

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO KLİNKERİNDEN DEĞERLİ METALLERİN ÇÖZELTİYE
ALINMASI VE ÇÖZELTİDEN KAZANILMASI

CANER URSAVAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ
CEVHER HAZIRLAMA ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. MEHMET CANBAZOĞLU

YARDIMCI DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. MEHMET KUL

SİVAS

2008

ÖZET

ÇİNKO KLİNKERİNDEN DEĞERLİ METALLERİN ÇÖZELTİYE ALINMASI VE ÇÖZELTİDEN KAZANILMASI

Caner URSAVAŞ

Yüksek Lisans Tezi, Maden Mühendisliği Cevher Hazırlama Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet CANBAZOĞLU

Yardımcı Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mehmet KUL

2008

Kayseri Çinkom işletmesinde Waelz prosesi ile üretilen klinkerden H₂SO₄ asit liçi ile elde edilen çinko çözeltilerinden solvent ekstraksiyon ile çinkonun yanında bakır, nikel, kobalt ve kadmiyum'un CYANEX 272, LIX 984NC ve DEHPA organiklerini kullanarak seçimli olarak kazanılması araştırmaları bu tezin konusunu oluşturmaktadır.

Öncelikle, Çinkom'dan gelen numunenin kimyasal ve minerolojik özellikleri belirlenmiştir. Alınan waelz numunesinin optimum liç çalışmaları için çeşitli deneyler yapıp optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum liç koşullarında, klinkerden solvent ekstraksiyon deneylerinde kullanılmak üzere 41,40 g/L çinko, 656 mg/L kadmiyum, 27 mg/L kobalt, 29 mg/L nikel, 42 mg/L bakır ve 124 mg/L demir içeren bir ana çözelti hazırlanmıştır. CYANEX 272, LIX 984NC ve DEHPA organiklerinin çinko, bakır, nikel, kobalt, kadmiyum, magnezyum, kalsiyum, indiyum ve demir metallerinin denge pH'ına bağlı olarak yükleme izotermeleri sentetik çözeltiler kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında liç çözeltilerinde bulunan yaklaşık 124 mg/L olan demir'in çözeltiden uzaklaştırılması gerektiği anlaşılmıştır. Demir uzaklaştırma işleminin optimum koşullarının belirlenmesi için hazırlanan liç çözeltilerinin pH'ının NaOH ve CaO ilavesiyle ayarlanıp demir'in çöktürülmesi çalışmaları yapılmıştır. Optimum koşullarda hazırlanan ve demiri tamamen uzaklaştırılmış yeni ana çözeltiyle çeşitli akım şemaları geliştirilmiş ve sonuçlar ortaya konmuştur.

Yüklü organikteki safsızlıkların giderilmesi için scrubbing çalışmaları yapılmıştır. Sulu faz olarak saf yüksek derişimdeki çözelti kullanılmıştır. Scrubbing işlemini takiben safsızlıklardan giderilmiş olan yüklü organik sıyıra işlemine tabi tutulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Waelz klinker, Asit liçing, Cyanex 272, Lix 984NC, DEHPA, Çinko ekstraksiyonu

ABSTRACT

LEACHING AND RECOVERY OF THE METALS VALUABLE THAN ZINC CLINKERS FROM SOLUTIONS

Caner URSAVAŞ

Master of Science Thesis

Cumhuriyet University

Graduate School

Mining Engineering Department

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet CANBAZOĞLU

Coach Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Mehmet KUL

2008

The topic of this thesis is the selective recovery of copper, nickel, cobalt and cadmium with zinc by using solvent extraction from zinc solution that was produced by H₂SO₄ leaching of Cinkom zinc clinkers. The clinkers are produced by waelz process in Kayseri Cinkom Zinc plant. After chemical and mineralogical characterization of waelz samples taken from Cinkom, several experiments have been done to determine the optimum leaching conditions. At optimum leaching conditions, a pregnant stock leach solution, which contains 41,40 g/L zinc, 656 mg/L cadmium, 27 mg/L cobalt, 29 mg/L nickel, 42 mg/L copper ve 124 mg/L iron has been prepared to be used for the solvent extraction experiments. With respect to equilibrium pH values of zinc, copper, cobalt, cadmium, magnesium, calcium, indium and iron metals, charged isotherms have been described. As a result of experiments, it can be concluded that iron which is approximately 183 mg/l in the leach solution, should be removed from the solution. Therefore studies have been done to remove iron from the leach solution at optimum conditions via precipitating by adjusting the pH of leach solution with the addition of NaOH and CaO.

Scrubbing studies was carried out in order to remove impurities from loaded organic phase. Aqueous solutions, which contain pure high metal concentration, were used for scrubbing experiments. After the scrubbing works, stripping experiments were carried out at 5/1 O/A ratio.

Consequently, by using the stock solution prepared at leaching optimum conditions, flow diagrams have been accomplished for selective recovery of zinc, cadmium, cobalt, copper, nickel by solvent extraction and the results have been presented.

Keywords: Waelz clinkers, acidic leach solutions, Cyanex 272, Lix 984NC, DEHPA, zinc extraction

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	iii
ABSTRACT	iV
TEŞEKKÜR	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	Viii
TABLolar DİZİNİ	X
1. GİRİŞ	1
2. ÇİNKONUN CEVHERLERİNDEN ÜRETİMİ	2
2.1. Piremetalurjik Proseslerle Çinko Üretim Adımları	4
2.1.1. Kavurma	5
2.1.2. Ergitme	5
2.1.3. Rafinasyon	5
2.2. Hidrometalurjik Proseslerle Çinko Üretimi Adımları	6
2.2.1. Kavurma	6
2.2.2. Liçing	6
2.2.3. Elektroliz	6
2.3. Waelz Prosesi İle Çinko Üretimi	8
2.4. Solvent Ekstraksiyon	8
2.4.1. Yükleme ve sıyırma mekanizmaları	9
2.4.2. Değerlendirme ve uygulama	9
2.4.3. Solvent ekstraksiyonda dağılım eğrileri	11
2.4.4. Mc CABE-THİLE diyagramları	14
2.4.5. Kullanılan organikler ve özellikleri	16
2.4.6. Orajik ve sıvı fazın yüklemeye etki eden özellikler	19
2.4.7. Uygulamada kullanılan makineler	24
2.4.8. Endüstriyel uygulamalar	27
2.5. Cyanex 272, Lix 984NC ve DEHPA İle İlgili Yapılmış Çalışmalar	32
2.5.1. Cyanex 272 Üzerine Yapılan Çalışmalar	32
2.5.2. Lix 984NC Üzerine Yapılan Çalışmalar	33
2.5.3. DEHPA Üzerine Yapılan Çalışmalar	34
2.6. Yükleme İşleminde Sonra Organik Fazdaki Safsızlıkların Giderilmesi İşlemi (Scrubbing)	35
3. MATERYAL VE METOD	37
3.1. Materyal	37
3.1.1. Numune hazırlanması	37
3.1.2. Kimyasal analiz	39
3.1.3. Mineralojik analiz	39
3.2. Metod	41
3.2.1. Liçing araştırmaları	41
3.2.2. Solvent ekstraksiyon araştırmaları	42
4. ELDE EDİLEN SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	45
4.1. H ₂ SO ₄ Liç Araştırmaları	45
4.1.1. Liç süre ve sıcaklığının etkisi	45
4.1.2. Asit derişiminin etkisi	51
4.1.3. Katı/sıvı oranının etkisi	53
4.1.4. Asit liçi sonuçları	54
4.2. Solvent Ekstraksiyon Araştırmaları	55
4.2.1. Yükleme eğrilerinin belirlenmesi	55
4.3. Solvent Ekstraksiyon İçin Çözelti Üretimi	58
4.4. Waelz Liç Çözeltisinden Demir İyonlarının Uzaklaştırılması Araştırmaları	59
4.4.1. Yükseltgen kullanmadan demirin uzaklaştırılması	60
4.4.2. Yükseltgen kullanarak demirin uzaklaştırılması	62
4.5. Waelz liç çözeltisinden elementlerin organik faza yüklenmesi ve sıyırılması	63
4.5.1. Yükleme aşamalarının belirlenmesi	63

4.5.2. Sıyırma aşamalarının belirlenmesi	68
4.5.3. Kademeli olarak Cyanex 272 ile çinko yüklenmesi	70
4.5.4. Kademeli sıyırılması	71
4.6. Sentetik çözeltiden bakır, kadmiyum, kobalt ve nikel elementlerinin organik faza yüklenmesi ve sıyırılması	72
4.6.1. Bakırın Lix 984NC'ye yüklenmesi ve sıyırılması	72
4.6.2. Kadmiyumun DEHPA'ya yüklenme ve sıyırılması	74
4.6.3. Kobaltın Cyanex 272'ye yüklenme ve sıyırılması	75
4.6.4. Nikelin Cyanex 272'ye yüklenme ve sıyırılması	76
4.7. Akım Şeması Geliştirme	75
4.7.1. Çözelti üretimi	78
4.7.2. Önerilen akım şeması	78
4.8. Organikteki Safsızlıkların Uzaklaştırılması Çalışmaları (Scrubbing)	85
4.8.1. Bakırın Lix 984NC'ye yüklenmesi, safsızlıklarının uzaklaştırılması ve sıyırılması	88
4.8.2. Çinkonun Cyanex 272'ye yüklenmesi, safsızlıklarının uzaklaştırılması ve sıyırılması	89
4.8.3. Kadmiyumun DEHPA'ya yüklenmesi, safsızlıklarının uzaklaştırılması ve sıyırılması	92
4.8.4. Kobaltın Cyanex 272'ye yüklenmesi, safsızlıklarının uzaklaştırılması ve sıyırılması	94
4.8.5. Nikelin Cyanex 272'ye yüklenmesi, safsızlıklarının uzaklaştırılması ve sıyırılması	96
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	98
KAYNAKLAR	101
ÖZGEÇMİŞ	103
EKLER	104
Ek-I. Asit liçi deney sonuçları	104
Ek-II. Solvent ekstraksiyon deney sonuçları	107
Ek-III. Asit, Sodyum Hidroksitin Hazırlanışı ve Titrasyon	118

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Pirometalurjik ve hidrometalurjik proseslerle çinko üretim akım şeması.	3
Şekil 2. Hidrometalurjik prosesle çinko üretimi akım şeması.	4
Şekil 3. % E'ye karşı denge pH'ı değişimi.	12
Şekil 4. E'ye karşı denge pH'ı değişimi.	13
Şekil 5. Log E'ye karşı Log organik konsantrasyonu değişimi.	13
Şekil 6. Ekstraksiyon izotermi.	14
Şekil 7. Yükleme için Mc CABE-THİLE Diyagramı.	15
Şekil 8. Sıyırma işlemi için Mc Cabe–Thiele Diyagramı.	16
Şekil 9. Tributyl-fosfat (TBP)'ın kimyasal formülü.	17
Şekil 10. Methylisobutyl Ketone kimyasal formülü.	17
Şekil 11. D2EHPA kimyasal formülü.	18
Şekil 12. Lix 63 kimyasal formülü.	18
Şekil 13. Dialkali fosforik asit ve dialkali fosfonik asitin organik seyrelticiyle hidrojen bağı kurması.	19
Şekil 14. Uranil nitratin kerosen ile seyreltilmiş TBP ile yüklenmesi.	21
Şekil 15. Uranil nitratin ethil etherle kullanılan salting-out ajanlarla yüklenmesi.	23
Şekil 16. 0.5 M sülfat çözeltisi ile kerosen ile seyreltilmiş 0.1 M D2EHPA'ya yükleme.	24
Şekil 17. Mikser – Setler.	25
Şekil 18. Kolonlar.	26
Şekil 19. Dönen disk kolonu.	27
Şekil 20. Espindosa çinko prosesi.	28
Şekil 21. MIM' de sülfürlü konsantrasyonlardan çinko üretimi pilot tesis akım şeması.	29
Şekil 22. Skorpiyon' da silikatlı cevherlerden çinko üretimi akım şeması.	30
Şekil 23. Met-Mex Penoles'ta fırın bacası tozlarından çinko üretimi akım şeması.	31
Şekil 24. Bakır sülfat çözeltisinden bakır, kobalt ve çinkonun solvent ekstraksiyonla kazanılması.	34
Şekil 25. Zn-Cd-Co-Ni sülfat çözeltisinden Zn ve Cd seçimli olarak kazanılması.	36
Şekil 26. Waelz klinker 1 numunesinin XRD analizi.	40
Şekil 27. Waelz klinker 2 numunesinin XRD analizi.	40
Şekil 28. Deneylerde kullanılan liçing deney düzeneği.	42
Şekil 29. Solvent ekstraksiyon deney karıştırma düzeneği.	44
Şekil 30. Solvent ekstraksiyon ayırma düzeneği.	44
Şekil 31. Waelz klinker 2 numunesi asit liçi: Sıcaklığının Zn çözünmesine etkisi.	46
Şekil 32. Waelz klinker 2 numunesi asit liçi: 25 °C sıcaklığında Cd, Co, Ni, Cu, Fe çözünmesine etkisi.	46
Şekil 33. Waelz klinker 2 numunesi asit liçi: 40 °C sıcaklığında Cd, Co, Ni, Cu, Fe çözünmesine etkisi.	47
Şekil 34. Waelz klinker 2 numunesi asit liçi: 60 °C sıcaklığında Cd, Co, Ni, Cu, Fe çözünmesine etkisi.	47
Şekil 35. Waelz klinker 2 numunesi asit liçi: 80 °C sıcaklığında Cd, Co, Ni, Cu, Fe çözünmesine etkisi.	48
Şekil 36. Waelz klinker 2 numunesi asit liçi: 95 °C (K.N) sıcaklığında Cd, Co, Ni, Cu, Fe çözünmesine etkisi.	48
Şekil 37. Waelz klinker 2 numunesi asit liçi: Sıcaklığının ağırlık kaybına etkisi.	49
Şekil 38. Waelz klinker 2 numunesi asit liçi: Sıcaklığının asit tüketimine etkisi.	50
Şekil 39. Waelz klinker 2 numunesi 25 °C liç sıcaklığında Zn, Cd, Co, Ni, Cu, Fe verimi, ağırlık kaybı ve asit tüketiminin süreye bağlı olarak değişimi.	51
Şekil 40. Waelz klinker 2 numunesi 80 °C liç sıcaklığında Zn verimi, ağırlık kaybı ve asit tüketiminin asit derişimine bağlı olarak değişimi.	52
Şekil 41. . Waelz klinker 2 numunesi 80 °C liç sıcaklığında Cd, Co, Ni, Cu ve Fe verimi, ağırlık kaybı ve asit tüketiminin asit derişimine bağlı olarak değişimi.	52
Şekil 42. Waelz klinker 2 numunesi 80 °C liç sıcaklığında Zn verimi, ağırlık kaybı ve asit tüketiminin K/S oranına bağlı olarak değişimi.	53
Şekil 43. Waelz klinker 2 numunesi 80 °C liç sıcaklığında Cd, Co, Ni, Cu, Fe verimi, ağırlık kaybı ve asit tüketiminin K/S oranına bağlı olarak değişimi.	54
Şekil 44. CYANEX-272 ile Zn, Cu, Cd, Ni, Fe ⁺³ , Fe ⁺² , Mg, Co, Ca ve In yüklenmesi.	56

Şekil 45. LIX 984-NC ile Zn, Cu, Cd, Ni, Fe ⁺³ , Fe ⁺² , Mg, Co, Ca ve In yüklenmesi.	57
Şekil 46. DEHPA ile Zn, Cu, Cd, Ni, Fe ⁺³ , Fe ⁺² , Mg, Co, Ca ve In yüklenmesi.	58
Şekil 47. Demir uzaklaştırma akım şeması.	60
Şekil 48. S/O oranının değişimiyle Zn'nun % metal ekstraksiyonun değişimi.	65
Şekil 49. S/O oranının değişimiyle Fe, Cd, Ni, Co, Cu'ın % metal yüklenmesi değişimi.	66
Şekil 50. S/O oranının artışıyla D _{Zn} değişimi.	67
Şekil 51. S/O oranının artışıyla D değerinin değişimi.	67
Şekil 52. O/S oranına bağlı olarak çinkonun % yükleme ve dağılım katsayıları değişimi.	70
Şekil 53. Deneylerde uygulanan akım şeması.	79
Şekil 54. Organikteki safsızlıkları uzaklaştırma çalışmaları akım şeması.	87

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1. Çinko mineralleri.	2
Tablo 2. Çinko elektrolizinde, elektroliz çözeltilerinde ve katot çinko da sınırlamalar.	7
Tablo 3. Uranyumun sülfatlı ortamda D2EHPA ile yüklenmesinde ilave edilen seyrelticilerin etkisi.	20
Tablo 4. Uranil nitratın 2M HNO ₃ ve hacimce % 40 lık gaz yağı ile seyreltilmiş TBP ile dağılım katsayısı.	22
Tablo 5. Waelz klinker 1 numunesi elek analizi.	38
Tablo 6. Waelz klinker 1 numunesi çeneli kırıcı çıkışı elek analizi.	38
Tablo 7. Numunelerin kimyasal bileşimi.	39
Tablo 8. Sentetik Çözeltilerin Hazırlanması.	43
Tablo 9. Liç çözeltisi element içerikleri ve liç verimleri.	59
Tablo 10. NaOH ilavesine bağlı olarak pH'ın gelişimi.	60
Tablo 11. Ca(OH) ₂ ilavesine bağlı olarak pH'ın gelişimi	61
Tablo 12. Demiri uzaklaştırılmış çözeltilerle, girdi waelz liç stok çözeltilisinin karşılaştırılması.	62
Tablo 13. Yükseltgen kullanarak demir çöktürme ve çözelti üretimi.	63
Tablo 14. Demiri uzaklaştırılmış Waelz çözeltisinden CYANEX-272 ile Zn ve diğer elementlerin ekstraksiyonu toplu sonuçları.	64
Tablo 15. S/O değişimi ile metaller için dağılım katsayılarının değişimi.	66
Tablo 16. S/O değişimi ile ayırma faktöründeki değişim.	68
Tablo 17. CYANEX-272 ile çinko ekstraksiyonu.	69
Tablo 18. Çinko yüklü CYANEX-272 den çinkonun sıyırılması.	71
Tablo 19. CYANEX-272 ile yüklü organiğin sıyırılması.	72
Tablo 20. Lix 984NC ile bakır yüklenmesi.	73
Tablo 21. Lix 984NC ile yüklü organiğin sıyırılması.	73
Tablo 22. DEHPA ile kadmiyum yüklenmesi.	74
Tablo 23. DEHPA ile yüklü organiğin sıyırılması.	75
Tablo 24. Cyanex 272 ile kobalt yüklenmesi.	75
Tablo 25. DEHPA ile yüklü organiğin sıyırılması.	76
Tablo 26. Cyanex 272 ile kobalt yüklenmesi.	76
Tablo 27. DEHPA ile yüklü organiğin sıyırılması.	77
Tablo 28. Akım şeması çalışmaları için üretilen sentetik çözelti içeriği.	78
Tablo 29. Lix 984Nc ile bakır ekstraksiyonu sonuçları.	79
Tablo 30. Lix 984NC ile bakır ekstraksiyonu sırasında D (dağılım katsayıları) değişimi.	79
Tablo 31. Lix 984NC ile bakır ekstraksiyonu sırasında S (ayırma katsayısı) değişimi.	79
Tablo 32. Yüklü Lix 984NC'nin sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.	81
Tablo 33. Cyanex 272 ile çinko ekstraksiyon verileri.	81
Tablo 34. Cyanex 272 ile çinko yükleme sırasında D (dağılım katsayıları) değişimi.	82
Tablo 35. Cyanex 272 ile çinko yükleme sırasında S (ayırma katsayısı) değişimi.	82
Tablo 36. Yüklü Cyanex 272'den sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.	83
Tablo 37. Cyanex 272 ile kobalt ekstraksiyon verileri.	83
Tablo 38.. Cyanex 272 ile kobalt yükleme sırasında D (dağılım katsayıları) değişimi.	83
Tablo 39. Cyanex 272 ile kobalt yükleme sırasında S (ayırma katsayısı) değişimi.	84
Tablo 40. Yüklü Cyanex 272'den sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.	84
Tablo 41. DEHPA ile kadmiyum yükleme verileri.	85
Tablo 42. Sentetik Çözelti derişimleri.	86
Tablo 43. Lix 984Nc ile bakır yükleme sonuçları.	88
Tablo 44. Lix 984NC ile bakır yükleme sırasında D (dağılım katsayıları) değişimi.	88
Tablo 45. Lix 984NC ile bakır yükleme sırasında S (ayırma katsayısı) değişimi.	88
Tablo 46. Bakır yüklü organikten safsızlıkların uzaklaştırılması sonuçları.	89

Tablo 47. Yüklü Lix 984NC'nin sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.	89
Tablo 48. Cyanex 272 ile çinko yükleme verileri.	90
Tablo 49. Cyanex 272 ile çinko yükleme sırasında D (dağılım katsayıları) değişimi.	90
Tablo 50. Cyanex 272 ile çinko yükleme sırasında S (ayırma katsayısı) değişimi.	90
Tablo 51. Çinko yüklü organikten safsızlıkların uzaklaştırılması sonuçları.	90
Tablo 52. Çinko yüklü organikten safsızlıkların uzaklaştırılması sonuçları.	91
Tablo 53. Yüklü Cyanex 272'den sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.	91
Tablo 54. Yüklü Cyanex 272'den sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.	91
Tablo 55. DEHPA ile kadmiyum yükleme verileri.	92
Tablo 56. DEHPA ile kadmiyum yükleme sırasında D (dağılım katsayıları) değişimi.	92
Tablo 57. DEHPA ile kadmiyum yükleme sırasında S (ayırma katsayıları) değişimi.	92
Tablo 58. Kadmiyum yüklü organikten safsızlıkların uzaklaştırılması sonuçları.	93
Tablo 59. Kadmiyum yüklü organikten safsızlıkların uzaklaştırılması sonuçları.	93
Tablo 60. Yüklü DEHPA'dan sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.	93
Tablo 61. Yüklü DEHPA'dan sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.	94
Tablo 62. Cyanex 272 ile kobalt yükleme verileri.	94
Tablo 63. Cyanex 272 ile kobalt yükleme sırasında D (dağılım katsayıları) değişimi.	94
Tablo 64. Cyanex 272 ile kobalt yükleme sırasında S (ayırma katsayıları) değişimi.	95
Tablo 65. Kobalt yüklü organikten safsızlıkların uzaklaştırılması sonuçları.	95
Tablo 66. Kobalt yüklü organikten safsızlıkların uzaklaştırılması sonuçları.	95
Tablo 67. Yüklü Cyanex 272'den sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.	95
Tablo 68. Yüklü Cyanex 272'den sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.	96
Tablo 69. Cyanex 272 ile nikel yükleme verileri.	96
Tablo 70. Cyanex 272 ile nikel yükleme sırasında D (dağılım katsayıları) değişimi.	96
Tablo 71. Yüklü Cyanex 272'den sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.	97

1. Giriş

Dünyada zengin cevher rezervlerinin azalması karşısında fakir ve flotasyona elverişli olmayan cevherlerin işlenmesi zorunlu hale gelmiştir. Pirometalurjik işlem kademelerinde, masrafların artması nedeniyle hidrometalurjik metotlar denenmekte ve giderek uygulama alanları genişlemektedir. Hidrometalurji alanında en başarılı atılım, metal değerlerini kazanmak üzere, solvent ekstraksiyon metodunun liç çözeltilerine uygulanması olmuştur (Karahan., 1995).

Genellikle metal içeren cevherler, tek kademedeki ve ekonomik olarak metal kazanımına uygun fiziksel ve kimyasal yapıda değildir. Metalin bağlı bulunduğu mineral, oksit, sülfür, karbonat, silikat, sülfat veya bunlardan birkaçının karışımı şeklindedir; metalin saf olarak üretilebilmesi için hem bu bileşiklerinden, hem de yan kayaçlarından kurtarılması gerekmektedir. Önce fiziksel ve/veya kimyasal yönden uygulanacak yöntem ve kullanılan ekipmana uygun hale getirilmesi gerekebilir. Fiziksel hazırlamada ya tenörü artırıcı bir konsantrasyon veya tane boyutunu değiştiren işlemler söz konusudur. Kimyasal hazırlama ile ise, metal mineralin daha sonra uygulanacak yükleme işlemini kolaylaştıracak bir bileşiğe dönüşmesi veya zararlı safsızlıklardan kurtarılması sağlanır. Bu maksatla sülfürlerin oksitlere, sülfatlara ve klorürlere; oksitlerin sülfat ve klorürlere; karbonatların ise oksitlere dönüştürülmesini sağlayan kavurma veya termik parçalama işlemleri uygulanmaktadır (Akdağ., 1992).

Hidrometalurjik metotlar ile üretilen çözeltilerden metallerin geri kazanılabilmesi için çözeltideki metal konsantrasyonunun belli bir derişimde olması gereklidir. Ayrıca elektro kazanım yönteminde çözeltideki metal konsantrasyonunun mümkün olduğunca saf olması istenir. Çünkü metal konsantrasyonu ile çözeltiye verilecek voltaj doğru orantılıdır. Eğer metal konsantrasyonu yeterince saf olmazsa hem saf bir metal kazanımı yapmak güçleşir hem de kullanılan enerji artar dolayısıyla, elektroliz maliyeti artar. Bu sebeplerden dolayı solvent ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Solvent ekstraksiyon yöntemi ile seçimli olarak kompleks çözeltilerdeki temel iyonların çözeltiye alınması mümkündür ve işlemi takip eden elektro kazanım ile metal iyonları katodik olarak minimum enerji tüketimi ile kazanılmaktadır.

Bu tezde solvent ekstraksiyon işlemi üzerinde durulmuş ve liç edilmiş cevherin içindeki değerli metallerin çöktürme yöntemlerinden biri olan elektroliz işlemine geçmeden önce selektif olarak kazanılması çalışmaları yapılmıştır.

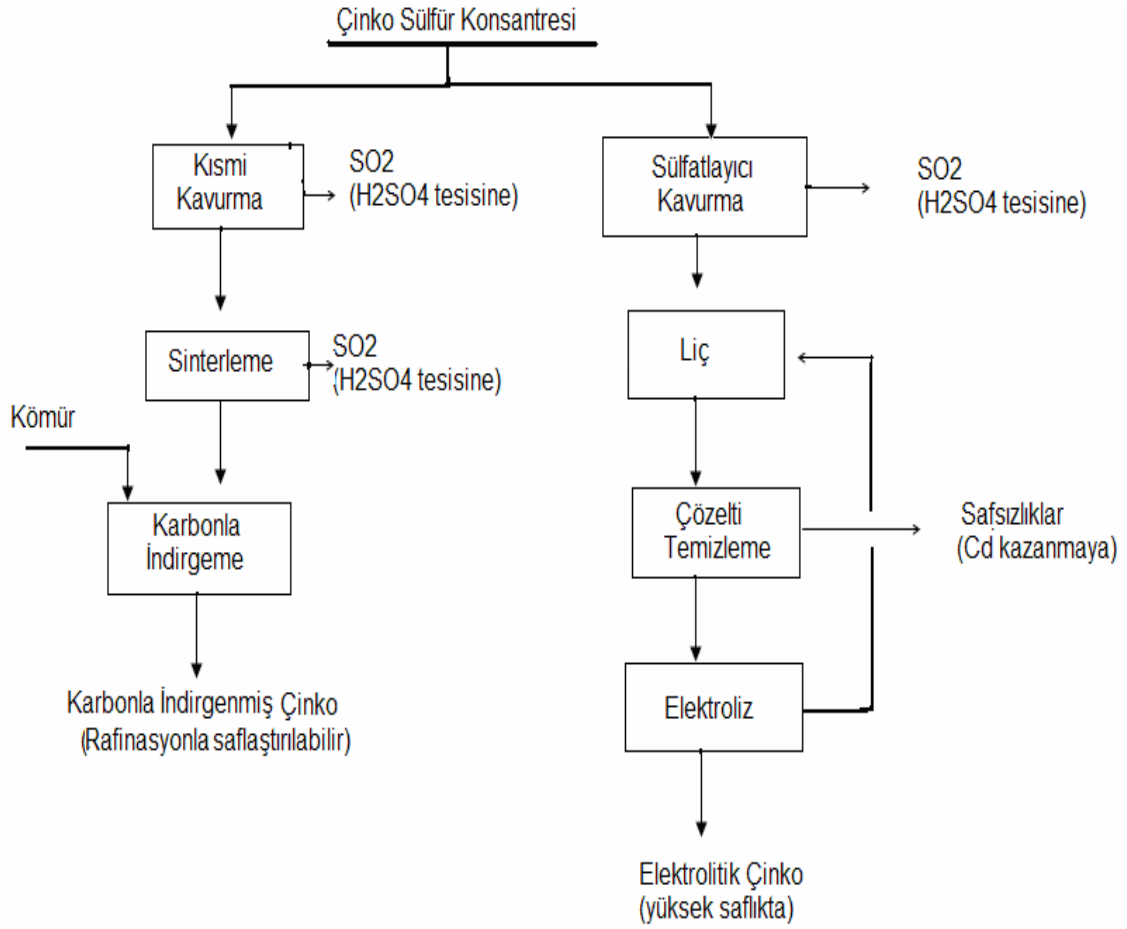
2. ÇİNKONUN CEVHERLERİNDEN ÜRETİMİ

Doğada çinko içeren birçok mineral bulunmaktadır. Ancak, Çinko üretimi en çok sfalerit (ZnS), marmetit ((ZnFe)S) ve smitsonit (ZnO.CO₂) türü cevherlerden yapılmaktadır. Sfaleritle birlikte genellikle galen (PbS) de bulunduğundan, flotasyon işlemleri ile bunlar önce ayrı konsantrere haline getirilmektedir. Bir çinko konsantresi ortalama % 50-60 Zn tenörlüdür. Tablo 1'de çinko mineralleri verilmiştir.

Tablo 1. Çinko mineralleri.

Mineral Gurubu	Mineral Adı	Kimyasal Formülü
Sülfürler	Sfalerit (Çinko blend, zinc blend)	ZnS
	Vurtzit (Strahlblend)	ZnS
	ZnS	4ZnS+ZnO Zn ₅ S ₄ O-4ZnS.ZnO
	Zink-Teallite	(Pb-Zn)SnS ₂
Sülfatlar	Goslarit (Zincvitriol)	ZnSO ₄ .7H ₂ O
	Zinc-Melanterit	(Fe-Zn)SO ₄ .7H ₂ O
	Zinc-Copper Melanterit	(Fe-Zn)SO ₄ .5H ₂ O
Karbonatlar	Simitsonit (Galmay, Zinkspat)	ZnCO ₃
	Hidrozinkit (Zincblute)	ZnCO ₃ .3Zn(OH) ₂
	Zinkokalsit	(Ca, Zn)ZnCO ₃ (Bir kalsit çeşitidir)
	Nicholsonite	(Ca, Zn)ZnCO ₃ (Bir aragonit çeşiti)
	Aurichaleite	2(Zn, Cu)CO ₃ .3(Zn, Cu)OH ₂
Silikatlar	Hemimorfite (Kalamin, Kieselzinkers)	H ₂ Zn ₂ SiO ₅ (ZnOH) ₂ SiO ₃
	Vilemit (Troostite)	Zn ₂ SiO ₄ .2ZnO.SiO ₂
	Hardystonite	Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇ .2CaO.ZnO.2SiO ₂
	Danalite	3 (Fe, Zn, Mn) Be SiO ₄ ZnS
Oksitler	Zinkit (Rotzinkers, Çinko Beyazı)	ZnO
	Zinkspinel (Gahnit, Automolit)	ZnO.Al ₂ O ₃
	Zincdibraunite	ZnO.2MnO ₂ .2H ₂ O
	Hetaerolite (Zinc, Hausmanite)	ZnO.Mn ₂ O ₃
	Kreittonite (Zinc, Irongahnit)	(Zn, Fe, Mg)O. (Al, Fe) ₂
	Dysluite (Zinc, Manges-Irongahnit)	(Zn, Fe, Mg)O. (Al, Fe) ₂ O ₃
Diğer Mineraller	Fanklinite (Zincoferrit)	(Zn, Fe, Mn).(Fe, Mn) ₂ O ₄
	Colusit	(Cu, Fe, Mo, Sn, Zn). 4(S, As, Te, Sb)
	Zincaluminite	2ZnSO ₄ .4Zn(OH) ₂ 6Al(OH) ₃ .5H ₂ O
	Hopeite	Zn ₃ P ₂ O ₈ .4H ₂ O
	Tarbuttite	Zn ₃ (PO ₄) ₂ .Zn(OH) ₂
	Descloizite	Pb(Zn.Cu)(OH/VO ₄)

Endüstriyel çapta çinko üretimi pirometalurjik veya hidrometalurjik proseslerle gerçekleştirilebilir. Şekil 1'de pirometalurjik ve hidrometalurjik proseslerle çinko üretim akım şemaları verilmiştir. Pirometalurjik proseslerle üretimde sülfürlü mineralin önce kavurma veya sinterleme ile oksit yapıya dönüştürülmesi gerekir. Çinko oksit sonra retort veya düşey fırında, kömürle metalik çinkoya indirgenir. Hidrometalurjik proseslerde ise sülfür bileşimli konsantre kuvvetli sulu çözücü ortam temin edilmek suretiyle doğrudan çözeltir. Çözeltiye geçen çinko, her iki yöntemle de elektrolizle kazanılır (Akdağ., 1992).



Şekil 1. Pirometalurjik ve hidrometalurjik proseslerle çinko üretim akım şeması (Akdağ., 1992).

Oksitli çinko minerallerinin yanısıra sülfürlü cevherlerinden de kavurma yöntemiyle çinko kalsineleri (ZnO) üretilmektedir. ZnO in liç işlemi için sülfürik asit, sülfüroz asit, sodyum hidroksit ve amonyum hidroksit kullanılmaktadır. Zinkit bir miktar kurşun, bakır ve kadmiyum oksitte içermektedir. Bu oksitlerin değerlendirilmesine örnek bir akım şeması Şekil 2'de verilmiştir.

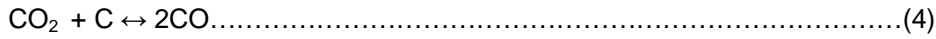
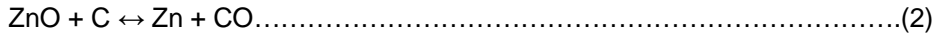
2.1.1. Kavurma

Pirometalurjik olarak çinko sülfür konsantrelerine uygulanan kavurma işlemindeki amaç sülfür içeriğinin yükseltgeme ile %1'in altına düşürmek ve daha sonraki işlemde oluşan çinko oksiti karbon ile işleme sokup bu üründen çinko metalini üretilebilir hale getirmektir. Kavurma işlemi sonucu elde edilen ürüne kalsine adı verilir. Aşağıda kavurma tepkimesi verilmektedir. Buna göre ZnS, ZnO' e ekzotermik bir reaksiyonla yükseltgenmektedir.



2.1.2. Ergitme

Elde edilen kalsine karbonla indirgemek suretiyle çinko metali elde edilmektedir. Bu işlem çinkonun kaynama sıcaklığı olan 907 °C' nin üstündeki sıcaklıkta gerçekleştirilir. Gaz haline geçen çinko karbon ile tepkimeye girerek karbon monoksit gazı ve çinko oluşur. Tepkimeler aşağıda verilmiştir.



Yukarda ki tepkimelerden 3 nolu tepkime tersinir bir tepkimedir ve çok çabuk gerçekleşip çinko kaybına yol açabilir. Bunun için uygulamada kullanılan bir karbon banyosuyla çinko yoğunlaştırıcıya girmeden önce dört nolu tepkime gerçekleştirilerek ortamdaki karbon dioksit derişimi azaltılır.

2.1.3. Rafinasyon

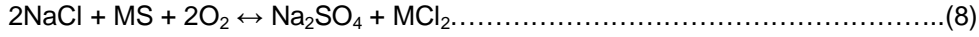
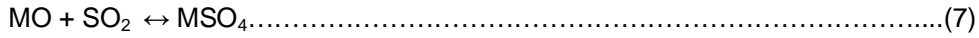
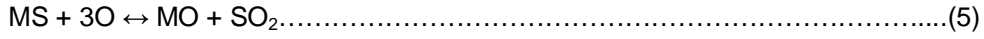
Son operasyon saf metal üretmek için rafinasyon işlemidir. Rafinasyon işlemi kurşun, çinko ve kadmiyum kaynama sıcaklıklarından yararlanılarak yapılır. Sırasıyla metallerin kaynama sıcaklıkları 1620 °C, 907 °C, 778 °C' dir. Bu ayırma işlemi için rafinasyonda iki ayrı kolon kullanılır. İlk kolondaki sıcaklık 1220 °C' dir ve bu sıcaklıkta çinko ve kadmiyum buhar halinde bulunurken kurşun eriyikte kalır. İkinci kolonda ise sıcaklık 850 °C' ye düşürülür ve kadmiyum buhar fazında kalırken çinko eriyikte kalır.

2.2. Hidrometalurjik Proseslerle Çinko Üretim Adımları

Hidrometalurjik proseslerle çinko cevherine uygulanan işlemler aşağıda kısaca verilmiştir. Buna göre; sülfürlü cevher kavurma işleminden sonra oksitli cevherler ise doğrudan liç işlemine tabi tutulmaktadır.

2.2.1. Kavurma

Çinko oksit ve çinko sülfatın sülfürik asit ile çözünebilirlikleri çok daha iyi olduğu için çinko sülfür kavurma ile çinko oksit veya çinko sülfada dönüştürülür. Liç işleminden önce kavurma iki farklı amaçla yapılır. Birincisi oksidasyon işlemi ile süflerlerin oksit veya süflatlara çevirmek, ikincisi ise klorlayıcı kavurma ile kolay çözüner metal bileşiklerine dönüştürmektir. Kavurma tepkimeleri aşağıdaki gibidir.



Çinko için yapılan oksidasyon işlemi;



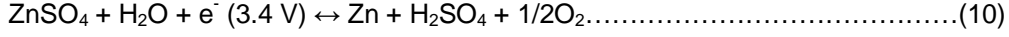
2.2.2. Liçing

Liç işlemi iki amaca dönük gerçekleştirilir. Birincisi kalsine içinde bulunan çinkonun yüksek verimde çözündürülmesi ve bu çözündürme işleminde kalsine içinde bulunan diğer bileşiklere oranla çinkonun selektif çözündürülmesidir.

Birçok çinko oksit liç tesisinde sülfürik asit kullanılmaktadır. Yaklaşık 700 °C de kavurmayla elde edilen kalsinelerde küçük miktarlarda bulunan ferritler seyreltik sülfürik asitte kolaylıkla çözünmektedir. Pachuca tanklarında gerçekleştirilen liç işlemiyle elektroliz için uygun yüksek saflıkta çinko sülfat çözeltisi elde etmek çok önemlidir. Bu saflık, pH değerinin 5,20-6,00 arasında ayarlanmasıyla sağlanır. Bu pH değerinde çözeltideki empüritelere hidroksit şeklinde çökelmiş olacak ve elektroliz işleminin hem daha kolay hem de daha ekonomik olması sağlanacaktır.

2.2.3. Elektroliz

Liç işlemi sonucu elde edilen çinko sülfat çözeltisi saflaştırma işleminden sonra elektrolitik hücrelere verilir. Bu hücrelerde aşağıdaki reaksiyonla çinko katodik olarak çöktürülür.



Bu işlem sonucu elde edilen sülfürik asit tekrar liç kademesine beslenerek çözündürme işlemi için kullanılır.

Elektroliz ile çinko üretiminde çinko çözeltilerinin mümkün olduğu kadar saf olması istenir. Safsızlık arttıkça elektroliz işlemi için harcanan enerjinin artmış olacağı ve dolayısıyla maliyetin artacağından dolayı çinko çözeltisi mümkün olduğunca saflaştırılmaya çalışılır. Endüstrideki bu saflaştırma işlemlerinden biri solvent ekstraksiyon ile seçimli olarak çinkonun organiğe alınması ve sıyırma işlemi ile elektrolize uygun çözelti hazırlamaktır. Elektroliz ile çinko üretiminde çinko çözeltilerinde ve üretilen katot çinkoda istenen safsızlık limit değerleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Çinko elektrolizinde, elektroliz çözeltilerinde ve katot çinko da sınırlamalar (Canbazoğlu. ve Kul., 2007).

Element	Müsaade edilen derişimler		Element	Müsaade edilen derişimler	
	Elektroliz çözeltisi mg/l	Katot çinko %		Elektroliz çözeltisi mg/l	Katot çinko %
Zn	> 90 000	99,995	Pb		0,0015
Mn	2 000		Cu		0,001
Cd	<0,05	0,0015	Se	<0,10	
Co	<0,05		Cl	<100	
Ni	<0,05		F	<20	
Sb	<0,02		Sn		0,001
Ge	<0,02		Al		0,001
Fe	<5,00	0,001			

Liç işlemi sonucu elde edilecek çözeltilerden çeşitli elementlerin çöktürülmesinde karşılaşılan sorunlardan biri çözeltinin yeterli saflıkta olmayışıdır. Bu sorunu çözmek için liç çözeltisi çeşitli yöntemlerle safsızlaştırılmaya çalışılır. Çözelti ne kadar saf olursa çöktürme için gerekli olan enerji azalacağı gibi saf bir üründe elde etmek mümkün olacaktır. Elektroliz işleminde metallerin standart elektrot potansiyellerine bakılarak çöktürme işlemi yapılır. Bazı metallerin standart potansiyelleri aşağıda verilmiştir.

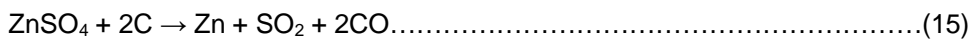
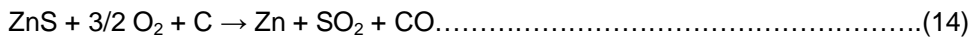
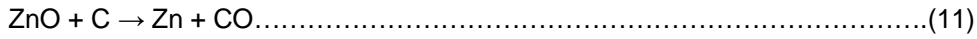


Metallerin standart potansiyelinin yüksek olması çökmesinin daha kolay olacağını gösterir. Yukardan da görüldüğü gibi liç sonucu elde edilecek bir çözeltide elektroliz işlemi sırasında önce bakır ve en son çinko çökecektir. Bu standart potansiyellerden yararlanarak liç çözeltisindeki safsızlıkların ne olması gerektiği belirlenir.

2.3. Waelz Prosesiyle İle Çinko Üretimi

Özellikle düşük tenörlü cevherlerdeki, retort artıklarındaki ve destilasyon artıklarındaki çinko bu yöntemle redüklenir. Bu sistemde %3 eğimli, döner tip fırın kullanılır. Fırının içi refrakter tuğlalarla kaplıdır; aşağı kısımda brülör ve boşaltma ağızı, yukarı kısımda ise, besleme ve gaz çıkışı vardır.

