden farklıdır. Bunların karbon sülfürdeki çözünürlüğü % 70-74, mineral madde içeriği ise % 24-27 arasında değişir. Meksika'da Verna Cruz bölgesinde, konglomeralar içinde gelişmiş çatlaklar Glance zifti ile dolmuştur.

A.B.D (Utah)'de, Emery Country 'deki asfaltit yatağındaki (Galence) yumruların yakılması ile elde edilen külde % 1.13-2.88 arasında değişen U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ve % 0.23-1.17 arasında değişen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> saptanmıştır.

Peru'da Huari kasabası yakınındaki Chiucho'da, 0.15-10.50 m. genişliğindeki asfaltit damarında % 1-2.25 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> saptanmıştır.

Arjantin'de de Mendoza'daki Grahamit oluşumlarının % 0.6'sında % 3.5 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vardır.

Dünyadaki başlıca asfaltik pirobitüm oluşumlarına ise ; İngiltere, Avusturalya, A.B.D. , Almanya, Angola, Peru' da rastlanmıştır.

Peru'da, Lima, Yauli'deki asfaltik pirobitümlerin % 2.8 - 16 arasında değişen külleri içinde % 3-16 arasında V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> saptanmıştır.

### 1.3.2. Türkiye'deki Asfaltik Madde Oluşumları

Ülkemizdeki asfaltik madde oluşumları, Güneydoğu Anadolu Bölgesinde, Şırnak, Mardin ve Hakkari çevresinde yer almaktadır. Bu bölgede 20 kadar asfaltit oluşumu tespit edilmiştir.

Çoğunluğu Şırnak yöresinde bulunan bu oluşumların en önemlileri aşağıda verilmiştir.

#### Şırnak

- Avgamasya filonu : Rezerv : 22.3 milyon ton G + Mh
  - Milli filon : Rezerv : 6.5 milyon ton G + Mh + Mü
  - Anılmış-Karatepe filonu: Rezerv : 6 milyon ton G + Mh + Mü
  - Seridahlı filonu : Rezerv : 4 milyon ton G+ Mh + Mü
  - Nivekara filonu : Rezerv : 2 milyon ton G + Mh + Mü
  - Anılmış-Ispindoruk filonu: Rezerv: 1.1 milyon ton G + Mh + Mü
  - Segürük filonu : Rezerv : 1.1 milyon ton G + Mh + Mü
- (G : Görünür, Mh : Muhtemel, Mü : Mümkün)

#### Uludere ( Hakkari )

- Ortasu filonu : Rezerv : 400.000 ton Mh

#### Silopi ( Mardin )

- Rutkekurat filonu : Rezerv : 1 milyon ton Mü.
- Üçkardeşler filonu : Rezerv : 20.353.238 ton
- Harbul filonu : Rezerv : 28.865.326 ton

Güney Doğu Anadolu'daki asfaltik oluşumları ayrıntılı olarak inceleyen Dr. F. Orhun, söz konusu oluşumların sınıflanması için aşağıdaki parametreleri önermiştir: (Su ve mineral maddesiz örnekte) Karbonsülfürdeki çözünürlük;

≤ %15: Asfaltik pirobitüm

% 15- % 25: Asfaltik pirobitüm' e yakın madde

% 25 - % 90: Asfaltik ve Asfaltik pirobitüm arasındaki madde

Bu çerçeve içinde Güney Doğu Anadolu Bölgesindeki asfaltik madde oluşumları:

- Avgamasya filonu : Asfaltik pirobitüme yakın özellikte madde
- Milli filon : Asfaltik pirobitüm ( mineral maddeyle birleşmiş )

- Anılmış-Karatepe filonu: Asfaltik pirobitüm ( mineral maddeyle birleşmiş )
- Seridahlı filonu : Asfaltik pirobitüm ( mineral maddeyle birleşmiş )
- Nivekara filonu : Asfaltik pirobitüm ( mineral maddeyle birleşmiş )
- Anılmış-Ispindoruk filonu: Asfaltik pirobitüm ( mineral maddeyle birleşmiş )
- Segürük filonu : Asfaltik pirobitüme yakın özellikte madde
- Ortasu filonu : Asfaltik pirobitüm
- Rutkekurat filonu. : Asfaltik pirobitüm
- Üçkardeşler filonu :Asfaltit ve Asfaltik pirobitüm arasındaki madde
- Harbul filonu : Asfaltit ve Asfaltik pirobitüm arasındaki madde

olarak adlandırılabilir (4). Görüldüğü gibi Güney Doğu Anadolu Bölgesinde bulunan asfaltit oluşumları asfaltik madde sınıflandırılmasında, uğradıkları metamorfoz olayının derecesine bağlı olarak, asfaltik pirobitüm yada asfaltik pirobitüm ile asfaltit arasında bir bölgede yer aldıklarından, kimyasal özellikleri filonlara göre farklılık göstermektedir.

Güneydoğu Anadolu bölgesinde TKİ'nin yapmış olduğu araştırmanın analiz sonuçları Tablo 5'te görülmektedir (5).

**Tablo 5: Güneydoğu Anadolu Bölgesi Asfaltit içeriği**

Filon Adı	Su (%)	Kül (g)	U.M. (%)	Top.Su (%)	AİD (Kcal/kg)	Ni (%)	Mo (%)	V (%)	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (ppm)	Yoğ.
Avgamasya	1.00	38.81	34.27	6.7	4600	0.32	0,18	0.30	175	16
Milli	2.13	47.38	29.41	4.01	3400	0.30	0.23	0.27	90	16
Karatepe	4.95	40.52	19.44	5.15	3580	049	0.27	0.53	128	16
Nivekara	5.40	42.72	32.29	5.83	3374	0.22	0.19	0.37	80	16
Segürük	1.20	38.80	44.93	5.86	4500	0.34	0.28	0.21	130	16
Harbul	1.02	33.80	46.74	7.12	5432	0.25	0.15	0.12	125	14
Üçkardeşler	1.29	35.07	48.78	7.95	5547	0.28	0.33	0.46	200	16

Silopi bölgesinde 2 büyük asfaltit filonu üzerinde yapılan çalışmalarda, 300-350 m. derinliğe kadar yapılan arama çalışmaları sonucunda bölgede rezerv tespit çalışmaları hemen hemen tamamlanmıştır. Bu filonları oluşturan asfaltik materyal, fiziksel ve kimyasal özellikler yönünden çok homojenik bir yapıya sahiptir. ( Oysa Şırnak ve Silopi filonları arasında endüstriyel analiz sonuçları açısından önemli ölçüde fark olduğu gibi,

Şırnak bölgesindeki filonların analiz sonuçları da birbirine nazaran bazı farklılıklar göstermektedir). Aşağıda bu değerlendirmeler sonucunda her filonu ayrı ayrı ve iki filonu birlikte temsil eden analiz sonuçları şu şekilde verilmiştir (4);

	<u>Üçkardeşler</u>	<u>Harbul</u>	<u>Üçkardeşler + Harbul</u>
Su ( % ) -----	1.21	1.20	1.20
Kül ( % ) -----	35.55	34.75	35.08
Toplam kükürt ( % )--	7.70	7.67	7.69
Uçucu Madde ( % )----	48.77	48.60	48.67
Yoğunluk ( g/cm <sup>3</sup> )----	1.47	1.4	1.43
SiO <sub>2</sub> ( % ) -----	21.12	22.79	22.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> ( % ) -	7.40	11.42	9.76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( % ) -----	5.60	5.04	5.27
CaO ( % ) -----	24.55	24.26	24.38
MgO ( % ) -----	8.54	6.98	7.67
Na <sub>2</sub> O ( % ) -----	0.90	0.71	0.79
N <sub>2</sub> O ( % ) -----	3.12	3.11	3.11
SO <sub>3</sub> ( % ) -----	28.05	24.16	25.77
Ni ( % ) -----	0.29	0.26	0.27
Mo ( % ) -----	0.28	0.17	0.22
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( % ) -----	0.37	0.21	0.28
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ( ppm ) -----	203	178	188

Bu tablolardan görüldüğü gibi, Güney Doğu Anadolu Bölgesinde bulunan asfaltit oluşumları, bir enerji hammaddesi kaynağı olmaları yanında, içerdikleri nadir , değerli metaller ve uranyum gibi stratejik değeri yüksek olan madenler açısından ayrı bir önem taşımaktadır. Bu nedenle, aşağı bölümde, asfaltit rezervlerimizin bugünkü kullanım şekli dışında, yakıt değeri yanında metal potansiyeli de dikkate alınarak genel bir değerlendirme yapılacaktır.

## 1.4. ASFALTİT REZERVLERİMİZDEN YARARLANMA OLANAKLARI

### 1.4.1. Mevcut Durum :

Güney Doğu Anadolu Bölgesindeki sahada üretimin tamamı T.K.I. Kurumu tarafından yapılmaktadır. Sahada bugün için sadece Avgamasya ve Harbol filonlarında üretim yapılmakta ve çıkarılan asfaltit Doğu ve Güney Doğu Anadolu illerimizde ısınma amacıyla kullanılmaktadır. 1980 yılında, Avgamasya ve Harbol filonlarında toplam 550.054 ton, 1981 yılında 317.821 tonu Avgamasya ve 241.499 tonu Harbol'dan olmak üzere 559.320 ton üretim yapılmıştır. Üretim çok fazla artmadan, hala devam etmektedir. Çünkü arama çalışmaları halen sürdüğü için ileriye dönük bir üretim programı henüz tam olarak belirlenememiştir.

### 1.4.2. Asfaltitlerin Kullanım Alanları :

GüneyDoğu Anadolu Bölgesinde bulunan asfaltit zuhurları, 4500-5000 kcal/kg ısı değeri ile iyi bir enerji hammadresi kaynağı olduğu için, özellikle ısınma amaçlı kullanılmaktadırlar. Bunun yanısıra asfaltitlerden yol yapımı, boya, vernik yapımı, elektrik yalıtımı, batarya koruyucuları, matbaa mürekkebi, genleştirilmiş kauçuk, zemin karoları, su geçirmez kablolar, paslanmayı önleyici örtü boyaları v.b. gibilerin yapımında kullanılmaktadır (6). Ayrıca asfaltitler, Vanadyum, Nikel, Molibden ve Uranyum gibi değerli ve stratejik değeri olan metalleri içermesi nedeniyle küçümsenmeyecek bir metal potansiyeline sahiptir.

Bu özellikleri sayesinde, asfaltitler, Üniversitelerde ve Araştırma Kuruluşlarında yürütülen çok sayıda araştırmaya konu olmuştur. M.T.A. Laboratuvarlarında yapılan bir araştırmada; asfaltitlerden piroliz yöntemiyle, % 11.8 oranında 26.6 API graviteli sentetik hampetrol ve % 19.1 oranında 5000 kcal/nm<sup>3</sup> ısı değerli gaz yakıt elde edilebileceği görülmüştür. Bu araştırmada ayrıca, asfaltit bünyesinde bulunan Vanadyum, Nikel, Molibden ve Uranyum'un piroliz sonrasında elde edilen 4000 kcal/kg ısıdeğerli piroliz koku içinde kaldığı saptanmıştır ( 7 ).

Yapılan bir başka çalışmada, asfaltitlerin 950°C'de yakılması ile elde edilen küldeki Vanadyum, Nikel, Molibden ve Uranyum'un kazanılması konusu araştırılmıştır. Bu çalışmada, Asfaltit külü H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile liç edilmiş ve içerisindeki V, Mo ve U % 90'ın üzerinde, Ni ise % 60 civarında bir verimle çözeltiye alınmıştır. Ancak asit tüketiminin çok fazla olması, özel bir kül tekniğine ihtiyaç duyulması ve çözeltiye alınan metallerin

ayrılmasında karşılaşılan zorluklar, prosesin teknik ve ekonomik yapılabilirliğini olumsuz yönde etkileyen faktörler olarak belirlenmiştir (8).

Asfaltitlerin yakıt ve metal potansiyeli göz önüne alındığında bugünkü kullanım şekilleri dışında başka yararlanma alanları araştırılmaktadır. Asfaltitlerin ısınma amacıyla kullanılması yerine, bir termik santralde yakılarak elektrik enerjisi üretiminde, yada kurulacak bir gübre tesisinde amonyak üretiminde kullanılması yönünde araştırmalar yapılmaktadır. Ayrıca petrol kökenli olmaları açısından asfaltitlerin kömüre oranla sentetik hampetrol ve gaz yakıt üretimine daha uygun olacağı da savunulmaktadır. Böylece içerisinde bulunan nadir ve kıymetli metallerin de kazanılması mümkün olabilecektir (9).

## **1.5. KATIDAN ÖZÜTLEME (LEACHING) METODU HAKKINDA GENEL BİLGİ:**

### **1.5.1. Asitle Özütleme:**

Katıdan özütleme deneylerinin temel amacı, numuneden, istenen metalin kazanılması ve ayrılmasıdır. Bu amaçla yapılan özütleme metodu şu şekilde yapılır; Önce örnekleme metodu ile numune hazırlanır. Bunların elek , minerolojik , kimyasal ve optik spektral analizleri yapılır. Yüksek sıcaklıkta ( ~ 900 °C dolayında) fırınlanan numuneden belli miktarlarda alınarak tepkime kaplarına (genelde cam beherler) konularak, üzerlerine özütleme çözeltisi ( asitli çözelti ) ilave edilir. Deney sırasında sıcaklık, asit-su ve asit-kül reaksiyonlarından dolayı önceden belirlenen sıcaklığa ulaştırılır ve özütleme süresi boyunca yavaş yavaş düşerek sonuçta oda sıcaklığına ulaştırılır. Reaksiyon esnasında genelde gaz çıkışı fazla olmaktadır. Ayrıca özütleme işlemi boyunca karıştırıcı kullanımı da gerekmektedir. Böylece tüm tanecikler dönmekte ve karışmaktadırlar. Karıştırma sonunda elde edilen pulp; vakum pompası , nuce erleni ve nuce hunisi kullanılarak süzme işlemi yapılır. Bu işlem özellikle fazla miktarda asit kullanılan deneylerde büyük sorunlar yaratmaktadır. Bunun başlıca sebepleri;

- Tanecik boyutunun çok küçük olması
- Asit-kül reaksiyonundan dolayı oluşan  $\text{CaSO}_4$
- Yine asit-kül reaksiyonundan dolayı oluşan silisik asit ve bundan meydana gelen jelimsi, cam gibi parlak maddeler olabilir.

Süzme işlemi sonunda elde edilen çözeltilerin pH'ları ölçülür. Artıklar, süzme işleminin hemen ardından belli miktar asit çözeltisiyle yıkamaya alınır. Bir süre

karıştırılır, katı-sıvı ayırımı yapıldıktan sonra toplanan çözeltiler de zamanla beyaz çökelek oluşumu gözlenir. Bu da ortamdaki  $\text{CaSO}_4$  , silisik asit...' ten ileri gelmektedir. Artıklar etüvde belli bir ısı ve sürede tutulduktan sonra kurutulur.ve öğütülerek toz haline getirilir. Bu artıklardan alınan örnek numuneler, aranan madde analizi için artık hazır durumdadır. Katıdan özütleme deneyleri sonunda, duruma göre iyon değiştirme tekniğine geçilebilir.

### 1.5.2. Alkali Özütleme

Bu işlemde asitle özütlemedeki asit yerine alkali bir madde (  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ .....) kullanılarak yapılan özütleme çeşididir. Basınç altında da yapılabilir. Süzme işlemi genelde asitle özütlemeye göre daha kolay olmaktadır.

### 1.5.3. Su ile Ön Yıkama

Belli miktarda alınan örnek, genelde oda sıcaklığında olmak üzere , belli bir süre su ile yıkanır. Alınan katı/sıvı oranı bellidir. Süre sonunda pH ölçümü yapılır ve süzülür. Ağırlık kaybına bakılır. Genelde kül ve curuf karışımında su ile ön yıkamada dikkate alınabilecek bir ağırlık kaybı olmaz.

## 1.6. SIVIDAN ÖZÜTLEME METODU HAKKINDA GENEL BİLGİ

Sıvıdan özütleme, değişik elementleri içeren karışımların seçici bir sıvı çözücü ile ayrılması işlemidir. Ancak bu işlem sırasında gerekli 2 fazı elde edebilmek için , karışımın en az bir bileşenin çözücü ile karışmaması gereklidir. Sıvıdan özütleme işlemi 2 aşamalıdır; 1. Özütleme ( extraction ); kazanılmak istenen elementin organik çözücüye aktarımıdır. 2. Sıyırma ( stripping ) ; elementin organik çözücünden geri kazanılmasıdır.

Çözücü sisteminde dikkat edilmesi gereken en önemli faktörler, çözücünün seçiciliği ve istenen elemente karşı yüksek özütleme gücünün olmasıdır. Bunların dışında çözücünün kararlılığı, çözünürlüğü, ucuzluğu, kolay bulunabilirliği, zehirlilik derecesi ve parlama noktası da önemlidir.

Özütleme deneylerinde,az bir miktar organik çözücü seyreltici ( diluent ) adı verilen ikinci bir organik içinde çözülür. Seyrelticinin ana işlevi, aktif organik çözücüye taşımasıdır.

Sıvı iyon değiştirme tipi özütlemelerde , tüm organik fazın % 60-90 'ının seyreltici olması uygundur. Bu tip özütleme işlemi sırasında , aktif çözücünün ve seyrelticinin



(taşıyıcı) yanısıra, ayarlayıcı (modifier) denen bir üçüncü madde de eklenir. Ayarlayıcının katılma nedenleri şöyle sıralanabilir;

1. Bazı koşullarda synerjistik etki ile çözücünün özütleme gücünü artırır.
2. Faz ayrımını düzeltir.
3. Organik faz içinde oluşan bazı çözünmeyen bileşenlerin oluşmasını önler .

Özütleme işleminde, katı da özütleme deneyleri sonunda toplanan asidik çözeltiler, belli hacimlere bölünür ve değişik organik çözücüler ile Alamine 336, Lix 64, DEHPA... karıştırılarak sıvıdan özütleme deneylerine tabi tutulur. Bu deneylerde; organik faz / sulu faz oranı, özütleme sıcaklığı, özütleme süresi, organik çözücü, seyreltici (aktif organik çözücüğü taşıyan madde oranı) gibi parametreler deney koşullarını oluşturur. Ayrıca üçüncü faz oluşumunu engellemek için de ayarlayıcı olarak bazı maddeler (n- Nonanol, izodekanol....) kullanılır. Yapılan bu deneylerden sonra, çözeltiler ayırma hunilerine alınır ve fazların ayrılması gözlenir. Ayrılan fazlar ,ayrı balon jojelere alınır ve organik faz sıyırma çözeltisi ile ( $\text{NH}_4\text{OH}$  ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ...) tekrar özütlenerek ayrılır. Sıyırma koşulları da; organik faz/ sıyırma fazı oranı, sıyırma sıcaklığı, sıyırma süresi ve sıyırma çözeltisi parametrelerini içerir. Özütleme işlemi bittikten sonra sulu faz analize hazır duruma getirilmiş olur (8,10).

## 1.7. KÖMÜR, İÇERDİĞİ SAFSIZLIKLAR VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

### 1.7.1. Kömür ve İçerdiği Safsızlıklar:

Belli oranda yanıcı madde içeren ve doğal bazı farklılaşmalardan sonra yakacak olarak kullanılan maddelere “ fosil yakıtlar “ denilmektedir. Fosil yakıtlar içinde ençok kullanılanı olan kömür; bitkilerin çeşitli Jeolojik devrelerde, basınç ve sıcaklık etkisiyle değişimleri sonucu oluşmuş, katı bir yakıttır. Oluşum koşullarına bağlı olarak kömür içerisinde, kömürün kalitesini etkileyen çeşitli safsızlıklar bulunmaktadır. Bunlar; inorganik maddeler, kükürt ve nemdir. 50-60 tür minerali bünyesinde barındıran bu inorganik safsızlıkların en önemlileri; killer, karbonatlar, silikatlar, sülfürler ve demir mineralleridir. Geriye kalan minerallerin oranları ise % 1'in altındadır.

Kil mineralleri, kömürde en sık görülen mineral grubudur. Genellikle, minerallerin % 60-80 'ini bu grup oluşturmaktadır.

Karbonatlar, birincil ve ikincil kökenli olabilmekte; genellikle kömürlerde; siderit, dolomit, kalsit ve ankesit şeklinde görülmektedir.

Demir mineralleri ve sülfürler içerisinde en yaygın olanı pirittir. Pirit, iri boyutlarda kürecikler halinde veya tabaka şeklinde bulunmaktadır. Küçük boyutta olanlar ise melnikovit veya jelpirit olarak adlandırılır. Diğer demir mineralleri içinde en sık görüleni limonittir (3).

Silikatların en önemli minerali kuvarstır. Tuzlar ise kömürde; klorür, sülfat ve nitrat bileşikleri halindedir (11).

### **1.7.2. Kömürde Bulunan Eser Elementler**

Kömürler, sürekli olarak, eser elementlerin kazanılmasında önemli bir yer tutmuştur. Bir çok eser element, kömürün bünyesinde tutulmak suretiyle, doğal birincil bir zenginleşmeye uğramıştır. Kömürlerin yakılmasıyla da , birincil zenginleşmenin yanında ikincil olarak bir zenginleşme sözkonusu olmaktadır ve dolayısıyla, önemli ve ekonomik boyutlarda kömür külleri bir eser element kaynağı olarak kabul edilir.

Eser elementler, kömürlerin bileşimlerine, kömürleşmenin her evresinde girebilmektedir. Sc, U, Th gibi eser elementler, bileşime, canlı organizmaların, bunları topraktan emerek bünyelerine almaları ve organizmaların kömürleşmeleri sonucu girmektedir. Kömürleşme esnasında, volkanik aktivitelerin bulunduğu basenlerdeki kömürlerin bundan etkilenmeleri sonucu; Ag, Zn, Cd, Pb, V, Mo, Bi ve Pt elementlerince zenginleşmiş olur.

### **1.7.3. Kömürün Zenginleştirilmesi**

Kömürün gerek yapısında bulunan pirit ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında ve gerekse içeriğindeki değerli elementleri zenginleştirerek kazanmak için pek çok araştırmalar yapılmıştır (12). Çünkü kömür, termik santrallerde enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Kömürün kalitesinin düşük olması, çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu nedenle kömürlerin ucuz şekilde ve teknolojik olarak temizlenme zorunluluğu doğmuştur. Ayrıca termik santrallerde yakılan külün içerisindeki Mo, V, Ni ve U gibi değerli elementlerin kazanılması ve bunun ekonomik katkıya dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla aşağıda verilen fiziksel ve kimyasal yöntemler oluşturulmuştur (13).

### 1.7.3a. Fiziksel Yöntemler

#### a) Yoğunluk farkına göre ayırma

- Jig ile yıkama
- Sallantılı Masa ile Yıkama
- Ağır ortamda ve ağır ortam siklonlarında yıkama

#### b) Yüzey özelliğinden yararlanarak ayırma

- Köpük Flotasyonu
- Selektif agglomerasyon
- Elektrostatik ayırma

#### c) Manyetik özelliklerinden yararlanarak ayırma

- Manyetik Ayırma

### 1.7.3b. Kimyasal Yöntemler

#### a) Kömürün kostik liçi : NaOH,KOH ile liçi

#### b) Asit liçi

#### c) Oksitleme liçi

Kömür flotasyonu, kömürün ayıklanması yoluyla değerlendirilmes, günümüzde pratik olarak kullanılan geçerli yöntemlerdendir (14,15,16,17). Oysa kimyasal liç ve manyetik zenginleştirme yöntemleri pek pratik yöntemler değildir. Bu yüzden kimyasal yöntemler uygulanmışsa da, daha çok fiziksel yöntemlerle zenginleştirme yollarına gidilmiştir. Biz bunlar içinde çalışmamızda değerli elementleri konsantre halde kazanmak için uyguladığımız flotasyon metodu üzerinde duracağız.

### 1.7.4. Flotasyon

Flotasyon çok ince boyutlu mineralleri zenginleştiren bir yöntemdir. Bu yöntemde ayırma, bazı minarellerin hava kabarcıklarına ilişerek yüzmesi ile sağlanır. Bu minerallerin yüzey özelliklerine veya çeşitli reaktiflerle yüzey özelliklerinin değiştirilmesine bağlı olarak hava kabarcıklarına ilişirler. Bu özellikleri göstermeyen diğer mineraller ise, su içinde ıslanarak batarlar. Flotasyon yöntemi sırası ile şu işlemleri içerir :

1. Cevherin maximum 0.5-0.2 mm gibi bir boyutun altına öğütülmesi
2. % 15-35 arasındaki katı içerecek şekilde sulandırılması
3. Pülpe, bir veya birkaç çeşit inorganik kontrol reaktifinin çok az miktarda ilavesi (canlandırıcı, bastırıcı v.s).
4. Mineral yüzeyini kaplayarak köpüğe yapışmasını sağlayacak toplayıcı ( Kollektör ) reaktifin ilavesi.
5. pH ayarlayıcı ilavesi
6. Karıştırma yolu ile veya basınçlı hava sevki ile köpüğün oluşturulması
7. Mineral taşıyan köpük zonu ile, köpüğe yapışmayan mineralleri bulunduran pülpün birbirinden ayrılması.

Bu işlemler bazen birbirini takip etmek yerine birarada da uygulanabilir. Örneğin 1. işlemleri oluşturan öğütme sırasında 3. ve 4. işlemler yapılabilir veya pülpde katı oranının ayarlanması ( 2. işlem ) öğütme sonrası siklon veya klasifikatör devrelerinde sağlanabilir.

Flotasyon, genelde farklı yüzey özelliğine sahip minerallerin zenginleştirilmesine uygulanan bir yöntemdir. Örneğin doğal yüzebilme yeteneği olan kömür, grafit, kükürt gibi mineraller yontaktan kolayca flotasyonla ayrılır. Sülfürlü mineraller bazen doğrudan doğruya, bazen de toplayıcı ( kollektör ) reaktiflerin yardımı ile yontaktan ayrılabilir. Çeşitli kontrol reaktiflerin yardımı ile değişik sülfürlü mineraller de birbirinden kolaylıkla ayrılabilir. Kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından benzer yapıda olan diğer oksit, silikat ve tuz tipi mineraller de uygun kontrol reaktifleri ve toplayıcılarla zenginleştirilebilmektedir.

Flotasyon 0.5 mm'den kolloid büyüklüğe (1-2 mikrometre) kadar değişen boyutlardaki cevhere uygulanabilir. 0.2 mm'den daha iri parçalarda, özgül ağırlık fazla ise, köpükle taşınma zorlaşabilir. Kolloid boyutlu malzemenin yüksek oranda bulunması ise, flotasyonu güçleştirebilir ve bazan imkansız hale getirebilir.

Flotasyon ilk uygulandığı yıllarda bu yöntem bakır, kurşun, çinko minerallerinin kazanılmasında kullanılmıştır. bugün aynı cevher yatağından, bu minerallerle beraber diğer birçok kıymetli mineraller de flotasyonla kazanılır. Örneğin Molibden'e gittikçe artan istek karşısında, bu metalin büyük çoğunluğu molibden yataklarından değil, bakır yataklarından yan ürün olarak kazanılmaktadır. Ni, Co, Re gibi birçok metaller Cu, Pb, Zn cevher yataklarından yan ürün olarak elde edilmektedir. Yani kısaca flotasyonu biz: çok ince tane büyüklüğünde öğütülmüş gravimetrik yollarla zenginleştirilmesi mümkün olmayan cevherlerin fizikokimyasal, yüzey kimyası ve kolloidler kimyası kurallarına

dayanarak köpükle cevher yüzdürme işleminin yapıldığı bir zenginleştirme yöntemi olarak tanımlayabiliriz (11,18).

#### 1.7.4.1. Flotasyon Reaktifleri

Flotasyon yönteminde, işlemin etkinliğinin artırılması için birçok katkı maddelerin kullanılması gerekmektedir. Bu maddelerin önemli bir grubu, flotasyonda kararlı bir köpük elde etmek amacıyla kullanılan köpük yapıcıları oluşturmaktadır. Köpük yapıcı maddeler genel olarak, suyun yüzey gerilimini düşüren, iyonik olmayan kısa bir alkil zinciri veya aromatik bir halkaya bağlı polar veya iyonlaşan kısımlar ihtiva eden yüzey aktif maddelerdir. Kömür flotasyonunda bu maddelerin en yaygın kullanılanları, amil ve butil alkoller, terpinol, kresoller ve metil izobütül karbinol (MIBC) olup, bunlardan bazıları köpük yapma özelliği yanında toplama özelliğine de sahiptir. Bunu aşağıda daha detaylı açıklayacağız (12,19,20).

Köpük yapıcı moleküllerinin, heterojen bir yüzeye sahip olan kömür üzerine adsorpsiyonu, molekülün hidrofob kısmı ile kömür yüzeyi arasındaki van der Waals etkileşimleri ve/veya yüzeyindeki polar merkezler ile molekülün hidrofil ucu arasındaki etkileşimlerle gerçekleşmektedir. Bu şekilde, kömür yüzeyi ile köpük yapıcı molekülleri arasında hidrofobik ve hidrofilik etkileşimlerin derecesine göre moleküller kömür yüzeyinde değişik yönlenmelerle adsorplanabilmektedir. Moleküllerin yüzeydeki yönlenme durumlarına göre, flotasyon işleminde köpük yapıcılar, bastırıcı veya toplayıcı olarak rol oynarlar. Kömür yüzeyinin hidrofob ve hidrofil yapısı ve ayrıca gözeneklilik özellikleri, kömürden kömüre farklılık gösterdiğinden köpük yapıcı moleküllerinin yüzeydeki yönlenme şekilleri ve adsorpsiyon kinetiği de kömürden kömüre değişiklik göstermektedir (12,21,22,23,24).

