

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SULU ÇÖZELTİLERDEN KOBALT ve NİKELİN
SOLVENT EKSTRAKSİYON TEKNİĞİ
KULLANILARAK AYRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Volkan EYÜPOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Recep Ali KUMBASAR

Temmuz 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

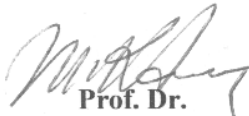
SULU ÇÖZELTİLERDEN KOBALT VE NİKELİN
SOLVENT EKSTRAKSİYON TEKNİĞİ İLE
AYRILMASI

DOKTORA TEZİ

Volkan EYÜPOĞLU

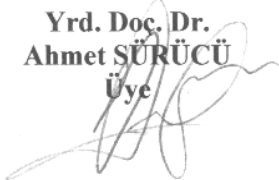
Enstitü Anabilim Dalı : Kimya


Bu tez 20 / 07 /2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Mehmet KANDAZ
Jüri Başkanı


Doç. Dr.
Recep Ali KUMBASAR
Üye


Doç. Dr.
Fethiye GÖDE
Üye


Yrd. Doç. Dr.
Ahmet SÜRÜCÜ
Üye


Yrd. Doç. Dr.
Aysel KÜÇÜK
Üye

TEŞEKKÜR

Doktora çalıŐmalarım sűresince ufuk açıcı fikirleriyle deneysel ve teorik açılardan bana yol gűsteren maddi ve manevi desteęini her zaman arkamda hissettięim kıymetli hocam sayın Doç. Dr. Recep Ali KUMBASAR'a, bűlűm baŐkanımız sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a, tűm űęretim űyesi ve mesai arkadaŐlarım, çalıŐmalarım műddetinde bana anlayıŐ gűsteren kurumuma, hayatım boyunca beni destekleyen, cesaretlendiren ve sabırla bűyűterek bu gűnlere getiren kıymetli anneme, gerek deneysel çalıŐmalarım esnasında gerekse tez yazım aŐamasında bana hep destek olan ve mesleęimin zorluklarını anlayıŐla karŐılamayı bilen eŐim Reyhan EYŪPOęLU'na ve bilgisayarımı bozmama nezaket ve hassasiyetini benden esirgemeyerek, çalıŐma ortamımı Őenlendiren oęlum Muhammet Ali EYŪPOęLU'na teŐekkűr ederim.

Bu tez Sakarya Ūniversitesi Bilimsel AraŐtırma Projeleri Komisyon BaŐkanlıęı tarafından FBD-TEZ 2009-50-02-012 numaralı doktora tez projesi ile desteklenmiŐtir.

Volkan EYŪPOęLU

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xviii
SUMMARY.....	xix

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

GENEL BİLGİLER	6
2.1. Kobalt Elementi.....	6
2.1.1. Kobalt elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	7
2.1.2. Kobaltın önemi.....	10
2.1.3. Kobaltın kullanım alanları.....	11
2.1.4. Kobaltın kimyasal reaksiyonları	12
2.1.4.1. hava ile reaksiyonu.....	12
2.1.4.2. su ile reaksiyonu.....	12
2.1.4.3. halojen ile reaksiyonu	13
2.1.4.4. asitler ile reaksiyonu:	13
2.1.5. Dünyada kobalt rezervleri	14
2.1.6. Üretim teknolojisi.....	17
2.2. Nikel	17

2.2.1. Nikel elementinin temel fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	18
2.2.2. Nikelin önemi.....	21
2.2.3. Kullanım Alanları.....	23
2.2.4. Nikelin kimyasal reaksiyonları	25
2.2.4.1. hava ile reaksiyonu.....	25
2.2.4.2. su ile reaksiyonu.....	25
2.2.4.3. halojenler ile reaksiyonu	25
2.2.4.4. asit ile reaksiyonu.....	25
2.2.4.5. bazı nikel alaşımları	26
2.2.5. Dünyada Nikel Rezervleri.....	27
2.2.6. Türkiye’de nikel üretim ve tüketimi	28
2.2.7. Üretim teknolojisi.....	28

BÖLÜM 3.

SOLVENT EKSTRAKSİYON TEKNİKLERİ	30
3.1. Genel Bilgiler	30
3.1.1. Faz kuralı.....	30
3.1.2. Dağılma kuralı.....	31
3.1.3. Dağılma oranı.....	33
3.1.4. Yüzde ekstraksiyon	34
3.1.5. Ekstraksiyon prosesinin işleyişi	34
3.1.5.1. sulu fazda kompleks oluşumu	35
3.1.5.2. ekstrakte edilebilir kompleksin dağılımı	36
3.2. Solvent Ekstraksiyon Tekniğinde Kullanılan Ekstraktantlar	37
3.2.1 Metal komplekslerinin organik faza ekstraksiyonu	41
3.2.2. Diğer ekstrakte edilebilir kompleksler	42
3.3. Solvent Ekstraksiyon Tekniğinin Uygulama Alanları	43
3.3.1. Analitik uygulama alanları	43
3.3.1.1. ayırma prosesleri	43
3.3.1.2. ön deriştirme.....	44
3.3.1.3. farklı bir çözelti ortamına taşıma	46
3.3.1.4. İnorganik maddelerin ayrılması	47

3.3.2. Metallerde uygulanması	48
3.3.3. Biyolojik ve organik maddelere uygulamaları	49
3.3.4. Çevresel uygulamaları	50

BÖLÜM 4.

MATERYAL VE METOT	53
4.1. Kimyasal Maddeler	53
4.1.1. TOA ile kobalt ekstraksiyonunda kullanılan kimyasal maddeler	53
4.1.2. 8-HQ ile nikel ekstraksiyonunda kullanılan kimyasal maddeler	53
4.2. Solvent Ekstraksiyon Düzenegi	53
4.3. Solvent Ekstraksiyon DeneYlerinde Kullanılacak Çözeltilerin Hazırlanması	54
4.3.1. Tiyosiyanatlı besleme çözeltisinin hazırlanması	54
4.3.2. Amonyaklı besleme çözeltisinin hazırlanması	55
4.3.3. Tiyosiyanatlı ortamda kullanılacak sıyırma çözeltisinin hazırlanması	55
4.3.4. Amonyaklı ortamda kullanılacak sıyırma çözeltisinin hazırlanması ...	55
4.3.5. Çinkur atıklarının liç edilmesi	56
4.3.6. Çinkur atığı liçinin solvent ekstraksiyonda kullanılacak hale getirilmesi	57
4.3.6.1. Çinkur atığı liçinin kobalt ekstraksiyonu için hazırlanması ...	57
4.3.6.2. Çinkur atığı liçinin nikel ekstraksiyonu için hazırlanması	59
4.3.7. Job yöntemi deneyleri için çözeltilerin hazırlanması	60
4.3.7.1. Co(II) ve NH ₄ (SCN) çözeltilerinin hazırlanması	60
4.3.7.2. Co(SCN) ₄ ²⁻ ve TOA çözeltilerinin hazırlanması	60
4.3.7.3. Ni(II) ve NH ₃ çözeltilerinin hazırlanması	60
4.3.7.4. Ni(NH ₃) ₄ ²⁺ ve 8-HQ çözeltilerinin hazırlanması	61
4.4. Organik fazın hazırlanması	61
4.4.1. TOA içeren organik fazın hazırlanması	61
4.4.2. 8-HQ içeren organik fazın hazırlanması	61
4.5 Kullanılan Spektrel Yöntemler	61

4.5.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS)	61
4.5.2. UV-VIS spektrofotometresi	62
4.5.3. Kızıl ötesi spektrofotometresi (ATR-FTIR).....	63
4.5.4. Nükleomanyetik rezonans spektroskopisi (NMR).....	64

BÖLÜM 5.

DENEYSEL BULGULAR	66
5.1. Giriş.....	66
5.2. Tiyosiyanatlı Ortamdan TOA Kullanılarak Co(II) Ekstraksiyonu.....	66
5.2.1.Çözücü cinsinin etkisi	68
5.2.2. Besleme çözeltisi pH'ının etkisi.....	70
5.2.3. Karıştırma hızının etkisi	72
5.2.4. Ekstraksiyon süresinin etkisi.....	74
5.2.5. Sıcaklığın etkisi.....	76
5.2.6. Kompleksleştirici reaktif (NH ₄ SCN) konsantrasyonuna etkisi.....	78
5.2.7. Ekstraksiyon faz oranının etkisi	80
5.2.8. Ekstraktant (TOA) konsantrasyonunun etkisi.....	82
5.2.9. Optimum ekstraksiyon şartları	84
5.2.10. Co(II)/Ni(II) başlangıç konsantrasyonunun optimum şartlara etkisi .	84
5.2.11. Sıyırma çözeltisi NH ₃ ve TEA konsantrasyonunun etkisi.....	89
5.2.12. Sıyırmaya faz oranının etkisi	91
5.2.13. Optimum sıyırma şartları	91
5.2.14. Seçicilik (β)	93
5.2.15. Metodun ÇİNKUR atığı liç çözeltisine uygulanması	94
5.3. Amonyaklı Ortamdan 8-HQ Kullanılarak Ni(II) Ekstraksiyonu.....	96

5.3.1. Çözücü cinsinin etkisi	97
5.3.2. Besleme çözeltisi pH'ının etkisi.....	99
5.3.3. Karıştırma hızının etkisi.....	101
5.3.4. Ekstraksiyon süresinin etkisi.....	103
5.3.5. Sıcaklığın etkisi.....	105
5.3.6. NH ₃ konsantrasyonunun etkisi.....	107
5.3.7. H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisi.....	109
5.3.8. Faz oranının etkisi	111
5.3.9. Ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonunun etkisi	113
5.3.10. Optimum ekstraksiyon şartları	115
5.3.11. Ni(II)/Co(II) başlangıç konsantrasyonunun optimum şartlara etkisi	115
5.3.12. Sıyırma çözeltisi HNO ₃ ve HClO ₄ konsantrasyonunun etkisi	120
5.3.13. Sıyırmaya faz oranının etkisi	122
5.2.14. Optimum sıyırma şartları	122
5.3.15. Seçicilik (β)	124
5.3.16. Metodun ÇİNKUR liç çözeltisine uygulanması	125
5.4. Ekstraksiyon Stokiyometrilere Belirlenmesi	127
5.4.1. Log-Log eğim analiz yöntemi ile reaksiyon stokiyometrisinin belirlenmesi.....	127
5.4.1.1. Tiyosiyanatlı ortamdan Co(II) ekstraksiyon ve sıyırma stokiyometrisi.....	127
5.4.1.2 Amonyaklı ortamdan Ni(II) ekstraksiyon ve sıyırma stokiyometrisi.....	134
5.4.2. Job yöntemi ile reaksiyon stokiyometrisinin belirlenmesi.....	139
5.4.2.1. Tiyosiyanatlı ortama Co(II) ekstraksiyonu için job yöntemi uygulaması.....	139
5.4.2.2 Amonyaklı ortama Ni(II) ekstraksiyonu için job yöntemi uygulaması.....	145
5.5. Spektrofotometrik Yapı Aydınlatma Teknikleri	151
5.5.1. ATR-FTIR ile yapı aydınlatması	151
5.5.1.1. Co(II)-TOA komplekslerine ait ATR-FTIR spektrumları ...	151
5.5.1.2 Ni(II)-8-HQ komplekslerine ait ATR-FTIR spektrumları	151

5.5.2. NMR ile yapı aydınlatması	156
5.5.2.1. Co(II)-TOA komplekslerine ait NMR spektrumları	156
5.5.2.2 Ni(II)-8-HQ komplekslerine ait NMR spektrumları	156
5.6. Ekstraksiyon Basamak Sayısının Belirlenmesi	165
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR	168
6.1. Tiyosiyanatlı Çözelti Ortamından TOA Ekstraktantı Kullanılarak Co(II) Ekstraksiyonu.....	168
6.2. Amonyaklı Çözelti Ortamından 8-HQ Ekstraktantı Kullanılarak Ni(II) Ekstraksiyonu.....	171
BÖLÜM 7.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER	176
7.1. Tartışmalar	176
7.1.1. Tiyosiyanatlı ortamdan TOA ekstraktantı kullanılarak Co(II) ekstraksiyonu	177
7.1.2. Amonyaklı ortamdan 8-HQ ekstraktantı kullanılarak Ni(II) ekstraksiyonu	186
7.2. Öneriler.....	195
KAYNAKLAR	197
ÖZGEÇMİŞ	206

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

V_o	: Organik faz
V_s	: Sulu faz
D	: Dağılım katsayısı
%	: Yüzde
cm	: santimetre
cm ²	: santimetre kare
cm ³	: santimetre küp
dev/dak	: devir /dakika
Eks	: Ekstraksiyon
g	: gram
k	: kilo
kg	: kilogram
L	: Litre
m	: metre
m ²	: metre kare
m ³	: metre küp
mg	: miligram
mL	: mililitre
mm	: milimetre
β_i	: Seçicilik
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi
C	: Herhangi bir andaki konsantrasyon, mg/L
C_F	: Besleme fazı konsantrasyonu
TEA	: Trietanolamin
TOA	: Trioktilamin
8-HQ	: 8-Hidroksikinolin

org : Organik
pH : Çözeltideki hidronyum iyonu molar konsantrasyonunun eksi
logaritması ($-\log [H^+]$)
ppm : Parts per million, mg/L veya $\mu\text{g/mL}$

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1	(a) Kobalt elementi, (b) ve (c) Kobalt Mineralleri.....	7
Şekil 2.2.	Kobalt kristalinin geometrik yapısı ve her enerji seviyesindeki elektronlar	8
Şekil 2.3.	Kobalt elementinin B ₁₂ vitamini içerisindeki konumu	10
Şekil 2.4.	Kobalt elementinin sektörlere göre kullanım yüzdeleri.....	11
Şekil 2.5.	(a) Nikel elementi, (b) ve (c) Nikel Mineralleri.....	18
Şekil 2.6.	Nikel elementinin sektörlere göre kullanım yüzdeleri.....	23
Şekil 3.1.	Solvent ekstraksiyonunun şematik gösterimi.....	30
Şekil 3.2.	Kimyasal potansiyel farkın solvent ekstraksiyon prosesindeki sürüklenme etkisi	37
Şekil 4.1.	Ekstraksiyon düzeneğinin temsili ve gerçek şekli.	54
Şekil 4.2.	Liç prosesi düzeneği	56
Şekil 4.3.	ÇİNKUR liç çözeltisinin solvent ekstraksiyon prosesinde kullanılacak hale getirilme süreçleri şematik gösterim.	58
Şekil 4.4.	ÇİNKUR liç çözeltisinin solvent ekstraksiyon prosesinde kullanılacak hale getirilme süreçleri. (a) başlangıç, (b ve c) pH artarken ki çökelmeler, (d) çöktürmeler sonrası nihai süzme.....	59
Şekil 4.5.	Shimadzu AA-6701GF marka atomik absorpsiyon spektrofotometresi.....	62
Şekil 4.6.	Agilent 8453 UV-VIS marka UV-VIS spektrofotometresi.	63
Şekil 4.7.	Shimadzu Prestige 21ATR- FTIR cihazı.	63
Şekil 4.8.	ATR sisteminin çalışma şeması	64
Şekil 4.9.	Oxford NMR 300 marka NMR cihazı.	65
Şekil 5.1.	Çözücü cinsinin Co(II) ekstraksiyonuna etkisi:.....	69
Şekil 5.2.	pH'nın Co(II) ekstraksiyonuna etkisi.....	71
Şekil 5.3.	Karıştırma hızının Co(II) ekstraksiyonuna etkisi.....	73
Şekil 5.4.	Ekstraksiyon süresinin Co(II) ekstraksiyonuna etkisi.....	75
Şekil 5.5.	Çalışma sıcaklığının Co(II) ekstraksiyonuna etkisi	77

Şekil 5.6.	NH ₄ SCN derişiminin Co(II) ekstraksiyonuna etkisi.....	79
Şekil 5.7.	Faz oranının (V _o /V _s) Co(II) ekstraksiyonuna etkisi.....	81
Şekil 5.8.	Ekstraktant (TOA) konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi..	83
Şekil 5.9.	Optimum şartlarda başlangıç Co(II)/Ni(II) konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi “eşit konsantrasyonlu”.....	86
Şekil 5.10.	Optimum şartlarda başlangıç Co(II)/Ni(II) konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi “Ni(II); sabit, Co(II); değişken konsantrasyonlu”	87
Şekil 5.11.	Optimum şartlarda başlangıç Co(II)/Ni(II) konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi “Co(II); sabit, Ni(II); değişken konsantrasyonlu”	88
Şekil 5.12.	Sıyırma reaktifi (NH ₃ ve TEA) konsantrasyonunun Co(II) sıyırma reaksiyonuna etkisi	90
Şekil 5.13	Sıyırma Faz oranının Co(II) sıyırma reaksiyonuna etkisi.....	92
Şekil 5.14.	Metodun ÇİNKUR atığı liç çözeltilerine uygulanması	95
Şekil 5.15.	Çözücü cinsinin Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi.....	98
Şekil 5.16.	pH'nın Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi	100
Şekil 5.17.	Karıştırma hızının Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi	102
Şekil 5.18.	Ekstraksiyon süresinin Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi	104
Şekil 5.19.	Çalışma sıcaklığının Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi.....	106
Şekil 5.20.	NH ₃ konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi	108
Şekil 5.21.	H ₂ O ₂ konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi	110
Şekil 5.22.	Faz oranının (V _o /V _s) Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi.....	112
Şekil 5.23.	Ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi	114
Şekil 5.24.	Optimum şartlarda başlangıç Ni(II)/Co(III) konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi “eşit konsantrasyonlu”	117
Şekil 5.25.	Optimum şartlarda başlangıç Ni(II)/Co(III) konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi “Ni(II); sabit, Co(III); değişken konsantrasyonlu”	118
Şekil 5.26.	Optimum şartlarda başlangıç Ni(II)/Co(III) konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi “Co(III); sabit, Ni(II); değişken konsantrasyonlu”	120

Şekil 5.27.	Sıyırma reaktifi (HNO ₃ ve HClO ₄) konsantrasyonunun Ni(II) sıyırma reaksiyonuna etkisi	121
Şekil 5.28	Sıyırma Faz oranının Ni(II) sıyırma reaksiyonuna etkisi	123
Şekil 5.29.	Metodun ÇİNKUR atığı liç çözeltilerine uygulanması	126
Şekil 5.30.	logD-log[TOA] değerleri	130
Şekil 5.31.	logD-log[H ⁺] değerleri	131
Şekil 5.32.	logD-log[SCN ⁻] değerleri	132
Şekil 5.33.	logD-log[OH ⁻] değerleri	133
Şekil 5.34.	logD-log[8-HQ] değerleri	136
Şekil 5.35.	logD-log[H ⁺] değerleri	137
Şekil 5.36.	logD-log[HNO ₃] değerleri.....	138
Şekil 5.37.	Co ²⁺ , NH ₄ SCN ve Co(SCN) _n 'ye ait UV-VIS spektrumları.....	141
Şekil 5.38.	210 nm dalga boyunda job yöntemi uygulaması	142
Şekil 5.39.	Co(SCN) ₄ ²⁻ , TOA ve (TOA) ₂ Co(SCN) ₄ 'ye ait UV-VIS spektrumları	143
Şekil 5.40.	612 nm dalga boyunda job yöntemi uygulaması	144
Şekil 5.41.	Ni ²⁺ , NH ₃ ve Ni(NH ₃) _n 'e ait UV-VIS spektrumları.....	147
Şekil 5.42.	215 nm dalga boyunda job yöntemi uygulaması	148
Şekil 5.43.	Ni(NH ₃) ₄ ²⁺ , 8-HQ ve (8-HQ) ₂ Ni'ya ait UV-VIS spektrumları.....	149
Şekil 5.44.	395 nm dalga boyunda job yöntemi uygulaması	150
Şekil 5.45.	TOA'ya ait ATR-FTIR spektrumu	152
Şekil 5.46.	TOA ile Co ²⁺ arasında oluşan kompleks moleküle ait ATR-FTIR spektrumu	153
Şekil 5.47.	8-HQ'ya ait ATR-FTIR spektrumu	154
Şekil 5.48.	8-HQ ile Ni ²⁺ arasında oluşan kompleks moleküle ait ATR-FTIR spektrumu	155
Şekil 5.49.	TOA molekülüne ait ¹ H NMR spektrumu	157
Şekil 5.50.	TOA-Co(SCN) ₄ ²⁻ kompleks molekülüne ait ¹ H NMR spektrumu....	158
Şekil 5.51.	TOA molekülüne ait ¹³ C NMR spektrumu	159
Şekil 5.52.	TOA-Co(SCN) ₄ ²⁻ kompleks molekülüne ait ¹³ C NMR spektrumu...	160
Şekil 5.53.	8-HQ molekülüne ait ¹ H NMR spektrumu	161
Şekil 5.54.	8-HQ-Ni ²⁺ kompleks molekülüne ait ¹ H NMR spektrumu.....	162
Şekil 5.55.	8-HQ molekülüne ait ¹³ C NMR spektrumu	163

Şekil 5.56.	8-HQ-Ni ²⁺ kompleks molekülüne ait ¹³ C NMR spektrumu.....	164
Şekil 5.57.	Tiyosiyanatlı çözelti ortamından Co(II) ekstraksiyonuna ait McCabe– Thiele grafiği.....	166
Şekil 5.58.	Amonyaklı çözelti ortamından Ni(II) ekstraksiyonuna ait McCabe– Thiele grafiği.....	167
Şekil 7.1.	a) Çözücünün iyonları solvatize ederek ayırması, b) Çözücü paylaşımli iyon çifti, c) İyonların temas halinde olduğu iyon çifti	179
Şekil 7.2.	[(R3NH)2Co(SCN)4] organometalik kompleksinin moleküler yapısı.	182
Şekil 7.3.	8-HQ'nun kloroform içerisinde pH'a bağımlı çözünürlük grafiği ...	189
Şekil 7.4.	[Q2Ni]org organometalik kompleksinin moleküler yapısı.....	192