Bu yöntemde malzeme 10 mesh'lik elekten geçecek şekilde kırılır ve % 15-25 oranında kömür karıştırılır. Şarj harmanı fırına yukarıdan beslenir. Fırının 1 dev/dk. olacak şekilde ayarlanan dönüşü sayesinde, şarj ve gazlar karşıt yönde hareket ederler. Fırının yukarı kısımlarında şarj kurumakta ve ısınmaktadır. Daha aşağılara indikçe çinko buharlaşmaya başlar. Şarjdaki yakıt, çinko oksiti metalik çinko ve CO gazı oluşacak şekilde redükler, 1200 °C de meydana gelen redükleme reaksiyonları aşağıdaki şekilde cereyan eder:



Redüklenmiş çinko daha sonra oksitlenir. Fırının iç sıcaklığı 1300 °C civarındadır. Fırın için deki sıcaklığın şarj malzemesinin ergime sıcaklığından düşük olmasına dikkat edilir. Zira şarj malzemesinin ergimesiyle redükleme işlemi durmaktadır. İşlem sırasında teşekkül eden gaz-toz karışımı önce gaz genleşme odalarına gönderilerek ağır tozlarından arındırılır ve daha sonra da Cottrell tipi toz yakalama tesislerinde geriye kalan tozlar kazanılır. Toz yakalama tesislerinden elde edilen çinko oksit saf değildir, diğer üretim yöntemleriyle metalik çinko kazanma işlemlerine tabi tutulur (Akdağ., 1992).

2.4. Solvent Ekstraksiyon

Üretim metalurjisinde kullanılan solvent ekstraksiyon terimi, birbirine karışmayan metal içeren sıvı fazla organik fazın karıştırılmasıyla sıvı fazdaki metal iyonlarının organik faza geçmesi

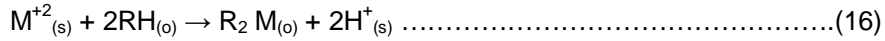
olarak tanımlanır. Reaksiyon geri dönüşlü bir reaksiyondur ve sonradan yapılacak bir sıyırma işlemi ile metal bir sıvı faza alınır. Solvent ekstraksiyon tekniği genel olarak liç işlemi sonucu elde edilmiş çözeltilere uygulanır.

Bu yöntemde suda çözünmeyen ve yoğunluğu sulu çözeltiliden farklı bir organik madde kullanılmaktadır. Organik maddeler gaz yağı gibi bir çözücüyle seyreltilmek suretiyle kullanılmaktadır. Bu işlem organik maddenin akışkanlık derecesini arttırmak, organik madde kayıplarını en aza düşürmek ve faz ayrımını hızlandırmak için kullanılır.

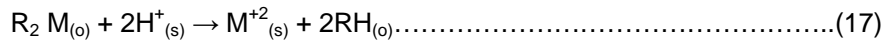
2.4.1. Yükleme ve sıyırma mekanizmaları

Solvent ekstraksiyon işleminde metalin organik faza alınması işlemine yükleme (ekstraksiyon), organik faza alınan metalin sulu faza tekrar alınması işlemine de sıyırma (stripping) adı verilmektedir. RH organik fazı $M^{+2}_{(s)}$ ise sulu fazdaki metal iyonlarını ifade eder. Solvent ekstraksiyon genel olarak aşağıdaki reaksiyonlarla ifade edilir:

a) Yükleme (Extraciton)



b) Sıyırma (Stripping)



Yükleme safhasında organik madde ile metal iyonlarını içeren berrak çözelti, mekanik veya havalı bir karıştırıcı ile karıştırılmaktadır. 1-2 dakika süren bu karıştırma sonunda, sulu fazdaki metal iyonu, selektif olarak organik fazdaki aynı yöndeki iyonlarla yer değiştirmek suretiyle organik maddeye bağlanmaktadır. Karıştırmayı takip eden dinlendirme safhasında, yoğunluk farkından dolayı organik faz ve sulu faz birbirinden ayrılmaktadır. Daha sonra sulu fazdan ayrılan organik faz, sıyırma işlemine tabi tutulmaktadır. Sıyırma işleminden sonra ise, çözeltiliden metal iyonları elektro kazanımla metale dönüştürülmektedir (Ritcey ve Ashbrook; 1979).

2.4.2. Değerlendirme ve uygulama

2.4.2.1. Dağılım ve sıyırma katsayıları

Solvent ekstraksiyon işlemlerinin etkinliğinin takibinde dağılım ve sıyırma katsayıları kavramlarını açıklamakta yarar vardır. Örneğin; Organik fazdaki metal iyonlarının konsantrasyonunun sıvı fazdaki metal iyonlarının konsantrasyonuna oranına “dağılım katsayısı” denir. D, ile gösterilir;

$$D = \frac{\text{Organik fazdaki metal iyonları konsantrasyonu}}{\text{Sıvı fazdaki metal iyonları konsantrasyonu}} \dots\dots\dots(1)$$

D değeri ne kadar yüksekse sıvı fazdan organik faza metal iyonlarının yüklenmesi o kadar yüksek ve kolaydır.

Diğer taraftan; sıvı fazdaki metal iyonları konsantrasyonunun organik fazdaki metal iyonları konsantrasyonuna oranına “sıyırma katsayısı” denir. D', ile gösterilir;

$$D' = \frac{\text{Sıvı fazdaki metal iyonları konsantrasyonu}}{\text{Organik fazdaki metal iyonları konsantrasyonu}} \dots\dots\dots(2)$$

D' değeri ne kadar yüksekse organik fazdan sıvı faza metal iyonlarının sıyırılması da o kadar yüksek ve kolaydır.

Sıyırma işlemi iki amaçla yapılmaktadır. Birincisi organik fazdaki metalleri sıvı faza, selektif olarak almak, ikincisi ise metalden sıyrılmış, organiği yeniden yükleme devresinde kullanılabilir hale getirmek (Ritcey ve Ashbrook; 1979).

2.4.2.2. Ayırma katsayısı

Karmaşık çözeltilerde uygulanan solvent ekstraksiyon işleminde seçimli olarak yüklemenin ne kadar başarılı olduğunun değerlendirilmesinde ayırma katsayısı uygulanmaktadır. Örnek olarak bir liç çözeltilesindeki çinko ve bakırı dikkate alındığında ayırma faktörü aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$S_{Zn/Cu} = \frac{D_{Zn}}{\dots\dots\dots} \dots\dots\dots(3)$$

D_{Cu}

Ayırma katsayısı değeri ne kadar yüksek olursa seçimli olarak ayırma işleminin o kadar iyi olduğu anlaşılmalıdır. Diğer bir ifadeyle; liç çözeltilisinden çinko iyonları organiğe geçerken bakır iyonları ya hiç organiğe geçmemekte ya da çok az oranda geçmektedir.

2.4.2.3. Faz oranı

Solvent ekstraksiyon işlemlerinde organik-sıvı faz oranları çok önemli olmaktadır. İki fazın hacim oranı denilen faz oranı solvent ekstraksiyonda önemli rol oynar. Düşük organik / sıvı faz oranı avantajlı gibi görünse de yüksek miktarda organik kaybına sebep olduğu için istenmez. Yüksek organik / sıvı faz oranı ise ekonomik olarak sıkıntı yaratır. Yükleme süresince iki fazın hacmi de transfer edilen metallere ve birbirleri içinde çözünmelerinden dolayı değişir. Bu değişme dağılım katsayısı hesaplanırken göz önünde tutulmalıdır. Diğer taraftan, solvent ekstraksiyon işleminde kullanılan cihaz tipide bu oranın belirlenmesinde önemli olmaktadır.

2.4.2.4. Yükleme veriminin hesaplanması (% E)

E ile ifade edilen yükleme verimi organik faza transfer edilen metal iyonlarının yüzdesini ifade etmektedir. Yükleme yüzdesi aşağıda (4)'de verilen denklemdeki gibi hesaplanabilir.

$$\% \text{ Yüklenen} = \frac{W - W_1}{W} * 100 \dots \dots \dots (4)$$

W_1 = Yükleme sonucu sıvı fazda kalan metal içeriği

W = Başlangıç da ki sıvı fazdaki metal içeriği

2.4.2.5. Denge pH'ı

Solvent ekstraksiyonun yükleme aşamasında geçerli olan denge pH' ı sulu faz ile organik fazın karıştırılması sonuca elde edilen pH' dır. Daha önce verilen 16. reaksiyonda sulu fazdaki metal iyonları ve organik fazdaki hidrojen iyonlarının yer değiştirmesiyle değişir. Denge pH' ı yüklenmek istenen her metal ve kullanılan organik için farklıdır. Denge pH' ı kullanılarak organiğe yüklenmesi istenen metal organiğe optimum denge pH' ın da yüklenir. Karmaşık çözeltilerden selektif bir kazanım yapmak için her elementin denge pH' ı yapılan çalışmalarla belirlenir.

2.4.3. Solvent ekstraksiyonda dağılım eğrileri

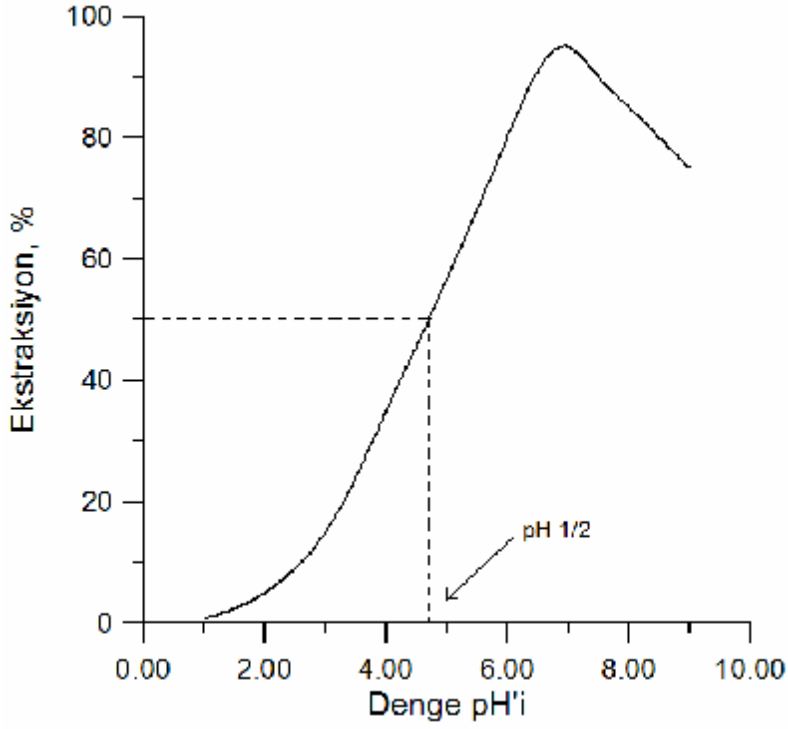
Solvent ekstraksiyonda iki farklı amaçla kullanılan izotermeler söz konusudur. Birincisi, denge pH'na göre ekstraksiyon izotermeleri ki bu izotermelere göre ekstraksiyon işlemi planlanır ve gerçekleştirilir.

% metal verimi (E) yükleme değerlerine karşı denge pH' ı Şekil 3'de görülmektedir. Denge pH' ı, iki fazın teması sonucu sistemin ekstraksiyon sonunda ulaştığı denge pH' ı olarak bilinir. Başlangıç pH' ı, yükleme süresince belirgin şekilde değişir. Özellikle kısıpçayıcı veya asidik organikler kullanıldığında ve organik faza yüksek konsantrasyonda metal iyonları yüklendiğinde pH değişimi büyük olur. Bu değişimi daha önce verilen 1 nolu yükleme reaksiyonu sonucu ortaya çıkan H⁺ iyonları ile açıklamak mümkündür.

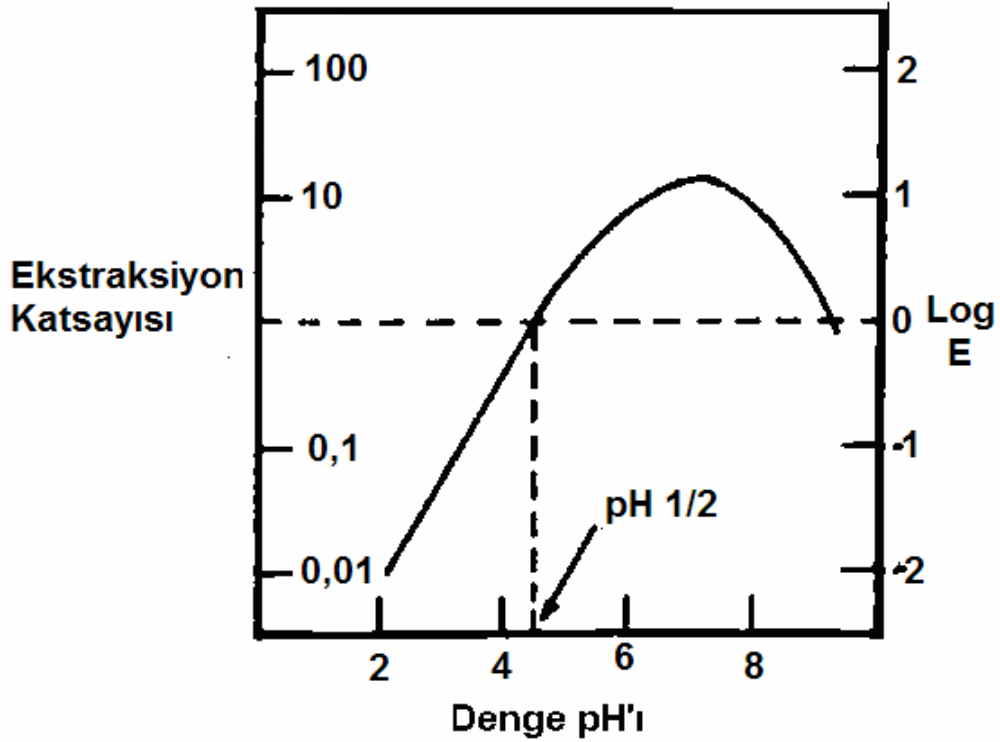
Birçok sunum, E veya log E ye karşı denge pH' ı şeklindedir. Eğrideki eğimin değişimi Şekil 4'de verilmektedir.

log E değerleri ile organik konsantrasi arasındaki ilişki doğrusal bir fonksiyon olup Şekil 5'de görülmektedir.

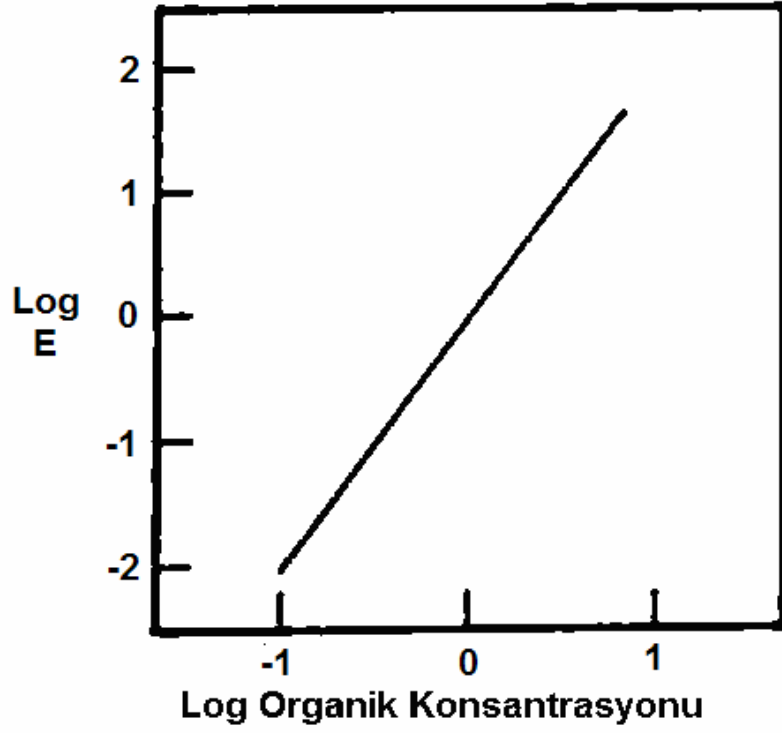
Organik fazdaki metal konsantrasyonu ile sıvı fazdaki metal konsantrasyonu ise Şekil 6'da verilmiştir. 1. eğri yüksek yükleme katsayısının olduğunu işaret eder. 2. eğri ise normal bir yüklemeyi temsil eder ve en çok karşılaşılan eğri türüdür. 3. eğri ise 'S' eğrisi olarak bilinir ve vanadyum ve molibdenin yüklenmesinde karşılaşılr (Ritcey ve Ashbrook; 1979).



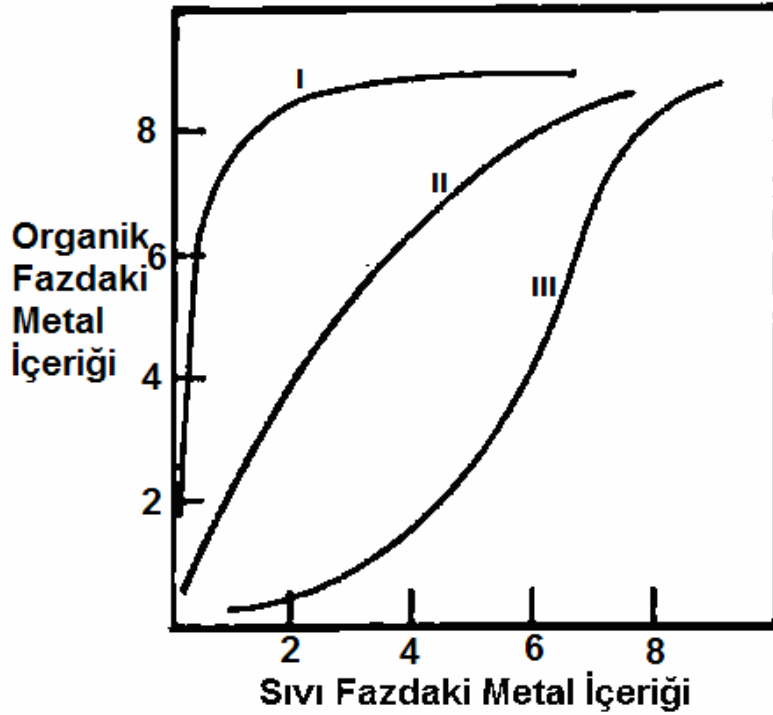
Şekil 3. % E' ye karşı Denge pH' ın değişimi (Ritcey ve Ashbrook; 1979).



Şekil 4. Ekstraksiyon katsayısı (E) 'ye karşı Denge pH'ı eğrisi.



Şekil 5. Log E'ye karşı Log organik konsantrasyonu eğrisi.



Şekil 6. Yükleme izotermeleri.

2.4.4. Mc CABE-THİLE diyagramları:

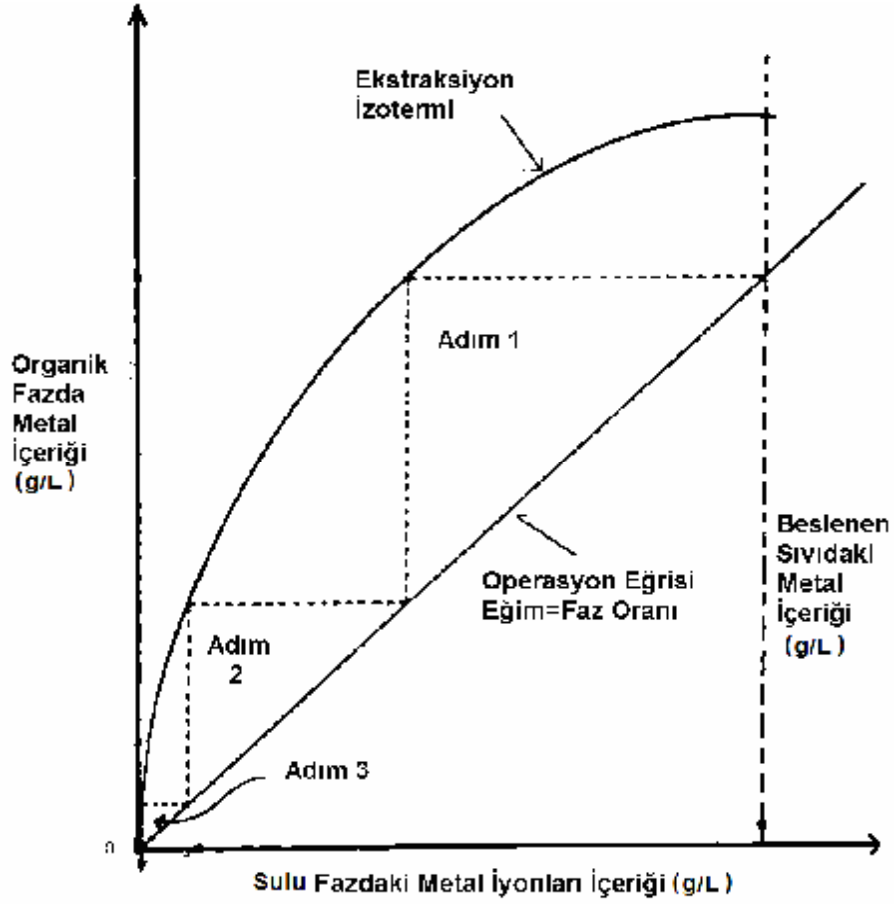
Bu diyagramlar solvent ekstraksiyon işleminde yükleme veya sıyırma işlemlerinin çözüldüden kaç adımda yapılacağını belirlemek amacıyla oluşturulur. Mc Cabe Thile diyagramını çizmek için yapılan ilk işlem sabit pH'da farklı organik/sulu faz oranlarında (O/S: 1/1, 10/1, 5/1, 2/1, 1/2, 1/5, 1/10) yükleme ve sıyırma çalışmalarının yapılmasıdır. Yükleme ve sıyırma işlemlerinden sonra yapılan analizlerle organik ve sulu fazdaki metal derişimleri g/L olarak belirlendikten sonra grafik üzerine yerleştirilir.

1. Yükleme adımlarının belirlenmesi

Metal yüklemesinin başarılı bir şekilde kaç adımda yapılacağını belirlemek için Mc Cabe-Thile diyagramları kullanılır.

Buna göre, önce yükleme izotermi çizilir. X eksenini sulufazdaki metal içeriğini, y eksenini ise organik fazdaki metal içeriğini gösterir. Beslemedeki metal konsantrasyon miktarından x eksenine dik bir çizgi çizilir. Orjinden geçen operasyon çizgisinin eğimi faz oranına eşittir. Bu çizgi yükleme basamaklarında organik fazda artan metal konsantrasyonunun sıvı fazdaki metal konsantrasyonuna eşit olduğunu gösterir. Operasyon çizgisi de yükleme izotermiyle aynı grafikte gösterilir.

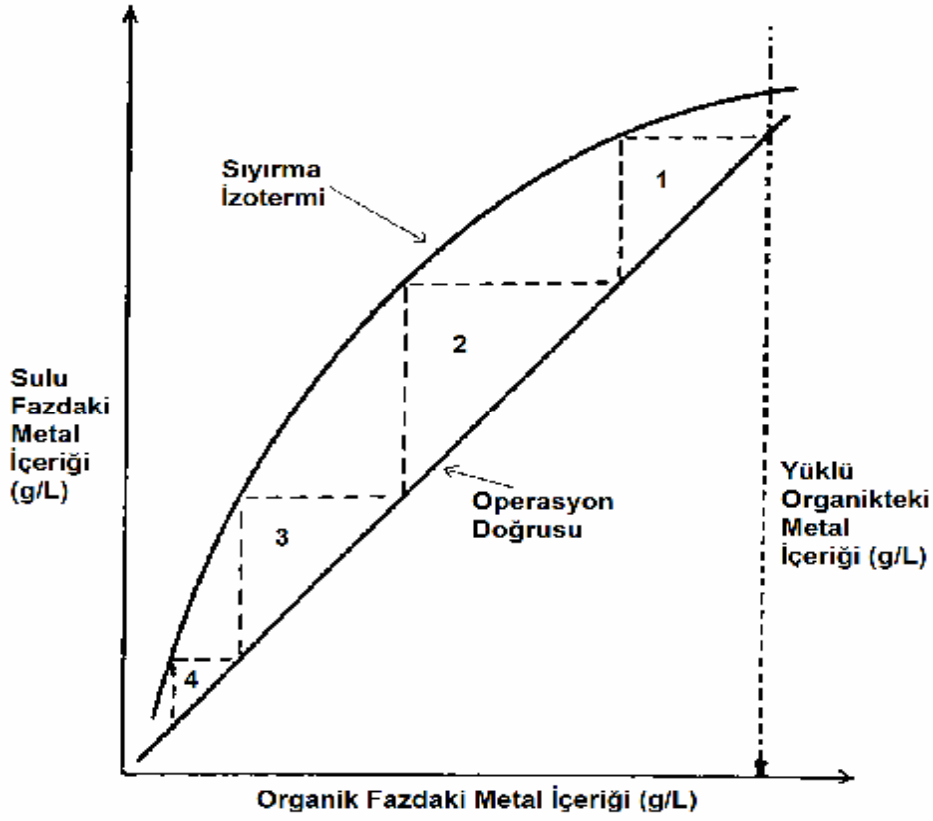
Sonuçta teorik yükleme adımları çizgileri çizilir. Başlangıç noktası operasyon çizgisiyle besleme çözüldüsindeki metal konsantrasyonundan çizilen dikey çizgiyle kesiştiği noktadır. Kesişen bu noktadan başlayarak yatay olarak yükleme izotermiyle kesişecek şekilde çizgiler çizilir. Yatay olarak çizilen çizgilerin yükleme izotermiyle kesiştiği noktadan operasyon çizgisiyle kesişecek şekilde tekrar dikey çizgilerin çizilmesiyle basamak şeklinde bir grafik karşımıza çıkar. Basamaklar yükleme adımlarını gösterir. Örnek bir Mc Cabe-Thile diyagramı Şekil 7'de görülmektedir (Ritcey ve Ashbrook; 1979).



Şekil 7. Yükleme için Mc CABE-THİLE Diyagramı (Ritcey ve Ashbrook; 1979).

2. Sıyırma adımlarının belirlenmesi

Aynı şekilde başarılı bir sıyırma işlemi için kaç adım gerektiği de görülebilir. Örnek olarak; Şekil 8'de verilen Mc CABE THİLE diyagramı incelendiğinde 4 adımda sıyırma işleminin yapılacağı sonucu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 8. Sıyırma işlemi için Mc Cabe–Thiele Diyagramı (Ritcey ve Ashbrook; 1979).

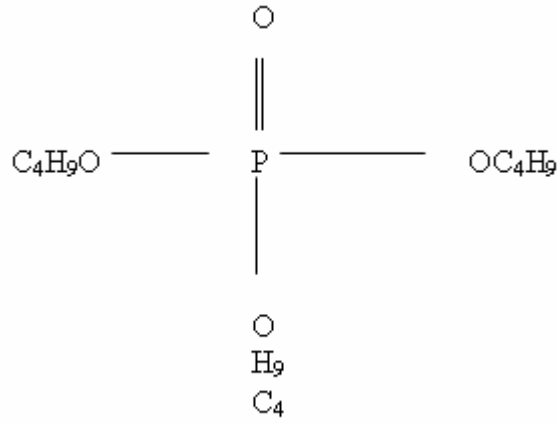
2.4.5. Kullanılan organikler ve özellikleri

İdeal bir organikte aranan özellikler; seçimlilik, yüksek yükleme kapasitesi, kolayca sıyırılma, su ile yıkandığında kolayca ayrılma, asit ve alkali ortamlarda kararlılık, yükleme ve sıyırma hidrolize uğramama ve ucuz olmasıdır.

Yaygın olarak kullanılan ticari organikleri solventleyici, sıvı katyon değiştirici ve kısaçlayıcı olmak üzere 3 grupta toplamak mümkündür (Ritcey ve Ashbrook; 1979).

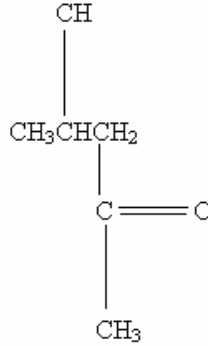
1. Solventleyici organikler:

Organik bileşimi genellikle, alkoller, eterler, ketonlar ve esterleri içerir. Metalurjik olarak kullanılan en önemlileri Tributyl-fosfat ve Methylisobutyl ketonedir. Şekil 9'da Tributyl-fosfat ve Şekil 10'da da Methylisobutyl ketone organiklerinin kimyasal formülleri verilmiştir.



Şekil 9. Tributyl-fosfat (TBP)'in kimyasal formülü (Çokgör.; 1991).

TBP nötr organophosphorus bileşiklerinden en iyi bilineni ve en geniş alanda kullanılanıdır. TBP çift bağlı oksijenini vererek nötr metal iyon çiftlerini bünyesine alır.



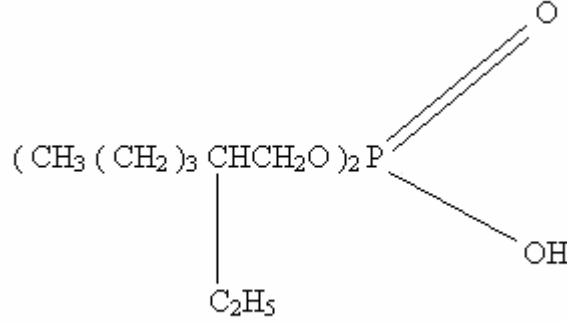
Şekil 10. Methylisobutyl Ketone kimyasal formülü (Çokgör; 1991).

MIBK' de çift bağlı oksijenini vererek metal iyonlarını bünyesine alır.(Çokgör.; 1991)

2. Sıvı katyon değiştirici organikler:

Bunlar bütün organik asitlerdir. En iyi bilinenleri fosforik asit ve karboksil asitlerdir.

Fosforik asitlerden en çok kullanılanları D2EHPA ve Cyanex 272' dir. Bileşimlerindeki asidik hidrojenle metal katyonu yer değiştirerek yükleme işlemi gerçekleşir. DEHPA'nın (Di(2-ethylhexyl) phosphoric asit) kimyasal formülü Şekil 11'de verilmiştir.



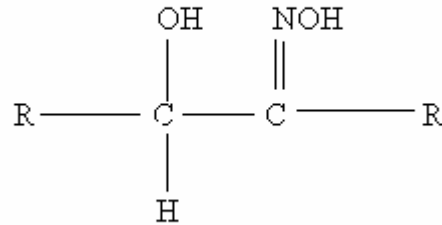
Şekil 11. D2EHPA (Di(2-ethylhexyl) phosphoric asit) kimyasal formülü (Çokgör.; 1991).

Karboksil asitlerde en çok bilinenleri ise Shell kimya tarafından üretilen versatic ve naphthenic asitlerdir. Asidik hidrojenleri ile metal katyonları yer değiştirerek yükleme işlemi gerçekleşir.

3. Kısaçayıcı organikler:

En bilinenleri Cytec kimya tarafından üretilen Lix organikleridir.

Lix grupları, kısaçaylama özellikleri α -hydroxyoxime guruplarından gelir.



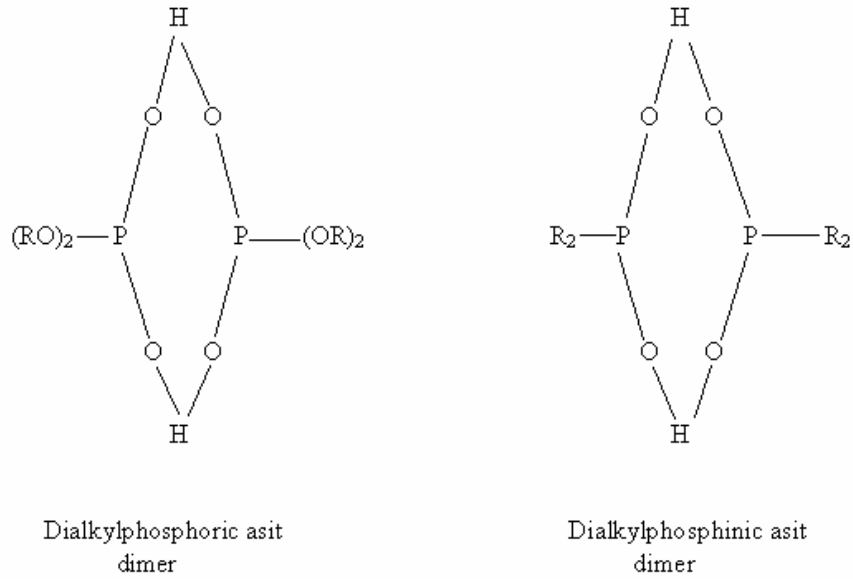
Şekil 12. Lix 63 kimyasal formülü (R= C₇H₁₅) (Çokgör.; 1991).

2.4.6. Organik ve sıvı fazın yüklemeye etki eden özellikleri

2.4.6.1 Organik faz:

1. Organik fazın polimerisasyonu:

Bazı aminler polar hidrokarbonlar seyrelticilerle birleşme eğilimindedir ve kollo ideal dispersiyonlara dönüşürler. Dialkali fosforik asit ve dialkali fosfonik asit muhtemelen organik seyrelticiyle hidrojen bağı kurmaktadır. Şekil 13'de organik fazın polimerisaz yonu gösterilmiştir. Monoalkali fosforik asit, $ROPO_3$ ve monoalkali fosforik asit RPO_3H_2 uzun polimerlere sahiptir. Bu gibi polimerler direkt katyon değişimine etki ederek reaksiyon sırasında organik fazdaki hidrojen atomlarının serbest kalmasını engelleyerek yüklenmenin gerçekleşmesine izin vermezler(Habashi.; 1991).



Şekil 13. Dialkali fosforik asit ve dialkali fosfonik asitin organik seyrelticiyle hidrojen bağı kurması (Habashi.; 1991).

2. Seyrelticilerin Rolü:

Seyrelticiler sıvı fazdan metal iyonlarını yüklemesiz fakat yükleme için solventlere büyük etki eder. Seyrelticilerle organikler aynı ortamda birbirlerinden etkileşirler. Ayrıca bazı seyrelticiler

organiklerin polimerizasyonu için duyarlıyken diğerlerine değildir. Kalorimatik ölçümler sıklıkla etkileşimleri ölçmede iyi sonuçlar vermektedir. Örnek olarak, tribütül fosfat ile heptane karıştırıldığında ısıyı absorbe ederken, klorofrom ve karbon tetraklorid ısı verir.

Birinci durumda endotermik etki yüzünden hidrokarbon seyrelticiden TBP dimerleri ayrılır, ikinci durumda ise ekzotermik etki yüzünden TBP ile klorlu hidrokarbonlar arasındaki ilişki $CHCl_3.TBP$ ve $CCl_4.2TBP$ şeklindedir. Organik fazdaki TBP'nin bu bağları kurması konsantresinin düşmesine ve yüklenme kapasitesinin azalmasına sebep olur.

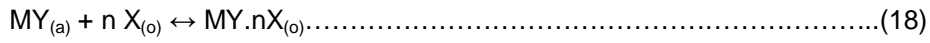
Kerosen ve CCl_4 katyon değiştirme mekanizmasında en iyi sonuçları verirler. Çünkü bu seyrelticiler organik fazdaki hidrojen bağlarını polimerizasyona uğratmaz(Habashi.; 1991).

Tablo 3. Uranyumun sülfatlı ortamda D2EHPA ile yüklenmesinde ilave edilen seyrelticilerin etkisi (Habashi.; 1991).

	Dielektrik Sabiti	Dağılım Oranı
Kerosen	2,00	135,00
Karbon tetraklorid	2,20	17,00
Benzen	2,30	13,00
Kloroform	4,80	3,00
2-Ethylhexanol	≈ 10,00	0,10

3. Organik Konsantrasyonunun Etkisi:

Organik fazdaki organik konsantresinin artmasıyla dağılım katsayısı da artar.



MY: Sulu fazdaki metal

X: Serbest haldeki organik

MY.nX: Organik fazla metal bileşiği

Reaksiyonun denge sabiti aşağıdaki gibidir.

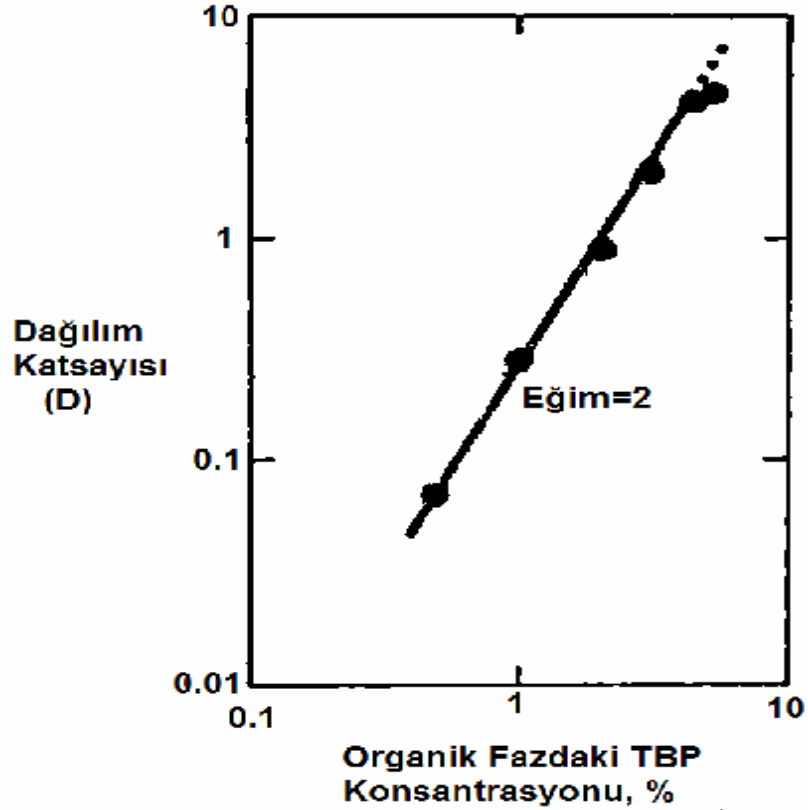
$$K = \frac{(MY.nX)}{(MY) (X)^n} = \frac{D}{(X)^n}$$

$$D = K (X)^n$$

D: Dağılım katsayısı

$$\log D = n \log (X) + \text{sabit}$$

Bu denklemden organik fazdaki TBP konsantrasyonuna bağlı olarak dağılım katsayısı (D) değerleri eğimi n olan bir doğrudan elde edilmektedir. Şekil 14'deki grafikte görülmektedir. Grafikten de görüldüğü gibi organik konsantrasyonu arttıkça dağılım katsayısı da artmaktadır (Habashi; 1991).



Şekil 14. Uranil nitratın kerosen ile seyreltilmiş TBP ile yüklenmesi (Habashi; 1991).

2.4.6.2. Sıvı faz:

1. Metal iyon konsantrasyonunun etkisi

Proseste:



MY: Sulu fazdaki metal

X: Serbest haldeki organik

MY.nX: Metal türleriyle bağ kuran organik

Bu reaksiyondan;

$$D = K (X)^n \quad D: \text{Dağılım katsayısı}$$

(X) = serbest ekstrant konsantrasyonu fakat;

$$(X) = (S) - (MY.nX)$$

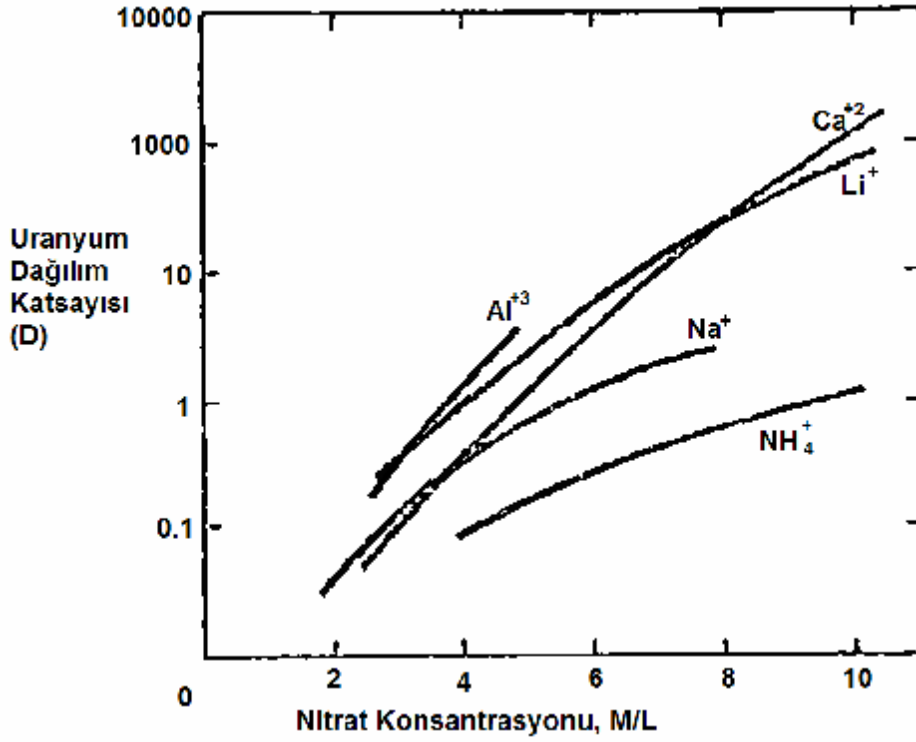
(S) toplam organik konsantrasyonu ve (MY.nX) metal türleriyle bağ kuran organik konsantrasyonu gösteriyor. Sıvı fazdaki metal iyonlarının konsantrasyonun artmasıyla (MYnX) konsantrasyonu da artar. Bu yüzden (X) ve sonuç olarak D azalır.

Tablo 4. Uranil nitratın 2M HNO₃ ve hacimce % 40 lık gaz yağı ile seyreltilmiş TBP ile dağılım katsayısı (Habashi.; 1991).

(UO ₂ (NO ₃) ₂ mol/L	D
0,04	5,70
0,21	2,60
1,68	0,40

2. Yabancı iyonlarının etkisi:

İyon çiftlerinin transferinde, ilave edilen yüklenmeyen elektrolitlerin sıvı fazdaki metal iyonlarının yüklenmesinde önemli miktarda arttırdığı bilinmektedir. Örnek olarak ilave edilen amonyum, alüminyum veya kalsiyum nitrat, nitrik asit çözeltisindeki uranyumun yüklenme kabiliyetinin arttırdığı Şekil 15'de görülmektedir.

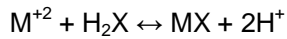


Şekil 15. Uranil nitratin etil eterle kullanılan salting-out ajanlarla yüklenmesi (Habashi.; 1991).

Bu elektrolitler salting-out ajanları olarak adlandırılır ve yüklenmeyen türleri bastırmak için kullanılır. Yükleme bir iyon değişirme mekanizmasıdır ve ilave elektrolitler zıt etkiye sahiptir. Yabancı iyonlar organik deki değişebilen iyonlarla etkileşir ve bu yüzden dağılım oranını azaltır.

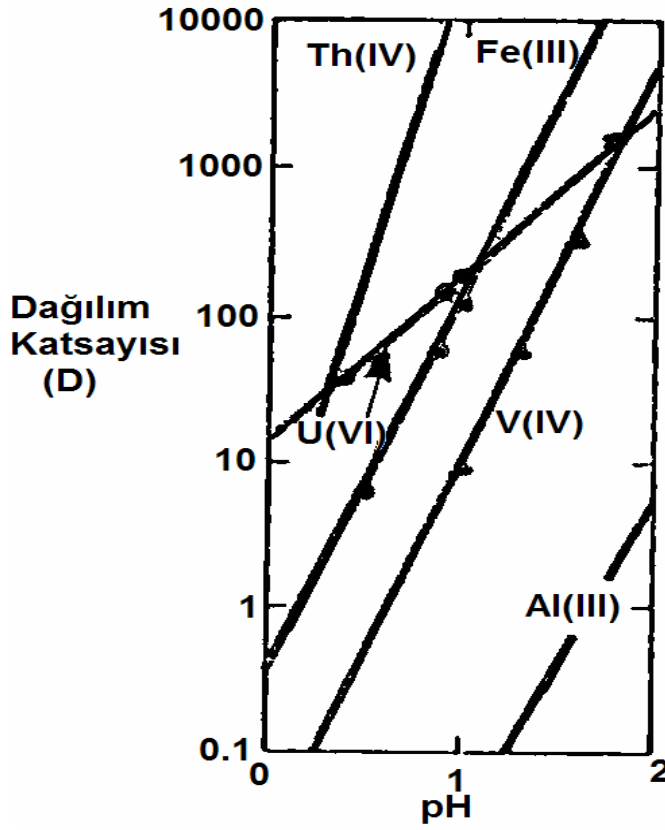
3. pH' ın Etkisi:

Proseste sıvı faz H⁺ iyonlarını alır:



Hidrojen iyonlarının konsantrasyonunun azalması pH'ı artırır ve reaksiyonun soldan sağa doğru ilerlemesine sebep olur. Solvent ekstraksiyonda pH reaksiyonun ilerlemesi için önemli bir değişkendir.