Kullanılan reaktifleri aşağıdaki şekilde sınıflandırmak mümkündür (25) :

1. Ayarlayıcı reaktifler
  - a. pH ayarlayıcıları
  - b. Bastırıcılar
  - c. Canlandırıcılar
2. Toplayıcı reaktifler
3. Köpürtücüler
4. Flotasyon zehirleri ve karşıt zehirler

#### 1.7.4.1a. Ayarlayıcı Reaktifler

Mineral yüzeyinin su itici etkisini artırarak ya da azaltarak, kollektör etkisini düzenlerler. Böylece belirli minerallere karşı kollektör etkisini daha selektif olarak yaparlar (11).

##### pH ayarlayıcılar

- Bazik ortam için, cevher yapısına bağlı olarak,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (soda)

- Asidik ortam için ise;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  ve nadiren de  $\text{HF}$  kullanılır. Bu asitler ortamın hidrojen iyon konsantrasyonunu kontrol ederler. Oksit ve silikat flotasyonunda yüzey elektrik yükünü değiştirmek için, oksit ve sülfür flotasyonunda kolay oksitlenen minerallerin yüzey oksidasyonunu gidermek amacı ile kullanılır. Miktar, istenen pH'ya göre ayarlanır.

##### Bastırıcılar (Depressant)

Mineral yüzeyinde kollektörün adsorpsiyon etkisini azaltmaktadır. Yani bazı minerallerin hidrofilik (su sever) özelliklerini arttırarak, bunların flotasyonunu önleyip, flotasyon selektivitesini arttıran reaktiflerdir. Bastırıcıların etkileri kompleks ve değişken olup, bastırma işleminin kontrolü diğer reaktiflerin kontrolünden daha zordur.

Her mineral için farklı tipte bastırıcılar kullanılmaktadır. Şlamla kaplama, bastırma için en iyi örnektir. Cevher içindeki şlam, mineral tanelerini sararak kollektörün adsorpsiyonunu geciktirdiğinden flotasyon zorlaşmaktadır. Bazı durumlarda ise, şlam karıştırma ile yüzeyden uzaklaştırılmaktadır. Bunun yanında sodyum silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) gibi bastırıcılar, şlamın dağılmasını sağlayarak flotasyonu kolaylaştırır. Kurşun, bakır, çinko, pirit ve bakır-çinko cevherlerinin sfaleriti bastırmak için çinko sülfat ( $\text{ZnSO}_4$ ), piriti bastırmak için yüksek pH veya sodyum siyanür kullanılır.

Talk gibi tabaka yapılı silikatları, grafit, bitümlü kömür ve demir oksitleri bastırmada nişasta, dextrin... kullanılabilir.

Kalsit, dolomit, fluorit, barit, şelit flotasyonunda; kalsit ve diğer karbonatlı gang minerallerini bastırmak için tannik asit kullanılmaktadır.

##### Canlandırıcılar (Activator)

Mineral yüzeyinde kollektör adsorpsiyonunu arttırıcı özellik gösterirler. Bu reaktifler sayesinde mineral yüzeyinin kimyasal durumu değişir ve kollektör etkisi

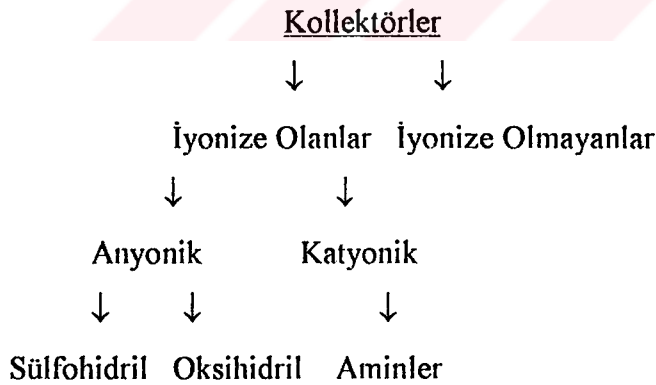
sebebiyle mineral hidrofobik özellik kazanır. Canlandırıcılar, genellikle çözelti içinde iyonize olan, çözülebilen tuzlar olup, daha sonra mineral yüzeyi ile reaksiyona girebilmektedirler.

Kurşun ve çinko sülfürden oluşan bir cevherin kademeli flotasyonunda, sfaleriti canlandırmak için bakır sülfat ( $CuSO_4$ ) kullanılır. Ayrıca bakır sülfat, piritin, antimonitin canlandırılmasında da etkili olmaktadır. Oksitli kurşun, çinko ve bakırdan oluşan cevherlerin flotasyonunda sodyumsülfür ve sodyum hidrosülfür canlandırıcı rolü oynamaktadır ( Belli bir miktara kadar ).

Kuvars flotasyonunda kuvars, çinko, bakır ve demir tuzları ile canlandırılmaktadır. Canlandırıcılar 200-1000 g/ton miktarında kullanılırlar (11).

#### 1.7.4.1b. Toplayıcı Reaktifler (Kollektörler)

Flotasyonda minerallerin yüzebilmesi için hidrofob özellik kazanması gerekir. Bu özellik pülpe kollektör ilavesi ile mümkün olmaktadır. Kollektörler, mineral yüzeyine bağlanarak yüzeyi hidrokarbon tabakası ile kaplayıp mineralin hava kabarcığına yapışmasını sağlayan kimyasal maddelerdir. Kollektörler, mineral yüzeyine, molekül ve iyon adsorpsiyonu ile minerallere suyu iten özellik kazandıran organik bileşiklerdir. Kollektör sınıflandırılması aşağıdaki tabloda gösterilmiş olup, suda iyonlaşma-iyonlaşmama temeline göre ayrılmışlardır (25).



#### Anyonik Kollektörler

Anyonik Kollektörler flotasyonda büyük ölçüde kullanılırlar. Çeşitli ticari isimlerde pazarlanan pek çok anyonik kollektör vardır. Aslında bunlar sülfhidril ve oksihidril bileşikler olmak üzere iki ana grupta toplanabilir.

### **Sülfhidril kollektörler**

Bunlar alkol, karbonik asit, fosforik asit ve üre gibi ana bileşiklerin bazı hidrojen iyonlarının hidrokarbon zinciri ile, oksijen iyonlarının ise sülfür iyonu ile yer değiştirmesi sonucunda oluşmuşlardır. Bu reaktifler genelde sülfürlerin veya oksitlenmiş sülfür minerallerinin flotasyonunda kullanılırlar.

### **Ksantatlar;**

Karbon sülfürle bir alkali alkolatın reaksiyonu sonucu oluşurlar. Ksantik asitler orta derecede zayıf asitler olup, nötr ve bazik ortamda ksantat iyonu verirler. Alkali ve toprak alkali tuzlar suda çözünen ksantatlar ağır metallere suda çözünmeyen bileşikler oluştururlar. Böylece genelde sülfürler olmak üzere, ağır metalleri içeren minerallerin flotasyonunda kullanılırlar.

### **Tiofosfatlar:**

Fosforpenta sülfürün alkol, fenol gibi organik bileşikler ile reaksiyonundan oluşan ve Aerofloat (American Cyanamid) adı ile piyasaya sürülen reaktiflerdir.

Tiofosfatlar ağır metallere suda çözünmeyen bileşikler yaparlar. Ksantatlara göre daha kuvvetli asitler ve asit ortamında da belli oranda iyonlaşırlar.

### **Okshidril Kollektörler:**

Genelde tuz tipi minerallerin, ağır metal oksitlerinin, silikatların flotasyonunda kullanılan kollektörlerdir. Suda az çözünürler ve düşük konsantrasyonda kolloid özellikler gösterirler. Ayrıca su-hava ara yüzeyinde toplanarak köpük oluştururlar.

### **Karboksiller (Yağ asitleri ve Sabunlar)**

Aktif grup olarak karboksilat ( $-COO^-$ ) içeren asitler ve tuzlar bu gruptadırlar. Yağ ve reçine asitleri ile bunların alkali tuzları olan sabunlar bazı metallerin, toprak alkali metallerin, ağır metal oksitleri ve silikatların flotasyonunda kullanılırlar.

### **Sülfat ve Sülfonatlar:**

Alkil veya aril uzun zincirli alkollerin ve petrol yağlarının sülfonasyonu ile oluşan anyonik kollektörlerdir. Genel formülleri:

$R-O-SO_3Na,K$  (Organik Sülfat)

$R-SO_3-Na,K$  (Organik Sülfonat)



R zincirinde karbon sayısı genelde 10'dan fazladır. Sülfat ve sülfonatlar, kuvvetli asitin tuzları olduğundan, asit ortamında da iyonlaşırlar ve suyun sertliğinden etkilenmezler. Bu bakımdan genellikle, asit ortamında yapılması gereken metal oksitlerin flotasyonuna uygulanırlar.

### **Katyonik Kollektörler**

Katyonik kollektörler, suda iyonlaşan, hidrokarbon zinciri taşıyan ve aktif grubu karbon olan kimyasal maddelerdir. Bu tip reaktifler kimyasal bakımdan organik bazlar ve bunların tuzlarıdır.

### **Aminler**

Genel formülleri R-NH<sub>2</sub>OH olan amonyağın alkil türevleridir. Hidrojenin yerini alan alkil grubu sayısına göre; primer,sekonder, tersiyer ve kuaterner aminler flotasyonda kollektör olarak kullanılırlar. Kuaterner aminler dışında aminler zayıf bazlardır. Aminler genellikle oksitlerin ve silikatların selektif flotasyonunda, potasyum minerallerinin flotasyonunda, ya bazik bileşik veya asetatlı ve halojenli tuzlar halinde kullanılırlar. Aminlerin diğer bir uygulama alanı, sodyum sülfürlü yüksek alkali ortamda oksit çinko minerallerinin yüzdürülmesidir.

Bazı aminler sulu çözeltiler halinde, bazıları da gazyağı, krezot gibi yağlarda çözünerek kullanılırlar. Kullanılış miktarları 300-1000 g/ton civarındadır.

Aminler diğer aril türevleri olan guanidin, piridin ve anilin gibi bileşikler de, flotasyonda katyonik kollektör olarak kullanılabilirler.

### **1.7.4.1c. Köpük ve Köpürtücü Reaktifler**

Köpük, sıvı içinde gaz veya buharla doldurulmuş boşluklardır. Mineral parçacıklarının köpüğe ilişmesi, yüzey gerilimlerine bağlıdır. Hava-sıvı ara yüzey gerilimini düşüren reaktiflere” Köpürtücü reaktif “ adı verilir. Köpüğe ilişme, mineral yüzeyinin hidrofobik karakterde olma durumuna bağlıdır. Bu durum, uygun kollektörlerin kullanımı ile sağlanır. Köpük, flotasyon pülpünün üst seviyesinde belirli hacim ve sağlamlıkta bir hava kabarcığı tabakasının oluşmasıdır.

Köpürtücüler, polar ve polar olmayan kısımları içeren (heteropolar) moleküllerdir. Köpürtücü reaktifler:

a. Kollektörlük özelliğine sahip olmamalıdır.

b. Az konsantrasyonda köpük oluşturacak şekilde yüzey-aktif olmalıdır.

- c. Çözeltide bulunan diğer çözünenlerden etkilenmemelidir.
- d. Bol,uzun ömürlü, kolay patlamayan fakat çok dayanıklı olmayan köpük oluşturmalıdır.
- e. Sabun ve diğer organik kolloidler tarafından adsorplanmamalıdır.
- f. Stoklanmaya karşı dayanıklı olmalı, sıcaklık değişimlerinde sıvı durumu muhafaza etmelidir.
- g. Ucuz olmalıdır.

En önemli köpürtücüler; Çamyacı, Okaliptüs yağı, Kresilik asit, MIBC ( metil izobütıl karbinol, metil-amıl karbinol yapısı), bazı alkol türü köpürtücüler ise poliglikol türü köpürtücülerdir.

#### 1.7.4.2. Flotasyonu Etkileyen Parametreler

Flotasyon işleminin uygulanmasında fiziksel ve kimyasal etkenler önemlidir.

##### **Kimyasal etkenler**

- a. Fazlar (katı, sıvı, gaz ve kombinasyonları).
- b. Kimyasal Reaktifler (Toplayıcılar, köpürtücüler, ayarlayıcılar)
- c. Kimyasal Adsorpsiyon
- d. pH değeri
- e. Yüzey hazırlama işlemleri

##### **Fiziksel etkinlikler**

- a. Sıcaklık
- b. Pülp yoğunluğu
- c. Katı
- d. Köpük büyüklüğü
- e. Flotasyon süresi
- f. Fiziksel adsorpsiyon

#### 1.7.4.3. Flotasyonda Uygulanan Aşamalar

Yüzdürme işleminin gerçekleşebilmesi için aşağıdaki koşulların yerine getirilmesi gerekmektedir.

1. Cevherin flotasyon işlemleri için uygun tane iriliğine getirilmesi
2. Uygun yüzey oluşumu ya da oluşturulması

3. Flotasyon ortamının hazırlanması
4. Kimyasal reaktif ilavesi
5. Köpük oluşturma
6. Konsantrenin köpükle beraber alınması

#### 1.7.4.4. Flotasyon Türleri

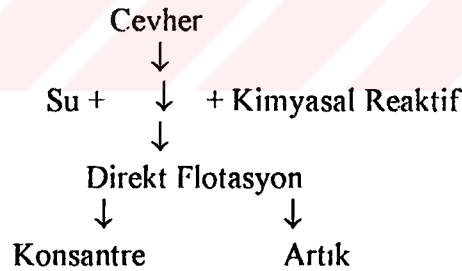
Flotasyon işleminin uygulanması, cevher özelliklerinin değişikliğine bağlı olarak dört şekilde yapılabilmektedir (25).

Bunlar;

1. Direkt
2. Ters
3. Kollektif
4. Selektif olarak sıralayabiliriz.

#### Direkt Flotasyon İşlemi

Cevher ve su'dan oluşan pülp için yukarıda belirtilen flotasyon aşamaları uygulandıktan sonra kıymetli mineraller köpükle beraber "konsantre" halinde alınırken, gang minerallerinden oluşan "artık" dipte kalmaktadır. Bu tip flotasyon işlemi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir.



#### Ters Flotasyon İşlemi:

Kazanılması istenen kıymetli mineral fazla ise, ortamda bastırılır, artık kısmı yüzdürülür. Örnek olarak, fosfat cevherinin flotasyon işlemi verilebilir.

#### Kollektif Flotasyon İşlemi:

Cevheri oluşturan kıymetli mineral ile gang mineraller topluluğundan, kıymetli minerallerin tümünün köpükle yüzdürülmesi işlemidir. Bu sırada kazanılan konsantreye "toplu" veya "kollektif konsantre" denir. Kollektif flotasyonun tercihi aşağıda belirtilen koşullarda olmaktadır.

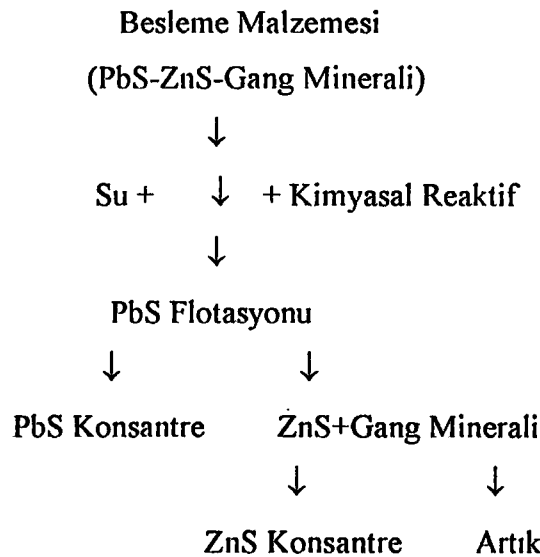
- Metalurjik istekler kollektif flotasyonu gerektiriyorsa,

- Selektif flotasyon ayrımının mümkün olmadığı konsantre eldesinde,
- Liç yöntemine temiz ürün hazırlamak için,
- Au-Ag gibi kıymetli mineraller değişik mineraller içinde dağılıyorsa,
- Kıymetli minerallerin toplam ağırlığının cevhere oranı, % 50'nin altında olması halinde,
- Toplu konsantrenin maliyet avantajı nedeniyle tüm artığın ikinci bir flotasyon aşamasına verilmemesi gerektiğinde,
- Çok kıymetli elementlerin, minerallerin ayrımı nedeniyle çok ince taneler halinde, diğer mineraller içinde bulunması durumunda,
- Kıymetli minerallerin gang mineralleri ile olan serbestleşme tane iriliğinin, kıymetli minerallerin kendi aralarında olan serbestleşme tane iriliğinden farklı olduğu zaman tercih edilir.

Kollektif flotasyon işleminde ön konsantre için temizleme flotasyonu, artık için ise süpürme flotasyonu işlemleri uygulanmaktadır.

### Selektif Flotasyon İşlemi

Cevher içindeki kıymetli minerallerin tek tek aşamalı olarak konsantre halinde alınması işlemidir. Selektif flotasyonun uygulanabilme durumu için, cevheri oluşturan değerli minerallerin ve gang minerallerinin kendi aralarındaki tane yapısı, minerolojik yapısı ve kimyasal yapısının uygun olması gerekir. Bir selektif flotasyon akım şeması aşağıdaki gibidir (25):

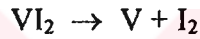


Yukarıda elde edilmiş olan PbS ve ZnS konsantreleri ayrı ayrı temizleme flotasyonuna, artık ise süpürme flotasyonuna tabi tutulmaktadır.

## 1.8. VANADYUM

Vanadyum, yer kabuğunun yaklaşık % 0.02'sini meydana getirir. En önemli mineralleri patronit  $V_2S_5$ , vanadinit  $3P_3(VO_4)_3.PbCl_2$ , karnotit  $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2.8H_2O$  ve raskolit (kompleks silikat minerali) tir. Bu minerallerden karnotitten uranyum ana ürün, vanadyum ise yan ürün olarak elde edilir.

Vanadyum yüksek sıcaklıkta karbon, azot ve oksijenle kolayca tepkimeye girdiğinden elde edilmesi çok güçtür. Genellikle demir alaşımı olarak kullanıldığından, vanadyum (V) oksit ve demir (III) oksit birlikte karbonla indirgenerek istenen alaşım elde edilir. En saf vanadyum,  $VI_2$ 'ün yüksek sıcaklıkta tungsten teli üzerinde elementel hale dönüşmesiyle elde edilir.



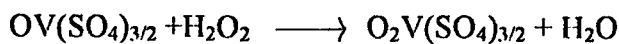
### Spektrofotometrik Tayin Metodları:

#### Fosfotungstat Metodu:

Vanadyum tayininde oldukça seçici ve hassas bir metottur. Bu metot; asidik vanadat çözeltisine fosforik asit ve sodyumtungstat ilavesiyle sarı renkli ve suda çözünen fosfotungstovanadik asit oluşumuna dayanır. En belirgin renk; fosforik asidin sodyumtungstata oranı 3:1-20:1 aralığında gözlenir. Örnek çözeltideki tungstat konsantrasyonu da 0.01-0.1 M arasında olmalıdır. Fosforik asit konsantrasyonu 0.5 M, sodyum tungstatın konsantrasyonunun da 0.025 M olması önerilmektedir.

#### Peroksit Metodu:

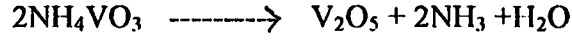
Hidrojen peroksit ile asidik vanadyum (V) çözeltisinin muamelesi ile kırmızı-kahverengi bir renk meydana gelir. Oluşan bu rengin  $(O_2VX_5)^{2-}$  anyonu veya  $O_2VX_3$  bileşiğinden ileri geldiği düşünülmektedir. Vanadyum ve hidrojen peroksit eşit molarlarda ve  $H_2SO_4$ 'lü ortamda şu reaksiyonu verirler;



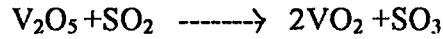


turuncu renktedir. Vanadyumun en önemli bileşikleri oksijenli bileşikler ve halojenürleridir.

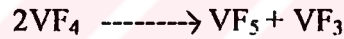
Vanadyumun en önemli oksiti vanadyum (V) oksit, amonyum meta vanadatın  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  ısıtılmasıyla elde edilmektedir;



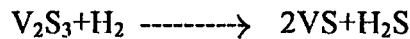
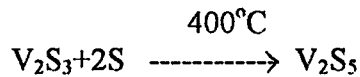
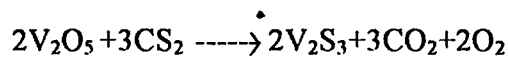
En önemli vanadatlar  $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_3\text{VO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Vanadyum yüksek sıcaklıkta kükürtdioksitle mavi-siyah renkte vanadyum (IV) oksit ve hidrojenle vanadyum (III) oksit verir.



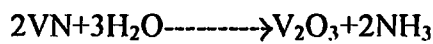
Vanadyum ayrıca, +2,+3 ve +4 değerlikte halojenür ve oksit halojenür bileşikleri verir. Vanadyum +5 değerlikli halojenürlerinden yalnızca vanadyum (V) florür bilinir. Bu bileşik vanadyum (IV) florürün  $600^\circ\text{C}$  'de azot ortamında ısıtılmasıyla elde edilir.



Vanadyumun en kararlı sülfürü, vanadyum (III) sülfürdür;

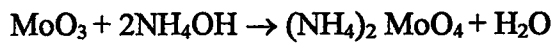
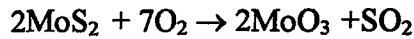


Vanadyumun diğer bileşikleri içinde en önemlileri;  $\text{VC}$ ,  $\text{VN}$  ve  $\text{VSO}_4$ 'tür. Vanadyum nitrür ( $\text{VN}$ ) asitlerden etkilenmez, ancak yüksek sıcaklıkta su buharıyla oksit ve amonyak verir (26,28,29).

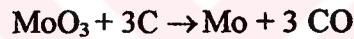


## 1.9. MOLİBDEN

Doğada az bulunan bir elementtir. Yer kabuğunun yaklaşık %0.01'ini teşkil eder. En önemli mineralleri; Molibdenit ( $\text{MoS}_2$ ), wulfenit( $\text{PbMoO}_4$ ) ve molibalit ( $\text{MoO}_3$ )'tir. Molibdenin elde edilmesi için önce metalin oksiti elde edilir. Sonra, karbon veya alüminyumla indirgenerek, molibden metaline dönüştürülür. Örneğin, en önemli minerali olan molibdenitten molibden elde etmek için cevher önce kavrularak oksitine dönüştürülür. Bu oksiti diğer safsızlıklardan arındırmak için amonyak çözeltisi ile karıştırılır ve buharlaştırılır.



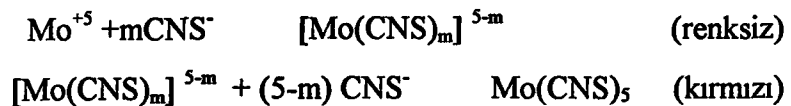
Amonyum molibdat kristallerinin ısıtılmasıyla elde edilen saf molibdenoksit karbon, alüminyum veya hidrojenle indirgenirse molibden metali elde edilir.



### Spektrofotometrik Tayin Metodları:

#### Tiyosiyanat-kalay klorür Metodu:

Asidik çözeltide, ortamda  $\text{SnCl}_2$  gibi uygun bir indirgeyicinin varlığında molibden,tiyosiyanatla koyu kırmızı bir renk verir. Bu renkli bileşik; eterlerle, alkollerle ve esterlerle ekstrakte edilebilen (+5) değerlikli molibden-tiyosiyanat kompleksidir. Ancak bu kompleks, oksijen içermeyen organik çözücülerle ekstrakte edilemez.



#### Dithiol Metodu:

4-Methyl-1,2-dimercaptobenzen (toluene-3,4-dithiol), molibden (VI) ile asidik ortamda, çok az çözünen bir koyu yeşil çökelek verir ve bu polar ve apolar çözücülerle ekstrakte edilebilir. Ayrıca diğer başka metodlar; sıcak mineral asit çözeltisinde fenil hidrazin'in molibdat ile kırmızı renkli bir ürün meydana getirmesi, potasyum etil



ksantatın molibden ile asidik çözeltide kırmızı bir kompleks oluşturması..... gibi sayılabilir.

### Özellikleri ve Kullanılması

Molibden, gümüş beyazlığında bir metaldir. Saf halde iken şekil verilebilir ve tel haline getirilebilir. İçinde az miktarda karbon gibi safsızlık bulunduğunda ise sert ve kırılğan olur. Oda sıcaklığında birçok tepkimelere karşı ilgisiz olduğu halde, ısıtıldığında oksijen ve diğer birçok ametallerle bileşik verir.

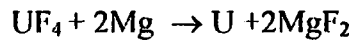
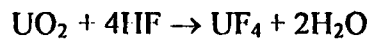
Molibden, en çok demir alaşımlarında kullanılır. Çeliğin yüksek sıcaklıklarda sertlik ve dayanıklılığını artırır. Elektron tüplerinde, X-ışını tüplerinde ve elektrik fırınlarında da molibden kullanılmaktadır.

Molibden bileşiklerinde + 2, + 3, + 4, + 5 ve + 6 değerlikte olabilir. Bütün bu değerliklerde halojenür bileşikleri vardır, ancak + 6 değerlikte yalnızca MoF<sub>6</sub> bilinmektedir. Molibdenin en çok bilinen bileşiği, amonyum molibdat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> MoO<sub>4</sub> 'tır. Bu bileşik fosfatın nitel ve nicel analizinde kullanılır. Nitrik asitli ortamda ortofosfat PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ve amonyum molibdat, kanarya sarısı renkte bir çökelek verir. Bileşiğin formülü; (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> PO<sub>4</sub>.12MoO<sub>3</sub> .nH<sub>2</sub>O'dur (26,28,29).

### 1.10. URANYUM

Uranyum, yerkabuğunun % 1.2.10<sup>-3</sup> 'ünü oluşturan bir radyoaktif elementir. Uranyum doğada karnolit KUO<sub>2</sub>.VO<sub>4</sub>.1.5H<sub>2</sub>O ve pitchblend U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> mineralleri halinde bulunur. Ancak en önemli ve en yaygın olanı pitchblenddir.

U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> bileşiğini saflaştırmak için önce seyreltik sülfürik asit ilave edilir, daha sonra mangandioksitle [U(SO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>]<sup>4-</sup> kompleks iyonuna dönüştürülür. Safsızlıklar da içeren bu çözelti uygun bir iyon değiştirici reçineden geçirilerek safsızlıklardan kurtarılır ve uranil nitrat UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> halinde elde edilir. Bu ürün ısıtılırsa uranyumdioksit, UO<sub>2</sub>'ye dönüşür. Uranyumdioksit hidrojenflorürle ısıtılırsa uranyumtetraflorürü verir. Uranyum tetraflorür de magnezyum metali ile uranyuma indirgenir.



## Tayin Yöntemleri

### Kolorimetrik Metodlar

10 ppm'in altında uranyum içeren katı örneklerle pek uygulanmaz. % 0.1 civarında uranyum içeren örneklerde floresans metodu uygulanır.

### Floresans Metodu

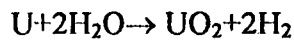
Uranyum'un NaF'deki çözeltisi,UV'de güçlü sarı-yeşil floresans gösterir (max~560mM). Belli miktarda NaF eklenerek, örnek çözeltinin buharlaştırılması ile örnekteki çok az uranyum tayin edilebilir. 0.01 ppm'den 10 ppm veya daha fazla uranyum içeren NaF çözeltisinin floresans şiddeti, uranyum konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Bu yöntem uranyum için spesifiktir.Özel bir florofotometre kullanılırsa hassasiyet 10-3 µgr seviyesinde %5,10-4 µgr'da ise %10'dur.

### Hidrojen Peroksit Metodu:

Bazik ortamda Uranyum (VI), sarı renkte peruranatları verir. Analitik olarak renk ya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'yi Uranyum içeren karbonatlı çözeltiye veya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve NaOH'ı asidik Uranyum çözeltisine ekleyerek elde edilir. Reaksiyon pek hassas olmamakla birlikte seçici ve kolay uygulanabildiği için tercih edilir. Karbonat çözeltisindeki rengin şiddeti, bazikliğe bağlıdır. Yaklaşık pH 12'nin üzerinde renk sabittir.

### Özellikler

Uranyum, gümüşü beyaz renkte bir elementtir. Yoğunluğu yüksektir (19.07), karmaşık bir yapısı vardır. Radyoaktif olduğundan, fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek çok güçtür. Az elde edilebilir ve ancak bilimsel araştırmalar için çok önemlidirler. Havada kolayca oksitlenirler. Uranyumun kimyasal tepkimelere girme eğilimi fazladır. Havada yüzeyi önce sarı olur ve daha sonra siyahlaşır. Kaynar suyla uranyum dioksit ve hidrojen verir.