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	2010 yılı itibari ile solvent ekstraksiyon anahtar kelimesi ile yayınlanan makalelerin alt dallara göre sınıflandırılması	1
Tablo 2.1.	Kobalt atomunun temel fiziksel ve kimyasal özellikleri	9
Tablo 2.2.	En önemli kobalt mineralleri	15
Tablo 2.3.	Kobaltın dünya çapındaki potansiyel rezervleri (ton).....	16
Tablo 2.4.	Nikel atomunun temel fiziksel ve kimyasal özellikleri	20
Tablo 2.5.	Nikel ile oluşan alaşımlar	24
Tablo 2.6.	Dünya nikel rezervleri	27
Tablo 3.1.	Literatürde solvent ekstraksiyon ve taşınım proseslerinde kullanılan ekstraktantlar ve hedef maddeleri	38
Tablo 5.1.	Çözücü cinsinin Co(II) ekstraksiyonuna etkisi	68
Tablo 5.2.	pH'nın Co(II) ekstraksiyonuna etkisi	70
Tablo 5.3.	Karıştırma hızının Co(II) ekstraksiyonuna etkisi.....	72
Tablo 5.4.	Ekstraksiyon süresinin Co(II) ekstraksiyonuna etkisi.....	74
Tablo 5.5.	Çalışma sıcaklığının Co(II) ekstraksiyonuna etkisi	76
Tablo 5.6.	NH ₄ SCN derişiminin Co(II) ekstraksiyonuna etkisi.....	78
Tablo 5.7.	Faz oranının (V _o /V _s) Co(II) ekstraksiyonuna etkisi.....	80
Tablo 5.8.	Ekstraktant (TOA) konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi	82
Tablo 5.9.	Optimum şartlarda başlangıç Co(II)/Ni(II) konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi “eşit konsantrasyonlu”	85
Tablo 5.10.	Optimum şartlarda başlangıç Co(II)/Ni(II) konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi “Ni(II); sabit, Co(II); değişken konsantrasyonlu”	85
Tablo 5.11.	Optimum şartlarda başlangıç Co(II)/Ni(II) konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi “Co(II); sabit, Ni(II); değişken konsantrasyonlu”	85
Tablo 5.12.	Sıyırma reaktifi (NH ₃ ve TEA) konsantrasyonunun Co(II) sıyırma	

reaksiyonuna etkisi.....	89
Tablo 5.13. Sıyırma Faz oranının Co(II) sıyırma reaksiyonuna etkisi.....	91
Tablo 5.14. Co(II) ekstrasyonu için optimum şartlarda hesaplanan ayırma faktörleri	93
Tablo 5.15. Metodun ÇİNKUR atığı liç çözeltilerine uygulanması	94
Tablo 5.16. Çözücü cinsinin Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi.....	97
Tablo 5.17. pH'nın Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi	99
Tablo 5.18. Karıştırma hızının Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi	101
Tablo 5.19. Ekstraksiyon süresinin Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi	103
Tablo 5.20. Çalışma sıcaklığının Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi.....	105
Tablo 5.21. NH ₃ konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi	107
Tablo 5.22. H ₂ O ₂ konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi	109
Tablo 5.23. Faz oranının (V _o /V _s) Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi	111
Tablo 5.24. Ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi	113
Tablo 5.25. Optimum şartlarda başlangıç Ni(II)/Co(III) konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi “eşit konsantrasyonlu”	116
Tablo 5.26. Optimum şartlarda başlangıç Ni(II)/Co(III) konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi “Ni(II) sabit, Co(III); değişken konsantrasyonlu”	116
Tablo 5.27. Optimum şartlarda başlangıç Ni(II)/Co(III) konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi “Co(III); sabit, Ni(II); değişken konsantrasyonlu”	116
Tablo 5.28. Sıyırma reaktifi (HNO ₃ ve HClO ₄) konsantrasyonunun Ni(II) sıyırma reaksiyonuna etkisi.....	120
Tablo 5.29. Sıyırma Faz oranının Ni(II) sıyırma reaksiyonuna etkisi	122
Tablo 5.30. Ni(II) ekstrasyonu için optimum şartlarda hesaplanan ayırma faktörleri	124
Tablo 5.31. Metodun ÇİNKUR atığı liç çözeltilerine uygulanması	125
Tablo 5.32. logD-log[TOA] değerleri	128
Tablo 5.33. logD-log[H ⁺] değerleri	128
Tablo 5.34. logD-log[SCN ⁻] değerleri	128
Tablo 5.35. logD-log[OH ⁻] değerleri	129

Tablo 5.36. logD-log[8-HQ] değerleri	134
Tablo 5.37. logD-log[H+] değerleri	135
Tablo 5.38. logD-log[HNO3] değerleri:	135
Tablo 5.39. Job yöntemi için hazırlanan Co^{2+} ve NH_4SCN çözeltileri.	140
Tablo 5.40. Job yöntemi için hazırlanan $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ ile TOA çözeltileri.	140
Tablo 5.41. Job yöntemi için hazırlanan Ni^{2+} ve NH_3 çözeltileri.	145
Tablo 5.42. Job yöntemi için hazırlanan $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4$ ile 8-HQ çözeltileri.	146
Tablo 5.43. Tiyosiyanatlı ortamdan Co(II) ekstraksiyonuna ait McCabe–Thiele grafik verileri	165
Tablo 5.44. Amonyaklı ortamdan Ni(II) ekstraksiyonuna ait McCabe–Thiele grafik verileri.....	165
Tablo 7.1. Solvent ekstraksiyon deneylerinde kullanılan çözücülerin özellikleri	179

ÖZET

Anahtar Kelimeler : Kobalt nikel ayırması, solvent ekstraksiyon, Trioktillamin, 8-hidroksikinolin.

Kobalt ve nikel alaşım ve bileşikleri endüstriyel ve teknolojik açıdan önemli ve yaygın kullanım alanlarına sahiptirler. Kobalt ve nikelin genellikle birlikte bulunması, bu metallerin benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması ve uygulamalarında yüksek saflık gerektirmeleri, kobalt ve nikel ayrılmasıyla ilgili birçok araştırmanın temelini oluşturmaktadır. Değerli metallere duyulan ihtiyacın sürekli artmasından ve yüksek tenörlü cevherlerin gittikçe azalmasından dolayı çok düşük oranda değerli metal veya metaller içeren katı atıkların ve atık çözeltilerin değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu nedenden ötürü, yeni geri kazanım ve zenginleştirme proseslerin geliştirilmesinin önemi her geçen artmaktadır. Genel olarak solvent ekstraksiyon prosesi sulu bir çözeltide bulunan metal iyonlarından arzu edilen metali tercihli olarak ayırmak veya örnekteki konsantrasyonu düşük olan bir metali zenginleştirmek için kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemidir. Bilimsel literatürde sulu çözeltilerden kobalt ile nikelin ayrılması, geriye kazanılması ve zenginleştirilmesi ile ilgili birçok bilimsel çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların birçoğu endüstriyel ölçekli uygulamalarda kullanılmaktadır.

Bu çalışmada solvent ekstraksiyon prosesi ile sulu çözeltilerden kobaltın ve nikelin seçici olarak birbirinden ayrılması incelenmiştir. Ekstraktant olarak trioktilamin (TOA) ve 8-hidroksikinolin (8-HQ) kullanılmış ve ekstraksiyona etki eden temel parametreler (çözücü cinsi, besleme çözeltisi pH'ı, ekstraktant konsantrasyonu, karıştırma hızı, muamele oranı (V_o/V_a), kompleksleştirici konsantrasyonu, ekstraksiyon süresi vb.) denenerek optimum şartlar belirlenmiştir. Optimum şartlar altında değişik Co/Ni konsantrasyonlarında kobalt ve nikelin ekstraksiyonu incelenmiştir. Optimum ekstraksiyon koşulları ÇİNKUR fabrikası atıklarından elde edilen asit liçi çözeltisine uygulamış ve sistemin endüstriyel uygulanabilirliği test edilmiştir. Organik faza ekstrakte edilen kobalt ve nikel metalleri uygun bir sulu çözelti kullanılarak sulu faza alınmış ve zenginleştirilmiştir. Arayüzey reaksiyonlarının sitokyometrisi job ve log-log eğim analiz yöntemleri ile açıklanmıştır. Ekstraksiyon süresince ara yüzeylerde oluşan bileşiklerin yapıları ATR-FTIR ve NMR spektroskopik teknikleri ile aydınlatılmıştır.

SEPARATION of COBALT and NICKEL USING SOLVENT EXTRACTION TECHNIQUE from AQUEOUS SOLUTIONS

SUMMARY

Key Words: Cobalt nickel separations, solvent extraction, trioctylamine, 8-hydroxyquinoline.











The compounds and alloys of cobalt and nickel have widely and important range of applications in a number of industrial and technological fields. Because cobalt and nickel is often found together, these metals have similar physical and chemical properties and making them very hard to be purified, separation of cobalt and nickel have been formed the drawback of many research. Moreover, The supply-demand gap for nickel and other valuable ores have been increasing with limited supply and increasing demand. On this situation, one of the practical solutions to the problem would be recycling of solid and liquid waste containing trace amounts of precious metals, which lately has drawn very much attention. In generally, the solvent extraction techniques are separation and enrichment process to selectively separation of desired metals from aqueous solution containing various metals or to enrich the metals which has trace level in the samples. So many studies have been performed in the scientific literature related in separation, recovery and enrichment of cobalt and nickel. Many of these studies have been used in industrial scale applications.

The selective separation of cobalt and nickel was examined in these studies. Trioctylamine (TOA) and 8-hydroxyquinoline (8-HQ) were used as an extractant and optimum conditions was determined with testing main parameters effected to the extraction efficiency such as the solvent type, the pH of the feed phase, the concentration of extractant, the mixing speed, the phase ratio (V_0/V_a), the concentration of complexing agent and the extraction time etc. Under the optimum conditions, the cobalt and nickel extraction from the Co/Ni solutions in various initial concentrations was examined. The optimum extraction conditions were applied to the acidic leach solutions obtained from solid wastes of ÇİNKUR plant. Thus, industrial application of the extraction systems were tested. Cobalt and nickel ions were transferred to the organic phase and were stripped and enriched using suitable aqueous solutions. The stoichiometry of interfacial reactions was explained using Job and log-log plot analysis methods. During the extraction process, molecular structure of the compounds formed in interface between the aqueous and the organic phases were lightened with NMR and ATR-FTIR spectroscopic techniques.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Solvent veya sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu, bir çözünenin birbiri ile karışmayan biri genellikle su diğeri organik çözücüden müteşekkil iki sıvı arasında dağılımını temeline dayanan bir tekniktir. Çözünen tamamen veya kısmen organik faza transfer edilir. Bu tekniğin örnek hazırlama, saflaştırma, zenginleştirme, ayırma ve analiz amaçlı olarak mikro ve makro ölçekli kullanımları mevcuttur [1-4]. Solvent ekstraksiyonu hızla genişleyen bir alandır. 2010 yılı itibari ile “web of science” veri tabanında yapılan araştırma neticesinde 1979’dan günümüze kadar “solvent extraction” anahtar kelimesi ile 25790 adet bilimsel makaleye ulaşılmaktadır [6]. Literatürde yapılan çalışmaların konu alt başlıklarına göre yayınlanma yüzdeleri Tablo 1.1’de verilmiştir.

Tablo 1.1. 2010 yılı itibari ile solvent ekstraksiyon anahtar kelimesi ile yayınlanan makalelerin alt dallara göre sınıflandırılması [7]

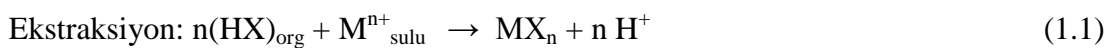
Alt Dal	Yayın Sayısı	% Oran	Grafiksel Gösterim
Analitik Kimya	8090	31.3687 %	
Kimya Mühendisliği	4341	16.8321 %	
Kimya (multidisiplin)	4039	15.6611 %	
Biyokimyasal Araştırma Metotları	2612	10.1280 %	
Gıda Bilim ve Teknolojisi	2353	9.1237 %	
Uygulamalı Kimya	1858	7.2043 %	
İnorganik ve Nükleer Kimya	1533	5.9442 %	
Fiziksel Kimya	1345	5.2152 %	
Çevre Bilimleri	1290	5.0019 %	
Nükleer Bilim ve Teknolojisi	1144	4.4358 %	
	25790	100 %	

Dünyada zengin cevher rezervlerinin azalması, fakir cevher rezervlerinin işlenmesi ve işletilmesinde karşılaşılan zorluklar ve buna benzer biçimde pirometalurjik işlem kademelerinde enerji temelli giderlerin artması, hidrometalurjik metotları ön plana çıkarmakta ve uygulama alanını gün geçtikçe artırmaktadır. Hidrometalurjik açıdan liç çözeltilerine uygulanabilen en başarılı metot ise solvent ekstraksiyon metodudur [3, 4].

Solvent ekstraksiyon metodu, çözünebilen bir kimyasal maddeyi (element veya bileşik) çözelti ortamındaki istenmeyen safsızlıklardan ayırmak amacıyla yapılan temel bir işlemdir. Solvent ekstraksiyonunun sanayideki uygulamaları ilk defa Uranyum ile başlamış ve bugüne kadar önemli bir yere gelmiştir. Çözünebilir bir maddenin birbiri ile denge halindeki sıvılardaki çözünürlüklerinin birbirinden farklı olduğu yüz yıl önce Nernst tarafından ortaya konulmuştur. Solvent ekstraksiyon metoduna kimya mühendisliği açısından bakıldığında ise bir kütle transfer prosesi olduğu görülmektedir. Metalurjik açıdan ise bu metod düşük tenörlü cevherlerin zenginleştirilmesi, geri kazanılması ve metalin seçici bir şekilde hidrometalurjik çözelti içerisindeki diğer metallere ayırılmasında kullanılan bir tekniktir [3, 4].

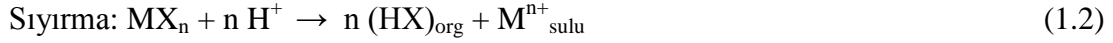
Bu metodun temeli, organik bir çözücü içerisinde çözünmüş, arıtımı veya geri kazanımı yapılacak kimyasal madde veya element ile kompleks yapacak bir maddenin (ekstraktant), sulu fazdaki element veya kimyasal madde ile reaksiyona girmesi ile sulu fazdan organik faza taşınımına dayanır [3, 4].

Metal iyonlarının solvent ekstraksiyonu ile ayrılmasında, sulu faz içinde çözünmeyen organik solventin sulu faz ile karıştırılarak söz konusu metal iyonunun organik faza alınması (ekstraksiyon, extraction) ve faz ayırımının beklenilmesi ile gerçekleştirilir. Bekletme işlemi sırasında organik faz sulu fazdan ayrılacağından organik faza geçen metal iyonları da sulu fazdan ayrılmış olur [3, 4].



Metal iyonlarıyla yüklü organik fazın, çözelti şartları ayarlanarak başka bir sulu çözelti ile muamelesi sonucu organik fazdaki metal iyonunun tekrar sulu faza

alınması (sıyırma, stripping) mümkündür. Bu aşama karıştırma da ve dinlendirme olmak üzere iki kademeli bir işlemdir [3-5].



Metalik kobalt, kobalt bileşikleri ve kobalt alaşımları, endüstriyel, bilimsel ve teknolojik açıdan çok önemlidirler. Aşırı korozyon şartlarında ve yüksek sıcaklıklarda aşınma, oksidasyon ve korozyona karşı mükemmel bir direnç ve magnetik özellikler gösterirler. Bunlar hidrokarbon rafinasyonunda katalizör olarak, kesici aletler ve mıknatıs yapımında, jet motorlarında ve askeri ürünlerde yüksek hız ve yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı özel çelik alaşımlarında kullanılırlar. Kobalt bileşikleri pigment, boya, kurutucu ve seramik flitlerinde kullanılır. Co⁶⁰ izotopunun radyoloji, endüstri ve tıpta uygulama alanı bulunmaktadır. Kobalt esas itibariyle, nikel, bakır, çinko ve kurşunun cevherlerinin ekstraksiyonunda bir yan ürün olarak elde edilir [5, 8, 9].

Nikel, sahip olduğu üstün nitelikler nedeniyle endüstride en çok kullanılan metallere biridir. Gerek metal ve alaşımları, gerekse paslanmaz çelik olarak geniş kullanım alanlarına sahip olan bir metaldir. Ticari olarak saf olan (99.5%) dövülmüş ve dökülmüş haldeki nikelin endüstriyel alanda geniş ve önemli kullanım alanları mevcuttur. Bunun nedeni, nikelin sahip olduğu ileri düzey mekanik ve fiziksel özelliklerinin yanı sıra korozyona karşı gösterdiği yüksek dirençtir. Birçok ticari şekli bulunan nikel; kolaylıkla soğuk veya sıcak olarak işlenebilirlik, kaynaklanabilirlik ve tornadan geçirilebilirlik özelliklerine sahiptir. Ayrıca nikel yüksek sıcaklıklarda mukavemetini ileri düzeyde korur. İşlenmiş nikel, mekanik özelliklerinin birçoğu bakımından yumuşak çeliğe benzer, fakat çeliğin aksine korozyona karşı yüksek bir mukavemet gösterir. Nikelin korozyona karşı dayanıklı bir metal olarak en fazla göze çarpan özelliklerinde biri de alüminyumun aksine alkalilerin etkisine karşı tam bir korozif mukavemete sahip olmasıdır. Nikel, yüksek sıcaklıklarda kırılma hale gelmez. Soğukta ferromanyetik olan nikel 370 °C' de bu özelliğini kaybeder. Tel ve levha haline getirilebilir. Toz halindeki nikel, önemli bir indirgenme katalizörüdür. Örneğin, sıvı yağların katılaştırılmasında bu özelliğinden yararlanır. Nikelin alternatiflerinin kullanılması maliyeti

arttırmaktadır. İkame ürünleri nikel oranla, daha düşük kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olup, performansları da düşüktür. Bu nedenle, nikelin gerçek anlamda alternatifi, günümüz şartlarında söz konusu değildir [5, 10, 11].

Kobalt ve nikelin genellikle birlikte bulunması, bu metallerin benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması ve endüstriyel ve teknolojik uygulamalarında yüksek saflık derecesi gerektirmeleri, kobalt ve nikelin ayrılmasıyla ilgili birçok araştırmanın yapılmasını gerektirmiştir. Kobalt ve nikelin birincil liç çözeltisi ortamları olan sülfatlı ve klorürlü çözelti ortamlarından ayrılması araştırmacılar için özel ilgi görmüştür. Bu gibi asitli liç çözeltilerin ana kaynakları, oksitli ve sülfürlü cevherler, çamur, hurda ve atık katalizörler gibi bazı ham maddelerdir [12, 13]. Bu çözelti ortamlarında yapılan çalışmaların çoğu di-(2-etilhekzil) fosforik asit (D₂EHPA), 2-etilhekzilfosforik asit mono-2-etilhekzil ester (PC-88A) ve bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit (Cyanex 272) gibi fosforik asit türevi ekstraktantlarla gerçekleştirilmiştir. Genelde kobalt ve nikel bilinen fizikokimyasal yollarla; çöktürme ve oksidasyon gibi metotlarla ayırmak hem ekonomik değil, hem de oldukça zordur [14]. Nikel iyonlarını kobalt iyonlarına karşı seçici olarak ekstrakte eden bazı reaktifler geliştirilmiş olmasına rağmen, nikel iyonlarını sulu fazda bırakarak kobaltı ekstrakte etmek daha genel ve pratik bir yoldur. Sulu çözeltilerden kobalt ile nikelin ayrılması ve geriye kazanılması solvent ekstraksiyon metodu ile çok fazla incelenmiş olup, bunların bir kısmı da endüstriyel olarak işletimdedir [15].

Ritcey [12] D₂EHPA kullanarak 1971'lerde ilk endüstriyel Co ile Ni geriye kazanma ve ayırma prosesini açıklamıştır. Co(II)/Ni(II) ekstraksiyonunda, ekstraktant olarak primer ve sekonder aminlere göre tersiyer aminlerin daha etkili olduğu bilinmektedir [16]. Ekstraksiyon işleminde, ekstraktant olarak tersiyer amin türevi olan trioktil amin (TOA, TIOA) kullanılabilir [17]. Saji [17], ekstraktantı çözme ve kararlı faz üzerindeki olumlu etkilerinden dolayı organik çözücü olarak ksilen ve türevlerini önermiştir. Cognis firmasının ürettiği Alamine serisi tersiyer amin türevi ekstraktantlarında kullanımında organik çözücü olarak ksilenin seçildiği yapılan çalışmalarda görülmüştür [18].

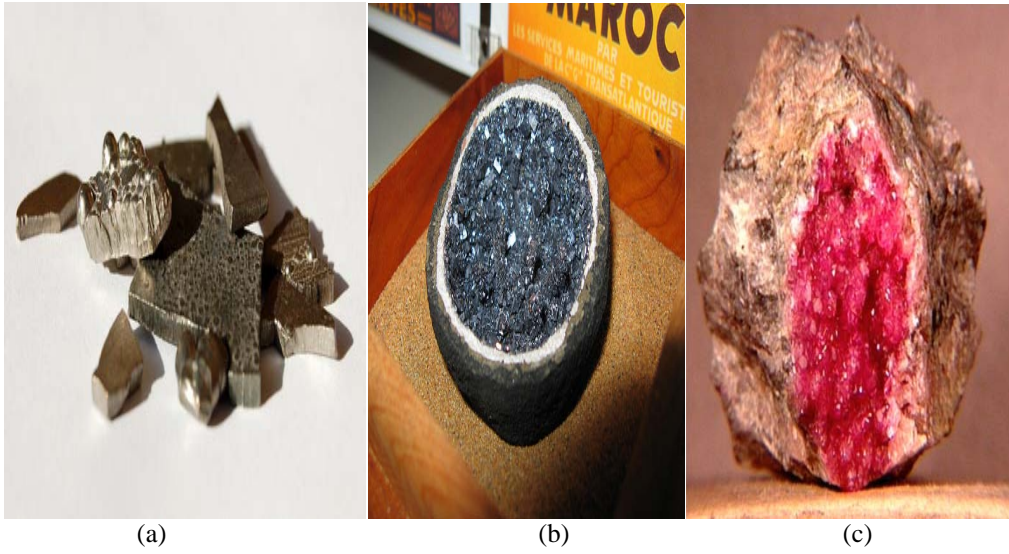
Bu çalışmada solvent ekstraksiyon prosesi ile sulu çözeltilerden kobaltın ve nikelin seçici olarak birbirinden ayrılması incelenmiştir. Çalışma iki ayrı solvent ekstraksiyon sisteminin incelenmesi temeline dayanmaktadır. Ekstraktant olarak trioktilamin (TOA)'nın kullanıldığı, tiosiyanatlı ortamdan Co(II)'nin ekstraksiyonuna etki eden çeşitli parametreler (çözücü cinsi, besleme çözeltisi pH'ı, ekstraktant konsantrasyonu, karıştırma hızı, faz oranı (V_o/V_a), kompleksleştirici ($\text{NH}_4(\text{SCN})$) konsantrasyonu, ekstraksiyon süresi) denenerek optimum şartlar belirlenmiştir. Ekstraktant olarak 8-hidroksikinolin (8-HQ)'nun kullanıldığı, amonyaklı ortamdan Ni(II)'nin ekstraksiyonuna etki eden çeşitli parametreler (çözücü cinsi, besleme çözeltisi pH'ı, ekstraktant konsantrasyonu, karıştırma hızı, faz oranı (V_o/V_a), kompleksleştirici (NH_3) konsantrasyonu, yükseltgeyici (H_2O_2), ekstraksiyon süresi) denenerek optimum şartlar belirlenmiştir. Belirlenen optimum şartlarda değişik Co/Ni başlangıç konsantrasyonlarında kobalt ve nikelin belirlenen çözelti ortamlarında (matriks) ekstraksiyonu incelenmiştir. Optimum ekstraksiyon koşullarında ÇİNKUR fabrikası atıklarından elde edilen asit liçi çözeltisi çözelti sistemlerine ayrı ayrı uygulanarak, sistemin endüstriyel uygulanabilirliği test edilmiştir. Organik faza ekstrakte edilen kobalt ve nikel metalleri uygun sulu çözelti ortamları kullanılarak sulu faza alınmış (sıyrılmış) ve zenginleştirilmiştir. Ekstraksiyon süresince fazlarda ve faz ara yüzeylerinde oluşan kompleks bileşiklerin yapıları ATR-FTIR ve NMR ile aydınlatılmıştır. Ara yüzey reaksiyonlarının sitokyometri job ve eğim analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Sonuçlar Bölüm 5'de verilmiştir.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kobalt Elementi

Kobalt adını, ortaçağ avrupa madencilerinin kurşun ve kalay madenlerinin üretimi esnasında oluşan, ergimeyen ve metalin kullanımını engelleyen katı yapı sebebiyle, Almanca'da şeytan anlamına gelen "Kobold" kelimesinden almıştır. 1694- 1768 yılları arasında İsviçre'nin Stockholm bölgesinde yaşamış olan George Brandt tarafından 1737 yılında yeni bir metal olarak keşfedilmiş, 1780'de Torbern Bergman tarafından element olarak tanımlanmıştır. Britanya müzesindeki Portland vazo, kobalt pigmentinin Yunan camcılar tarafından miladın başlangıcına yakın zamanlarda kullanıldığını kanıtlamaktadır. Ayrıca kobalt içerikli maddeler, Tang (600-900) ve Ming (1350-1650) hanedanlıkları zamanında Çin camlarına mavi renk vermek için ve 15.yy'ın ilk yarısında Venedik camı üretmek için kullanılmıştır.[8, 9]. Bu amaçlarla kullanılan parlak mavi pigment, kobalt oksit içeren cevherlerin potas ve silis ile eritilmesiyle, "smalt" adı verilen toz halinde ufalanmış camsı maddenin üretilmesi sonucu elde edilebilir. Pigmentin yapılış sırrı görünüşe göre Orta Çağ'da kaybolmuştur ve 15. yy sırasında yeniden geliştirilmiştir [19]. Kobalt sert gümüş renginde bir metaldir. Kobaltın doğada bilinen mineralleri Smaltin ($CoAs_2$), kobaltin ($CoAsS$), linnatin (Co_3S_4) dir [22].