Katyonik çözeltilerde sıvı fazın pH'nın etkisi Şekil 16'da verilmiştir. Bir proses dizaynında hangi iyonun hangi pH'da organiğe yüklendiğini ve verimini belirlemede bunun gibi grafiklerden yararlanır.

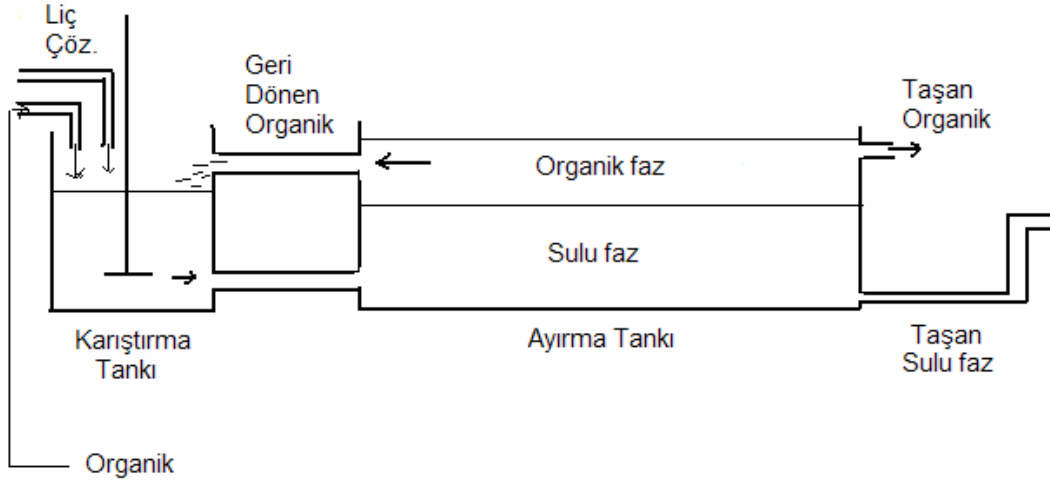


Şekil 16. 0,50 M sülfat çözeltisi ile kerosen ile seyreltilmiş 0,10 M D2EHPA'ya yükleme (Habashi.; 1991).

2.4.7. Uygulamada kullanılan makineler

2.4.7.1. Mikser setler

Sıvı ve organik fazın bir arada belirli bir zaman pervane ile karıştırıldığı karıştırma odasından ve karışan iki fazın birbirinden ayrılması için beklenen ayrılma odasından oluşur. Karıştırma tankında liç çözeltisi ve organik bir arada karıştırılır ve alt kısımdan karışan kısım ayırma tankına geçer. Ayırma tankında liç çözeltisi ile organik faz birbirinden ayrılır. Üst kısımdan yüklü organik alınırken alt kısımdan ise sulu faz alınır. Endüstride bu cihazlar arka arkaya bağlanarak ters akımla daha verimli olarak kullanılırlar. Bu cihazların verimleri yüksektir fakat en büyük dezavantajları büyük alanlar kaplamalarıdır.

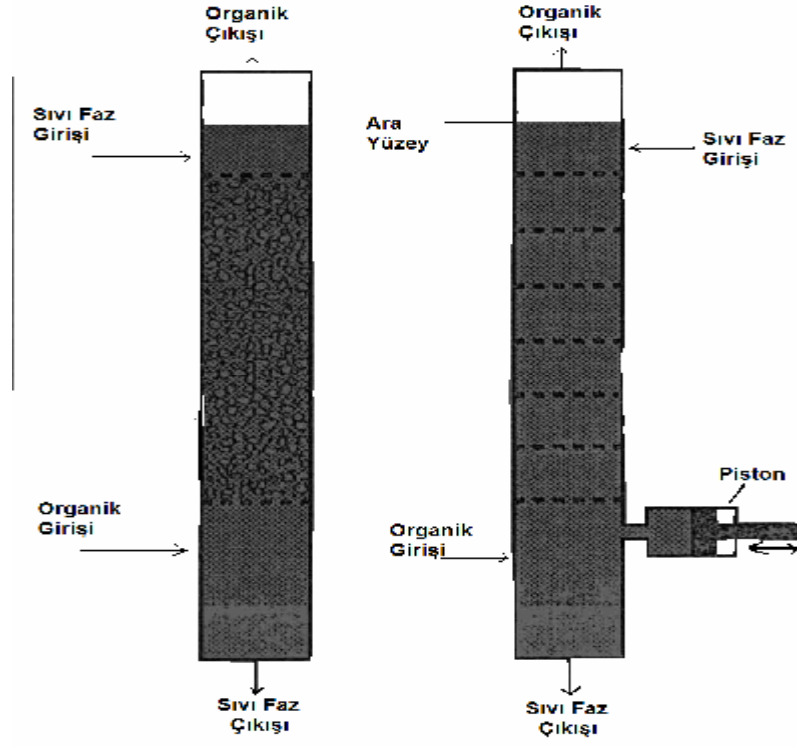


Şekil 17. Mikser – Setler (Ritcey ve Ashbrook; 1979).

2.4.7.2. Kolanlar:

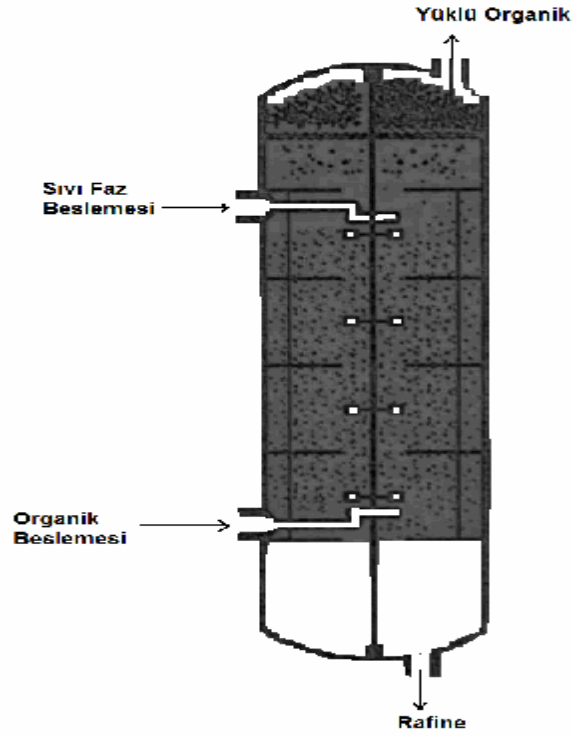
Sıkıştırılmış Kolon: Basit bir dizayna sahiptir. Dik bir kuleden ve seramik veya plastik yüzüklerden sıkıştırılarak yapılan kolondur. Sıvı ve organik faz içinde birbirine temas eder. Organik faz alttan, sıvı faz üstten beslenir. Organik faz yukarı çıkarken sıvı fazla temas eder ve metal transferi gerçekleşir.

Titreşimli Kolon: Sıkıştırılmalı kolonun aynısıdır. İçinde sıralı elekler bulunmaktadır. Verimi arttırmak için kolona pistonla basınç kuvveti verilir ve organik fazla sıvı fazın eleklerden geçerken temas yüzeylerinin genişletilmesi sağlanır.



Şekil 18. Kolonlar (Habashi.; 1993).

Dönen Disk Kolon: Dik bir kuleden ve içinde organikle sıvı faz arasındaki teması arttırmak için kullanılan bir rotordan oluşur.



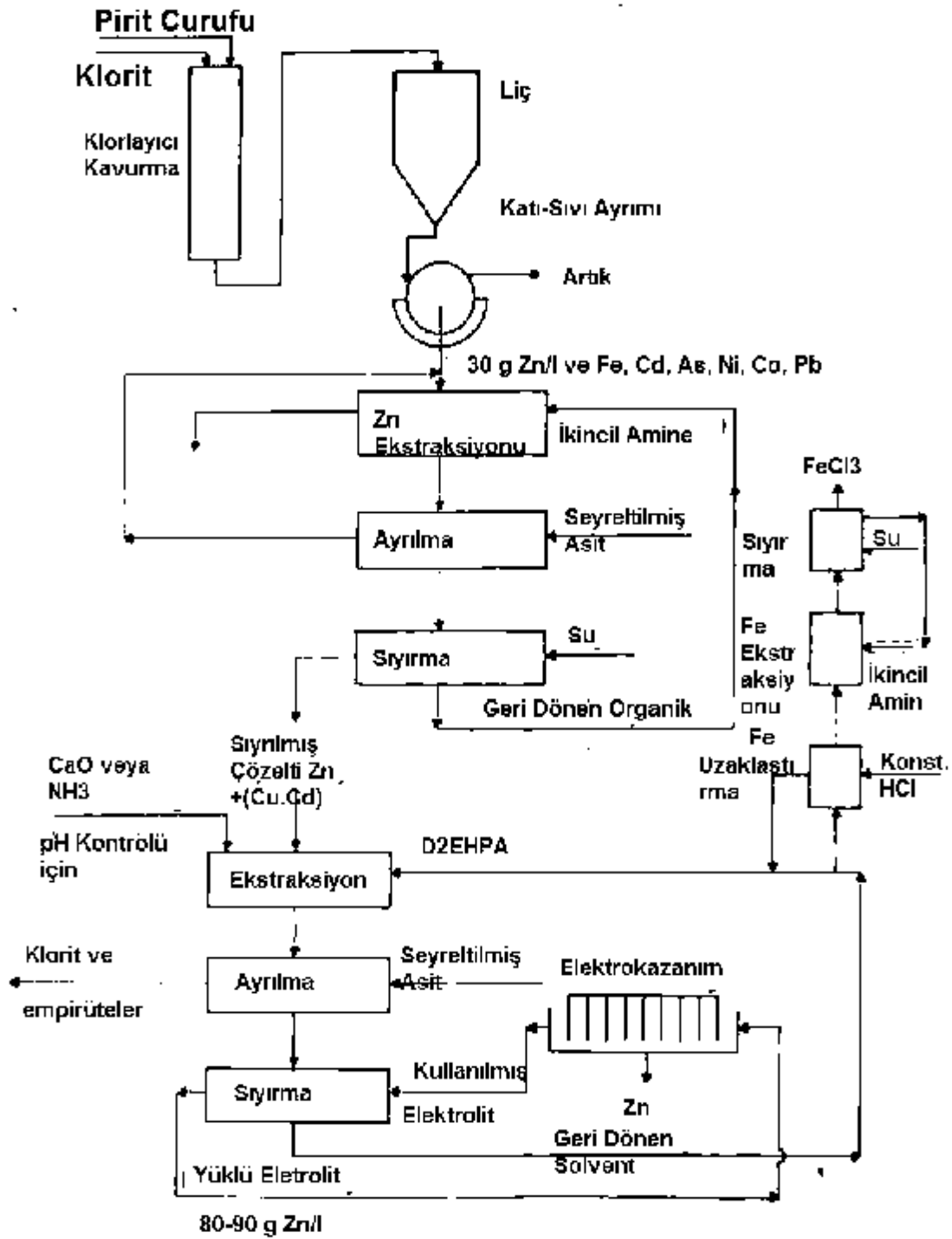
Şekil 19. Dönen disk kolonu (Habashi.; 1993).

2.4.8. Endüstriyel uygulamalar

Espindosa çinko prosesi;

Fabrika 800 ton/gün çinko plaka üretimine uygun dizayn edilmiştir. Fabrikaya beslenen çözelti pirit curufunun klorlayıcı kavurma sonrası liç görmüş çözeltilisidir. Beslenen çözeltinin içeriği 25-30 g/L çinko, demir, kadmiyum, arsenik, nikel, kobalt ve kurşundur. Solvent ekstraksiyon sonucu ikincil amine ekstrantlarla $ZnCl_4$ gibi anyonik kloridler yüklenirler. Yüklü solvent seyreltik asitle yıkanarak empirütüleri uzaklaştırılır.

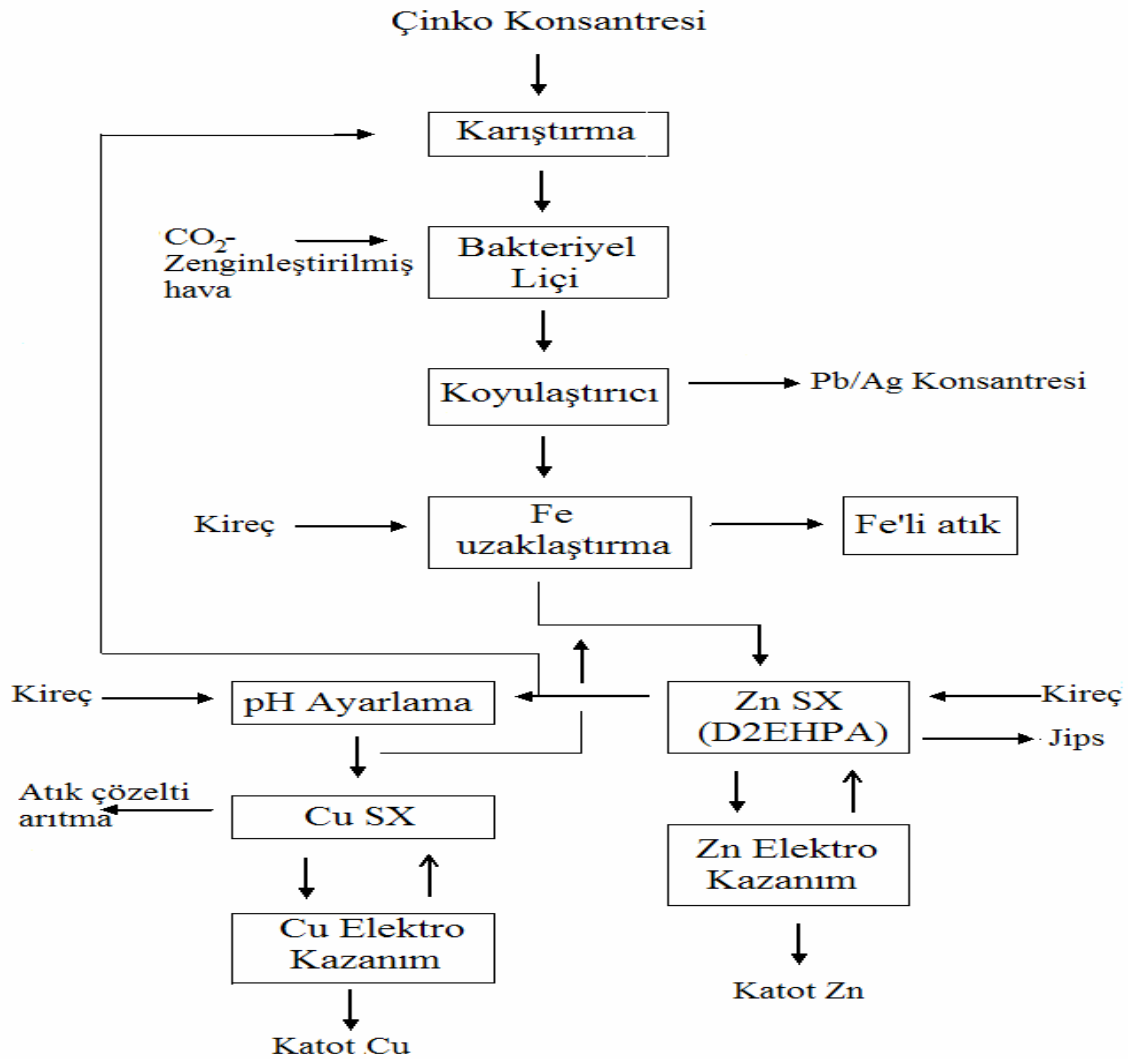
Sıyırma sonucu çinko, bakır ve kadmiyum içeren çözelti elde edilir. Çözeltinin saflaştırılması ikinci bir yüklemeyle gerçekleşir. Organik olarak D2EHPA ve pH ayarlayıcı olarak amonyak veya kalsiyum oksit kullanılır. Sıyrılmış çözelti elektro kazanıma gönderilir. Elektrolit içeriği 80-90 g/L çinko, 20 ppm demir, 30 ppm Cl ve < 1 ppm bakır, kadmiyum, kobalt, arsenik içerir. Şekil 20'de Espindosa çinko prosesi akım şeması verilmiştir.



Şekil 20. Espindosa çinko prosesi (Ritcey ve Ashbrook; 1979).

Sülfürlü çinko cevherlerinden SX uygulamak suretiyle çinko üretimi Avusturalya' da MIM şirketinde bir pilot çalışma ile gerçekleştirilmiştir. Tesis akım şeması Şekil 21'de verilmiştir. %43-

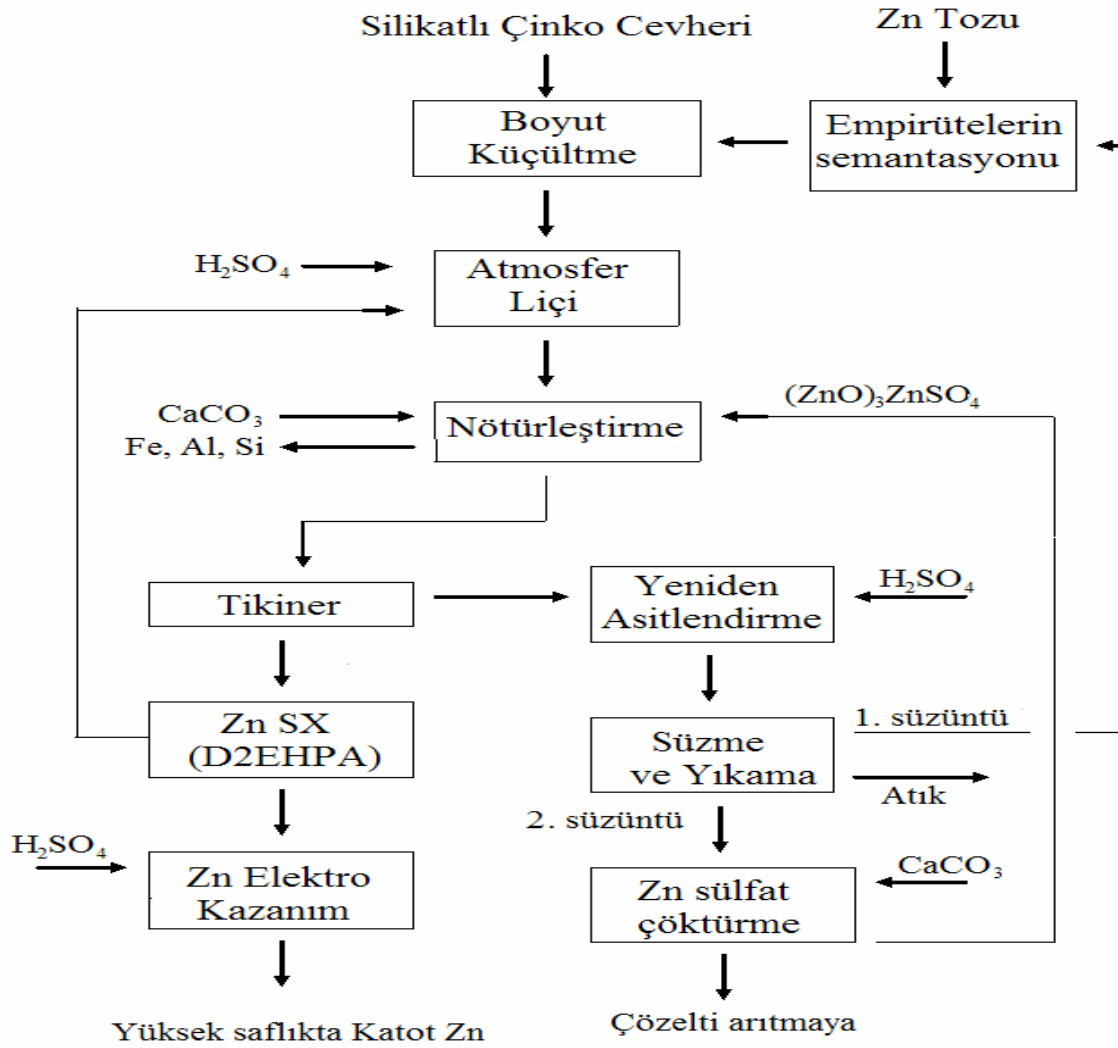
%48 Zn ve %11 Pb içeren cevherden çinko biyoliç uygulaması ile %93-96 verimle çözüldürülmekte ve kurşun atıkta kalmaktadır. Çözeltideki demir, kireç ile çöktürülmek suretiyle uzaklaştırıldıktan sonra çözeltide 30 g/L derişimindeki çinko ekstraksiyon sonunda 6 g/L ye düşmektedir. Önce çinko %25' lik Shellsol 2046 da çözülmüş D2EHPA ile daha sonra pH' ı kireç ile ayarlandıktan sonra, bakır organik faza alınmakta ve elektro kazanma işlemi ile de yüksek saflıkta katot ürünler elde edilmektedir. Benzer çalışmalar, D2EHPA ile çinko kazanımının polimetalik cevherlerden bakteriyel liç ile çözüldürüldükten sonra elde edilecek çözeltilere ve sülfürlerin basınç altında liç ile elde edilecek çözeltilerine de uygulanabileceğini ortaya koymaktadır (Canbazoğlu. ve Kul., 2007).



Şekil 21. MIM' de sülfürlü konsantrelerden çinko üretimi pilot tesis akım şeması (Canbazoğlu. ve Kul., 2007).

Oksitli, silikatlı ve karbonatlı çinko cevherlerinden SX ile çinko üretimi ilk defa, bir Amerikan-İngiliz şirketi tarafından 2003 yılında Namibya' nın güneyinde Rosh Pinah yakınlarında Skorpion

Çinko Rafinerisinde gerçekleştirilmiştir. Prosesin akım şeması Şekil 22'de verilmiştir. Liç çözeltilerinden demir, aliminyum ve silika çöktürme yöntemiyle uzaklaştırılmaktadır. Daha sonra, çözeltiden çinko D2EHPA ile yüklenmekte ve sıyırma işleminden sonra elektro kazanmaya verilmektedir. Beslenen cevherde çinko tenörü %10,60 Zn olup liç çözeltisinde çinko 30 g/L ye ulaşmaktadır. %40' lık D2EHPA kullanılarak çözeltiden çinko yüklenmekte ve daha sonra 180 g/L asit çözeltisiyle sıyırma işlemi ile 90 g/L lik elektroliz çözeltisi elde edilmektedir. Tesiste çinko ekstraksiyonu Zincex veya bu prosesin geliştirilmiş şekli olan MZP prosesi ile yapılmaktadır. Bu prosesler Tecnicas Reunidas adlı bir şirket tarafından geliştirilmiştir (Canbazoğlu. ve Kul., 2007).



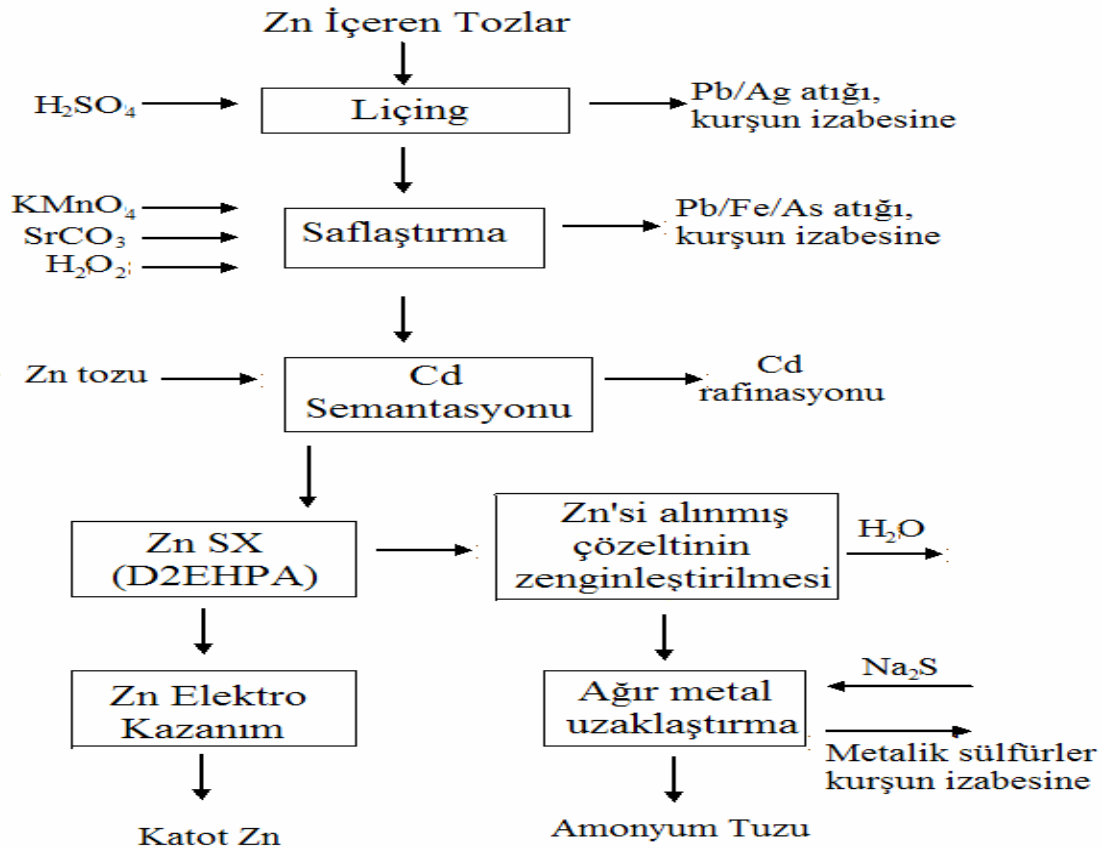
Şekil 22. Skorpion' da silikatlı cevherlerden çinko üretimi akım şeması (Canbazoğlu. ve Kul., 2007).

Tecnicas Reunidas 1970 li yıllarda oksitli, silikatlı ve karbonatlı çinko cevherlerinden çinkonun SX ile kazanılabilmesi amacıyla Zincex adını verdiği prosesini geliştirdi. Daha sonra bu prosesi

daha da geliştirilerek MZP(Modified Zinc Process) olarak tanımlandı(Garcia ve ark.,2000). Proses, liç ile çinko ile beraber çözeltiye alınan kobalt, bakır, nikel, kadmiyum, magnezyum, mangan, klor, flor ve kalsiyumu organik faza almadan seçici çinko yüklemesine olanak vermekte ve organikten asitle çinkonun sıyırılması sonucu elektrolize uygun çözelti üretilmektedir. Bu proses aynı zamanda ikincil çinko kaynaklarının değerlendirilmesinde de başarılı olmuştur. MZP, İspanya' da 1977 de 2800 t/y kapasiteli yöresel batarya ve çeşitli pillerden metal kazanımında kullanılmaya başlandı (Cole ve Sole., 2003; Ritcey., 2006).

Reverber ve yüksek fırın tozlarının içerdiği çinkonun kazanılması amacıyla 1998 yılında Meksika, Torreon'da Met-Mex Penoles Kurşun İzabe Tesisinde, bir SX tesisi Lurgi firması tarafından devreye alınmıştır. Tesis akım şeması Şekil 23' de verilmiştir (Cole ve Sole., 2003).

Çinko içeren tozlar sülfürik asit ile liç edilmektedir. 1. Aşamada; $KMnO_4$, $SrCO_3$ ve H_2O_2 ile kurşun, demir ve arsenik çöktürülerek çözülden uzaklaştırılmaktadır. Temizlenen çözülden çinko %12' lik kerozende (gaz yağı) çözülmüş D2EHPA ile yüklenmektedir. Ekstraksiyon pH' ı 2,50-3,00 olup NH_4OH ile dengelenmektedir. Liç çözeltisinde başlangıçta 8 g/L olan çinko, ekstraksiyon sonunda 0,15 g/L ye inmektedir. Yüklü organikten çinko asitle yıkanarak 50 g/L çinko derişiminde çinko çözeltisi elektro kazanmaya verilmektedir (Canbazoğlu. ve Kul., 2007).



Şekil 23. Met-Mex Penoles'ta fırın baca tozlarından çinko üretimi akım şeması (Canbazoğlu. ve Kul., 2007).

2.5. Cyanex 272, Lix 984NC ve DEHPA İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Solvent ekstraksiyonun, üzerinde çalışmaların devam ettiği endüstride çok geniş uygulama alanı bulmuş bir üretim metodu olduğu görülmektedir. Uygulamada kullanılan ve bu tez kapsamında da incelenmiş olan Cyanex 272, LIX 984NC ve DEHPA üzerinde yapılan bazı araştırmalar ve sonuçları aşağıdaki bölümlerde özetlenmiştir.

2.5.1. Cyanex 272 Üzerine Yapılan Çalışmalar

A.M.I. ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptıkları çalışmada Cyanex 272'nin atık çözeltilerdeki çinkoyu sülfatlı, klorlu ve nitratlı ortamdaki yüklenmeleri incelemiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda Cyanex 272'nin 4 aşamada 0,105M çinkoyu yüklediği gözlemlenmiştir. Ayrıca Cyanex 272 ve sülfat konsantrasyonunun artışıyla çinko yüklenmesinin arttığı, klor ve nitrat konsantrasyonunun artışıyla azaldığını gözlemlenmiştir. Sıyırma işleminde nitrik asit, hidroklorik ve sülfirik asidin çinkoyu organikten sıyırma etkin olduğunu gözlemlenmiştir. Çinkonun %97-94'ünü organikte yüklerken sıyırma %96'nını geri kazanabilmiştir (Ali ve ark., 2005).

Yine Basudev ve arkadaşlarının yaptığı başka bir çalışmada ise kobalt içeren bir çözeltiden kobaltın kazanılması için besleme çözeltisinin pH'ı, Cyanex 272 konsantrasyonu, besleme çözeltisindeki kobalt iyonları konsantrasyonu, sıyırma çözeltisinin asit konsantrasyonu ve dağılım katsayısı gibi parametreler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarla pH 6,00 ve 0,75 M Cyanex 272 yükleme için optimum koşul olarak belirlenmişken, 0,25 M sülfirik asit sıyırma için optimum derişim olarak belirlenmiştir. Dağılım katsayısı ise 1136 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca yapılan çalışmalar sonucunda organik konsantrasyonunu artmasıyla kobalt yükleme kapasitesinin arttığını gözlemlenmiştir (Basudev. ve ark., 2006).

Tsakiridis ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise kobalt, nikel ve magnezyum içeren sülfatlı çözeltiden Cyanex 272 ve Cyanex 302 kullanımıyla kobalt ve nikelin kazanımı çalışılmıştır. Bu çalışmada denge pH'ları, sıcaklık, organik konsantrasyonu ve organik fazla sıvı fazın oranları

araştırılmıştır. Yapılan deneylerde Cyanex 272 ile çözeltildeki kobalt ve magnezyumun tek aşamada pH 6, sıcaklık 40 °C, organik konsantrasyonu %20 ve S/O oranı 2.50 iken organiğe alındığı ve geriye nikelce zengin bir çözelti elde edildiği gözlenmiştir. Devam eden aşamada 4 M sülfirik asitle, 40 °C'de O/S oranı 2 olarak ayarlanıp kobalt ve magnezyum içeren Cyanex 272 üç aşamada sıyrılmıştır. Elde edilen çözeltiden kobalt ve magnezyum ayrımı pH 5, 40 °C, organik konsantrasyonu %20 ve S/O oranı 2 olduğunda Cyanex 302 kullanarak yapılmıştır. Yapılan iki aşama yükleme ile kobalt organiğe alınırken magnezyum çözeltide kaldığı gözlenmiştir. Cyanex 272'nin sıyrılmasıyla elektro kazanıma uygun çözelti elde edilmiş. Nikelce zengin çözeltinin pH 7,50, 40 °C, organik konsantrasyonu %10 ve S/O oranı 2,40 olduğunda Cyanex 272'ye yüklenip 2 M sülfirik asitle sıyrılmasıyla elektro kazanıma uygun çözelti üretilmiştir (Tsakiridis. ve ark., 2004).

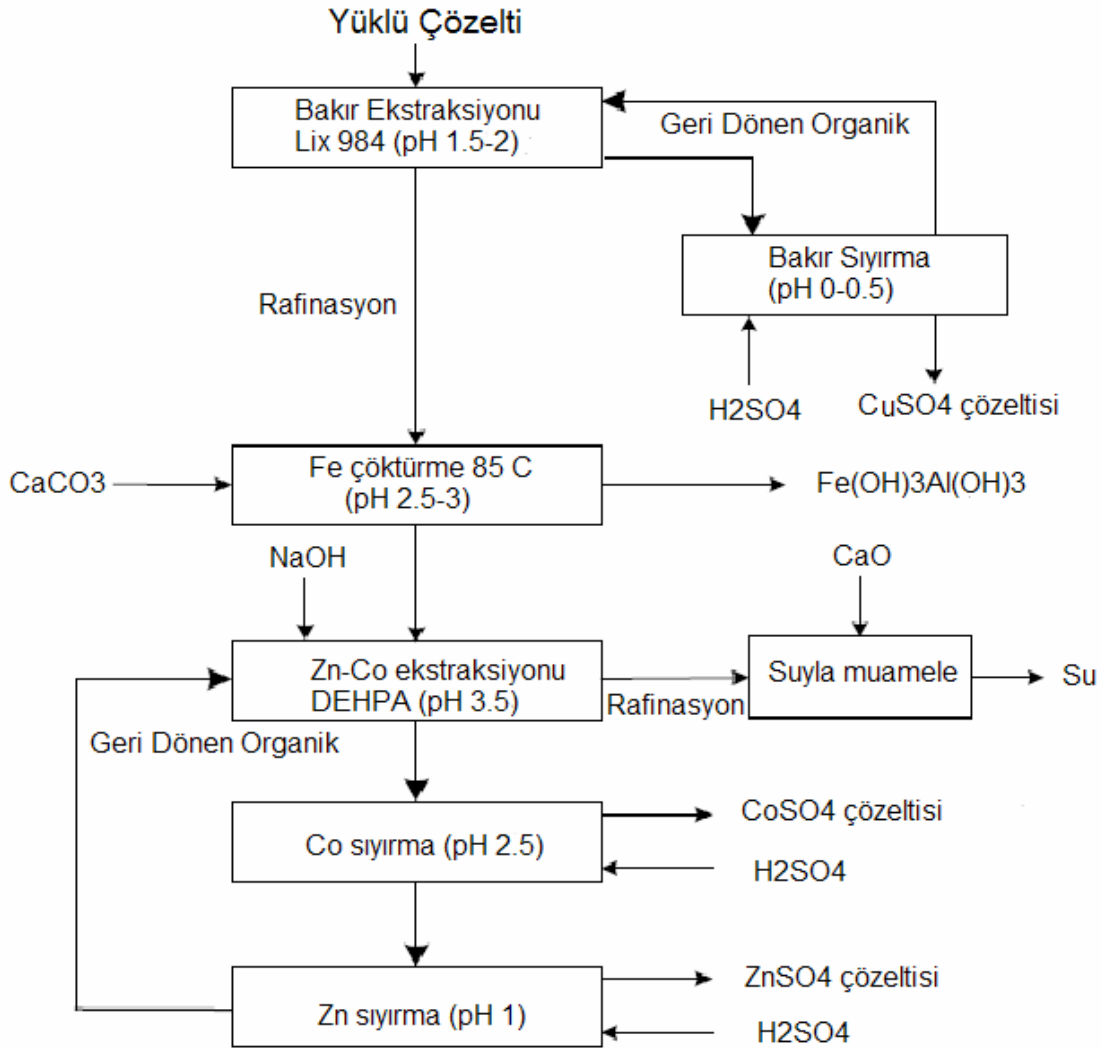
Sahu ve arkadaşları ise liç çözeltisinden bakır nikel ve kobaltın kazanımı çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada metod olarak önce liç çözeltisinden Lix 84 ile bakır daha sonra ise Cyanex 272 ile kobalt ve nikel ayrımı yapılmıştır. Elde edilen liç çözeltisi 2,80 g/L bakır, 6,16 g/L nikel, 0,156 g/L kobalt ve 5,96 g/L demir içermektedir. İlk işlem olarak pH 4,50'ye yükseltilerek çözeltiden demir uzaklaştırılmıştır. Daha sonra ise lix 84 ile bakır, Cyanex 272 ile kobalt ve ardından yine Cyanex 272 ile nikelin çözeltiden kazanıldığı gözlenmiştir (Sahu ve ark., 2004).

2.5.2. Lix 984NC Üzerine Yapılan Çalışmalar

Lix 984NC yeni geliştirilmiş bir organik olduğundan henüz üzerinde detaylı çalışmalar yapılmamıştır. Fakat şu ana kadar yapılan çalışmalar ışığında bakırın çözeltilerden kazanılmasında diğer Lix gurubu organiklere oranla daha etkili olduğu ortaya konmuştur. Aşağıda bu konuda gerçekleştirilen iki çalışma özetlenmiştir.

Kongolo ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada içeriği 1,00 g/L Co, 2,00 g/L Cu, 12,60 g/L Zn ve 8,40 g/L Fe bakır sülfat çözeltisinden bakır, kobalt ve çinkonun solvent ekstraksiyonla kazanılması çalışılmıştır. Metot olarak önce Lix 984 kullanarak bakırın tamamı alınmış daha sonra CaCO₃ kullanarak demir uzaklaştırıldıktan sonra DEHPA ile çinko, kobalt ayrımı gerçekleştirme belirlenmiş ve araştırılmıştır. Sonuçların ışığında bakırın %95'i, kobalt ve çinkonun %95'i kazanılmış ve Şekil 24'deki akım şeması verilmiştir (Kongolo ve ark., 2003.)

Bina ve arkadaşlarını yaptıkları çalışmada ise sülfatlı ortamdaki bakırın Lix 984NC ile yüklenmesinde karıştırma hızı, pH, sıyırmadaki asit konsantrasyonu incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Lix 84 ve Lix 84I ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar ışığında pH 1 de çözeltildeki bakırın %80'nin kazanıldığı ve Lix 984NC nin bakır yüklenmesinde diğer organiklere göre daha iyi sonuç verdiği ortaya konmuştur (Bina ve ark., 2005).



Şekil 24. Bakır sülfat çözeltisinden bakır, kobalt ve çinkonun solvent ekstraksiyonla kazanılması (Kongolo ve ark., 2003.)

2.5.3. DEHPA Üzerine Yapılan Çalışmalar

Galan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada başlangıç derişimi 0,37M kadmiyum ve 0,37-0,68 M nikel olan çözeltiden DEHPA ile kazanılması çalışmalarını yapmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda 0,37 M kadmiyum DEHPA'ya pH 3,50 de 0,22 M larının yüklendiği ve 1 M H₂SO₄ sıyırma çözeltisi ile hepsinin alındığı gözlenmiştir (Galan ve ark., 1997).

Nogueira ve arkadaşlarının bitmiş nikel-kadmiyum pillerinden solvent ekstraksiyonla nikel ve kadmiyumu geri kazanma çalışmalarında ise elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. İlk olarak hazırlanan ve 80 g/L nikel, 30 g/L kadmiyum ve 1-3 g/L kobalt içeren asit çözeltisi iki aşamada

yüklenmiştir. İlk aşamada 1 M DEHPA ile kadmiyum ve ikinci aşama 0,50 M Cyanex 272 ile kobalt ayırımı çalışılmıştır. İlk aşamada 1M DEHPA'ya kadmiyumun %99,70 sini yüklemiş ve organiğe yüklenen kadmiyumun yaklaşık 30 g/L'e ulaştığı belirlenmiştir. Daha sonra bu organiğe uygulanan saflaştırma işleminden sonra organik sıyırma işlemine tabi tutulmuş ve 195 g/L kadmiyum, 0,14 g/L kobalt, 0,04 g/L nikel içeren çözelti elde edilmiştir. İkinci aşamada kobaltın ayrılması işleminde, %99,50 oranında kobaltın çözültiden alındığı ve organikte 8 g/L kobalt içeriğine ulaştığı belirlenmiştir. Organik sıyırma işleminden sonra 126 g/L kobalt, 0,07 g/L nikel, 0,50 g/L kadmiyum içeren çözelti elde edilmiştir (Nogueira ve ark., 1999).

Yine Nathsarma ve arkadaşları çinko ve manganın sulfatlı çözültülerden sodyum tuzlarıyla karıştırılmış DEHPA, PC88A ve Cyanex 272 kullanımıyla ayırımı çalışmışlardır. Yapılan solvent ekstraksiyon çalışmasında 0,01 M çinko ve mangan içeren sülfat çözültisinden gerçekleştirmişler. Yükleme denge pH'nın artmasıyla arttığını görmüşler. 0,03 M'dan 0,06 M'a NaDEHPA konsantrasyonunun artmasıyla çinko ve mangan ayırma faktörünün arttığı gözlenmiştir. Çinko ve mangan ayırımının 0,05 M NaPC88 ile maksimum olduğu belirlenmiştir. Sülfat çözültisinden çinko ve mangan ayırımının tüm organikler için mümkün olduğunu en yüksek verimi ise 0,05 M NaPC88 ile elde ettiklerini gözlemlemişler (Nathsarma ve ark., 2006).

2.6. Yükleme İşleminin Sonra Organik Fazdaki Safsızlıkların Giderilmesi İşlemi (Scrubbing)

Karmaşık çözültülerde organiğe yükleme işleminde organiğe yüklenmek istenen metalin yanında az miktarda olsada yabancı iyonlarda organiğe yüklenebilmektedir. Bu organikler hem safsızlığı hemde elektroliz işleminin maliyetini arttırmaktadırlar. Bu sorunun giderilmesi için endüstride organiğe yükleme işlemini takiben organikteki safsızlıkları gidermek için bir ayırma işlemi yapılır. Ayırma işleminde derişimi yüksek tutulan ve sadece organiğe yüklenmek istenen metalden oluşan az miktarda bir çözültiyle organik yeniden yükleme işlemine tabi tutulur. Organik faz yüklenecek ana iyonlara doydukça bünyesindeki safsızlıkları sulu faza kusar.