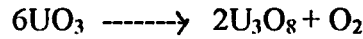


Ancak oluşan hidrojen uranyumla birleşerek uranyum hidrürü (UH<sub>3</sub>) verir ve radyoaktif parçalanmaya uğrar. Uranyum ; HCl ve HNO<sub>3</sub> ile hızlı; HF,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile yavaş tepkime verir. Alkali hidroksitlerle hiçbir tepkime vermez . +2, +3, +4, +5 ve

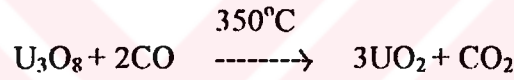
+6 değerliklerde bileşikler yapabilir. Ama en yaygın bileşiği +3'tür.  $U^{3+}$  iyonu havada kolayca, suda ise yavaş yükseltgenir. Uranyumun en kararlı değerliği +4'tür.  $U^{4+}$ , suda oldukça karardır.  $UF_5$  gibi +5 değerliği ancak katı halde görülür. Ayrıca uranyumun +5 değerlikli kompleks iyonları da mevcuttur ( $UF_6^-$ ,  $UF_7^{2-}$  ve  $UF_8^{3-}$  gibi). Ayrıca uranyumun  $UOCl_3$  oksiklorürü de bulunmaktadır.

Uranyum genelde nükleer reaktörlerde yakıt olarak kullanılmaktadır. Nükleer kullanım alanı dışında da; X-ışını tüplerinde hedef elemanı olarak, ayrıca seramik yapımında renk verici olarak kullanılır.

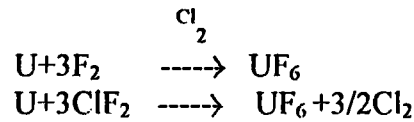
Uranyumun oksijenli bileşikleri; oksitler, hidroksitler ve oksituzlarıdır. Turuncu-sarı renkli  $UO_3$  ısıtılırsa,  $700^\circ C$ 'de bozunur ve yeşil-siyah renkli  $U_3O_8$  oluşur.



Ancak bu oksitin karbonmonoksitle indirgenmesinden  $UO_2$  oluşur.



Uranyumun en önemli halojenürü;  $UF_6$ 'dır. Bu bileşiğin difüzyon özelliğinden yararlanarak  $U^{235}$  izotopu,  $U^{238}$  izotopundan ayrılır. Bunun için oluşturulan  $UF_6$  içindeki  $^{235}UF_6$  ün molekül ağırlığı  $^{238}UF_6$  ün molekül ağırlığından daha küçük olduğundan yarıgeçirgenlerden daha kolay geçer, yani daha çok difüzyonlanır. Böylece iki izotop florür bileşikleri halinde birbirinden ayrılır. Bu iki bileşik klor gazı bulunan bir ortamda uranyumla florun doğrudan birleştirilmesiyle veya  $ClF$  bileşiğinin uranyuma etkisiyle elde edilir.



Ortamda klor bulunmazsa  $UF_6$  yerine  $UF_4$  elde edilir.

Uranyumun +5 değerliği olarak sadece  $UF_5$  ve  $UCl_5$  bilinmektedir (26,28,29).

## 1.11. NİKEL

Nikel, yer kabuğunun yaklaşık % 0.01'ini oluşturur. Bu miktar bakır, çinko ve kurşun toplamından daha fazladır. Bununla beraber bakır, kurşun ve çinko metallerine oranla daha fazla bulunmasına rağmen, ekonomik olarak çalıştırılabilen, ticari öneme

sahip ancak birkaç nikel yatağı vardır. En önemli mineralleri; pentlandite  $(Ni,Fe)_9S_8$ , Millerite  $NiS$ , Niccolite  $NiAs$  ve gornierite  $(Ni,Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8$ 'dir. Nikel az miktarda silikat minerallerinde bulunur ve bazı minerallerde (olivine, hypersthere, hornblende, biotite) magnezyumun yerini aldığı bilinmektedir.

Nikelin; Kanada, Güney Afrika, Minesota-ABD'de önemli sülfür yataklarının; Küba, Yunanistan, Guatemala ve Oregon'da da oksit (silikat) yataklarının olduğu bilinmektedir.

Cevherinde nikel oranı genellikle az olduğundan, cevher flotasyon ile zenginleştirme, magnetik ayırma veya mekanik deriştirme yöntemleri ile zenginleştirilir. Kırma ve öğütme işlemleri cevheri, flotasyon işleminde uygun boyuta getirmek için kullanılan standart fiziksel ayırma yöntemleri, flotasyon ve magnetik ayırmaya kadar oksit cevherlerine kolayca uygulanamaz ve nikelin demirli cevherlerine piro veya hidrometalürjik işlemler uygulanır.

### **Tayin Metodları**

#### **Dimethylglyoxime Yöntemi ile:**

Çok az miktardaki nikelin tayini için çok uygun bir metottur. Nikel tuzuna dimethylglyoxime ilave edildiği zaman şarap kırmızısı veya kahverengi bir renk meydana gelir. Bu nikelin dimethylglyoximat kompleksinin oluştuğunu gösterir.

Nikel ve dimethylglyoxime'in molar oranları 1:2 ve 1:4 olduğu zaman farklı yapılar ve farklı renkler oluşur. 1:4 kompleksinde hipotetik olarak yapının  $Ni(OH)_2(H_2Dx)(HDx)^{2-}$  veya  $Ni(HDx)^{4-}$  formülünde olduğu belirtilmektedir. 1:2 kompleksinde ortam amonyaklıdır ve n-buthyl alkol ile ekstrakte edilebilir, fakat kararsız bir yapı sözkonusudur.

#### **Diethyldithiocarbamate Yöntemi:**

Nikel diethyldithiocarbamate, izoamil alkol ile ekstrakte edilebilir ve sarı-yeşil bir renk gözlenir. Reaksiyon oldukça hassastır ama seçici değildir. Çünkü bakır, bizmut ve kobalt, yine ekstrakte olabilen ve renkli olan diethyldithiocarbamatları verirler. Bu yüzden nikeli bu elementlerden tam olarak ayırdıktan sonra bu yöntem kullanılabilir. Ayırma: dimethylglyoxime-chloroform ile ekstraksiyon yapıldıktan sonra yapılabilir.

### **Bulunuşu ve Özellikleri:**

Nikel,gümüş beyazlığında sert, beyaz ve parlak bir metaldir. Normal koşullarda havadan etkilenmez, alkali bazlara karşı dayanıklıdır.Seyreltik asitlerde çözünür, ancak derişik nitrik asitle pasiflik kazandığından etkilenmez.

Nikel; sert, korozyona dayanıklı ve parlak olması nedeniyle metal kaplamada önemli bir yer tutar. Özellikle demir,çelik ve bakır,nikel ile kaplanır. Üretilen nikelin yaklaşık % 65'inden fazlası önemli demir alaşımlarının yapımında kullanılır(Örn; Alman gümüşü,Ni,Zn,Cu.....). Ayrıca kimyasal maddelere dayanıklılığı nedeniyle nikel, laboratuvarda kullanılan araçların (kroze ve spatül gibi) yapımında kullanılır. Nikelin diğer bir önemli kullanım alanı, birçok organik tepkimelerde katalizör olarak kullanılmasıdır.Örneğin; karbonilasyon,polimerzasyon ve çeşitli reaksiyonlarda nikel karbonil katalizör olarak kullanılır.

Nikel ayrıca metal ve öteki yüzeylere elektrik akımı olmadan da toplanabilir. Bu nikel bileşiklerinin bozunmasıyla gerçekleşir. Buhar fazında yapılan nikel kaplamacılığında genellikle gaz kaplayıcı adı verilen nikelkarbonil veya bazı diğer uçucu, ısıyla bozunabilen nikel bileşikleri kullanılır. Nikel çözeltilerinden elektriksiz kaplama genellikle sodyum hipofosfit ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$ )'le indirgeme suretiyle kullanılır.

Nikel ferritler,transformatörlerde, antenlerde ve elektrik-elektronik aletlerde magnetik özellik gösterdiğinden çok kullanım alanı bulmuştur.

Nikel bileşikleri azo gruplarıyla değişik renkli boyaları verir. Ama bu bileşikler boyalardan çok pigment olarak uygulama alanı bulur. En iyi bilinen organik nikel ihtiva eden pigment, nikel azo sarısıdır.

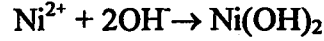
### **Bileşikleri:**

Nikel bileşiklerinde genellikle +2 değerliktedir. Ancak +3 ve +4 değerlikte de olabilir. Eğer uygun maddeler kullanılırsa, +2 değerlikli nikel, +3 ve +4'e yükseltgenebilir. Nikelin "kırmızı toz" olarak bilinen  $\text{K}_2\text{NiF}_6$  ve "siyah nikelat" olarak bilinen  $\text{K}_2\text{NiO}_3$  gibi +4 değerlikli bileşikleri bilinmektedir.

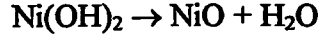
Nikel-II iyonu ve tuzları yeşil renklidir. Fakat kompleksleri farklı renklerde bulunabilir. Örneğin  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  sarı,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  koyu mavi (tuzları mor) ve nikel-II dimetil glioksim kırmızıdır.

Nikelin oksijenli bileşikleri içinde nikel(II) oksit ve nikel(II) hidroksit önemlidir. Nikel (III) oksit pek önemli değildir ve Edison üreteçlerinde kullanılır.

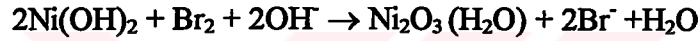
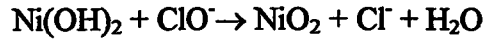
Bir nikel (II) tuzu çözeltisine baz eklenirse, açık yeşil renkte nikel (II) hidroksit çöker.



Bu hidroksitin suyu alınırsa siyah renkteki nikel (II) oksit oluşur.

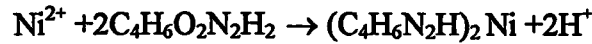
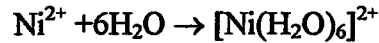
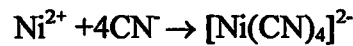
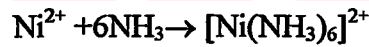


Nikel (II) hidroksit bazik ortamda hipoklorit  $\text{ClO}^-$ , klor ve hidrojen peroksit gibi kuvvetli bir yükseltgenle yükseltgenirse koyu renkli nikel (IV) oksit, orta kuvvette bir yükseltgenle yükseltgenirse (brom gibi)  $\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$  bileşiminde siyah bir katı verir.



Bu oksitler çok iyi yükseltgendirler.

Nikel, kompleks bileşiklerinde de genellikle +6 veya +4 koordinasyon sayısındadır. Nikelin iyonları amonyak, siyanür, su ve birçok organik moleküllerle kompleks yapar (26,27,28,29).

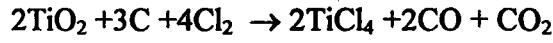


## 1.12. TİTAN

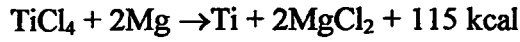
Titan, doğada bulunan elementler arasında çokluk bakımından onuncu sırayı alır ve yerkabuğunun yaklaşık % 0.58'ini oluşturur. Çoğunlukla silikatlarla birlikte bulunur. En önemli mineralleri rutil  $\text{TiO}_2$  ve ilmerit  $\text{FeTiO}_3$ 'tir.

Titan yüksek sıcaklıklara kadar hava oksijenine dayanıklıdır. Su buharı ancak  $700^\circ\text{C}$ 'ye doğru tesir etmeye başlar. Asitler oldukça kolay tesir ederler. Titanın karbon, oksijen ve azota olan ilgisi nedeniyle metali elde etmek güçtür. Eğer titan (IV) oksit karbonla indirgenirse, çok kararlı bir bileşik olan titanyum karbür oluşur.

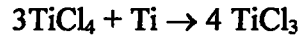
Titanın rutil mineralinden elde edilmesi için, kömürle karıştırılıp 900°C'ye ısıtılmış mineral üzerinden klor gazı geçirilir.



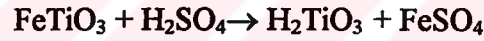
Elde edilen titanyum (IV) klorürün, kaynama noktası 136°C dir ve 800°C'de oksijensiz ortamda magnezyumla indirgenerek titanı verir.



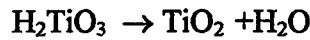
Tepkimeye % 85'I tepkime verecek kadar magnezyum eklenir. Çünkü magnezyumun tümü tepkimeye girerse ;



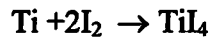
Titanyum (IV) oksiti ilmeritten elde etmek için, mineral sülfirik asitle tepkimeye sokulur.



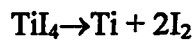
Oluşan titanik asit 950°C'ye ısıtılırsa titanyum dioksite dönüşür.



Çok saf titan eldesi için, diğer yöntemlerle elde edilen titan, 400°C dolayında iyotla tepkimeye sokulur:



oluşan titan (IV) iyodür buharlarının kızgın bir tungsten teli üzerinde bozunmasıyla saf titan elde edilir.



## Tayin Yöntemi

### Hidrojen peroksit Metodu:

Hidrojen peroksit ilavesiyle oluşan sarı renk, çok düşük miktarda  $Ti^{4+}$  tayininde uzun süredir kullanılmaktadır. Ortamdaki rengi veren maddenin  $TiO_2(SO_4)^{2-}$  veya benzer iyonlardan meydana geldiği düşünülmektedir. Diğer bir yapı da  $Ti(H_2O_2)^{4+}$  veya onun analog kompleksi olabilir. Denge sabitinin değeri;

$$K = \frac{[Ti^{4+}][H_2O_2]}{[Ti(H_2O_2)^{4+}]}$$

$10^{-4}$  olarak verilmiştir. Fakat K değeri; asitliğe, ortamın iyon şiddetine ve zayıf bir kompleksleştiricinin ( $H_2SO_4$  gibi) varlığına bağlı bir değer alır. Tayin genellikle ( $H_2SO_4$ ) derişiminin 1.5-3.5 N olduğu değerde yapılır. 6N  $H_2SO_4$  çözeltisindeki renk daha zayıftır. konsantrasyon artarsa, renk şiddeti giderek azalır. ve maksimum absorban 410 nm dan daha uzun dalga boylarına kayar.  $H_2SO_4$ 'e göre HCl'deki renk daha koyudur ama HCl pek kullanılmaz. Çünkü bu ortamda  $Fe^{3+}$ 'ün rengi daha şiddetli olur.

### Sülfosalisilik Asit Yöntemi

Titan, sülfosalisilik asit ile pH:3-5 arasında bir sarı renk meydana getirir. Bu metodun en etkin özelliği, yaygın metallerle (Alüminyum, mangan, kalsiyum, magnezyum gibi) interfer etki oluşturmamasıdır. Demirin interfer etkisi de, merkaptasetik asit ile indirgenmesiyle ortadan kaldırılır.

### Kromotropik asit Yöntemi

Bu ayıraç; 1,8-dihidroksinaftalin-3,6-disülfonikasit (veya onun sodyum tuzu) titan ile çözeltinin asitliğine bağlı olarak çeşitli renkler verir.

Bu reaksiyon pH:4'de çok hassastır ama metallerin çoğu (özellikle demir, molibden, mangan, vanadyum, krom) ya renkli bileşikler oluştururlar ya da interfer etki gösterirler. 1:1 Titan ve kromotropik asit bileşiminde %75'lik  $H_2SO_4$  ise mor renkli bileşikler verir.

Kromotropik asidin pH:3-3.2'de kullanılması durumunda vanadyumun interfer etki yapmadığı belirtilmişse de pH:2-3 aralığı tercih edilmektedir.



## Özellikleri, bileşikleri

Saf titan, yumuşak bir metaldir. Yumuşaklığı saflığının bir ölçüsüdür. İçinde çok az bir safsızlık (azot, oksijen gibi) bulunduğunda sertliği artar. Bir çok ametallerle; örneğin hidrojen, halojenler, oksijen, azot, karbon, bor, silisyum ve kükürtle bileşikler verir. Oluşan ürünler, yer değiştirme yapısında bileşikler olup, oldukça sert ve dayanıklıdır.

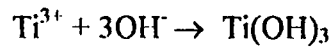
Sıcakta hidroklorik asit ve nitrik asit titana etki ederler. Titan metali ve alaşımları çok dayanıklı, kimyasal tepkimelere karşı ilgisiz ve hafif olduklarından, birçok alanlarda kullanılırlar. Örneğin uçak motorlarının yapımında, kompresörün hemen hemen tamamı ve turbojet motorlarının büyük kısmında saf titan metali ve alaşımları kullanılır.

Ayrıca kimya endüstrisinde kullanılan kapların ve ısı değiştiricilerinin birçoğunun yapımında, yiyecek ve ilaç endüstrisinde kullanılan birçok malzemelerde, su temizleme tanklarında titan metali ve alaşımları kullanılır.

Titan, bileşiklerinde 2+, 3+ ve 4+ değerliklerinde bulunur. Bunlardan 2+ ve 3+ değerlikli bileşikler renklidir. 2+ değerlikli titan iyonu su ile tepkimeye girerken hidrojen açığa çıkardığından dolayı sulu çözeltilerde serbest olarak bulunmaz.



Titanın +3 değerlikli iyonları çözeltilerde pembe renklidir. Bu iyonlar kuvvetli indirgen özellik gösterirler. Titan (III) çözeltisine baz eklenirse, siyah renkte ve kararsız bir bileşik olan titan (III) hidroksit çöker ve bir müddet sonra bozunur.



## 2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Asfaltitler üzerine yapılan çalışmaların temelini, asfaltitlerin hem zengin hidrokarbon kaynakları olması hem de petrol kökenli olmasından dolayı nadir metaller ve radyoaktif metalleri bünyesinde bulundurması oluşturmaktadır.

Asfaltit külünden Mo, V ve Ni'nin sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile birbirlerinden ayrılması için Alamine 336 kullanılarak yapılan çalışmada, Mo ve V'un %100, Ni'nin ise %96 oranında kazanıldığı tespit edilmiştir (30).

Şırnak bölgesinden alınan asfaltit numunesi üzerinde MTA tarafından yapılan bir çalışmada, numuneye katıdan özütleme ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu uygulanmıştır Deneysel işlemler sonunda; asfaltit külü  $H_2SO_4$  ile özütlendiğinde Uranyum, Molibden ve Vanadyum %90'ın üzerinde, Nikel ise %60 oranında bir verimle çözelti ortamına alınmıştır (8).

Özellikle Uranyum içeriği açısından asfaltitler ele alındığında, Uranyum'un yanında kuvars, Jips, kalsit, pirit, markasit vb. mineralleri ile birlikte az miktarda Mo, Co, Ni, V, Cr, Sr, Ba, Ti, Mn, B, Zr, Sc, Ge, Sn, Pb, Cu, Ga, Be, Y ve Yb bulunmaktadır. Uranyum içeren kömürlerde yukarıda sayılan elementler ile uranyum içeriği arasında miktar yönünden hiçbir bağlantı yoktur (31).

Vanadyum ve Nikel açısından zengin petrol kokları üzerinde yapılan bir çalışmada 300°C civarında ve 170 atm basınç altında sulu  $Na_2CO_3$  çözeltisi ile Vanadyum, %85-%99 civarında kazanılmış, Nikel ise %22 civarında karbonat halinde elde edilmiştir. Ortamda daha düşük miktarda bulunan molibden ise organik ekstraktant ile ayrılmıştır (32).

Agrawal ve arkadaşları, Uranyum'u ayırmak için sıvı-sıvı ekstraksiyonunda tayin edilmesinde spektrofotometrik yöntemi kullanarak ve  $pH = 6 - 6,8$ 'de Uranyum'u %99,9 oranında ekstrakte etmeyi başarmışlardır (33).

S.Marin ve Arkadaşları; Siklohexan, hexan, karbon tetraklorür ve toluen çözücülerinde T2EHP [tri-(2-ethyl-hexyl) -phosphate] ve D2EHP [di-(2-ethyl-hexyl) phosphate]'in üç farklı karışımını hazırlayarak ICP-AES analiz metodu ile tayin yapmışlar ve Uranyum ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Üstelik bu Uranyum bileşiği; Alüminyum, Berilyum, Bor, Kadmiyum, Kalsiyum, Kobalt, Bakır, Magnezyum, Mangan, Molibden, Kurşun, Kalay, Vanadyum, Krom, Nikel ve Demir'i düşük miktarlarda içeren bir bileşiktir (34).

Şili Nükleer Enerji Komisyonu da nükleer reaktif yakıtı olarak ağırlıkça <20.0% Uranyum içeren örneklerin eldesi için araştırmalarını sürdürmektedir (35).

Bir başka çalışmada naphtalene ve dioctylisoamylphosphine oxide (DOIAPO)'ın 70°C'de bir karışımı hazırlanarak, oda sıcaklığına getirilmiş ve bu karışım HNO<sub>3</sub>, HF ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında hazırlanan UO<sub>2</sub> (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözeltileri için sorbent (adsorban) olarak kullanılarak Uranyum %99 oranında ekstrakte edilmiştir (36).

U(VI) ve Mo(VI)'nın ekstraksiyon yolu ile birbirinden ayrılması için benzen içinde DPSO (di-n-pentheyl sulphoxide), TBP (tri-n-butyl phosphate), Alamine 310 (trisodecylamine) karışımları hazırlanarak, bu karışımlarda ekstraksiyon gerçekleştirilmiş ve U(VI) ve Mo(VI) tamamen ekstrakte edilmişlerdir (37).

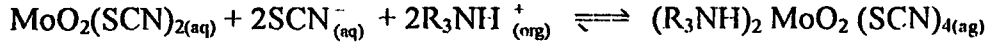
Bakır, Nikel, Demir ve Uranyum bileşiklerini içeren cevher örneğinde de HPLC yöntemi kullanılarak elementler tespit edilmiştir. Uygulanan bu yöntem, tüm cevher örneklerindeki metallerin tespiti ve fosfat kaya örnekleri için önerilmektedir. Çünkü Bakır, Demir, Nikel ve Uranyum, sırasıyla %95, %87, %90 ve %89 oranında kazanılmıştır (38).

Main ve Fritz adlı iki araştırmacı ise yaptıkları çalışma ile U (VI), Ti (IV), Fe (II) ve V (V)'in kromatografik yolla yüksek verimle birbirlerinden ayrılmasını gerçekleştirmişlerdir (39).

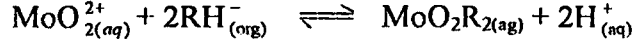
Sohair A.El-Reefy ve arkadaşları, Cyanex-921 (trioctyl phosphine oxide) ile D2EHPA (di-2-ethylhexylphosphoric acid) karışımını kerosen içinde hazırlamışlar ve farklı H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> konsantrasyonlarında uranil iyonlarının ekstraksiyonunda arsenazo (III)-uranyum (VI) kompleksinin oluşturduğu renkli çözeltiden yararlanarak sulu fazda spektrofotometrik yöntemle analizleri yapmışlardır (40).

Ekstraksiyon deneylerinde organik ekstraktan olarak çok çeşitli ekstraktanlar, araştırmacılar tarafından kullanılmaktadır. Böylece Uranyum, Molibden, Vanadyum gibi elementler yüksek verimle ekstrakte edilmektedirler.

Mo (VI)'nın ekstraksiyonu için HClO<sub>4</sub> çözeltisi içinde Alamine 310 ve Cyanex 301 ekstraktanları kullanılarak Mo (VI) ekstrakte etmişlerdir. Mo (VI)'nın sulu fazdaki konsantrasyonu, thiocyanate metodu ile spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir ve reaksiyon mekanizmasının aşağıdaki gibi gerçekleştiği tespit edilmiştir;



ve



Bu çalışmada, Cyanex 301'in 5% (hacimce) ve Alamine 310'un 5 % (hacimce)'lik karışımı ile SCN<sup>-</sup> iyonunun olmadığı ortamda Mo'nin daha iyi ekstrakte olduğu tespit edilmiştir (41,42).

Ayrıca asfaltit küllerinde bulunan Mo, Ni, V, U gibi değerli elementlerle ilgili yapılan çalışmalarda diğer önemli noktayı da flotasyon ile zenginleştirme yöntemi oluşturmaktadır. Çünkü mekanizasyonlar geliştikçe, bilim adamları ve araştırmacılar bu konuya daha çok eğilmişlerdir.

Bu amaçla zenginleştirme yolları araştırılmış ve en iyi yöntem olarak ta flotasyon ve aglomerasyon yöntemleri tespit edilmiştir. Bizim de, çalışmamızda uygun bir zenginleştirme yöntemi olarak seçtiğimiz, flotasyon yöntemidir. Bu yöntemle mineral yüzeylerindeki fiziko-kimyasal farklılıktan yararlanarak, ayırma sağlanmaktadır. Burada asıl amaç, uygun reaktiflerle, kömürün suda yüzdürülmesidir.

Kömürlerin flotasyon yeteneği; kömürleşme derecesi, kül yüzdesi, rutubet oranı ve yüzey oksidasyonu gibi özelliklere bağlı olarak değişmektedir. Flotasyon açısından en önemli özellikler nem içeriği, yüzey alanı ve yüzeydeki oksitlenmeden dolayı meydana gelen polar (-COOH, -OH) bileşiklerdir. Polar bileşikler yüksek uçuculuk içeren bitümlü kömürlerden linyitlere doğru gidildikçe artar (2,43,44).

Hidrofob (yüzeyi ıslanmaz) özelliğe sahip olan kömür, yüzey oksitlenmesinden dolayı hidrofil (yüzeyi ıslanabilir) özelliğe yönelebilir. Kömürün doğal flotasyon etkinliği de oksidasyon derecesine göre azalır. Bu durum, kömür yüzeyindeki petrografik elemanların oksitlenmesi ve polar grupların oluşmasından ileri gelmektedir (45,46).

Türkiye ve Dünya'da kömür flotasyonu ile ilgili pek çok çalışmalar mevcuttur. ODTÜ Maden Mühendisliği tarafından yürütülen bir çalışmada, %30,75 küllü Erzurum Aşkale asfaltiti üzerinde flotasyon deneyleri yapılmış ve ilk çalışmada 950g/t gazyağı + MIBC (methyisobutyl carbinol) kullanılarak %94,4 verimle konsantre elde edilmiştir. İkinci çalışmada da 340 gr/t KAX (potasyum Amil Ksantat) ve bastırıcı olarak 380g/t Aero 633 reaktifi kullanılmıştır. Çalışmanın sonucu olarak %90,20 verimle konsantre elde edilmiştir (47).

Günlük kapasitesi 35.000 ton olan Climax (A.B.D.) tesislerinde diğer sülfürler bastırıldıktan sonra ortamın pH = 8,5'ta Molibden yüzdürülmekte ve flotasyon sonucunda %90 metal randımanı ile %90-93 MoS<sub>2</sub> konsantresi elde edilmektedir (18).

Magna, Utah (A.B.D.) tesisinde bakır konsantresindeki molibden, dekstrinle bastırılır, bakır mineralleri yüzdürülür. Artıkta molibden yüzdesi arttığı halde, bir miktar bakır mineralleri de bulunur. Artığın yeniden flotasyonu yapılarak, bu defa yüksek pH'da bakır mineralleri bastırılır, nötr bir yağ ve köpürtücü ile molibden yüzdürülür (20).

Kanada (Sudbury) da Nikel ve Bakır içeren cevhere önce manyetik ayırma uygulanır ve daha sonra elde edilen zengin bir nikelli karışım doğrudan metalürjik işlem uygulamasına tabi tutulur. Flotasyon sonunda bakır %95, nikel ise %85 oranında konsantre fazda toplanmaktadır (11).

Kömür flotasyonu için sürekli teknolojik çalışmalar yapılmış ve uygun flotasyon hücreleri de araştırılmıştır. Çünkü cevher ve kömür flotasyonunda en önemli nokta, her tane boyu aralığında yüksek randıman verebilen bir flotasyon hücresi olmasıdır. Bu amaçla Prof.Greame Jameson, Avustralya'da Newcastle Üniversitesinde geliştirdiği "Jameson flotasyon hücresi" adını verdiği hücre ile tane boyutuna göre kazanım oranı oldukça yüksek olan bir flotasyon hücresi geliştirmiştir (48).

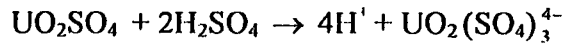
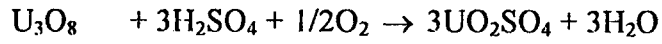
Ayrıca flotasyonda kararlı bir köpük elde etmek, işlemin etkinliği için çok önemli olduğundan bu amaçla S.Bayrakçeken ve A.Gürses, Erzurum-Aşkale ve Balkaya'dan temin ettikleri kömür örnekleri üzerinde yaptıkları çalışma ile MIBC (metilizobütil karbinol), n-amilalkol ve  $\alpha$ -terpinol köpük yapıcılarını denemişler ve  $\alpha$ -terpinol'ün en iyi adsorpsiyon verdiğini tespit etmişlerdir (49).