Leonardo Da Vinci, yeniden geliştirilmiş mavi pigmenti, "The Madonna of the Rocks" adlı eserini boyarken kullanan ilk ressamdandır. 16. yy'da P.WEIDENHAMMER, Saxony'de bulunan kobalt-bizmut-nikel-arsenat cevherlerinden, "zaffre" adını verdiği mavi pigmenti üretmiştir. Kobalt içerikli maddelerin kullanımında meydana gelen diğer gelişme ise, 18.yy'ın başlarında bizmut ve kobalt içeren solüsyonların gizli mürekkep olarak kullanılması olmuştur. İçeriğindeki kobalttan ötürü, ısıtıldığında yeşil renk alan bu mürekkeplerin kullanılmasıyla görünmeyen yazılar elde edilmiştir [9,22].



Şekil 2.1 (a) Kobalt elementi, (b) ve (c) Kobalt Mineralleri [24, 30]

2.1.1. Kobalt elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

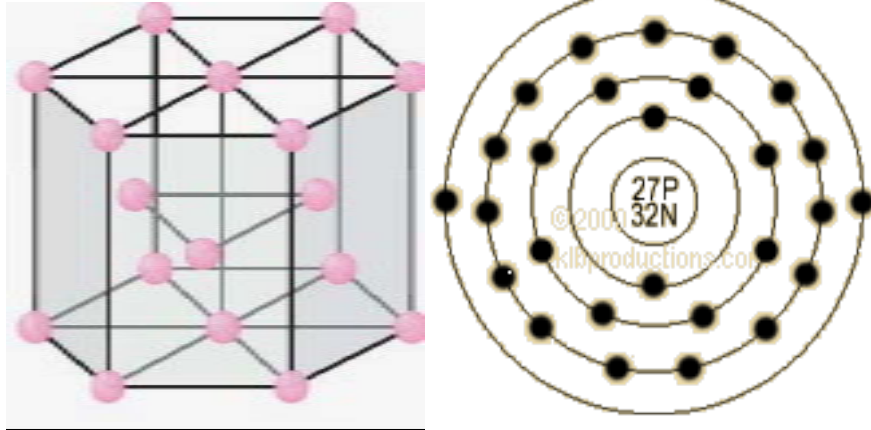
Dokuz tane temel radyoaktif izotopa sahip olan kobaltın, sadece bir izotopu doğada kararlı halde bulunmaktadır (^{59}Co). ^{59}Co yapısında ve 5,26 yıl yarılanma ömrüne sahiptir. ^{57}Co ve ^{60}Co , yarılanma ömrü en uzun olan iki izotopudur (270 gün- 5,3 yıl). Diğer izotoplarının yarılanma ömrü 80 günden daha azdır [23]. Kobalt, Co, elektriksel konfigürasyonu $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ olup, 4. periyod, 9d grubunda yer alan metalik geçiş elementidir. Atom numarası 27, atom ağırlığı 58,93 ve yoğunluğu $8,90 \text{ g/cm}^3$ 'dür [9, 24].

Kobalt sert, parlak gümüş renginde ve kırılgan bir yapıya sahiptir. Davranış bakımından nikel ve demir ile benzerlik gösteren ferromanyetik bir metaldir (Şekil 2.1). Kobaltın fiziksel ve mekanik özellikleri, metal yapısında bulunan çeşitliliklerden dolayı değişikliklerden çabuk etkilenen yapıya sahiptir ve bu durum kübik yapıdan hegzagonal yapı dönüşümüne neden olur. Hegzagonal yapıdaki kobalt, tüm sıcaklıklarda ferromanyetiktir fakat kübik yapıdaki kobalt 1121°C 'de paramanyetik hale dönüşür. Manyetik geçirgenliği demirin yaklaşık olarak $2/3$ katıdır. Saf kobalt, oluşturduğu bileşiklerin alüminyum, karbon veya hidrojenle indirgenmesi sonucu elde edilir ve saf haldeyken bilinen en yüksek Curie sıcaklığına

sahiptir (1121°C). Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda manyetik özelliğe gereksinim duyulan malzemelerin yapısında kullanılır [9,24].

Kobalt demire göre daha düşük reaktivite gösterir. Isıtılmadığı müddetçe atmosferik özelliklere sahiptir. Isıtıldığında ise öncelikle Co_3O_4 'e oksitlenir ve 900°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda su buharıyla meydana gelen reaksiyon sonucu CoO oluşur. Hidrojen ve nitrojen ile doğrudan bileşik oluşturmaz fakat karbon, fosfor ve sülfürle ısıtıldığında doğrudan bileşik oluşturur. Sülfür ile olan reaksiyon, metal ve Co_3O_4 ' e bağlı olarak oluşan ötektik nokta (877°C) oluşumundan etkilenmektedir. Sülfür ve kobalt arasındaki reaksiyon bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda hızlıdır, bu sıcaklığın altındaki değerlerde ise koruyucu sülfür tabakası oluşmaktadır. Kobalt metali seyreltik sülfürik asit içerisinde yavaşça çözünerek CoO çözeltisini oluşturur, aynı anda açığa hidrojen gazı çıkar [24].

Kobalt, çoğunlukla birleşiklerinde +2 ya da +3 değerlidir; ama +4, +1, 0 ve -1 değerlikli olduğu bileşikleri de vardır. Kobaltın kristal yapısı aşağıda sembolize edildiği gibi hegzagonal bir yapıya sahiptir [15].



Şekil 2.2. Kobalt kristalinin geometrik yapısı ve her enerji seviyesindeki elektronlar [24].

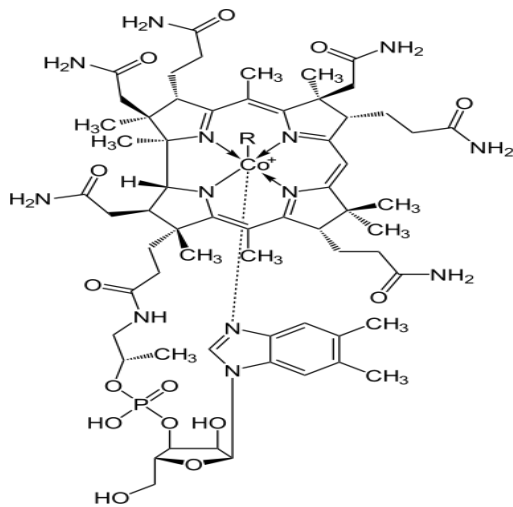
Tablo 2.1. Kobalt atomunun temel fiziksel ve kimyasal özellikleri [9, 24].

Özellik	Değer
Sembol	Co
Atom Numarası	27
Elektron dizilişi	[Ar] 4s ² 3d ⁷
Atom ağırlığı	58.93 x 10 ⁻³ g/mol
Atom yarıçapı	135 pm
Atom yarıçapı (hes.)	152 pm
Kovalent yarıçapı	126 pm
Atomlaşma Entalpisi	426 kJ.mol ⁻¹
Elektronegatifliği	1,88 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	1. 760,4 kJ/mol
	2. 1648 kJ/mol
	3. 3232 kJ/mol
	4. 4950 kJ/mol
Yükseltgenme basamakları	2+, 3+
İzotopları: Co ⁵⁵	Yarı ömür 1 8 .2 saat
Co ⁵⁶	Yarı ömür 80 gün
Co ⁵⁷	Yarı ömür 270 gün
Co ⁵⁸	Yarı ömür 72 gün
Co ⁵⁹	Yarı ömür 5.26 yıl
Co ⁶⁰	Yarı ömür 5.30 yıl
Renk-yansıtılan ışık	Gümüşümsü beyaz
Kristal yapısı	
(s) Co, <400°C	Cph, a = 0.250, c = 0.407 x 10 ⁻¹⁰ m
(a) Co, >400°C	FCC, a = 0.356 x 10 ⁻¹⁰ m
Atomlar arası en küçük uzaklık	2.51 x 10 ⁻¹⁰ m
Yoğunluk	8.9 x 10 ⁻³ kg/m ³
Erime noktası	1480°C
Kaynama noktası	2900°C
Curie sıcaklığı	1121°C
Termal genleşme katsayısı (20-100°C)	12.08 x 10 ⁻⁶
Termal iletkenlik	0.165 cal/cm.S.°C.
Elektirik direnci, 20°C	9.7 X 10 ⁻³ ohm cm
Standart elektrot potansiteli, Co ²⁺	-0.277v
Co ³⁺	1.8v
Sertlik (Moh's scale)	5.5
Elastiklik derecesi:	
Basınç altında	1.74 x 10 ⁵ MPa
Basınç altında	6.48 x 10 ⁴ MPa
Kaynaşma ısısı	58.38 cal/g

2.1.2. Kobaltın önemi

Kobalt doğada yaygın bulunmakla birlikte yer kabuğunun yalnızca %0,001'ini oluşturmaktadır. Yer ve gök taşı kökenli nikelli demirde, Güneşin ve yıldızların atmosferlerinde, doğal sulara, okyanus tabanlarında, toprakta, bitkilerde ve hayvanlarda az miktarda kobalta rastlanır [22].

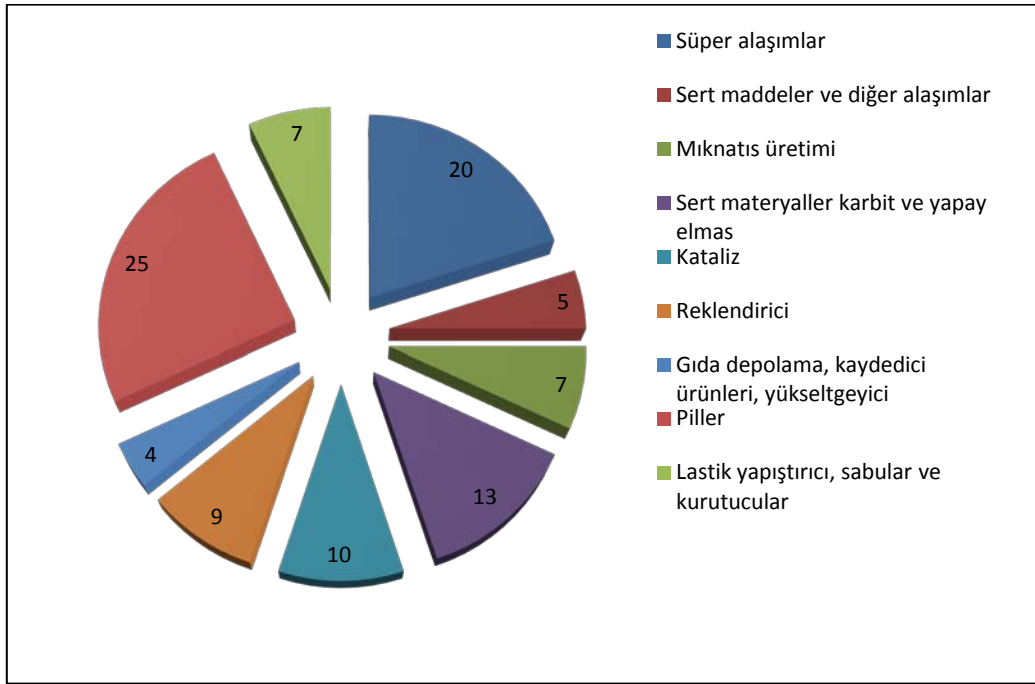
Kobalt Orta Asya ve eski Sovyetler Birliğindeki bakırlı kobalt cevherlerinde sülfürler (karolit, sijenit ve lineyit mineralleri) ve yükseltgenmiş heterojenit (hidratlı kobalt oksit), asbolit (manganez oksit ve kobalt oksit karışımı) ve karbonatlı sferokobaltit mineralleri halinde bulunur. Fas ve pek çok ülkelerde çıkarılan smaltit, saflorit ve skuterudit gibi kobalt arsenürlerde ve sülfarsenürlerde kobaltit ve arsenat eritrit gibi minerallerde eser halde yer alır. Çoğu demir, nikel, bakır, gümüş, mangan, çinko ve arsenik cevherlerinde eser miktarda bulunan kobalt bu cevherlerden bir yan ürün olarak elde edilir [9, 24]. Kobalt, sığır ve koyun gibi geniş getiren hayvanların beslenmesinde ve insandaki alyuvarların olgunlaşmasında gerekli olan B₁₂ vitamininde yer alır. B₁₂ vitamini eksikliğinde “Pernicious anemia” diye adlandırılan öldürücü kansızlık ortaya çıkmaktadır. Kobalt tuzlarının aşırısına maruz kalmak da insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere yol açar. LD₅₀ (50% lethal dose öldürücü doz,) olarak bilinen miktar da 150-500 mg/kg kadardır. Yani 100 kg’lık bir kişi 20 g kobalt tuzu aldımı ölümle sonuçlanabilir [24].



Şekil 2.3. Kobalt elementinin B₁₂ vitamini içerisindeki konumu [24].

2.1.3. Kobaltın kullanım alanları

Kobalt özellikle elektrolizle metallerin kaplamasında kullanılır. Kobalt kaplama sert ve parlak olduğu için nikelajdan iyidir fakat nikelajdan pahalı olduğu için tercih edilmemektedir. Hava çelikleri içinde %5 ile %12 arasında kobalt bulunur. Kobalt çeliklere %40 kadar ilave edildiğinde mıknatıslanma özelliğini artırır. Bu nedenle mıknatıs üretiminde önemli bir alaşım elemanıdır [25].



Şekil 2.4. Kobalt elementinin sektörlere göre kullanım yüzdeleri [25].

Genel olarak kobalt, lastik, cam ve metal birleştirilmesi gereken yerlerde, yüksek sıcaklık, oksitlenme ve korozyon dayanımı gereken yerlerde, gaz tribünleri motorlarında, türbin paletlerinde, vida, cıvata ve benzeri metal aksam üretim tesislerinde kullanılır. İçerisinde %25-65 arasında kobalt bulunan alaşımlar korozyon etkilerine, aşınmaya oksitlenmeye karşı direnç gösterirler. Bu bakımdan dişçilik ve cerrahide kullanılan metal teçizatlar (bıçak, pens, neşterler) ile aydınlatma reflektörlerinde kobaltlı çelikler kullanılır. Bu çelikler genelde kobalt yanında krom, nikel, volfram ve molibden de içerirler [25].

Tenard mavisi olarak da bilinen kobalt mavisi en önemli boyar maddelerdendir. Gerçekte Kobalt alüminat olup zehirsizdir. Asit ve alkalilere karşı da dayanıklıdır.

Kobalt mavisi su veya yağa ilave edilerek kozmetikte kullanılabilir [9].Kobaltın kullanım alanları [20, 25];

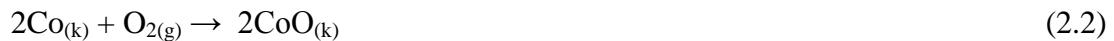
- Alnico adı verilen alüminyum, nikel ve kobalt alaşımı manyetik direnç ve dayanıklılığı arttırdığı için bir çok üretimde
- Mıknatıs çeliği ve paslanmaz çelik üretiminde
- Alaşimleri türbinli uçak yapımında
- Petrol ve kimya endüstrisinde katalizör olarak
- Oksitlenmeye karşı dirençli olduğu ve sert olduğu için galvanik kaplamacılıkta (elektrikle maden kaplama)
- Yüksek hızlı tekerleklerde
- Tuzları, emaye, porselen, cam boyamak amacı ile
- Bileşikleri boyacılıkta pigment olarak
- ⁶⁰Co izotopu güneş ışık kaynağı olarak kullanılmaktadır.

2.1.4. Kobaltın kimyasal reaksiyonları

Kobalt, seyreltik hidroklorik asit ve sülfürik asitte yavaş, seyreltik nitrik asitte ise daha çabuk çözünür. Demir ve nikelde olduğu gibi derişik nitrik asitte tepkime vermez [24-27].

2.1.4.1. hava ile reaksiyonu

Kobalt hava ile reaksiyona girecek reaktifliğe sahip değildir. Fakat ısıtıldığında oksidi Co₃O₄ oluşur. Eğer sıcaklık kırmızı sıcaklık denilen 900°C' ye kadar ısıtılırsa reaksiyon gerçekleşir. Kobalt (II) oksit (CoO) oluşur. Havadaki azot ile direk olarak reaksiyona girmez [24-27].



2.1.4.2. su ile reaksiyonu

Kobalt metali suya karşı çok reaktif bir element değildir [24-27].

2.1.4.3. halojen ile reaksiyonu

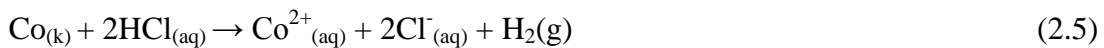
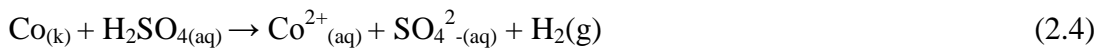
Kobaltın en önemli halojenür bileşiği kobalt (II) klorürdür. Susuz kobalt (II) klorür, kobalt metalinin klor gazı ile ısıtılmasıyla elde edilir. Sulu kobalt (II) klorür ise kobalt (II) oksit veya hidroksitin hidroklorik asitte çözülmesiyle çözeltinin suyunun buharlaştırılmasıyla $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ halinde ayrılır. Kobalt (II) klorür, içerdiği kristal suyunun sayısına göre değişik renklerde. $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mavi, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mor, $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ açık pembe, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ise pembe renktedir. Bu özelliği nedeni ile kobalt (II) klorür görünmez mürekkep olarak kullanılır. Pembe renkte olan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ün seyreltik çözeltisi hazırlanıp bununla bir kağıda yazılırsa pembe renk hemen hemen hiç görünmez. Eğer bu kağıt bir alev üzerinde ısıtılırsa; mürekkep olarak kullanılan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun 5 mol kristal suyunu kaybetmesi sonucu kalan $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nun mavi renkli olur ve görülebilir bir renk alır [24-27].

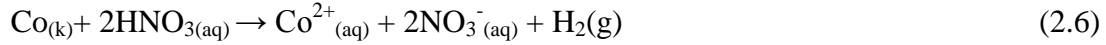
Kobaltın bilinen halojen bileşiklerinin renkleri [24-27].



2.1.4.4. asitler ile reaksiyonu:

Kobalt metali seyreltik sülfürik, nitrik ve hidroklorik asit içerisinde yavaşça çözünerek Co(II) çözeltisini oluşturur. Aynı anda açığa hidrojen gazı çıkar. Co(II) iyonu suda serbest olarak bulunmaz. Çözeltide pembe renkli $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kompleksi halinde bulunur [24-27].





2.1.5. Dünyada kobalt rezervleri

Kobalt, yeryüzünde bulunan elementler arasında 33. sırada yer almaktadır. Doğada yaygın halde bulunmakla birlikte yer kabuğunun sadece % 0,001'ini oluşturmaktadır. Kayalarda, toprakda, bitkilerde, hayvanlarda ve okyanus diplerindeki mangan yumrularında az miktarlarda rastlanır. Yeryüzünde bulunan kobalt içeriği, yaklaşık 20 mg/kg iken deniz suyundaki kobalt konsantrasyonu $0,1-1.010^{-9}$ olarak belirlenmiştir [8,9].

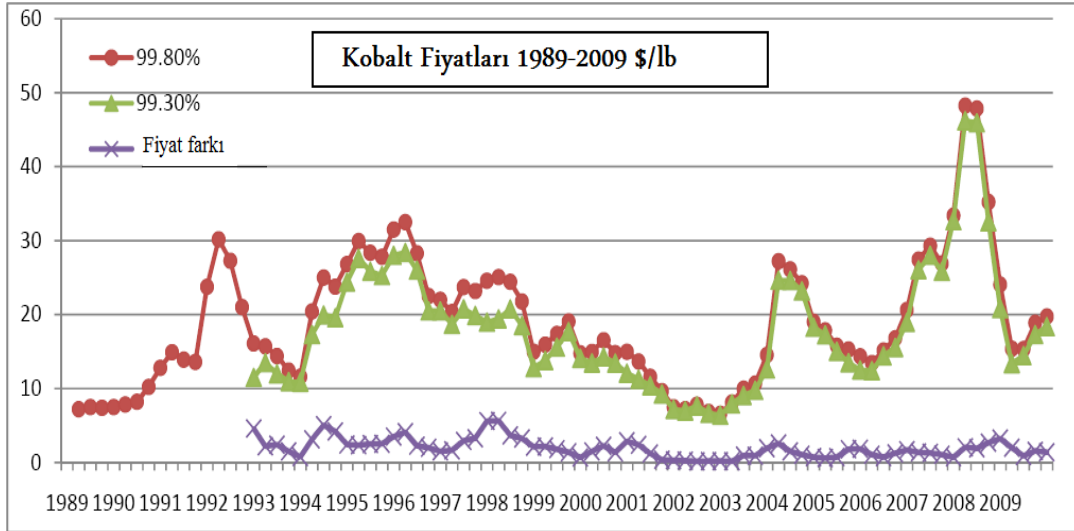
En büyük kobalt konsantrasyonları mafik ve ultramafik volkanik kayalarda bulunmaktadır. Tortul kayaçlar; kumtaşı, karbonatlı kayalar, killi veya şistler olmak üzere sırasıyla ortalama 4 mg/kg, 6 mg/kg ve 40 mg/kg kobalt içermektedirler. Metamorfik kayaçların oluşumu, kobalt konsantrasyonuna dayanmaktadır. Bu yüzden metamorfik kayaçlarda bulunan kobalt seviyesi esas olarak volkanik veya tortul kayaç kaynağındaki elementin miktarına dayanmaktadır. Oksitlenme koşulları altında kobalt, mangan oksitlerle birlikte konsantrasyon oluşturmaya yüksek eğilim gösterir[8,9].