Owusu'nun yaptığı çalışmada 83,0 g/Lçinko, 52,0 g/Lkadmiyum, 2,00 g/L kobalt ve 0,10 g/L nikel içeren çözültiden çinko ve kobaltın seçimli olarak kazanılması ve kobalt ve nikelin rafinasyona gönderilmesi çalışmalarını yapmıştır. Çinkonun pH 2,00'de yüklenmesini takiben kobaltın pH 3,70'de yüklenmesi çalışmaları gerçekleştirmiştir. Çinko yüklü organiğin ZnSO₄ ile pH 2,00-2,20 de karıştırılarak organikteki kadmiyum ve kobalt gibi empirütelerin uzaklaştırılması ve aynı şekilde kadmiyum yüklü organiğin CdSO₄ ile karıştırılarak kobalt ve nikel gibi empirütelerin pH 3,60-3,70 de uzaklaştırılmıştır. Kobalt ve nikel yüklenmesinin önemsenemeyecek kadar düşük olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında Şekil 25'deki akım şeması geliştirilmiştir (Owusu, 1997).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Kayseri ÇİNKOM'dan çalışmalarda kullanılmak üzere iki numune alınmıştır. Alınan birinci waelz oksit numunesi, ÇİNKOM'da ark ocakları baca tozu işleyerek elde edilmiş waelz klinker numunesi olup çinko dışında diğer elementlerin oranları çok azdır. Bu numune Waelz klinker 1 numunesi olarak kodlanmıştır. İkinci numune de yine ÇİNKOM'da karbonatlı çinko ve kurşun içeren cevherlerin waelz prosesinde işlenmesi sonucu elde edilmiş olan öğütülmüş waelz klinker numunesidir. Bu numune Waelz klinker 2 numunesi olarak kodlanmıştır. Bu numunenin ilk numuneye oranla daha yüksek oranda kadmiyum, bakır, nikel ve kobalt içerdiği ortaya konmuştur.

3.1.1. Numune hazırlaması

3.1.1.1. Waelz klinker 1 numunesinin hazırlanması

Waelz klinker 1 numunesine uygulanan işlemler aşağıda özetlenmiştir;

Numune deneylerde kullanılmadan önce jones ızgarasında yarılanarak 2 defa azaltılmıştır. Daha sonra konileme dörtleme ile karşılıklı azaltılarak yaklaşık 1'er kg lık numuneler elde edilmiştir. Liçing deneyleri için kırma ve öğütme işlemleri yapılmıştır. ÇİNKOM waelz klinker 1 orijinal elek analizi Tablo 5'de, kırıcı çıkışı elek analizi Tablo 6'da verilmiştir. Buna göre; orijinal klinkerin tane iriliği % 80'i – 4,50 mm ve kırılmış klinkerin ise % 80'i 2,20 mm dir. Öğütme, klinkerin % 100'ü 63 µm altında olacak şekilde yapılmıştır.

Tablo 5. Waelz klinker 1 numunesi elek analizi.

Elek Açıklığı (mm)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	Kümülatif Elek Altı (%)	Kümülatif Elek Üstü (%)
+4,75	154,90	15,50	100,00	15,50
-4,75+3,35	278,18	27,84	84,50	43,34
-3,35+3,15	40,23	4,03	56,66	47,37
-3,15+2,36	218,11	21,83	52,63	69,20
-2,36+1,70	156,90	15,70	30,80	84,90
-1,70+1,0	84,76	8,48	15,10	93,38
-1,0+0,710	42,32	4,24	6,62	97,62
-0,710+0,500	8,62	0,86	2,38	98,48
-0,500+0,300	3,92	0,39	1,52	98,87
-0,300+0,250	1,61	0,16	1,13	99,03
-0,250	9,65	0,97	0,97	100,00
TOPLAM	999,20	100,00		

Tablo 6. Waelz klinker 1 numunesi çeneli kırıcı çıkışı elek analizi.

Elek Açıklığı (mm)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	Kümülatif Elek Altı (%)	Kümülatif Elek Üstü (%)
+2,36	23,10	11,55	100,00	11,55
-2,36+1,70	50,90	25,45	88,45	37,00
-1,70+1,0	46,54	23,27	63,00	60,27
-1,0+0,710	29,03	14,52	39,73	74,79
-0,710+0,425	16,29	8,14	25,21	82,93
-0,425+0,250	9,48	4,74	17,07	87,67
-0,250+0,180	3,89	1,94	12,33	89,61
-0,180+0,150	2,29	1,15	10,39	90,76
-0,150	18,48	9,24	9,24	100,00
TOPLAM	200,00	100,00		

3.1.1.2. Waelz klinker 2 numunesinin hazırlanması

Öğütülmüş Waelz klinker 2 numunesine yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir;

Bu numune üzerinde de, üzerinde çalışılan waelz klinker 1 numunesinde olduğu gibi, önce numune hazırlama işlemleri (numune azaltma ve deneylere numune hazırlama) yapılmıştır. Numune ÇİNKOM'dan öğütülmüş halde temin edilmiş olduğundan geldiği haliyle tane boyutu belirlenmiştir. Tane boyutu % 68,70'i -45 µm nin altındadır.

3.1.2. Kimyasal analiz

Numune hazırlama işleminden sonra numunelere kimyasal ve mineralojik analizler uygulanmıştır.

100 µm altına öğütülmüş numunenin 105 °C de bünye nemi alındıktan sonra 0.2 g tartılıp teflon krezelere konmuştur. İlk olarak hidroflorik asit ve nitrik asit karışımıyla birkaç kez kuruluğa gidilerek silisyum uzaklaştırılmıştır. Daha sonra kral suyuyla kuruluğa gidilip %1'lik hidroklorik asitle balon jöjeye alınmıştır. Gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS) okunup cevherin kimyasal bileşimi belirlenmiştir. Tablo 7'de numunelerin kimyasal bileşimleri verilmiştir.

Tablo 7. Numunelerin kimyasal bileşimi.

Element	Waelz klinker 1 Numunesi (%)	Waelz klinker 2 Numunesi (%)
Zn	61,99	45,22
Pb	4,57	8,57
Cd	0,14	0,64
Fe	2,75	2,13
Cu	0,03	0,046
Ni	*	0,084
Co	*	0,030
Ca	0,48	0,86
Mg	**	0,58
Ge	*	<100***
In	*	126***

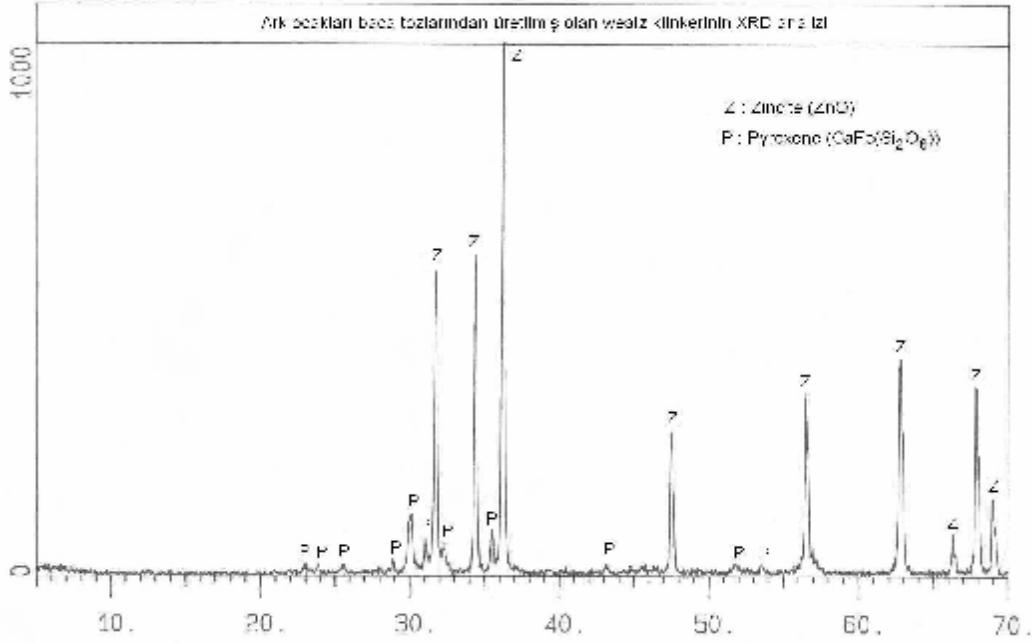
(*): AAS'de gözlenmedi.

(**): analizi yapılmadı.

(***): ppm

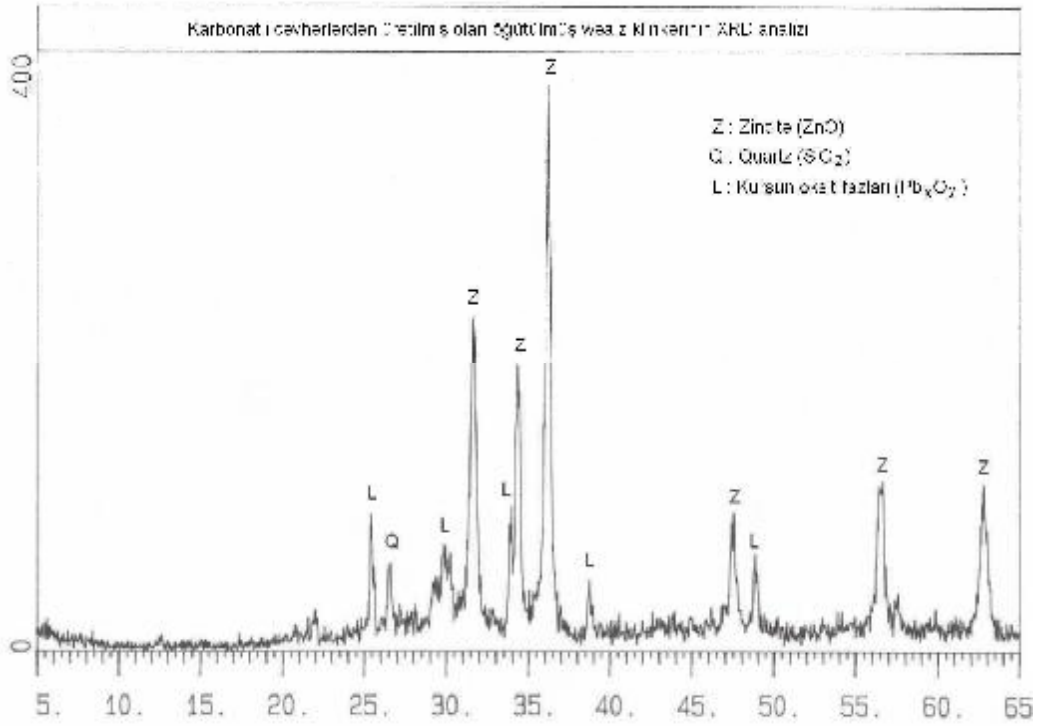
3.1.3. Mineralojik analiz sonuçları

Waelz klinker 1 numunesinin minerolojik analizi X-Ray difraktometresinde (XRD) yapılmıştır ve sonuçları Şekil 26'da verilmiştir. Numunede ana mineral olarak zinkit (ZnO) ve piroksen (Ca,Fe(Si₂O₆)) tespit edilmiştir.



Şekil 26. Waelz klinker 1 numunesinin XRD analizi.

Waelz klinker 2 numunesinin XRD analizi, cevherden üretilmiş waelz klinkerinde beklendiği gibi, zinkit(ZnO) , kuvars(SiO₂) ve kursun oksit(Pb_xO_y) fazlarının varlığını Şekil 27'de göstermektedir.



Şekil 27. Waelz klinker 2 numunesinin XRD analizi.

3.2. Metot

ÇİNKOM'dan alınan öğütülmüş waelz klinkerinin üzerinde çinko, bakır, nikel, kobalt ve kadmiyumu kazanabilmek için liç ve solvent ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır.

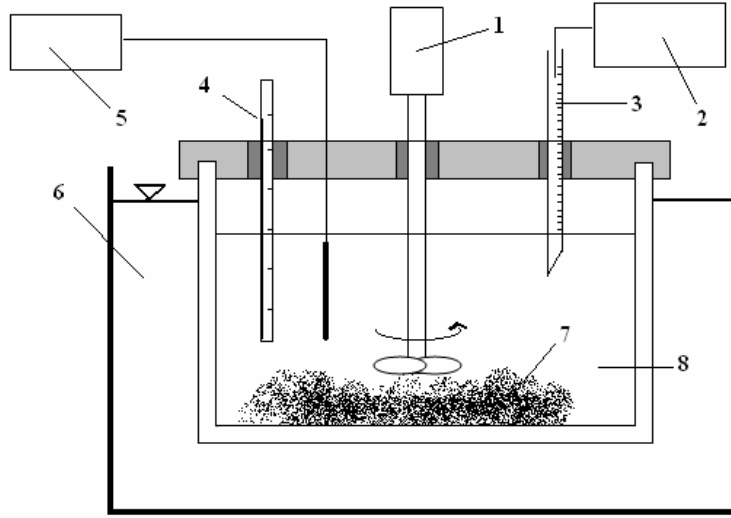
3.2.1. Liç araştırmaları

Liç işlemi 1 lt lik beherde gerçekleştirilmiştir. Beherin ağzı üç delikli bir kapak ile kapatılmıştır. Ortada bulunan delikten mekanik karıştırıcının pervanesi diğer deliklerin birinde geri soğutucu diğerinde ise termometre bulunmaktadır. Ortam sıcaklığı bir su banyosu ile sağlanmıştır. Liç işlemi belirli bir sıcaklıkta ve belirli bir süre yürütülmüştür. Liç işlemi süresince metallerin çözünme verimlerini belirlemek amacıyla çeşitli süreler sonunda çözülden numuneler alınmıştır. İşlem bitiminde pülp süzölmüş ve elde edilen kekler kurutulduktan sonra ağırlıkları belirlenmiştir.

Süzüntüden işleme girmemiş asit miktarı NaOH titrasyonu ile ve çözüldürülen elementler ise AAS ile tespit edilmiştir. Asit tüketimini belirlemek amacıyla yapıla titrasyon işlemi sırasında liç çözeltisinde bulunan katyonların girişimini önlemek amacıyla bir miktar potasyum iyodur ilave edilmiştir. Sarı renk alan çözelti beyaz renk oluşana kadar 0,15 M sodyum tiyo sülfat

($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi ile titre edilmiştir. Daha sonra çözeltiliye metil oranj indikatör olarak ilave edilmiş ve NaOH çözeltisi ile kırmızı renk sarıya dönünceye kadar titre edilmiştir (Ek-III).

Ön liç testleri, klinker tane boyutu küçüldükçe liç daha etkin olarak gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Ayrıca liçde, önemli oranda (% 80'lere ulaşan verimlerde) toplam bir çözünmenin gerçekleşmiş olduğu da gözlemlenmiştir. Deneylerde kullanılan liç düzeneği Şekil 28'de verilmiştir.



Şekil 28. Deneylerde kullanılan liç deney düzeneği.(1- Karıştırıcı, 2- Asit deposu, 3- Mezür, 4- Termometre, 5- pH metre, 6- Su banyosu, 7- Cevher, 8- Liç çözeltisi)

3.2.2. Solvent ekstraksiyon araştırmaları

Organik faza yükleme işlemi deneyleri, hazırlanmış organiklerle yine sentetik olarak hazırlanmış çözeltilerin belirli oranlarda (50 mL/50 mL) kullanılarak, diğer bir ifadeyle sıvı ve organik fazların bir beherde belirlenen bir süre (20 dakika) karıştırılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Yükleme sonrası organik- sulu faz ayırımı bir karni aracılığı ile yapılmıştır. Yükleme sonunda sulu fazın dengeye ulaşmış pH'sı ölçülmüştür ve 100 ml lik bir balon jöjeye alınmıştır. Sulu fazda kalan, organiğe yüklenememiş element miktarı AAS de belirlenmiştir. Başlangıçtaki sulu fazdaki element miktarı ile yükleme sonunda sulu fazda geriye kalan miktar farkı organiğe yüklenen miktarı oluşturmaktadır. Yükleme - dengelenmiş pH eğrilerinin pH'ını belirleyebilmek için, başlangıç sulu faz çözeltisine 2,50 M NaOH çözeltisinden uygun miktarlarda ilave edilmiştir.

Sulu fazda yükleme sonrası meydana gelebilecek çökelmelerin sulu faz analizini etkilememesi için ortam asitlendirilmiştir.

Yükleme deneyleri için kullanılacak sentetik çözeltiler, ayrı ayrı çinko, kadmiyum, bakır, nikel ve demir elementlerinin analiz saflığında olan sülfatlı bileşiklerinden, magnezyum ise saf magnezyum oksitten Tablo 8'de verilen bilgilerin ışığında hazırlanmıştır.

Tablo 8. Sentetik Çözeltilerin Hazırlanması.

Çözelti Adı	Üretildiği Bileşik	Bileşik Saflığı	Molekül ağırlığı, g	Sentetik çözeltide			
				İçerik		Eklenmiş H ₂ SO ₄ g/L	pH
				mol/L	g/L		
Zn	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Merck	287,54	0,01875	1,22	5	1,63
Cd	CdSO ₄ .7H ₂ O	Merck	344,40	0,009375	1,05	5	1,40
Ni	NiSO ₄ .6H ₂ O	Merck	262,79	0,01875	1,11	5	1,40
Cu	CuSO ₄ .5H ₂ O	Merck	249,68	0,01875	1,19	5	1,40
Fe⁺²	FeSO ₄ .7H ₂ O	Merck	278,02	0,01875	1,05	10	1,24
Fe⁺³	Fe ₂ (SO ₄) ₃ .xH ₂ O	Merck	399,88	0,01875	1,05	10	1,15
Mg	MgO	Merck	40,30	0,046875	1,14	10	1,50

Yapılan deneylerin analizleri sonucunda hesaplamalar aşağıdaki şekilde yapılmıştır;

Beslemedeki metal iyonları miktarı (mg) : BM

Besleme çözeltisi hacmi (ml) : BV

Yükleme sonrası çözeltide kalan metal iyonları miktarı (mg) : YM

Yükleme sonrası organiğe geçen metal iyonları miktarı (mg) : OM

Organik çözelti hacmi (ml) : OV

Sıyırma çözeltisindeki metal iyonları miktar (mg) : SÇM

Sıyırma çözeltisi hacmi (ml) : SÇV

Olarak kabul edildiğinde aşağıdaki şekilde formülize edilebilir:

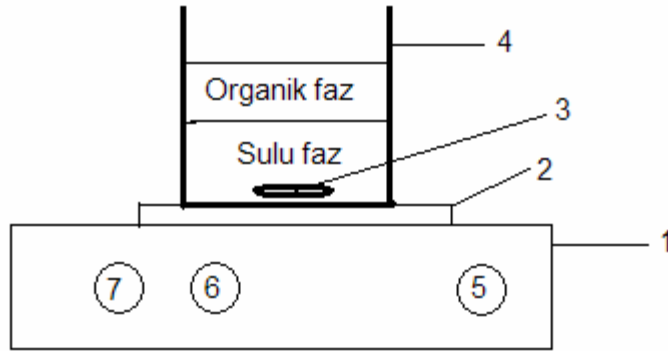
$$BM - YM = OM \dots\dots\dots(5)$$

$$\text{Organikteki Metal iyonları g/L olarak} = \frac{OM * 1000}{OV} \dots\dots\dots(6)$$

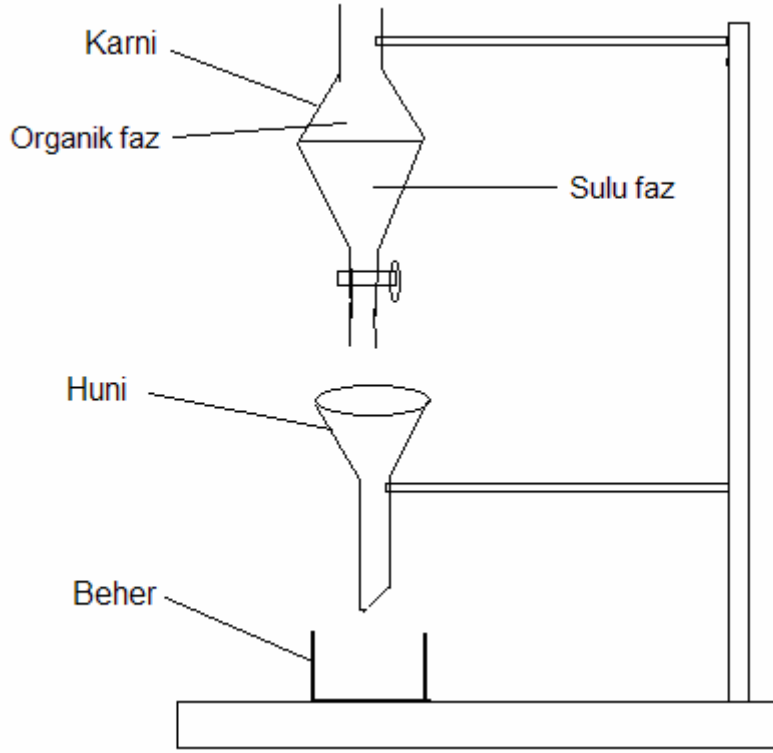
Metal iyonlarıyla yüklü organiğin sıyırma işleminden sonra sıyırma çözeltisinin analiziyle sıyırma çözeltisine geçen metal iyonları derişimi bulunur. g/L ise aşağıdaki şekilde dönüştürülür.

$$\text{Sıyırma çözeltisindeki metal iyonları g/L olarak} = \frac{SÇM * 1000}{SÇV} \dots\dots\dots(7)$$

Solvent ekstraksiyon deneylerinin yapılaşında kullanılan düzenekler Şekil 29 ve 30'da verilmiştir.



Şekil 29. Solvent ekstraksiyon yükleme ve sıyırma deney karışırma düzeneği.(1- Manyetik karışırıcı, 2- Manyetik tabla, 3- Manyetik balık, 4- Beher, 5- Açma kapama tuşu, 6- Hız ayara tuşu, 7- Sıcaklık ayar tuşu)



Şekil 30. Solvent ekstraksiyon organik ve sulu faz ayırma düzeneği.

4. ELDE EDİLEN SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Waelz klinkerinden çinko ve diğer değerli metallerin kazanılması amacıyla yürütülmüş olan araştırmaları iki ana başlık altında toplamak mümkündür. Bunlar waelz klinkerinin asit ile liçi ve liç çözeltilerinden solvent ekstraksiyon ile çinkonun ve diğer metallerin kazanılması araştırmaları.

4.1. H₂SO₄ Liçi Araştırmaları

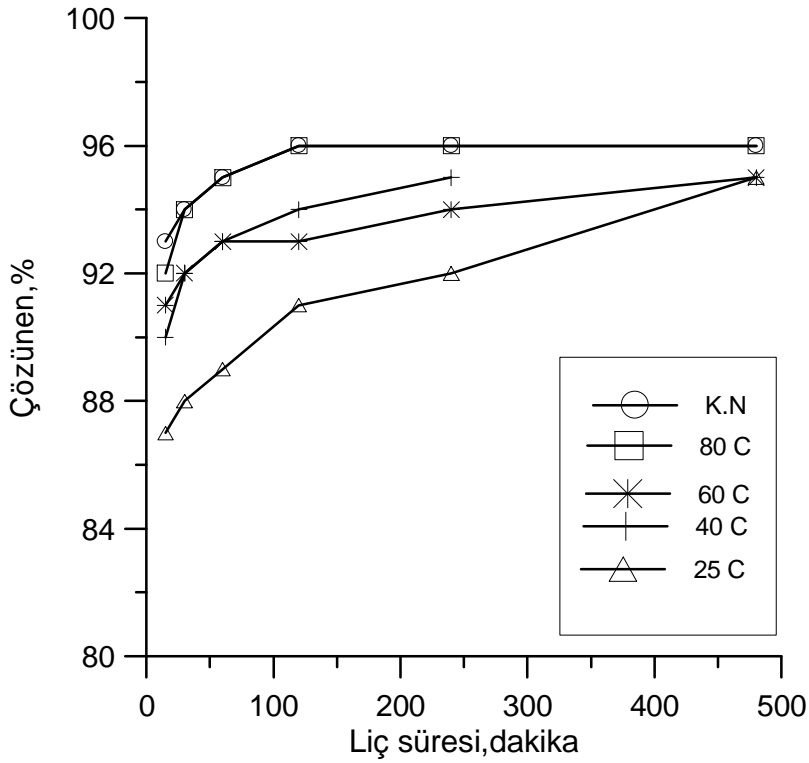
Liç işleminde çözünme kinetiklerinin belirlenmesi amacıyla liç sıcaklığı, asit derişimi ve katı/sıvı oranları parametreleri incelenmiştir.

4.1.1. Liç süre ve sıcaklığının etkisi

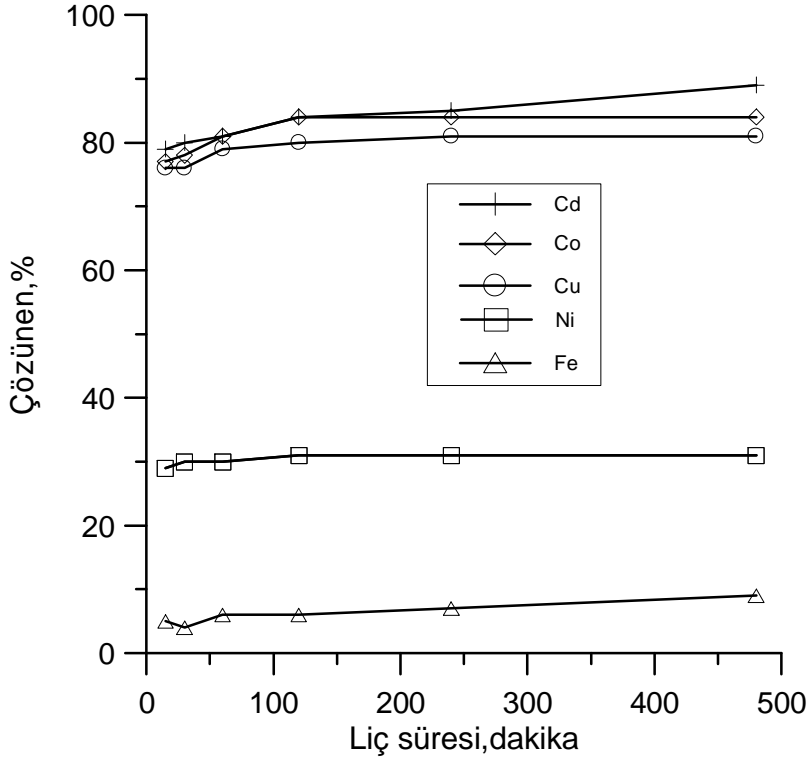
Çözünme sıcaklığı 25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C ve K.N(kaynama noktası) de 15, 30, 60, 120, 240 ve 480 dakika liç sürelerinde incelenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak, çinko, kadmiyum, kobalt,

nikel, bakır ve demir çözünme verimleri Şekil 31-32-33-34-35-36'da verilmiştir. Çözünen toplam ağırlık miktarları Şekil 37'de, asit tüketim miktarları Şekil 38'de ve 25 °C de çinko, kadmiyum, kobalt, nikel, bakır ve demir çözünme verimi, çözünen ağırlık ve asit tüketimi ilişkisi Şekil 39'da verilmiştir. Liç işlemi sırasında tüm elementlerin çözünmesi toplu olarak 'Asit liçi deney sonuçları' olarak Ek-1'de Tablo 1, 2, 3, 4 ve 5 de verilmiştir.

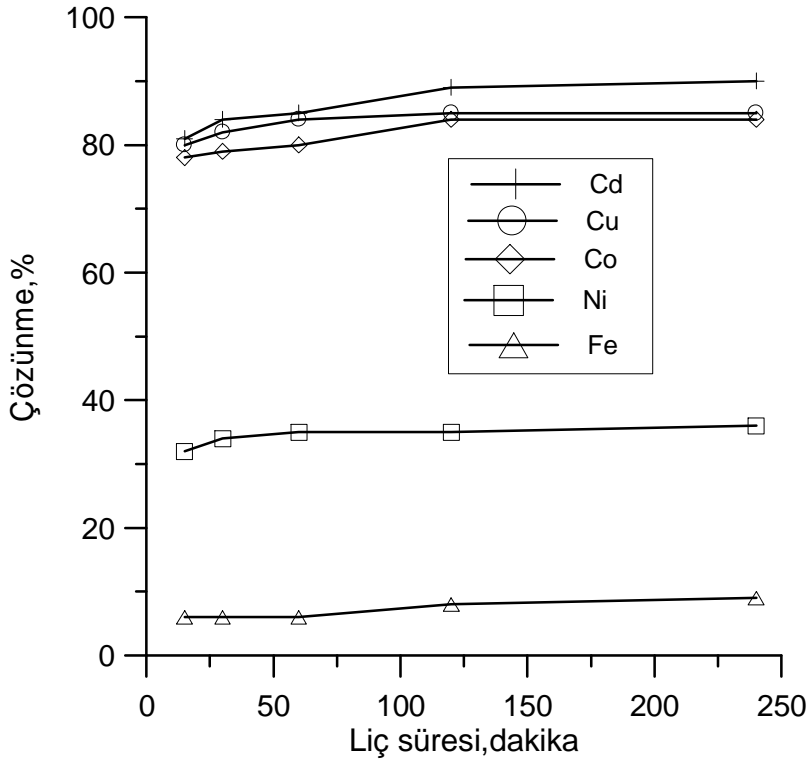
Klinkerden elementlerin çözünmesi liç süresine bağlı olarak artmaktadır. Ancak çözünmedeki artış, liç başlangıcında çok hızlı olup daha sonra süre arttıkça sabit bir değere ulaşmaktadır. Şekil 31-32-33-34-35-36 incelendiğinde 120 dakika liç süresinde sıcaklık artışına bağlı olarak elementlerin çözünme verimleri; çinko için %91'den %96'ya, kadmiyum için %84'den %92'ye, nikel için %31'den %53'e, bakır için %80'den %92'ye ve demir için %6'dan %20'ye artmaktadır. Kobalt için çözünme verimi ise %84'de sabit kalmaktadır. Ek-1 Tablo 1, 2, 3, 4, 5 de 120 dakika liç süresinden sonra elementlerin çözünme verimlerinde çok fazla değişiklik olmadığı fakat sıcaklık artışı ile demirin çözünme veriminin arttığı gözlenmektedir.



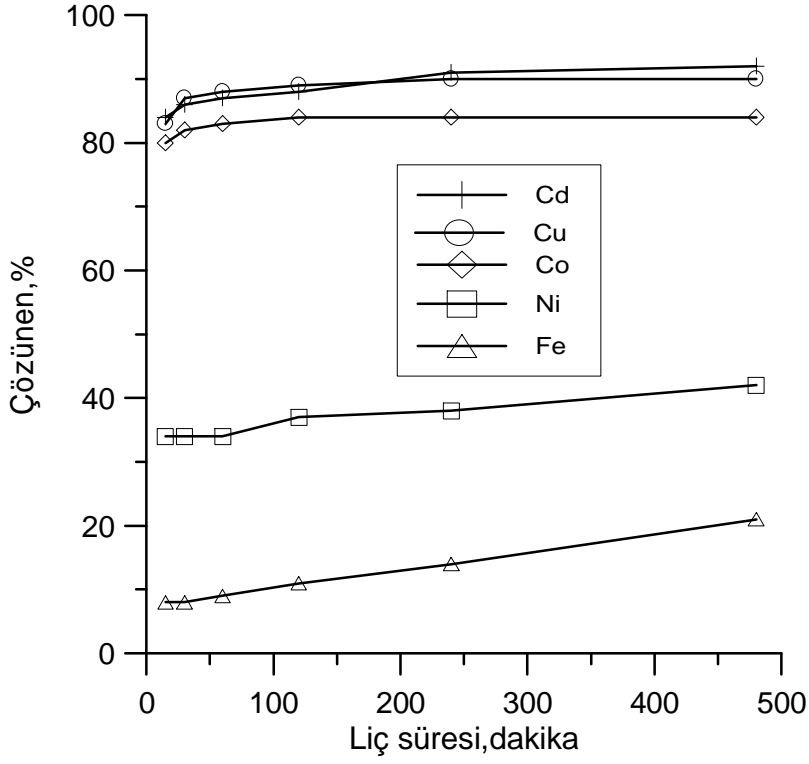
Şekil 31. Waelz klinker 2 numunesi asit liçi: Sıcaklığının Zn çözünmesine etkisi.



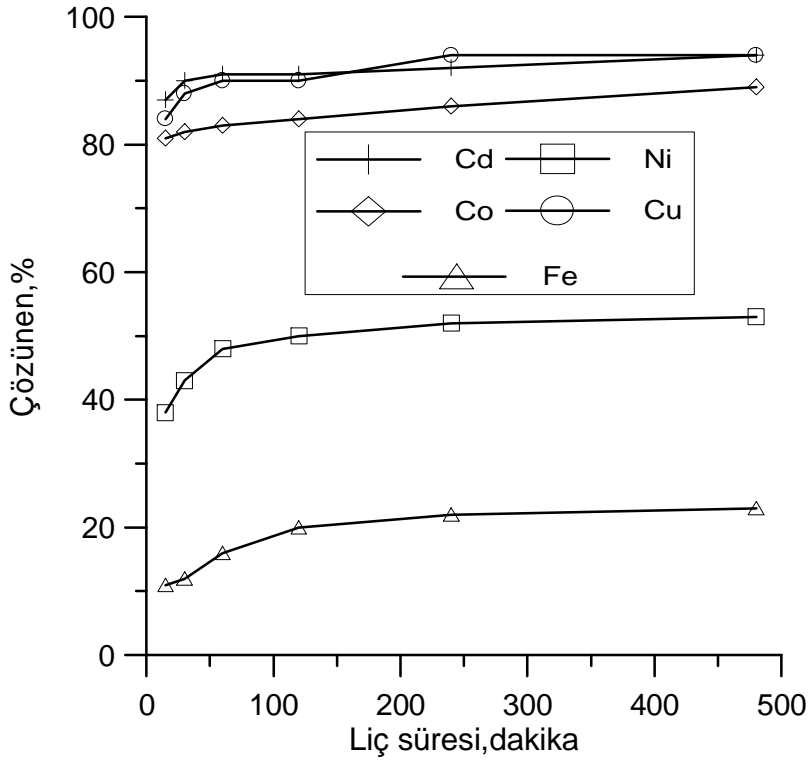
Şekil 32. Waelz klinker 2 numunesi asit liçi: 25⁰C sıcaklığında Cd, Co, Ni, Cu, Fe çözünmesine etkisi.



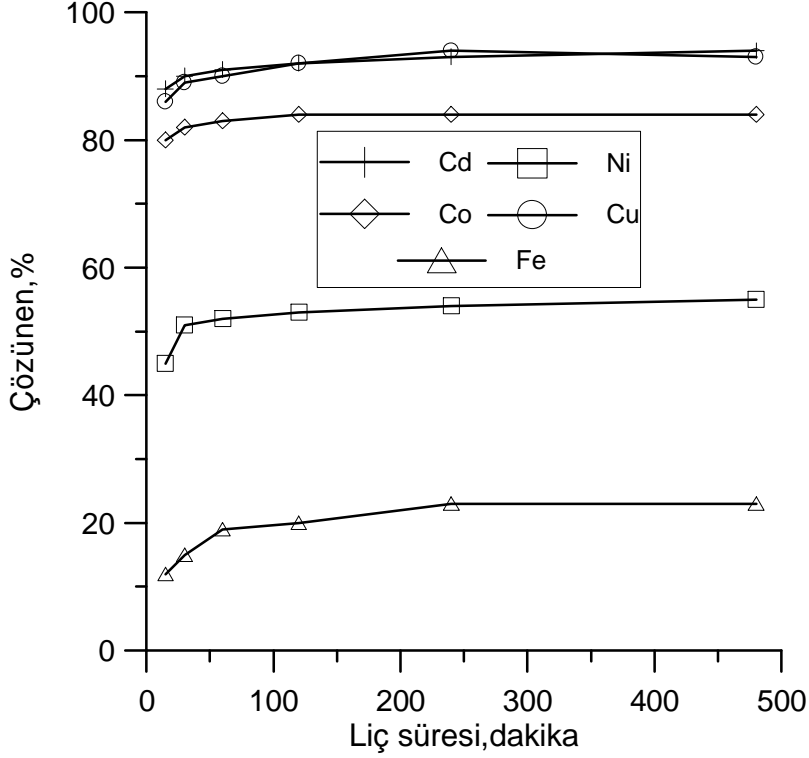
Şekil 33. Waelz klinker 2 numunesi asit liçi: 40⁰C sıcaklığında Cd, Co, Ni, Cu, Fe çözünmesine etkisi.



Şekil 34. Waelz klinker 2 numunesi asit liçi: 60⁰C sıcaklığında Cd, Co, Ni, Cu, Fe çözünmesine etkisi.

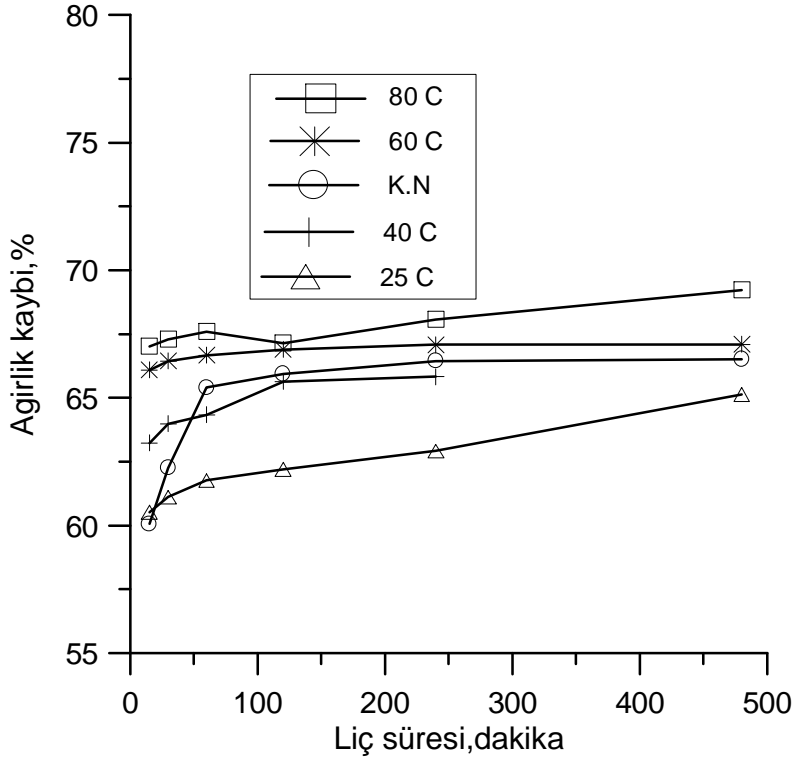


Şekil 35. Waelz klinker 2 numunesi asit liçi: 80 °C sıcaklığında Cd, Co, Ni, Cu, Fe çözünmesine etkisi.



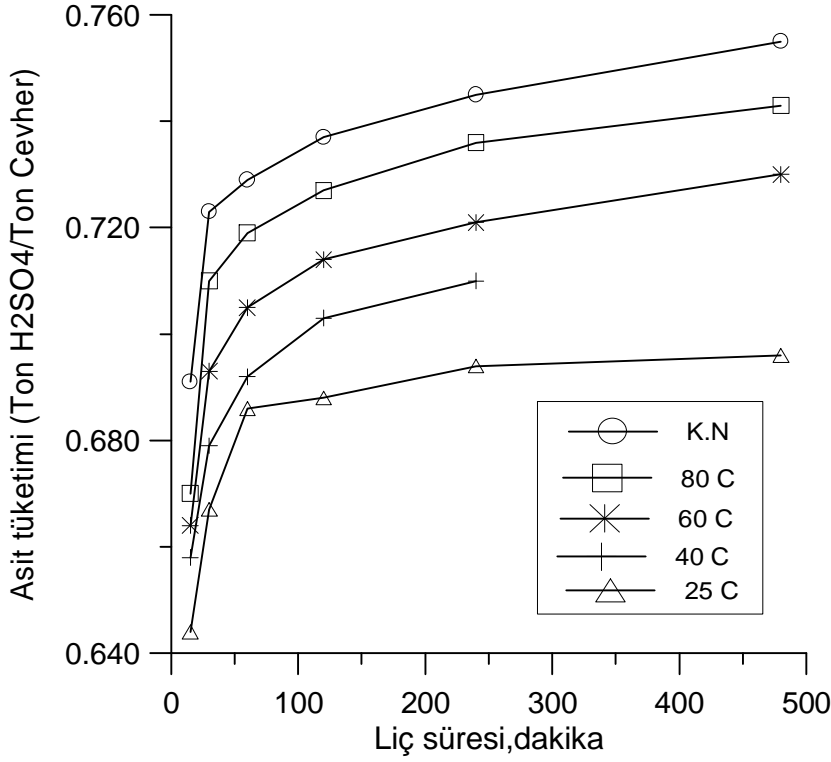
Şekil 36. Waelz klinker 2 numunesi asit liçi: 95 °C (K.N) sıcaklığında Cd, Co, Ni, Cu, Fe çözünmesine etkisi.

Şekil 37'den görüleceği gibi liç süresi ve 80 °C'ye kadar sıcaklığın artışıyla ağırlık kaybıda artmaktadır. Kaynama noktasındaki sıcaklıkta ise ağırlık kaybında bir azalma gözlenmektedir. Bu azalmanın parazit reaksiyonlar sonucu oluşan çökeleklere ve bu sıcaklıkta çözünen kurşunun kurşun sülfat olarak çökmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



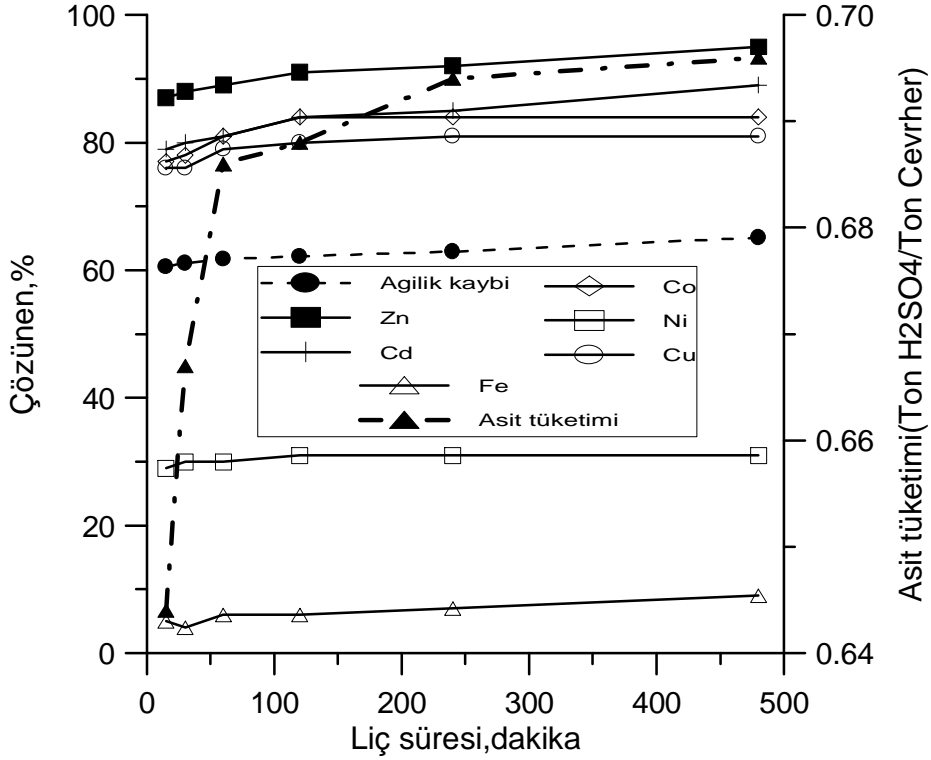
Şekil 37. Waelz klinker 2 numunesi asit liçi: Sıcaklığının ağırlık kaybına etkisi.

Şekil 38'de sıcaklık artışıyla asit tüketiminde arttığı gözükmemektedir. Kaynama noktasında asit tüketimi artarken ağırlık kaybının azalması ise çözünen element miktarı artarken çözülerek sülfat şeklinde çöken kurşundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 38. Waelz klinker 2 numunesi asit liçi: Sıcaklığının asit tüketimine etkisi.