Kömür flotasyonu üzerine yapılan bir başka çalışmada, Erzurum-Aşkale kömürünün flotasyonu üzerine çeşitli köpük yapıcı ve elektrolit maddelerin etkileri araştırılmıştır. Köpük yapıcı olarak sırasıyla;  $\alpha$ -terpinol, n-amil alkol, o-kresol ve 4-metil-2-pentanol ve elektrolit olarak ta KMnO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, NaCN ve AlCl<sub>3</sub> kullanılmış, herhangi bir katkı maddesi eklenmeden yapılan flotasyon işlemlerinde, kömür örneğinin zayıf yüzebilirlik gösterdiği, katkı maddelerinin kullanılması ile kömür kazanımının önemli ölçüde arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca kullanılan elektrolitlerin pirit ve kül üzerine bastırıcı etkilerinin olduğu da bulunmuştur (50).

G.Özbayoğlu ve M.Mamurekli, Zonguldak bitümlü kömür (%12,11 kül ve %0,41 kükürt içerikli) örneğini flotasyon yolu ile zenginleştirme işlemine tabi tutmuşlardır. pH =6'da 170g/t karosene ve 160g/t MIBC ve kollektör miktarlarında optimum koşulları

tespit ederek, bu koşullarda %3,28 kül ve %0,22 kükürt içeren temiz kömür elde etmişlerdir. Bu da 1,3 milyon ton bitümlü kömür rezervi olan Türkiye için oldukça önemli bir çalışmadır (51,52).

Mohammad S.Abu Nejmeh, ODTÜ’de yaptığı çalışmada, iyon flotasyonu yoluyla Uranyum’un ekstraksiyonunu incelemiştir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile pH = 4,5’e getirilen ve 47 mg nonyl alkol kullanıldığı zamanki flotasyonda uranyum verimi %30’un altında olmaktadır. Farklı kollektörler kullanılarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HNO<sub>3</sub> ile pH=2’ye getirildiği zaman yapılan flotasyonda ise Uranyum verimi %91’in üzerine çıkmaktadır. Kimyasal reaksiyon ise aşağıdaki gibi verilmektedir (53).



### 3. DENEL BÖLÜM

#### 3.1. Materyal ve Metod

Bu çalışmada, Şırnak İli Silopi İlçesinde temin edilen asfaltit küllerinde bulunan değerli elementlerin kazanılmasına çalışılmıştır. Bunun için örnekler kül fırınından yararlanılarak yakılmış ve kül elde edilmiştir. Bu örnek çeşitli işlemlere tabi tutularak kıymetli elementlerin kazanılmasına çalışılmıştır. Bunun için ilk önce bugüne kadar yapılan liç ve katı-sıvı ekstraksiyonu yöntemleri göz önüne alınarak(1), külden doğrudan Molibden, Vanadyum, Nikel kazanılması için uygun ve ekonomik bir biçimde katı-sıvı ekstraksiyonu yöntemiyle bu elementlerin katı fazdan çözelti ortamına alınmaları için çalışmalar yürütüldü.

Bununla ilgili olarak yapılan çalışmalarda en uygun kazanım koşulları belirlendi. Bu da otoklav ortamında kül ile  $H_2SO_4$ 'ün reaksiyonundan yararlanılarak elde edilmiştir. Katı/Sıvı oranı,  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, sıcaklık gibi parametreler incelenmiş ve Molibden, Vanadyum, Nikel gibi elementlerin çözeltiye alınmasıyla ilgili koşullar belirlenmiştir.

Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar, işlemde kullanılan  $H_2SO_4$ 'ün büyük bir kısmının külde fazla miktarda bulunan kalsiyum karbonat ve kalsiyum silikat için harcandığını göstermiştir. Bundan dolayı, külde bulunan ve asit harcanmasına neden olan  $CaCO_3$ ,  $CaSiO_3$  gibi bileşiklerin uzaklaştırılması yoluna gidilmiştir. Bunun için de flotasyon yöntemiyle bunların uzaklaştırılması için çalışmalar sürdürülmüştür. Klasik flotasyon uygulamalarıyla başarılı bir ayırma işleminin yapılamadığı görülmüştür. Bunun üzerine geliştirilen yeni bir flotasyon yöntemiyle, külde bulunan Uranyum, Nikel, Molibden, Vanadyum ve Titan bileşikleri  $CaCO_3$ ,  $CaSiO_3$ ' tan ayrılarak zenginleştirilmiş ve bununla ilgili optimum koşullar saptanmıştır. Bundan sonra elde edilen konsantreden Uranyum, Alüminyum, Nikel, Molibden, Vanadyum ayrılması için koşullar belirlendi. Bütün bu elementler ayrı ayrı fazlarda ayrılarak birbirinden uzaklaştırılırken Titan ve Demir'in çözelti ortamında kaldığı koşullar incelikleriyle ortaya çıkarıldı.

#### 3.1.a. Numune Alma ve Hazırlama

Deneylerimizde Şırnak İli Silopi İlçesinden temin edilen asfaltit kullanıldı. Bu asfaltit numunesi, atmosfer şartlarında kömür sobasında yakıldı ve numune boyutları, öğütme yolu ile 100 mesh'in altına getirildi. Daha sonra bu numune Heraus marka kül

fırında 900<sup>0</sup>C’de 4 saat bekletildi. İkinci bir öğütme işleminin ardından, numune -100 mesh’in altında elenerek, cam kavanozlarda saklandı. Silopi asfaltitinin element analizi Tablo 6’da verilmiştir.

**Tablo 6: Silopi İlçesi Asfaltit Külünde Bulunan Bazı Elementlerin Analiz Sonuçları**

Bölge	Mo (%)	Ni (%)	V (%)	Ti (%)	Al (%)	Fe (%)	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (%)
Silopi	0,33	0,45	0,60	0,44	9,47	2,96	0,050

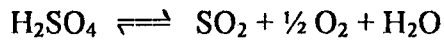
### 3.1.b.Molibden, Vanadyum, Nikel ve Titan’ın Asfaltit Külünden Katı-Sıvı

#### **Esktraksiyonu ile Çözelti Ortamına Alınması:**

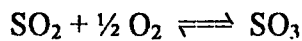
Silopi Asfaltitinden Molibden, Vanadyum, Nikel ve Titan gibi elementlerin kazanılması için farklı yöntemler araştırılmıştır. Çalışmanın bu kısmında kül, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile etkileştirilerek, farklı sıcaklıklarda otoklav koşullarında reaksiyona sokulmuştur. Böylece bu elementler direkt olarak sülfat bileşikleri haline dönüştürülmüştür. Otoklav işleminden sonra, sülfatlanmış numune sıcak su ile işleme sokulmuş, süzölmüş ve çözeltide Molibden, Nikel, Vanadyum ve Titan analizleri yapılmıştır. Bu çalışmada, Kül/Asit oranı incelenmiş ve ayrıca H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi de araştırılmıştır. Yapılan işlemler ve sonuçları “Bulgular” bölümünde detaylı olarak verilmiştir.

Burada; Molibden, Nikel, Vanadyum oksitlerinin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında sülfat bileşiklerinin oluşturulmasına çalışılmıştır. Meydana gelen reaksiyonlarının, aşağıdaki gibi gerçekleştiği düşünülmektedir;

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>’ün Bozunma reaksiyonu;

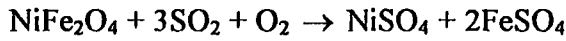
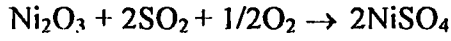
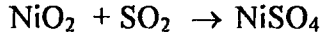
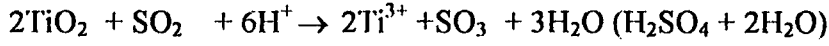
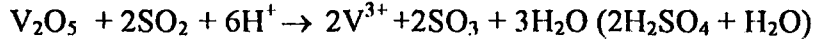


Kükürtdioksit ile O<sub>2</sub> arasındaki denge reaksiyonu;





Molibden, Vanadyum, Nikel, Titan ve Demir ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> arasında oluşan reaksiyonların aşağıdaki gibi meydana geldikleri düşünülmektedir ;



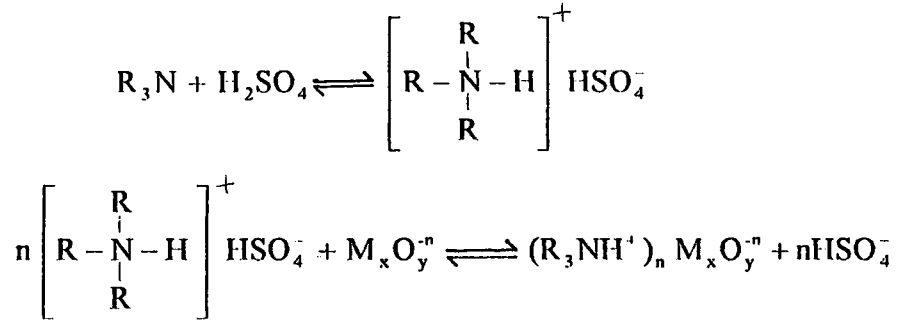
### 3.1.c. Sulu Ortama Alınan Molibden, Vanadyum, Nikel, Titan, Alüminyum ve Demir İyonlarının Ayrılmasında Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonunun Etkisi

Sulu ortama geçen Molibden, Vanadyum, Nikel, Titan, Alüminyum ve Demir iyonlarını içeren çözeltiden Molibden ve Vanadyum'un diğer iyonlardan ayrılması için, sıvı-sıvı ekstraksiyonu uygulanmıştır. Bunun için de Alamine 336'nın Kerosen'deki %10'luk çözeltisinden yararlanılmıştır. Otoklav işlemi sonucunda elde edilen örneğin su ile işleminde, çözeltiye geçen iyonlardan Molibden ve Vanadyum'un ne şekilde çözeltiye geçtiği de ekstraksiyon sonuçlarından saptanmıştır.

Külün doğrudan hava atmosferinde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile reaksiyonu sonucu Molibden ve Vanadyum'un sırasıyla MoO (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ve VO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> şeklinde çözeltiye geçtikleri ve bunun da Alamine 336 ile ekstrakte olmalarıyla kanıtlanmıştır (30).

Ancak külün H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile reaksiyonu otoklav ortamında yapıldığında, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün bozunması ile açığa çıkan SO<sub>2</sub>'nin etkisi ile Molibden ve Vanadyum'un Mo<sup>3+</sup> ve V<sup>3+</sup>'e indirgendiği ve bu durumun, çözeltide bulunan Molibden ve Vanadyum'un Alamine 336 ile ekstrakte edilemeyişinden anlaşılmaktadır. Bunun üzerine Mo<sup>3+</sup> ve V<sup>3+</sup> yükseltgenmesi için MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve MnO<sub>2</sub>'den yararlanılmıştır. Yükseltgenme işleminden sonra tekrar Alamine 336 ile ekstraksiyon yapıldığında, Molibden ve Vanadyum'un ekstraksiyonlarının mümkün olduğu ve bu ayırmada literatür verileri esas alınarak sabit sıcaklıkta, organik faz/su fazı oranı, zamana ve ortamın pH'sına bağlı olarak ekstraksiyon verimleri incelenmiş ve optimum koşullar bu çalışmalar için de saptanmıştır.

Ekstraksiyon işleminde gerek Mo (VI) ve gerekse V(V)'in her ikisi de asidik ortamda polimerik anyonlar halinde çözültide bulduklarından, bunlarla Alamine 336 arasında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşerek organik faza geçebilmektedirler.



$M_xO_y^{-n}$  anyonu, Alamine 336 ile kompleks oluşturarak sulu fazdan organik faza geçer.

R : Oktil grubudur ( $C_8H_{17}$ )

Alamine 336 : Trioctylamine

### 3.1.d. Flotasyon Yöntemi ile Kıymetli Elementlerin Konsantre Faza Alınarak Zenginleştirilmesi:

Ana bileşeni kalker ve silis olan Uranyum, Molibden, Vanadyum ve Nikel gibi kıymetli elementleri içeren asfaltit külü, çalışmanın bu kısmında flotasyon yöntemi ile zenginleştirme yoluna gidilmiştir. 1970 yıllarından günümüze kadar çeşitli araştırma grupları tarafından yapılan klasik flotasyon yöntemleri ile asfaltit külünde bulunan kıymetli elementlerin konsantre faza alınmasında başarılı olunamadığı görülmüştür. Bu çalışmada, ilk kez uygulanan yüzey değiştirme ve farklı kimyasal reaksiyonların oluşumunu sağlayarak yeni bir flotasyon yöntemi geliştirilmiştir. Bu yolla Uranyum, Molibden, Vanadyum, Nikel, Titan ve Demir içeren yapı, ana bileşenden ayrılarak yüzdürülmüştür. Elde edilen konsantredeki bu elementler, yüksek flotasyon verimi ile yaklaşık 12 kat zenginleştirilerek konsantre fazda toplanmıştır (Alüminyum yaklaşık ana örnekteki değeri kadar konsantre faza taşınmıştır).

Deneyler, laboratuvar tipi D<sub>12</sub> flotasyon sisteminde bir litrelik hücre içerisinde yapılmıştır.

Bunun için orijinal ve işlem görmüş örnekler, ortamın pH'sı ve farklı koşullarda elde edilen çeşitli yüzeyler oluşturularak yüzdürülmüşlerdir. Örnekler flotasyon hücrelerine konulduktan sonra 5 dakika musluk suyu konularak karıştırılmış, daha sonra çözeltinin pH'sı ayarlanarak gerekli reaktifler konulmuş ve 5 dakika daha karıştırılıp, hava gönderilerek oluşan köpükle birlikte taşınan maddeler yaklaşık 40 dakika kadar sürelerle toplanmıştır. Bu şekilde elde edilen konsantre ve geriye kalan artık süzülüp kurutulmuş, sabit tartıma getirilerek konsantre ve artığın miktarları ile analizleri yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir.

### **3.1.f. Konsantreden Molibden, Vanadyum, Nikel, Uranyum, Demir, Alüminyum ve Titan'ın Ayrılması:**

Flotasyon yöntemi ile belirlenen optimum koşullarda elde edilen %0.62 Uranyum, % 5.42 Nikel, %3.73 Molibden, %5.21Titan, % 31.95 Demir , %6.90 Vanadyum ve %9.74 Alüminyum içeren konsantreden bu elementlerin ayırma işlemleri yapıldı. Örnek, flotasyona başlamadan sülfürlenmiş olduğundan daha önce belirlenmiş optimum sıcaklıkta, kavurma deneyi yapılarak Nikel'in sülfat bileşiğine dönüştürülüp su ile çözelti ortamına alınmasına çalışıldı (1). Ayrıca konsantrenin işlem görmüş pirit ile karışımının aynı sıcaklıkta kavrulmaları ile Nikelin çözeltiliye alınabilme koşulları incelendi. Bunun için optimum karışım oranları belirlendi. Oldukça yüksek verimle Nikel çözeltiliye alınırken çok az miktarda Uranyum ve Molibdenin de Nikel ile birlikte çözeltili ortamına geçtiği tespit edildi. Bundan sonra Uranyumun  $(NH_4)_2CO_3$  ekstraksiyonu ile yapılan ayırma işleminde de, Uranyumun yanında az miktarda Molibdenin çözeltili ortamına geçtiği tespit edildi. Bunun üzerine, konsantrenin kavrulması ile ilgili işleme geçmeden konsantre, ilk önce  $(NH_4)_2CO_3$  ekstraksiyonuna tabi tutuldu. Bununla ilgili optimum koşullar belirlendi. Bu koşullarda Uranyum ve Alüminyumun tamamı çözeltili ortamına alındı. Çözeltiliye konsantrede bulunan diğer element iyonlarının geçmediği görülmüştür. Çözeltiliye  $NH_4Cl$  ilave edilerek  $Al(OH)_3$  oluşumu sağlanıp, çözeltiliden ayrıldığı ve Uranyumun  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  şeklinde çözeltilide kaldığı koşullar belirlendi.

Konsantreden Uranyum ve Alüminyum ayrıldıktan sonra geriye kalan atık, Nikel için uygulanan kavurma işlemi aynı şekilde tekrarlanarak Nikel'in çözeltiliye alındığı uygun koşullar belirlendi. İşlemin bu sırayla yapılması sonucu, Nikel'in hemen hemen tamamı çözeltiliye alınırken, diğer iyonların bu çözeltiliye geçmediği görülmüştür.

Bundan sonra geriye kalan katı örnek, otoklavda değişik miktarlarda 15 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile reaksiyona sokularak Molibden, Mo<sub>x</sub>O<sub>y</sub><sup>n-</sup>; Demir Fe<sup>3+</sup> ve Titan da TiO<sup>2+</sup> iyonu şeklinde çözeltilmeye alınırken geriye çok saf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O bileşiğinin kaldığı tespit edildi.

Bu çözeltiliden Molibden Alamine 336 ile ekstrakte edilerek Demir ve Titandan uzaklaştırılmıştır. Molibden, organik fazdan H<sub>2</sub>S gazı geçirilerek MoS<sub>3</sub> halinde ayrılmıştır. Bu işlemde geçirilen organik faz, bundan sonra yapılan ekstraksiyon işlemlerinde kullanıldığında, yeni hazırlanmış organik fazın verimine nasıl bir etki yaptığı incelenmiştir.

### 3.2.a. Cihazlar

Kavurma işleminde Heraeus marka kül fırını kullanıldı. Tartımlar; Gec Awerey marka terazide alınmıştır. Tüm element analizleri, Jobin Yvon JY 24 model ICP-AES ile yapılmıştır. Sadece nikel ve demir analizlerinin bir kısmı, Unicam 929 model AAS ile yapılmıştır. pH ölçümleri Nel 890 model pH metre ile yapılmıştır. Kullanılan diğer malzemelerin özellikleri ise aşağıda verilmiştir.

#### Termostatlı Isıtıcı

Marka	: Grant W 14
Model	: Thermo-boy
Sıcaklık Aralığı	: 0°C-100°C
Hassasiyet	: ±0,1°C
Güç	: 1,1 kW

#### Mekanik Karıştırıcı

Marka	: Jankel Kunkel KG
Model	: RW12
Çalışma Aralığı	: 0-1600 rpm

#### Çalkalayıcı

Marka	: Nüve
Model	: ST400

Flotasyon deneylerinde, flotasyon makinası D12 cihazı ve onun 1 litrelik hücreleri kullanıldı. Deneyler esnasında musluk suyu kullanıldı.

ICP-AES Analizlerinde elementlerin dalga boyları (interfer etkinin olmadığı dalga boyları hasasiyetle seçilmiştir) aşağıda verilmiştir (nm olarak).

Mo : 201.511

Al : 226.922

V : 311.071

Ti : 334.904

U : 393.203

Fe : 259.837

Ni : 217.467

Flotasyon numunelerinin tüm ısı işlemlerinde, Nüve marka etüv kullanıldı.

### 3.2.b.Kimyasallar

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : (%98) Merck + Teknik

HNO<sub>3</sub> : (%69) Merck

HCl : (%37) Merck

Alamine 336 : MTA'dan temin edildi

1-Nonanol : Fluka

Kerosene : Fluka

NH<sub>4</sub>Cl : Merck

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> CO<sub>3</sub> : Merck

Aeroflat 65 : Ergani Bakır İşletmesinden temin edildi.

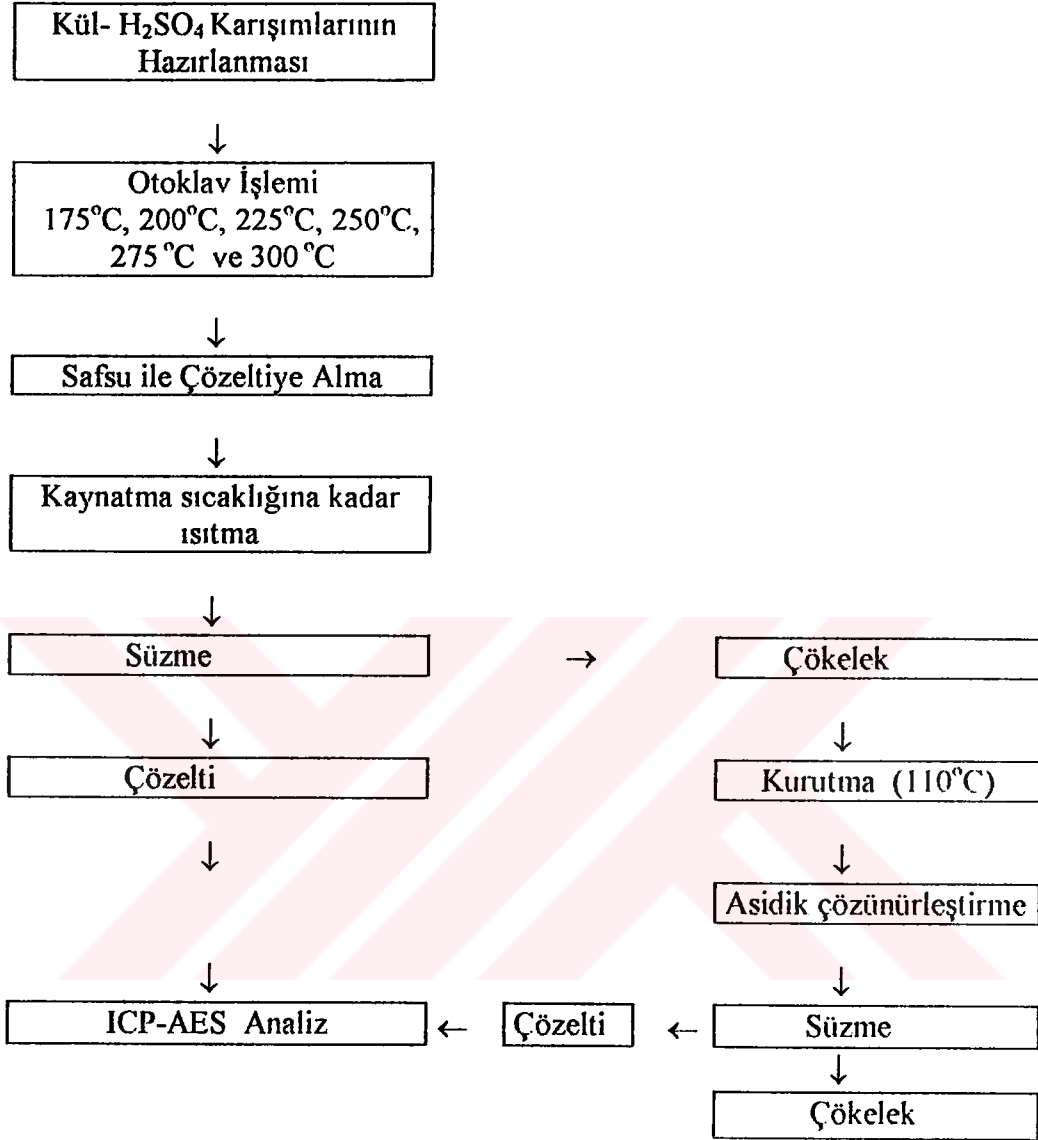
Amil Ksantat: Ergani Bakır İşletmesinden temin edildi.

## 4.BULGULAR

### 4.1.Katı-Sıvı Ekstraksiyonu ile Asfaltit Külünden Molibden, Vanadyum, Nikel ve Titan'ın Çözelti Ortamına Alınması:

Çalışmamızın ilk bölümünü oluşturan bu kısımda; 100gr asfaltit külü, farklı konsantrasyonlarda  $H_2SO_4$  ile karıştırılarak farklı sıcaklıklarda otoklav koşullarında reaksiyona sokulmuştur. Otoklavdaki işlemler 175°C, 200 °C, 225 °C, 250 °C, 275 °C ve 300°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerde katı/sıvı oranı 100 g kül için 100 mL, 90 mL, 80 mL farklı konsantrasyonlarda  $H_2SO_4$  ile elde edilen karışımlar üzerinde çalışmalar sürdürülmüştür. Otoklav sonrası elde edilen ürünler, 20 ml saf su ilavesi ile kaynama sıcaklığına kadar ısıtılmış soğutulmuş ve çözeltiye alma işlemi tamamlanmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan  $H_2SO_4$  konsantrasyonları 13, 14 ve 15 M olarak seçilmiş ve reaksiyon süresi de 100 dakika olarak belirlenmiştir. Bu çözeltilerde Molibden, Vanadyum, Nikel ve Titan analizleri yapılarak optimum koşulların belirlenmesine çalışılmıştır. Deneysel çalışmaların tümü Pyrex türü cam beherlerde yapılmış, kül -  $H_2SO_4$  karışımları otoklava yerleştirilmeden önce cam bagetlerle karıştırılmış, karıştırma sonrası cam bagetler beherde tutularak üzeri saat camı ile kapatılmış ve otoklava yerleştirilerek otoklavın deneye hazır hale getirilmesi için kapağı, gaz kaçaklarının olmayacağı biçimde sıkıca kapatılmıştır. Otoklav işlemi sonucunda elde edilen ürünler su ile çözeltiye alınmış, çözelti süzülerek ayrılmış ve çökelek yıkama suyu ile yıkanmış, bu şekilde çözeltiler birleştirilerek 500 mL'ye tamamlanmıştır. Analizler, elde edilen 500 mL'lik çözeltiler üzerinden yapılmıştır. Ayrıca bu çözeltilerin her ayrı deney için pH'ları ölçülmüştür. Kül-  $H_2SO_4$  karışımının otoklav ortamında yapılan işlemin akım şeması Şekil 1'de verilmiştir.

**Şekil 1. Kül- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Karışımının Otoklav Ortamında Yapılan İşlemin Genel Akım Şeması.**



Çözeltiye alınan Molibden, Vanadyum, Nikel ve Titan analizleri Jobin Yvon JY 24 model ICP-AES spektrometresi ile yapılmıştır. Çözeltiye alınan bu elementlerin % Kazanım Değerlerini belirlemede işlem sonunda geriye kalan katı örneğin çözünürleştirme işlemi sonucu analizi yapılarak belirlenmiştir. Deneyler farklı örnekler üzerinde en az iki kez tekrarlanarak analiz değerlerinin kontrolleri yapılmıştır.

100 g Kül için değişik konsantrasyon ve miktarlarda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile farklı sıcaklıklarda 100 dakikalık sürelerle otoklav ortamında meydana gelen reaksiyonlar sonucunda çözelti ortamına alınan Molibden, Vanadyum, Nikel ve Titan değerleri Tablo 7'de verilmiştir.