Kobalt yaklaşık olarak 70 mineralin ana bileşeni, 100'den fazla mineralin de iz bileşenidir ve bunlar özellikle demir, nikel ve manganez içermektedirler. Çizelge 2.2'de kobaltın en önemli mineralleri verilmiştir. Sülfürlü minerallerden; bakır içeren karolit ve kalerit mineralleri Kongo Cumhuriyeti'nde; lineyit minerali Kongo Cumhuriyeti, Zambia ve Amerika'da; arsenit cevherlerinden; kobaltdaki gümüş-bakır cevherlerinde bulunan smeltin Ontario ve Morocco'da, temel kobalt minerali olan skutteridit ise Kanada ve Morocco'da bulunmaktadır. Sülfürsü olmayan kobaltit; Kongo Cumhuriyeti'nde, Kanada ve Amerika' da bulunmaktadır. Oksitli minerallerden sulu metal oksit olan heterojenit; çeşitli miktarlarda kobalt ve bakır içeren Kongo Cumhuriyeti'ndeki kobalt yataklarında bulunmaktadır. Sulu manganez-kobalt mineralinden oluşan asbolen; en fazla kobalt cevherinin bulunduğu New Caledonia'dadır [25].

Tablo 2.2. En önemli kobalt mineralleri [9]

Mineral	Kimyasal Formül	% Co içeriği
Kobaltit	(Co,Fe)AsS	26-32,4
Eritrit	(CoNi) ₃ (AsO ₄) ₂ .8H ₂ O	18,7-26,3
Glokodot	(Co,Fe)AsS	12-31,6
Sketturudit	(Co,Fe) As ₃	10,9-20,9
Katterit	CoS ₂	47,8
Linyenit	Co ₃ S ₄	58
Siyenit	(Co,Ni) ₃ S ₄	20,4-26
Karolit	(Co ₂ Cu)S ₄	35,2-36
Saflorit	(Co,Fe)As ₂	13-18,6
Smeltit	(Ca,Ni)As ₂	21
Heterojenit	(CoO)OH	64,1

Dünya kobalt rezervleri sadece birkaç ülkede bulunmaktadır. Demokratik Kongo Cumhuriyeti ve Zambia' da bulunan rezervlerin toplamı, bilinen rezerv miktarının yarısından fazlasını oluşturmaktadır. Kongo Cumhuriyeti, dünya kobalt rezervinin % 49'una sahip olmasıyla, işletilebilir tek büyük rezerve sahiptir. İkinci en büyük rezerv ise, dünya rezervinin % 20 sine sahip olmasıyla Avustralya'dır. Kongo Cumhuriyeti dünya rezervinin % 49' una sahip iken dünya kobalt üretiminin sadece % 30'unu karşılamaktadır, oysa Zambia çok daha düşük rezerve sahip olmasına rağmen % 17'sini karşılamaktadır [25]. 1989-2009 yılları arasında saf % 99.80 ve % 99.20 kobalt metalinin fiyatlarını gösteren grafik Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.5. Kobalt metalinin 1989-2009 yılları arasındaki fiyatları [25].

Dünyada $4-5 \times 10^6$ ton kobalt rezervi olup ayrıca $3-4 \times 10^6$ potansiyel rezerv vardır, fakat bu rezervlerin hepsi aynı derecede ekonomik değere sahip değildir. Tablo 2.3'de birçok sayıda ülkenin potansiyel kobalt rezervleri sırasıyla ton cinsinden verilmiştir [25].

Tablo 2.3. Kobaltın dünya çapındaki potansiyel rezervleri (ton), [9].

Ülke	Potansiyel Rezerv (ton)
Avustralya	295 000
Kanada	250 000
Kolombiya	22 500
Küba	1 048 500
Dominik Cumhuriyeti	89 000
Finlandiya	22 500
Guatemala	45 500
New Caledonia	385 000
Filipinler	159 000
Porto Riko	68 000
Sovyetler Birliği	181 500
Amerika	> 764 000
Venezuela	60 000
Kongo Cumhuriyeti	1 920 000
Zambiya	370 000

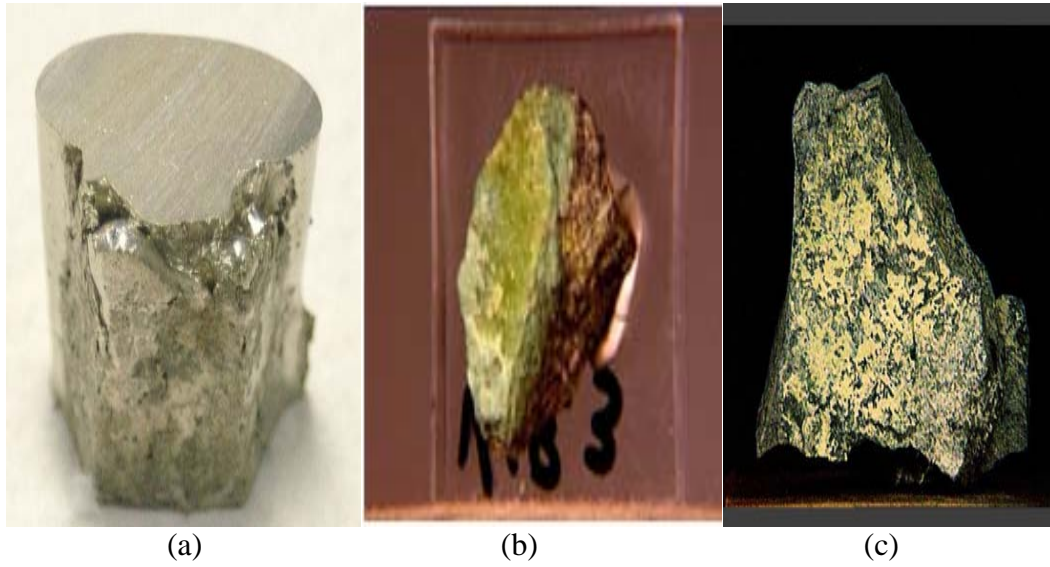
2.1.6. Üretim teknolojisi

Sherrit Gordon Ltd. tarafından yaklaşık olarak % 13 Ni ve % 0,3 Co içeren ince öğütülmüş sülfürlü mineraller konsantresine uygulanan süreç özetle şöyledir: Konsantre oksijen varlığında amonyak çözeltisine alınan nikel çözeltide nikel-amonyak karmaşık iyonları (bunlara aminler denmektedir) ile kükürt oksiasitleri oluşur. Amonyakın fazlasının damıtılmasından sonra gerçekleştirilen daha ileri oksitleme ve hidroliz, kükürt içeren türlerin tümünün sülfat anyonuna dönüşmesini sağlar ve katışık metaller bundan sonra giderilir. Serbest amonyağın nikel + kobalt oranı 2'ye 1 olarak ayarlanır ve nikel, indirgenme aracı olarak hidrojen gazının kullanılmasıyla toz halinde çöktürülür. Çözeltide arta kalan nikel ve kobalt, hidrojen sülfür kullanılarak çöktürülürken çözeltide bulunan amonyum sülfat ise satılmak üzere geri kazanılır. Nikel ve kobalt sülfürler, sülfürik asitte çözülür ve üç değerlikli kobaltın amonyak karmaşıkları oluşturması ile bu iki metal birbirinden ayrılır. Kobalt iki değerlikli duruma indirgenir ve hidrojen gazı ile metal halinde çöktürülür [8,9].

2.2. Nikel

Nikel ilk olarak Axel Cronstedt (1751) adlı bir İsveçli minerolojist tarafından, gersdorfit (NiAsS) cevheri araştırılırken bulunmuştur. Nikelin başlı başına bir element olduğu 1775'de Torbern Bergman ve arkadaşları tarafından kanıtlanmış ancak 1804'e kadar herhangi bir üretimi yapılmamıştır. İlk saf metal üretimi Jeremias Richter (1804) tarafından yapılmıştır. İlk bulunuşundan sonra uzun bir süre boyunca nikel içeren alaşımlar üretilmiştir. 1830'larda "Alman Gümüşü" olarak bilinen bakır-nikel-çinko alaşımları İngiltere ve Almanya'da büyük miktarlarda üretilmiştir. 1870'de çelik alaşımlandırma elementi olarak önem kazanan nikel daha sonra elektrolitik olarak kaplama teknolojisinin geliştirilmesiyle geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Toprakta eser element olarak bulunan nikel, demir ve alüminyum silikatlarla birlikte yer almaktadır. Çoğunlukla sülfat ve oksitler halinde bulunan ve yeryüzünde bulunma sıklığı 24. sırada olan nikelin ortalama konsantrasyonu % 0,008'dir. Toplam rezerv 130×10^6 ton olarak tahmin edilmektedir [10, 21, 22].

Yer kabuğunun belli başlı elementlerinden olan nikel doğada çoğunlukla demirle birlikte olmak üzere sülfürler, arsenürler ve silikatlar şeklinde bulunur. Önemli nikel mineralleri arasında nikelin (NiAs), kloantit (NiAs₂), pentlandit (Fe, Ni)S, millerit (NiS), annabergit Ni₃ (AsO₄)₂ 8H₂O, garnierit (Ni, Mg)₃ Si₂O₅(OH)₄ sayılabilir. İşletilebilir limit tenörler lateritik yataklar için %1 Ni, sülfit yataklar için %0,2-0,3 Ni dir. Co/Ni oranlarının 1/30 olması durumunda aynı yataktan kobalt üretimi de yapılabilmektedir.



Şekil 2.5. (a) Nikel elementi, (b) ve (c) Nikel Mineralleri [30, 31]

2.2.1. Nikel elementinin temel fiziksel ve kimyasal özellikleri

Nikel (Ni), elektriksel konfigürasyonu [Ar] 3d⁸.4s² olan, 4.periyod, 10d grubunda yer alan geçiş metali elementidir. Atom numarası 28, atom ağırlığı 58,69 g/mol ve yoğunluğu 8,90 g/cm³'dür. Nikel, yerkabuğunda doğal olarak bulunan 24. elementtir. Nikel, sert, gümüşümsü, ağır bir metaldir. Nikel 6 tane temel radyoaktif izotopa sahip olup bunlardan sadece bir tanesi doğada kararlı halde bulunmaktadır (⁵⁹Ni). ⁵⁹Ni yapısında ve 10⁵ gün yarılanma ömrüne sahiptir [32].

Genelde pentlandit içinde demir ve kükürt ile, milerit içinde kükürt ile, nikelinin içinde arsenik ile birlikte bulunur. Nikelin havaya karşı gösterdiği oksitlenme direnci; bozuk para üretiminde, kimyasal araç ve gereçlerin üretiminde ve Alman

gümüþü ve paslanmaz çelik gibi birçok alaþımın üretiminde kullanılır. Nikelin oksitlenmiþ hali genelde +2 değerliklidir ancak 0, +1, +3, +4 değerlikleri de gözlemlenmiþtir. Bununla birlikte +6 değerlikli nikelin varlığı da mümkün olabilir [31].

Nikelin, klor, kükürt ve oksijenle yapmış olduğu bileþiklerin çoğu, suda kolaylıkla çözünür ve karakteristik olarak yeþil renktedir. Nikel, sulu ortamda Ni^{2+} halinde bulunmaktadır. Nikel ve oluþturduęu bileþikler, karakteristik koku ve tada sahip değildir [33, 34].

Sert ve ferromanyetik bir metal olan nikel nitrik asitte çözünebilirken seyreltik hidroklorik ve sülfürik asitte az oranda çözünebilmekte, sıcak-soğuk su veya amonyakta ise hiç çözünürlük göstermemektedir. Dünyada nikelin % 80'i, korozyon ve ısı direncinin yüksek olmasından dolayı, sertlik, ısı ve koroziif dayanımının artırılması için çeþitli alaþımların üretiminde ve çeþitli materyallerin kaplanmasında kullanılmaktadır [9, 31].

Tablo 2.4. Nikel atomunun temel fiziksel ve kimyasal özellikleri [9, 31]

Özellik	Değer
Sembol	Ni
Atom Numarası	28
Elektron dizilimi	[Ar] 4s ² 3d ⁸
Atom ağırlığı	58.69 g/mol
Atom yarıçapı	135 pm
Atom yarıçapı (hes.)	149 pm
Kovalent yarıçapı	115 pm
Atomlaşma Entalpisi	431 kJ.mol ⁻¹
Elektronegatifliği	1,91 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	1. 737,1 kJ/mol
	2. 1753 kJ/mol
	3. 3395 kJ/mol
	4. 5300 kJ/mol
Yükseltgenme basamakları	2+
Ionisation potential, Ni²⁺	25.8 ev
Ni⁺	7.61 ev
İzotoplar: Ni⁵⁶	Yarı ömür 6 gün
Ni⁵⁷	Yarı ömür 36 gün
Ni⁵⁹	Yarı ömür 10 ⁵ gün
Ni⁶³	Yarı ömür 85 gün
Ni⁶⁵	Yarı ömür 2.6 saat
Ni⁶⁶	Yarı ömür 56 saat
Renk-yansıtılan ışık	Gümüşümsü beyaz
Kristal yapısı	
(a) Ni	Cph, a = 2.49, c = 2.49 x 10 ⁻¹⁰ m
(P) Ni	FCC, a = 2.49 x 10 ⁻¹⁰ m
Atomlar arası en küçük uzaklık	1.25 x 10 ⁻¹⁰ m
Yoğunluk	8.9 x 10 ⁻³ kg/m ³
Erime noktası	1455°C
Kaynama noktası	2730°C
Curie sıcaklığı	1121°C
Termal genleşme katsayısı (20-100°C)	13.3 x 10 ⁻⁶
Termal iletkenlik	0.14 cal/cm.S.°C.
Elektirik direnci, 20°C	6.9 X 10 ⁻³ ohm cm
Standart elektrot potansiteli, Ni²⁺	-0.3 v
Sertlik (Moh's skalası)	3.5
Elastiklik derecesi:	
Basınç altında	2.039 x 10 ⁵ MPa
Basınç altında	7.73 x 10 ⁴ MPa
Kaynaşma ısısı	73.8 cal/g

2.2.2. Nikelin önemi

Nikelin ana kullanım alanı paslanmaz çelik, bakır-nikel alaşımları ve diğer korozyona dayanıklı alaşım üretimleridir. Saf nikel kimyasal katalizör olarak elektrolitik kaplamada ve alkali pillerde, pigmentler, madeni para, kaynak ürünleri, mıknatıslar, elektrotlarda, elektrik fişlerinde, makine parçaları ve tıbbi protezlerde kullanılmaktadır [22,29].

Nikelin bilinen biyolojik fonksiyonu olmamakla birlikte orta seviyede zehirleyici özelliği vardır. Doğal yayılımı yanında insan aktivitelerine bağlı olarak doğada bulunmaktadır. Nikelin organik formu, inorganik formundan daha zehirleyicidir. Deriyi tahriş etmesinin yanında kalp-damar sistemine çok zararlı ve kanserojen bir metaldir. Zararlı etkilerine rağmen nikel ve tuzlarıyla zehirlenme nadir rastlanan vakalardandır [28].

Nikel yakıtların yanması, madencilik ve rafinasyon işlemleri ve kentsel atıkların küllleştirilmesi ile atmosfere yayılmaktadır. Bunun yanı sıra lağım çamuru karışmış toprakta ve sigarada (0 – 0,51 g/sigara) bulunmaktadır. Derideki etkileşim nikel içeren takı kullanımında ortaya çıkabilmektedir. Nikel madenciliği ve ergitme endüstrisinde mesleki olarak maruz kalma görülmektedir. Kimya endüstrisinde ise nikel elektrolitik olarak kaplamada kullanılmaktadır [28]. Bazı bitki türleri, örneğin; baklagiller, için yararlı bir element olan nikel, belli bir doz aşımında zehirleyici olmaktadır [11, 28].

Nikel hem altın için mükemmel bir beyazlaştırıcı olduğu gibi hem de bakır ile birlikte kullanıldığında mekanik özellikleri, işlenebilirliği ve döküm özellikleri iyi olan bir alaşım eldesini mümkün kılan önemli bir alaşım elementidir. Kompakt nikel ve nikel alaşımları, düşük oranda zehirli olmalarına rağmen metalik toz halindeki nikel ve nikelin kimyasal bileşikleri kanser yapıcı maddeler sınıflandırılmasında A1 (kanserojen) kategorisinde yer almaktadırlar. Solunabilir boyuttaki nikel tozları için TRK değeri $0,5 \text{ mg/m}^3$ olarak belirlenmiştir [11,28].

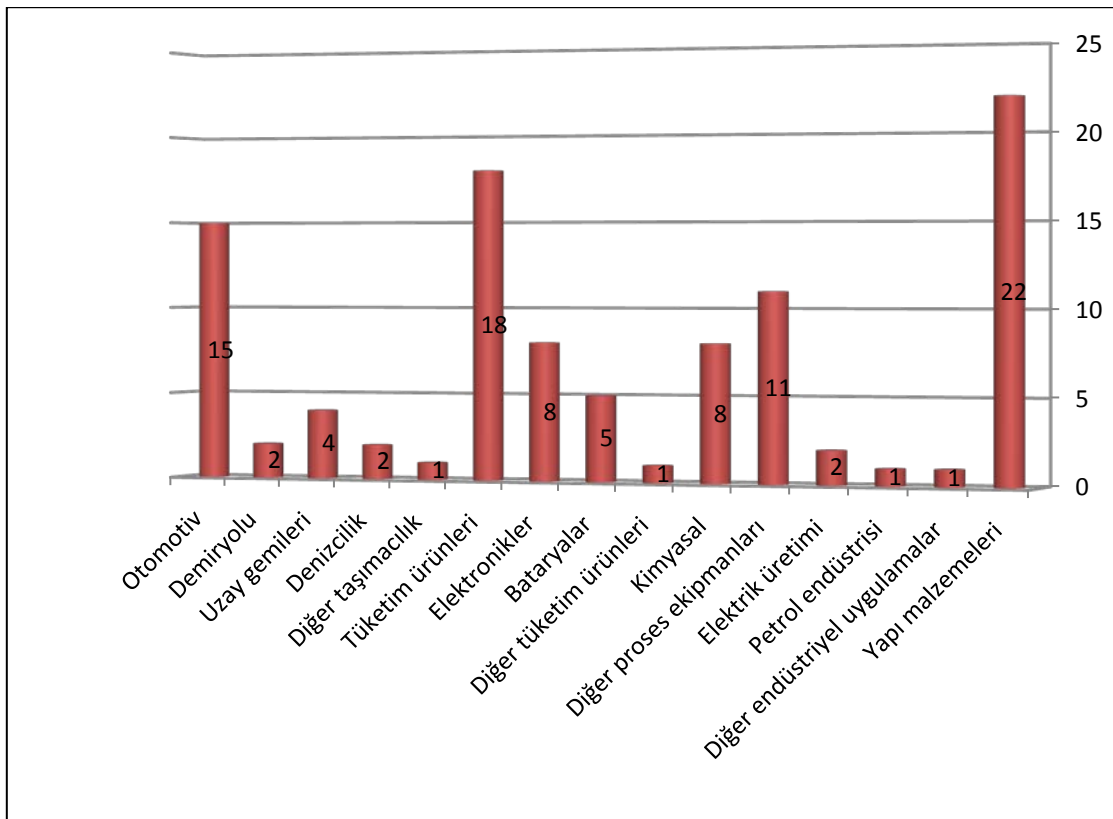
Nikelin toksikolojik etkileri temel olarak 3 grupta incelenebilmektedir. Bunlar: Kanserojen etki, solunum sistemi üzerindeki etki ve dermatolojik (alerjik) etkidir. Kadınlar tarafından sık ve sürekli olarak kullanılan takıların nikel veya nikel alaşımları içermesi nedeniyle özellikle kadınlar nikel alerjisi tehlikesi altındadır [36]. İlk kez 1923 yılında tanımlanan ve 1930 yıllarında araştırılmaya başlanan nikel alerjisi özellikle 1970' li yılların sonlarından itibaren bu alerjinin yaygınlaşarak artmakta olduğunu ve günümüzde bazı araştırmacılara göre kadınlarda % 40, erkeklerde % 5-10 seviyelerine ulaştığını ileri sürmektedir. Diğer ilginç bir bulgu ise kulağı delinmiş kişilerde nikel alerjisi görülme sıklığının, kulağını deldirmemiş kişilere nazaran kesinlikle daha yüksek olmasıdır. Aynı etki kulağını deldiren erkeklerde de söz konusudur. Bu nedenle, küpe, kolye, bilezik, saat kayışı gibi deriyle sürekli ve yakın teması olan eşyalarla ilgili olarak Avrupa'da bir takım yasal düzenlemeler yapılmıştır. Örneğin, Danimarka Haziran 1989' dan itibaren, çözünen nikel miktarının 0,5 mg/cm hafta değerinden fazla olan mücevherlerin satışını yasaklamıştır. Almanya küpe saplarında nikel kullanımını yasaklamakla beraber diğer ürünlerin satılmasını yanlarında uyarıcı bir etiket bulunması kaydıyla serbest bırakmıştır. İsveç ise küpelerde kullanılacak nikel miktarını maksimum % 0,05 ile sınırlandırmıştır [11,28].

Nikel bileşikleri için çalışma yerlerinde toz olarak havada izin verilen değerler; nikel bazında 0.015 mg/m^3 (TWA-8 saat) iken nikel-karbonil için 0.007 mg/m^3 (TWA-8 saat)'dür. Metalik nikel için TWA değeri 1 mg/m^3 ve solunum durumunda TLV değeri 1.5 mg/m^3 tdür [21, 22, 28].

Besin olarak toplam nikel alınımı, hayvan yemleri veya bitkilerin tükettikleri miktarlara bağlıdır. Günlük nikel alınımının yaklaşık yarısı ekmek, içecek ve tahılların tüketilmesiyle olmaktadır. Besinlerin günlük 150 g' dan az nikel içermesi tavsiye edilmektedir. İngiltere'de günlük değer; yetişkinler için 140-150 g, çocuklar için 14-250 g, A.B.D' de 69-162 g, ve Danimarka'da ortalama 130 (60-260) g'dır [21, 22].

2.2.3. Kullanım Alanları

Nikel cevheri, başlıca paslanmaz ve alaşım çeliği üretiminde, demirsiz alaşımlarda, elektrokaplama kullanılır. Nikelin uç ürünleri ise uçak, gemi ve kara taşıtlarının korozyona maruz parçalarının üretiminde, kimya sanayiinde, elektrikli aletlerde, petrol sanayiinde ve mutfak aletleri yapımında kullanılır [35, 37].



Şekil 2.6.. Nikel elementinin sektörlere göre kullanım yüzdeleri [35].

Hurdadan nikel geri kazanımı ABD’de 2001 yılından bu yana yapılmakta olduğu ve bu yolla 75 000 ton nikel kazanıldığı ve bunun 2001 yılında ABD’de tüketilen nikelin %45’ini oluşturduğu rapor edilmiştir.

Saf nikel özellikle sağlamlığı nedeniyle kullanılır. Kimyasal etkenlerden (pas) etkilenmez, hava değişimlerinden bozulmaz. Bu özelliği yüzünden nikel, birçok alaşım türünün yapımında aranan bir elemandır [37]. Bu alaşımlardan bazılarında yüksek oranda nikel bulunur (Ferronikel, Nikrom): bunlar az genişler, yüksek ısılara dayanır ve deniz suyundan etkilenmez. Bazı alaşımlar da çelik esasına dayandırılır.