Şekil 39'da 25 °C'de çinko, kadmiyum, kobalt, nikel, bakır ve demir verimi, ağırlık kaybı ve asit tüketiminin süreye bağlı olarak arttığı görülmektedir. Bu sıcaklık ve 120 dakika liç süresinde elde edilecek liç çözeltisinde çinko verimi %91, kadmiyum verimi %84, kobalt verimi %84, nikel verimi %31, bakır verimi %80, demir verimi %6 iken ağırlık kaybı %62,20 ve asit tüketimi 0,688 ton H₂SO₄/ton cevherdir.

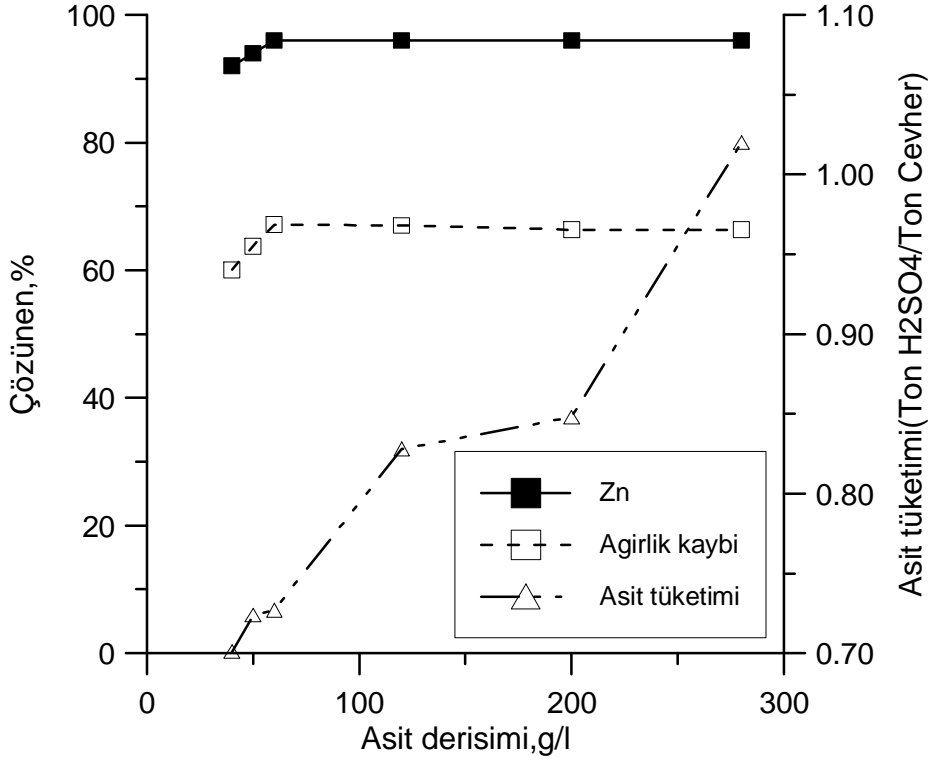


Şekil 39. Waelz klinker 2 numunesi 25 °C liç sıcaklığında Zn, Cd, Co, Ni, Cu, Fe verimi, ağırlık kaybı ve asit tüketiminin süreye bağlı olarak değişimi.

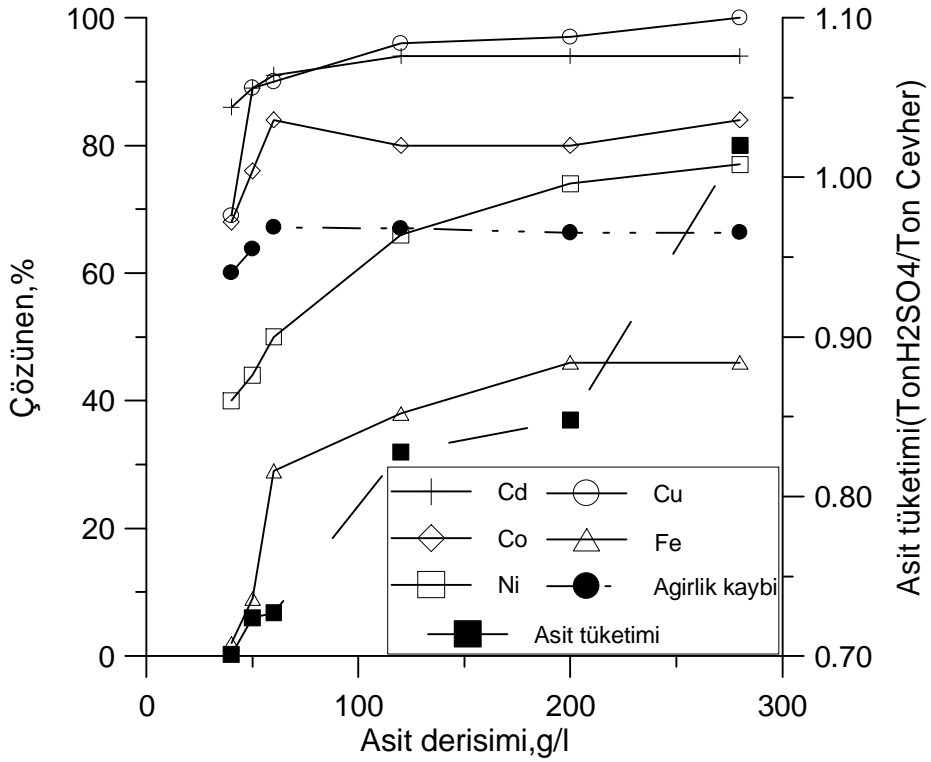
4.1.2. Asit derişiminin etkisi

Liç deneyleri 80 °C de yapılmış olup asit miktarının çözünmeye etkisi Şekil 40 ve 41'de ve Ek-1 Tablo 6'da verilmiştir.

Şekil 40'da 80 °C liç sıcaklığında çinko verimi, ağırlık kaybı ve asit tüketiminin asit derişimine bağlı olarak arttığı görülmektedir. 40 g/L asit kullanıldığında asit tüketimi 0,700 ton H₂SO₄/ton cevher iken 280 g/L asit derişiminde 1,020 ton H₂SO₄/ton'a yükselmektedir. Ağırlık kaybı ise 40 g/L asit kullanıldığında %60,04 iken 280 g/L asit derişiminde %66,36'ya ulaşmaktadır. Asit derişiminin artmasıyla ağırlık kaybının önce artıp sonra sabit bir değere ulaşarak artışın durmasına rağmen asit tüketiminin artması oluşan parazit reaksiyonlar ve kurşunun kurşun sülfat olarak çökmesi olarak düşünülmektedir. Şekil 41'de asit derişiminin artmasıyla bütün elementlerdeki çözünme miktarlarının, ağırlık kaybının ve asit tüketiminin de artmakta olduğu görülmektedir.



Şekil 40. Waelz klinker 2 numunesi 80 °C liç sıcaklığında Zn verimi, ağırlık kaybı ve asit tüketiminin asit derişimine bağılı olarak değişimi.

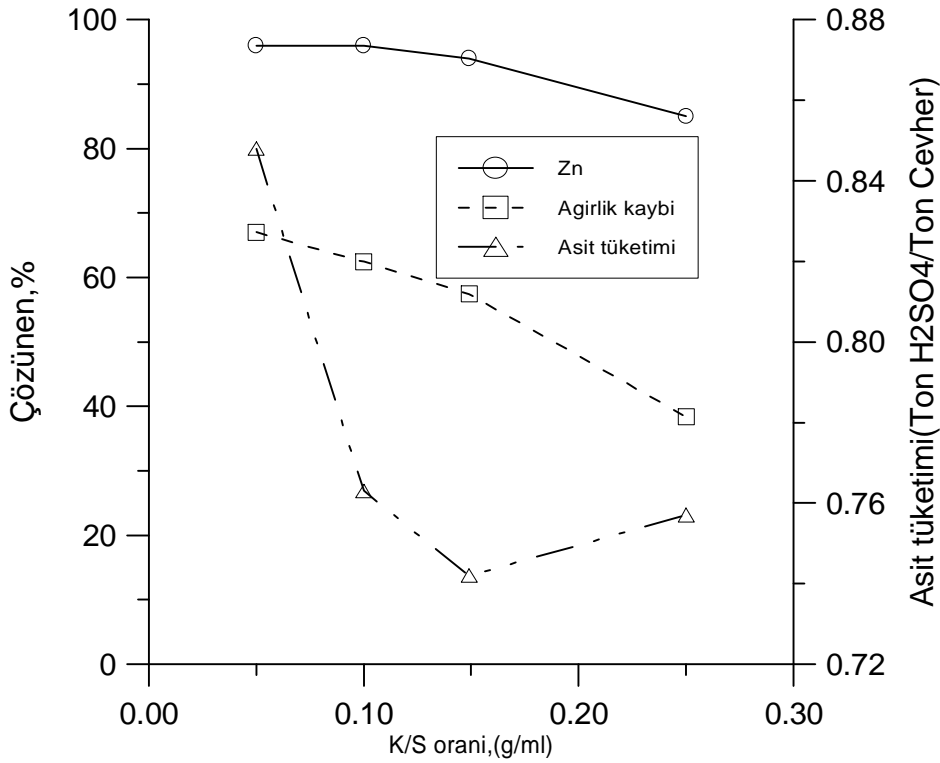


Şekil 41. Waelz klinker 2 numunesi 80 °C liç sıcaklığında Cd, Co, Ni, Cu ve Fe verimi, ağırlık kaybı ve asit tüketiminin asit derişimine bağılı olarak değişimi.

4.1.3. Katı/Sıvı oranının etkisi

Liç deneyleri 80 °C de yapılmış olup cevher miktarı/çözelti oranını çözünmeye etkisi Şekil 42 ve 43'de ve Ek-1 Tablo 7'de verilmiştir.

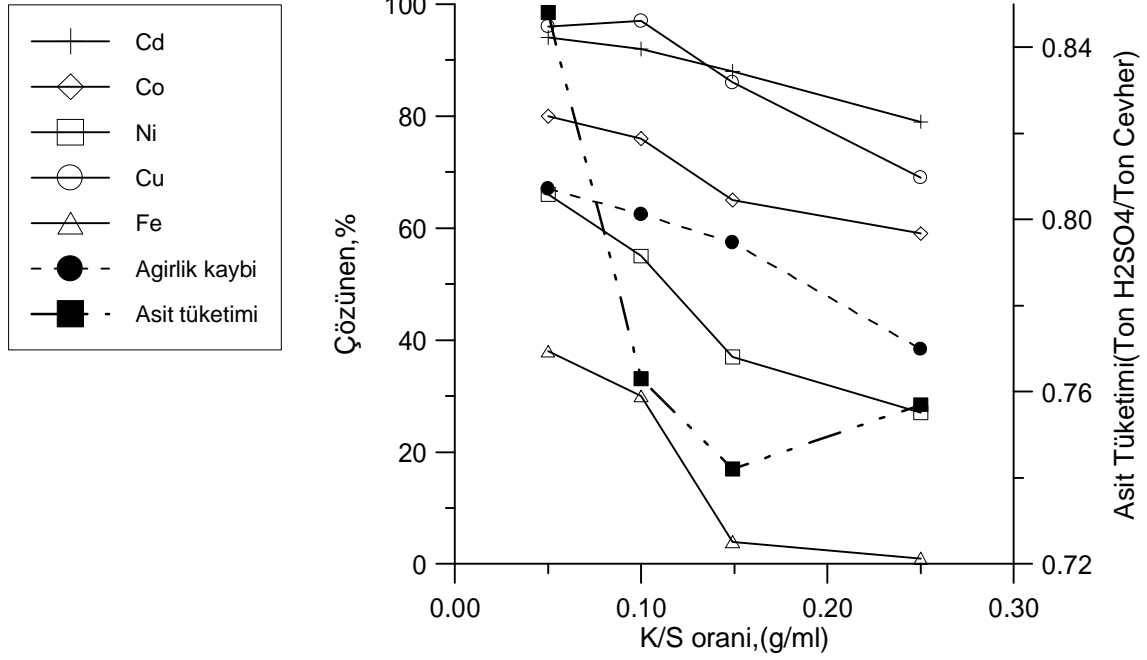
Şekil 42'de 80 °C liç sıcaklığında K/S (g/ml) oranının artmasıyla çinko verimi, ağırlık kaybı ve asit tüketiminin azaldığı görölmektedir. K/S oranı 1/4 iken çinko verimi %85, ağırlık kaybı %38,36, asit tüketimi 0,757 ton H₂SO₄/ton cevherken K/S oranı 1/20 olduğunda çinko verimi %96'ya, ağırlık kaybı %67,01'e, asit tüketimi 0,848 ton H₂SO₄/ton cevhere artmaktadır.



Şekil 42. Waelz klinker 2 numunesi 80 °C liç sıcaklığında Zn verimi, ağırlık kaybı ve asit tüketiminin K/S oranına bağılı olarak değişimi.

Şekil 43'den görüldüğü gibi K/S (g/ml) oranı arttıkça elementlerin çözünme verimleri, ağırlık kaybı ve asit tüketimi azalmaktadır. K/S oranı 1/4'ken çözünme verimleri kadmiyum için %79, kobalt %59, nikel %27, bakır %69, demir %1 iken ağırlık kaybı %38,36 ve asit tüketimi 0,757 ton H₂SO₄/ton cevherken, K/S oranı 1/20 olduğunda çözünme verimleri kadmiyum %94, kobalt

%80, nikel %66, bakır %96, demir %38 iken ağırlık kaybı %67,01 ve asit tüketim 0,848 ton H₂SO₄/ton cevhere artmaktadır.



Şekil 43. Waelz klinker 2 numunesi 80 °C liç sıcaklığında Cd, Co, Ni, Cu, Fe verimi, ağırlık kaybı ve asit tüketiminin K/S oranına bağlı olarak değişimi.

4.1.4. Asit liçi sonuçları :

Liç deneyleri sonuçları, değerlendirildiğinde aşağıdaki sonuçlar ortaya konmaktadır:

- Klinkerden elementlerin çözünmesi liç süresine bağlı olarak artmaktadır. Ancak çözünmedeki artış, liç başlangıcında çok hızlı olup daha sonra süre arttıkça azalmakta hatta durmaktadır. Çözünmede 'asit tüketimi' de, 'numuneden çözünen toplam ağırlık' ta aynı elementlerin çözünmesinde olduğu gibi artmaktadır.
- Klinkerden elementlerin çözünmesi liç sıcaklığı arttıkça artmaktadır. Ortam sıcaklığında genellikle bütün elementlerin çözünmesi (demir dışında) oldukça yüksek olduğundan liç sıcaklığına bağlı bu artış çok yüksek olmamaktadır. Solvent ekstraksiyon çalışmalarında demirin çözeltide bulunmasının açacağı problemler göz önüne alındığında ortam sıcaklığında liç işleminin gerçekleştirilmesinin uygun olduğu gözükmemektedir. Ortam sıcaklığında 120 dakika yapılacak liç işlemi sonucu çözünme verimleri çinko %96, kadmiyum %91, kobalt %84, nikel %50, bakır %90 ve demir için %20 olmaktadır. 120 dakika liç süresi Ek-1 Tablo 1'den de gözükteği gibi elementlerin çözünme verimleri için yeterli görünmektedir. 120 dakikadan

sonra yapılacak liç işlemleri boyunca çözeltilere geçecek demir miktarı artarken diğer metallerin çözeltilere geçme verimlerinde çok yüksek bir artış olmadığı görülmektedir.

- iii) Liç ortamında kullanılan sülfürik asit miktarı 40 g/L den 280 g/L ye artırıldığında çinko %92 den %96'ya, kadmiyum %86 dan %94'e, nikel %40 dan %77'ye, bakır %69 dan %100'e, demir %2 den %46'ya, kobalt ise %68'den %84'e yükselmektedir. Diğer taraftan, asit tüketiminin liç edilen ton klinker başına 0,700 den 1,020 ton H₂SO₄/ton cevhere yükseldiği görülmektedir. Klinkerden toplam çözünen ağırlık miktarı ise %60 dan %66 ya yükselmektedir. 200 g/L ve daha yüksek asit derişimlerinin liç işleminde kullanılması, liç çözeltilerinde jel oluşturduğunu vurgulamakta yarar vardır. Asit derişiminin 40 g/L olduğu 120 dakika liç süresinde çözünme verimi çinko için %92 ve demir için %2 olduğu şartlarda üretilecek bir liç çözeltilisinin solvent ekstraksiyon için uygun olduğu düşünülmektedir. Bu şartlarda diğer metallerinde çözünme veriminin makul değerlerde olduğu Ek-1 Tablo 6'da görülmektedir.
- iv) Liç işleminde cevher miktarı/ liç çözeltisi oranı 1/20-1/4 (g/ml) aralığında çözelti miktarı sabit tutulup cevher miktarı artırılarak yapılmıştır. Cevher miktarı arttıkça aynı miktar çözelti içinde çözünenler % olarak azalmaktadır. Katı/sıvı oranı 1/20 olarak seçildiğinde çinko çözünme verimi %96, demir çözünme verimi ise %38 olduğu ve diğer elementlerinde çözünme verimlerinin makul değerlerde olduğu Ek-1 Tablo 7'de görülmektedir. Solvent ekstraksiyon işlemi için üretilecek liç çözeltilisinin hazırlanmasına pH'nın 1,80 de sabit tutularak demirin çözünmesinin engelleneceği ve çözeltideki demir miktarının daha az olacağı düşünülmektedir.

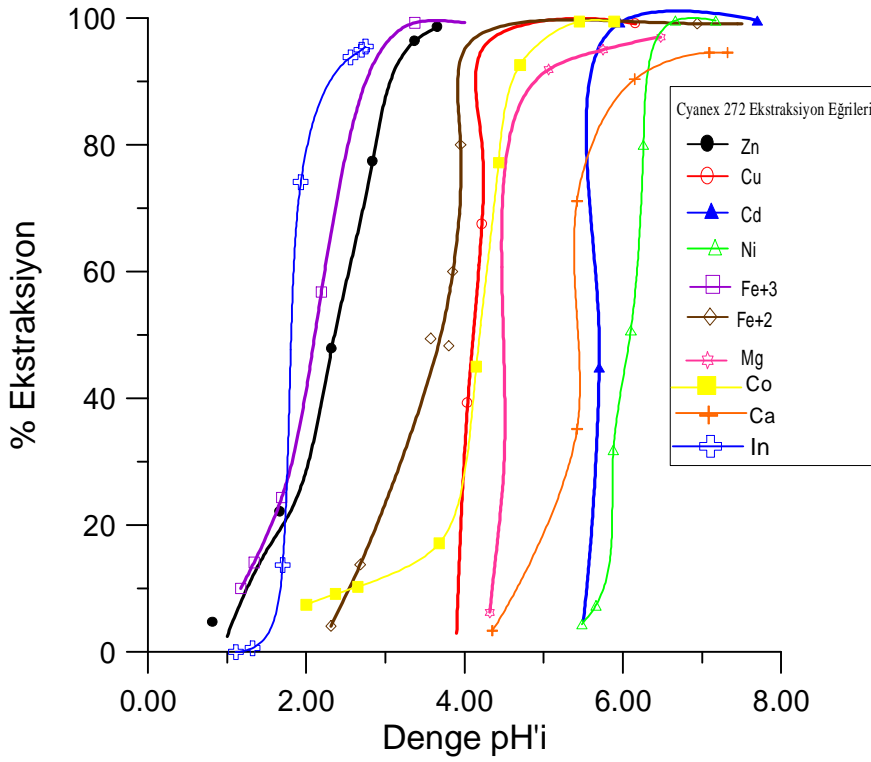
4.2. Solvent Ekstraksiyon Araştırmaları

Bu kapsamda yapılan araştırmalar şöyle sıralanabilir; çinko ve diğer metallerin incelenen Cyanex 272, Lix 984NC ve DEHPA ile sentetik çözeltiler kullanmak suretiyle yükleme izotermelerinin belirlenmesi, waelz klinker 2 numunesinden solvent ekstraksiyon araştırmaları için çözelti üretimi, waelz liç çözeltisinden demirin uzaklaştırılması, organiklerle çinko ve diğer elementlerin yükleme çalışmaları ve akım şeması geliştirme çalışmaları.

4.2.1. Yükleme Eğrilerinin belirlenmesi

Çinko ve diğer metallerin seçilen organiklerle yüklenebilirliklerinin ortaya konabilmesi amacıyla bu araştırmalar sentetik çözeltiler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki bölümlerde verilmiştir. Her metalin yükleme izotermelerinin çıkartılması için yapılan deneylerin sonuçlarında Ek-II'de verilmiştir.

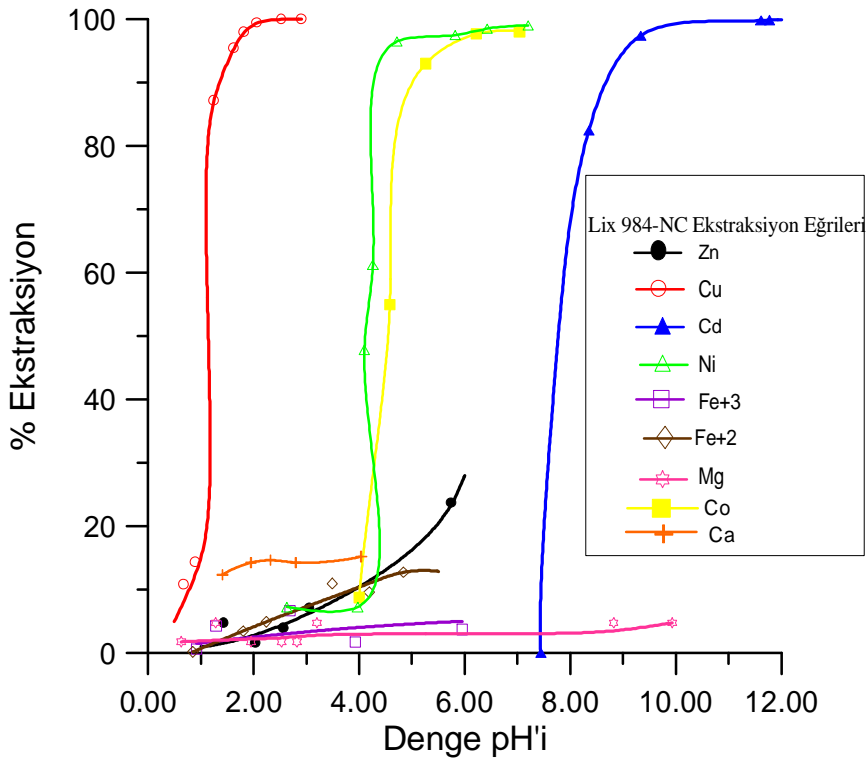
4.2.1.1. Cyanex 272



Şekil 44. CYANEX-272 ile Zn, Cu, Cd, Ni, Fe⁺³, Fe⁺², Mg, Co, Ca ve In yüklenmesi.

Cyanex 272'nin pH₅₀ yani çözüldüden metalin %50'sinin yüklendiği şartlara göre yükleme sıralaması: In>Fe⁺³>Zn>Fe⁺²>Cu>Co>Mg>Ca>Cd>Ni dur. Bu sonuçlar dikkate alındığında çinko ve diğer metallerin çözüldüden kazanılması için, demirin çözüldüden öncelikle uzaklaştırılması gerektiği ortaya çıkmaktadır.

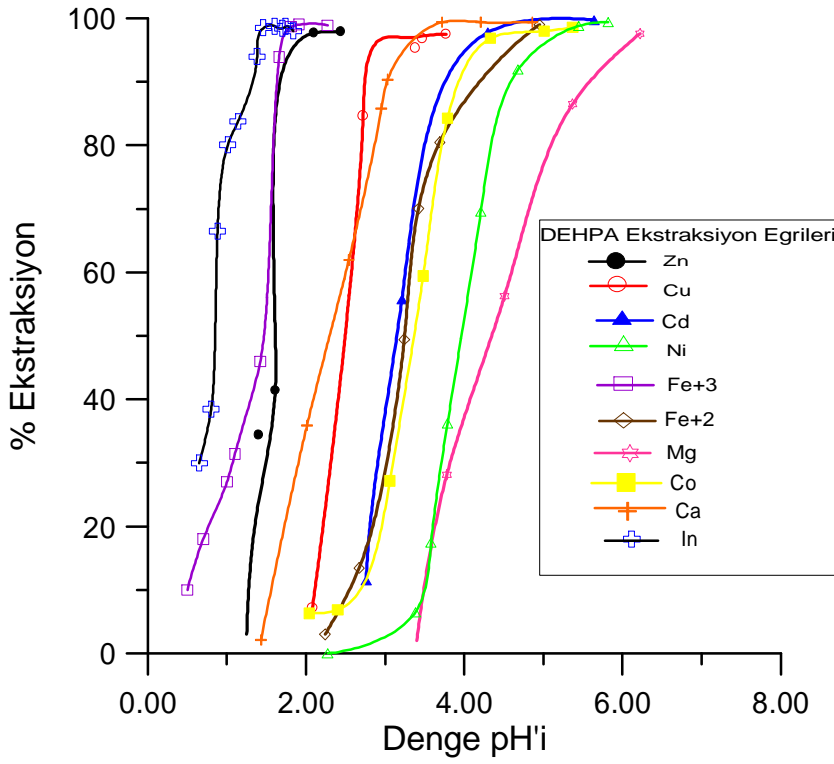
4.2.1.2. Lix 984NC



Şekil 45. LIX 984-NC ile Zn, Cu, Cd, Ni, Fe⁺³, Fe⁺², Mg, Co, Ca ve In ekstraksiyonu.

Lix 984NC'nin pH₅₀'ye göre yükleme sıralaması: Cu>Ni>Co>Cd dur. Bu sonuçlar dikkate alındığında Lix 984NC'nin bakırın çözültiden organiğe yüklenmesinin oldukça iyi olduğu görülmektedir. Lix organiklerinin üreticisi olan COGNİS'in verdiği yükleme izotermelerinde bir miktar demirin pH 2,50 civarında organik bünyesine alındığı gözükmemektedir. Bununla birlikte yapılan çalışmalarda kullanılan demir derişiminin yüksek olması nedeniyle, demirin organiğe çok düşük miktarlarda yüklendiği gözlenmiştir. Bu sonuçlar organiğe demir yükleme kapasitesinin çok düşük olduğunu göstermektedir. Ayrıca pH 6,50 dan sonra çinkonunda organiğe yüklenebildiği literatürde verilmektedir. Çinko için gerçekleştirilen çalışmalarda bu yüksek pH değerlerinde incelenme yapılmamıştır.

4.2.1.3. DEHPA



Şekil 46. DEHPA ile Zn, Cu, Cd, Ni, Fe⁺³, Fe⁺², Mg, Co, Ca ve In ekstraksiyonu.

DEHPA'nın pH₅₀'ye göre yükleme sıralaması: In>Fe⁺³>Zn>Ca>Cu>Cd>Fe⁺²>Co>Ni>Mg dur. Bu sonuçlar dikkate alındığında çinko ve diğer metallerin çözültiden kazanılması için önce indiyumun kazanılması ve daha sonra demirin öncelikle çözültiden uzaklaştırılması gerekmektedir.

4.3. Solvent Ekstraksiyon İçin Çözelti Üretimi

Yapılan liç çalışmaları deney sonuçlarının ışığında, endüstriyel uygulamalarda dikkate alınan optimum verim ve minimum asit tüketimi parametrelerini dikkate alarak, iki aşama liç işlemi ile çözelti üretimi yapılmıştır. Liç aşamalarının koşulları aşağıdaki gibi seçilmiştir;

1. Aşama liç: 4 adet karıştırmalı liç yapılmıştır. Liç işlemi sırasında pH= 1,80 olacak şekilde kontrol edilmiştir. Her deney için; Cevher miktarı= 516,4 g; Çözelti hacmi= 10L; Liç süresi= 120 dakika; Liç sıcaklığı= 25 °C alınmıştır. Liç sonunda süzülen çözelti ikinci deneyde kullanılmıştır. Her deneyde 410 g H₂SO₄ olmak üzere 4 deneyde toplam 1640 g H₂SO₄ kullanılmıştır.

2. Aşama liç: Çökelmeye bırakılan 1. aşama liç pülpi, süzülmüş ve çözelti ayrıldıktan sonra geri kalan pülp, K/S oranı 1/4 (g/l) olacak şekilde tekrar kontrollü pH=1,20 de liç edilmiştir. Koşullar; Çözelti hacmi= 4L; Liç süresi= 120 dakika; Liç sıcaklığı= 80 °C dir. Tüketilen asit miktarı ise 155 g H₂SO₄ olmuştur.

Her iki aşama liç sonucu, tüketilen toplam asit miktarı 1795 g H₂SO₄ olup bu tüketim, ton cevher başına 868 kg H₂SO₄ dir. Elde edilen çözelti miktarı 21 L olup pH'ı 1,48 dir. Çözeltinin içerdiği elementlerin miktarları ile liç işleminde ulaşılan verimler Tablo 9'da verilmiştir. Liç işleminde pH'ın kontrol altında tutulmuş olması sonucu olarak, Ca ve Fe çözünme verimlerinin çok düşük seviyelerde kalması sağlanmıştır. Özellikle bu durum elementlerin selektif olarak çözültiden kazanılması işlemleri için önemlidir. Diğer taraftan ana element olan çinko %93 verimle çözüldürülmüş olup çözültideki derişimi 41,40 g/L olmuştur. Diğer elementlerin çözültideki miktarları mg seviyesinde olup çözültide çinkodan sonra en fazla kadmiyum, daha sonra sırasıyla magnezyum, demir, bakır, nikel, kobalt ve kalsiyum bulunmaktadır.

Tablo 9. Liç çözeltisi element içerikleri ve liç verimleri.

Elementler	Miktar, mg/L	Liç verimi, %
Zn	41400	93
Cd	656	100
Co	27	94
Ni	29	35
Cu	42	92
Fe	124	6
Ca	2	0,20
Mg	448	79

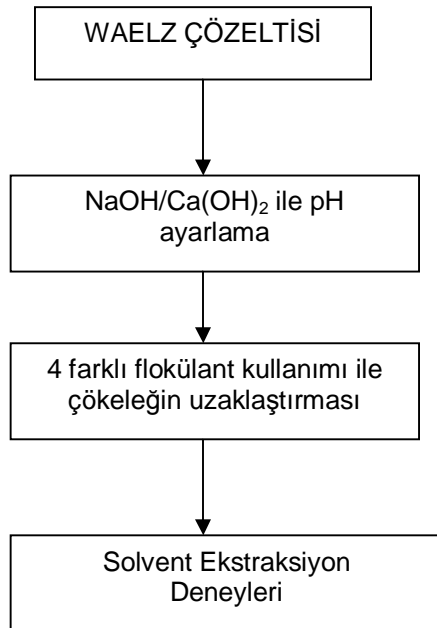
4.4. Waelz Liç Çözeltisinden Demir İyonlarının Uzaklaştırılması Araştırmaları

Liç çözeltilerini içerdiği çinko ve diğer kıymetli elementlerin solvent ekstraksiyonla kazanılması kapsamında, ekstraksiyon izotermi incelenen 3 solventle demiri uzaklaştırmadan reaksiyonun başarılı olmasının imkansız olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar sentetik ve waelz liç çözeltisi ile yapılan deneylerle de kanıtlanmıştır.

Demirin liç çözeltilerinden uzaklaştırılmasında en yaygın yöntem, uygun pH'larda demir iyonlarının hidroksitler oluşturmak suretiyle çöktürülerek uzaklaştırılmasıdır. Endüstriyel uygulamalarda kullanılan kireç sütü olup laboratuvar çalışmalarında genellikle NaOH çözeltileri kullanılmaktadır. Çöktürme işleminde ortam pH'sı ve sıcaklığı, çöktürülecek demirin hangi bileşik oluşturarak çökeceği hususunda belirleyici parametrelerdir. Örneğin pH=4,00 civarında oda sıcaklığında demir iyonları, hidroksitler($\text{Fe}(\text{OH})_3$), 60 °C sıcaklıkta ise götit (FeOOH) şeklinde çökmektedir (Davey ve Scott, 1976), (Claassen ve Sandenbergh , 2007).

4.4.1. Yükseltgen kullanmadan demirin uzaklaştırılması

Şekil 47'de demirin uzaklaştırılması için uygulanan akım şeması verilmiştir. Ortam pH' ısı NaOH veya $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eklemek suretiyle 4'e yükseltilmiştir. pH ayarlayıcı olarak NaOH ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılmıştır. İlave edilen hidroksit miktarlarına bağlı olarak waelz çözeltisinde pH gelişimi Tablo 10 ve 11'de verilmiştir. Oluşan çökeleğin çözeltilerden ayrılmasını kolaylaştırmak amacıyla 4 adet farklı anyonik flokülant kullanılmıştır. Bu flokülantlardan Cyanamid firmasının A-110, A-120, C-573 ve diğer flokülant ise U-1835' dir.



Şekil 47. Demir uzaklaştırma akım şeması.

Tablo 10. NaOH ilavesine bağlı olarak pH'ın gelişimi

Deney koşulları: Waelz çözeltisi= 250 mL, Başlangıç pH: 1,54,

İşlem sıcaklığı= 60 °C, 1M NaOH, İşlem süresi= 1 saat, Bekleme süresi= 3 saat.

	Eklenen Miktar, g							
NaOH	0.8	1.6	1.6	1.6	0.8	0.4	0.4	Σ 7.2
Çözelti pH'ı	1.61	1.79	2.02	2.46	3.38	3.89	4.0	
Son hacim	330 mL							

Tablo 11. Ca(OH)₂ ilavesine bağlı olarak pH'ın gelişimi

Deney koşulları: Waelz çözeltisi= 250 mL, Başlangıç pH: 1,54,

İşlem sıcaklığı= 60 °C, 0,2 M Ca(OH)₂, İşlem süresi= 1 saat, Bekleme süresi= 3 saat.

	Eklenen Miktar, g						
Ca(OH)₂	1.2	1.6	1.6	1.6	1.2	0.4	Σ 7.6
Çözelti pH'ı	1.65	1.77	1.99	2.39	3.20	4.00	
Son hacim	380 mL						

Flokülanlarla çökeleğin ayrılması işlemi oda sıcaklığında pH'sı 4,00'e ayarlanmış 50 ml waelz çözeltisine 1-2 damla % 1'lik flokülant ilave etmek ve 20 dakika karıştırdıktan sonra 3 saat bekletilmek suretiyle yapılmış ve daha sonra süzölmüştür. İncelenen flokülantların çökelek oluşumunda benzer davranışlar gösterdiği belirlenmiştir.

Bu uygulanan işlemler sonucunda başlangıçta 250 ml olan çözelti hacmi bir miktar ilave edilen NaOH/Ca(OH)₂ nedeniyle yükselmiş olsa da demir önemli oranda ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Örneğin 124 mg olan başlangıçtaki demir miktarı NaOH ile çöktürüldüğünde çözeltide 0,80 mg/L' ye Ca(OH)₂ ile pH ayarlanıp çöktürüldüğünde ise 1,20 mg/L' ye indirilmiştir. Bu işlemler sırasında elde edilen ürünlerin çözeltideki içerikleri ve çöktürme verimleri Tablo 12'de verilmiştir. Çöktürme verimlerinde gözüktüğü gibi NaOH ile çöktürmede çinko kaybı olmazken Ca(OH)₂ kullanıldığında çinko kaybı olmaktadır. Waelz liç stok çözeltisinde bulunan 2 mg/L olan kalsiyumun NaOH ile çöktürme sonucu 318 mg/L'ye yükselmesinin sebebinin

deneyler sırasında kullanılan deiyonize suyun o dönemde kalitesinin düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 12. Demiri uzaklaştırılmış çözeltilerle, girdi waelz liç stok çözeltisinin karşılaştırılması.

İçerik	Waelz Liç stok çözeltisi	NaOH ile demiri çöktürülmüş çözelti	Çöktürme verimleri (%)	Ca(OH) ₂ ile demiri çöktürülmüş çözelti	Çöktürme verimleri (%)
Hacim, mL	250	330			
Elementler	mg/L	mg/L		mg/L	
Zn	41400	31800	-	26600	15,18
Cd	656	480	3,41	420	2,68
Co	27	20	2,22	20	-
Ni	29	20	8.96	20	-
Cu	42	30	5,71	20	27,61
Fe	124	0.8	99,16	1,20	74,03
Ca	2	318	*	1790	*
Mg	448	450	*	430	*

4.4.2. Yüksletgen kullanarak demir uzaklaştırılması

Demir çöktürmenin verimli olabilmesi için çözeltilerde bulunabilecek demir iyonlarının tamamı yükseltgemek ve çözeltilerde demir iyonu olarak diğer bir ifadeyle ferik iyon (Fe^{+3}) şeklinde bulunması gerekmektedir. Endüstride bu işlem çözeltilere hava vermek suretiyle O_2 ile yükseltgeme yapılarak gerçekleştirilmektedir. Yükseltgen O_2 yerine laboratuvar koşullarında diğer önemli bir yükseltgen olan H_2O_2 de kullanılmaktadır (Canbazoğlu M., Kul M., 2007).

Waelz çözeltilerinde demire çöktürmenin ilk adımı olarak demirin yükseltgenip ve daha sonra çöktürme koşullarının uygulanması olarak düşünülmüş ve deney yapılmıştır. Bu kapsamda elde edilen sonuçların ışığında da solvent ekstraksiyon işlemlerine demiri uzaklaştırılmış çözeltiler üretilmiştir. Çöktürme işleminde ilk olarak 4 litre liç çözeltisi ortam sıcaklığında H_2O_2 ile karıştırılmış daha sonra $60\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta pH 4,50'e yükseltilmiştir. Daha sonra flükülant eklenip bir gün boyuca çökelek ve sıvı ayrımı olması için beklenmiştir. Ayrım tamamlandıktan sonra üstte kalan sıvı kısım süzülmüş süzüntü 1 denilmiştir çökelek kısmında ayrıca süzülüp ve suyla yıkanıp süzüntü 2 olarak adlandırılmıştır. Solvent ekstraksiyon işlemlerinde kullanılmak üzere demiri uzaklaştırılmış depo çözeltinin metal içeriği Tablo 13'de verilmiştir. Elde edilen çözeltinin demir derişimin litrede 1 mg/L ' nin altına düşürülmüş olduğu görülmektedir. Deney işlemi bittikten sonra yapılan süzme işleminin ilki normal süzme suyla yıkamadan yapılan süzme kademesi Süzüntü 1 olarak adlandırılırken kalan çökeleklerin suyla yıkanıp tekrar süzülmesi işlemi ise Süzüntü 2 olarak adlandırılmıştır.

Tablo 13. Yükseltgen kullanarak demir çöktürme ve çözelti üretimi

İşlemler:- 4,90 g/L H_2O_2 ile yükseltgeme(Ortam sıcaklığı, 300 rpm karıştırma, süre 30 dakika)
 -pH'in NaOH ile 4,50' ya yükseltilmesi(Sıcaklık $60\text{ }^\circ\text{C}$, 300 rpm karıştırma, süre 240 dakika)
 -Süzme

İçerik	Demir uzaklaştırma sonrası ürünler			
	Girdi (g/L)	Süzüntü 1 (g/L)	Süzüntü 2 (g/L)	Çökelek (g/L)
Miktar	4000 mL	2990 ml	2550 ml	65,08 g
Süzüntü pH		4,35	4,42	-
Elementler				
Zn, g	41,40	44,40	1,73	2,60
Fe, mg	124	1,00	-	123
Cd, mg	656	663,87	131,76	18,87
Ni, mg	29	36,20	7,21	**
Co, mg	27	34,40	6,67	**

Cu, mg	42	26,79	4,69	2,62
Mg*, mg	448	680	5,33	-
Ca*, mg	2	556	120	-

(*):Mg ve Ca' un süzüntülerde fazla olmasının sebebi kullanılan deiyonize sudan kaynaklanmaktadır.

(**) Girdideki miktarları düşük olduğundan çökelekteki değerleri belirlenememiştir.

4.5. Waelz liç çözeltisinden elementlerin organik faza yüklenmesi ve sıyırılması

Üretilen waelz depo çözeltisinden yapılan deneylerde önce Cyanex 272 organiğine hem çinko yükleme koşulları hemde çinkonun organiğe yüklendiği koşullarda diğer metallerin davranışları incelenmiştir. Daha sonra yüklenen organikten metallerin sıyırılma çalışmaları yapılmıştır.

4.5.1. Yükleme aşamalarının belirlenmesi

Organik faz (CYANEX-272) hacmi sabit tutularak çözelti hacminin belirli oranlarda arttırıldığı koşullarda organik fazda ve sulu fazda çinko derişimleri g/L olarak Tablo 14'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, çözeltideki toplam çinko miktarı arttıkça, yükleme işlemi sonunda organik faza yüklenen çinko miktarının da artmakta olduğunu ortaya koymaktadır. Örneğin, 1/10 S/O oranında yüklenen çinko miktarı 4,42 g/L iken, 10/1 S/O oranında 59,60 g/L'ye ulaşmaktadır. Bunun yanında S/O oranı arttıkça çinkonun yanında diğer metatallerinde yüklenmeside artmaktadır.

Tablo 14. Demiri uzaklaştırılmış Waelz çözeltisinden CYANEX-272 ile Zn ve diğer elementlerin yüklenmesi toplu sonuçları : Organik faza yükleme kapasitesinin belirlenmesi

Sulu faz: Waelz çözeltisi; 44400 mg/L Zn, 1 mg/L Fe, 664 mg/L Cd, 34,4 mg/L Co, 26,8 mg/L Cu, 36,2 mg/L Ni, 680 mg/L Mg, 556 mg/L Ca.

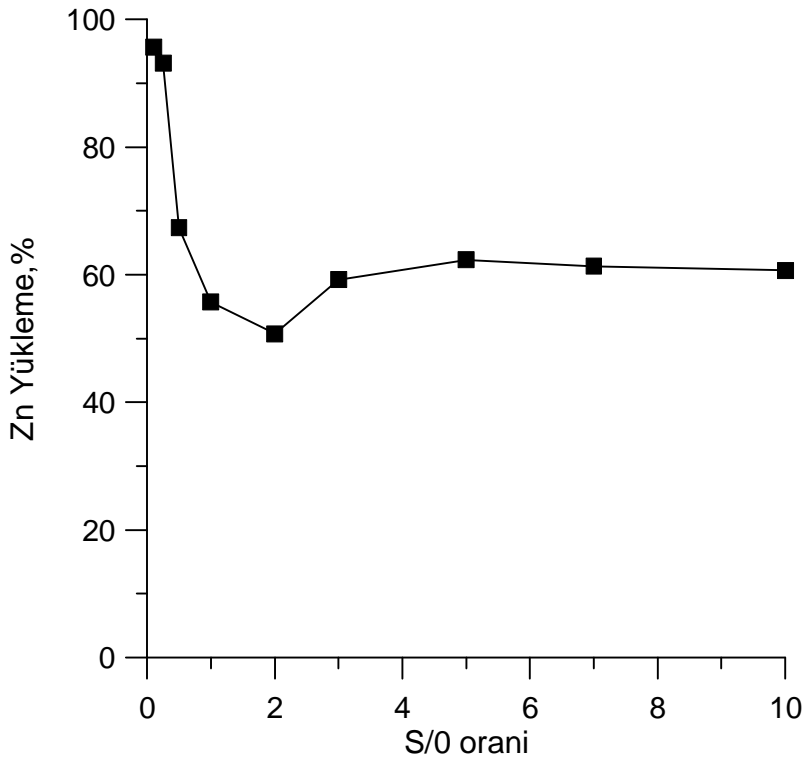
Organik faz; 1,14 M/L(%40' lık), Hacim= 25 mL.