**Tablo 7. Kül- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Karışımının Otoklav Ortamında Yapılan İşlem Sonucu Çözelti Ortamına Alınan İyonların Miktarları (Kül:100g).**

Element	Sıcaklık (°C)	Konsantrasyon (M)	Asit hacmi (mL)	Çözeltiye geçen (%)	Artıkta kalan (%)
Mo	175	13	80	95.4	4.6
	200			94.1	5.9
	225			93.8	6.2
	250			91.6	8.4
	275			90.2	9.8
	300			88.7	11.3
Mo	175	13	90	96.9	3.1
	200			98.3	1.7
	225			92.9	7.1
	250			92.1	7.9
	275			91.7	8.3
	300			91.2	8.8
Mo	175	13	100	97.6	2.4
	200			97.9	2.1
	225			98.2	1.8
	250			96.4	3.6
	275			94.0	6.0
	300			93.8	6.2
Mo	155	14	80	97.4	2.6
	175			95.9	4.1
	200			94.6	5.4
	225			94.1	5.9
	250			93.5	6.5
	275			92.8	7.2
Mo	300	92.2	7.8		
	155	14	90	98.9	1.1
	175			98.7	1.3
	200			97.1	2.9
	225			94.9	5.1
	250			94.2	5.8
275	93.8			6.2	
Mo	300	93.4	6.6		
	155	14	100	99.1	0.9
	175			98.9	1.1
	200			98.6	1.4
	225			98.3	1.7
	250			97.9	2.1
275	97.7			2.3	
Mo	300	97.2	2.8		
	175	15	80	98.4	1.6
	200			97.6	2.4
	225			97.9	2.1
	250			97.6	2.4
	275			97.0	3.0
300	96.9			3.1	
Mo	175	15	90	97.9	2.1
	200			98.6	1.4
	225			99.5	0.5
	250			98.9	1.1
	275			98.2	1.8
	300			98.8	1.2
Mo	175	15	100	99.0	1.0
	200			98.6	1.4
	225			97.5	2.5
	250			97.1	2.9
	275			96.8	3.2
	300			96.3	3.7



Element	Sıcaklık (°C)	Konsantrasyon (M)	Asit hacmi (mL)	Çözültüye geçen (%)	Artıkta kalan (%)
V	175	13	80	89.2	10.8
	200			88.3	11.7
	225			87.9	12.1
	250			87.5	12.5
	275			86.2	13.8
	300			84.9	15.1
V	175	13	90	97.2	2.8
	200			96.6	3.4
	225			91.5	8.5
	250			91.0	9.0
	275			89.1	10.9
	300			86.8	13.2
V	175	13	100	97.8	2.2
	200			98.1	1.9
	225			98.7	1.3
	250			96.6	3.4
	275			95.2	4.8
	300			93.9	6.1
V	155	14	80	90.0	10.0
	175			91.2	8.8
	200			96.3	3.7
	225			96.5	3.5
	250			95.7	4.3
	275			95.1	4.9
V	155	14	90	90.4	9.6
	175			91.9	8.1
	200			97.9	2.1
	225			96.6	3.4
	250			96.2	3.8
	275			95.9	4.1
V	155	14	100	98.8	1.2
	175			99.2	0.8
	200			99.5	0.5
	225			99.8	0.2
	250			99.7	0.3
	275			99.2	0.8
V	175	15	80	98.4	1.6
	200			99.2	0.8
	225			99.3	0.7
	250			98.7	1.3
	275			98.0	2.0
	300			97.6	2.4
V	175	15	90	99.6	0.4
	200			100.0	-
	225			100.0	-
	250			100.0	-
	275			100.0	-
	300			94.4	5.6
V	175	15	100	99.7	0.3
	200			99.9	0.1
	225			100.0	-
	250			100.0	-
	275			100.0	-
	300			97.8	2.2

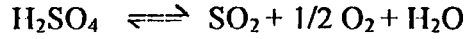
Element	Sıcaklık (°C)	Konsantrasyon (M)	Asit hacmi (mL)	Çözeltiliye geçen (%)	Artıkta kalan (%)
Ni	175	13	80	93.5	6.5
	200			93.9	6.1
	225			94.1	5.9
	250			95.7	4.3
	275			96.2	3.8
	300			94.8	5.2
Ni	175	13	90	98.1	1.9
	200			97.4	2.6
	225			93.2	6.8
	250			93.0	7.0
	275			92.6	7.4
	300			91.8	8.2
Ni	175	13	100	97.6	2.4
	200			97.2	2.8
	225			96.5	3.5
	250			95.4	4.6
	275			93.1	6.9
	300			90.7	9.3
Ni	155	14	80	95.2	4.8
	175			95.9	4.1
	200			97.3	2.7
	225			97.8	2.2
	250			96.2	3.8
	275			96.0	4.0
300	95.3	4.7			
Ni	155	14	90	94.9	5.1
	175			95.5	4.5
	200			98.1	1.9
	225			97.3	2.7
	250			97.0	3.0
	275			96.5	3.5
300	96.1	3.9			
Ni	155	14	100	99.0	1.0
	175			97.9	2.1
	200			97.2	2.8
	225			96.8	3.2
	250			96.0	4.0
	275			95.3	4.7
300	94.2	5.8			
Ni	175	15	80	97.4	2.6
	200			97.0	3.0
	225			98.2	1.8
	250			98.5	1.5
	275			97.1	2.9
	300			96.3	3.7
Ni	175	15	90	98.5	1.5
	200			98.9	1.1
	225			100.0	-
	250			100.0	-
	275			99.0	1.0
	300			97.5	2.5
Ni	175	15	100	98.3	1.7
	200			98.1	1.9
	225			98.0	2.0
	250			97.8	2.2
	275			97.2	2.8
	300			96.1	3.9

Element	Sıcaklık (°C)	Konsantrasyon (M)	Asit hacmi (mL)	Çözültüye geçen (%)	Artıkta kalan (%)
Ti	175	13	80	85.1	14.9
	200			85.5	14.5
	225			87.2	12.8
	250			86.3	13.7
	275			85.5	14.5
	300			84.0	16.0
Ti	175	13	90	94.1	5.9
	200			92.9	7.1
	225			85.8	14.2
	250			84.4	15.6
	275			82.7	17.3
	300			79.9	20.1
Ti	175	13	100	95.9	4.1
	200			96.3	3.7
	225			96.9	3.1
	250			95.7	4.3
	275			95.1	4.9
	300			93.2	6.0
Ti	155	14	80	87.1	12.9
	175			89.2	10.8
	200			94.4	5.6
	225			94.8	5.2
	250			94.0	6.0
	275			92.7	7.3
300	90.1	9.9			
Ti	155	14	90	88.6	11.4
	175			89.9	10.1
	200			96.7	3.3
	225			95.6	4.4
	250			95.1	4.9
	275			94.6	5.4
300	92.2	7.8			
Ti	155	14	100	97.6	2.4
	175			98.9	1.1
	200			99.3	0.7
	225			99.5	0.5
	250			98.8	1.2
	275			97.9	2.1
300	97.1	2.9			
Ti	175	15	80	99.1	0.9
	200			99.5	0.5
	225			99.8	0.2
	250			99.2	0.8
	275			98.7	1.3
	300			95.1	4.9
Ti	175	15	90	99.8	0.2
	200			100.0	-
	225			100.0	-
	250			100.0	-
	275			99.1	0.9
	300			94.5	5.5
Ti	175	15	100	100.0	-
	200			100.0	-
	225			100.0	-
	250			99.7	0.3
	275			98.5	1.5
	300			97.2	2.8

Tablo 7 incelendiği zaman, otoklav ortamında yapılan çalışmalarda 100g Kül/90 mL 15M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> karışımı, 225<sup>o</sup>C sıcaklık ve 100 dakikalık reaksiyon süresi optimum koşul olarak tespit edilmiştir. Bu koşullarda çözelti ortamına geçen Molibden %99.50; Vanadyum %100.00; Nikel %100.00 ve Titan %100.00 olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda örnekte bulunan Uranyum'un tümünün çözeltiliye geçtiği saptanmıştır.

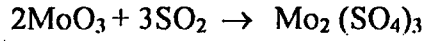
Otoklav ortamında meydana gelen reaksiyonların aşağıda yazıldığı gibi gerçekleştiği düşünülmektedir:

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bozunması

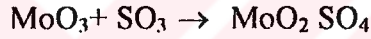


Molibden için;

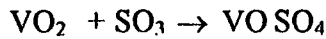
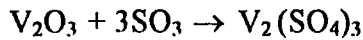
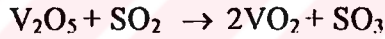
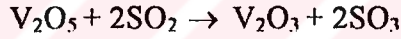
Büyük oranda



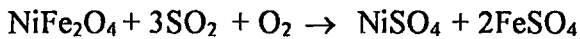
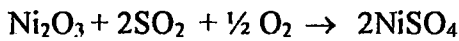
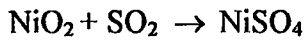
Küçük oranda da



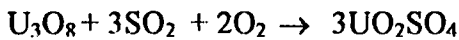
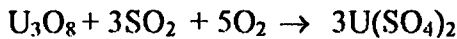
Vanadyum için;



Nikel için;



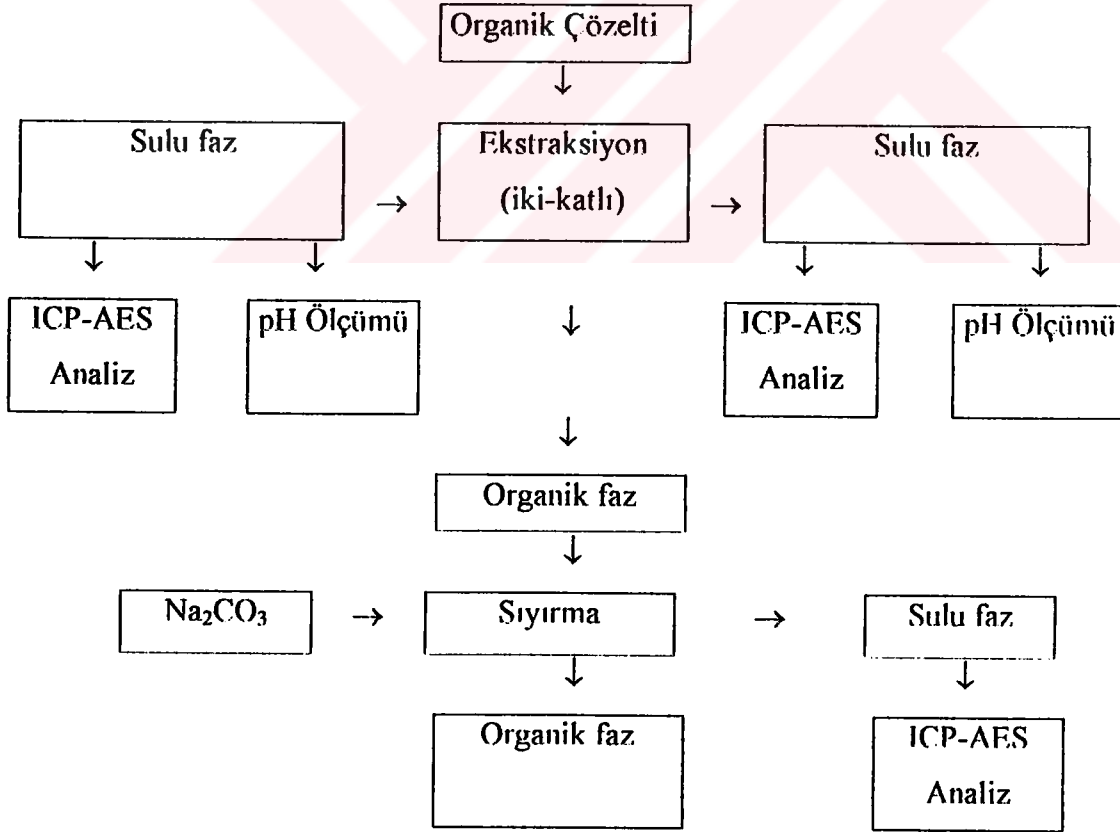
Uranyum için;



#### 4.2.Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu ile Çözeltilerden Molibden, Vanadyum, Nikel, Uranyum, Titan Ayrılması

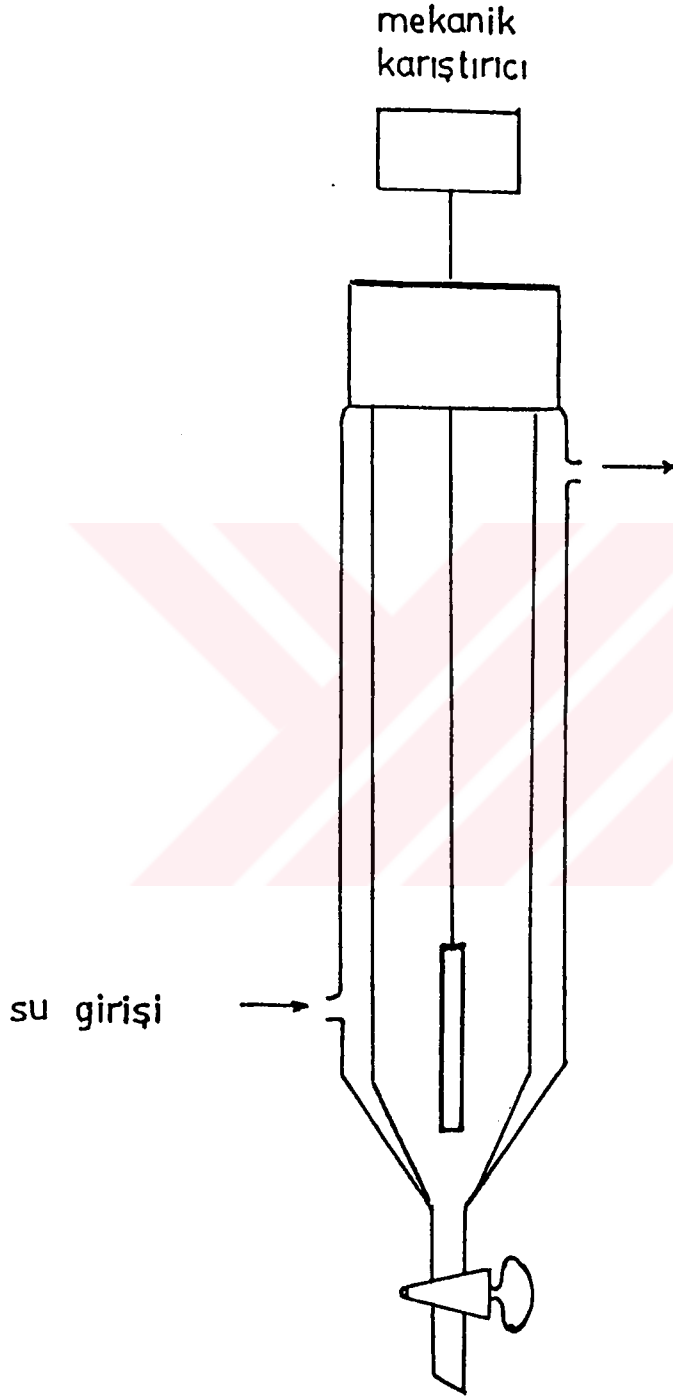
Çalışmanın ikinci bölümünü; optimum koşullarda çözelti ortamına alınan Molibden, Vanadyum, Nikel, Uranyum, Titan ve külde bulunup ta bu çözeltiye geçmiş olan Alüminyum ve Demir'in sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile birbirinden ayrılmasını kapsayan çalışmalar oluşturmaktadır. Bunun için ekstraktan olarak seçilen Alamine 336 ile bir seri ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır. Ekstraksiyon deneylerinin tümü iki katlı ekstraksiyon şeklinde yapılmış, Alamine 336 Organik çözücü olarak Kerosen'de çözülmüş, üçüncü faz oluşumunu engellemek için de n-nonanol'dan yararlanılmıştır. Sıyırma çözeltisi olarak da  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanılmıştır. Yapılan bu deneysel çalışmalar, bu konu ile ilgili daha önce tespit edilmiş koşullar göz önüne alınarak sürdürülmüştür (30). İşlemin genel akım şeması Şekil 2'de verilmiştir.

Şekil 2: Ekstraksiyon İşleminin Genel Akım Şeması.



Ekstraksiyon alışmaları 100 mL hacminde ceketli bir cam ekstraktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Deneylerin yapıldığı sistem şekil 3'te verilmiştir.

şekil 3: Ekstraksiyon ve Sıyırma İşlemlerinin Yapıldığı Ekstraktör.



şekil 3: Ekstraksiyon ve Sıyırma İşlemlerinin Yapıldığı Ekstraktör

Bütün deneylerde sıcaklık, süre ve karıştırma hızı sabit tutularak ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Ekstraksiyon işleminde kullanılan organik reaktifler aşağıda verildiği gibi hazırlanmış ve kullanılmıştır.

#### **Ekstraksiyonda Kullanılan Organik Reaktifler:**

Ekstraktan olarak Alamine 336 (Tri-n-Octylamine), çözücü olarak Kerosene ve 3.faz oluşumunu engellemek için de n-nonanol kullanılmış olup, bu karışımda hacimce: % 10 Alamine 336, % 80 Kerosene, % 10 n-Nonanol'dan oluşan karışım kullanılmıştır.

Sıyırma Çözeltisi olarak 75g/L konsantrasyonunda hazırlanmış olan Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılmıştır.

#### **Ekstraksiyon Koşulları**

- Organik çözelti : 15mL
- Sulu çözelti : 15mL
- Organik çözelti / sulu çözelti : 1
- Ekstraksiyon sıcaklığı : 25°C
- Ekstraksiyon süresi : 5 dak.
- Karıştırma hızı : 1500 rpm

#### **Sıyırma Koşulları:**

- Organik çözelti : 15mL
- Sıyırma çözeltisi : 15mL
- Organik çözelti/sıyırma çözelti : 1
- Ekstraksiyon süresi : 5 dak.
- Ekstraksiyon sıcaklığı : 25°C
- Karıştırma hızı : 1500 rpm

Ekstraksiyon ve sıyırma işlemlerinde, sabit sıcaklık termostatlı ısıtıcı ile, karıştırma işlemleri de mekanik karıştırıcı kullanılarak yapılmıştır. Deneyler sonunda elde edilen sulu çözeltilerdeki Molibden, Vanadyum, Uranyum, Nikel, Titan, Demir ve Alüminyum analizleri Jobin-Yvon JY 24 model ICP-AES spektrometresi ile yapılmıştır. Ekstraksiyon yüzdeleri; bu sulu çözeltideki elementlerin ekstraksiyon öncesi ve sonrasında, miktarlarının karşılaştırılması ile yapılmış ve elde edilen değerler Tablo 8,

Tablo 9, Tablo 10, Tablo 11, Tablo 12, Tablo 13, Tablo 14, Tablo 15, Tablo 16 ve Tablo 17'de verilmiştir.

**Tablo 8:** 25<sup>o</sup>C'de %10'luk Alamine 336 ile yapılan iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları

Element	Başlangıç konsantrasyonu (ppm)	1.Ekstraksiyon	2.Ekstraksiyon	1.Sıyırma	2.Sıyırma
		Organik faza geçen (%)	Organik faza geçen (%)	Sulu faza geçen (%)	Sulu faza geçen (%)
Mo	64.94	1.35	4.11	-	-
V	83.80	4.42	6.25	96.6	96.0
U	8.29	4.82	10.13	-	94.6

**Tablo 9:** 40<sup>o</sup>C'de %10'luk Alamine 336 ile yapılan iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları

Element	Başlangıç konsantrasyonu (ppm)	1.Ekstraksiyon	2.Ekstraksiyon	1.Sıyırma	2.Sıyırma
		Organik faza geçen (%)	Organik faza geçen (%)	Sulu faza geçen (%)	Sulu faza geçen (%)
Mo	64.94	1.60	9.19	-	98.82
V	83.80	5.19	6.80	98.1	96.80
U	8.29	13.8	14.95	97.3	95.99

**Tablo 10:** 50<sup>o</sup>C'de %10'luk Alamine 336 ile yapılan iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları

Element	Başlangıç konsantrasyonu (ppm)	1.Ekstraksiyon	2.Ekstraksiyon	1.Sıyırma	2.Sıyırma
		Organik faza geçen (%)	Organik faza geçen (%)	Sulu faza geçen (%)	Sulu faza geçen (%)
Mo	64.94	22.36	26.84	99.8	98.6
V	83.80	26.24	28.17	90.4	95.76
U	8.29	26.05	25.0	99.0	95.6

**Tablo 11:** 60<sup>o</sup>C'de %10'luk Alamine 336 ile yapılan iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları

Element	Başlangıç konsantrasyonu (ppm)	1.Ekstraksiyon	2.Ekstraksiyon	1.Sıyırma	2.Sıyırma
		Organik faza geçen (%)	Organik faza geçen (%)	Sulu faza geçen (%)	Sulu faza geçen (%)
Mo	64.94	4.08	6.93	97.70	91.56
V	83.80	4.86	5.94	94.90	98.60
U	8.29	14.20	14.1	92.30	96.56

**Tablo 12:** 70<sup>o</sup>C'de %10'luk Alamine 336 ile yapılan iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları

Element	Başlangıç konsantrasyonu (ppm)	1.Ekstraksiyon	2.Ekstraksiyon	1.Sıyırma	2.Sıyırma
		Organik faza geçen (%)	Organik faza geçen (%)	Sulu faza geçen (%)	Sulu faza geçen (%)
Mo	64.94	1.60	1.26	-	-
V	83.80	-	1.96	-	96.3
U	8.29	8.80	-	98.2	-



**Tablo 13: 50°C'de sulu çözeltilerden (pH=1,17) ve farklı sürelerde hava geçirilerek Alamine 336 ile yapılan iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları**

Element	Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)	10 dk.hava		20 dk.hava		30 dk.hava		40 dk.hava		50 dk.hava		60 dk.hava	
		Sulu fazda kalan (%)		Sulu fazda kalan (%)		Sulu fazda kalan (%)		Sulu fazda kalan (%)		Sulu fazda kalan (%)		Sulu fazda kalan (%)	
		1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext
Mo	64.94	76.36	75.44	73.85	70.42	71.11	82.13	70.16	74.33	70.95	74.12	67.70	68.13
V	83.80	56.83	53.48	56.98	64.13	56.02	69.71	55.29	68.79	54.54	58.61	52.62	52.90
U	8.29	73.21	70.49	71.13	68.27	71.28	80.49	70.54	81.02	71.81	79.11	71.52	72.61

Element	10 dk.hava		20 dk.hava		30 dk.hava		40 dk.hava		50 dk.hava		60 dk.hava	
	Sıyırma (%)		Sıyırma (%)		Sıyırma (%)		Sıyırma (%)		Sıyırma (%)		Sıyırma (%)	
	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy
Mo	98.10	99.95	91.40	98.30	94.10	98.50	95.70	97.91	94.69	97.80	97.20	99.80
V	67.50	77.70	74.30	84.21	79.10	90.60	78.86	81.10	86.20	92.60	86.58	92.76
U	97.40	97.31	99.03	94.50	99.10	98.90	97.01	97.90	98.10	96.70	99.80	99.10

**Tablo 14: 50°C'de 0,38 M KMnO<sub>4</sub> ve 50°C'de 1 mL %30'luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile ayrı ayrı sulu çözeltilerin iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları**

Elements	Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)	KMnO <sub>4</sub> ile ekstraksiyon				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile ekstraksiyon			
		Sulu çözeltilerde Kalan (%)		Sıyırma (%)		Sulu çözeltilerde Kalan (%)		Sıyırma (%)	
		1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext
Mo	66.73	68.26	62.45	89.10	97.40	71.74	70.13	99.10	97.70
V	82.21	54.54	49.81	93.71	93.90	57.52	55.61	94.10	93.90
U	8.93	70.88	63.12	99.62	97.90	72.67	69.43	98.42	98.60

**Tablo 15: 25°C'de sulu çözeltilerden (pH=1,17) ve farklı sürelerde hava geçirilerek Alamine 336 ile yapılan iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları**

Element	Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)	10 dk.hava		20 dk.hava		30 dk.hava		40 dk.hava		50 dk.hava		60 dk.hava	
		Sulu fazda kalan (%)		Sulu fazda kalan (%)		Sulu fazda kalan (%)		Sulu fazda kalan (%)		Sulu fazda kalan (%)		Sulu fazda kalan (%)	
		1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext
Mo	66.73	97.90	96.25	97.72	97.05	99.82	98.13	97.67	95.61	97.74	96.62	96.82	97.13
V	82.21	88.78	89.12	90.35	88.23	89.75	86.42	89.02	88.25	90.87	88.71	92.18	90.51
U	8.93	92.64	90.05	91.93	89.28	84.61	82.16	87.33	85.51	87.61	84.13	88.43	82.50

Element	10 dk.hava		20 dk.hava		30 dk.hava		40 dk.hava		50 dk.hava		60 dk.hava	
	Sıyırma (%)		Sıyırma (%)		Sıyırma (%)		Sıyırma (%)		Sıyırma (%)		Sıyırma (%)	
	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy
Mo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V	81.10	88.87	95.40	85.40	95.01	90.10	90.10	89.90	94.50	92.60	98.70	95.20
U	93.60	96.70	96.60	85.20	92.30	95.60	95.30	98.80	92.20	95.60	96.51	99.70

**Tablo 16: 25°C'de sulu çözeltiden (pH=1,25) ve farklı sürelerde hava geçirilerek Alamine 336 ile yapılan iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları**

Element	Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)	10 dk.hava		20 dk.hava		30 dk.hava		40 dk.hava		50 dk.hava		60 dk.hava	
		Sulu fazda kalan (%)		Sulu fazda kalan (%)		Sulu fazda kalan (%)		Sulu fazda kalan (%)		Sulu fazda kalan (%)		Sulu fazda kalan (%)	
		1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext
Mo	67.25	82.92	82.13	84.32	83.52	85.53	83.44	89.21	87.29	87.62	85.13	85.69	85.12
V	81.59	85.61	83.59	86.42	85.59	87.23	85.42	88.97	86.69	85.35	83.23	85.15	84.51
U	9.51	90.23	88.56	92.77	90.27	92.04	90.55	97.94	95.43	96.36	95.58	93.57	91.18

Element	10 dk.hava		20 dk.hava		30 dk.hava		40 dk.hava		50 dk.hava		60 dk.hava	
	Sıyırma (%)		Sıyırma (%)		Sıyırma (%)		Sıyırma (%)		Sıyırma (%)		Sıyırma (%)	
	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy	1. ext	2. ext	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy
Mo	99.50	99.60	97.80	99.50	98.90	97.30	93.80	98.71	96.60	96.20	96.40	96.10
V	76.20	85.10	93.20	93.40	90.21	92.04	86.03	90.90	93.50	92.40	82.30	84.60
U	99.01	99.10	97.90	99.30	99.01	98.80	-	98.20	-	97.50	98.70	98.60

**Tablo 17: 25°C'de sulu çözeltiden (pH=1,70) ve farklı sürelerde hava geçirilerek Alamine 336 ile yapılan iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları**

Element	Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)	10 dk.hava		20 dk.hava		30 dk.hava		40 dk.hava		50 dk.hava		60 dk.hava	
		Sulu fazda kalan (%)		Sulu fazda kalan (%)		Sulu fazda kalan (%)		Sulu fazda kalan (%)		Sulu fazda kalan (%)		Sulu fazda kalan (%)	
		1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext
Mo	66.71	74.60	72.19	76.22	74.11	79.10	76.17	79.81	77.26	72.22	70.45	78.89	77.43
V	80.82	68.66	65.47	60.29	59.61	66.20	64.72	69.93	67.49	68.96	66.13	67.12	65.17
U	8.72	55.81	55.12	64.25	62.27	67.24	63.55	73.10	71.63	76.83	75.41	72.10	70.16

Element	10 dk.hava		20 dk.hava		30 dk.hava		40 dk.hava		50 dk.hava		60 dk.hava	
	Sıyırma (%)		Sıyırma (%)		Sıyırma (%)		Sıyırma (%)		Sıyırma (%)		Sıyırma (%)	
	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy
Mo	92.20	93.20	96.60	99.30	96.30	93.90	95.30	94.20	96.10	94.60	94.50	97.30
V	84.10	76.48	74.01	67.20	90.01	90.40	74.50	83.40	86.80	79.40	87.10	86.90
U	97.70	97.80	99.10	96.70	96.10	96.40	96.50	97.40	99.02	96.70	96.50	99.01

Otoklav işlemi sonucunda elde edilen çözelti ortamına geçen Nikel, Titan, Demir ve Alüminyum gibi iyonların Alamine 336 ile organik faza alınamadıklarından dolayı, bu iyonların değerleri tablolarda gösterilmemiştir.

Yukarıdaki tablolar incelendiği zaman otoklav işlemi sonucu çözelti ortamına geçen Molibden, Vanadyum ve Uranyum'un ekstraksiyon verimlerinin oldukça düşük seviyede kaldıkları görülmektedir. Bu da bu element iyonlarının otoklav ortamında indirgenerek organik faza geçmeyen yükseltgenme basamaklarında çözelti ortamına alındığını kanıtlamaktadır. Çok az miktarda ekstraksiyon işleminde bu iyonların organik faza geçişi ile ilgili olarak otoklav işlemi sonucunda çözelti ortamına bu iyonların organik faza geçebilecek yükseltgenme basamağında olduklarını göstermektedir.

Otoklav işleminden sonra elde edilen çözülden değişik sürelerle hava geçirilmesi sonucunda, ekstraksiyon veriminin belirgin bir şekilde arttığı Tablo 14'te görülmektedir. Bunun için pH'sı 1,17'ye getirilmiş olan çözülden 10 dakika süre ile hava geçirilmesinin yeterli olduğu görülmektedir. Bu koşullarda elde edilen 1.ekstraksiyon verimlerinin Molibden için %98.00; Vanadyum için %89.00; Uranyum için %93.00 düzeylerinde olduğu belirlenmiştir.

Yükseltgeme işleminin  $KMnO_4$  ve  $MnO_2$  ile yapılması durumlarında düşük ekstraksiyon verimlerinin elde edildiği saptanmıştır. Bunun için ekstraksiyonun çözülden hava geçirilerek yapılması hem işlemin kolaylığı hem de ekstraksiyon veriminin yüksek oluşu bakımından uygun görülmüştür.

**Tablo 18:** Hava ortamında  $KMnO_4$  ile etkileştirilen çözeltinin iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları

Element	Sulu		fazda		kalan (%)			
	15 mL çözelti +2 mL $KMnO_4$		15mL çözelti +5 mL $KMnO_4$ +10 dak. hava		15 mL çözelti +5 mL $KMnO_4$ +20 dak.hava		15 mL çözelti +5 mL $KMnO_4$ +30 dak. hava	
	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext
Mo	3.80	3.25	5.67	5.21	5.47	5.32	7.43	7.02
V	47.40	46.30	52.40	50.13	50.91	49.57	50.90	49.97
U	35.01	34.20	63.00	60.49	41.20	40.28	35.83	33.21

Element	Sıyırma (%)							
	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy
Mo	99.90	98.60	99.70	97.70	99.80	98.40	99.70	96.90
V	78.30	84.00	80.40	82.03	91.10	90.30	91.20	90.10
U	92.30	93.80	91.20	97.90	99.80	98.10	98.80	96.60

**Tablo 19:** Hava ortamında MnO<sub>2</sub> ile etkileştirilen çözeltinin iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları

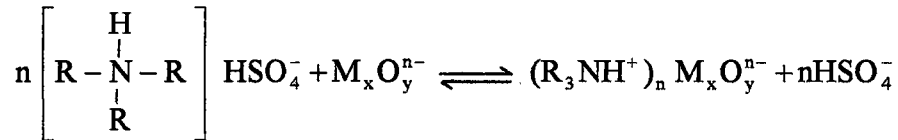
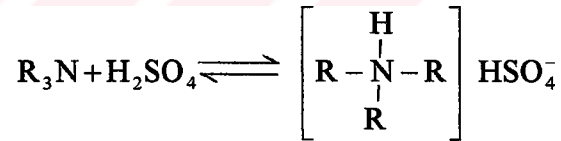
Element	Sulu		fazda		kalan (%)			
	15 mL çözelti +katı MnO <sub>2</sub>		15mL çözelti + katı MnO <sub>2</sub> +10 dak. hava		15 mL çözelti + katı MnO <sub>2</sub> +20 dak. hava		15 mL çözelti + katı MnO <sub>2</sub> +30 dak. hava	
	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext	1. ext	2. ext
Mo	6.20	5.93	3.52	3.05	6.45	6.02	6.48	5.92
V	67.80	66.23	55.28	53.20	64.20	62.29	66.50	65.21
U	69.80	67.12	65.95	64.82	60.70	59.03	59.6	57.16

Element	Sıyırma (%)							
	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy	1. sıy	2. sıy
Mo	98.20	99.10	99.20	99.40	99.90	99.10	99.20	98.90
V	94.40	86.30	95.00	94.30	92.16	91.50	93.70	94.10
U	90.01	92.70	90.10	90.80	92.60	93.80	94.50	97.30

Sıvı-sıvı (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında tersiyer aminlerle yapılan) ekstraksiyon işleminde meydana gelen reaksiyonların aşağıda yazıldığı gibi gerçekleştiği düşünülmektedir.