Nikel-kromlu çelikler, hiç oksitlenmediklerinden, sanayide pek çok yerde kullanılır [35, 37].

Tablo 2.5. Nikel ile oluşan alaşımlar [37]

Alaşımların Adı	Bileşimi	Alaşımların Adı	Bileşimi
Menol metal	Ni, Cu, Fe	Permalloy	Ni, Fe
Alman gümüşü	Ni, Zn, Cu	Nikrom	Ni, Fe, Cr
Alniko	Al, Ni, Fe, Co	Para alaşımı	Cu, Ni
Konsantantan	Cu, Ni	Platinit	Fe, Ni, C

Nikel, maden cevherinin zenginleştirilip kavrulmasından sonra, elektrik fırınında ergitilmesiyle elde edilir: buna ham nikel denir. Son arıtma için genellikle elektroliz denilen kimyasal yöntemle başvurulur [38].

Birçok sanayi dalında bir nikel tuzunun elektrolitik ayrışmasıyla madenî parçalar nikel kaplanır. Nikel kaplama yöntemi 1841'de Ruolz tarafından icat edilmişti [29-31]. Nikelaj özellikle otomobillerin çelik parçalarının süslenmesinde ve ev âletlerinin yapımında kullanılır. Aşındırıcı ortamlara girecek bütün eşya için, kromajdan önce de genellikle nikelaj işlemine başvurulur [37].

Paramanyetik özelliğinden dolayı dış etkilere dayanıklıdır. Bu nedenle eşyaların üzerlerinin elektrolitik kaplanmasında nikel kullanılır [39]. Bazı kullanıldığı yerler:

- Paramanyetik özelliğinden dolayı dış etkilere dayanıklıdır. Bu nedenle eşyaların üzerlerinin elektrolitik kaplanmasında,
- Aşınmaya karşı dirençli alaşımların eldesinde,
- Pillerin ve akülerin yapımında,
- Cama yeşil renk vermek amacıyla,
- Özel çeliklerin yapımında,
- Hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak,
- Madeni paraların yapımında [31,39]

2.2.4. Nikelin kimyasal reaksiyonları

2.2.4.1. hava ile reaksiyonu

Nikel metali normal şartlar altında hava ile reaksiyon vermez. Yüksek sıcaklıklarda nikel ile oksijen arasındaki reaksiyon sonucunda nikel(II) oksiti oluşturur [27, 31].



2.2.4.2. su ile reaksiyonu

Nikel metali normal koşullar altında su ile reaksiyon vermez [27, 31].

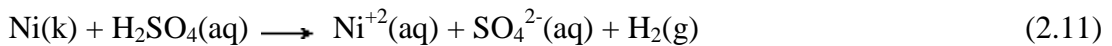
2.2.4.3. halojenler ile reaksiyonu

Nikel metali flor gazı ile çok yavaş reaksiyon verir. Bu nedenle de flor gazını korumak için hazırlanan kapların yapımında kullanılır [27, 31].



2.2.4.4. asit ile reaksiyonu

Seyreltik sülfürik asit ile yavaş bir şekilde reaksiyona girerek hidrojen gazı ve sulu Ni(II) çözeltisini oluşturur. Ni(II) iyonu aslında $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ kompleksi halindedir [27, 31].



2.2.4.5. bazı nikel alaşımları

Nikel alaşımları muayyen metalleri bir arada asidik veya bazik bir açık fırında veya endüksiyon fırınında ısıtmak sretiyle elde edilir. Bâzı alaşımları soğukta mukavim süreli ve tok olarak kullanılırken, bâzı nikel alaşımları da 1150°C 'ye kadar sıcaklıklarda ve yüksek mukavemet uygulamalarında kullanılmaktadır. Alaşımlarının çoğu yüksek sıcaklıkta, endüstride bulunan korozyon ortamlarında yüksek dayanıklılık gösterir [29, 31].

Nikel-Bakır alaşımları: Nikel ve bakır birbiri ile her oranda karışır. te iki nikel, üçte bir bakır ihtivâ eden alaşıma Monel denir ki, en önemli Ni-Cu alaşımdır. Bu alaşımın, yüksek mukâvemeti, korozyona karşı çok iyi dayanıklılığı, çok iyi işlenebilme kâbiliyeti vardır. Bu yüzden bu alaşım, yağ rafinasyonunda, kimyevî madde üreten fabrikaların âlet ve teizatlarında, pompalarda, vanalarda ve mîmârîde kullanılır. Monel'e alüminyum ve titan katılarak özellikleri daha da iyileştirilir [29, 31].

Nikel-Krom alaşımları: % 60-80 nikel % 13-20 krom ihtivâ eden alaşımlar yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılır. Bu alaşımlar 1150 °C'ye kadar sıcaklıklarda korozyona dayanıklıdır. Bu alaşımlarda az miktarda demir de bulunmaktadır. Diğer % 80 nikel % 20 krom ihtivâ eden alaşıma İnkonel denir ve elektrik direnç teli olarak kullanılır. İnkonel alkalilere, organik bileşiklere, amonyak karbondioksit gibi gazlara dayanıklıdır [29, 31].

Hastelloy D alaşımı % 85 Ni, % 10 Si ve % 3 Cu ihtivâ eder ve bu alaşım sülfat asidine dayanıklıdır. Kromel (% 90 Ni, % 10 Cr) ve Alumel (% 94 Ni, % 3 Mn, % 2 Al; % 1 Si) alaşımlar termokuplarda 1200°C'ye kadar kullanılır [29, 31].

Para alaşımları, genel olarak bakır ve nikel ihtivâ ederler. Nikel gümüşleri, gümüş gibi beyaz olup bakır, nikel ve çinko ihtivâ ederler. Gümüş yoktur. Alaşıma beyazlığı nikel ve çinko verir. Bu alaşımların 200 çeşidi vardır. En çok kullanılanı, % 65 Cu, % 18 Ni ve % 17 Zn ihtivâ eder Genleşme katsayısı en düşük nikel alaşımı invar

olup, % 64 demir % 36 nikel ihtivâ eder. Elinvar (% 34 Ni, % 4,5 Cr ve % 2 W ve kalanı demir) saat yayı imalinde kullanılır [29, 31].

2.2.5. Dünyada Nikel Rezervleri

%1 veya daha fazla nikel tenörüne sahip nikel yataklarının en az 130 milyon ton nikel içerdiği bilinmektedir. Bunun % 60 kadarı lateritik yataklarda, % 40 kadarı da sülfütlü yataklardadır. Ayrıca okyanus tabanlarında, özellikle de pasifik okyanusunda, geniş alanlar kaplayan manganez kabuk ve nodüllerinde yaygın nikel kaynaklarının varlığı bilinmektedir[40].

Dünya nikel rezervlerinin toplamı (metal İçeriği) 62 milyon ton, baz rezervleri toplamı 140 milyon tondur. Rusya, Avustralya, Kanada, Yeni Kaledonya, Endonezya Dünya nikel rezervlerinin % 70'ine sahiptirler. Bu ülkeler, 2000-2003 yıllarında Dünya toplam nikel üretiminin % 70'e yakınına karşılamışlardır [40].

Tablo 2.6. Dünya nikel rezervleri

	2003	2004		2003	2004
Avustralya	210,000	210,000	Çin	60,000	62,000
Kanada	162,756	180,000	Kolombiya	70,844	72,500
Küba	74,018	75,000	Dominik Cum.	45,400	47,000
Endonezya	143,000	144,000	Yunanistan	21,410	22,100
Yeni Kaledonya	111,895	122,000	Filipinler	21,150	20,000
Güney Afrika	40,842	40,700	Rusya	315,000	315,000
ABD	210,000	210,000	Venezüella	20,700	22,000
Botsvana	32,740	37,100	Zimbabve	9,517	9,300
			Diğer Ülkeler	14,000	14,000
			TOPLAM	1,400,000	1,400,000

Batı Avustralya'da üç yeni laterit ocağının işletilmeye başlamasıyla üretim miktarları artmaya başlamıştır. Nikel, ileri bir teknoloji olan yerinde "basınçlı asit liçi" (BAL) ile elde edilmektedir. Bu üç şirketin yeni teknolojiye geçiş problemlerinin üstesinden

gelmeleri gerekmiştir. Bu şirketlerin dışında, Avustralya'da dört şirket daha BAL projesini uygulamaya başlamışlardır. Ayrıca BAL teknolojisinin, Küba, Endonezya ve Filipinler'de de uygulanması yöntemleri üzerinde çalışmalar başlamıştır. Nisan 2001'de bir Kanada şirketi Yeni Kaledonya'da BAL projesini başlatmıştır. Eğer Yeni Kaledonya laterit projesi başarılı olursa şirket bu teknolojiyi New Founland'de sülfat konsantrelerinden nikel ve kobalt eldesinde kullanacaktır [40].

2.2.6. Türkiye'de nikel üretim ve tüketimi

MTA'nın yaptığı arama çalışmalarıyla ortaya konan yataklardan sadece Manisa-Turgutlu-Çaldağ yatağında işletmek için yapılan görüşmeler sürmektedir. Türkiye'de nikelin tüketildiği en önemli alan kaplama sanayi ve az miktarda alaşımli çelik dökümüdür. Türkiye'deki şirketler, alaşımli çelik döküm, paslanmaz makine parçaları üretimi, yüke dayanıklı alaşımlar v.b. alanlarda faaliyet göstermektedirler. Bunların nikel hammadde ve mont-katot nikel ihtiyacı ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Türkiye'nin yıllık nikel ithalatı 1500-2000 ton olarak tahmin edilmiştir. Bunun karşılığında 15-20 milyon \$'lık bir gider söz konusudur. 2000 yılında 10.000 \$'dan 6.000 \$/ton'a düşen metal nikel fiyatı, 2001 yılı ikinci yarısından itibaren artarak 17.500-18.000 \$/ton ulaşmıştır. 2005 yılı fiyatı ise 16.000 \$/ton civarındadır [40].

2.2.7. Üretim teknolojisi

Sherritt Gordon Madencilik'in arıtma tesislerinde, Alta., Fort Saskatchewan'da, nikel üretmek için hidrometalurjik bir yöntem kullanılmaktadır. Sülfürlü nikel flotasyon konsantreleri, otoklavda hava basıncı altında 80 °C 'de amonyum hidroksitle özütlenmektedir. Ayırma ve temizleme işlemlerinden sonra çok az miktarda kobalt da içeren nikel amin sülfat ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \text{]} \text{SO}_4$) çözeltisi bir diğer otoklava alınır. Çözeltiye çok az ferro sülfat katılımı, ince dağılmış ferro hidroksit oluşturmakta, hidroliz yapmaktadır. Devamlı karıştırmalı otoklav 30 dakika süreyle 3500 kPa hidrojen basıncı altında 180 °C 'ye ısıtılır. Bu koşullar altında, temiz metalik nikel hidroksit taneler üzerine çöker [37]:



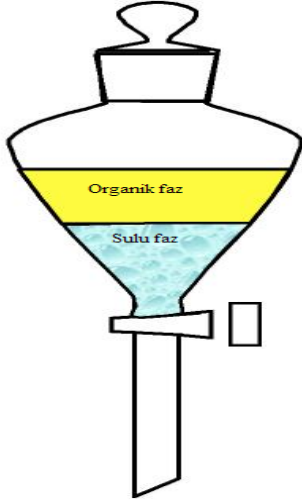
Çözelti boşaltıldığında, toz metal dibe çökmektedir. Sonra yeni çözelti otoklava verilmekte ve aynı şekilde hidrojenle indirgenmektedir. Önceki işlemler sırasında elde edilen toz nikel, bu çözeltilerden çöktürme işlemi için, bir çekirdek gibi rol oynar. İlk defa demir hidroksit taneciği oluşturulmaz ise nikel karıştırıcıya ve otoklav duvarlarına yapışacaktır ve reaktörden uzaklaştırılması zor olacaktır. Bu yöntem, nikel tane boyutunun arzulanan boyuta ulaşmaya kadar yaklaşık 50 defa tekrar edilir. Toz nikel içeren karışım önce süzülür, yıkanır ve kurutulur sonra hidrojen atmosferinde sertleştirilmiş şerit metal üretilecek şekilde sinterlenir. Sinterleme sırasında iz element olarak bulunan karbon ve bazı sülfürler uçurulmakta ve böylece % 99,9 nikel içeren metal üretilmektedir [37].

Nikel sülfür yatakları % 10-15 Ni tenörüne kolaylıkla konsantre edilebilirler. Fakat bu yataklar nikel yataklarının içinde sadece küçük bir oran teşkil etmektedirler. Geniş nikel yatakları lateritler olup yaklaşık % 1 Ni içeren düşük tenörlü okside yataklardır. Küba, Filipinler, Avustralya ve Yeni Kaledonya'da yoğun olarak bulunmaktadır. Böyle düşük tenörlü yataklardan nikel, yüksek enerji tüketen pirometalurjik yöntemlerle ekonomik olarak elde edilememektedir. Hidrometalurjik yöntemlerin birinde lateritler, 230 °C ve 3500 kPa basınç altında sülfürik asitle buhar karıştırmalı dikey otoklavlarda özütlenmektedir. Nikel özütleme çözeltilerinden ya 1000 kPa basınç altında ve 120°C 'de hidrojen sülfür ile çöktürerek ya da kerosen de bir oksim solventi ile çözeltilerden özütleyerek ve sonra elektrolizle elde edilir. Lateritlerin kalsiyum ve magnezyum karbonatlar gibi asit tüketen değersiz mineralleri içermesi durumunda, önce indirgeyici bir atmosferde nikel oksiti metalik nikelde indirgemek için kavurma yapılmaktadır. Bu kavurma ile elde edilen üründen nikel, demir oksit içinden, havanın bulunduğu bir ortamda amonyum hidroksit - amonyum karbonat çözeltisi ile özütlenmektedir. Süzme işleminden sonra nikelce zengin çözelti bazik nikel karbonatı çöktürmek ve amonyağı uçurmak için kaynatılır. Daha sonra bazik nikel karbonat, temiz nikel oksit üretmek için kalsine edilir. Bu iki yöntemle yaklaşık % 1 Ni içeren hammaddeden nikel, yine yaklaşık % 80 tenörüne kadar zenginleştirilmektedir [37].

BÖLÜM 3. SOLVENT EKSTRAKSİYON TEKNİKLERİ

3.1. Genel Bilgiler

Solvent ekstraksiyon tekniğini en temel ifadesi Şekil 3.1’de resmedilmiştir. Hücre (ayırma hunisi) iki faz halinde sıvı içermektedir bunlardan biri genellikle su (S_{aq}) diğeri ise organik çözücüdür (S_{org}). Solvent ekstraksiyon prosesinde organik solvent yoğunluğuna bağlı olarak su fazının altında veya üzerinde olabilir. Başlangıçta fazların yalnızca bir tanesinde çözünebilen katı (A), son halde iki faz arasında dağılmalıdır. Dağılım dengeye ulaştığı zaman, Organik ve sulu fazdaki katı çözünen A’nın konsantrasyonlarının oranı dağılım katsayısı olarak adlandırılır [3].



Şekil 3.1. Solvent ekstraksiyonunun şematik gösterimi

3.1.1. Faz kuralı

Bir sistem içindeki tüm şiddet özelliklerinin aynı olduğu bölgelere faz denir. Toplam basıncı P , sıcaklığı T olan F fazlı, her fazında B sayıda bileşen bulunan ve bileşenleri arasında R tane kimyasal tepkime yürüten dengedeki bir sistemde şiddet özelliği taşıyan bağımsız değişkenlerin sayısını veren yani sistemin serbestlik

derecesini veren bağıntıya Gibbs'in Faz Kuralı denir. Bütün faz dağılımları için Gibbs'in klasik faz kuralı geçerlidir [3].

$$V = C - P + 2 \quad (3.1)$$

Bu formülde P faz sayısı, V serbestlik derecesi, C bileşenlerin sayısı; 2 ise basınç ve sıcaklığın değişken olduğunu gösteren bir sayıdır. Birbiriyle karışmayan iki çözücü ile birlikte bir çözünen maddenin olduğu çözücü ekstraksiyonu sisteminde P=2 ve C=3 dür. Sabit sıcaklık ve basınçta serbestlik derecesi bir olur. Bu bir fazdaki çözünen derişimini belirlersek diğer fazdaki çözünen derişiminin de belirlenmiş olacağını söyler. Bu gerçeklik solvent ekstraksiyon prosesinde faz konsantrasyonlarının bulunmasında kolaylık sağlar. Bundan başka her bir çözücü fazındaki çözünen derişimleri arasında bir ilişki olacağını görmekteyiz. Bu ilişki dağılma kuralında kantitatif olarak verilmektedir [2-4].

3.1.2. Dağılma kuralı

Birbiriyle karışmayan iki çözücü arasında çözünen ve dağılan maddeden oluşan bir sistemde faz kuralı serbestlik derecesinin bir olduğu bilinmesine rağmen dağılma kanunu daha büyük bir sınırı ortaya çıkarır. Bu kural iki fazda da çözünen maddenin derişim oranlarının toplam derişimden bağımsız olduğunu ve bu oranın her bir ekstraksiyon sistemi için sabit olduğunu gösterir. İlk defa 1872 yılında Berthelot ve Jungfleish tarafından ifade edilmiştir. Nerst tarafından 1891 yılında ayrıntılı olarak ele alınan dağılma kanunu, birbiri ile karışmayan iki çözücü arasında çözünen bir madde sabit sıcaklıkta dağıldığında, dengede bu çözünen maddenin derişimleri oranının sabit bir değere sahip olacağını gösterir. 1 ve 2 çözücüleri arasında dağılan A çözüneni için Nerst dağılım sabiti [2-4];

$$A_1 \leftrightarrow A_2 \quad (3.2)$$

$$K_{D,A} = \frac{[A]_2}{[A]_1} \quad (3.3)$$

yazılabilir. Burada K_D , dağılma sabitidir ve toplam derişimden bağımsızdır. Nerst dağılım kanunu genellikle geçerli bir yaklaşım olmasına rağmen, deneysel çalışmalar esnasında iki tür ihmal ortaya çıkmıştır. Birincisi kuralın termodinamik olarak tersinir olmasından doğar. İkincisi ise her bir fazda dissosiasyon ve assosiasyon gibi reaksiyonlarla dağılan türler olduğu zaman ortaya çıkar. Bu kimyasal reaksiyonların olması dağılan türlerin faz derişimlerini ve dolayısıyla Nerst dağılım sabitini etkiler [41].

Dağılma kuralındaki yaklaşımların niteliğini anlamada dengede her bir fazda var olan şartların termodinamik açıdan incelenmesi faydalı olacaktır. Çözünen maddenin her bir fazdaki kimyasal potansiyeli Φ (kısmi molal serbest enerjisi) birbirine eşit olduğu zaman sabit sıcaklıkta ve basınçta sistem dengeye ulaşır [2-4].

$$\Phi_1 = \Phi_2 \quad (3.4)$$

1 ve 2 sırasıyla çözücü fazlarını gösterir. Φ ifadesi yerine denklemde uygun eşitliği yerine koyarsak, yeni bir eşitlik elde ederiz.

$$\Phi_1^0 + RT \ln m_1 + RT \ln \gamma_1 = \Phi_2^0 + RT \ln m_2 + RT \ln \gamma_2 \quad (3.5)$$

Bu eşitlikte Φ^0 ; hipotetiksel olarak ideal 1 molal çözeltide çözünen maddenin kimyasal potansiyelini, m_i molalite olarak çözünen maddenin derişimini ve γ_i molal aktivite katsayısını gösterir. Bu eşitlikten molal dağılım katsayısı için şu eşitliği elde edebiliriz [2-4].

$$K_D = \frac{m_1}{m_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} e^{-(\Phi_2^0 - \Phi_1^0)/RT} \quad (3.6)$$

Φ^0 değerleri, dengede çözünen maddenin bulunması iki çözücünün birbiri içindeki çözünürlüklerini önemli derecede etkilemeyeceğinden dolayı sabit olarak verilir. Bu şartın inorganik ekstraksiyon sistemlerinde genel olarak doğru olduğu bilinmesine rağmen, her zaman geçerliliği yoktur. Örneğin su ve kloroforma uygun miktarda asetik asit ilave edilmesi iki sıvı fazın birbiri içindeki çözünürlüğünü tam karışma

noktasına kadar artırır. Başka bir örnek olarak yüksek derişimdeki hidroklorik asit önemli miktarda eter ve suyun birbiri içindeki çözünlüklerini artırır. Dağılma kuralı yalnızca saf çözücülerde geçerlidir. Pratikte çözücüler birbirleri içinde doymuş halde bulunurlar (organik faz içinde suyun bir miktar çözünmesi gibi). Bundan başka A maddesi iki çözücü içinde solvatize olur. Çözücülerin birbiri içindeki çözünlükleri küçük ise, (<1%), ve sistemin aktiflik katsayıları sabit olduğunda (2.15) eşitliği geçerlidir. Eğer çözünen madde kuvvetli olarak solvatize oluyorsa ya da yüksek derişimde ise (mol oranı > 0,1), yada sulu fazın iyonik şiddeti büyük ise (>0,1M) ideallikten sapmalar düzeltilmelidir [2-4].

$$K_{D,A}^0 = \frac{\gamma_{A,org}[A]_{org}}{\gamma_{A,sulu}[A]_{sulu}} = \frac{\gamma_{A,org}}{\gamma_{A,sulu}} K_{D,A} \quad (3.7)$$

Sulu elektrolitler için aktiflik katsayıları çözeltinin iyonik şiddetiyle değişir. Deney ortamına iyonik şiddeti sabit tutmak için bir inert tuz koyarak sulu fazın iyonik şiddeti sabit tutulur. Bu gibi şartlar altında aktivite katsayısı oranının sabit olduğu varsayılır. Böylece dağılma sabiti K_D 'ye eşit olur [2-4].

3.1.3. Dağılma oranı

Fazlarda bulunan bileşenler ve fazlar arasında dağılan türler arasındaki kimyasal etkileşmeler dağılmayı ve dağılan türlerin derişimini etkiler. Bu nedenle fazlar arasındaki ve faz içindeki kimyasal etkileşmeler dikkat edilmesi gereken hususlardır. Kimyacılar fazlar arasında ilgili bileşenin tamamının ya da stokiyometrik dağılımıyla ilgilendiğinden ekstraksiyon sistemlerini anlayabilmek için daha pratik bir nicelik olan dağılma oranını (D) kullanmak gerekir. Bir bileşenin her bir fazda bütün türlerinin konsantrasyonunu içeren stokiyometrik orana “dağılım katsayısı” denir [2-4].

$$D = \frac{\text{organik fazdaki toplam konsantrasyon}}{\text{sulu fazdaki toplam konsantrasyon}} \quad (3.8)$$

Dağılma sabiti ve dağılma oranı arasındaki fark önemlidir. “ K_D ” tek bir türün dağılımıdır ve sabit bir değerdir; oysa dağılma oranı “D” her bir fazdaki türlerin

toplamını içeren bir orandır ve sabit değildir [31]. Dağılan türlerin tüm önemli etkileşimleri biliniyorsa, deneysel parametrelerin bir fonksiyonu olarak D değeri elde edilebilir [2-4].