Ekstraksiyon süresi 20 dakika, Denge pH' ı ≈ 3,25

Element	(S/O)	1/10	1/4	1/2	1/1	2/1	3/1	5/1	7/1	10/1
Zn (g/L)	O Faz	4,42	10,90	20,28	24,67	30,32	45,02	55,20	58,44	59,60
	S Faz	0,20	0,80	9,84	19,60	29,44	31,00	33,36	36,83	38,64
Fe (mg/L)	O Faz	-	0,1	0,14	0,72	1,48	2,24	3	4,92	2,5
	S Faz	1,6	0,56	0,72	0,28	0,26	0,25	0,4	0,29	0,62
Cd (mg/L)	O Faz	13,40	19	34	12	28,8	128	158,8	303,20	592
	S Faz	530	588	596	652	649,6	621,3	632,24	620,70	604,8
Ni (mg/L)	O Faz	0,36	0,68	1,36	1,64	2,8	10,4	16,8	132,4	193,6
	S Faz	32,6	33,44	33,44	34,56	34,8	32,67	32,8	17,25	16,84

Co (mg/L)	O Faz	0,6	1,2	2,4	2,56	6	12,8	17,6	119,6	175,6
	S Faz	27,6	30,08	29,76	31,84	31,4	30,13	30,88	17,31	16,84
Cu (mg/L)	O Faz	1,3	0,86	1,52	1,44	1,4	6,4	8,4	19,2	21,6
	S Faz	13,8	22,88	23,76	25,36	25,6	24,67	25,12	24,06	24,67
Mg (mg/L)	O Faz	8	20	25	50	60,8	184	203,2	4413,6	6248
	S Faz	600	580	600	630	649,6	618,67	639,36	49,52	55,2
Ca (mg/L)	O Faz	0,6	13	24	54	35,6	157,6	400,4	3306	4679,2
	S Faz	550	504	508	502	538,2	503,47	475,92	83,75	88,08

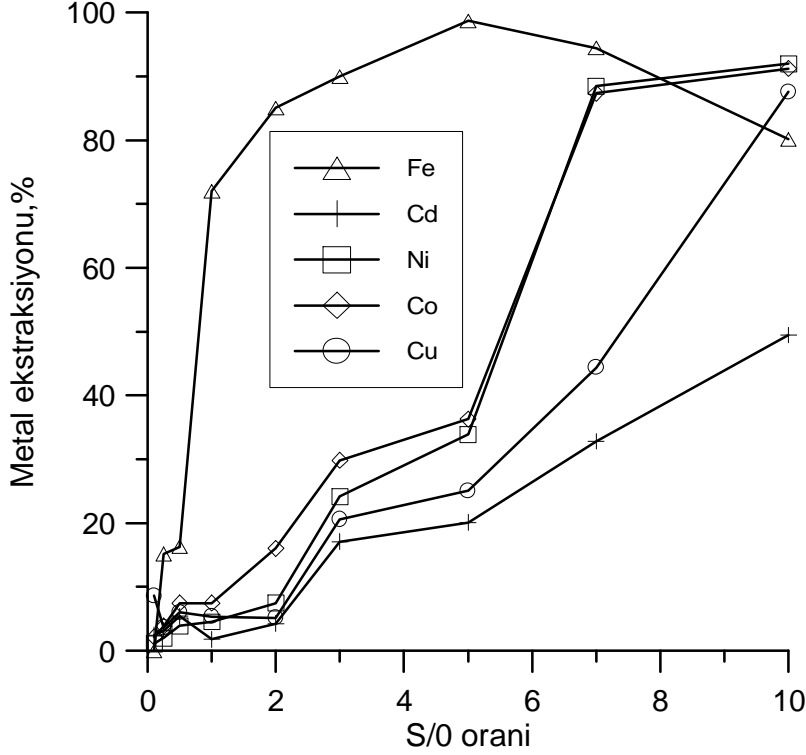
S/O oranına bağlı olarak çinkonun % yükleme eğrisi Şekil 48'de verilmiştir. Şekil 48'de görüldüğü gibi çinkonun % metal yüklenmesinin S/O oranının artışıyla azalmakta ve %50-%60 civarında sabit bir değere ulaşmaktadır. S/O oranı 1/10 ve 1/4 olduğunda çinkonun hemen hemen hepsi organiğe yüklenirken bu oran 1/2, 1/1, 2/1, 3/1, 5/1, 7/1 ve 10/1 olduğunda çinkonun yaklaşık %50-%65'i organiğe yüklenebilmektedir.



Şekil 48. S/O oranının değişimiyle Zn'nun % metal yükleme değişimi.

Çinko dışında diğer metallerin S/O oranına bağlı olarak % metal yüklemeleri Şekil 49'da verilmiştir. S/O oranının artışıyla çinko dışındaki diğer metallerin % metal yüklenmesinin arttığını ortaya koymaktadır. Bu şartlar altında seçimli bir yükleme yapabilmek için S/O oranının mümkün

olan en düşük değerde tutulması gerektiği sonucuna ulaşmak mümkündür. S/O oranının çok düşük tutulması durumunda derişim azalacak ve organik miktarı çoğalacaktır ve sonuç olarak efektif bir yükleme olmayacaktır. Bu sonuçlara göre S/O=1 olduğunda 2 kademe yükleme ile sonuca ulaşılabilceği görülmektedir.



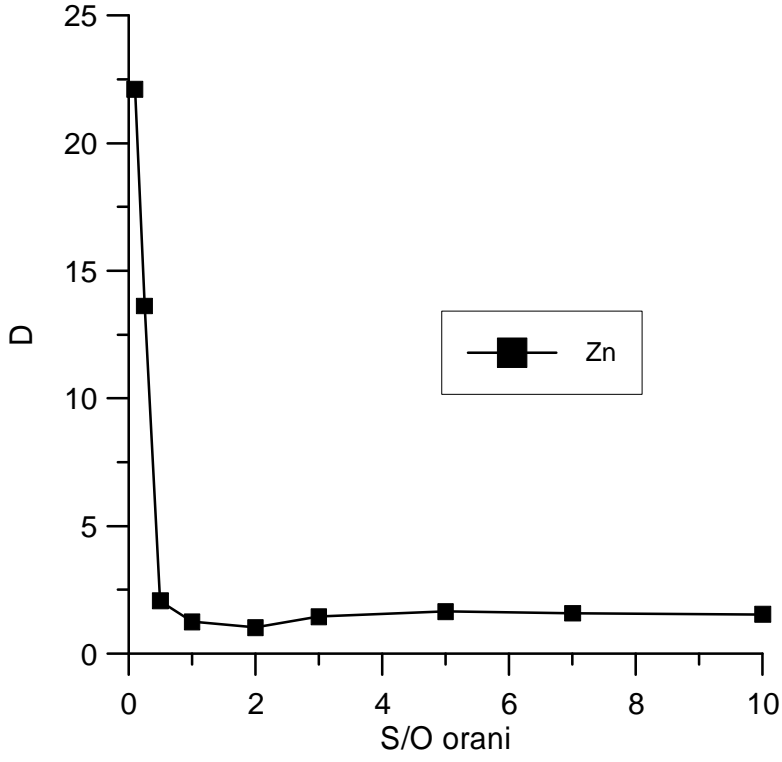
Şekil 49. S/O oranının değişimiyle Fe, Cd, Ni, Co, Cu'ın % metal yükleme değişimi.

Yükleme işleminin başarısı yükleme işleminde metallerin dağılım katsayıları dikkate alınarak belirlenmektedir. Tablo 15'de S/O'nun değişimi ile metallerin dağılım katsayılarının değişimi verilmiştir. Diğer taraftan S/O oranına bağlı olarak çinkonun dağılım katsayıları değişim eğrisi Şekil 50'de, çinko dışındaki elementlerin dağılım eğrileri ise Şekil 51'de verilmiştir. S/O oranının artışıyla dağılım katsayısının çinkoda düştüğü diğer elementlerde ise arttığı görülmektedir. Bu sonuçlar dikkate alındığında seçimli olarak bir yükleme yapmak için S/O oranının düşük tutulması gerektiği görülmektedir. Ayrıca Şekil 50 ve 51 dağılım eğrileri incelendiğinde seçimli bir yüklemenin düşük S/O oranlarında gerçekleşeceği daha net görülmektedir.

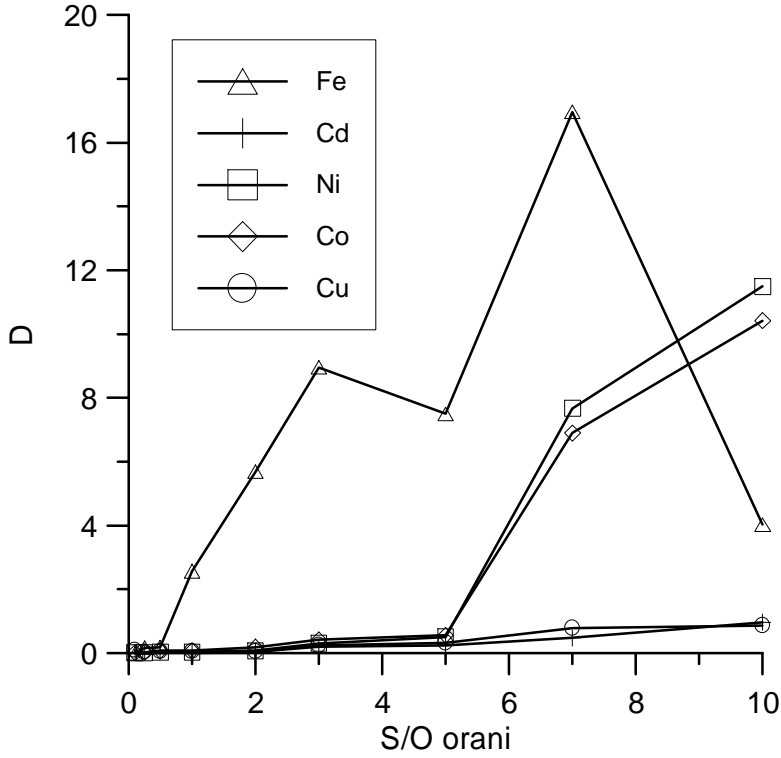
Tablo 15. S/O değişimi ile metaller için dağılım katsayılarının değişimi.

S/O	D_{Zn}	D_{Fe}	D_{Cd}	D_{Ni}	D_{Co}	D_{Cu}
1/10	22,10	-	0,02	0,01	0,02	0,09
1/4	13,62	0,17	0,03	0,02	0,03	0,03
1/2	2,06	0,19	0,05	0,04	0,08	0,06
1/1	1,25	2,57	0,01	0,04	0,08	0,05
2/1	1,02	5,69	0,04	0,08	0,19	0,05

3/1	1,45	8,96	0,20	0,31	0,42	0,25
5/1	1,65	7,50	0,25	0,51	0,56	0,33
7/1	1,58	16,96	0,48	7,67	6,90	0,79
10/1	1,54	4,03	0,97	11,49	10,42	0,87



Şekil 50. S/O oranının artışıyla D_{Zn} değişimi.



Şekil 51. S/O oranının artışıyla D değerinin değişimi.

Tablo 16 incelendiğinde S/O oranının artışıyla ayırma faktörünün düştüğü gözlenmektedir. Yüksek S/O oranlarında yapılacak yükleme işlemlerinde temiz bir organik elde etmenin mümkün olmadığı görülmektedir.

Tablo 16. S/O değişimi ile ayırma faktöründeki değişim.

S/O	$S_{Zn/Fe}$	$S_{Zn/Cd}$	$S_{Zn/Ni}$	$S_{Zn/Co}$	$S_{Zn/Cu}$
1/10	-	1105,00	2210,00	1105,00	245,55
1/4	80,11	454,00	681,00	454,00	454,00
1/2	10,84	41,20	51,50	25,75	34,33
1/1	0,48	125,00	31,25	15,62	25,00
2/1	0,17	25,50	12,75	5,36	20,40
3/1	0,16	7,25	4,67	3,45	5,80
5/1	0,22	6,60	3,23	2,94	5,00
7/1	0,09	3,29	0,20	0,22	2,00
10/1	0,38	1,58	0,13	0,14	1,77

4.5.2. Sıyırma aşamalarının belirlenmesi

Çeşitli organik faza yükleme deneyleri sonucunda elde edilen çinko yüklü organikler birleştirilerek bu aşamada sıyırma işlemlerinde kullanılmıştır. Sıyırma çözeltisi olarak ise 180 g/L H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Bu işlemlerde sulu faz sabit tutulmuş organik faz oranı arttırılmıştır. Elde edilen toplu sonuçlar CYANEX-272 için Tablo 17'de verilmiştir.

Sıyırma işleminde O/S oranına bağlı olarak 1/5 oranında sıyırma çözeltilisinde 3,76 g/L olan çinko derişimi 10/1 oranında 100 g/L'ye ulaşmaktadır. Bu derişim demir iyonlarında 1,02 mg/L'den 2,4 mg/L'ye, kadmiyum iyonlarında 0,46 mg/L'den 5,60 mg/L'ye, kobalt iyonlarında 0,58 mg/L'den 1 mg/L'ye ve bakır iyonlarında 0,10 mg/L'den 0,17 mg/L'ye yükselmektedir. Nikel iyonlarında ise 1/5 oranında 1,06 mg/L olan derişim oran 10/1'e yükseldiğinde hiç yüklenmediği görülmektedir. Sıyırma işleminde O/S oranı 4/1 olarak seçildiğinde hem çinkonun sıyırma çözeltilisindeki derişiminin artacağı ve diğer metal iyonlarının sıyırma çözeltilisine yüklenmesinin daha az olacağı belirlenmiştir.

Tablo 17. Çinko yüklü CYANEX-272 den çinkonun sıyırılması(Stripping) :

Sulu faz: Sıyırma çözeltilisi 180 g/L H₂SO₄, Hacim= 25 mL.

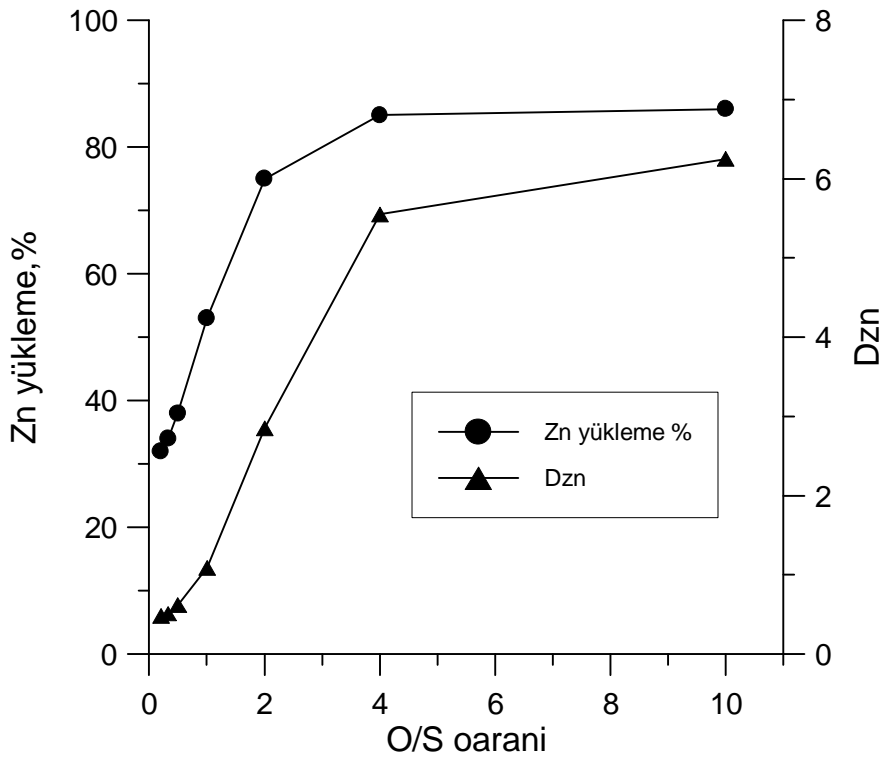
Organik faz; 1.14 M/L(%40' lık) CYANEX-272, 26620 mg/L Zn, 0,97 mg/L Fe, 53,30 mg/L Cd, 5,64 mg/L Co, 2,93 mg/L Cu, 4,38 mg/L Ni, 75,50 mg/L Mg, 87,35 mg/L Ca.

Sıyırma süresi= 20 dakika

Element	(O/S)	1/5	1/3	1/2	1/1	2/1	4/1	10/1
Zn (g/L)	O Faz	7,8	10,2	11,6	12,4	11	11,5	16,6
	S Faz	3,76	5,27	7,2	13,6	31,4	61	100
Fe (mg/L)	O Faz	-	-	-	-	-	-	-
	S Faz	1,02	1	1,3	1,7	4	3,1	2,4
Cd (mg/L)	O Faz	51	51,8	52,1	52	51	52	52,7
	S Faz	0,46	0,5	0,6	1,3	3,6	5,2	5,6
Ni (mg/L)	O Faz	-	1,8	-	2,3	3,65	-	-
	S Faz	1,06	0,83	-	2	1,5	-	-
Co (mg/L)	O Faz	2,7	4,4	4,7	-	-	-	5,54
	S Faz	0,58	0,4	0,45	-	-	-	1

Cu (mg/L)	O Faz	2,4	2,6	2,5	2,5	1,05	0,45	0,12
	S Faz	0,1	0,1	0,2	0,4	0,4	0,27	0,17
Mg (mg/L)	O Faz	74,1	74,4	74,9	74,4	37	18,5	7,42
	S Faz	0,18	0,2	0,5	0,6	1	1	0,8
Ca (mg/L)	O Faz	84	83,5	81,9	80,3	38,55	20,25	8,47
	S Faz	0,6	1,17	2,55	6,7	9,9	6	2,3

Şekil 52'de O/S oranına bağlı olarak çinkonun % yükleme ve dağılım katsayıları değişimi verilmiştir. Şekilden de gözüktüğü gibi O/S oranı arttıkça yükleme verimi ve dağılım katsayısı artmaktadır. O/S oranı 4/1 olduğunda artış hemen hemen sabitlemektedir.



Şekil 52. O/S oranına bağlı olarak çinkonun % yükleme ve dağılım katsayıları değişimi.

4.5.3. Kademeli olarak Cyanex 272 ile çinko yüklenmesi

CYANEX-272 ile kademeli çinko yükleme sonuçları Tablo 18'de verilmiştir. Kademeli yükleme çalışmaları organoğün çözelti ile karıştırılıp ayırımının yapılmasından sonra aynı çözeltinin temiz organikle tekrar karıştırılması şeklinde yapıldı. Başlangıçta 44,40 g/L olan çinko derişimi, 3 aşama yükleme sonunda 11,18 g/L' ye düşmektedir. 4 aşama yükleme sonunda ise çinko derişimi 5,14 g/L' ye ve 5. aşama sonunda ise çinko derişimi 4,42 g/L' ye düşmektedir. Bu organoğe yüklenen çinko miktarı 1. kademe sonunda 12,76 g/L' ye ulaşmaktadır.

Tablo 18. CYANEX-272 ile çinko yüklenmesi: Kademeli yükleme

Organik faz:1.14 M/L CYANEX-272, $V_{organik}= 25$ ml

Sulu faz: Waelz çözültisi, $V_{sulu faz} = 50$ ml; 44400 mg/L Zn, 1 mg/L Fe, 664 mg/L Cd, 26.80 mg/L Cu

Her kademe sonrası kısmen çinkosu organiğe yüklenen sulu faz, takip eden kademe devresine beslenmiştir.

Kademe Sayısı	Yükleme Sonrası pH	Organik Faz, g/L			
		Zn	Fe	Cd	Cu
1	2,98	12,76	-	0,04	-
2	2,94	11,68	-	-	0,005
3	2,93	8,76	-	0,05	-
4	3,00	6,04	-	0,03	-
5	3,04	0,76	-	0,06	0,007
6	3,00	0,72	-	-	0,002

Bu sonuçlar değerlendirildiğinde 4 aşama yükleme sonucunda çinkonun çözültiden organik faza yüklenebileceği ve 0,72 g/L'nin altına düşeceği görülmektedir.

4.5.4. Kademeli sıyırılması

Çinko yüklenmiş organiklerden sülfirik asit ile kademeli sıyırma çalışmaları yapılmıştır. Aynı yüklü organikten her kademede sülfirik asit ile sıyırma işlemi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar CYANEX-272 için Tablo 19'da verilmiştir. CYANEX-272' ye yüklenmiş olan 13,573 g/L çinko 1. kademe sıyırma sonunda organik fazda 2,77 g/L' ye, 2. kademe sıyırma sonunda ise

1,92 g/L' ye düşmektedir. Buna paralel olarak sulu fazda çinko miktarı 1. kademede 10,80 g/L'ye ulaşmaktadır. Sonuç olarak organikte 1,14 M/L derişimler için yaklaşık olarak tespit edilen yüklenebilecek çinko miktarı 30 g/L civarında olmakla birlikte deneylerde kullanılan organiklere yüklenebilmiş çinko miktarları bu değerin yarısı olduğundan kademeli sıyırma işleminde 2 kademe sıyırmanın yeterli olduğu görülmektedir. Eğer normal kapasitesinde organiklere çinko yüklenebilmiş olsaydı kademe sayısı 4 civarında gerçekleşmiş olacaktı.

Tablo 19. CYANEX-272 ile yüklü organiğin sıyırılması: Kademeli sıyırma

Sıyırma çözeltisi: H₂SO₄ 180 g/L, V_{çözelti}= 50 ml

Yüklü Organik: 1,14 M/L CYANEX-272, V_{organik}= 50 ml, 13573 mg/L Zn, 0 Fe, 68,73 mg/L Cd, 5,06 mg/L Cu

Kademe Sayısı	Sulu Faz, g/L			
	Zn	Fe	Cd	Cu
1	10,80	-	0,003	0,001
2	0,85	-	0,002	-
3	0,10	-	0,0006	-
4	0,02	-	0,0002	0,0002
5	0,007	-	0,0002	-
6	0,004	-	0,0001	-

Sıyırma adımlarının belirlenmesi için elde edilen bu sonuçlar ile McCabe Thiele diyagramları oluşturulmuş ancak sıyırma adımlarının belirlenmesi mümkün olamamıştır. Bunun nedeni olarak McCabe Thiele diyagramının oluşturulmasında aynı çözelti/organik oranlarında çok sayıda deney yapılarak ortalamalarının dikkate alınmasının gerekmesidir. Bu nedenle de sıyırma ihtiyacı duyulabilecek adım sayısı kademeli sıyırma çalışmaları ile bulunmuştur. Kademeli sıyırma çalışmaları sonucunda 3 aşama sıyırmanın yeterli olabileceği görülmektedir.

4.6. Sentetik çözeltilerden bakır, kadmiyum, kobalt ve nikel elementlerinin organik faza yüklenmesi ve sıyırılması

Waelz çözeltilisinde çinko ile beraber bulunan önemli metallerin bakır, kadmiyum, kobalt ve nikel'in Cyanex 272, Lix 984NC, DEHPA ile yüklenmesi araştırılmıştır. Bu kapsamda, çinko ile liç çözeltilisinde bulunan kıymetli elementler derişimleri waelz çözeltilisinde düşük olması nedeniyle hazırlanan sentetik çözeltililerinden ekstraksiyon işlemi uygulamak suretiyle organik faza yüklenebilirlikleri incelenmiştir. Elementlerin hangi organiklerle yükleme çalışmalarının yapılacağı ekstraksiyon izotermi göz önünde bulundurularak ve ilerde yapılacak akım şemaları çalışmaları göz önünde bulundurularak yapılmıştır.

4.6.1. Bakırın Lix 984NC'ye yüklenmesi ve sıyırılması

4.6.1.1. Kademeli yükleme

Lix 984NC ile kademeli bakır yükleme sonuçları Tablo 20'de verilmiştir. Başlangıçta 20 g/L olan bakır derişimi, 3 aşama yükleme sonunda 18,4 mg/L'ye düşmektedir. 4 aşama yükleme sonunda ise bakır derişimi 10,4 mg/L' düşmektedir. Bu organiğe yüklenen bakır miktarı 1. kademe sonunda 24,44 g/L' ye ulaşmaktadır. Sonuç olarak 3 kademe yüklemenin yeterli olduğu görülmektedir.

Tablo 20. Lix 984NC ile bakır : Kademeli yükleme

Organik faz: 1,14 M/L Lix 984NC, $V_{organik} = 25$ ml

Sulu faz: Sentetik çözeltili, $V_{sulu\ faz} = 50$ ml; 20000 mg/L Cu

Her kademe sonrası kısmen bakır organiğe yüklenen sulu faz, takip eden kademe devresine beslenmiştir.

Kademe Sayısı	Yükleme Sonrası pH	Organikteki Cu mg/L	Toplam Cu mg/L
1	2,04	24448	24448
2	1,92	10839,6	35287,6
3	2,01	4675,6	39963,2
4	2,03	16	39979,2

4.6.1.2. Kademeli sıyırma

Bakır yüklenmiş organiklerden sülfirik asit ile kademeli sıyırma çalışmaları yapılmıştır. Aynı yüklü organikten her kademe sülfirik asit ile sıyırma işlemi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Lix 984NC için Tablo 21'de verilmiştir. Lix 984NC ye yüklenmiş olan 9,99 g/L bakır 1. kademe sıyırma sonunda organik fazda 3,27 g/L' ye, 2. kademe sıyırma sonunda ise 1,15 g/L' ye düşmektedir. Buna paralel olarak sulu fazda bakır miktarı 1. kademe 13,44 g/L'ye ulaşmaktadır. Sonuç olarak 3 kademe sıyırmanın yeterli olduğu görülmektedir.

Tablo 21. Lix 984NC ile yüklü organiğin sıyırılması: Kademeli sıyırma

Sıyırma çözeltisi: H₂SO₄ 180 g/L, V_{çözelti}= 25 ml

Yüklü Organik: 1,14 M/L Lix 984NC, V_{organik}= 50 ml, 9994.8 mg/L Cu

Kademe Sayısı	Çözeltideki Cu mg/L
1	13440
2	4240
3	1152
4	339,2
5	86,40

4.6.2. Kadmiyumun DEHPA'ya yüklenme ve sıyırılması

4.6.2.1. Kademeli yükleme

DEHPA ile kademeli kadmiyum ekstraksiyonu sonuçları Tablo 22'de verilmiştir. Başlangıçta 20 g/L olan kadmiyum derişimi, 3 aşama yükleme sonunda 60,8 mg/L' ye düşmektedir. 4 aşama yükleme sonunda ise kadmiyum derişimi 0'a düşmektedir. Bu organiğe yüklenen kadmiyum miktarı 1. kademe sonunda 28,48 g/L' ye ulaşmaktadır. Sonuç olarak 3 kademe yüklemenin yeterli olduğu görülmektedir.

Tablo 22. DEHPA ile kadmiyum : Kademeli yükleme

Organik faz: 1,14 M/L DEHPA, V_{organik}= 25 ml

Sulu faz: Sentetik çözelti, V_{sulu faz} = 50 ml; 20000 mg/L Cd

Her kademe sonrası kısmen kadmiyum organiğe yüklenen sulu faz, takip eden kademe devresine beslenmiştir.

Kademe Sayısı	Yükleme Sonrası pH	Organikteki Co mg/L
1	3,54	28480
2	3,55	23428
3	3,65	4170,4
4	3,55	121,6

5	3,54	-
6	3,68	-

4.6.2.2. Kademeli sıyırma

Kadmiyum yüklenmiş organiklerden sülfirik asit ile kademeli sıyırma çalışmaları yapılmıştır. Aynı yüklü organikten her kademede sülfirik asit ile sıyırma işlemi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar DEHPA için Tablo 23'de verilmiştir. DEHPA'ya yüklenmiş olan 9,36 g/L kadmiyum 1. kademe sıyırma sonunda organik fazda 806,6 mg/L' ye, 2. kademe sıyırma sonunda ise 486,6 g/L' ye düşmektedir. Buna paralel olarak sulu fazda kadmiyum miktarı 1. kademede 17,12 g/L'ye ulaşmaktadır. Sonuç olarak 3 kademe sıyırmanın yeterli olduğu görülmektedir.

Tablo 23. DEHPA ile yüklü organığın sıyırılması: Kademeli sıyırma

Sıyırma çözeltisi: H₂SO₄ 180 g/L, V_{çözelti}= 25 ml

Yüklü Organik: 1,14 M/L DEHPA, V_{organik}= 50 ml, 9366.6 mg/L Cd

Kademe Sayısı	Çözeltideki Co mg/L
1	17120
2	640
3	62,40
4	12
5	6

4.6.3. Kobaltın Cyanex 272'ye yüklenme ve sıyırılması

4.6.3.1. Kademeli yükleme

Cyanex 272 ile kademeli kobalt ekstraksiyonu sonuçları Tablo 24'de verilmiştir. Başlangıçta 20 g/L olan kobalt derişimi, 3 aşama yükleme sonunda 1,36 g/L'ye düşmektedir. 4 aşama yükleme sonunda ise kadmiyum derişimi 9,60 mg/l'ye düşmektedir. Bu organige yüklenen kadmiyum

miktarı 1. kademe sonunda 17,84 g/L' ye ulaşmaktadır. Sonuç olarak 4 kademe yüklemenin yeterli olduğu görülmektedir.

Tablo 24. Cyanex 272 ile kobalt : Kademeli yükleme

Organik faz: 1,14 M/L Cyanex 272, $V_{organik} = 25$ ml

Sulu faz: Sentetik çözelti, $V_{sulu\ faz} = 50$ ml; 20000 mg/L Co

Her kademe sonrası kısmen kobalt organığe yüklenen sulu faz, takip eden kademe devresine beslenmiştir.

Kademe Sayısı	Yükleme Sonrası pH	Organikteki Co mg/L
1	4,89	17840
2	4,71	12160
3	4,79	7680
4	4,90	2700
5	5,00	10

4.6.3.2. Kademeli sıyırma

Kobalt yüklenmiş organiklerden sülfirik asit ile kademeli sıyırma çalışmaları yapılmıştır. Aynı yüklü organikten her kademede sülfirik asit ile sıyırma işlemi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Cyanex 272 için Tablo 25'de verilmiştir. Cyanex 272'ye yüklenmiş olan 10,00 g/L bakır 1. kademe sıyırma sonunda organik fazda 2,57 g/L' ye, 2. kademe sıyırma sonunda ise 1,62 g/L' ye düşmektedir. Buna paralel olarak sulu fazda bakır miktarı 1. kademede 15,04 g/L'ye ulaşmaktadır. Sonuç olarak 3 kademe sıyırmanın yeterli olduğu görülmektedir.

Tablo 25. Cyanex 272 ile Co yüklü organığın sıyırılması: Kademeli sıyırma

Sıyırma çözeltisi: H_2SO_4 180 g/L, $V_{çözelti} = 25$ ml

Yüklü Organik: 1,14 M/L Cyanex 272, $V_{organik} = 50$ ml, 10095,2 mg/L Co

Kademe Sayısı	Çözeltideki Co mg/L
1	15040
2	1904
3	282
4	82
5	36

4.6.4. Nikelin Cyanex 272'ye yüklenme ve sıyırılması

4.6.4.1. Kademeli yükleme

Cyanex 272 ile kademeli nikel yükleme sonuçları Tablo 26'da verilmiştir. Başlangıçta 20 g/L olan nikel derişimi, 3 aşama yükleme sonunda 1,65 g/L' ye düşmektedir. 4 aşama yükleme sonunda ise nikel derişimi 94,40 mg/l'ye düşmektedir. Bu organiğe yüklenen kadmiyum miktarı 1. kademe sonunda 24,04 g/L' ye ulaşmaktadır. Sonuç olarak 3 kademe yüklemenin yeterli olduğu görülmektedir.

Tablo 26. Cyanex 272 ile nikel: Kademeli yükleme

Organik faz: 1,14 M/L Cyanex 272, $V_{organik} = 25$ ml

Sulu faz: Sentetik çözelti, $V_{sulu\ faz} = 50$ ml; 20000 mg/L Co

Her kademe sonrası kısmen nikel organiğe yüklenen sulu faz, takip eden kademe devresine beslenmiştir.

Kademe Sayısı	Yükleme Sonrası pH	Organikteki Ni mg/L
1	6,73	24040
2	6,85	13582,40
3	6,83	1650,40
4	6,88	94,40
5	6,70	22

4.6.4.2. Kademeli sıyırma

Nikel yüklenmiş organiklerden sülfirik asit ile kademeli sıyırma çalışmaları yapılmıştır. Aynı yüklü organikten her kademe de sülfirik asit ile sıyırma işlemi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Cyanex 272 için Tablo 27'de verilmiştir. Cyanex 272'ye yüklenmiş olan 7,87 g/L nikel 1. kademe sıyırma sonunda organik fazda 3,43 g/L' ye, 2. kademe sıyırma sonunda ise 3,24 g/L' ye düşmektedir. Buna paralel olarak sulu fazda bakır miktarı 1. kademe de 8,88 g/L'ye ulaşmaktadır. Sonuç olarak 3 kademe sıyırmanın yeterli olduğu görülmektedir.

Tablo 27. Cyanex 272 ile yüklü organiğin sıyırılması: Kademeli sıyırma

Sıyırma çözeltisi: H_2SO_4 180 g/L, $V_{çözelti} = 25$ ml

Yüklü Organik: 1,14 M/L Cyanex 272, $V_{organik} = 50$ ml, 7877,80 mg/L Ni

Kademe Sayısı	Çözeltideki Ni mg/L
1	8880

2	376,80
3	48,40
4	27,20

4.7. Akım Şeması Geliştirme

Tablo 13'den görüldüğü gibi waelz klinker 2 çözeltisi yüksek oranda çinko içermektedir. Bu çözeltinin kadmiyum, bakır, kobalt ve nikel içeriği oldukça düşüktür. Yine klinkerdeki germanyum ve indiyum değerlerinde ihmal edilebilir değerlerde olduğu görülmektedir.

Diğer taraftan çeşitli kurşun-çinko cevherlerinin çözeltilerinin daha yüksek oranda çinko dışında söz konusu elementleri içereceği hususu dikkate alınmalıdır. Yine diğer taraftan klasik yöntemlerle waelz klinkerinden çinko kazanımı ve liç çözeltisinin arıtılması sırasında çinko dışındaki elementler çöktürülmek suretiyle uzaklaştırılmaktadır ve çözelti bakır keki olarak adlandırılmaktadır. Bakır keki ise 700 ppm germanyum, %15,33 bakır, %15,63 çinko, %1,66 kadmiyum, %1,33 nikel, %0,64 kobalt, %0,35 demir, %2,62 kurşun, %12,6 arsenik, %0,18 kalay ve %3,42 silisyumdioksit içermektedir. Bu kekin çözündürülmesi sonucunda karmaşık çinko, bakır, kadmiyum, kobalt, nikel liç çözeltisi elde edilmektedir. Karmaşık çözeltide 29 g/L bakır, 24 g/L çinko, 4,60 g/L kadmiyum, 491 ppm kobalt ve 867 ppm nikel bulunmaktadır (Kul M., Topkaya Y. 2007).

Yine Jaduguda uranyum cevherine uygulanan basınç liçi ile elde edilen liç çözeltisinde 2,80 g/L bakır, 6,16 g/L nikel, 0,156 g/L kobalt ve 5,96 g/L demir içermektedir. Bu liç çözeltisinden de solvent ekstraksiyon ile kıymetli metallerin kazanımı çalışılmıştır (Sahu ve ark., 2003).

Tükenmiş nikel kadmiyum pillerinden nikel kadmiyum ve kobaltın solvent ekstraksiyonla geri kazanılması çalışmalarında elde edilen liç çözeltisi 80 gr/L nikel, 30 gr/L kadmiyum ve 1–3 gr/L kobalt içermektedir (Nogueira ve ark., 1999).

Söz konusu nedenlerle daha karmaşık çinko, kadmiyum, bakır, nikel, kobalt çözeltileri üzerinde genel bir akım şeması geliştirme araştırmaları yapılmış ve sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

4.7.1. Çözelti üretimi

Tablo 28'de verilen ve merck ürün standartları analiz saflığında olan çinko, kadmiyum, bakır, nikel, kobalt elementlerin bileşiklerinde sentetik çözelti üretilmiş olup ön görülen iyonların çözeltideki derişimleri 20 g/L çinko, 10 g/L kadmiyum, 10 g/L bakır, 5 g/L kobalt ve 5 g/L nikel

olup böyle bir sentetik çözeltilerden yükleme çalışmaları yürütülmüştür. Bütün deneylerde S/O oranı 1 olarak seçilmiştir.

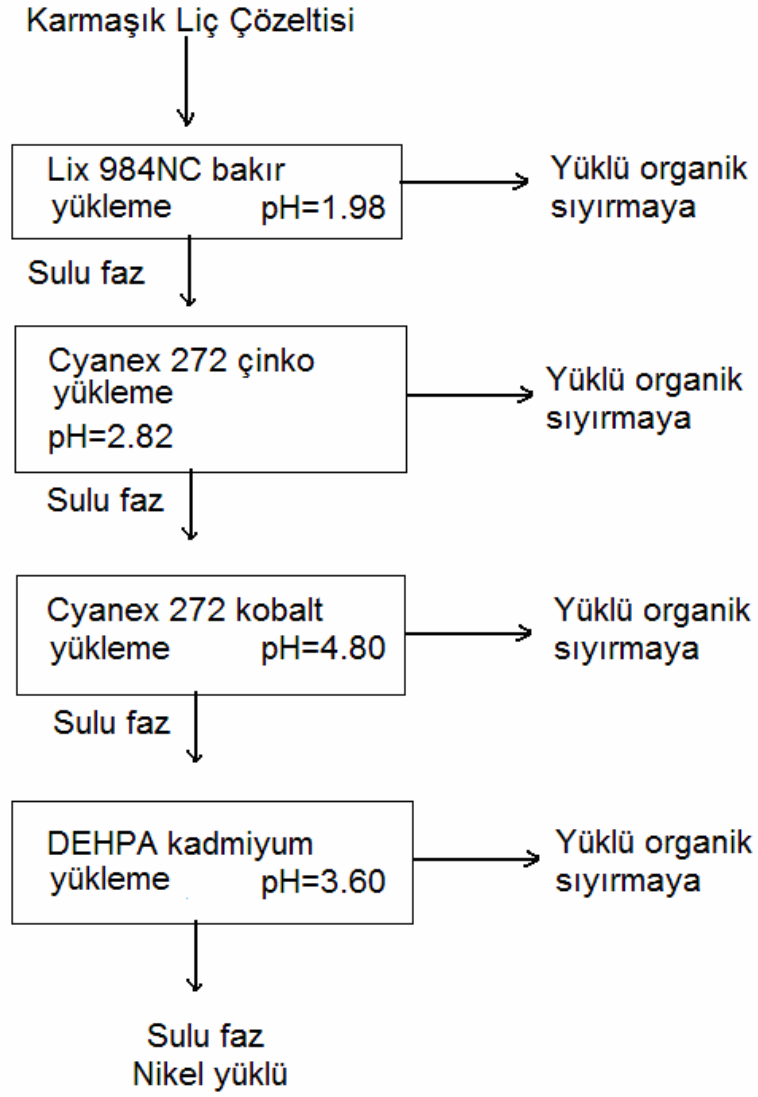
Tablo 28. Akım şeması çalışmaları için hazırlanan sentetik çözelti içeriği.

Zn g/L	Cd g/L	Cu g/L	Co g/L	Ni g/L
20	10	10	5	5

4.7.2. Önerilen akım şeması

Hazırlanan sentetik çözeltilerden elementlerin selektif olarak organiğe yüklenebilmesi için Şekil 53'de verilen akım şeması bölüm 4.2.1 bölümlerinde verilmiş olan metallerin organiklere yükleme eğrilerinin ışığında geliştirilmiş ve uygulanmış olup sonuçlar aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

Bu akım şemasına göre; çinko, bakır, kadmiyum, kobalt ve nikel içeren çözeltilerden önce bakır Lix 984NC ile denge pH'ı 1,98 de, daha sonra çinko Cyanex 272 ile denge pH'ı 2,82 de, daha sonra kobalt Cyanex 272 ile denge pH'ı 4,80 de ve daha sonra kadmiyum DEHPA ile denge pH'ı 3,60 da yüklenmiştir. Yükleme işlemi sonunda geri kalan çözeltilerde ise sadece nikel bulunmaktadır.



Şekil 53. Öngörülen akım şeması.

4.7.2.1. Bakırın Lix 984NC'e kademeli yükleme

Karmaşık çözeltiye 2 aşamada uygulanan 1,14M/L'lık Lix 984NC ile kademeli bakır yükleme sonuçları Tablo 29'da verilmiştir. Başlangıçta 10 g/L olan bakır derişimi, 2 aşama yükleme sonunda 8,40 mg/L'ye düşmektedir. Bu organiğe yüklenen bakır miktarı 1. kademe sonunda 10181,70 mg/L' ye ulaşmaktadır. Bakırla birlikte ilk kademede organiğe başka elementin yüklenmediği görülmektedir. 2. kademede ise çözeltideki bakır miktarının azalmasıyla bir miktar çinko ve kadmiyum da organiğe yüklenmektedir. Bu sonuçların ışığında tek kademe bakır yüklemeyle bakırın büyük bir miktarının organiğe yükleneceği ve organikte sadece bakır bulunacağı görülmektedir.

Tablo 29. Lix 984NC ile bakır yükleme sonuçları.

Kademe	Sulu faz				
	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Co (mg/L)	Ni (mg/L)
Girdi	20250	10250	12500	4975	4425
1. Kalan	20720	68,30	12880	5040	4732
2. Kalan	16800	8,40	12300	5100	4830

Bu elementlerin yükleme işlemi sırasında dağılım katsayıları Tablo 30 da verilmiştir. Bakır yükleme sırasında ayırma katsayıları ise Tablo 31 de verilmiştir. Tablo 30 ve 31 incelendiğinde 1. kademede sadece bakırın organiğe yüklendiği, 2. kademede ise organiğe bir miktar çinko ve kadmiyumun da yüklendiği görülmektedir.

Tablo 30. Lix 984NC ile bakır yükleme sırasında D (dağılım katsayıları) değışimi.

Kademe	D _{Zn}	D _{Cu}	D _{Cd}	D _{Co}	D _{Ni}
1	-	149	-	-	-
2	0,20	7,13	0,01	-	-

Tablo 31. Lix 984NC ile bakır yükleme sırasında S (ayırma katsayısı) değışimi.

Ayırma faktörü	1. Kademe	2. Kademe
S _{Cu/Zn}	-	35,65
S _{Cu/Cd}	-	713
S _{Cu/Co}	-	-
S _{Cu/Ni}	-	-

4.7.2.2. Yüklü Lix 984NC'den bakırın kademeli sıyırılması

Kademeli yükleme çalışmaları sonrasında elde edilmiş organikler bir araya getirilerek bir yüklü organik elde edilmiştir. Bu organikten kademeli olarak sıyırma çalışmaları yapılmıştır. Lix 984NC'ye yüklenmiş olan 5,12 g/L bakır 1. kademe sıyırma sonunda organik fazda 2,66 g/L' ye, 2. kademe sıyırma sonunda ise 1,40 g/L' ye, 3. kademe ise 766 mg/L'ye düşmektedir. Buna paralel olarak sulu fazda bakır miktarı 1. kademe 9,84 g/L'ye ulaşmaktadır. Sonuç olarak 3 kademe sıyırmanın yeterli olduğu görülmektedir.