$MxO_y^{n-}$  (aq) : Sulu çözeltideki metal iyonu

R : C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> : Alamine 336 : Tri-n- oktilamin



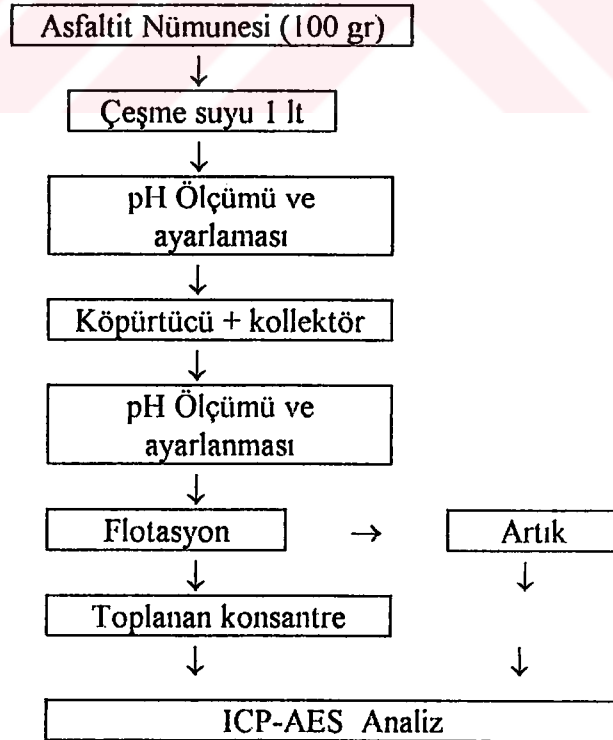
Çalışmanın bu kısmında, Molibden, Nikel, Vanadyum ve Uranyum'un kazanılmasının zor, zaman alıcı ve kısmen pahallı olarak başarıldığı tespit edilmiştir. Bu sebeple bir alternatif yöntem düşünülmüştür. Bu amaçla, hidrometalurjik işlemlerden

önce örneğin flotasyon yöntemi ile zenginleştirilmesi yoluna gidilmiştir. Flotasyon yolu ile bu elementlerin zenginleştirilmesi 1970’li yıllardan beri birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Ancak, orijinal numunenin direkt flotasyonu ile zenginleştirilemediği tespit edilmiştir. Ayrıca, külde büyük miktarda  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{Al(OH)}_3$  bileşikleri bulunmaktadır. Bu bileşikler, hidrometalurjik işlemlerde büyük miktarda asit tüketimine neden olmaktadır. Bu asit tüketiminin, azaltılmasında yapılacak iş, külde bulunan asit tüketimine neden olan bileşenlerin uzaklaştırılması ile sağlanır. Bunun için en uygun yol flotasyondur. Bundan sonraki çalışmalar flotasyonla sürdürülmüştür.

#### 4.3. Molibden, Vanadyum, Uranyum, Nikel, Demir ve Titan’ın Kollektif Flotasyon ile Külden Uzaklaştırılması

Flotasyon ile yapılan deneylerde ilk önce bilinen klasik yoldan gidilerek orijinal kül için uygun koşullar sağlanarak flotasyon yapılmıştır. Bununla ilgili akım şeması aşağıda verildiği gibi gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4: Flotasyon deneylerinin genel akım şeması



Flotasyon sonucu konsantre fazda toplanan Molibden, Vanadyum, Uranyum, Nikel ve Titan için elde edilen değerler Tablo 20’de verilmiştir.

#### Flotasyon Koşulları

Köpürtücü : Aeroflat 65 (0,2 mL; %1’lik)  
Kollektör : Potansyum iso butil ksantat (0,2 gr)  
pH ayarlayıcı : 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Karıştırma hızı : 900 devir dakika<sup>-1</sup>  
Flotasyon cihazı : D12  
Flotasyon süresi : 10+30 dk. (ilk deneylerde) ve 40 dakika  
Örnek : -100 mesh boyutunda Silopi asfaltit külü  
Katı sıvı oranı : 100 g kül / 1L çeşme suyu

**Tablo 20: Orijinal Külün Flotasyonu ile Elde Edilen Değerler**

SÜRE (Dakika)	ELEMENT (%)						
	Mo	V	U	Ti	Al	Ni	Fe
K 10	1,15	1,58	1,20	0,87	0,10	1,60	1,12
K 30	1,70	0,90	1,01	0,90	1,60	0,60	0,98
Artık	97,00	98,70	97,50	98,00	98,00	97,50	98,10

**K 10** : 10 dakikalık flotasyon sonucu elde edilen konsantre

**K 30** : 30 dakikalık flotasyon sonucu elde edilen konsantre

Tablodan da görüldüğü gibi, klasik flotasyon yöntemi ile herhangi bir elementin konsantre fazda toplanmadığı anlaşılmaktadır. Bu flotasyonda 10 dakikalık işlem sonucu 9.1230 g; 30 dakikalık işlem sonucu 21.9841g konsantre elde edilmiş ve tüm işlem sonunda 68.9900 g atık geriye kalmıştır.

Bütün flotasyon deneylerinde elde edilen konsantre ve atıklar işlem sonunda süzülüp 120°C’de kurutularak sabit tartıma getirilmiş, bu örneklerden analiz için madde alınıp çözünürleştirilmiş, elde edilen çözeltilerdeki Molibden, Vanadyum, Uranyum, Nikel, Titan, Demir ve Alüminyum tayinleri ICP-AES spektrometresi ile yapılarak, sonuçlar elde edilmiştir. Bu işlemler için yapılan değerlendirmelerin birinde konsantre ve

atıktaki bu elementlerin % değerleri, birinde de flotasyon verimi ile ilgili hesaplamalar yapılmıştır.

Flotasyon verimi için; konsantre fazdaki toplam yüzen madde miktarının/başlangıçta flotasyonda kullanılan madde içindeki toplam element miktarına oranından hesaplanmıştır. Bütün flotasyon deneylerindeki hesaplamalar bu şekilde yapılmıştır.

Orijinal külün klasik flotasyon yöntemi ile zenginleştirilemediği tespit edildikten sonra, flotasyon ile zenginleştirme işleminin yapılabilmesi için farklı bir uygulama yapmanın zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Bununla ilgili olarak belli bir boyuta getirilmiş kül örnekleri flotasyona başlamadan önce uygun bir yüzey hazırlama işleminden geçirilmesi gerektiği düşünülmüştür. Bu amaçla örnekler değişik miktarlarda H<sub>2</sub>S ve su buharı içeren bir otoklav içinde, 100°C sıcaklıkta 1 saat süre ile reaksiyona sokulmuştur. İşlemin sonunda elde edilen örnekler orijinal kül için uygulanan koşullarda flotasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu amaçla, -100 mesh boyutuna getirilmiş 500 g orijinal kül örnekleri ayrı ayrı 1.deney için 1,36g H<sub>2</sub>S + 12,50g H<sub>2</sub>O, 2.deney için 2,05g H<sub>2</sub>S + 15,00g H<sub>2</sub>O, 3.deney için 2,18g H<sub>2</sub>S + 16,00g H<sub>2</sub>O, 4.deney için 2,46g H<sub>2</sub>S + 18,00g H<sub>2</sub>O, 5.deney için 2,73g H<sub>2</sub>S + 20,00g H<sub>2</sub>O, 6.deney için 1,64g H<sub>2</sub>S + 12,50g H<sub>2</sub>O, 7.deney için 1,37g H<sub>2</sub>S + 10,00g H<sub>2</sub>O, 8.deney için 1,09g H<sub>2</sub>S + 5,00g H<sub>2</sub>O ortamında reaksiyona sokulmuştur. İşlem sonucunda elde edilen bu örneklerin flotasyonu sonunda konsantre fazda ve atıktaki kalan Molibden, Vanadyum, Uranyum, Nikel, Titan, Alüminyum ve Demir için elde edilmiş flotasyon verimleri Tablo 21’de verilmiştir.

**Tablo 21: Sülfürlenmiş Asfaltit Külünün Flotasyonu Sonucu Elde Edilen Değerler**

Numune	1. örnek			2. örnek			3. örnek			4. örnek		
	10 dk. Kons.(%)	30 dk. Kons.(%)	Artık (%)	10 dk. Kons.(%)	30 dk. Kons.(%)	Artık (%)	10 dk. Kons.(%)	30 dk. Kons.(%)	Artık (%)	10 dk. Kons.(%)	30 dk. Kons.(%)	Artık (%)
Mo	20,10	52,70	27,50	22,30	59,00	18,90	25,10	62,70	12,80	24,70	66,00	9,10
V	19,20	45,10	35,80	17,90	40,10	41,80	21,70	39,50	38,50	28,20	37,90	33,90
U	21,10	52,00	27,00	24,00	55,20	20,90	29,00	40,10	30,00	31,20	50,20	18,90
Ti	17,10	19,30	63,10	19,20	18,90	61,00	13,50	29,50	57,10	15,10	30,00	55,20
Al	16,73	30,80	72,46	1,78	18,10	80,00	7,40	19,55	88,30	3,91	21,40	82,85
Ni	55,66	30,20	15,10	38,10	38,50	23,40	37,40	35,00	27,50	57,00	31,10	11,90
Fe	50,30	31,50	18,30	34,85	40,10	25,10	34,70	36,50	28,90	54,20	32,30	13,50

Numune	5. örnek			6. örnek			7. örnek			8. örnek		
	10 dk. Kons.(%)	30 dk. Kons.(%)	Artık (%)	10 dk. Kons.(%)	30 dk. Kons.(%)	Artık (%)	10 dk. Kons.(%)	30 dk. Kons.(%)	Artık (%)	10 dk. Kons.(%)	30 dk. Kons.(%)	Artık (%)
Mo	29,80	55,20	14,80	15,20	50,70	34,00	11,80	40,00	41,80	9,70	48,00	41,00
V	27,50	41,10	30,90	25,20	38,30	36,50	22,60	33,70	44,00	20,10	30,20	49,50
U	32,80	53,90	13,00	29,80	33,80	35,90	21,20	30,10	48,90	17,30	25,90	57,00
Ti	14,50	27,00	58,10	13,00	19,10	67,20	15,50	24,90	60,20	17,10	19,20	62,80
Al	2,40	12,95	84,60	3,50	3,60	92,90	1,70	3,80	94,50	0,70	3,60	95,78
Ni	57,25	29,70	12,75	58,30	24,20	17,30	38,80	29,30	31,80	40,20	25,10	34,66
Fe	54,99	31,20	13,82	54,50	26,40	19,20	34,90	31,20	34,00	40,00	27,20	35,90

**Tablo 21.a.** Flotasyondan Önce Sülfürlenmiş Kül Üzerine Su, Asit ve Kollektör ilavesi ile Elde Edilen Pülpün pH Değerleri

	1.Örnek	2.Örnek	3.Örnek	4.Örnek
Örnek+Çeşmesuyu (A)	11,10	11,05	11,00	10,91
A+1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (B)	6,09	6,10	6,07	6,07
B+Ksantant +Aeroflat (C)	6,90	7,00	6,92	6,85
C+1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,50	6,50	6,50	6,50
	5.Örnek	6.Örnek	7.Örnek	8.Örnek
Örnek+Çeşmesuyu (A)	10,82	11,15	11,84	11,95
A+1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (B)	6,20	6,17	6,19	6,18
B+Ksantant+Aeroflat (C)	6,90	6,88	6,80	6,79
C+1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,50	6,50	6,50	6,50

Sülfürlenmiş külün 10 dakika ve 30 dakikalık sürelerle yapılan flotasyon sonucu konsantre faza geçen ve artıktaki kalan madde miktarları da Tablo 22’de verilmiştir.



**Tablo 22. Sülfürlenmiş Örneklerin Flotasyonu İle Ayrı Fazlarda Elde Edilen Madde Miktarları**

Sülfürlenmiş örnek	Konsantre I 10 dakika (g)	Konsantre II 30 dakika (g)	Atık (g)
Örnek 1	7,35	36,27	72,14
Örnek 2	1,29	14,65	81,01
Örnek 3	8,41	15,01	73,40
Örnek 4	9,22	7,90	79,40
Örnek 5	1,65	8,61	83,63
Örnek 6	7,11	15,48	75,50
Örnek 7	6,04	20,00	68,10
Örnek 8	4,95	17,71	69,10

Tablo 22 incelendiği zaman, 5. Örnek ile yapılan flotasyon sonucunda Molibden, Vanadyum, Uranyum, Titan ve Nikel'in en yüksek verimle konsantre fazda toplandığı görülmüştür. Elde edilen bu verimin daha fazla artırılabilmesi için değişken parametrelerden bu defa da boyut üzerinde değişiklik yapılarak 5.örnekle yapılan flotasyon koşullarında deneysel çalışmalar sürdürülmüştür. Bunun için de örnek, -200 ve -300 mesh boyutlarına kadar öğütülerek sülfürleme işlemine tabi tutulmuş, bundan sonra bu örneklerin flotasyonu yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 23 ve Tablo 24'te verilmiştir.

**Tablo 23. -200 mesh Boyutundaki Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Elde Edilen Değerler**

Elementler	10 dk. Yüzen (%)	30 dk. Yüzen (%)	Toplam Yüzen (%)	Artıkta kalan (%)
Mo	29,70	69,80	99,50	0,087
V	45,59	53,15	98,74	1,537
U	31,78	68,21	99,99	0,016
Ti	34,98	64,44	99,42	0,67
Ni	29,70	69,80	99,50	0,83
Fe	28,06	70,90	98,96	1,04
Al	3,32	7,80	11,12	88,80

**Tablo 24. -300 mesh Boyutundaki Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Elde Edilen Değerler.**

Elementler	10 dk. Yüzen (%)	30 dk. Yüzen (%)	Toplam Yüzen (%)	Artıkta kalan (%)
Mo	30,80	67,90	98,70	0,92
V	29,80	70,00	99,80	0,50
U	31,80	68,20	100,00	--
Ti	29,30	67,90	97,20	0,30
Ni	30,50	69,50	100,00	--
Fe	29,00	70,80	99,80	0,19
Al	6,00	13,00	19,00	79,00

**Tablo 25. Farklı Tanecik Boyutlarındaki Sülfürlenmiş Örnekler Üzerine Su, Asit ve Kollektör İlavesi İle Elde Edilen pH Değerleri**

-200 mesh		-300 mesh	
Örnek+Çeşmesuyu (A)	10,68	Örnek+Çeşmesuyu (A)	10,59
A+1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (B)	6,25	A+1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (B)	6,31
B+Ksantant +Acroflat (C)	6,99	B+Ksantant +Acroflat (C)	6,83
C+1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,50	C+1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,50

Tablo 23 ve Tablo 24'ten de görüldüğü gibi her iki örnek için yapılan flotasyon sonucunda Molibden, Vanadyum, Uranyum, Nikel ve Titan'ın konsantre fazda birbirine çok yakın verimlerle toplandığı görülmektedir. Ancak -200 mesh'lik örneğin flotasyonunda konsantre fazda 2,3149 + 5,7108 g maddenin toplandığı; buna karşılık -300 mesh boyutundaki örneğin flotasyonunda konsantre fazda 5,2156 + 12,5912 g maddenin toplandığı saptanmıştır. Her iki flotasyonda verim yaklaşık aynı olsa da -200 mesh'lik örneğin flotasyonunda konsantre faza geçen Molibden, Vanadyum, Uranyum, Nikel ve Titanın bu fazdaki % miktarları, -300 mesh'lik örneğin flotasyonunda elde edilen konsantreye göre iki kat daha yüksek bulunduğundan -200 mesh'lik örneklerin flotasyonunun daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Bundan sonraki aşamada flotasyon ortamının pH'sı değiştirilerek işleme devam edilmiştir. Bunun için de denge pH'sı 6,2; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0 ve 8,5 olacak şekilde ayarlanmış, -200 mesh boyutuna getirilen sülfürlenmiş örnekler, flotasyona tabi tutulmuştur. Flotasyon işlemine 40 dakika süre ile devam edilmiş ve bu süre sonunda köpüğe madde taşınmadığından dolayı flotasyona son verilerek gerekli süzme, kurutma, sabit tartıma getirme, analize hazırlama ve ICP-AES ile analizleri yapılarak elde edilen sonuçlar Tablo 26 ve 27'de verilmiştir.

**Tablo 26.** -200 mesh Boyutundaki Sülfürlenmiş Örneğin Farklı pH Ortamlarında Yapılan Flotasyonu İle Elde Edilen Değerler

pH	Flotasyon Süresi	Konsantre faza geçen ve Artıkta Kalan						
		Mo(%)	V(%)	U(%)	Ti(%)	Al(%)	Ni(%)	Fe(%)
6,2	Konsantre	88,54	87,30	90,38	90,60	12,90	92,20	90,57
	Artık	11,46	12,70	9,73	9,45	79,15	7,70	6,12
6,5	Konsantre	99,59	100,00	100,00	100,00	4,08	99,90	98,91
	Artık	0,04	-	-	-	96,12	0,10	0,06
7,0	Konsantre	84,28	83,22	80,55	86,68	24,17	81,12	83,05
	Artık	15,59	16,75	19,43	13,29	75,82	18,98	17,16
7,5	Konsantre	78,93	71,84	70,20	73,80	38,82	78,60	79,17
	Artık	21,25	28,15	30,02	26,06	61,17	21,06	23,51
8,0	Konsantre	62,30	60,05	66,16	64,11	45,42	65,04	77,45
	Artık	37,72	40,08	33,89	35,90	54,98	34,80	22,57
8,5	Konsantre	61,58	58,25	56,65	55,17	46,85	50,62	52,51
	Artık	38,37	41,28	43,16	44,12	53,14	50,02	48,50

**Tablo 27. -200 mesh Boyutundaki Sülfürlenmiş Örneklerin Farklı pH Değerlerinde Flotasyonunda Konsantre Fazda Toplanan Madde Miktarları**

pH	Konsantre Fazda Toplanan Madde Miktarı (g)	Geriye Kalan Atık (g)
6,2	9,92	93,07
6,5	8,71	92,12
7,0	11,10	89,69
7,5	20,57	80,91
8,0	39,50	60,93
8,5	43,97	58,61

Tablo 26 incelendiğinde pH değerinin 6,5'te yapılan flotasyon sonucunda en yüksek verime ulaşıldığı görülmektedir. Bundan sonraki aşamada -200 mesh boyutnda ve 5.örnekle yapılan deney koşulları sabit tutulmak suretiyle pülp yoğunluğu değiştirilerek flotasyon çalışmaları sürdürülmüştür. Bunun için de 150, 200, 250, 300 ve 350 g'lık örneklerin herbiri için iki kez tekrarlanarak işlemler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 28a ve Tablo 28b'de verilmiştir.

**Tablo 28a: -200 mesh Boyutundaki Sülfürlenmiş Örneklerin Farklı Pülp Yoğunluğunda Flotasyonu İle Elde Edilen Değerler**

Element Numune (gr)	Mo(%)		V(%)		U(%)		Ti(%)		Al(%)		Ni(%)		Fe(%)	
	40dk. Yüzen	Artık	40dk. Yüzen	Artık	40dk. yüzen	Artık	40dk. yüzen	Artık	40dk. yüzen	Artık	40dk. yüzen	Artık	40dk. Yüzen	Artık
150	100.00	-	100.00	-	100.00	-	100.00	-	7,11	92,80	99,77	0,02	99,13	0,87
200	100.00	-	100.00	-	100.00	-	100.00	-	8,42	91,51	100.00	-	99,92	0,08
250	99.61	0.39	100.00	-	*	*	99.82	0.18	*	*	100.00	-	99.55	0.45
300	99.13	0.87	99.28	0.72	*	*	99.43	0.57	*	*	99.68	0.32	99.02	0.98
350	98.91	1.09	99.07	0.93	*	*	98.96	1.04	*	*	99.42	0.58	98.78	0.22

\* : Analizi yapılmadığı için Tabloda gösterilmemiştir.

**Tablo 28b:** -200 mesh Boyutundaki Sülfürlenmiş Örneklerin Farklı Pülp

Yoğunluğunda Flotasyonu İle Konsantre Fazda Toplanan Madde Miktarları

Numune (g)	40 dakika yüzen (g)	Geriye Kalan Artık (g)
150	14,218	136,745
200	17,750	182,250
250	24,961	226,453
300	30,351	270,776
350	36,034	315,977

Tablo 28'in sonuçları ile Tablo 21'in sonuçları incelendiğinde pülp yoğunluğunun değişmesine karşılık flotasyon sonucunda elde edilen verimlerin değişmediği görülmektedir. Buna göre flotasyonda uygulanacak pülp yoğunluğu maksimum düzeyde tutularak 5.örnekteki koşulların -200 mesh boyutundaki örneklere uygulanması ile flotasyonun yapılması uygun koşul olarak belirlenmiştir.

5.örnek için uygulanan flotasyon koşulları ile işlem sonucu elde edilen konsantredeki elementlerin % değerleri Tablo 29'da verilmiştir.

**Tablo 29:** -200 Mesh Boyutundaki 5.Örnekle Yapılan Flotasyon Sonucu Elde Edilen Konsantredeki Madde Miktarları

Element	Konsantre Fazdaki Madde Miktarları (%)	Zenginleştirme (deriştirme) Oranları
Mo	3,73	11,30
V	6,90	11,50
Ni	5,42	12,04
Ti	5,21	11,84
U	0,62	12,40
Fe	31,95	10,79
Al	9,74	1,10

Tablodan da görüldüğü gibi bu elementlerin orijinal nümuneye nazaran yaklaşık 12 kat zenginleştiği saptanmıştır.

Bundan sonraki çalışmalar, konsantre faza alınan bu elementlerin birbirinden ayrılarak saf bileşikleri şeklinde elde edilebilmeleri için gerekli ayırma işlemlerini kapsayacaktır.

#### **4.4.Konsantrede Bulunan Elementlerin Hidrometalurjik İşlemlerle Ayrılmaları**

Orijinal külün flotasyondan önce sülfürlendiği gözönüne alınarak flotasyon sonunda konsantre faza geçen Uranyum, Nikel, Molibden, Vanadyum, Titan, Demir ve bir miktar Alüminyum'un ayrılması için bir takım hidrometalurjik işlemler uygulanmıştır. Bu amaçla, örnekte bulunan bileşiklerin büyük bir kısmının sülfür ve oksit yapısında oldukları gözönüne alınarak, belli bir sırayı izleyen ayırma yöntemlerinin uygulanması yoluna gidilmiştir. Bunun için, birinci aşamada Nikel'in örnekten ayrılması düşünülmüştür.

##### **4.4.a. Konsantreden Nikelin Ayrılması**

Nikel'in örnekten ayrılmasında sülfürleme işlemi sonunda örnekte bulunan Nikel'in Nikel sülfür'e (NiS) dönüştüğü düşüncesi ile örnek, 650<sup>o</sup>C'de kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Ayrıca aynı sıcaklıkta konsantre ile işlenmiş pirit karışımı ve konsantre ile elementel kükürt karışımı da kavurma işlemine tabi tutulmuş, deney sonucunda elde edilen örnek su ile işleme sokularak çözeltiye geçen iyonların analizleri yapılmış ve elde edilen değerler Tablo 30'da verilmiştir.

**Tablo 30: Konsantre ve Çeşitli Karışımların 650°C'de Kavrulmaları Sonucu  
Çözelti Ortamına Geçen İyonların Miktarları**

Kavurma Süresi (Saat)	Örnek	Çözeltiye Geçen Element İyonları (%)						
		Ni	Al	Mo	V	U	Ti	Fe
2	2 g K	10,15	8,15	11,54	5,30	13,57	9,89	9,21
3	2 g K	12,50	7,22	14,03	13,77	16,41	11,85	9,03
4	2 g K	30,7	5,13	35,98	32,23	42,86	36,78	21,17
5	2 g K	61,86	3,81	64,10	58,79	72,71	53,83	28,45
5	2 g K +0,5g işlenmiş pirit	95,07	2,53	3,60	2,21	5,96	4,32	3,11
6	2 g K	53,3	3,72	50,47	53,26	62,54	48,66	24,96
6	2 g K+0,2g Elementel kükürt	55,36	3,51	54,38	55,96	64,7	50,86	25,77

**K : Konsantre**

Tablo 30'dan da görüldüğü gibi sadece konsantre ile işlenmiş pirit karışımının kavrulması sonucu yüksek verimle Nikel'in çözelti ortamına geçtiği saptanmıştır. Kavurma işlemleri; 2 g konsantre, 2 g konsantre + 0.5 g işlenmiş pirit ve 2 g konsantre +0.2 g elementel kükürt kullanılarak yapılmıştır.

Bundan sonraki aşamada çeşitli oranlarda konsantre + işlenmiş pirit karışımlarından yararlanılarak farklı sürelerde ve aynı sıcaklıkta kavurma işlemleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 31'de verilmiştir.

**Tablo 31: Konsantre ve İşlenmiş Pirit Karışımlarının 650°C'de Kavrulmaları Sonucu Çözelti Ortamına Geçen Madde Miktarları**

Kavurma Süresi (saat)	2 g Konsantre + 0,50 g İşlenmiş Pirit						
	Çözeltiye geçen (%)						
	Ni	Mo	U	V	Ti	Fe	Al
3	85,48	7,35	9,57	5,92	8,17	6,82	3,51
4	91,96	5,21	8,12	4,43	6,33	5,02	2,97
5	96,57	4,02	5,99	2,48	4,48	3,17	2,11
6	89,28	3,61	5,53	2,12	4,05	2,85	1,69
Kavurma Süresi (saat)	2 g Konsantre + 0,53 g İşlenmiş Pirit						
	Çözeltiye geçen (%)						
	Ni	Mo	U	V	Ti	Fe	Al
3	88,45	3,98	3,63	1,71	3,14	2,21	0,97
4	92,68	2,17	1,87	0,93	0,93	1,03	0,51
5	99,15	0,12	0,91	0,08	0,01	0,01	0,02
6	91,35	0,15	0,99	0,06	0,07	0,03	0,01
Kavurma Süresi (saat)	2 g Konsantre + 0,55 g İşlenmiş Pirit						
	Çözeltiye geçen (%)						
	Ni	Mo	U	V	Ti	Fe	Al
3	75,76	3,65	2,51	1,07	2,82	1,71	0,31
4	77,95	1,96	1,33	0,67	0,72	0,04	0,15
5	82,60	0,10	0,77	0,05	0,01	-	-
6	75,99	0,17	0,81	0,2	0,05	-	-

Tablo 31 incelendiği zaman, Nikel'in en yüksek oranda çözelti ortamına alındığı deney sonucu, 2 g konsantre ve 0,53 g işlenmiş pirit karışımından oluşan örneğin 5 saatlik kavurma sonucu elde edilmiştir. Bu yolla konsantrede bulunan Nikel'in %99,15'i çözeltiye alınabilmektedir. Deney sonuçlarının tekrarlanabilirliğini görmek üzere, aynı oranda 3 farklı karışım aynı koşullarda işleme tabi tutulmuş, elde edilen değerler Tablo 32'de verilmiştir.