3.1.4. Yüzde ekstraksiyon

Ekstraksiyon sistemlerinde pratik değer olarak “yüzde ekstraksiyon” değeri kullanılır. Bu nicelik ile dağılma oranı arasındaki ilişki aşağıdaki denklemdeki gibi ifade edilebilir;

$$\%E = \frac{100D}{D + (V_{aq}/V_{org})} \quad (3.9)$$

V_0 ve V_s sırasıyla organik ve sulu fazların hacmini gösterir. Hacimler eşit olduğu zaman payda $(D+1)$ şeklinde sadeleştirilebilir. Analitik değerleri ifade etmemize yarayan yüzde ekstraksiyon teriminin ekstraksiyon için daha anlamlı olduğu görülebilir. Ekstraksiyon verimi %100'e yaklaştıkça dağılma oranı sonsuza yaklaşır. 99% ve 100% aralığında değişen ekstraksiyon verimi dağılma oranının 99 ile sonsuz aralığındaki çok farklı değerler alabileceği anlamına gelir. Bu bağlamda ekstraksiyonun yaklaşık olarak tam olacağı ifadesi, bu kadar geniş bir nominal aralıkta değişen dağılma oranlarının gözlenmesinden dolayı yanlış veya imkansızdır [2-4].

3.1.5. Ekstraksiyon prosesinin işleyişi

Ekstraksiyon prosesinde meydana gelen olaylar üç bakış açısından incelenebilir.

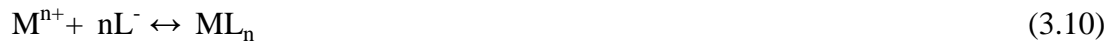
- a) Sulu fazda kompleks oluşumu
- b) Ekstrakte edilebilir kompleksin dağılımı
- c) Organik fazdaki etkileşimler

3.1.5.1. sulu fazda kompleks oluşumu

Sulu fazdaki metal iyonu ile bir ligand arasında ekstrakte edilebilir bir türün oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonlarını içerir. Kompleks oluşumu koordinasyon ya da iyon assosiasyonu şeklinde meydana gelebilir. Organik çözücüler içine ekstrakte edilebilen sulu fazda oluşan metal kompleksleri şu şekilde sınıflandırılabilir [4];

- a) MX_n Tipi Kompleksler: Solvatize olmayan organik çözücüler içine ekstrakte edilebilen hemen hemen tamamen inorganik bileşiklerin küçük bir grubunu içerir.
- b) MA_z Tipi Kompleksler: Metal iyonu ve lipofilik organik asit arasında oluşan nötral komplekslerdir. Bu sınıf metal organik şelat bileşiklerinin büyük bir kısmını içerir.
- c) ML_zB_b Tipi Kompleksler: Metal iyonu ve ligandlar arasında oluşan koordinasyon olarak doymamış kompleksler lipofilik donör gruplar içeren yüksüz organik bileşiklerle bu tip kompleksler oluşturur.
- d) İyon Çifti Kompleksleri: Bir anyonik komplekse bağlı metal iyonu (ML^{z-n}) ve daha büyük organik katyon (genellikle tek yüklü $,RNH^+$) dan oluşan iyon çiftleri $(RNH)_{n-z}ML_n$ olarak ekstrakte edilir.

Kompleksleşme reaksiyonu aşağıdaki reaksiyonda gösterilmiştir;



Burada M^{n+} , n değerlikli bir metal iyonu ve L^- ise uygun bir şelatlaştırmacı ya da koordinasyon ayırıcının bir anyonudur. İyon assosiasyonunda metal ya katyonla ya da anyonla koordinasyonla birleşebilir.

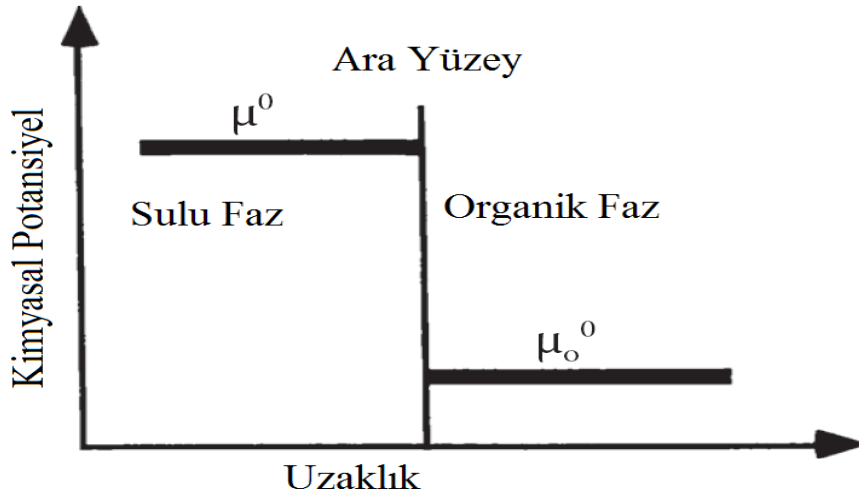




Burada B nötral tek ya da çok dişli ligandır, X^- katyonla çiftleşen uygun bir anyondur [2-4].

3.1.5.2. ekstrakte edilebilir kompleksin dağılımı

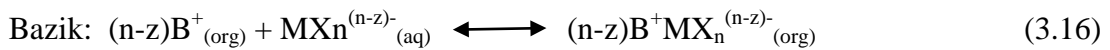
Bu aşama ekstraksiyon prosesinin en basitidir. Ekstrakte edilebilir türlerin, iki sıvı faz arasında dağılımı, dağılım kuralı çerçevesinde gerçekleşir[30]. Dağılım olayına kimyasal potansiyel açısından bakıldığında, sürükleyici (taşıyıcı) kuvvetin kimyasal potansiyelin büyük olduğu fazdan küçük olduğu faza doğru olduğu görülür. Bu durum Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Solvent ekstraksiyon metodunda sulu fazda oluşan kompleks organik fazda ekstraktant (taşıyıcı) ile yeni bir organometalik kompleks oluşturur. Ekstrakte edilecek tür (metal veya metal kompleksi) sıvı organik ara yüzeyine geldiğinde burada organik fazda çözülmüş ekstraktant ile organometalik bir kompleks oluşturur. Oluşan bu tür ara yüzeyden organik faza doğru sürüklenir. Böylece ekstraksiyon ve dolayısıyla tür dağılımı gerçekleşmiş olur [3]. Sulu fazda oluşan metal kompleksi, organik faz içinde kompleksin dissosiasyonu, polimerizasyonu ve diğer bileşenler ile etkileşimi gibi farklı şekillerde ekstrakte edilebilir kompleksler oluşturabilir [2-4].



Şekil 3.2. Kimyasal potansiyel farkın solvent ekstraksiyon prosesindeki sürüklenme etkisi [3].

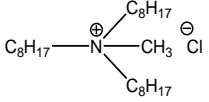
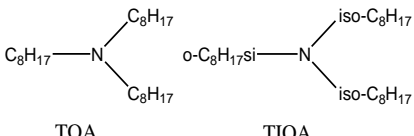
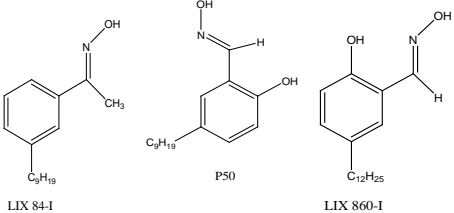
3.2. Solvent Ekstraksiyon Tekniğinde Kullanılan Ekstraktantlar

Solvent ekstraksiyon metodunda ağırlıklı olarak kullanılan ekstraktantlar ve hedef metalleri aşağıda Tablo 3.1’de verilmiştir. Genel olarak asidik, bazik ve solvasyon olmak üzere üç tür ekstraktant vardır. Bunlara ek olarak makrosiklik ve makromoleküler bileşiklerin solvent ekstraksiyon tekniğinden kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Temel ekstraktan türlerine ait ekstraksiyon reaksiyonları aşağıda verilmiştir [3].

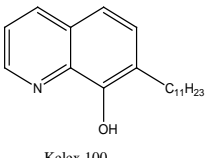
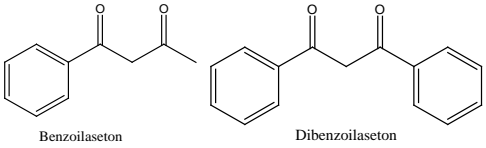
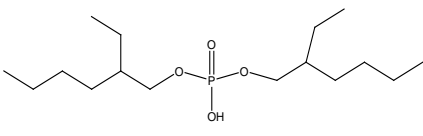
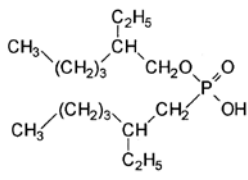
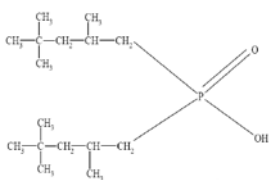


Burada M; metal iyonu, z; iyon yükü, A, B, ve S; ekstraktant türlerini ifade etmektedir [2-4].

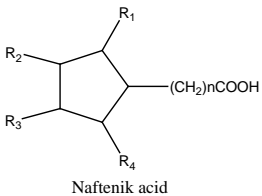
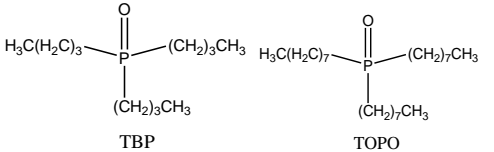
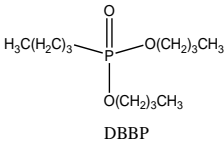
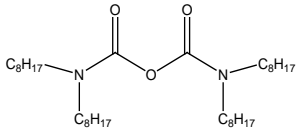
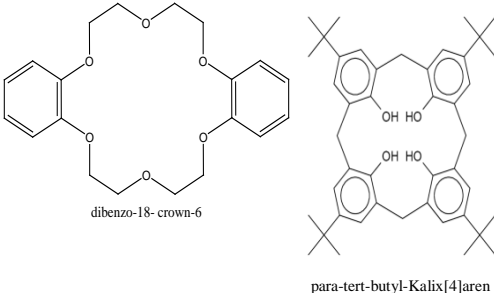
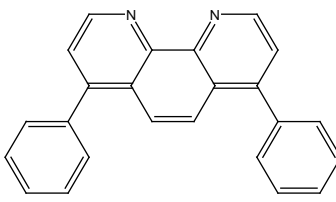
Tablo 3.1. Literatürde solvent ekstraksiyon ve taşıma proseslerinde kullanılan ekstraktantlar ve hedef maddeleri [2,3]

Ekstraktant Tipi	Örnek Ekstraktantlar	Hedef Metal
Bazik veya Katyonik Ekstraktantlar		
Quaterner amin	Aliquat 336, Adogen 464, HOE S2706  Aliquat 336 $R_1 = R_2 = R_3 = (C_8H_{17} - C_{10}H_{21})$ Adogen 464	Au(III), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pd(II), Pt(IV),
Tersiyer aminler	TOA, diğer tri-n-alkil aminler, trioktil amin, (Alamine 300, Alamine 336, Alamine 308) Adogen381;  TOA TIOA	Cr(VI), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Co(II)
Sekonder aminler	Amberlite LA-1, Amberlite LA-2 R^1R^2NH $R^1 = C_9H_{19}CH=CHCH_2-NH-R^2 = (CH_3)_3C[CH_2C(CH_3)_2]_9$ $R^1 = CH_3(CH_2)_{11}-NH-R^2 = (CH_3)_3C[CH_2C(CH_3)_2]_2$	Cr(VI), Pb(II), Cu(II), Fe(III), Cd(II)
Primer aminler	Primene JMT RNH_2 $R = (CH_3)_3C[CH_2-C(CH_3)_2]_4-NH_2$	Fe(III), Au(I), V(VI), Re(VII), Co(II), Ni(II)
Piridin ve Türevleri	4-(1'-n-tridecyl)pyridine N-oxide (TDPNO)	Ag(I), Cr(VI), Zn(II), Cd(II)
Şelatlaştırıcı Asidik Ekstraktantlar		
Hydroksimler	LIX® 84-I, LIX 860, LIX 64, LIX 65N, LIX 64N, LIX 70, LIX 71, LIX 73 P 1, P 50, P 5000 serisi, PT 5050 M. serisi  LIX 84-I P50 LIX 860-I	Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II)

Tablo 3.1. Literatürde solvent ekstraksiyon ve taşınım proseslerinde kullanılan ekstraktantlar ve hedef maddeleri (Devam) [2, 3].

Hydroksikinolin	Kelex 100, Kelex 108, LIX 26  Kelex 100	Cd(II), Pb(II), Ni(II), Co(II)
-Diketonlar	Benzoilaseton, dibenzoilaseton, Benzoyltrifluoraseton,, LIX54, DK16, LIX51  Benzoilaseton Dibenzilaseton	Sc(III), Y(III), La(III), Pr(III), Sm(III), Tb(III), Er(III), Lu(III)
Asidik veya Anyonik Ekstraktantlar		
Alkil fosforik asidi türevleri	mono(2-etilheksil)fosforik asit di(2-etilheksil)fosforik asit (D2EHPA), di(p-oktilfenil)fosforik asit (OPPA)  D2EHPA $\cdot\text{OC}_6\text{H}_5\text{-H}_2\text{C}(\text{H}_2\text{C})_6\text{H}_3\text{P-C} = \text{R}_2 = \text{R}_1 \begin{array}{c} \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{p-CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}^- \\ \text{P} \\ \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$ OPPA	Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II)
Fosforik asitler	2-etilheksilfosforik asit mono-(2-etilheksil)ester (PC88A) (SME 418) (P 507)  PC88A	U(VI), Mo(VI), Co(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II), Pu(VI), Nd(III), La(III)
Fosfinik asitler	di(2,4,4-trimetilfenil)fosfinik asit (Cyanex 272), di(2-etilheksil)fosfinik asit (P-229)  Cyanex 272	Cr(III), Co(II), Ni(II), In(II), Li(I), Cd(II)

Tablo 3.1. Literatürde solvent ekstraksiyon ve taşınım proseslerinde kullanılan ekstraktantlar ve hedef maddeleri (Devam) [2, 3].

Karboksilik asitler	<p>Lauric acid, Lasalocid A , Naftenik asitler, Versatik asitler</p>  <p>Naftenik acid</p>	Pb(II), Cu(II), Cd(II), Mg,(II), Co(II), Ca(II)
Solvasyon veya Nötral Ekstraktantlar		
Fosforik asit esterleri	<p>TBP, TOPO</p>  <p>TBP TOPO</p> <p>DBBP</p>  <p>DBBP</p>	U(VI), Co(II), Ni(II), Rh(III), Ir(IV), Cr(VI) As(V), Dy(III), Nd(III), La(III), Ag(I)
Diğerleri	<p>CMPO, TODGA,</p>  <p>N,N,N,N-tetra(n-octyl)diglycolamide TODGA</p> <p>polyetilen glikol (PEG), isobütül metil keton</p>	Pb(II), Ce(III), Cs+, Sr(II)
Makrosiklik veya Makromoleküler Ekstraktantlar		
Krown eter ve Kaliks arenler	<p>DC18C6, BuDC18C6, -substitüe Kalix[4] ve [6] arenler</p>  <p>dibenzo-18- crown-6</p> <p>para-tert-butyl-Kalix[4]aren</p>	Na+,K+,Li+,Cs+, Ba(II), Sr(II), Pb(II), Sr(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I), Au(III), Cd(II), Zn(II), picrate
Diğerleri	<p>Batofenantrolin, batokuproin</p>  <p>Bathophenanthroline</p>	Lantanitler

3.2.1 Metal komplekslerinin organik faza ekstraksiyonu

Metal iyonları (merkez atom), ligandlar ile yüklü veya yüksüz kompleksler oluştururlar ve bu şekilde sulu fazdan organik faza taşınırlar. Sulu fazda metal kompleksinin oluşması için temel denklemler aşağıda gösterilmiştir [2-4]:



$$K_1 = \frac{[MA^{z-1}]}{[M^{z+}].[A^-]} \quad (3.19)$$



$$K_2 = \frac{[MA_2^{z-2}]}{[MA^{z-1}].[A^-]} \quad (3.21)$$



$$K_z = \frac{[MA_z]}{[MA_{z-1}^+].[A^-]} \quad (3.23)$$



$$K_N = \frac{[MA_N^{z-N}]}{[MA_{N-1}^{z-N-1}].[A^-]} \quad (3.25)$$

K_N herhangi bir basamağa ait kompleks oluşum sabitidir. MA_z nötral bir komplekstir, oysa MA_N^{z-N} negatif yüklü bir komplekstir. Burada N ligand atomuna bağlı merkez atomunun maksimum koordinasyon sayısıdır. Kompleks oluşumu koordinasyon sayısına kadar sürebilir. Solvent ekstraksiyon tekniğinde temel kural, kompleksteki metal iyonunun en dış yörüngedeki boş orbitalleri (valans) her zaman negatif yüklü ligandlar, elektron çifti veren nötral moleküller (elektron verme özelliğine sahip

organik çözücüler de bu sınıfa dahildir) veya su ile koordine olarak doyurulur. Basamak oluşum sabiti yerine daha genel olarak toplam oluşum sabiti de β_n kullanılabilir [2-4].,



$$\beta_n = \frac{[MA_n]}{[M].[A]^n} \quad (3.27)$$

Üstteki eşitliklerle β_n ile nK_n arasında aşağıda gösterilen şekilde bir bağıntı yazılabiliriz [2-4].

$$\beta_n = nK_n \quad (3.28)$$

3.2.2. Diğer ekstrakte edilebilir kompleksler

Tek değerlikli metaller organik büyük tek değerlikli anyonlarla ve tek değerlikli inorganik anyonlar da büyük organik katyonlarla ekstrakte edilebilir kompleksler oluştururlar. Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının tetrafenilborat, krown eter veya kaliks aren türü makromoleküler yapılar ile yaptıkları kompleksler bu türden komplekslere örnek verilebilir. Bu grupların hacimsel olarak büyük kısmını organik gruplar oluşturduğu için kompleksler oldukça lipofildir (yağ seven) [4].

Lipofilik katyon değiştiriciler ile birlikte krown eterler sulu çözeltilerden metal iyonlarının ekstraksiyonunu artırır. Krown eterin seçiciliği yarıçapına ve yapının içerdiği süstitüent gruba birinci dereceden bağlıdır. Literatürde crown eterlerle yapılan birçok çalışmaya rastlanabilmektedir. Moyer, B ve ark. [42]'ün yaptıkları çalışmada, didodesil naftalen sülfonik asit ve tert-butylbenzo-15-krown-5(tBB15C5) 'ten oluşan bir sistemle nitrik asitli ortamdan Mn(II)'nin ekstraksiyonunun denge analizlerini yapabilmek için SXLSQA programı kullanmışlardır. Bir diğer çalışmada sodyum ve potasyum permanganatlı çözelti ortamından K^+ ve Na^+ iyonları ekstraksiyonu 18-krown-6-eter ekstraktantı ile 1,2-diklormetan içerisinde gerçekleştirilmiştir [43]. Pb(II), Cu(II) ve Cu(I) iyonları asetatlı ve butiratlı çözelti

ortamlarından krown ve tiyakrown eter türevi ekstraktantlar ile p-nonilfenol çözücüsü içerisinde kantitatif olarak ekstrakte edilmişlerdir. p-nonilfenol çözücüsünün ekstraksiyon ortamında, kompleks oluşumuna katkı sağladığı yapılan deneyler neticesinde fark edilmiştir [44]. 1,3-alternatif-kaliks[4]arene-benzokrown-6 bileşiği kaliks aren ve krown eter yapısını birlikte barındıran bir bileşiktir. İlgili referansta bu bileşiğinin farklı 1,3 konformasyonları sentezlenmiş karakterize edilmiş ve sonrasında alkali ve toprak alkali metallere karşı olan ilgisi solvent ekstraksiyon metodu ile test edilmiştir. Yapılan çalışmada sentezlenen bu bileşiğin birçok alkali ve toprak alkali metali yapısına bağladığı ve kantitatif ekstraksiyon gerçekleştirdiği tespit edilmiştir [45].

3.3. Solvent Ekstraksiyon Tekniğinin Uygulama Alanları

3.3.1. Analitik uygulama alanları

3.3.1.1. ayırma prosesleri

Bir fazdan diğerine kütle transferi için çöktürme, destilasyon, likit membran prosesi, katı faz ekstraksiyonu, sıvı sıvı ekstraksiyonu gibi birçok ayırma yöntemleri kullanılabilir. Bu yöntemler içinde tek bir adımda kantitatif bir ayırma yapan yöntemler çöktürme, buharlaştırma yada termal bozundurma ve çözücü ekstraksiyonu yöntemleridir [46]. Analizi yapılacak tür, analitiksel yönteme girişim yapan örnekteki bileşenlerden solvent ekstraksiyon yöntemi ile ayrılabilir. Bu gibi girişimler analit ve örnek bileşenleri arasındaki etkileşimlerden dolayı analitiksel sinyalin azalmasına neden olabilir. Diğer bir tip girişimde, benzer kimyasal özelliklere sahip olan bir türün analitiksel sinyalin artmasına sebep olmasıdır. Bu gibi durumlarda girişim yapan makro bileşenler içeren ortamdan küçük derişimlerde olan madde uygun yöntemle ekstrakte edilir (örneğin; spektrofotometrik “AAS veya UV” tayin amaçlı kullanımlarda). Solvent ekstraksiyon metodu kimyasal ayırma yöntemleri arasında en seçimli yöntemlerden birisidir. Bu teknik ayrıca kimyasal analizde, analize numune hazırlama işlemlerinde ön işlem basamağı olarak ayırma ve saflaştırmada da kullanılmaktadır [4]. Eğer solvent ekstraksiyon metodu kullanarak bir adımda seçici ve kantitatif bir ayırma yapmak mümkün değilse, sulu faz ayrılarak

tekrar organik faz ile tekrar tekrar muamele edilebilir. x_0 g çözünen madde içeren V hacmindeki bir sulu çözelti v mL'lik ikinci bir çözücü ile n kere ekstrakte edilirse, sulu fazda kalan çözünenin miktarı x_n şöyle hesaplanır [47],

$$X_n = X_0 \left(\frac{DV}{DV+v} \right)^n \quad (3.29)$$

Burada D, sulu ve organik faz arasında x çözüneninin dağılım oranıdır.

Nathsarma ve Devi [48], D2EHPA, PC88A ve Cyanex 272 ekstraktantlarının sodyum tuzları ile Mn(II) ve Zn(II) iyonlarının sülfatlı çözelti ortamından seçici olarak ekstraksiyonu incelemiştir. Ekstraktant türünün iyon seçiciliğine etkisi çalışmanın bel kemiğini oluşturmuştur. Sonuç olarak Zn(II) ve Mn(II) etkili bir şekilde ayrılmıştır. Çinkonun mangana göre en büyük ayırma faktörü D2EHPA ile elde edilmiştir. Bir başka çalışmada PC88A kullanılarak dysprosium(III) nitratlı çözelti ortamından Shellsol D70 çözücü olarak kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon dengesi hem deneysel olarak hem de modelleme yoluyla açıklanmaya çalışılmış ve iki yöntemin de birbiri ile uyum sağladığı görülmüştür [49].