Tablo 32 incelendiğinde sulu faza 4 aşama sıyırma sonunda 18,72 g/L bakır sulu faza alınmıştır. Bakırla birlikte 4 aşama sonunda 567,60 mg/L çinko ve 379,40 mg/L kadmiyumda sulu faza geçmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde daha düşük hacimde sıyırma çözeltileri kullanıldığında sulu fazdaki bakır miktarının artmasından dolayı elektroliz için uygun bir çözelti hazırlamanın mümkün olduğu görülmektedir.

Tablo 32. Yüklü Lix 984NC'nin sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.

Kademe	Sulu Faza Geçen Elementler				
	Zn(mg/L)	Cu(mg/L)	Cd(mg/L)	Co(mg/L)	Ni(mg/L)
Girdi	1725	5120.80	100	-	-
1	520	9840	344	-	-
2	29,20	5040	22	-	-
3	8,40	2536	5,80	-	-
4	10	1304	7.60	-	-

4.7.2.3. Çinkonun Cyanex 272'e kademeli yüklenmesi

Lix 984NC ile yükleme işlemine tabi tutulmuş çözelti Cyanex 272 ile 3 aşamada çinko yükleme işlemine tabi tutulmuştur. Sonuçlar Tablo 33'de verilmiştir. Başlangıçta 16,80 g/L olan çinko derişimi 2 kademe sonunda 355 mg/L ye düşmektedir. Bu organiğe yüklenen çinko miktarı ise 2 kademe sonunda 16,44 g/L dir. Bununla birlikte Lix 984Nc ile bakır yükleme aşamasından çözeltide kalan bakırın 2 kademe sonunda tamamı organiğe yüklenmektedir. 2 kademe sonunda organiğe 53 mg/L kadmiyum, 212 mg/L kobalt ve 162 mg/L nikel yüklenmiştir.

Tablo 33. Cyanex 272 ile çinko yükleme verileri.

Kademe	Sulu faz
--------	----------

	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Co (mg/L)	Ni (mg/L)
Girdi	16800	8,40	12300	5100	4830
1. Kalan	3726	690	12282	4774	4650
2. Kalan	355	5,70	12247	4686	4579
3. Kalan	131,4	-	12227	4562	4489

Bu elementlerin yükleme işlemi sırasında dağılım katsayıları Tablo 34 de verilmiştir. Bakır yüklemesi sırasında ayırma katsayıları ise Tablo 35 de verilmiştir. Tablo 34 ve 35 incelendiğinde çinkonun organiğe saf halde yüklenemeyeceği gözükmektedir. 2 kademe yüklemenin yeterli olduğu ve bu 2 kademe yükleme işleminden sonra organikteki empirüte elementlerin uzaklaştırılması için bir ayırma işleminin gerçekleştirilmesi gerektiği ortaya çıkmıştır.

Tablo 34. Cyanex 272 ile çinko yükleme sırasında D (dağılım katsayıları) değişimi.

Kademe	D _{Zn}	D _{Cu}	D _{Cd}	D _{Co}	D _{Ni}
1	3,51	11,17	0,001	0,06	0,03
2	9,62	0,21	0,002	0,01	0,01
3	1,69	-	0,001	0,02	0,01

Tablo 35. Cyanex 272 ile çinko yükleme sırasında S (ayırma katsayısı) değişimi.

Ayırma faktörü	1. Kademe	2. Kademe	3. Kademe
S _{Zn/Cu}	0,31	45,8	-
S _{Zn/Cd}	3510	4810	1690
S _{Zn/Co}	58,5	962	962
S _{Zn/Ni}	117	169	169

4.7.2.4. Yüklü Cyanex 272 ile çinkonun kademeli sıyırılması

Kademeli yükleme çalışmaları sonrasında elde edilmiş organikler bir araya getirilerek bir depo organik elde edilmiştir. Bu organikten kademeli olarak sıyırma çalışmaları yapılmıştır. Cyanex 272'ye yüklenmiş olan 5,55 g/L çinko 1. kademe sıyırma sonunda organik fazda 132 mg/L' ye, 2. kademe sıyırma sonunda ise 39,70 mg/L' ye, 3. kademedede ise 36,13 mg/L'ye düşmektedir. Buna paralel olarak sulu fazda çinko miktarı 1. kademedede 12,40 g/L'ye ulaşmaktadır. Sonuç olarak 2 kademe sıyırmanın yeterli olduğu görülmektedir.

Tablo 36 incelendiğinde sulu faza 3 aşama sıyırma sonunda 12,59 g/L çinko sulu faza alınmıştır. Çinkoyla birlikte 3 aşama sonunda 8,40 mg/L bakır, 48,59 mg/L kadmiyum, 27,12 mg/L kobalt ve 24,80 mg/L nikel sulu faza geçmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde organik

fazda gelen diğer empirütelerin sıyırma işleminde önce ayırma işlemi tabi tutularak organikten uzaklaştırılmaları gerekmektedir.

Tablo 36. Yüklü Cyanex 272'den sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.

Kademe	Sulu Faza Geçen Elementler				
	Zn(mg/L)	Cu(mg/L)	Cd(mg/L)	Co(mg/L)	Ni(mg/L)
Girdi	5556,20	8,40	73	536	340,50
1	12400	8,40	46,46	25,66	24,80
2	183	-	1,40	1,46	-
3	7,13	-	0,73	-	-

4.7.2.5. Kobaltın Cyanex 272'e kademeli yükleme

Cyanex 272 ile yükleme işlemine tabi tutulmuş çözelti Cyanex 272 ile 2 aşamada kobalt yükleme işlemine tabi tutulmuştur. Sonuçlar Tablo 37'de verimiştir. Başlangıçta 4,56 g/L olan kobalt derişimi 2 kademe sonunda 154,70 mg/L ye düşmektedir. Bu organiğe yüklenen kobalt miktarı ise 2 kademe sonunda 4,40 g/L dir. Bununla birlikte Cyanex 272 ile çinko yükleme aşamasından çözültide kalan çinkonun 2 kademe sonunda 93,20 mg/Lsi organiğe yüklenmiştir. 2 kademe sonunda organiğe 11,80 g/L kadmiyum, 27 mg/L nikel yüklenmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde çözültide bulunan kadmiyumun çok büyük kısmı kobaltla birlikte organiğe yüklenmiştir. İleriki çalışmalarda çözültiden kobalttan önce kadmiyumun DEHPA ile organiğe yüklenmesi çalışmaları yapılacaktır.

Tablo 37. Cyanex 272 ile kobalt yükleme verileri.

Kademe	Sulu faz				
	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Co(mg/L)	Ni (mg/L)
Girdi	131,4	-	12227	4562	4489
1. Kalan	38,50	-	2079	654,5	4466
2. Kalan	38,20	-	425	154,7	4462

Bu elementlerin yükleme işlemi sırasında dağılım katayıları Tablo 38 de verilmiştir. Bakır yükleme sırasında ayırma katsayıları ise Tablo 39 da verilmiştir. Tablo 38 ve 39 incelendiğinde kobaltın organiğe saf halde yüklenemeyeceği ve kobaltla birlikte kadmiyumun büyük bir kısmında organiğe yüklendiği gözükmektedir. Cyanex 272 ile kobalt nikel ayrımının iyi olduğu

gözükmektedir. Çözeltilerden ilk aşamada kadmiyumun uzaklaştırılması için çalışmalar yapılacaktır.

Tablo 38. Cyanex 272 ile kobalt yükleme sırasında D (dağılım katsayıları) değişimi.

Kademe	D _{Zn}	D _{Cu}	D _{Cd}	D _{Co}	D _{Ni}
1	2,41	-	4,87	6	0,005
2	0,007	-	3,92	3,26	0,0008

Tablo 39. Cyanex 272 ile kobalt yükleme sırasında S (ayırma katsayısı) değişimi.

Ayırma faktörü	1. Aşama	2. Aşama
S _{Co/Zn}	2,48	465
S _{Co/Cd}	1,23	0,83
S _{Co/Ni}	1200	4075

4.7.2.6. Yüklü Cyanex 272 ile kobaltın kademeli sıyırılması

Kademeli yükleme çalışmaları sonrasında elde edilmiş organikler bir araya getirilerek bir depo organik elde edilmiştir. Bu organikten kademeli olarak sıyırma çalışmaları yapılmıştır. Cyanex 272'ye yüklenmiş olan 2,20 g/L 1. kademe sıyırma sonunda organik fazda 105 mg/L' ye, 2. kademe sıyırma sonunda ise 12,50 mg/L' ye, 3. kademe ise 6,60 mg/L'ye düşmektedir. Buna paralel olarak sulu fazda bakır miktarı 1. kademe 4,10 g/L'ye ulaşmaktadır. Sulu faza kobaltla birlikte 10,10 g/L kadmiyumda sıyırılmaktadır.

Tablo 40 incelendiğinde sulu faza 3 aşama sıyırma sonunda 4,38 g/L kobalt sulu faza alınmıştır. Kobaltla birlikte 3 aşama sonunda 91,40 mg/L çinko, 11,77 g/L kadmiyum, 27,50 mg/L nikel sulu faza geçmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde çözeltilerden kobalttan önce kadmiyumun uzaklaştırılması gerektiği anlaşılmaktadır.

Tablo 40. Yüklü Cyanex 272'den sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.

Kademe	Sulu Faza Geçen Elementler				
	Zn(mg/L)	Cu(mg/L)	Cd(mg/L)	Co(mg/L)	Ni(mg/L)
Girdi	46,60	-	5901	2203	13,50
1	88	-	10100	4190	13,50
2	3,40	-	1450	185	11
3	-	-	220	11.80	3,00

4.7.2.7. DEHPA ile kadmiyumun kademeli yükleme

Cyanex 272 ile yükleme işlemine tabi tutulmuş çözelti DEHPA ile 2 aşamada kadmiyum yükleme işlemine tabi tutulmuştur. Sonuçlar Tablo 41 de vermiştir. Başlangıçta 425 mg/L olan kadmiyum derişimi 2 kademe sonunda 0 mg/L ye düşmektedir. Bu organiğe yüklenen kadmiyum miktarı ise 2 kademe sonunda 425 mg/L dir. Bununla birlikte Cyanex 272 ile kobalt yükleme aşamasından çözeltilde kalan çinkonun 2 kademe sonunda hepsi, kobaltın 143 mg/L si ve nikelin 3,43 g/L'si organiğe yüklenmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde çözeltilde bulunan kadmiyumun hepsi organiğe yüklenmiştir fakat daha önceki aşamada kadmiyum büyük bir kısmı diğer organiğe yüklendiğinden deneyler çözeltilde kobalttan önce kadmiyumun uzaklaştırılması çalışmalarının sonucuna göre tekrarlanacaktır.

Tablo 41. DEHPA ile kadmiyum yükleme verileri.

Kademe	Sulu faz				
	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Co(mg/L)	Ni (mg/L)
Girdi	38,20	-	425	154,70	4462
1. Kalan	30,60	-	64,60	68	3145
2. Kalan	-	-	-	11,50	2581

Bütün yapılan deneylerden sonra çözeltilde 2,58 g/L nikel kalmıştır. Nikel kaybında çok olduğu gözükmektedir. Uygulanan akım şemasından tek kademe Lix 984NC ile bakırın çözeltilde kazanılabileceği ardından Cyanex 272 ile çözeltilde çinkonun 2 adımda çözeltilde kazanılacağı görülmüştür. Kadmiyum, kobalt ve nikelin çözeltilde kazanılması için bu akım şeması üzerinde yapılan çalışmalar ışığında başka bir akım şeması geliştirilerek çalışmalar tekrarlanacaktır.

4.8. Organikteki Safsızlıkların Uzaklaştırılması Çalışmaları (Scrubbing)

4.7. de yapılan çalışmalar ışığında organiğe yüklenen ana iyonların yanında başka iyonlarında bir miktarda olsa organiğe yüklendiği görülmüştür. Elektroliz işlemi için mümkün olduğunca saf bir çözelti üretmek için, organiğin belirli derişimlerdeki istenen ana iyonla tekrar yükleme işlemine tabi tutulması ile bu işlem sırasında organikteki safsızlıkların çözeltilde yeniden geçtiği ve organikteki ana iyonların derişiminin arttığı hem literatürde hemde endüstride bilinmekte ve kullanılmaktadır (Owusu, 1997).

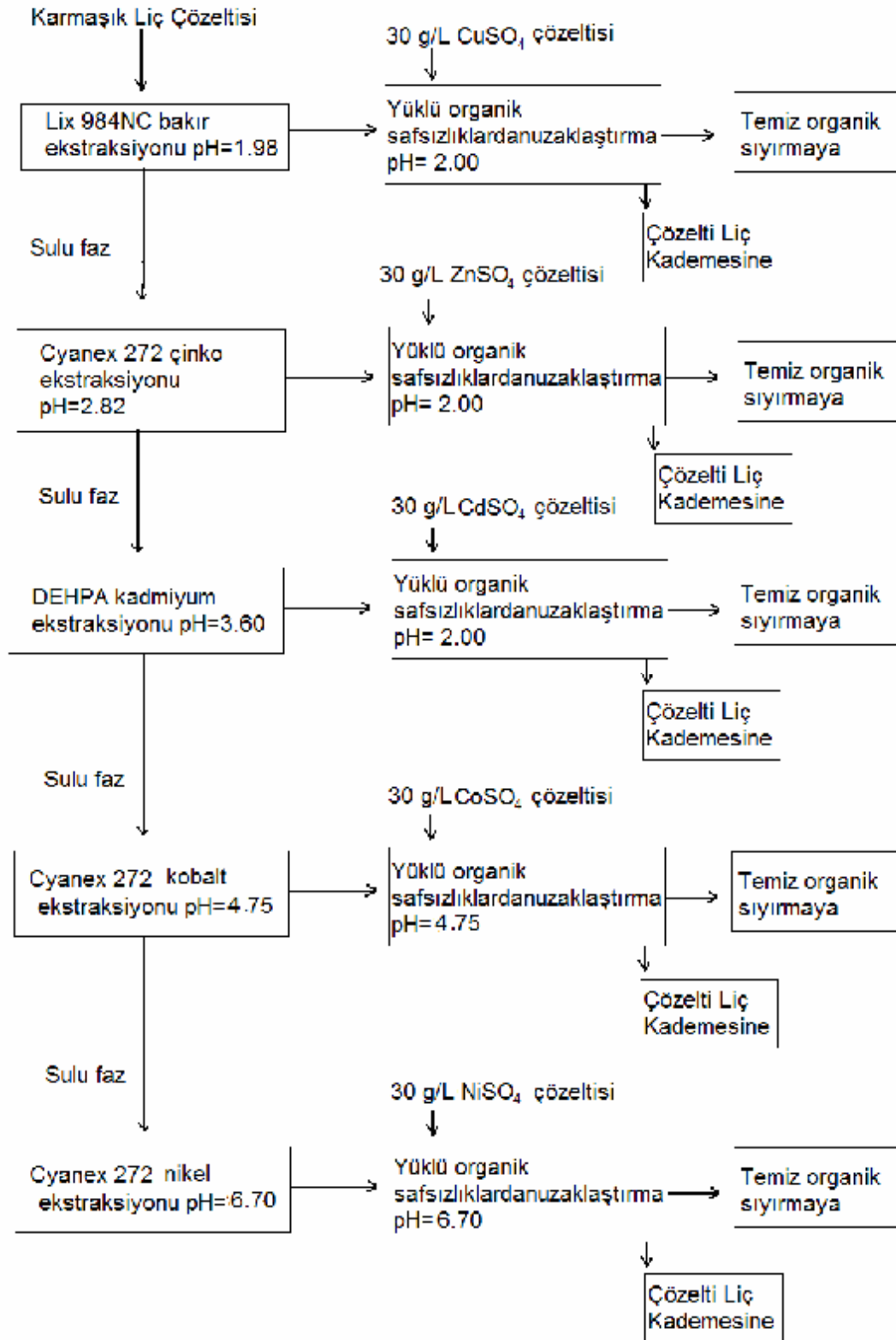
Yüklü organiğin safsızlıklarından giderilmesi için sıyırma işleminden önce tekrardan derişimi yüksek sadece organikte bulunması istenen ana iyondan oluşan sentetik bir çözeltilde

karıştırılıp organikteki safsızlıkların çözeltiye geçirildiği işleme scrubbing (organikteki safsızlıklardan uzaklaştırma işlemi) denir. Bu kapsamda yapılan araştırmalarda Şekil 54 de geliştirilen akım şeması takip edilmiştir ve sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Deneylerde kullanılan çözeltilerin derişimleri Tablo 42 de verilmiştir. S/O oranı 100ml/100ml (1) olarak yükleme işlemleri yapılmıştır ve sucrubbing çalışmalarında O/S oranı 100ml/20ml (5) oranında çalışılmıştır. Sıyırma işlemleri ise O/S oranı 100ml/20ml (5) oranında çalışılmıştır.

Tablo 42. Sentetik Çözelti derişimleri.

Sentetik Çözelti	Elementler g/L				
	Cu	Zn	Cd	Co	Ni
Cu yükleme çalışmaları	10	20	10	5	5
Zn yükleme çalışmaları	-	20	10	5	5
Cd yükleme çalışmaları	-	-	10	5	5
Co ve Ni yükleme çalışmaları	-	-	-	5	5



Şekil 54. Organikteki safsızlıkları uzaklaştırma çalışmaları akım şeması.

4.8.1. Bakırın Lix 984NC'ye yüklenmesi, safsızlıklarının uzaklaştırılması ve sıyırılması

4.8.1.1. 1 Kademe yükleme

Karmaşık çözeltiye tek aşamada uygulanan 1,14M/L'lık Lix 984NC ile kademeli bakır yükleme sonuçları Tablo 43'de verilmiştir. Başlangıçta 9,90 g olan bakır derişimi, 1 aşama yükleme sonunda 0,78 mg'a düşmektedir. Bu organiğe yüklenen bakır miktarı 1. kademe sonunda 989.21 mg'a ulaşmaktadır. Bu yükleme işleminde bakırla birlikte organiğe 229,90 mg çinkoda organiğe geçmektedir.

Tablo 43. Lix 984NC ile bakır yükleme sonuçları.

Kademe	Sulu fazda				
	Zn mg	Cu mg	Cd mg	Co mg	Ni mg
Girdi	1900	990	1360	440	565
1. Aşama Kalan	1670.10	0.78	1360	440	565

Tablo 44'de bakır yükleme çalışmalarında elementlerin dağılım katsayısı ve Tablo 45'de ayırma faktörleri verilmiştir. Tablo 44 ve 45 incelendiğinde bakır yüklemesinin bu şartlar altında çok yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca bir miktar çinkonunda bakırla birlikte organiğe yüklendiği görülmektedir.

Tablo 44. Lix 984NC ile bakır yükleme sırasında D (dağılım katsayıları) değişimi.

Kademe	D _{Zn}	D _{Cu}	D _{Cd}	D _{Co}	D _{Ni}
1	0.13	1268.22	-	-	-

Tablo 45. Lix 984NC ile bakır yükleme sırasında S (ayırma katsayısı) değişimi.

Ayırma faktörü	1. Aşama
S _{Cu/Zn}	9755.53
S _{Cu/Cd}	-
S _{Cu/Co}	-
S _{Cu/Ni}	-

Organiğe bakırla birlikte geçen çinkonun uzaklaştırılması için yüklü organik 30 g/L Cu içeren çözelti ile tekrar muamele edilmiş ve sonuçlar Tablo 46 da verilmiştir. Organikteki bakır derişimi artarken çinko derişiminin azda olsa düştüğü görülmektedir. Çinko derişimindeki azalma yeterli

olmasada bakırın elektroliz işleminde çinko problem yaratmamaktadır. Bunun yanında çinko kaybı gerçekleşmektedir.

Tablo 46. Bakır yüklü organikten safsızlıkların uzaklaştırılması sonuçları.

	Organik faz				
	Zn mg	Cu mg	Cd mg	Co mg	Ni mg
Aritma Öncesi	229.90	989.21	-	-	-
1. Aritma Sonrası	224.90	1571.95	-	-	-
2. Aritma Sonrası	224.50	2093.55	-	-	-
3. Aritma Sonrası	224.39	2470.75	-	-	-

4.8.1.2. Sıyırma çalışmaları

Organikteki safsızlıkların giderilmesi işleminden sonra elde edilmiş organikden kademeli olarak sıyırma çalışmaları yapılmıştır. Lix 984NC'ye yüklenmiş olan 2470,75 mg bakır 1. kademe sıyırma sonunda organik fazda 1430,75 mg, 5. kademe sıyırma sonunda ise 175,25 mg düşmektedir. Buna paralel olarak sulu fazda bakır miktarı 1. kademede 1040 mg'a ulaşmaktadır.

Tablo 47 incelendiğinde sulu faza 5 aşama sıyırma sonunda 2295 mg bakır sulu faza alınmıştır. Bakırla birlikte 3 aşama sonunda 0,105 mg çinkoda sulu faza geçmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde daha düşük hacimde sıyırma çözeltileri kullanıldığında sulu fazdaki bakır miktarının artmasından dolayı elektroliz için uygun bir çözelti hazırlamanın mümkün olduğu görülmektedir.

Tablo 47. Yüklü Lix 984NC'nin sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.

Kademe	Sulu Faza Geçen Elementler				
	Zn mg	Cu mg	Cd mg	Co mg	Ni mg
Girdi	224,39	2470,75	-	-	-
1.	0,069	1040	-	-	-
2.	0,022	607,50	-	-	-
3.	0,014	379	-	-	-
4.	-	175	-	-	-
5.	-	94	-	-	-

4.8.2. Çinkonun Cyanex 272'ye yüklenmesi, safsızlıklarının uzaklaştırılması ve sıyırılması

4.8.2.1. Kademeli yükleme

Bakır içermeyen çözelti Cyanex 272 ile 2 aşamada çinko yükleme işlemine tabi tutulmuştur. Sonuçlar Tablo 48'de verimiştir. Başlangıçta 1495 mg olan çinko derişimi 2 kademe sonunda 10,94 mg'a düşmektedir. Bu organiğe yüklenen çinko miktarı ise 2 kademe sonunda 1484 mg dır. 2 kademe sonunda organiğe 10 mg kadmiyum, 107,20 mg kobalt ve 83,60 mg nikel yüklenmiştir.

Tablo 48. Cyanex 272 ile çinko yükleme verileri.

Kademe	Sulu faz				
	Zn mg	Cu mg	Cd mg	Co mg	Ni mg
Girdi	1495	-	925	440	570
1. Aşama Kalan	307.44	-	915	440	500.20
2. Aşama Kalan	10.94	-	915	332.80	486.40

Tablo 48'de çinko yükleme çalışmalarında elementlerin dağılım katsayısı ve Tablo 49'da ayırma faktörleri verilmiştir. Tablo 49 ve 50 incelendiğinde 1. kademede çinko ile birlikte bir miktar kadmiyum ve kobaltın organiğe yüklendiği, 2. kademede ise kobalt ve nikelin yüklendiği görülmektedir.

Tablo 49. Cyanex 272 ile çinko yükleme sırasında D (dağılım katsayıları) değişimi.

Kademe	D_{Zn}	D_{Cu}	D_{Cd}	D_{Co}	D_{Ni}
1	3.86	-	0.01	-	0.13
2	27.10	-	-	0.32	0.02

Tablo 50. Cyanex 272 ile çinko yükleme sırasında S (ayırma katsayısı) değişimi.

Ayırma faktörü	1. Aşama	2. Aşama
$S_{Zn/Cd}$	386	-
$S_{Zn/Co}$	-	84.68
$S_{Zn/Ni}$	29.69	1355

Organiğe çinkoyla birlikte geçen kadmiyum, kobalt ve nikelin uzaklaştırılması için yüklü organik 30 g/L çinko içeren çözelti ile tekrar muamele edilmiş ve sonuçlar Tablo 51 ve 52 de verilmiştir. Organikteki çinko derişimi artarken kadmiyum, kobalt ve nikel derişiminin azda olsa düştüğü görülmektedir.

Tablo 51. Çinko yüklü organikten safsızlıkların uzaklaştırılması sonuçları.

Organik 1	Organik faz				
	Zn mg	Cu mg	Cd mg	Co mg	Ni mg

Aritma Öncesi	1187.56	-	10	-	69.80
1. Aritma Sonrası	1485.56	-	9	-	68.16
2. Aritma Sonrası	1718.56	-	8.95	-	68.13
3. Aritma Sonrası	1927.56	-	8.92	-	68.11

Tablo 52. Çinko yüklü organikten safsızlıkların uzaklaştırılması sonuçları.

Organik 2	Organik faz				
	Zn mg	Cu mg	Cd mg	Co mg	Ni mg
Aritma Öncesi	296.50	-	-	107.20	13.80
1. Aritma Sonrası	724.50	-	-	105.40	12.06
2. Aritma Sonrası	1265.60	-	-	105.32	11.97
3. Aritma Sonrası	1598.60	-	-	105.32	11.93

4.8.2.2. Sıyırma çalışmaları

Çinko yüklü organikteki safsızlıkların uzaklaştırılması sonucu elde edilmiş organiklerden kademeli olarak sıyırma çalışmaları yapılmıştır.

Tablo 53 ve 54 incelendiğinde sulu faza 4 aşama sıyırma sonunda sırasıyla 1916 mg ve 1427 mg çinko sulu faza alınmıştır. Çinkoyla birlikte 4 aşama sonunda sırasıyla 0,07 mg ve 0 mg kadmiyum, 0 mg ve 0,04 mg kobalt ve 0,04 mg ve 0,05 mg nikel sulu faza geçmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde organik fazın daha düşük sıyırma çözeltileriyle muamele edilmesi ile elektrolize uygun çözelti üretilebileceği gözükmektedir.

Tablo 53. Yüklü Cyanex 272'den sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.

Kademe	Sulu Faza Geçen Elementler				
	Zn mg	Cu mg	Cd mg	Co mg	Ni mg
Girdi	1927.56	-	8.92	-	68.11
1.	1875	-	0,02	-	0,01
2.	37,50	-	0,01	-	0,01
3.	2,20	-	0,03	-	0,01
4.	0,16	-	0,01	-	0,01

Tablo 54. Yüklü Cyanex 272'den sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.

Kademe	Sulu Faza Geçen Elementler				
	Zn mg	Cu mg	Cd mg	Co mg	Ni mg

Girdi	1598.60	-	-	105.32	11.93
1.	1400	-	-	0,009	0,01
2.	25,95	-	-	0,01	0,01
3.	1,35	-	-	0,007	0,01
4.	0,17	-	-	0,02	0,02

4.8.3. Kadmiyumun DEHPA'ya yüklenmesi, safsızlıklarının uzaklaştırılması ve sıyırılması

4.8.3.1. Kademeli yükleme

Hazırlanan çözelti DEHPA ile 2 aşamada kadmiyum yükleme işlemine tabi tutulmuştur. Sonuçlar Tablo 55 de verilmiştir. Başlangıçta 950 mg olan kadmiyum derişimi 2 kademe sonunda 0,66 mg'a düşmektedir. Bu organiğe yüklenen kadmiyum miktarı ise 2 kademe sonunda 949 mg dır. Bununla birlikte kobaltın 318 mg'mı ve nikelin 180 mg'mı organiğe yüklenmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde çözeltilde bulunan kadmiyumun büyük bir kısmı organiğe yüklenmiştir ayrıca kadmiyumla birlikte yüksek miktarda kobalt ve nikel organiğe yüklenmiştir.

Tablo 55. DEHPA ile kadmiyum yükleme verileri.

Kademe	Sulu faz				
	Zn mg	Cu mg	Cd mg	Co mg	Ni mg
Girdi	-	-	950	410	455
1. Aşama Kalan	-	-	27.50	309.10	419.10
2. Aşama Kalan	-	-	0.66	90.48	273.76

Tablo 56'da kadmiyum yükleme çalışmalarında elementlerin dağılım katsayısı ve Tablo 57'de ayırma faktörleri verilmiştir. Tablo 56 ve 57 incelendiğinde 1. ve 2. kademedeki kadmiyum ile birlikte bir miktar kobalt ve nikelin organiğe yüklendiği görülmektedir.

Tablo 56. DEHPA ile kadmiyum yükleme sırasında D (dağılım katsayıları) değişimi.

Kademe	D _{Zn}	D _{Cu}	D _{Cd}	D _{Co}	D _{Ni}
1	-	-	33.54	0.32	0.08
2	-	-	40.65	2.41	0.53

Tablo 57. DEHPA ile kadmiyum yükleme sırasında S (ayırma katsayıları) değişimi.

Ayırma faktörü	1. Aşama	2. Aşama
$S_{Cd/Co}$	104.81	419.25
$S_{Cd/Ni}$	16.86	76.69

Organığe kadmiyumla birlikte geçen kobalt ve nikelin uzaklaştırılması için yüklü organik 30 g/L kadmiyum içeren çözelti ile tekrar muamele edilmiş ve sonuçlar Tablo 58 ve 59 de verilmiştir. Organikteki kadmiyum derişimi artarken kobalt ve nikel derişiminin gözle görülür şekilde düştüğü görülmektedir.

Tablo 58. Kadmiyum yüklü organikten safsızlıkların uzaklaştırılması sonuçları.

Organik 1	Organik faz				
	Zn mg	Cu mg	Cd mg	Co mg	Ni mg
Aritma Öncesi	-	-	922.50	100.90	35.90
1. Aritma Sonrası	-	-	1471.06	60.90	15.90
2. Aritma Sonrası	-	-	2003.06	28.90	5.90
3. Aritma Sonrası	-	-	2411.06	8.90	0.84

Tablo 59. Kadmiyum yüklü organikten safsızlıkların uzaklaştırılması sonuçları.

Organik 2	Organik faz				
	Zn mg	Cu mg	Cd mg	Co mg	Ni mg
Aritma Öncesi	-	-	26.38	218.62	145.34
1. Aritma Sonrası	-	-	583.17	201.62	103.34
2. Aritma Sonrası	-	-	1134.99	169.62	53.34
3. Aritma Sonrası	-	-	1639.99	100.62	22.34

4.8.3.2. Sıyırma çalışmaları

Kadmiyum yüklü organiktedi safsızlıkların uzaklaştırılması sonucu elde edilmiş organiklerden kademeli olarak sıyırma çalışmaları yapılmıştır.

Tablo 60 ve 61 incelendiğinde sulu faza 5 aşama sıyırma sonunda sırasıyla 2411 mg ve 1619 mg kadmiyum sulu faza alınmıştır. Kadmiyumla birlikte 5 aşama sonunda sırasıyla 8,80 mg ve 36,61 mg kobalt ve 0,44 mg ve 3,19 mg nikel sulu faza geçmiştir. Bu sonuçlar

değerlendirildiğinde organik fazın daha düşük sıyırma çözeltileriyle muamele edilmesi ile elektrolize uygun çözelti üretilebileceği görülmektedir.

Tablo 60. Yüklü DEHPA'dan sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.

Kademe	Sulu Faza Geçen Elementler				
	Zn mg	Cu mg	Cd mg	Co mg	Ni mg
Girdi	-	-	2411.06	8.90	0.84
1.	-	-	2370	8,50	0,40
2.	-	-	37,50	0,27	0,01
3.	-	-	1,35	0,01	0,01
4.	-	-	0,20	0,01	0,01
5.	-	-	0,05	0,01	0,01

Tablo 61. Yüklü DEHPA'dan sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.

Kademe	Sulu Faza Geçen Elementler				
	Zn mg	Cu mg	Cd mg	Co mg	Ni mg
Girdi	-	-	1639.99	100.62	22.34
1.	-	-	1600	36,30	3,10
2.	-	-	18,90	0,29	0,06
3.	-	-	0,20	0,009	0,01
4.	-	-	0,03	0,01	0,01
5.	-	-	0,01	0,01	0,01

4.8.4. Kobaltın Cyanex 272'ye yüklenmesi, safsızlıklarının uzaklaştırılması ve sıyırılması

4.8.4.1. Kademeli yükleme

Hazırlanan çözelti Cyanex 272 ile 2 aşamada kobalt yükleme işlemine tabi tutulmuştur. Sonuçlar Tablo 62 de verilmiştir. Başlangıçta 490 mg olan kobalt derişimi 2 kademe sonundan 0 mg'a düşmektedir. Bu organiğe yüklenen kobalt miktarı ise 2 kademe sonunda 490 mg dır. Bununla birlikte nikelin 84 mg'mı organiğe yüklenmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde çözeltilde bulunan kobaltın hepsi organiğe yüklenmiştir ayrıca kobaltla birlikte bir miktar nikelde organiğe yüklenmiştir.

Tablo 62. Cyanex 272 ile kobalt yükleme verileri.

	Sulu faz				
	Zn mg	Cu mg	Cd mg	Co mg	Ni mg
Girdi	-	-	-	490	510
1. Aşama	-	-	-	19	481

Kalan					
2. Aşama Kalan	-	-	-	-	426

Tablo 63'de kobalt yükleme çalışmalarında elementlerin dağılım katsayısı ve Tablo 64'de ayırma faktörleri verilmiştir. Tablo 62 ve 63 incelendiğinde 1. ve 2. kademedeki kobalt ile birlikte bir miktar nikelin organığe yüklendiği görülmektedir.

Tablo 63. Cyanex 272 ile kobalt yükleme sırasında D (dağılım katsayıları) değişimi.

Kademe	D _{Zn}	D _{Cu}	D _{Cd}	D _{Co}	D _{Ni}
1	-	-	-	24,78	0,06
2	-	-	-	-	0,12

Tablo 64. Cyanex 272 ile kobalt yükleme sırasında S (ayırma katsayıları) değişimi.

Ayırma faktörü	1. Aşama	2. Aşama
S _{Co/Ni}	413	-

Organığe kobaltla birlikte geçen nikelin uzaklaştırılması için yüklü organik 30 g/L kobalt içeren çözelti ile tekrar muamele edilmiş ve sonuçlar Tablo 65 ve 66 de verilmiştir. Organikteki kobalt derişimi artarken nikel derişiminin gözle görülür şekilde düştüğü görülmektedir.

Tablo 65. Kobalt yüklü organikten safsızlıkların uzaklaştırılması sonuçları.

Organik 1	Zn mg	Cu mg	Cd mg	Co mg	Ni mg
Aritma Öncesi	-	-	-	471	290
Aritma Sonrası	-	-	-	1058,50	113,10

Tablo 66. Kobalt yüklü organikten safsızlıkların uzaklaştırılması sonuçları.

Organik 2	Zn mg	Cu mg	Cd mg	Co mg	Ni mg
Aritma Öncesi	-	-	-	190	550
Aritma Sonrası	-	-	-	6070	186,40

4.8.4.2. Sıyırma çalışmaları

Kobalt yüklü organiktedi safsızlıkların uzaklaştırılması sonucu elde edilmiş organiklerden kademeli olarak sıyırma çalışmaları yapılmıştır.

Tablo 67 ve 68 incelendiğinde sulu faza 4 aşama sıyırma sonunda sırasıyla 5102 mg ve 1940,70 mg kobalt sulu faza alınmıştır. Kobalt sıyırma çalışmalarında organikteki nikelin sulu faza geçmediği görülmüştür. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde organik fazın daha düşük sıyırma çözeltileriyle muamele edilmesi ile elektrolize uygun çözelti üretilebileceği görülmektedir.

Tablo 67. Yüklü Cyanex 272'den sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.

Kademe	Sulu Faza Geçen Elementler				
	Zn mg	Cu mg	Cd mg	Co mg	Ni mg
Girdi	-	-	-	1058	-
1	-	-	-	5000	-
2	-	-	-	97	-
3	-	-	-	3,80	-
4	-	-	-	1,30	-

Tablo 68. Yüklü Cyanex 272'den sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.

Kademe	Sulu Faza Geçen Elementler				
	Zn mg	Cu mg	Cd mg	Co mg	Ni mg
Girdi	-	-	-	607	-
1	-	-	-	1850	-
2	-	-	-	83	-
3	-	-	-	4,30	-
4	-	-	-	3,40	-

4.8.4. Nikelin Cyanex 272'ye yüklenmesi, safsızlıklarının uzaklaştırılması ve sıyırılması

4.8.4.1. Kademeli yükleme

Hazırlanan çözelti Cyanex 272 ile 2 aşamada nikel yükleme işlemine tabi tutulmuştur. Sonuçlar Tablo 69 da verilmiştir. Başlangıçta 426 mg olan kobalt derişimi 2 kademe sonunda 0,56 mg'a düşmektedir. Bu organiğe yüklenen nikel miktarı ise 2 kademe sonunda 425,50 mg dır. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde çözeltide bulunan nikelin hemen hemen hepsi organiğe yüklenmiştir.

Tablo 69. Cyanex 272 ile nikel yükleme verileri.

Kademe	Sulu faz
--------	----------

	Zn mg	Cu mg	Cd mg	Co mg	Ni mg
Girdi	-	-	-	-	426
1. Aşama Kalan	-	-	-	-	1,79
2. Aşama Kalan	-	-	-	-	0,50

Tablo 70'de kobalt yükleme çalışmalarında elementlerin dağılım katsayısı verilmiştir. Tablo 70 1. ve 2. kademedeki nikelin yüksek miktarda organiklere yüklendiği görülmektedir.

Tablo 70. Cyanex 272 ile nikel yükleme sırasında D (dağılım katsayıları) değişimi.

Kademe	D _{Zn}	D _{Cu}	D _{Cd}	D _{Co}	D _{Ni}
1	-	-	-	-	2500
2	-	-	-	-	2,40

4.8.4.2. Sıyırma çalışmaları

Nikel yüklü organiklerdeki safsızlıkların uzaklaştırılması sonucu elde edilmiş organiklerden kademeli olarak sıyırma çalışmaları yapılmıştır.

Tablo 71 incelendiğinde sulu faza 4 aşama sıyırma sonunda sırasıyla 1863 mg nikel sulu faza alınmıştır. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde organik fazın daha düşük sıyırma çözeltileriyle muamele edilmesi ile elektrolize uygun çözelti üretilebileceği görülmektedir.

Tablo 71. Yüklü Cyanex 272'den sıyırma sonrası sulu faza geçen elementler.

Kademe	Sulu Faza Geçen Elementler				
	Zn mg	Cu mg	Cd mg	Co mg	Ni mg
Girdi	-	-	-	-	425
1	-	-	-	-	1810
2	-	-	-	-	47
3	-	-	-	-	6

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Solvet ekstraksiyon yöntemi ile waelz liç çözeltilerinden çinko, kadmiyum, bakır, kobalt ve nikelin kazanımını kapsayan deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

1- Waelz klinkerinden elementlerinsülfirik asitleatmosferik liç koşullarında çözünme verimleri, liç süresi, sıcaklık ve asit derişimine bağılı olarak artmaktadır. Ortam sıcaklığında genellikle bütün elementlerin çözünmesi (demir dışında) oldukça yüksektir. Solvent ekstraksiyon çalışmalarında demirin çözeltilde bulunmasının doğuracağı problemler göz önüne alındığında ortam sıcaklığında liç işleminin gerçekleştirilmesinin uygun olduğu gözükmektedir. Ortam sıcaklığında 120 dakika süreyle yapılacak liç işleminin sonucu çözünme verimleri çinko %96, kadmiyum %91, kobalt %84, nikel %50, bakır %90 ve demir için %20 olmaktadır. 120 dakika liç süresi Ek-1 Tablo 1'den de görüldüğü gibi elementlerin çözünme verimleri için yeterli görünmektedir. 120 dakikadan sonra yapılacak liç işleminin boyunca demirin çözünme verimi artarken diğer metallerin çözeltiliye geçme verimlerinde çok yüksek bir artış olmadığı ortaya konmuştur.

2-Liç ortamında kullanılan sülfirik asit miktarı 40 g/L den 280 g/L ye arttırıldığında çinko %92 den %96'ya, kadmiyum %86 dan %94'e, nikel %40 dan %77'ye, bakır %69 dan %100'e, demir

%2 den %46'ya, kobalt ise %68' den %84'e yükselmektedir. Diğer taraftan, asit tüketiminin liç edilen ton klinker başına 0,700 den 1,020 ton H₂SO₄/ton cevhere yükseldiği görülmektedir. Klinkerden toplam çözünen ağırlık miktarı ise %60 dan %66 ya yükselmektedir. 200 g/L ve daha yüksek miktarda asit derişimlerinin liç işleminde kullanılması, liç çözeltilerinde jel oluşumuna neden olduğu saplanmıştır. Asit derişiminin 40 g/L olduğu 120 dakika liç süresinde çözünme verimi çinko için %92 ve demir için %2 olduğu şartlarda üretilecek bir liç çözeltisinin solvent ekstraksiyon için en uygun liç çözeltisi olacağı ortaya konmuştur. Bu şartlarda diğer metallerinde çözünme veriminin makul değerlerde olduğu yine Ek-1 Tablo 6'da görülmektedir.

3-Katı/Sıvı oranı 1/20 olarak seçildiğinde çinko çözünme verimi %96, demir çözünme verimi ise %38 olduğu ve diğer elementlerinde çözünme verimlerinin makul değerlerde olduğu Ek-1 Tablo 7'de görülmektedir. Solvent ekstraksiyon işlemi için üretilecek liç çözeltisinin hazırlanmasına pH'ın 1,80 de sabit tutularak demirin çözünmesinin engelleneceği ve çözeltideki demir miktarının daha az olacağı düşünülmektedir.

4- Sentetik çözeltilerle yapılan yükleme eğrilerinin belirlenmesi çalışmalarında çinko ve diğer elementlerin organiğe yüklendikleri denge pH'ları belirlenmiştir. Çinkonun Cyanex 272 için pH 3,00-3,50'larda, kadmiyumun DEHPA için pH 3,60-3,70'de, bakırın Lix 984NC ile pH 1,85-1,90'da, kobaltın Cyanex 272 ile pH 4,50-5,00'de ve nikelin Cyanex 272 ile pH 6,50-7,00'de yüklenebilirlikleri belirlenmiştir. Yükleme eğrilerinin belirlenmesi çalışmaları sonucunda waelz liç çözeltilerinden çinko ve diğer kıymetli metallerin kazanımı için ilk önce demirin çözeltiden uzaklaştırılması gerektiği ortaya konmuştur.

5- Demirin liç çözeltilerinden uzaklaştırılmasında en yaygın yöntem, uygun pH'larda demir iyonlarının hidroksitler oluşturmak suretiyle çöktürülerek uzaklaştırılmasıdır. Yükseltgen kullanmadan yapılan çalışmalarda liç çözeltisi pH'sı NaOH ve Ca(OH)₂ kullanılmış olup ortam pH'sı 4,50'e yükseltilmiştir. NaOH kullanarak yapılan çalışmada başlangıçta 124 mg/l olan demir 0,80 mg/L'ye Ca(OH)₂ kullanarak yapılan çalışmada ise 1,20 mg/L'ye düşmüştür. Çözeltideki tüm demir iyonlarını Fe⁺³'e yükseltgemek için H₂O₂ 'in kullanıldığı çalışmalarda ise başlangıçta 124 mg/L olan demir miktarı 1mg/L'ye düşürülebilceği ortaya konmuştur.

6- Demiri uzaklaştırılmış waelz liç çözeltisinden Cyanex 272 ile yapılan çinko yükleme çalışmalarında sıvı/organik faz oranının artışıyla çinko yüklenmesinin giderek düştüğü bunun yanında diğer metallerin organiğe yüklendiği gözlenmiştir. Seçimli olarak yapılacak bir yükleme işleminin düşük sıvı/organik faz oranlarında yapılabileceği belirlenmiştir.

7-Yapılan kademeli yükleme ve sıyırma çalışmaları ile çinkonun kaç adımda organiğe yükleneceği ve kaç adımda sıyrılabilceği ortaya konmuştur. Cyanex 272 ile kademeli yükleme çalışmalarında başlangıçta 44,40 g/L olan çinko derişimi 4 aşama yükleme işleminden sonra

5,14 g/L'ye düşmüştür. Sıyırma çalışmalarında ise başlangıçta 26,62 g/L olan çinko derişimi 4 aşama sonunda 6,04 g/L'ye düşmüştür.