**Tablo 32: 2 g Konsantre + 0,53 g İşlenmiş Piritten Oluşan 3 Ayrı Karışımın 650°C Sıcaklıkta 5 Saat Süre İle Kavrulmaları Sonucu Çözeltiye Geçen Madde Miktarları**

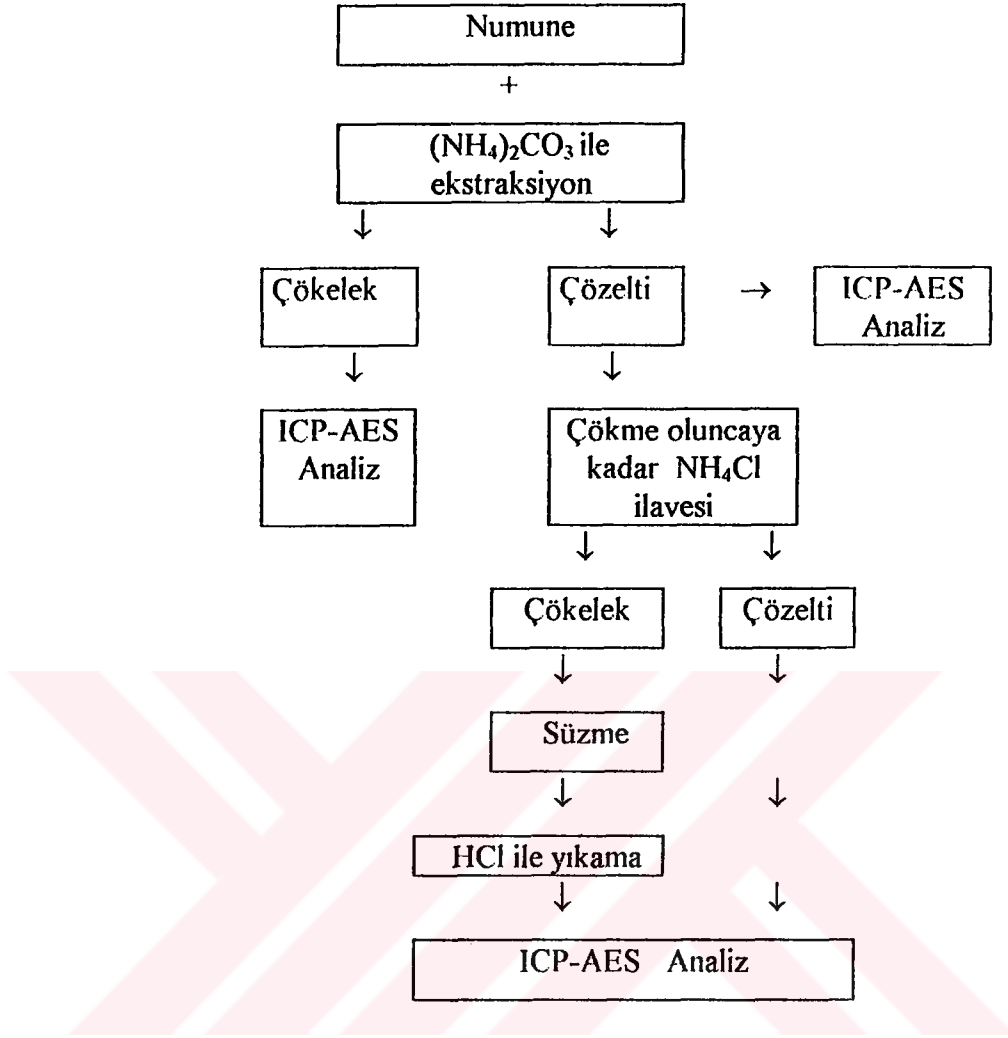
Kavurma Süresi (saat)	I.Deney						
	Çözeltiye geçen (%)						
	Ni	Mo	U	V	Ti	Fe	Al
5	99,32	0,10	0,96	0,06	0,02	0,01	0,03
Kavurma Süresi (saat)	II.Deney						
	Çözeltiye geçen (%)						
	Ni	Mo	U	V	Ti	Fe	Al
5	99,06	0,13	0,99	0,09	0,09	0,02	0,022
Kavurma Süresi (saat)	III.Deney						
	Çözeltiye geçen (%)						
	Ni	Mo	U	V	Ti	Fe	Al
5	99,23	0,15	0,97	0,06	0,01	0,02	0,026

Tablo 32'den anlaşıldığı gibi, elde edilen sonuçların tekrarlanabilir özelliğe sahip olduğu görülmektedir. Ancak çözeltiye Nikel yanında az miktarda da olsa Uranyum, Molibden, Vanadyum, Titan, Demir ve Alüminyum'un geçmesi uygun görülmediğinden, konsantrenin farklı bir hidro metalurjik işleme tabi tutulması yoluna gidilmiştir. Bunun için de ilk aşama olarak Uranyum'un ayrılması için gerekli işlemlere başlanılmıştır.

#### 4.b. Konsantreden Uranyum'un Ayrılması

Uranyum'un konsantreden ayrılması için  $(NH_4)_2CO_3$  ekstraksiyonundan yararlanılmıştır. Bununla ilgili akım şeması aşağıda verilmiştir.

Şekil 5. Uranyum Ayrılmasının Genel Akım Şeması



Bunun için çeşitli konsantrasyonlarda hazırlanmış  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  çözeltisi ile örnek, oda sıcaklığında 5 dakika süre ile işleme tabi tutulmuş, işlem sonucu çözelti süzülerek çökelekten ayrılmış ve analize hazır hale getirilmiştir. Bununla ilgili analiz sonuçları Tablo 33’de verilmiştir.

**Tablo 33: 0,5 g örneğin 10mL Değişik Konsantrasyonlarda (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Ekstraksiyonu İle Çözeltiye Geçen Madde Miktarları**

(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (M)	Çözeltiye Geçen (%)					
	U	Al	Mo	Fe	Ti	V
0,5	98,00	100,00	10,70	-	-	-
0,8	98,24	100,00	11,50	-	-	-
1,0	100,00	100,00	5,25	-	-	-
1,6	100,00	100,00	1,22	-	-	-
2,0	100,00	100,00	1,30	-	-	-

Tablodan da görüldüğü gibi Uranyum ve Alüminyum tamamen çözeltiye alınırken, Molibdenin %1-12 civarlarında çözeltiye geçtiği, diğer elementlerin ise tamamen çökelekte kaldığı görülmüştür. 1M ve üzerindeki (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> konsantrasyonlarında yapılan ekstraksiyon işlemi sonucunda, Uranyum tamamen çözeltiye alınmıştır. İkinci kez yapılan tekrar deneylerinde de çok yakın değerler elde edilmiştir. Bununla ilgili deney sonuçları Tablo 34'te verilmiştir.

**Tablo 34: 0,5 g örneğin 10mL Değişik Konsantrasyonlarda (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Ekstraksiyonu İle Çözeltiye Geçen Madde Miktarları**

(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (M)	Çözeltiye geçen (%)					
	U	Al	Mo	Fe	Ti	V
1,0	99,75	100,00	5,30	0,31	-	-
1,6	100,00	100,00	1,39	0,02	-	-
2,0	100,00	100,00	1,25	0,15	-	-

Bu çözelti üzerine 4M 12,5mL NH<sub>4</sub>Cl ilave edildiğinde çözeltilde bulunan Alüminyum saf Alüminyumhidroksit bileşiği halinde çökerken Uranyum ve yanında bulunan Molibden tamamen çözeltilde kalmıştır.

1,6M'lık (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile yapılan ekstraksiyon işleminde, Uranyum ve Alüminyum tamamen çözeltiye geçerken, Molibden'in %1 civarında çözeltiye geçtiği görülmüştür. Bu konsantrasyondaki (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün 10 mL'sinin maksimum kaç gram örnekteki Uranyum ve Alüminyum'u çözeltiye alabileceği düşüncesinden hareketle değişik

miktarlardaki örneklerin 10mL 1,6M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  çözeltisi ile ekstraksiyonları yapılmıştır. Bununla ilgili çalışmaların analiz sonuçları Tablo 35'te verilmiştir.

**Tablo 35:** 10mL 1,6M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  Çözeltisi ile Değişik Miktarlarda Konsantrenin Ekstraksiyonunda Çözeltiye Geçen Madde Miktarları

Konsantre (g)	Çözeltiye geçen (%)					
	U	Al	Mo	Fe	Ti	V
0,5000	100	100	1,27	0,90	-	-
1,0000	100	100	0,5	0,53	-	-
1,5000	100	100	-	-	-	-
2,0000	99,4	97,3	-	-	-	-
2,5000	98,9	96,4	-	-	-	-
3,0000	98,2	95,9	-	-	-	-

Tablo 35 incelendiğinde 10mL 1,6M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  çözeltisi ile maksimum 1,5g konsantrenin ekstraksiyonunda Uranyum ve Alüminyum tamamen çözelti ortamına geçerken, diğer elementlerin çökelekte kaldığı saptanmıştır. Böylece  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  için ekstraksiyonda maksimum oranda alınması gereken konsantre miktarı da belirlenmiş olmaktadır. Bu çözeltiye 4 M 20 mL  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ilave edildiği zaman Alüminyum'un Alüminyum hidroksit halinde çözeltden ayrıldığı tespit edilmiştir. Böylece belli bir miktar konsantre için ne kadar  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NH}_4\text{Cl}$  çözeltilerinin kullanılması gerektiği koşullar da saptanmış olmaktadır.

Bu işlemlerin sonunda Alüminyum hidroksit saf olarak çökerken, Uranyum'un tamamı Uranil karbonat,  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  kompleksi şeklinde çözelti ortamında kalarak birbirlerinden ayrılmışlardır. Bu şekilde konsantreden Alüminyum ve Uranyum uzaklaştırıldıktan sonra, geriye kalan örnekten Nikel ayrılması için gerekli işlemlerin yapılması yoluna gidilmiştir.

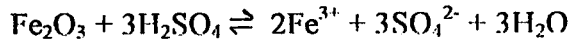
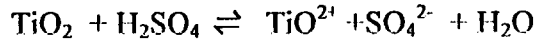
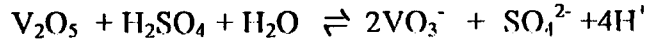
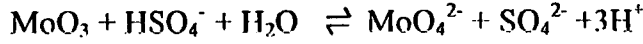
#### 4.4.c. Uranyum ve Alüminyum'u Uzaklaştırılmış Örnekten Nikel'in Ayrılması

Bu aşamada, başlangıçta konsantre için Nikel ayrılmasında uygulanan kavurma yöntemi ile Nikel'in çözelti ortamına alınmasında yapılan işlemler tekrarlanarak çalışmalar sürdürülmüştür. Bunun için belli bir miktar Uranyum ve Alüminyum'u uzaklaştırılmış örnek, daha önceden belirlenmiş miktardaki işlenmiş pirit ile karıştırılarak 650°C sıcaklıkta kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Bu şekilde 0,5g.lık örnek ayrı ayrı 10 mL 1.0M; 1,6M; 2.0M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon sonunda geriye kalan katı nümune 0,1325g işlem görmüş pirit ile karıştırılarak 650°C sıcaklıkta 5 saat süre ile kavurulmuştur. Kavurma sonucu elde edilen örnek su ile işleme sokulmuş, çözelti ortamına geçen iyonların analizi yapıldığında Nikel'in tamamen çözeltiye geçtiği, bu ortama başka iyonların geçmediği saptanmıştır. Ayrıca 10 mL 1,6 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi, sırasıyla 0,5000g; 1,0000g; 1,5000g; 2,0000g; 2,5000g ve 3,0000g örnekler ile ayrı ayrı ekstraksiyon işlemine sokulmuş, Alüminyum ve Uranyum uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı örnekler sırasıyla 0,1325g; 0,2630g; 0,3975g; 0,5300g; 0,6625g; 0,7950g; işlem görmüş pirit ile karışımları oluşturulmuş ve elde edilen bu karışımlar aynı koşullarda kavurma işlemine tabi tutulmuştur. İşlemin sonunda çözelti ortamına alınan iyonların analizi yapıldığında Nikel'in tamamen çözeltiye alındığı, diğer iyonların bu ortama geçmediği, katı fazda kaldığı tespit edilmiştir. Bu son kavurma deneylerinin tümü iki kez tekrarlanarak yapılmış, aynı sonuçların alındığı görülmüştür. Bu da, işlemin tekrarlanabilir özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Bu şekilde işlem sonucunda başlangıç durumuna göre belirlenmiş optimum koşullar içinde çalışmak suretiyle konsantrede bulunan Uranyum, Alüminyum ve Nikel'in tümü örnekten uzaklaştırılırken, konsantrede bulunan Molibden, Vanadyum, Demir ve Titan'ı içeren bir örnek geriye kalmış bulunmaktadır. Bundan sonraki aşamada Molibden ve Vanadyum'un örnekten ayrılması için gerekli işlemler yapılmıştır.

#### 4.4.d. Uranyum, Alüminyum ve Nikel'i Uzaklaştırılmış Örnekten Molibden ve Vanadyum Ayrılması

Bir önceki aşamada Nikel'in örnekten uzaklaştırılması için yapılan kavurma işleminde örnekte kalan Molibden, Vanadyum, Titan ve Demir'in oksit bileşiklerine dönüştüğü gözönüne alınarak, bu elementlerin çözelti ortamına alınabilmesi için ilk önce çeşitli konsantrasyonlarda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile liç işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemde aşağıdaki

reaksiyonların meydana geleceği düşüncesinden çıkarak, uygulanan koşullarda bu elementlerin ne oranda çözelti ortamına geçebileceklerini görmek üzere bu deneyler yapılmıştır. Meydana gelen reaksiyonlar, aşağıda verildiği gibi düşünülmüştür.



Deney sonunda elde edilen değerler Tablo 36'da verilmiştir.

**Tablo 36:** Uranyum, Alüminyum ve Nikel'i Alınmış Örneğin  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Ortamında  $50^\circ\text{C}$  Sıcaklıkta 1 Saat Süre İle Yapılan Liç İşlemi Sonucu Çözeltiye Geçen Madde Miktarları

$\text{H}_2\text{SO}_4$ Çözeltisi (M)	Çözeltiye geçen (%)			
	Mo	V	Ti	Fe
0,4	68,80	-	-	3,05
0,8	68,53	-	-	2,97
1,1	68,60	-	-	3,10
1,5	68,65	-	-	3,14
2,1	68,84	-	-	3,22

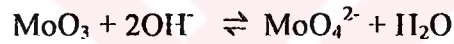
Tablodan da görüldüğü gibi, çözelti ortamına Molibden'in %69 civarında geçmesine karşılık %3 civarında Demir geçmiş, Vanadyum ve Titan'ın çözeltiye geçmediği saptamıştır. Bu çalışmada farklı konsantrasyonlarda  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi ile 1g.lık örnekler, liç işlemine tabi tutulmuştur.

Bundan sonraki aşamada, aynı sıcaklık ve sürede 1g örneğin farklı konsantrasyonlarda NaOH çözeltisi ile liç işlemi yapılmış, elde edilen analiz sonuçları Tablo 37'de verilmiştir.

**Tablo 37:** Uranyum, Alüminyum ve Nikel'i Alınmış Örneğin NaOH Ortamında 50°C Sıcaklıkta 1 Saat Süre İle Yapılan Liç İşlemi Sonucu Çözeltiye Geçen Madde Miktarları

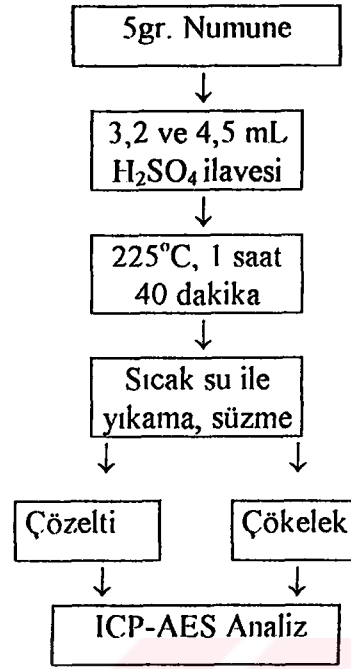
NaOH Çözeltisi (M)	Çözeltiye geçen (%)			
	Mo	V	Ti	Fe
0,1	2,36	18,09	-	-
0,2	2,45	18,16	-	-
0,3	2,48	18,30	-	-
0,4	2,50	18,31	-	-
0,5	2,53	18,30	-	-

Molibden ve Vanadyum'un NaOH çözeltisi ile yapılan liç işleminde aşağıdaki reaksiyonların oluşabileceği düşünülerek bu deney serisi yapılmıştır.



Tablo 37'den de görüldüğü gibi çözelti ortamına %18 civarında Vanadyum, %2 civarında Molibden geçerken, Titan ve Demir çökelekte kalmıştır. Gerek  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve gerekse NaOH ile yapılan liç işlemlerinde 1g örnek için 10mL; 5mL; 3.6mL; 2.7mL ve 1.9mL değişik konsantrasyonlarda  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve 35mL; 17.5mL; 11.7mL; 8.8mL ve 7mL değişik konsantrasyonlarda NaOH kullanılmıştır. Bu iki liç işleminin de amaca uygun sonuç vermediği gözönüne alınarak, bundan sonraki aşamada örnek, otoklav ortamında değişik oranlarda 15 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi ile 225°C sıcaklıkta 1 saat süre ile reaksiyona tabi tutulmuştur. Deney akış şeması aşağıda verilmiştir.

Şekil 6. Nümuneye ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün Otoklav Ortamındaki Deneysel İşlemin Akım Şeması



Deney sonucu elde edilen ICP-AES analiz sonuçları Tablo 38'de verilmiştir.

**Tablo 38:** Uranyum, Alüminyum ve Nikel'i Alınmış Örneğin Otoklav Ortamında Yapılan Deneysel Çalışmalar Sonucu Çözeltiye Geçen Madde Miktarları

15 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> hacmi (mL)	Örnek (g)	Çözeltiye geçen (%)			
		Mo	V	Ti	Fe
4,5	5	100.00	3,86	100.00	100.00
3,2	5	100.00	-	100.00	100.00

Otoklav ortamında yapılan bu çalışmada, örnekte bulunan Molibden, Vanadyum, Titan ve Demir'in çözelti ortamına alınabilmesi için gerekli olan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün sitokiyometrik miktarı hesaplanarak deney yapılmıştır. Bu amaçla, 5g örnek için 4,5 mL 15 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün gerekli olduğu hesaplanarak deney yapılmıştır. Çalışmanın sonunda çözelti ortamına alınan iyonların analizi yapıldığında; Molibden, Titan ve Demir'in tamamen çözeltiye geçmesine karşılık Vanadyum'un %3,86'sının geçtiği görülmüştür. Bunun üzerine 2. deneyde bu defa Molibden, Titan ve Demir'in çözelti ortamına alınabilmesi için gerekli



olan  $H_2SO_4$ 'ün sitokiyometrik oranından az miktarda fazlasını alarak çalışma yapılmış, Tablo 38'de verilen değerlerden görüldüğü gibi 5g örnek için 3,2 mL 15 M  $H_2SO_4$  karışımının otoklav ortamındaki reaksiyonları sonucunda Molibden, Titan ve Demir tamamen çözeltiye geçerken, Vanadyum'un tamamı çökelekte kalmıştır. Bu amaçla, Vanadyum'un 1-10 ppm'lik standart çözeltileri hazırlanmış, ICP-AES'de yapılan analizler bu standart çözelti verilerine göre değerlendirilmiş ve çözeltide Vanadyum tespit edilememiştir. Buna göre Vanadyum'un tümünün çökelekte kaldığı belirtilmektedir.

Bundan sonraki aşamada, çözeltiye geçen Demir ve Titan yanında Molibden'in ayrılması için deneyler sürdürülmüştür. Otoklav işlemi sonucunda, elde edilen çökelek  $110^\circ C$ 'de 2 saat tutularak kurutulmuş sabit tartıma getirilmiş 1,3g geldiği tespit edilmiştir. Bu örnek 1 M NaOH ile işleme tabi tutulduğunda tamamen çözüldüğü görülmüştür. Elde edilen çözeltinin analizi ICP-AES ile yapılmıştır. Çözeltide Vanadyum, Molibden, Titan ve Demir analizleri yapılmış, bunlardan sadece Vanadyum'un bulunduğu tespit edilmiştir. Böylece çökeleğin içinde konsantride bulunan hiçbir iyonun kalmadığı belirlenmiş olmaktadır. Analiz sonucu Vanadyum'un 0,23g olduğu bulunmuş, bu değere göre elde edilen çökelekteki Vanadyum  $110^\circ C$ 'de  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  ( $n=2,5$ ) veya  $V_4O_{10} \cdot 5H_2O$  şeklinde sabit tartıma geldiği sonucuna varılmıştır.

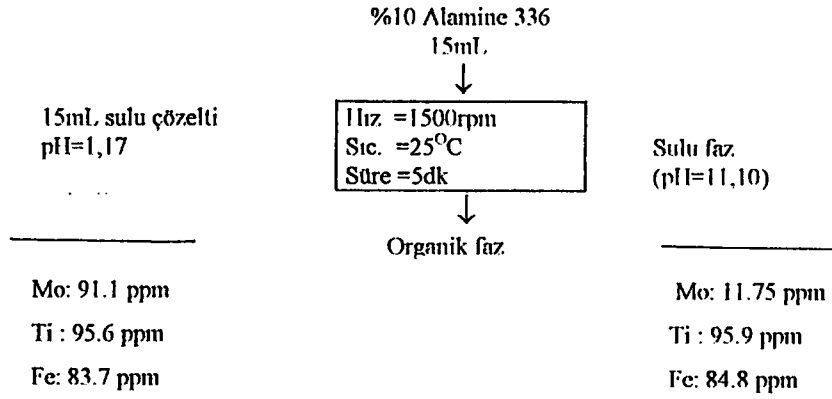
#### 4.4.e. Çözeltiden Molibden Ayrılması

Molibden, Titan ve Demir içeren çözeltiden Molibden ayrılması sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile yapılmıştır. Ekstraksiyon işlemi yapılmadan önce, kalitatif amaçla asidik çözelti üzerine 1 damla 0,1N  $KMnO_4$  ilave edildiğinde  $KMnO_4$ 'ün renginin kaybolmadığı görülmüştür. Bu sonuç, çözeltide bulunan Molibden, Titan ve Demir'in sırasıyla  $MoO_4^{2-}$ ,  $TiO^{2+}$  ve  $Fe^{3+}$  şeklinde olduklarını göstermektedir. Ekstraksiyon, Alamine 336 ile daha önce belirlenmiş optimum koşullarda yapılmıştır. Bu amaçla 1,2,3 ve 4 katlı ekstraksiyon çalışmaları yapılarak, elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

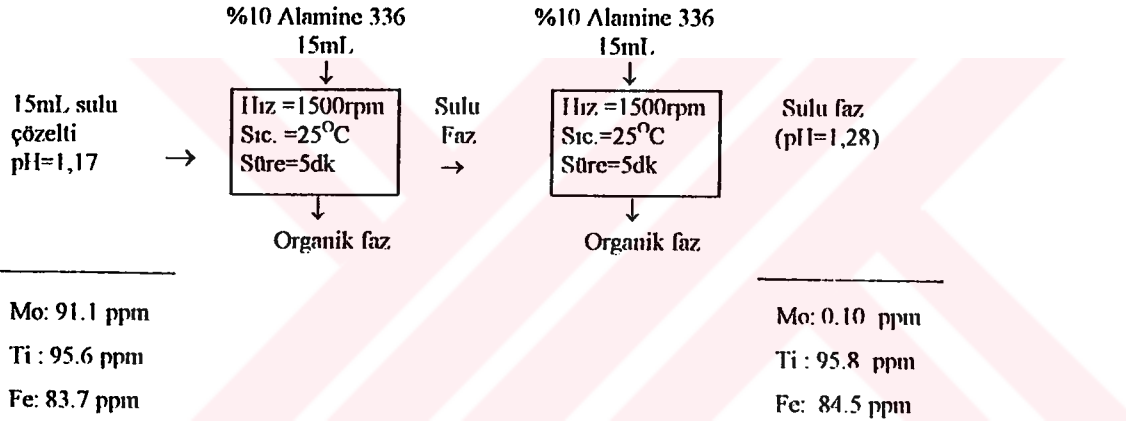
Bununla ilgili olarak, ekstraksiyona başlamadan önce çözeltide bulunan Molibden, Demir, Titan konsantrasyonları ve her aşamadaki ekstraksiyon sonucu sulu çözeltide kalan bu elementlerin konsantrasyonları akım şemasında ppm olarak verilmiştir.

## Şekil 7: Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonunda İzlenen Genel Akım Şeması

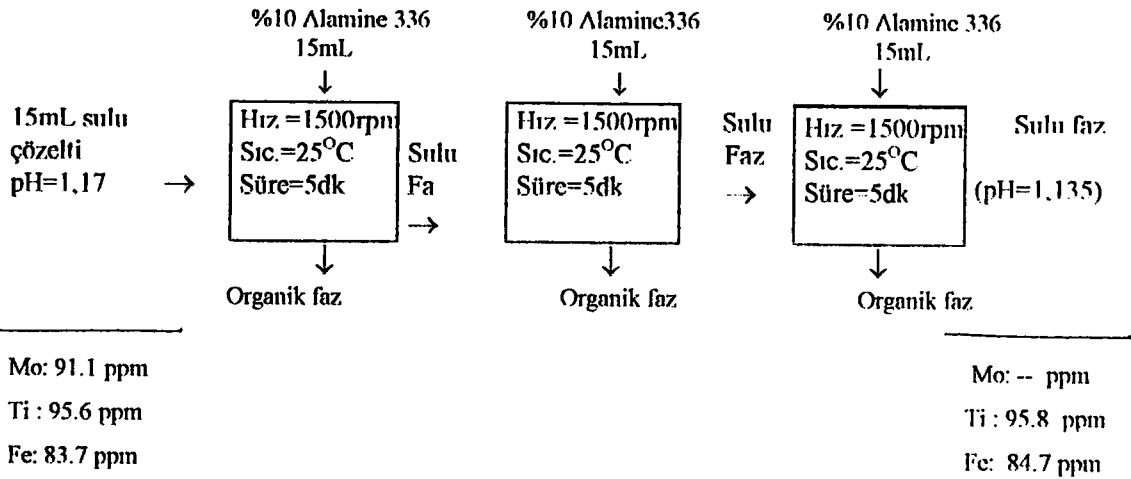
### a) Tek katlı ekstraksiyon



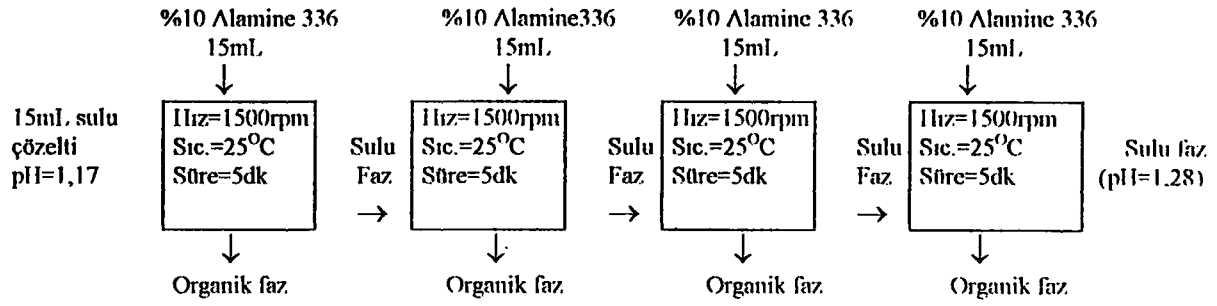
### b) İki katlı ekstraksiyon



### c) Üç katlı ekstraksiyon



**d)Dört katlı ekstraksiyon**



Mo: 91.1 ppm  
Ti : 95.6 ppm  
Fe: 83.7 ppm

Mo: -- ppm  
Ti : 95.9 ppm  
Fe: 84.7 ppm

Yapılan ekstraksiyonlar sonucunda elde edilen ICP-AES değerleri Tablo 39'da verilmiştir.

**Tablo 39: Molibdenin Sulu Çözeltiden Uzaklaştırılması**

Element	Tek Katlı Ekstraksiyon		İki Katlı Ekstraksiyon		
	Sulu Fazda kalan (%)	Organik Faza Geçen (%)	Sulu fazda kalan (%)	1.Organik faza geçen (%)	2.Organik faza geçen (%)
Mo	12,80	87,20	0,12	87,25	99,10
Ti	100,00	-	100,00	-	-
Fe	100,00	-	100,00	-	-

Element	Üç Katlı Ekstraksiyon				Dört Katlı Ekstraksiyon				
	Sulu Fazda kalan (%)	1.Organik Faza Geçen (%)	2.Organik Faza Geçen (%)	3.Organik faza geçen (%)	Sulu Fazda kalan (%)	1.Organik Faza Geçen (%)	2.Organik Faza Geçen (%)	3.Organik Faza Geçen (%)	4.Organik Faza Geçen (%)
Mo	-	87,20	99,10	99,82	-	87,22	99,20	99,80	99,80
Ti	100,00	-	-	-	100,00	-	-	-	-
Fe	100,00	-	-	-	100,00	-	-	-	-

Tablo 39 incelendiğinde Titan ve Demir, Alamine 336 ile organik faza geçmezken, Molibden'in yüksek ekstraksiyon verimleri ile organik faza taşındığı görülmektedir. Çözelti üzerinde hiçbir işlem yapmaksızın Molibdenin bu şekilde organik faza taşınması, çözeltilde Molibdat şeklinde bulunduğunu kanıtlamaktadır. Bu şekilde ekstraksiyon işlemi sonucunda tek katlı ekstraksiyonla %87,20 kadarı, 2 katlı ekstraksiyonla %99,0 kadarı, 3 katlı ve 4 katlı ekstraksiyonlarla %99,8 kadarının organik faza taşındığı görülmektedir.

Böylece 3 katlı ekstraksiyonla çözeltildeki Molibden'in yaklaşık tamamının organik faza alındığı varsayılarak, elde edilen organik fazdaki Molibden'in organik fazdan ayrılması için  $H_2S$  gazından yararlanılmıştır. Bunun için Molibden içeren organik faz, kendi hacmi kadar 0,1 M  $H_2SO_4$  çözeltisi ile iki ayrı faz oluşturulmuş, organik fazdan  $H_2S$  gazı geçirilmiş, organik fazdaki Molibden, koyu kahverenkli  $MoS_3$  bileşiğine dönüşerek organik fazdan sıyrılmış,  $H_2SO_4$ 'lü sulu fazda toplanmıştır. Bu şekilde organik fazdaki Molibden'in tümünün  $MoS_3$  şeklinde organik fazdan ayrıldığı analiz sonucundaki değerlendirmelerle tespit edilmiştir.