3.3.1.2. ön deriştirme

Analizi yapılacak örneklerde bulunan elementlerin analitiksel yöntemle tayin edilemeyecek kadar küçük derişimlerde bulunması halinde bu örneklerin analitiksel yöntemlerle ölçülebilecek seviyeye getirilmesi için birçok ön deriştirme yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemlere solvent ekstraksiyonu, çöktürme, adsorpsiyon, katı faz ekstraksiyonu, mikro ekstraksiyon, iyon değişimi gibi yöntemler örnek olarak verilebilir[3, 4].

Solvent ekstraksiyon metodundaki büyük dağılım oranları, tayin edilemeyecek kadar küçük derişimlerdeki maddelerin analitik yöntemlerle tayinine izin verir. Çok sık olarak kimyasal analizlerde ayırma ve ön deriştirme gereklidir ve solvent ekstraksiyon metodunun avantajı ikisini de tek adımda gerçekleştirmesidir [4]. Bu yöntemde ihtiyaca uygun bir ekstraktant seçimi ile derişimi birkaç kat artırmak mümkündür. Diğer yandan orijinal örnekteki analit, analitik yöntemle tayin

edilebildiği zaman bile hassasiyette büyük bir artış elde edilebilir, solvent ekstraksiyon metodu vasıtasıyla ön deriştirme daha küçük miktarlarda örneklerin kullanımını, yöntemin basitleşmesini ve analizlerin doğruluğunu artırır. Çevreye dayalı atık ve doğal, katı ve sıvı birçok örnekte var olan ağır metallerin derişimi spektrofotometrik tekniklerin tayin sınırlarının altında kaldığından, bunların girişim yapan diğer elementlerden ayrılması ve derişiklendirilmesi gereklidir. Bu amaçla solvent ekstraksiyon tekniği en çok kullanılan tekniklerden birisidir. [4].

Literatürde deniz suyu örneklerindeki eser miktardaki derişimlerde bakır, kadmiyum, nikel ve çinkonun ditizon ile klororoform içerisine ekstrakte edilmesi ve daha sonra nitrik asit ile sulu faza sıyrılarak ön deriştirilmesi incelenmiştir. Çalışmada Ni(II)'yi ekstrakte etmek için dimetilglioksim, Cu(II) pH=2'de, Cd(II) ve Zn(II)= pH=7,7'de ditizon ile organik faza ektrakte edilmiş, ekstraktant olarak kullanılmıştır [50]. Bir diğer bilimsel çalışmada yine deniz suyu örneklerinden Cd, Cu, Ni, Pb ve Zn iyonları sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu ve yardımcı çöktürme gibi yöntemler kullanılarak önderiştirme işlemine tabi tutulmuştur. Çalışmada Dowex Optipore V-493 ve Amberlite XAD-4 reçineleri katı faz ekstraksiyonu için, Co tozu yardımcı çöktürücü olarak, sodyum dietilditiyokarbamat trihidrat ise ekstraktant olarak kullanılmıştır. Örnekte eser miktarda bulunan elementler bu üç tekniğin kullanılması birbirlerinden ayrılmış ve her basamakta bir veya iki elementin prekonsantrasyonu sağlanmıştır [51]. Su içindeki Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn metallerinin 2-(2-benzoksiazolil)malonaldehit ve 2-(2-benzoksiazolil) siyanoasetaldehit ekstraktantı ile MIBK içinde dağılımı incelenmiş ve çalışılan ligandın dissosiasyon ve dağılma sabitleri bulunmuştur. Ayrıca ekstrakte edilen tür bileşimi değerlendirilmiş ve sodyum ve amonyum molibdatlar içindeki Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn iyonlarının önderiştirilme ve tayin işlemlerine solvent ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır [52]. Analiz yöntemlerinin otomatikleştirilmiş veya yarı otomatikleştirilmesi günümüzde oldukça fazla ilgi gören alanlardır. Bu amaçla yapılan bir çalışmada, Cu(II) iyonu 1-(2-piridilazo)naftol (PAN) kompleksi hainde MIBK içerisine otomatikleştirilmiş bir solvent ekstraksiyon düzeneği ile ekstrakte edilmiştir. 100–1600 µg/L düzeyinde tespit edilen Cu(II) ye ait deteksiyon limiti ise 20 µg/L olarak belirlenmiştir [53].

3.3.1.3. farklı bir çözelti ortamına taşıma

Çözünen bir maddenin analitik tayininde sulu ortamda çözünen bazı diğer maddeler girişim yapabilir. Çözelti ortamı (matriks) istenilen analiz yönteminin uygulanmasını engelleyebilir. Çözücü analit gibi aynı dalga boyunda absorpsiyon yapıyorsa ya da alev spektroskopisinde (AAS ya da emisyon) yüksek tuz veya aşırı alkali içeriği olan derişik elektrolit çözeltileri viskozite yaratıyorsa ve aleve çözeltinin düzenli injeksiyonunu engelliyorsa analiz edilecek bileşenin farklı bir ortama alınması gereklidir. Bu gibi durumlarda solvent ekstraksiyon metodu analitin girişim yapmayan başka bir çözelti ortamına taşınması için kullanılabilir [3, 4].

2-etilhegzil fosforik asit mono 2-etil hegzil ester ile Fe(III) 'ün kantitatif ekstraksiyonu pH= 0,75-2,5 aralığında çalışılmıştır. Organik faza ekstrakte edilen Fe(III), HNO₃ ve HCl ile sıyrılmıştır. Sıyrılan Fe(III) iyonu tiyosiyanat eklenerek Fe(SCN)₃ kompleksine dönüştürülerek UV-VIS spektrofotometresinde tayin edilmiştir [54]. Vitamin hapında Co(II) elementinin tayini için FAAS yöntemi kullanılmıştır. Uygulanan yöntem ile pH=3 de dietil ditiyakarbat kobalt kompleksinin MTBK içine ekstraksiyonuna dayanır. Böylece vitamin matriksinde tayin edilemeyen Co(II) elementi MTBK matriksi içerisinde kolaylıkla tayin edilmiştir [55]. Başka bir çalışmada ise Fe(III) 'ün Ti(IV), Co(II), Cr(VI), Cu(II) ve Zn(II)'den ayrılarak kantitatif olarak tayini çalışılmıştır, Hegzaasetatokalix(6)aren'in ekstraktant olarak kullanıldığı çalışmada ile Fe(III) pH=7'de kantitatif olarak ekstrakte edilmiş ve Fe(III) organik fazdan HCl ile sıyrılmıştır. Sıyrılan Fe(III) [55] numaralı literatürde özetlenen yöntem kullanılarak, tiyosiyanat ile kompleksleştirilerek spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Yapılan ayırmada A grubu ve geçiş metallerinin girişiminin ortaya çıkmadığı görülmüştür. Yöntem minerallerden, alaşımlardan ve ilaçlardan demirin analizini yapmak için kullanılmaktadır[56].

3.3.1.4. İnorganik maddelerin ayrılması

Ayırma adımları periyodik sistemdeki iyonik ve moleküler bütün elementler için geliştirilmiştir. Bu maddelerin bazıları zehirlidir ve çevre için zararlıdır. Bazılarının ayrımı ise endüstriyel ve teknolojik açıdan önemlidir. [4].

Endüstriyel ve teknolojik önemlerinden ötürü kobalt ve nikelin birbirinden ayrılması üzerine literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Bu metallerin benzer fizikokimyasal özellikler sergilemeleri birbirlerinden ayrılmalarını da zorlaştırmaktadır. Bu amaçla, Co(II)/Ni(II) ayırma faktörünün pH, çalışma sıcaklığı, ekstraktant (2-etilhegzilfosfinik asit mono 2-etilhegzil ester) derişiminin etkisi gibi parametrelere bağımlılığı tespit edilmiştir. Co(II) ve Ni(II) için metal-ekstraktant kompleks türlerinin yapısının sıcaklıkla değişmediği ancak pH ve ekstraktant derişiminin ayırma faktörünü etkilediği görülmüştür [57]. Di-(2-etilhegzil)fosforik asit ve 2-etilhegzilfosforikasit mono -2-etilhegzilester kullanarak sulu çözeltilerden nikel ve kobaltın ekstraksiyonunda yalnızca tek çekirdekli metal komplekslerinin ekstrakte edildiği ideal şartlar için denge açıklamaları yapılmış ve ayırma faktörleri belirlenmiştir[58]. Fe(III) ün ekstraksiyonu üzerine yapılan çalışmada 8-hidroksikinolin ekstraktantı ile yapılan ekstraksiyona halofenollerin etkisi incelenmiş ve fenollerin Fe(III) ekstraksiyonunu önemli derecede artırdığı bulunmuştur. Fenollerin bu etkisi Cu(II) den Fe(III) ün ekstraksiyonla ayrılmasını sağlar ve ekstraksiyonun seçimliliğini artırır, Cu(II) den Fe(III)'ün ekstraksiyonla ayrılması tek başına 8- hidroksikinolin ile mümkün değilken, bu ayırım fenol varlığında gerçekleşmekte ve pH=1,28 de Fe(III) %91,5 ekstrakte edilirken, Cu %4,3 ekstrakte edilmekte ve ayırım sağlanmaktadır [59]. Bir diğer çalışma Ni-Cd pillerden elde edilen liç çözeltilisinden Cyanex 923 ve Cyanex 272 ekstraktantları kullanılarak Co(II), Ni(II) ve Cd(II) metallerinin ayrılması üzerine kurulmuştur. Öncelikle liç çözelti ortamından Co(II) Cyanex 272 kullanılarak 99,9% verimle ayrılmıştır. Çözelti ortamında kalan Cd(II) v Ni(II) ayrımı için TOPS 99 kullanılarak Cd(II) yüksek verimle ekstrakte edilmiştir. Böylelikle bütün metallerin birbirinden solvebt ekstraksiyon tekniği kullanılarak yüksek verim ile ayrılabil-diği gösterilmiştir [60].

3.3.2. Metallerin uygulanması

Solvent ekstraksiyon metodunun birçok kullanım ve uygulama alanları mevcuttur. Bunlardan kimya ve diğer bilim ve teknoloji alanları için bazıları teorik, bazıları ise uygulamalıdır. Günümüzde metallerin geri kazanımı için yaklaşık olarak kırk adet ekstraksiyon reaktifi ticari olarak ulaşılabilecek konumdadır. Bunlar temel olarak asidik, bazik ve solvasyon tipi olmak üzere üç grupta toplanabilirler. tri-n-butilfosfat (TBP), versatic asit ve çeşitli aminler bu ekstraktantlardan bazılarıdır. Bu ekstraktantlar metal giderimi, ayırımı ve geri kazanımında 1950'li yıllardan beri sıvı sıvı ekstraksiyon tekniğinde kullanılmaktadır. Metallerin solvent ekstraksiyon tekniği uygulamalarına birçok örnek bulunmaktadır[3]. Değerli metallerin ayrılması ve geri kazanılması yarattığı ilgiyi sürdürmektedir. Siyanürlü ortamdan altının giderilmesinde trialkilguanidin temelli LIX 79 ticari isimli bir ekstraktantı Henkel (Cognis Inc) geliştirmiştir. Bu reaktif kuvvetli baz gibi davranmakta ve sıyırma işlemi pH 13.5'in üzerindeki alkali ortamlarla başarılmaktadır [3]. Amler yapılarının tamamen bozunabilme özelliğine sahip olmalarında ötürü, bazı zamanlarda nükleer atıkların yeniden işlenebilmesi için kullanılmaktadırlar. Ancak son zamanlarda monoalkilamit bileşiği, iridyumun rodyum veya temel bazı metallerle karışım halindeki çözeltileri içerisinde ekstraksiyonunda kullanılmaktadır [3].

Literatürde metal ayırımı, geri kazanımı ve cevherlerden ekstraksiyonu üzerine birçok yayına ulaşılabilmektedir. Siyanürlü çözelti ortamından Au(I) ekstraksiyonuna için yapılan çalışmada ekstraktant olarak setilpiridinyum bromür (CPB) ile tributil fosfat (TBP) sinerjistik ekstraksiyon sistemi kullanılmıştır. Alkali $\text{KAu}(\text{CN})_2$ çözeltisinden CPB ile Au(I) ekstraksiyonuna TBP modifiyer olarak katkı sağlamıştır. Au(I) sentetik çözeltilerinden 94,5 % verimleiki basamakta ekstrakte edilmiştir. Organik faza alınan Altın 3 mol/L KSCN çözeltisi kullanılarak 90% verimle sulu faza sıyrılmıştır [61]. Pt(IV) ve Rh(III) ayırım ve geri kazanımı için yapılan çalışmada Aliquat 336 ekstraktant olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmada Pt(IV) yüksek verimle ekstrakte edilmiş ve çok yüksek ayırma faktörlerine ulaşılmıştır. ortamının iyonik şiddetini dengelemek için ortama eklenen LiCl ekstraksiyon verimini olumlu yönde etkilemiştir. Tiyoüre ve HCl varlığında gerçekleştirilen sıyırma işlemi

neredeşye 100% verimle gerçekleşmiştir [62]. Platin grubu değerli metallerin solvent ekstraksiyon tekniği ile ayrılması için yapılan bir diğer alışma, Rh, Pt ve Pd elementlerinin katalizör atık lilerinden geri kazanımı üzerine kurulmuştur. 6 mol/L HCl ile elde edilen liç çözeltilerinden Cyanex 921 ekstraktantı kullanılarak gerçekleştirilen geri kazanım verimi tüm türler için yaklaşık olarak 98% civarındadır. Ayrıca çalışmada element türlenmeleri de değerlendirilmiştir [63]. Solvent ekstraksiyon tekniği radyoaktif elementlerin cevherlerden ve radyoaktif atıklardan arıtımı ve geri kazanımı amacıyla da yaygın olarak kullanılmaktadır. Hindistanda yapılan bir çalışmada uranyumun fosforik asitli çözelti ortamından dinonil fenil fosforik asit ve TBP ekstraktantları kullanılarak sinerjistik sistemde ekstraksiyonu incelenmiştir. Çalışmada ekstraksiyonun sıcaklığa bağımlılığı ilgi çekici olmakla birlikte yüksek ekstraksiyon ve sıyrma verimlerine ulaşılmıştır. Modifiyer olarak ortama eklen TBP'nin positif sinerjik etki oluşturduğu gözlenmektedir [64]. Th(IV) ekstraksiyonunun termodinamik parametrelerini elde etmek için yapılan çalışmada TBP and HDEHP ekstraktant olarak kullanılmıştır. klorürlü, bromürlü ve iyodürlü çözelti ortamlarından organik faza ekstrakte edilen Th(IV) Arsenazo-III komplekslerine dönüştürülerek spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. TBP varlığında ekstraksiyon önceliğinin $K_{ex} (ThI_4) > K_{ex} (ThBr_4) > K_{ex} (ThCl_4)$ şeklinde değiştiği belirlenmiştir. Çalışmada ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 gibi termodinamik sabitler deneysel olarak tespit edilmiştir [65].

3.3.3. Biyolojik ve organik maddelere uygulamaları

Metal bağlama açısından organize edilmiş yeni ve metal seçici organik bileşiklerin geliştirilmesi solvent ekstraksiyon metoduda artan bir öneme sahiptir. Bazı ekstraktantların geliştirilmesi bilgisayar temelli modellerin kullanımı ile gerçekleştirilebilir. Çevreyle olan ilişki açısından düşünüldüğünde ekstraktant ve çözücülerin en önemli özelliği, işlem sürecinde ve sonrasında hem zehirli etkilerinin olmaması hem de geri dönüştürülebilir olmalarıdır. Ekstraksiyon ve destilasyon işlemlerinin birbiri ile kombinasyonları biyoteknoloji alanında uygulama alanı bulmaktadır. Biyolojik olarak aktif maddelerin ekstraksiyonlarında organik çözücü ile temas sırasında sıklıkla oluşabilen biyolojik aktif maddenin aktivitesini kaybetmemesine dikkat edilmelidir. Böylece bu tür bileşiklerin ekstraksiyonlarını

gerçekleştirebilecek spesifik bir sistem geliştirilebilir. Bu türden sistemler iki fazın ayrılmasına dayanan ve sulu fazın inorganik bir tuz veya bir polimer içerdiği sistemlere uygulanabilir. İkinci bir sistem ise süper kritik koşullarda orijinal iki fazın kritik sıcaklık ve basınçta tek faza dönüştürülmesi ile gerçekleştirilir. Aynı zamanda aktif organik bileşik organik çözücü ile su merkezinin bir misel veya bir yüzey aktif madde tarafından sarmalanması şeklinde korunabilir[4].

Literatürde fenol, organik asit, aminoasitler, kiral organik moleküler gibi birçok organik türün solvent ekstraksiyon tekniği ile ekstraksiyonu üzerine çalışmalar mevcuttur. Membran temelli, solvent ekstraksiyon tekniği ile organik asitlerin ekstraksiyonu ve biyotransformasyonu üzerine yapılan bir review makalede çeşitli ekstraktanlar ve farklı hollow fiber ve geleneksel solvent ekstraksiyon sistemlerinin harmanlandığı hibrit düzeneklerde gerçekleştirilebilen sistemler üzerine bir araştırma yapılmıştır. Araştırma neticesinde birçok organik asit türünün ilgilenilen sistemler vasıtasıyla ayrılıp geri kazanılabileceği görülmüştür [66]. Biyolojik örnekler üzerinde yapılan bir çalışmada, solvent ekstraksiyon metodu kullanılarak biyolojik örneklerde eser miktarda bulunan fuleren (C_{60}) bileşiğinin HPLC ile tayini gerçekleştirilmiştir. $0.5\mu\text{g/L}$ 'nin altındaki konsantrasyonlarda bile fuleren (C_{60}) bileşiğinin organik faza sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu ile alınarak tayin edilebildiği rapor edilmiştir [67].

3.3.4. Çevresel uygulamaları

Gelecek kimyasal işlemlerin çevre üzerindeki etkileri üzerinde daha azla düşünmemizi gerektirecek. Sıvı atıklar sadece kontrol edilmeyecek aynı zamanda zararsız hale getirilmesi de gerekecektir. Zehirli metal içeren atıkların azaltılmasının birçok ülkede endüstri üzerindeki baskından dolayı seçici ayırma proseslerinin kullanılmasını bir gereklilik haline getirmiştir. Solvent ekstraksiyon tekniği hidrometalurji alanında çok etkili bir ayırma yöntemi olmasına rağmen, atıkların arıtılmasında daha az cazip olduğu ispatlanmıştır. Bu nedenle katı ve sıvı atıkların arıtılması prosesi hidrometalurjik solvent ekstraksiyon proseslerinden farklıdır. Böylece, katı atıklardaki metal bileşimleri maden filizlerinden elde edilen liç çözeltilerindenki uygulamalardan tamamıyla farklı seçicilikte ekstraktantlara ihtiyaç duyulur. Aynı zamanda işlem sonrası çevreye verilecek proses sonrası çözeltideki

atık derişiminin, geridönüşümü gerçekleştirilebilecek düzeyde olması gereklidir. Sonuç olarak, Hem metallerin hem de organik ekstraktantın solvent ekstraksiyon işleminde kullanıldıktan sonra çevreye salınımının zarar vermeyecek düzeyde olması günümüzde üzerine durulan en önemli konulardan birisidir. Bu amaçla, işlem sonrasında organik ekstraktantlar aktif karbon ile organik çözelti ortamından giderilebilir, ancak bu proses ekstra tesis kurulumu ve maliyet gerektirir. İşlem sırasında oluşan sulu çözeltilerin arıtımı ise organik türlere göre daha kolaydır ve bu proseslerin işletme maliyetleri çok dikkate değer değildir. Geri dönüşüm suyu diye tabir edilen çözeltiler tesis için ekonomik bir değere sahip olabilir. Bu nedenle yüksek konsantrasyonlarda safsızlıkların sulu çözeltilerde bulunmasına izin verilebilir [3].

Teknoloji, solvent ekstraksiyon tekniğinin atık çözeltilere uygulanmasında belirgin bir rol oynar. Bu alanda gözlenen gelişmelerin birçoğu farklı taleplere karşılık verecek nitelikte olmalıdır. Bunlar aşağıda sıralanmıştır [3,4];

- a) Ekstraktant ve çözücüler kolaylıkla biyolojik olarak parçalanabilmelidirler
- b) Çözücü kaybını azaltacak yeni ekipman dizaynları gerçekleştirilmelidir.
- c) Solvent giderim ve geri kazanım sistemleri iyileştirilmelidir.

Literatürde bir tarama yapıldığında laboratuvar veya pilot ölçekte çalıştırılan bir çok solvent ekstraksiyon sistemine rastlamak mümkündür. Ancak bunların birçoğu ticarileşmeyi başaramamışlardır. Metallerin giderimi için yalnızca bir düzine prosesin ticarileştiği bilinmektedir. Seçicilik ihtiyaçlarının değişmesinden ve atıkları günden güne farklı kombinasyonlarda karşımıza çıkmalarından dolayı yeni tip ve seçicilikte ekstraktantların geliştirilmesi geleceğe dönük bir ihtiyaç olarak gözükmektedir.[3]

Literatürde organik ve inorganik kökenli çok farklı türde çevresel örneğin solvent ekstraksiyon metodu ile ortamdan uzaklaştırıldığı veya geri kazanıldığı görülmüştür. Pestisitler yaygın olarak kullanılan organoklorürlü böcek ilaçlarıdır. Genellikle doğada parçalanma süreleri oldukça uzundur. Dolayısıyla insanlığın geleceği ve çevre açısından tehlike arz eden bileşiklerdir. Yapılan bir çalışmada deniz dip

sedimentlerinden 17 farklı türde pestisit ultrasonik solvent ekstraksiyon metodu ile ekstrakte edilmiş ve gaz kromatografi ile elektron yakalamalı dedektör (GC/ECD) kullanılarak tayin edilmiştir. Yapılan deneyler ile ekstraksiyon şartları optimize edilmiş ve çok yüksek geri kazanım verilerine ulaşılmıştır [68]. Başka bir çalışma, çeşme, göl ve deniz sularından Cu(II), Zn(II), Pb(II), Ni(II), Co(II) ve Cd(II) elementleri silikajel üzerine desteklenmiş yeni bir hidrazon ile eser miktarlarını tayin etmek ve gidermek için yapılmıştır. Kantitatif geri kazanım için şartlar belirlenmiş ve Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) ve Ni(II) 0,1 mol/L EDTA, Co(II) ise 2 mol/L HClO₄ ile kantitatif olarak geri sıyrıldıktan sonra, metal iyonları AAS ile tayin edilmiştir [69]

BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT

4.1. Kimyasal Maddeler

4.1.1. TOA ile kobalt ekstraksiyonunda kullanılan kimyasal maddeler

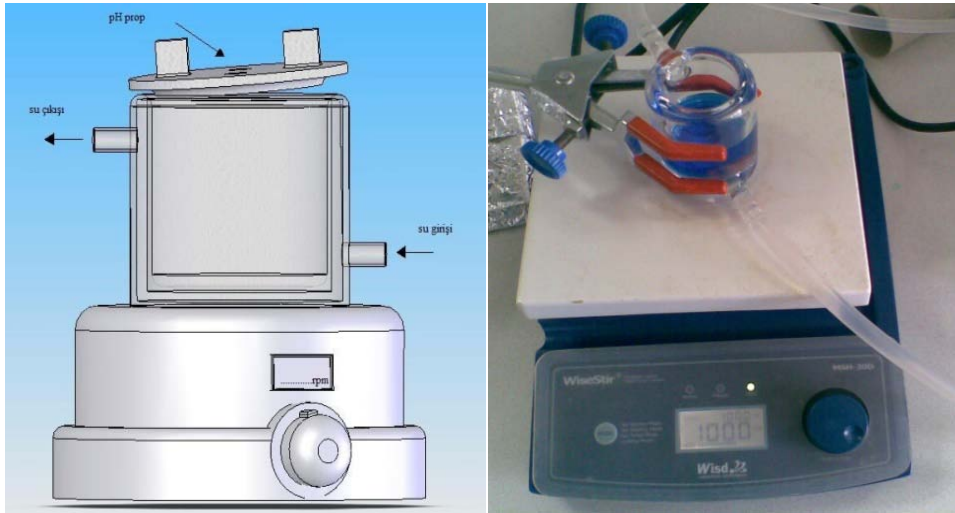
Ekstraktant olarak Trioktilamin (TOA), çözücü olarak diklormetan, kloroform, toluen, ksilen, ve kerosen; besleme çözeltisi kobalt(II)klorür hegzahidrat ve nikel(II)sülfat penta hidrat, besleme çözeltisinin tamponu için asetik asit (CH_3COOH), sodyumhidroksit (NaOH), kompleks oluşturmak için amonyumtiyosiyanat (NH_4SCN), Sıyırma çözeltisi olarak amonyak (NH_3) ve trietanolamin (TEA) kullanıldı. Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflık derecesinde olup tüm kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Carlo-erba firmalarından temin edilmiştir.