8-Liç çözeltilinde bulunan diğer elementler üzerinde yapılan kademeli yükleme sıyırma çalışmalarında ise elde edilen sonuçlar ise; Lix 984NC ile kademeli yükleme çalışmalarında başlangıçta 20 g/L olan bakır derişimi 3 aşama yükleme sonunda 18,40 mg/L'ye, sıyırma çalışmalarında ise başlangıçta 9,99 g/L olan bakır derişimi 2 aşama sıyırma 1,15 g/L'ye düşmüştür. DEHPA ile yapılan kademeli yükleme çalışmalarında başlangıçta 20 g/L olan kadmiyum derişimi 3 aşama sonunda 60,80 mg/L'ye, sıyırma çalışmalarında ise başlangıçta 9,36 g/L olan kadmiyum derişimi 2 kademe sıyırma 486,60 mg/L'ye düşmektedir. Cyanex 272 ile yapılan kobalt yükleme çalışmalarında başlangıçta 20 g/L olan kobalt derişimi 3 aşama yükleme sonunda 1,36 g/L'ye, sıyırma çalışmalarında ise başlangıçta 10 g/L olan kobalt derişimi 2 aşama sıyırma 1,62 g/L'ye düşmüştür. Cyanex 272 ile yapılan nikel yükleme çalışmalarında başlangıçta 20 g/L olan nikel derişimi 4 aşama yükleme sonunda 94,40 mg/L'ye, sıyırma çalışmalarında ise başlangıçta 7,87 g/L olan nikel derişimi 2 aşama sıyırma 3,43 g/L'ye gerilediği ortaya konmuştur.

9- Akım şeması geliştirme çalışmaları 20 g/L çinko, 10 g/L kadmiyum, 10 g/L bakır, 5 g/L kobalt ve 5 g/L nikel içeren karmaşık çözeltili kullanılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 51'de ki akım şeması bu karmaşık çözeltiliye uygulandığında bakırın tek kademe Lix 984NC'ye yüklendiği takip eden işlemde çinkonun Caynex 272 ile çözeltiden kazanılabileceği ortaya konmuştur. Tek kademe ile elde edilen bakır yüklü Lix 984NC organiği bünyesinde sadece bakır bulundururken Cyanex 272 ile çözeltiden kazanılan çinko yüklü organikte empirüte elementlerin bulunduğu görülmüştür. Çinko yükleme aşamasındaki organiğe bir arıtma işlemi uygulandığında temiz bir çinko yüklü organik elde edileceği düşünülmektedir. Akım şemasında çinkodan sonra kadmiyum, kobalt, nikelin çözeltiden kazanma çalışmalarında başarılı olunamamıştır. Bu elementlerin çözeltiden kazanılması için denenen akım şemasından elde edilen bilgiler ışığında organik faza alınan safsızlıkların uzaklaştırılması aşamalarını da kapsayan yeni bir akım şemasının geliştirilmesi zorunluluğu ortaya çıkmıştır.

10- Bu kapsamda geliştirilen akım şeması Şekil 52' de verilmiş olup elementlerin safsızlıklardan ayrılması gerçekleştirilmiştir. Organiğe yüklenen safsızlıkların uzaklaştırılması için uygulanan işlemler sonucunda eletroliz için uygun çözeltilerin elde edilebileceği ortaya konmuştur. Bakır yüklemesinde bir miktar çinko kaybı yaşansada diğer yükleme kademelerinde uygun sonuçlar elde edilmiştir. Kadmiyum yükleme kademesinde kadmiyumla birlikte organiğe yüklenen kobalt ve nikelin scrubbing işlemi ile organikten uzaklaştırılıp elektrolize uygun kadmiyum yüklü çözeltilinin kazanılabileceği ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR:

1. Ritcey G.M; Ashbrook A.W; 'Solvent Extraction; Part 1, Part 2, Part 3', Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam – Oxford - New York; 1979
2. Habashi F.; 'A Textbook of Hydrometallurgy'; Department of Mining & Metallurgie Laval University, Quebec City Canada; 1993
3. Çokgör O.; 'Seperation of Copper and Cobalt From Pyrite Leach Solution By Solvent Extraction'; Fen Bilimleri Enstitüsü ODTÜ; Doktora Tezi; 1991
4. Canbazoğlu M.; 'Çözelti Madenciligi Ders Notları'; 2005
5. Yamık A.; 'Çözeltme ve Çözeltiden Kazanma'; İzmir; 1988
6. Cognis Corporation, MCT Red Book; 2007
7. Nogueira C.A., Dalmas F.; 'New Flowsheet for the Recovery of Cadmium, Cobalt and Nickel from Spent Ni–Cd Batteries by Solvent Extraction', Hydrometallurgy, 14 Mart 1999

8. Kongolo K., Mwema Banza M.D., A.N., E. Gock; 'Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction', Minerals Engineering, 1 Eylül 2003
9. Sengupta B, Sengupta R., Subrahmanyam N.; 'Copper extraction into emulsion liquid membranes using LIX 984N-C®', Hydrometallurgy, 13 Aralık 2005
10. Ali A.M.I., Ahmad I.M., Daoud J.A.; 'CYANEX 272 for the extraction and recovery of zinc from aqueous waste solution using a mixer-settler unit', Separation and Purification Technology, 24 Haziran 2005
11. Nathsarma K.C., Devi N.; 'Separation of Zn(II) and Mn(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272', Hydrometallurgy, 27 Haziran 2006
12. Basudev S., Jinki J., Jae-Chun L., Gae-Ho L.; 'Extraction of Co(II) by supported liquid membrane and solvent extraction using Cyanex 272 as an extractant: a comparison study', Journal of Membrane Science, 11 Kasım 2006
13. Tsakiridis P.E., Agatzini-Leonardou S.; 'Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium from sulphate solutions by Cyanex 272 and Cyanex 302', Minerals Engineering, 31 Mart 2004
14. Sahu S.K., Agrawal A., Pandey B.D., Kumar V.; 'Recovery of copper, nickel and cobalt from the leach liquor of a sulphide concentrate by solvent extraction', Minerals Engineering, 12 Mart 2004
15. Canbazoğlu M., Kul M.; 'Çinko Solvent Ekstraksiyonu Ve Endüstriyel Uygulamaları', 2007
16. Biswas, R. Habib K., Mondal M. A., 2005; 'Kinetics and mechanism of stripping of Mn(II)-D2EHPA complex by sulphuric acid solution', Hydrometallurgy, 80, sayfa 186-195
17. Cole P. M., Sole K. C., 2003; 'Zinc Solvent Extraction in the Process Industries', Mineral Processing & Extractive Metall. Rev., 24, sayfa 91-137
18. Cole P. M., Sole K. C., Feather, A. M., 2006; 'Solvent extraction developments in southern Africa, Tsinghua science and technology', ISSN 1007-0214 02/18, Cilt 11, sayı 2, sayfa 153-159
19. Gill C.B., 1980; 'Nonferrous extractive Metallurgy', Published by John Wiley & Sons, Inc.
20. Morais B.S., Mansur M. B.; 'Characterisation of the reactive test system ZnSO₄/D2EHPA in n-heptane', Hydrometallurgy, 74, sayfa 11-18, 2004
21. Charles R. M., 'Lix® Reagent Solvent Extraction Plant Operating Manual, Henkel Corporation Minerals Industry Division', Ağustos 1996
22. Karahan N., 'Kobalt ve Demirin Sülfatlı Çözeltilerden Solvent Ekstraksiyon Yöntemi Kullanarak Ayrılması', İstanbul Teknik Üniversitesi F.B.E. Yüksek Lisans Tezi, Haziran 1995
23. Kul M., Topkaya Y., 'Recovery of germanium and other valuable metals from zinc plant residues', Hydrometallurgy, 17 Kasım 2007
24. Davey P.T., Scott T.R.; 'Removal of Iron From Leach Liquours by the Goethite Process', Hydrometallurgy 2, sayfa 25-33, 1976
25. Claassen J.O., Sandenbergh, 'Influence of Temperature and pH on the Quality of Metastable Iron Phases Produced in Zinc-Rich Solutions', Hydrometallurgy 86, sayfa 178-190, 2007

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Eskişehirde doğan Caner URSAVAŞ ilk, orta ve lise öğrenimini aynı şehirde tamamladı.2002 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğini kazandı ve 2006 yılında mezun oldu. Aynı yıl Cumhuriyet Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Cevher Hazırlama Ana Bilim Yüksek Lisans programını kazandı. Yüksek lisans süresince TÜBİTAK bursu ile desteklendi.

EKLER

EK I. Asit liçi deney sonuçları

Tablo 1. Waelz 2 klinker numunesi asit liçi: 25 °C
T=25 °C, Cevher=25g, Çözelti=500 ml, H₂SO₄ derişimi= 60 g/L.

Deney No	Liç Süresi Dakika	Asit Tüketimi, (Ton H ₂ SO ₄ /ton waelz)	% Çözünen								
			Ağırlık	Zn	Cd	Co	Ni	Cu	Fe	Ca	Mg
W11	15	0,644	60,52	87	79	77	29	76	5	72	72

W 12	30	0,667	61,11	88	80	78	30	76	4	73	73
W 13	60	0,686	61,76	89	81	81	30	79	6	74	74
W 14	120	0,688	62,20	91	84	84	31	80	6	74	78
W 15	240	0,694	62,92	92	85	84	31	81	7	74	77
W 16	480	0,696	65,13	95	89	84	31	81	9	75	78

Tablo 2. Waelz 2 klinker numunesi asit liçi: 40 °C
T=40 °C, Cevher=25 g, Çözelti= 500 ml, H₂SO₄ derişimi= 60 g/L.

Deney No	Liç Süresi Dakika	Asit Tüketimi (Ton H ₂ SO ₄ /ton waelz)	% Çözünen								
			Ağırlık	Zn	Cd	Co	Ni	Cu	Fe	Ca	Mg
W 21	15	0,658	63,23	90	81	78	32	80	6	72	73
W 22	30	0,679	63,98	92	84	79	34	82	6	73	74
W 23	60	0,692	64,33	93	85	80	35	84	6	74	75
W 24	120	0,703	65,64	94	89	84	35	85	8	75	78
W 25	240	0,710	65,83	95	90	84	36	85	9	76	79

Tablo 3. Waelz 2 klinker numunesi asit liçi: 60 °C
T=60 °C, Cevher=25 g, Çözelti= 500 ml, H₂SO₄ derişimi= 60 g/L.

Deney No	Liç Süresi Dakika	Asit Tüketimi (Ton H ₂ SO ₄ /ton waelz)	% Çözünen								
			Ağırlık	Zn	Cd	Co	Ni	Cu	Fe	Ca	Mg
W 31	15	0,664	66,09	91	84	80	34	83	8	72	75
W 32	30	0,693	66,45	92	86	82	34	87	8	76	78
W 33	60	0,705	66,67	93	87	83	34	88	9	78	81
W 34	120	0,714	66,89	93	88	84	37	89	11	89	82
W 35	240	0,721	67,08	94	91	84	38	90	14	80	83
W 36	480	0,730	67,10	95	92	84	42	90	21	80	84

Tablo 4. Waelz 2 klinker numunesi asit liçi: 80°C
T=80 °C, Cevher=25 g, Çözelti= 500 ml, H₂SO₄ derişimi= 60 g/L.

Deney No	Liç Süresi Dakika	Asit Tüketimi (Ton H ₂ SO ₄ /ton waelz)	% Çözünen								
			Ağırlık	Zn	Cd	Co	Ni	Cu	Fe	Ca	Mg
W 41	15	0,670	67,02	92	87	81	38	84	11	74	76
W 42	30	0,710	67,30	94	90	82	43	88	12	75	79
W 43	60	0,719	67,60	95	91	83	48	90	16	76	79

W 44	120	0,727	67,14	96	91	84	50	90	20	79	83
W 45	240	0,736	68,07	96	92	86	52	94	22	80	87
W 46	480	0,743	69,23	96	94	89	53	94	23	80	89

Tablo 5. Waelz 2 klinker numunesi asit liçi: Kaynama noktası
T=95 °C (Kaynama noktası), Cevher=25g, Çözelti= 500 ml, H₂SO₄ derişimi= 60 g/L.

Deney No	Liç Süresi Dakika	Asit Tüketimi (Ton H ₂ SO ₄ /ton waelz)	% Çözünen								
			Ağırlık	Zn	Cd	Co	Ni	Cu	Fe	Ca	Mg
W 51	15	0,691	60,06	93	88	80	45	86	12	74	83
W 52	30	0,723	62,26	94	90	82	51	89	15	75	85
W 53	60	0,729	65,40	95	91	83	52	90	19	76	88
W 54	120	0,737	65,94	96	92	84	53	92	20	78	90
W 55	240	0,745	66,45	96	93	84	54	94	23	82	94
W 56	480	0,755	66,52	96	94	84	55	93	23	83	95

Tablo 6. Waelz 2 klinker numunesi asit liçi: Asit derişiminin etkisi
T=80 °C; Cevher=25g; Çözelti= 500 ml; Liç süresi= 120 dakika

Deney No	H ₂ SO ₄ g/L	Asit Tüketimi (Ton H ₂ SO ₄ /ton waelz)	% Çözünen								
			Ağırlık	Zn	Cd	Co	Ni	Cu	Fe	Ca	Mg
WKS1*	280	1,020	66,36	96	94	84	77	100	46	100	100
WAD1	200	0,848	66,32	96	94	80	74	97	46	90	96
WAD2	120	0,828	67,01	96	94	80	66	96	38	91	93
W44	60	0,727	67,14	96	91	84	50	90	20	79	83
WAD3	50	0,724	63,80	94	89	76	44	89	9	23	79
WAD4	40	0,701	60,04	92	86	68	40	69	2	16	74

*Jel oluşumu gözlemlendi.

Tablo 7. Waelz 2 klinker numunesi asit liçi: K/S oranının etkisi
T=80 °C, Çözelti= 500 ml, H₂SO₄ derişimi= 120 g/L, Liç süresi= 120 dakika.

Deney No	Cevher Miktarı /Çözelti oranı	Asit Tüketimi (Ton H ₂ SO ₄ /ton waelz)	% Çözünen								
			Ağırlık	Zn	Cd	Co	Ni	Cu	Fe	Ca	Mg
WAD2	1/20	0,848	67,01	96	94	80	66	96	38	91	93
WKS4	1/10	0,763	62,44	96	92	76	55	97	30	11	11

WKS3	1/6.7	0,742	57,45	94	88	65	37	86	4	4	44
WKS5*	1/4	0,757	38,36	85	79	59	27	69	1	1	1

* 200 g H₂SO₄ jel oluşumu gözlemlendi

EK II. Solvent ekstraksiyon deney sonuçları

1. Çinko yükleme sonuçları

Tablo 1. DEHPA ile Zn yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 50 mL (0,01875 M ZnSO₄.7H₂O+ 5 g/L H₂SO₄, pH: 1.63)
Organik: 50 mL(0.15 M/L'lık DEHPA); Yükleme süresi= 20 dakika.

Deney No	Ekstraksiyon Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D348	0,46	61,50	2,50	3,91	0,04
D349	0,88	62,50	1,50	2,34	0,02
D11	1,40	40,00	21,00	34,40	0,53
D12	1,61	35,75	25,25	41,40	0,76
D13	2,10	1,38	59,62	97,70	43,20
D14	2,44	1,28	59,72	97,90	46,62
D16	2,92	0,62	60,38	98,90	97,39
D17	3,23	0,12	60,88	99,80	490,94
D18	3,96	0,036	60,96	99,90	1693,44
D15	4,93	0,085	60,91	99,86	716,59
D19	5,46	-	61,00	100,00	

Tablo 2. CYANEX-272 ile Zn yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 50 mL (0.01875 M ZnSO₄.7H₂O+ 5 g/L H₂SO₄, pH: 1.63)
Organik: 50 mL(0.15 M/L'lık CYANEX-272); Yükleme süresi= 20 dakika.

Deney No	Ekstraksiyon Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D354	0,82	61,00	3,00	4,68	0,05
D29	1,54	43,00	18,00	29,50	0,42
D30	1,67	47,50	13,50	22,13	0,28
D31	2,32	31,80	29,17	47,81	0,92
D32	2,84	13,80	47,20	77,37	3,42
D34	3,37	2,21	58,78	96,37	26,60
D35	3,66	0,86	60,14	98,59	69,93
D33	5,35	0,96	60,03	98,42	62,53
D37	7,01	0,37	60,62	99,38	161,67
D36	7,37	0,95	60,05	98,44	63,21

Tablo 3. LIX 984-NC ile Zn yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 50 mL (0.01875 M ZnSO₄.7H₂O+ 5 g/ L H₂SO₄, pH: 1.63)
Organik: 50 mL(0.15 M/L'lık LIX 984-NC); Yükleme süresi= 20 dakika.

Deney No	Ekstraksiyon Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
----------	----------------------	--------------	--------------	-----	---

D333	1,44	61,00	3,00	4,69	0,05
D334	2,04	63,00	1,00	1,56	0,02
D335	2,36	64,00	0	0	0
D336	2,42	63,50	0,50	0,78	0,01
D337	2,57	61,50	2,50	3,91	0,04
D343	2,90	63,00	1,00	1,56	0,02
D338	3,06	61,50	2,50	3,91	0,04
D339	3,71	59,50	4,50	7,03	0,08
D344	3,85	64,00	0	0	0
D345	5,75	49,00	15,00	23,47	0,31
D340	5,84	43,00	21	0,33	0,33
D341	6,36	23,50	40,50	63,28	1,72
D342	7,55	49,50	14,50	22,66	0,29

2. Kadmiyum yükleme sonuçları

Tablo 1. DEHPA ile Cd yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 50mL, 0.01875 M CdSO₄.7H₂O+10 g (584.8g/L'lik) H₂SO₄, pH : 1.40
Organik: 50 mL, 0.15 M'lık DEHPA, Yükleme süresi = 20 dakika

Deney No	Eks. Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D200	1,63	67,00	0	0	-
D201	2,11	67,00	0	0	-
D197	2,76	46,75	6,08	11,51	0,13
D217	3,21	23,37	29,45	55,75	1,26
D199	4,30	1,17	51,66	97,78	44,15
D198	5,64	0,14	52,68	99,73	376,28
D196	5,84	1,33	51,50	97,47	38,14

Tablo 2. CYANEX-272 ile Cd yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 50mL, 0.01875 M CdSO₄.7H₂O+10 g (584.8g/L'lik) H₂SO₄, pH : 1.40
Organik: 50 mL, 0.15 M'lık CYANEX- 272, Yükleme süresi = 20 dakika

Deney No	Eks. Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D182	1,50	69,00	0	0	-
D183	1,82	69,62	0	0	-
D184	2,18	69,75	0	0	-
D185	4,14	60,40	0	0	-
D380	4,40	61,00	0	0	-
D218	5,70	29,15	23,68	44,82	0,82
D187	5,96	0,39	52,43	99,25	132,73
D186	7,70	0,20	52,63	99,62	264,47

Tablo 3. LIX 984-NC ile Cd yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 50 mL, 0.01875 M CdSO₄.7H₂O + 10 g (584.8 g/L'lik) H₂SO₄, pH : 1.40

Organik: 50 mL, 0.15 M'lık LIX 984-NC, Yükleme süresi = 20 dakika

Deney No	Eks. Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D190	1,64	68,12	0	0	-
D191	2,17	67,75	0	0	-
D194	2,55	71,25	0	0	-
D195	3,12	68,75	0	0	-
D192	7,44	56,20	0	0	-
D214	8,35	9,275	43,50	82,44	4,69
D193	9,33	1,365	51,46	97,41	37,69
D212	11,61	0,1555	52,67	99,71	338,71
D213	11,77	0,0745	52,75	99,86	708,05

3. Bakır yükleme sonuçları

Tablo 1. DEHPA ile Cu yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 50 mL (0.01875 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 5 g/ L H_2SO_4 , pH: 1.40)
Organik: 50 mL(0.15 M/L'lık DEHPA); Yükleme süresi= 20 dakika.

Deney No	Ekstraksiyon Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D103	1,50	58,26	1,49	2,50	0,02
D104	1,65	57,65	2,09	3,50	0,03
D105	2,08	55,50	4,25	7,13	0,08
D129	2,72	9,20	50,55	84,60	5,49
D139	3,38	2,80	56,95	95,31	20,33
D140	3,47	1,90	57,85	96,82	30,44
D111	3,77	1,49	58,25	97,50	39,09
D110	5,06	0,13	59,61	99,77	44,20
D107	5,56	0,05	59,69	99,90	1075,49
D108	5,80	0,47	59,28	99,21	126,12
D109	6,93	0,29	59,45	99,50	205,00

Tablo 2. CYANEX - 272 ile Cu yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 50 mL (0.01875 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 5 g/ L H_2SO_4 , pH: 1.40)
Organik: 50 mL(0.15 M/L'lık CYANEX - 272); Yükleme süresi= 20 dakika.

Deney No	Ekstraksiyon Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D112	1,46	68,70	0	0	-
D113	1,86	64,65	0	0	-
D116	2,16	55,60	4,15	6,94	0,0746
D118	4,04	36,30	23,45	39,25	0,646
D117	4,22	19,45	40,30	67,44	2,0719
D119T	6,16	0,53	59,22	99,11	111,73
D115	7,34	0,348	59,40	99,41	695

Tablo 3. LIX 984-NC ile Cu yüklemeSentetik Liç Çözeltisi: 50 mL (0.01875 M CuSO₄.5H₂O + 5 g/ L H₂SO₄, pH: 1.40)

Organik: 50 mL(0.15 M/L'lık LIX 984-NC); Yükleme süresi= 20 dakika.

Deney No	Ekstraksiyon Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D378	0,68	53,30	6,45	10,80	0,12
D377	0,90	51,20	8,55	14,31	0,17
D130	1,25	7,70	52,05	87,11	6,76
D131	1,63	2,74	57,01	95,41	20,81
D132	1,82	1,25	58,50	97,91	46,80
D133	2,07	0,36	59,39	99,40	164,97
D134	2,53	0,03	59,72	99,95	1990,67
D136	2,91	0,01	59,74	99,98	5430,91
D138	3,52	0,03	59,72	99,95	1990,60
D137	7,51	0,02	59,73	99,97	2488,75
D135	11,42	0,13	50,62	99,78	151,67

4. Nikel yükleme sonuçları

Tablo 1. DEHPA ile Ni yüklemeSentetik Liç Çözeltisi: 25 mL, 0.00219 M NiSO₄.6H₂O + Saf su, pH: 5.36

Organik: 25 mL, 0.15 M'lık DEHPA, Yükleme süresi = 20 dakika

Deney No	Eks. Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D571	1,21	3,55	0	0	-
D572	1,50	3,55	0	0	-
D573	2,27	3,50	0	0	-
D576	3,38	3,23	0,22	6,44	0,06
D570	3,58	2,85	0,60	17,39	0,21
D574	3,79	2,20	1,25	36,23	0,56
D575	4,21	1,05	2,40	69,56	2,28
D607	4,68	0,26	2,96	91,92	11,38
D579	5,45	0,05	3,40	98,81	68,00
D578	5,82	0,02	3,43	99,43	171,50

Tablo 2. CYANEX-272 ile Ni yüklemeSentetik Liç Çözeltisi: 25 mL, 0.00219 M NiSO₄.6H₂O + Saf su, pH: 5.36

Organik: 25 mL, 0.15 M'lık CYANEX-272, Yükleme süresi = 20 dakika

Deney No	Eks. Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D581	1,46	3,30	0,15	4,35	0,04
D582	2,32	3,30	0,15	4,35	0,04
D587	2,91	3,30	0,15	4,35	0,04
D580	4,54	3,30	0,15	4,35	0,04
D609	5,48	3,30	0,15	4,35	0,04
D584	5,66	3,20	0,25	7,35	0,07
D583	5,88	2,35	1,10	31,88	0,46
D586	6,10	1,70	1,75	50,72	1,02
D585	6,26	0,69	2,76	80,00	4,00
D610	6,66	0,02	3,43	99,61	171,50
D588	7,17	0,02	3,43	99,61	171,50

Tablo 3. LIX 984-NC ile Ni yüklemeSentetik Liç Çözeltisi: 25 mL, 0.00219 M NiSO₄.6H₂O + Saf su, pH: 5.36

Organik: 25 mL, 0.15 M'lık LIX 984-NC, Yükleme süresi = 20 dakika

Deneş No	Eks. Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D600	1,63	3,40	0,05	1,45	0,01
D601	2,63	3,20	0,25	7,24	0,07
D599	3,97	3,20	0,25	7,24	0,07
D602	4,10	1,80	1,65	47,82	0,92
D610	4,26	1,25	1,97	61,18	1,57
D611	4,72	0,13	3,32	96,50	25,53
D603	5,82	0,09	3,36	97,50	37,33
D606	6,43	0,06	3,39	98,50	56,50
D605	7,20	0,04	3,41	99,00	85,25

5. Ferik demir yükleme sonuçları

Tablo 1. DEHPA ile Fe⁺³ yüklemeSentetik Liç Çözeltisi: 25 mL, 0.01875 M Fe₂S₃O₁₂ + Saf su, pH : 2.27

Organik: 25 mL, 0.15 M'lık DEHPA, Yükleme süresi = 20 dakika

Deneş No	Eks. Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D510	0,77	13,40	7,15	34,79	0,53
D511	1,10	14,10	6,45	31,39	0,46
D514	1,42	11,10	9,45	45,98	0,85
D508	1,66	1,25	19,30	93,92	15,44
D515	1,81	0,27	20,28	98,68	75,11
D527	1,91	0,20	20,35	99,02	101,75
D528	2,27	0,23	20,32	98,88	88,34
D529	5,57	3,60	16,95	82,48	4,70

Tablo 2. CYANEX-272 ile Fe⁺³ yüklemeSentetik Liç Çözeltisi: 50 mL, 0.01875 M Fe₂S₃O₁₂ + 15 g (594.1 g/L'lik) H₂SO₄, pH : 1.15

Organik: 50 mL, 0.15 M'lık CYANEX-272, Yükleme süresi = 20 dakika

Deneş No	Eks. Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D234	0,64	42,20	0	0	-
D233	0,76	39,00	2,16	5,25	0,05
D232	0,84	38,30	2,86	6,95	0,07
D231	1,03	39,60	1,56	3,79	0,04
D229	1,17	37,05	4,11	9,99	0,11
D230	1,21	38,90	2,26	5,49	0,05
D262	1,25	38,90	1,60	3,89	6,04
D235	1,34	35,35	5,81	14,12	0,16
D236	1,69	31,10	10,03	24,36	0,33
D237	2,19	17,80	23,36	56,76	1,32
D261	3,37	0,30	40,20	99,26	134,00

Tablo 3. LIX 984-NC ile Fe⁺³ yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 50 mL, Fe₂S₃O₁₂ + 15 g (594.1 g/L'lik) H₂SO₄, pH : 1.15
Organik: 50 mL, 0.15 M'lık LIX 984-NC, Yükleme süresi = 20 dakika

Deney No	Eks. Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D242	0,92	40,90	0,26	0,64	0,006
D241	1,29	39,40	1,76	4,28	0,03
D243	1,52	38,70	2,46	5,98	0,06
D245	1,93	36,60	4,56	11,08	0,12
D268	2,69	37,80	2,70	6,70	0,07
D269	3,63	39,80	0,70	1,73	0,01
D271	5,95	39,00	1,50	3,70	0,038

6. Ferros demir yükleme sonuçları

Tablo 1. DEHPA ile Fe⁺² yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 50 mL (0.01875 M FeSO₄.7H₂O + 10 g/ L H₂SO₄, pH: 1.24)
Organik: 50 mL(0.15 M/L'lık DEHPA);Yükleme süresi= 20 dakika.

Deney No	Ekstraksiyon Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D277	0,92	50,80	2,80	5,23	0,05
D276	1,04	52,60	1,00	1,87	0,01
D275	1,10	50,40	3,20	5,97	0,06
D274	1,38	52,70	0,90	1,70	0,02
D280	1,65	51,20	2,40	4,48	0,05
D278	1,83	53,40	0,20	0,37	0,004
D281	2,24	52,00	1,60	2,98	0,03
D279	2,67	46,40	7,20	13,43	0,15
D306	3,24	26,40	25,80	49,43	0,98
D314	3,42	15,64	36,46	70,03	2,33
D315	3,69	10,18	42,02	80,49	4,13
D372	4,95	0,012	53,59	99,98	4465,83
D304	5,55	0,024	52,20	99,95	2175

Tablo 2. CYANEX - 272 ile Fe⁺² yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 50 mL (0.01875 M FeSO₄.7H₂O + 10 g/ L H₂SO₄, pH: 1.24)
Organik: 50 mL(0.15 M/L'lık CYANEX - 272); Yükleme süresi= 20 dakika.

Deney No	Ekstraksiyon Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D293	1,00	52,20	1,40	2,62	0,03
D292	1,11	51,60	2,00	3,73	0,04
D291	1,16	54,00	0	0	-
D290	1,40	52,40	1,20	2,23	0,02
D296	1,70	52,10	1,50	2,79	0,03
D294	1,84	51,60	2,00	3,73	0,04

D297	2,31	51,40	2,20	4,10	0,04
D295	2,68	46,20	7,40	13,80	0,16
D307	3,57	26,40	25,80	49,43	0,97
D316	3,80	27,00	25,20	48,28	0,93
D317	3,85	26,80	25,40	48,66	0,95
D373	6,18	18,40	35,20	65,67	1,92
D305	6,94	0,45	51,75	99,13	114,50

Tablo 3. LiX 984-NC ile Fe⁺² yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 50 mL (0.01875 M FeSO₄.7H₂O + 10 g/ L H₂SO₄, pH: 1.24)
Organik: 50 mL(0.15 M/L'lık LiX 984-NC); Yükleme süresi= 20 dakika.

Deney No	Ekstraksiyon Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D299	0.85	54.80	0.10	0.18	0.001
D298	1.36	52.40	2.50	4.55	0.04
D300	1.46	52.40	2.50	4.55	0.05
D301	1.80	53.00	1.90	3.46	0.04
D302	2.24	52.20	2.70	4.92	0.05
D303	2.98	53.00	1.90	3.46	0.04
D321	3.49	46.40	5.80	10.98	0.12
D322	4.19	47.20	5.00	9.58	0.11
D311	4.84	45.55	6.65	12.74	0.15

7. Magnezyumyükleme sonuçları

Tablo 1. DEHPA ile Mg yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 50 mL (0.0466 M MgO + 10 g/ L H₂SO₄, pH: 1.50)
Organik: 50 mL(0.15 M/L'lık DEHPA); Yükleme süresi= 20 dakika.

Deney No	Ekstraksiyon Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D382	1,35	38,75	1,25	3,12	0,03
D387	1,60	38,75	1,25	3,12	0,03
D383	1,98	40,00	0	0	-
D388	2,21	40,00	0	0	-
D384	3,78	28,75	11,25	28,12	0,39
D389	4,51	17,50	22,50	56,25	1,28
D385	5,37	5,40	34,60	86,50	6,40
D390	6,22	0,97	39,03	97,57	40,24
D386	9,96	1,05	38,95	97,37	37,09

Tablo 2. CYANEX - 272 ile Mg yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 50 mL (0.0466 M MgO + 10 g/ L H₂SO₄, pH: 1.50)
Organik: 50 mL(0.15 M/L'lık CYANEX-272); Yükleme süresi= 20 dakika.

Deney No	Ekstraksiyon Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D392	1,40	38,75	1,25	3,12	0,03
D398	1,61	40,00	0	0	-
D393	1,98	40,00	0	0	-
D399	2,60	40,00	0	0	-
D400	4,32	37,50	2,50	6,25	0,06
D394	5,06	3,25	36,75	91,87	11,31

D395	5,75	2,00	38,00	95,00	19,00
D396	6,48	1,20	38,80	97,00	32,33
D397	8,32	0,26	39,74	99,35	152,85

Tablo 3. LIX 984-NC ile Mg yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 50 mL (0.0466 M MgO + 10 g/L H₂SO₄, pH: 1.50)

Organik: 50 mL(0.15 M/L'lık LIX 984-NC); Yükleme süresi= 20 dakika.

Deney No	Ekstraksiyon Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D391	0,63	41,25	0,75	1,78	0,02
D409	1,28	40,00	2,00	4,76	0,05
D410	1,95	41,25	0,75	1,78	0,02
D411	2,53	41,25	0,75	1,78	0,02
D415	2,82	41,25	0,75	1,78	0,02
D414	3,20	40,00	2,00	4,76	0,05
D413	8,82	40,00	2,00	4,76	0,05
D412	9,93	40,00	2,00	4,76	0,05

8.Kalsiyum yükleme sonuçları

Tablo 1. DEHPA ile Ca yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 50 mL, 0.00749 M CaO + 5 g (5.89 M) H₂SO₄, pH: 1.33

Organik: 50 mL, 0.15 M'lık DEHPA, Yükleme süresi = 20 dakika

Deney No	Eks. Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D453	1,43	11,70	0,25	2,09	0,02
D480	2,01	9,30	5,20	35,87	0,56
D456	2,54	4,55	7,40	61,92	1,62
D457	2,95	1,70	10,25	85,77	6,03
D481	3,03	1,40	13,10	90,35	9,35
D454	3,72	0,064	11,88	99,41	185,62
D461	4,21	0,08	11,87	99,41	148,37
D460	4,86	0,08	11,87	99,41	148,37

Tablo 2. CYANEX-272 ile Ca yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 50 mL, 0.00749 M CaO + 5 g (5.89 M) H₂SO₄, pH: 1.33

Organik: 50 mL, 0.15 M'lık CYANEX-272, Yükleme süresi = 20 dakika

Deney No	Eks. Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D463	1,41	12,45	0	0	-
D465	2,30	11,82	0,13	1,09	0,01
D467	2,58	11,84	0,11	1,00	0,009
D471	3,43	11,84	0,11	1,00	0,009
D466	4,35	11,55	0,40	3,34	0,03
D470	5,42	7,75	4,20	35,14	0,54

D464	5,42	3,45	8,50	71,13	2,46
D482	6,15	1,20	13,30	90,35	11,08
D469	7,09	0,65	11,30	94,56	17,38
D468	7,32	0,66	11,29	94,56	17,10

Tablo 3. LIX 984-NC ile Ca yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 50 mL, 0.00749 M CaO + 5 g (5.89 M) H₂SO₄, pH: 1.34

Organik: 25 mL, 0.15 M'lık LIX 984-NC, Yükleme süresi = 20 dakika

Deney No	Eks. Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D472	1,41	9,16	1,29	12,34	0,140
D474	1,95	8,96	1,49	14,25	0,166
D475	2,32	8,92	1,53	14,64	0,171
D476	2,80	8,96	1,49	14,25	0,166
D478	4,04	8,86	1,59	15,21	0,179

9.Kobalt yükleme sonuçları

Tablo 1. DEHPA Co yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 50 mL, 0.00117 M CoSO₄.7H₂O + Saf su, pH: 4.64

Organik: 50 mL, 0.15 M'lık DEHPA, Yükleme süresi = 20 dakika

Deney No	Eks. Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D524	1,28	3,23	0,27	7,71	0,08
D523	1,50	3,30	0,20	5,71	0,06
D525	1,68	3,25	0,25	7,14	0,07
D526	2,04	3,23	0,27	6,30	0,06
D527	2,40	3,26	0,24	6,85	0,07
D522	3,06	2,55	0,95	27,14	0,37
D532	3,48	1,42	2,08	59,42	1,46
D530	3,79	0,55	2,95	84,28	5,36
D531	4,33	0,109	3,39	96,85	31,10
D529	5,01	0,071	3,43	98,00	48,30
D528	5,37	0,046	3,45	98,57	75,00

Tablo 2. CYANEX-272 ile Co yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 25 mL, 0.00117 M CoSO₄.7H₂O + Saf su, pH: 4.64

Organik: 25 mL, 0.15 M'lık CYANEX-272, Yükleme süresi = 20 dakika

Deney No	Eks. Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D534	0,81	1,63	0,12	6,85	0,07
D535	1,36	1,62	0,13	7,42	0,08

D536	1,53	1,62	0,13	7,42	0,08
D537	2,00	1,62	0,13	7,42	0,08
D538	2,37	1,59	0,16	9,14	0,10
D539	2,65	1,57	0,18	10,28	0,11
D533	3,68	1,45	0,30	17,14	0,20
D544	4,15	0,97	0,78	45,00	0,80
D564	4,43	0,39	1,32	77,19	3,38
D540	4,70	0,125	1,62	92,57	12,96
D543	5,45	0,008	1,74	99,42	217,50
D541	5,89	0,009	1,74	99,42	193,33

Tablo 4. LIX 984- NC ile Co yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 25 mL, 0.00117 M $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + Saf su, pH: 4.70

Organik: 25 mL, 0.15 M'lık LIX 984-NC

Deney No	Eks. Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D556	1,04	1,63	0,08	4,67	0,04
D559	2,15	1,59	0,12	7,01	0,07
D558	2,58	1,58	0,13	7,60	0,08
D555	4,00	1,56	0,15	8,77	0,09
D563	4,58	0,77	0,94	54,97	1,22
D561	5,26	0,116	1,59	92,98	13,70
D560	6,22	0,039	1,67	97,66	42,82
D562	7,04	0,04	1,67	98,04	41,75
D557	8,62	0,057	1,65	96,49	28,94

10. İndiyum yükleme sonuçları

Tablo 1. DEHPA ile In yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 25 mL, 0.00069 M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ + 5 g H_2O_2 %35 lik + 5 g 9.6 M HCl, pH: 1.20

Organik: 25 mL, 0.15 M'lık DEHPA, Yükleme süresi = 20 dakika

Deney No	Eks. Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D734	0,65	11,37	4,86	29,94	0,42
D733	0,80	9,99	6,24	38,44	0,62
D709	0,88	2,73	5,41	66,46	1,98
D708	1,01	1,62	6,52	80,09	4,02
D707	1,14	1,32	6,82	83,78	5,16
D700	1,35	1,35	6,79	83,41	5,02
D701	1,38	0,49	7,65	93,98	15,61
D702	1,46	0,12	8,02	98,52	66,83
D703	1,60	0,10	8,04	98,77	80,40
D704	1,70	0,13	8,01	98,40	61,61
D705	1,74	0,10	8,04	98,77	80,40
D706	1,84	0,16	7,98	98,03	49,87

Tablo 2. CYANEX-272 ile In yüklemeSentetik Liç Çözeltisi: 25 mL, 0.00069 M $In_2(SO_4)_3$ + 5 g H_2O_2 %35 lik + 5 g 9.6M HCl, pH: 1.20

Organik: 25 mL, 0.15 M'lık CYANEX 272, Yükleme süresi = 20 dakika

Deney No	Eks. Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D711	0,79	7,98	0,20	2,44	0,02
D712	0,99	7,72	0,46	5,62	0,05
D710	1,05	7,86	0,32	3,91	0,04
D713	1,11	8,44	-	0	-
D714	1,32	8,13	0,05	0,61	0,006
D717	1,70	7,06	1,12	13,69	0,15
D735	1,93	1,26	3,61	74,12	2,86
D715	2,10	2,37	5,81	71,02	2,45
D736	2,56	0,30	4,57	93,83	15,23
D716	7,97	1,91	6,27	76,65	3,28

Tablo 4. LIX 984-NC ile In yüklemeSentetik Liç Çözeltisi: 25 mL, 0.00069 M $In_2(SO_4)_3$ + 5 g H_2O_2 %35 lik + 5 g 9.6M HCl, pH: 1.20

Organik: 25 mL, 0.15 M'lık LIX 984-NC, Yükleme süresi = 20 dakika

Deney No	Eks. Sonu pH	mg/L Çözelti	mg/L Organik	% E	D
D727	0,88	7,87	0,27	3,31	0,03
D726	1,10	7,79	0,35	4,29	0,04
D728	1,17	8,26	-	0	-
D729	1,31	8,46	-	0	-
D730	1,44	8,34	-	0	-
D731	1,66	8,41	-	0	-
D738	2,58	8,63	-	0	-
D739	4,24	7,19	0,92	11,34	0,12
D732	4,65	5,51	2,63	32,30	0,47

EK III. Asit ve Sodyum Hidroksitin Hazırlanışı

1. Asit Hazırlanması

Merck firmasının %98 saflıktaki 2,50 L'lik sülfirik asit deposundan seyreltilerek 600 g/L H₂SO₄ içeren bir depo çözeltisi hazırlandı. Bu depo çözeltisinden deneylerde kullanılmak üzere istenilen derişimere seyreltilerek çözelti kullanıldı. Seyreltme işlemleri aşağıdaki formüller kullanılarak yapıldı. Yaklaşık 18 M olan merck asit deposu saf su ile 6 M'a seyreltilerek bir depo hazırlandı.

$$M = \frac{0,98 * d}{M_a} * 1000$$

$$M_1 * V_1 = M_2 * V_2 ,$$

M = Molarite

d = Yoğunluk

M_a = Molekül ağırlığı

V = Hacim

Örnek: 1 L 6 M H₂SO₄ hazırlanışı:

Asit % 98 saflıkta ve molekül ağırlığı 98,08 g. Yoğunluğu 1,83 g/cm³.

$$M = \frac{0,98 * 1,83}{98,08} * 1000 = 18,25 \text{ M}$$

$$18,25 * V_1 = 6 * 1000$$

$$V_1 = 328,76 \text{ ml}$$

328,76 ml asit deposundan alınan çözelti saf su ile 1 L'ye tamamlandığında 6 M asit çözeltisi hazırlanmıştır.

2. NaOH Hazırlanması

Merck firmasının saf NaOH kimyasalından 2,50 M'lık bir depo çözelti hazırlandı deneylerde ve titrasyon işleminde kullanılmak üzere istenilen derişimlere seyreltilerek kullanıldı. Molaritesi aşğıdaki formülle hesaplandıktan sonra saf suyla 2,50 L'ye tamamlanıp seyreltmeler burdan yapıldı. 1 M NaOH için merckin saf NaOH'ın dan 40 g tartıp 1 L saf suda çözmek gereklidir.

$$M_1 * V_1 = M_2 * V_2 ,$$

Örnek: 1 L 2,50 M NaOH çözeltisi hazırlamak için,

$$5 * V_1 = 2,50 * 1000$$

$V_1 = 500 \text{ ml}$, 5 M'lık NaOH çözeltisinden 500 ml alınıp 1 L'ye saf su ile tamamlanarak 2,50 M'lık NaOH çözeltisi elde edilmiştir.

3. Titrasyon İşleminin Yapılışı

Süzüntüden işleme girmemiş asit miktarı NaOH titrasyonu ile tespit edilmiştir. Asit tüketimini belirlemek amacıyla liç işlemi sonucu liç çözeltisinden 2 ml örnek alınıp behere alınmıştır. Titrasyon işlemi sırasında liç çözeltisinde bulunan katyonların girişimini önlemek amacıyla bir miktar potasyum iyodur behere ilave edilmiştir. Sarı renk alan çözelti beyaz renk oluşana kadar 0,15 M sodyum tiyo sülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi ile titre edilmiştir. Daha sonra çözeltiye metil

oranj indikatör olarak ilave edilmiş ve NaOH çözeltisi ile kırmızı renk sarıya dönüncye kadar titre edilmiştir. İşlem sonunda NaOH miktarı okunup aşağıdaki formülle çözeltideki asit miktarı belirlenmiş ve girdideki asit miktarından çıkarılıp harcanan asit bulunmuştur.

$$\text{Asit miktarı (g)} = \frac{0,15 * \text{Okunan değer} * 49}{2}$$