Bu yöntem ilk kez bu çalışmada uygulandığından  $H_2S$  ile işlem sonucunda geriye kalan organik fazın tekrar ekstraksiyon işleminde kullanılmasıyla ekstraksiyon veriminin ne şekilde değişeceğine dair çalışmalar yapılmıştır.

Bununla ilgili analiz sonuçları şu şekilde belirlenmiştir; 1. sülfürleme işlemi ile  $MoS_3$  ayrıldıktan sonra geriye kalan organik faz tekrar ekstraksiyonda kullanıldığında Molibden'in %86,9'unun organik faza geçtiği görülmüştür. Aynı yolu izleyerek bu organik fazdaki Molibden tekrar  $MoS_3$  halinde ayrıldıktan sonra 3. kez organik faz ekstraksiyonu için kullanıldığında Molibden'in %83,50'sinin, 4. kez %74,20'sinin, 5. kez ise %70,70 kadarının organik faza taşındığı saptanmıştır. Her sülfürleme işleminin sonunda elde edilen organik fazın ekstraksiyon veriminin küçük oranda da olsa düşmesi, organik fazın  $MoS_3$ 'den ayrıldıktan sonra  $H_2SO_4$  çözeltisi ile yıkandıktan sonra tekrar ekstraksiyonda kullanılmasıyla nasıl sonuç alınacağına dair çalışmalar sürdürülmüştür. Bununla ilgili deney sonuçları Tablo 40'ta verilmiştir.

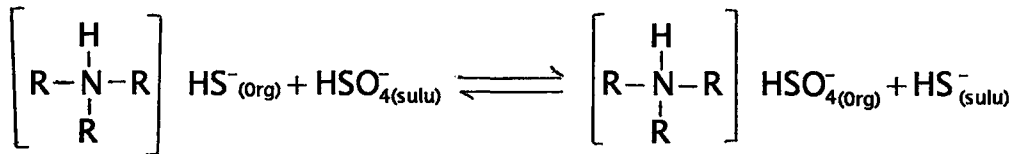
**Tablo 40: Organik Fazın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile Yıkandıktan Sonra Tekrar Kullanılması Sonucu Molibdenin Sulu Çözeltiden Uzaklaştırılması**

Element	Tek Katlı Ekstraksiyon		İki Katlı Ekstraksiyon		
	Sulu Fazda kalan (%)	Organik Faza Geçen (%)	Sulu fazda kalan (%)	1.Organik faza geçen (%)	2.Organik faza geçen (%)
Mo	12,82	87,18	0,10	87,41	98,9
Ti	100,00	-	100,00	-	-
Fe	100,00	-	100,00	-	-

Element	Üç Katlı Ekstraksiyon				Dört Katlı Ekstraksiyon				
	Sulu Fazda kalan (%)	1.Organik Faza Geçen (%)	2.Organik Faza Geçen (%)	3.Organik faza geçen (%)	Sulu Fazda kalan (%)	1.Organik Faza Geçen (%)	2.Organik Faza Geçen (%)	3.Organik Faza Geçen (%)	4.Organik Faza Geçen (%)
Mo	-	87,05	99,03	99,62	-	87,20	99,12	99,75	-
Ti	100,00	-	-	-	100,00	-	-	-	-
Fe	100,00	-	-	-	100,00	-	-	-	-

Tablodan da görüldüğü gibi ekstraksiyon işleminden sonra Molibdenin organik fazdan MoS<sub>3</sub> şeklinde ayrılması ile geriye kalan organik fazın 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile yıkanarak tekrar ekstraksiyonda kullanılmasında verim çok az düşmektedir. Ancak yıkama iki kez tekrarlandığında başlangıç verimine ulaşıldığı görülmüştür. Bu da organik fazın eluasyon sonucu 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile yıkanarak tekrar ekstraksiyon işleminde kullanılabileceğini göstermektedir.

Burada oluşan reaksiyon aşağıda belirtildiği şekilde meydana gelmektedir:



Bu denge reaksiyonundan da anlaşıldığı gibi HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> iyonunun konsantrasyonuna bağlı olarak denge etkili bir şekilde sağa kaydırılabilir.

## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu araştırmada, asfaltit külünde bulunan Uranyum, Molibden, Vanadyum ve Nikel kazanılması için yapılan çalışmaların sonuçları aşağıda verilen hususların değerlendirilmesi şeklinde sıralanabilir.

1. Asfaltit küllerinin doğrudan  $H_2SO_4$  çözeltileri ile açık atmosferde yapılan liç işlemleri ve otoklav ortamında yapılan işlemlerle çözelti ortamına bu elementlerin alınmasında ekonomik olmayan miktarda  $H_2SO_4$  harcanmasına neden olmaktadır. Açık atmosferde 1 ton kül için 2 ton  $H_2SO_4$  harcanırken, otoklav ortamında 1 tondan daha az  $H_2SO_4$  harcanmaktadır.

2.  $H_2SO_4$  harcanmasına külden bulunan kalker, silis ve çeşitli metal oksitleri neden olmaktadır.

3. Bu elementlerin ekonomik olarak kazanılması için asit harcayan bileşenlerin hidrometalurjik işlemlerden önce külden uzaklaştırılması gerekmektedir.

4. Asit harcayan bileşenlerin külden uzaklaştırılması için flotasyon yönteminden yararlanılmıştır. Klasik flotasyonla amaca ulaşılmadığı yapılan çalışmalar sonucunda saptanmıştır. Bu da külün yapısından kaynaklanmaktadır. Bunun üzerine geliştirilen sülfürleme yöntemiyle külün yapısı değiştirilirken yeni bir yüzey oluşumu sağlanmıştır. Bu işlemden sonra yapılan flotasyonla Molibden, Uranyum, Vanadyum, Nikel, Titan ve Demir'in yaklaşık 12 kat değiştirilerek konsantre faza alınabilmektedir. Böylece külden kalker, silis ve büyük oranda metal oksitlerin uzaklaştırılmıştır. Sülfürleme işlemi sonunda yapılan flotasyonda konsantre faza geçen Molibden, Uranyum, Vanadyum, Nikel, Titan ve Demir değerlerinin çok yüksek verimle sağlandığı görülmüştür. Bu şekilde yapılan kollektif flotasyonla hem yüksek derişimli, hem de yüksek verimle bir konsantre elde edilmektedir.

Uygun flotasyon koşullarının sağlanması ile elde edilen konsantredeki Uranyum, Molibden, Vanadyum ve Nikel değerleri sırasıyla %0,62; %3,73; %6,90; %5,42 olmuştur.

5. Bu konsantreden Uranyum, Nikel, Molibden ve Vanadyum kazanılması amacıyla yapılan hidrometalurjik işlemlerin sistematik bir sırayı izlemesi gerektiği belirlenmiştir. Konsantrede Uranyum, Nikel, Molibden ve Vanadyum yanında Alüminyum, Titan ve Demir bulunduğundan bunlarında durumu gözönüne alınarak uygun bir yol izlenmesi hususunda ilk önce Uranyum ve yanında Alüminyumun da uzaklaştırılması için  $(NH_4)_2CO_3$  ekstraksiyonu yapılmıştır. Bu yolda Uranyum ve Alüminyum'un konsantreden ayrılması için gerekli  $(NH_4)_2CO_3$  miktarı belirlenmiştir.

Çözeltiye alınan Uranyum ve Alüminyum'un ayrılması için de bu çözeltiye  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ilave edilerek Alüminyum  $\text{Al}(\text{OH})_3$  şeklinde çöktürülürken, Uranyumun  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  şeklinde çözeltide kalması sağlanmıştır. Bunun için gerekli  $\text{NH}_4\text{Cl}$  miktarı belirlenmiştir. Bu işlemde  $\text{NH}_4\text{Cl}$  yerine çözeltiye hesaplı miktarda  $\text{HCl}$  ilave edilerek  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oluşturulur ve bu ortamda  $\text{Al}(\text{OH})_3$  meydana getirilir. İşlemin Ekonomik durumu gözönüne alınarak ucuz olan yolla çözültiden Uranyum ve Alüminyum'un ayrılması gerçekleştirilebilir.

6.İkinci aşamada Uranyum ve Alüminyum'da arındırılmış örneğin uygun oranda işlem görmüş pirit ile elde edilen karışımının  $650^\circ\text{C}$ 'de 5 saat süre ile kavrulması sonucu Nikel'in  $\text{NiSO}_4$  şekline dönüştürülmesi sağlanmış ve bu örneğin su ile işleminde, Nikel Çözeltiye alınmıştır. Bu şekilde örnekte bulunan Nikel tamamen çözeltiye geçerken, bu çözeltiye Molibden, Vanadyum, Titan ve Demir'in geçmediği görülmüştür.

7.Üçüncü aşamada Uranyum, Alüminyum ve Nikelden arındırılmış örnekten Molibden ve Vanadyumun çözeltiye alınması için çeşitli konsantrasyonlarda  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{NaOH}$  ile yapılan liç işlemlerinde uygun bir koşulun bulunamadığı görülmüş, bundan sonra örneğin farklı katı/sıvı oranlarında 15 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile otoklav ortamında  $225^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 100 dakikalık süre içinde yapılan işlem sonucunda Molibden, Titan ve Demir'in tamamı çözeltiye alınırken Vanadyum'un  $\text{V}_4\text{O}_{10} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  şeklinde katı fazda kaldığı koşullar belirlenmiştir.

8.Dördüncü aşamada çözeltiye geçen iyonların  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  şeklinde olduğu saptanarak bu çözültiden Molibden sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile Titan ve Demir'den ayrılmıştır. Bunun için de Alamine 336'dan yararlanılmıştır. Bununla ilgili optimum ekstraksiyon koşulları saptanmıştır. Organik faza geçen Molibden'in organik fazdan ayrılması için de  $\text{H}_2\text{S}$ 'ten yararlanılmıştır. Bu yöntem ilk kez uygulandığından, organik fazdan Molibden'in ayrılması ve geriye kalan organik fazın tekrar ekstraksiyon işleminde kullanılması halinde ne gibi değişikliklerin olabileceği hususunda etraflıca inceleme yapılmıştır. Neticede Molibden organik fazdan uzaklaştırıldıktan sonra tekrar ekstraksiyon işleminde kullanılması için yapılması gereken hususlar belirlenmiş, bileşenlerin bozulmadan kullanılabileceği, deney sonuçları bu organik fazın defalarca ekstraksiyon ve elüsyon işlemlerinde kullanılması ile herhangi bir değişikliğin meydana gelmediğini göstermektedir.

Sulu çözeltide  $\text{MoO}_4^{2-}$  şeklinde bulunan molibden'in  $\text{H}_2\text{S}$  ile reaksiyonunda bir kısım molibden  $\text{MoS}_3$  şeklinde çökerken bir kısım molibden indirgenerek mavi renkli bir çözelti oluşturmakta ve molibden'in sulu çözültiden bu yolla ayrılmadığı bilinmektedir.

Ancak organik fazdan H<sub>2</sub>S geçirildiğinde molibden'in tümü MoS<sub>3</sub> şekline dönüşerek organik fazdan ayrılmakta ve organik fazı oluşturan kerosen, Alamine 336 ve nonil alkol H<sub>2</sub>S'ten etkilenmediği için bu işlemden sonra organik faz seyreltik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile yıkanarak tekrar ekstraksiyon işleminde kullanılabilir. Bu yolla organik faza zarar vermeden molibden'in organik fazdan ayrılmasında kolay ve ekonomik bir yol bulunmuştur. Organik fazda bulunan molibden'in H<sub>2</sub>S ile MoS<sub>3</sub> şekline dönüşmesi, bu işlem süresince indirgenme reaksiyonunun olmayışı çözücünün apolar özelliğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bu özellikten yararlanılarak organik fazdan molibden ayrılması gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu işlemin literatürde verilmiş olan Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ile yapılan eluasyon işlemine göre çok daha kolay ve ekonomik oluşu işlemin avantajlı tarafını oluşturmaktadır.





## KAYNAKLAR

1. Coşar,T., Harbolit Bitümlü Şistlerden V, Mo ve Ni'nin Kazanılması, Doktora Tezi, Dicle Üni.,1995.
2. Seyhan,K., Türk linyitlerinin ısıtma işlemle yüzeybilirliklerinin iyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Haziran, 1994.
3. Özpeker,I., Kömürün oluşumu, Petrografisi ve Sınıflandırılması,Kömür Kimyası ve Teknolojisi,Istanbul,1988.
4. Işıganer,T., Mardin-Silopi-Harbul (Aksu) ve Üçkardeşler Asfaltit filonlarına ait jeoloji Raporu,1985.
5. Işıganer,T., Güneydoğu Anadolu Asfaltit Aramalarına İlişkin Rapor,1983.
6. Saydut,A., Güneydoğu Anadolu Bölgesindeki Asfaltit ve Linyitlerinden Fiziksel İşlemlerle Kül ve Kükürdün Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi,Dicle Üni.,1999.
7. Maden Tetkik Araştırma Enstitüsü, Asfaltit Rezervlerimiz ve Değerlendirme İmkanları, 3 Kasım 1982.
8. Maden Tetkik Araştırma Enstitüsü, Güneydoğu Anadolu Bölgesi Asfaltit Küllerinden Mo, Ni, V ve U'nun Kazanılması, Eylül 1981.
9. Maden Tetkik Araştırma Enstitüsü, Güneydoğu Anadolu Bölgesi Asfaltitlerinden Piroliz Yöntemi İle Sentetik Gaz, Sıvı ve Katı Yakıt Eldesi Olanaklarının Araştırılması,1976.
10. Maden Tetkik Araştırma Enstitüsü, Soma Termik Santrali Uçucu Küllerinden Uranyum Kazanılması, Ocak 1983.
11. Önal,G., Ateşok,G., Cevher Hazırlama El Kitabı, İstanbul, 1994.
12. D.W.Fuerstenau and Pradip, Adsorption of Frothers at Coal/Water Interfaces Colloids and Surfaces, 4, 229-243, 1982.
13. Yamık,A., Tosun,Y., Güneş,N., Kömürden Külün ve Kükürdün Arındırılması, Türkiye 9.Kömür Kongresi, 201-212, 1994.
14. Önal,G., Linyit Kömürlerinin Kükürdünden Arındırılması, Türkiye 1.Kömür Kongresi, 651-658, 1978.
15. Semerkant,O., Kemal,M., Eroğlu,A., Arslan,V., Seyitömer Bölgesi Kömürünün Yıkama Yolu İle Değerlendirilebilirliğinin Etüdü, Türkiye 7.Kömür Kongresi, 1989.

16. Tosun, Y.I., Rowson, N.A. and Veasey, T.J., The Effect of Chemical and Bacterial Suppression of Pyrite During Coal Flotation, The 1992 Icheme Research Event, Manchester, UK, 284-286, January 1992.
17. Yamık, A., Güneş, N., Deniz, V., Semerkant, O., Denizli Tevas Yöresi İnce Linyit Kömürünün Yıkama Yolu İle Zenginleştirilebilirliğinin Etüdü, Akdeniz Üni., Isparta Müh.Fakültesi VII.Mühendislik Haftası, Isparta, 1992.
18. Atak, S., "Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması" İTÜ. Maden Fakültesi, 1982.
19. Zimmerman, R.E., "Froth Flotation in Coal Preparation, Part 10, 4 th Ed., J.W. Leonard, Ed., The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., New York, 75-105, ( 1979 ).
20. Fuerstenau, D.W., J.M. Rosenbaum, J. Lavskowski, Effect of Surface Functional Groups on the Flotation of Coal, Colloid and Surfaces, 8, 153-174, 1983.
21. Brown, D.J., Coal Flotation in Froth Flotation, 50 th Anniversary Vol. Chapter 20, D.W. Fuerstnau, Ed., AIME, New York, 518-438, 1962.
22. Aplan, F.F., Coal Flotation in Froth Flotation, Chapter 45, M.C. Fuerstenau, Ed., AIME, New York, 1235-1264, 1976.
23. Tadros, Th.F., Use of Surfactants and Polymers for Preparation and Stabilization of Coal Suspensions, Second European Conference on Coal Liquid Mixtures, London, England, 1-6, 1985.
24. Miller, J.D., Lin, C.L., MIBC Adsorption at the Coal/Water Interface, Colloids and Surfaces, 7, 351-355, 1983.
25. Engin, Z., Cöcen, I., Semerkant, O., Cevher Zenginleştirme, Dokuz Eylül Üni., 1989.
26. Sandell, E.B., Chemical Analysis, Vol. 3, 1958.
27. Aydın, F., Elektrolitik Bakır Çözeltisinin Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üni., 1994.
28. Gündüz, T., Yarı-Mikro Kalitatif Analiz, A.Ü. Fen Fakültesi, 1997.
29. Demir, M., Demirci, Ş., Usanmaz, A., Anorganik Kimya ve Uygulaması, İstanbul, 1997.
30. Coşar, T., Ziyadanoğulları, R., Separation of Mo, V and Ni by Liquid-Liquid Extraction, Turkish J Chem., 22, 379-386, 1998.
31. E. Nakoman, Radyoaktif Hammaddeler Jeolojisi, MTA Yayınları, Eğitim Serisi, No: 2, s. 470-478, Ankara 1980.

32. Queneau, P.B., Hogsett, R.F., Processing of Petroleum Coke for Recovery of Vanadium and Nickel, Hydrometallurgy, Vol (22), pp-3-24, 1989.
33. Y.K.Agrawal, D.P.Upadhyaya, S.P.Chudasama Liquid-liquid extraction and spectrophotometric determination of Uranium with PSAHA. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, Vol. 170, No:1, 79-88, 1993.
34. S.Marin, S.Cornejo, C.Jara, N.Duran, Determination of trace level impurities in uranium compounds by ICP-AES after organic extraction. Fresenius J Anal Chem., 355: 680-683, 1996.
35. Ureta, J., Olivares, F., Chavez, J., Contreras H., Mannheim R, Marin J., Nucleotecnica 27: 31-38, 1994.
36. V.V.Yakshin and O.M.Nilkova, High extraction of uranium from acidic solutions by solid extraction solutions. Radiokhimiya, Vol. 35, No:1, PP.83-90, Jan-Feb, 1993.
37. P.Behera, R.Mishra, V.Chakravortty. Extraction of Mo(VI) and U(VI) by Alamine 310 and its Mixtures from HCl Solution. Radiochimica Acta, 62, 153-157, 1993.
38. M.Y.Khuhowar, S.N.Lanjwani. Simultaneous Solvent extraction and HPLC determination of U, Fe, Ni and Co in mineral ore samples and phosphate rocks residues using  $H_2SA_2en$  as complexing reagent. Elsevier, Journal of Chromatography A., 740, 296-301, 1996.
39. M.V.Main and J.S.Fnitz. Anal. Chem., 16, 1272, 1989.
40. El-Reefy, A.S., Awwad, N.S., Aly, H.F. Liquid-liquid extraction of Uranium from phosphoric acid by HDEHP-CYANEX-921 mixture. J.Chem. Tech. Biotechnol. 69, 271-275, 1997.
41. P.Behera, V.Chakravortty. Extraction of Mo (VI) by Alamine 310, Cyanex 310 and their mixtures from  $HClO_4$  acid solution. Indian Journal of Chemistry, Vol 32 A, September. PP 825-826,1993.
42. Vogel A.I., A text book of quantitative inorganic analysis, 3 rd Edn (ELBS Longman, London),903, 1971
43. Leonard, J.W., Mitchel, D.R., "Coal Preparation", New York, 1968.
44. Aplan, F.F., Coal Flotation, flotation, S.1235-1264, 1976.
45. Millker, J.D., Laskowski, J.S., Chang, S.S., "Dekstrin Adsorption by Oxidized Coal", Colloids and Surfaces, 8,137-151, 1983.
46. Atak, S., Toroğlu, İ. "Türkiye Kömürleri ile Flotasyon". Cilt: 48, No:4, İTÜ. Dergisi. İstanbul, 1990.

47. Özbayoğlu, G., Sarıkaya, M., “Erzurum-Aşkale linyitlerinin flotasyon yoluyla kükürtten arındırılması” 4.Balkan Ülkeleri Cevher Hazırlama Kongresi, İstanbul, 1984.
48. Ata, S., Önder, Ü.Y., Madencilik, Vol. 36, No:4, December, (21-29) 1997.
49. Bayrakçeken, S., Gürses. A., “Köpük yapıcı Madelerin Aşkale ve Balkaya Linyitleri Üzerindeki Adsorpsiyonlarının İncelenmesi”. Dođa-Tr.J. of Chemistry, 14. 141-150, 1990.
50. Bayrakçeken, S., Gürses. A., Gülabođlu, Ş., Gaines. A.F., “Erzurum-Aşkale Linyit Kömürünün flotasyonunda çözelti köpük yapıcı ve elektrolit maddelerin etkilerinin incelenmesi. Dođa TU Müh. ve Çev. D. 13,3, 1989, 379-389.
51. Özbayoğlu, G., Mamurekli, M., “Super-clean coal production from Turkish bituminous coal”. Fuel, Vol. 73, Number 7, 1221-1223, 1994.
52. Smith, F.J., Anast, K.R. and Bhasin. A.K .Am. Soc. Mech. Eng., Report No: 84-JPGC-GT 5. October, 1984.
53. Mohammad, S. Abu Nejmeh. “Extraction of uranim by ion flotatiton”. Yüksek Lisans Tezi. ODTÜ, 1979.

## TABLO DİZİNİ

**Tablo 1:** Kömürlerin Amerikan (ASTM) Sınıflandırılması

**Tablo 2:** Yer Yüzünde bulunan Asfaltik Maddelerin En Belirgin Karakteristik Özellikleri

**Tablo 3:** Dünya Bitümlü Şist Rezervleri (  $10^6$  Ton )

**Tablo 4:** Türkiye Bitümlü Şist Rezervleri

**Tablo 5:** Güneydoğu Anadolu Bölgesi Asfaltit içeriği

**Tablo 6:** Silopi İlçesi Asfaltit Külünde Bulunan Bazı Elementlerin Analiz Sonuçları

**Tablo 7:** Kül-  $H_2SO_4$  Karışımının Otoklav Ortamında Yapılan İşlem Sonucu

Çözelti Ortamına Alınan İyonların Miktarları (Kül:100g).

**Tablo 8:**  $25^{\circ}C$ 'de %10'luk Alamine 336 ile yapılan iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları

**Tablo 9:**  $40^{\circ}C$ 'de %10'luk Alamine 336 ile yapılan iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları

**Tablo 10:**  $50^{\circ}C$ 'de %10'luk Alamine 336 ile yapılan iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları

**Tablo 11:**  $60^{\circ}C$ 'de %10'luk Alamine 336 ile yapılan iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları

**Tablo 12:**  $70^{\circ}C$ 'de %10'luk Alamine 336 ile yapılan iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları

**Tablo 13:**  $50^{\circ}C$ 'de sulu çözültiden ( $pH=1,17$ ) ve farklı sürelerde hava geçirilerek Alamine 336 ile yapılan iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları

**Tablo 14:**  $50^{\circ}C$ 'de 0,38 M  $KMnO_4$  ve  $50^{\circ}C$ 'de 1 mL %30'luk  $H_2O_2$  ilavesi ile ayrı ayrı sulu çözültinin iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları

**Tablo 15:**  $25^{\circ}C$ 'de sulu çözültiden ( $pH=1,17$ ) ve farklı sürelerde hava geçirilerek Alamine 336 ile yapılan iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları

**Tablo 16:**  $25^{\circ}C$ 'de sulu çözültiden ( $pH=1,25$ ) ve farklı sürelerde hava geçirilerek Alamine 336 ile yapılan iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları

**Tablo 17:**  $25^{\circ}C$ 'de sulu çözültiden ( $pH=1,70$ ) ve farklı sürelerde hava geçirilerek Alamine 336 ile yapılan iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları

**Tablo 18:** Hava ortamında  $KMnO_4$  ile etkileştirilen çözültinin iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları

**Table 19:** Hava ortamında  $MnO_2$  ile etkileştirilen çözültinin iki katlı ekstraksiyon ve sıyırma sonuçları

- Tablo 20:** Orijinal Külün Flotasyonu ile Elde Edilen Değerler
- Tablo 21:** Sülfürlenmiş Asfaltit Külünün Flotasyonu Sonucu Elde Edilen Değerler
- Tablo 21.a.** Flotasyondan Önce Sülfürlenmiş Kül Üzerine Su, Asit ve Kollektör ilavesi ile Elde Edilen Pülpün pH Değerleri
- Tablo 22.** Sülfürlenmiş Örneklerin Flotasyonu İle Ayrı Fazlarda Elde Edilen Madde Miktarları
- Tablo 23.** -200 mesh Boyutundaki Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Elde Edilen Değerler
- Tablo 24.** -300 mesh Boyutundaki Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Elde Edilen Değerler
- Tablo 25.** Farklı Tanecik Boyutlarındaki Sülfürlenmiş Örnekler Üzerine Su, Asit ve Kollektör İlavesi İle Elde Edilen pH Değerleri
- Tablo 26.** -200 mesh Boyutundaki Sülfürlenmiş Örneğin Farklı pH Ortamlarında Yapılan Flotasyonu İle Elde Edilen Değerler
- Tablo 27.** -200 mesh Boyutundaki Sülfürlenmiş Örneklerin Farklı pH Değerlerinde Flotasyonunda Konsantre Fazda Toplanan Madde Miktarları
- Tablo 28a.** -200 mesh Boyutundaki Sülfürlenmiş Örneklerin Farklı Pülp Yoğunluğunda Flotasyonu İle Elde Edilen Değerler
- Tablo 28b.** -200 mesh Boyutundaki Sülfürlenmiş Örneklerin Farklı Pülp Yoğunluğunda Flotasyonu İle Konsantre Fazda Toplanan Madde Miktarları
- Tablo 29.** -200 Mesh Boyutundaki 5.Örnekle Yapılan Flotasyon Sonucu Elde Edilen Konsantredeki Madde Miktarları
- Tablo 30.** Konsantre ve Çeşitli Karışımların 650°C'de Kavrulmaları Sonucu Çözelti Ortamına Geçen İyonların Miktarları
- Tablo 31.** Konsantre ve İşlenmiş Pirit Karışımlarının 650°C'de Kavrulmaları Sonucu Çözelti Ortamına Geçen Madde Miktarları
- Tablo 32.** 2 g Konsantre + 0,53 g İşlenmiş Piritten Oluşan 3 Ayrı Karışımın 650°C Sıcaklıkta 5 Saat Süre İle Kavrulmaları Sonucu Çözeltiye Geçen Madde Miktarları
- Tablo 33.** 0,5 g örneğin 10mL Değişik Konsantrasyonlarda (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Ekstraksiyonu İle Çözeltiye Geçen Madde Miktarları
- Tablo 34.** 0,5 g örneğin 10mL Değişik Konsantrasyonlarda (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Ekstraksiyonu İle Çözeltiye Geçen Madde Miktarları

**Tablo 35.** 10mL 1,6M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Çözeltisi ile Değişik Miktarlarda Konsantrenin Ekstraksiyonunda Çözeltiye Geçen Madde Miktarları

**Tablo 36.** Uranyum, Alüminyum ve Nikel'i Alınmış Örneğin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ortamında 50°C Sıcaklıkta 1 Saat Süre İle yapılan Liç İşlemi Sonucu Çözeltiye Geçen Madde Miktarları

**Tablo 37.** Uranyum, Alüminyum ve Nikel'i Alınmış Örneğin NaOH Ortamında 50°C Sıcaklıkta 1 Saat Süre İle Yapılan Liç İşlemi Sonucu Çözeltiye Geçen Madde Miktarları

**Tablo 38.** Uranyum, Alüminyum ve Nikel'i Alınmış Örneğin Otoklav Ortamında Yapılan Deneysel Çalışmalar Sonucu Çözeltiye Geçen Madde Miktarları

**Tablo 39.** Molibdenin Sulu Çözeltiden Uzaklaştırılması

**Tablo 40.** Organik Fazın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile Yıkandıktan Sonra Tekrar Kullanılması Sonucu Molibdenin Sulu Çözeltiden Uzaklaştırılması

## ŞEMA DİZİNİ

**Şekil 1:** Kül-  $H_2SO_4$  Karışımının Otoklav Ortamında Yapılan İşlemin Genel Akım Şeması.

**Şekil 2:** Ekstraksiyon İşleminin Genel Akım Şeması.

**Şekil 3:** Ekstraksiyon ve Sıyırma İşlemlerinin Yapıldığı Ekstraktör.

**Şekil 4:** Flotasyon deneylerinin genel akım şeması

**Şekil 5:** Uranyum Ayrılmasının Genel Akım Şeması

**Şekil 6:** Nüme ile  $H_2SO_4$ 'ün Otoklav Ortamındaki Deneysel İşlemin Genel Akım Şeması

**Şekil 7:** Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonunda İzlenen Genel Akım Şeması



## ÖZGEÇMİŞ

1968 yılında Elazığ'da doğdum. İlk, orta ve lise eğitimimi Diyarbakır'da tamamladım. 1985 yılında D.Ü.Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdim. 1989 yılında mezun oldum. 1990 Eylül'de Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde Arş.Gör.olarak göreve başladım.

Halen aynı görevimi sürdürmekteyim.