4.1.2. 8-HQ ile nikel ekstraksiyonunda kullanılan kimyasal maddeler

Ekstraktant olarak 8-hidroksikinolin (8-HQ), çözücü olarak diklormetan, kloroform, toluen, ksilen, ve kerosen; besleme çözeltisi kobalt(II)klorür hegzahidrat ve nikel(II)sülfat penta hidrat, besleme çözeltisinin tamponu için amonyak (NH_3), hidroklorik asit (HCl), kompleks oluşturmak için amonyak (NH_3), oluşan kompleksi yükseltmek için hidrojen peroksit (H_2O_2), Sıyırma çözeltisi olarak nitrik asit (HNO_3) ve perklorik asit (HClO_4) kullanıldı. Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflık derecesinde olup tüm kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Carlo-erba firmalarından temin edilmiştir.

4.2. Solvent Ekstraksiyon Düzenegi

Solvent ekstraksiyonu ile yapılan deneysel ölçümler Şekil 4.1 deki su ceketli test hücresinde gerçekleştirilmiştir. Deney hücresi çalışma sıcaklığını sabit tutmak için devirdaimli su banyosuna bağlanmıştır. Sistem üzerine pH metre probu takılarak deney süresince besleme çözeltisi (sulu faz) pH'ı kontrol edilmiştir. Hazırlanan besleme çözeltisi ile ekstraktantı içeren organik faz hücre içerisine doldurulmuş ve manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır.



Şekil 4.1. Ekstraksiyon düzeneğinin temsili ve gerçek şekli.

Belirlenen süre sonunda karıştırma durdurulmuş ve faz ayrımı gerçekleştirildikten sonra 1–2 mL örnek alınarak, kalibrasyon grafiği aralığına denk gelecek düzeyde seyreltilmiştir. Gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra kobalt ve nikel elementlerinin nicel analizleri Şekil 4.5 de görülen Shimadzu AA-6701GF model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle (FAAS) ölçülmüştür. Benzer işlemler sıyırma deneyleri için de gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın bu aşamasında besleme çözeltisi ile optimum koşullarda doyurulan organik faz içerisinde oranometalik kompleks olarak bulunan metal iyonu, ortamın kimyasal özelliklerine göre bir çözelti ile muamele edilerek metal sulu faza çekilmiştir. Sulu faza alınan metal konsantrasyonu da benzer şekilde (FAAS) cihazı ile belirlenmiştir.

4.3. Solvent Ekstraksiyon Deneylerinde Kullanılacak Çözeltilerin Hazırlanması

4.3.1. Tiyosiyanatlı besleme çözeltisinin hazırlanması

Solvent ekstraksiyon deneylerinde kullanılacak besleme çözeltisi için; 10000 mg/L kobalt ve 10000 mg/L nikel konsantrasyonunda olacak şekilde hazırlanan stok çözeltilerden belirli hacimde alınarak, yaklaşık 1000 mg/L derişimde olacak şekilde bir balon jöje'ye alınır. İçerisine kompleksleştirici reaktif olarak amonyumtiyosiyanat (NH_4SCN), tampon çözelti oluşturmak pH değişimini engellemek için asetik asit (CH_3COOH), sodyumhidroksit (NaOH) reaktifleri hesaplanarak eklenmiş ve saf su ile istenen hacme tamamlanmış ve hazırlanan tiyosiyanatlı asidik çözelti, TOA içeren organik faz ile kobaltın solvent ekstraksiyonunda kullanılmıştır

4.3.2. Amonyaklı besleme çözeltisinin hazırlanması

Solvent ekstraksiyonunda kullanılacak besleme çözeltisi için; 10000 mg/L kobalt ve 10000 mg/L nikel konsantrasyonunda olacak şekilde hazırlanan stok çözeltilerden belirli hacimde alınarak, yaklaşık 500 mg/L derişimde olacak şekilde bir balon jöje'ye alınır. İçerisine kompleksleştirici reaktif olarak amonyak (NH_3), oluşan kompleksi yükseltmek için H_2O_2 belirli hacimlerde eklenir. pH değerini istenen değerde sabit tutmak için hidroklorik asit (HCl), eklenir. Böylece oluşan $\text{NH}_4\text{-NH}_4\text{Cl}$ tamponu ile besleme çözeltisi pH'ını sabit bir değerde tutulmuş ve hazırlanan amonyaklı bazik çözelti 8-HQ içeren organik faz ile nikelin solvent ekstraksiyonunda kullanılmıştır.

4.3.3. Tiyosiyanatlı ortamda kullanılacak sıyırma çözeltisinin hazırlanması

Kobaltın sulu faza sıyırılması için NH_3 ve bir amonyak türevi olan TEA çözeltilerinin belirli konsantrasyondaki çözeltileri kullanılmıştır. Derişik NH_3 ve TEA çözeltilerinden incelenecek parametrenin değişkenlerine ait konsantrasyonlarına (6,0-0,5 mol/L aralığında) denk gelecek hacimler balon jöjeye eklenmiş ve üzeri saf su ile belirlenen hacme tamamlanmıştır.

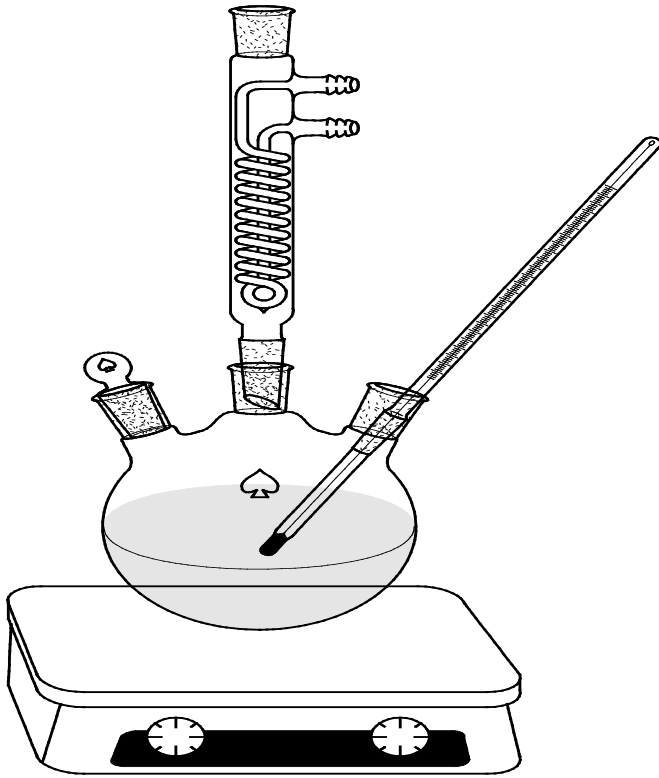
4.3.4. Amonyaklı ortamda kullanılacak sıyırma çözeltisinin hazırlanması

Nikelin sulu faza sıyırılması için HNO_3 ve HClO_4 çözeltilerinin belirli konsantrasyondaki çözeltileri kullanılmıştır. Derişik HNO_3 ve HClO_4 çözeltilerinden

incelenecek parametrenin değişkenlerine ait konsantrasyonlarına (0,1-5,0 mol/L) denk gelecek hacimler balon jojeye eklenmiş ve üzeri saf su ile belirlenen hacme tamamlanmıştır.

4.3.5. Çinkur atıklarının liç edilmesi

Kobalt ve nikel içerikli, 25 gram, I. arıtma keki örnekleri çözündürme işlemine tabi tutulmadan önce 105 °C'de kurutulmuştur. Kuru kek örnekleri üzerinde yapılan çözündürme çalışmalarında H₂SO₄ kullanılmıştır. Çözündürme işlemi; geri soğutucuya bağlanmış, termometre ve teflon kaplı mıknatıs ihtiva eden uç boyunlu 250 veya 500 mL'lık balon içinde ısıtıcı mıknatıs ile karıştırılarak yapılmıştır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Liç prosesi düzeneği

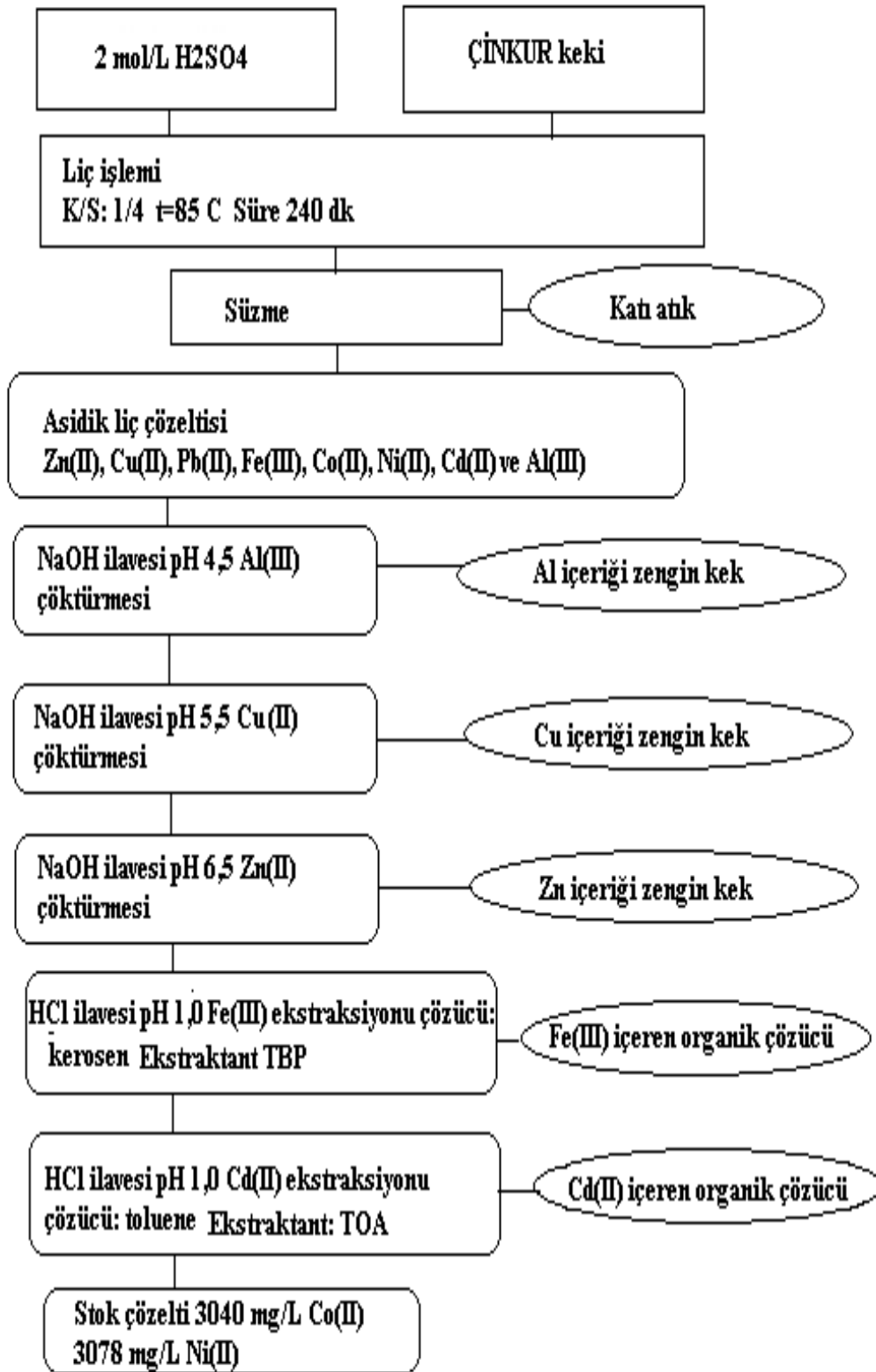
Belli molar konsantrasyonlarda H₂SO₄ çözeltileri ile yapılan liç çalışmalarında diğer parametreler sabit tutularak asit konsantrasyonunun çözünürlük üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Elde edilen en iyi çözünmeden asit konsantrasyonu tespit edilmiştir.

Buna göre liç işlemi 2 mol/L H₂SO₄ ile 1/4 katı/sıvı oranında 85 °C'de 120 dakikada gerçekleştirilmiştir.

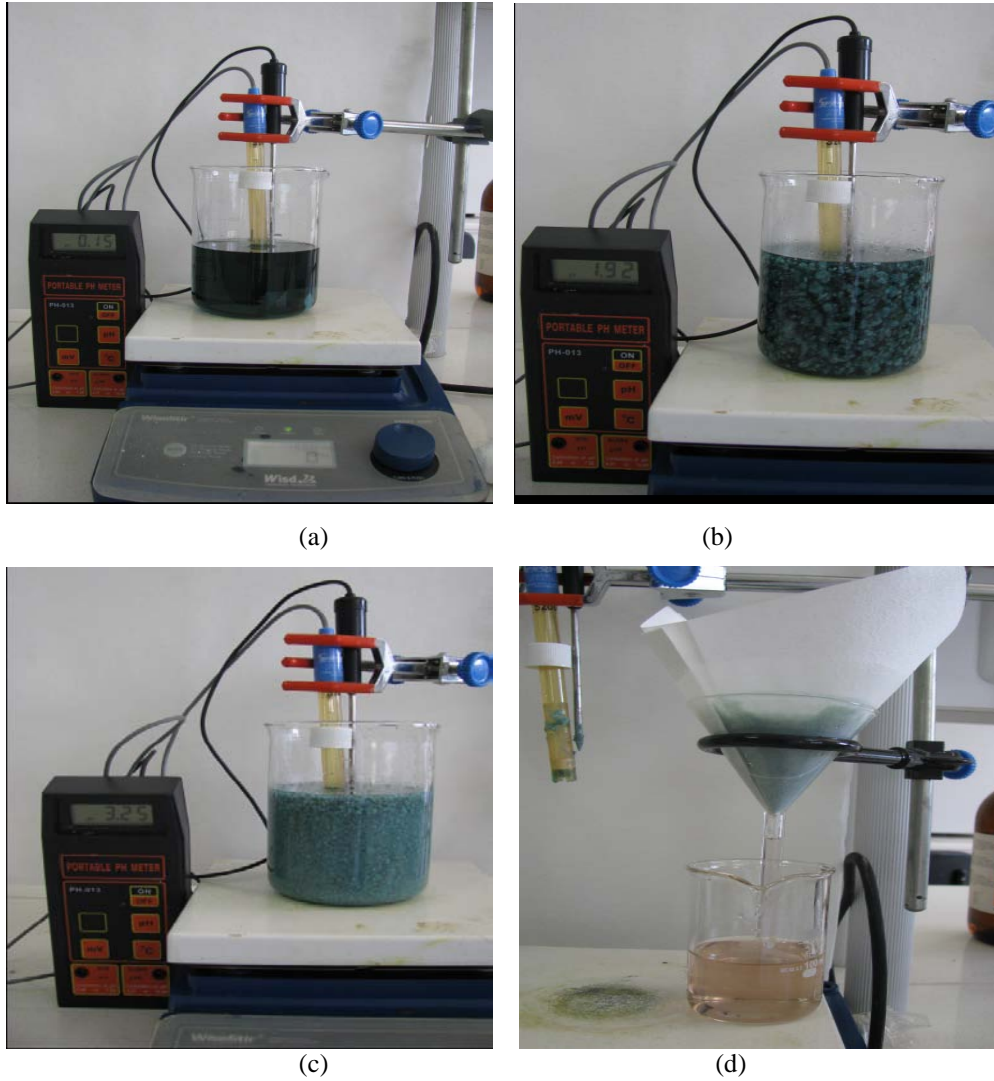
4.3.6. Çinkur atığı liçinin solvent ekstraksiyonda kullanılacak hale getirilmesi

4.3.6.1. Çinkur atığı liçinin kobalt ekstraksiyonu için hazırlanması

Zn(II), Cu(II), Pb(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cd(II) ve Al(III) iyonlarını içeren H₂SO₄ liç çözeltisi bu haliyle solvent ekstraksiyon deneylerinde kullanılmaya uygun değildir. Fe(III), Al(III), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) iyonları çalışılmayacağından deneysel amaçlı kullanım öncesinde çözelti ortamından uzaklaştırılması gerekir. 2 mol/L H₂SO₄ içeren asidik liç çözeltisi ortamına 6 mol/L NaOH çözeltisi manyetik karıştırıcı bir düzenekte damla damla eklenip pH=6,5'e kadar kontrollü bir çöktürme yapılarak Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cd(II) haricinde diğer metaller ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Safsızlık olarak çözelti ortamında bulunan Fe(III) pH 6,5'de TBP ekstraktantı kullanılarak kerosen içerisine solvent ekstraksiyon tekniği ile ekstrakte edilmiştir [103]. Cd(II) iyonunun bir miktarı pH=6,5'de çözünmüştür. Kalan Cd(II) iyonlarını çözelti ortamından uzaklaştırmak için çözelti pH'ı HCl ilavesiyle 1,0'a ayarlanır ve ekstraktant olarak TOA kullanılarak toluen içerisine solvent ekstraksiyon tekniği ile ekstrakte edilmiştir [104]. Kalan nihai çözeltideki metal konsantrasyonu Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III), Pb(II) için sırasıyla 3040 mg/L ve 3078 mg/L, 2,34 mg/L, 1,87 mg/L, 0,01 mg/L, 0,76 mg/L ve 0,12 mg/L olarak FAAS ile belirlenmiştir. Çözelti üzerine optimum şartlarda tespit edilen miktarda NH₄SCN kompleksleştirici olarak eklenmiş ve sonra pH değerini istenen değerde sabit tutmak için asetik asit (CH₃COOH), sodyumhidroksit (NaOH) tamponu eklenmiştir. Belirlenen optimum şartların endüstriyel atıklar için uygulaması bu çözelti ile gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin hazırlanması Şekil 4.3'te şematik olarak, Şekil 4.4'de ise sistematik olarak resmedilmiş ve gösterilmiştir.



Şekil 4.3. ÇİNKUR liç çözeltisinin solvent ekstraksiyon prosesinde kullanılacak hale getirilme süreçleri şematik gösterim.



Şekil 4.4. ÇİNKÜR liç çözeltisinin solvent ekstraksiyon prosesinde kullanılacak hale getirilme süreçleri. (a) başlangıç, (b ve c) pH artarken ki çökelmeler, (d) çöktürmeler sonrası nihai süzme.

4.3.6.2. Çinkur atığı liçinin nikel ekstraksiyonu için hazırlanması

Zn(II), Cu(II), Pb(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cd(II) ve Al(III) iyonlarını içeren H_2SO_4 liç çözeltisi bu haliyle solvent ekstraksiyon deneylerinde kullanılmaya uygun değildir. Fe(III), Al(III), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) iyonları çalışılmayacağından deneysel amaçlı kullanım öncesinde çözelti ortamından uzaklaştırılması gerekir. 2 mol/L H_2SO_4 içeren asidik liç çözeltisi ortamına 6 mol/L NaOH çözeltisi manyetik karıştırıcılı bir düzenekte damla damla eklenip pH=6,5'e kadar kontrollü bir çöktürme yapılarak Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cd(II) haricinde diğer metaller ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Safsızlık olarak çözelti ortamında bulunan Fe(III) pH

6,5’de TBP ekstraktantı kullanılarak kerosen içerisinde solvent ekstraksiyon tekniği ile ekstrakte edilmiştir [103]. Cd(II) iyonunun bir miktarı pH=6,5’de çözünmüştür. Kalan Cd(II) iyonlarını çözelti ortamından uzaklaştırmak için çözelti pH’ı HCl ilavesiyle 1,0’a ayarlanır ve ekstraktant olarak TOA kullanılarak toluen içerisinde solvent ekstraksiyon tekniği ile ekstrakte edilmiştir [104]. Kalan nihai çözeltideki metal konsantrasyonu Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III), Pb(II) için sırasıyla 3040 mg/L ve 3078 mg/L, 2,34 mg/L, 1,87 mg/L, 0,01 mg/L, 0,76 mg/L ve 0,12 mg/L olarak FAAS ile belirlenmiştir. Çözelti üzerine optimum şartlarda tespit edilen miktarda kompleksleştirici olarak NH₃ ve yükseltgeyici olarak H₂O₂ eklendi ve seyreltik derHCl çözeltisi ile pH ayarlanmıştır. Belirlenen optimum şartların endüstriyel atıklar için uygulaması hazırlanan bu çözelti ile gerçekleştirilmiştir.

4.3.7. Job yöntemi deneyleri için çözeltilerin hazırlanması

4.3.7.1. Co(II) ve NH₄SCN çözeltilerinin hazırlanması

Sulu fazda oluşacak Co²⁺-SCN⁻ kompleks yapısı sitokiyometrisinin belirlenmesi için job yöntemi kullanılmıştır. Yöntem için 1,0×10⁻² mol/L Co²⁺ ve 1,0×10⁻² mol/L SCN⁻ içeren sulu çözeltiler hazırlanmıştır.

4.3.7.2. Co(SCN)₄²⁻ ve TOA çözeltilerinin hazırlanması

Organik fazda oluşacak Co(SCN)₄²⁻ ile TOA kompleks yapısı sitokiyometrisinin belirlenmesi için job yöntemi kullanılmıştır. Yöntem için su içerisinde 1,0×10⁻² mol/L Co(SCN)₄²⁻ ve aseton içerisinde 1,0×10⁻² mol/L TOA içeren çözeltiler hazırlanmıştır.

4.3.7.3. Ni(II) ve NH₃ çözeltilerinin hazırlanması

Sulu fazda oluşacak Ni²⁺-NH₃ kompleks yapısı sitokiyometrisinin belirlenmesi için job yöntemi kullanılmıştır. Yöntem için 1,0×10⁻² mol/L Ni²⁺ ve 1,0×10⁻² mol/L NH₃ içeren sulu çözeltiler hazırlanmıştır.

4.3.7.4. $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ve 8-HQ çözeltilerinin hazırlanması

Organik fazda oluşacak $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ile 8-HQ kompleks yapısı sitokiyometrisinin belirlenmesi için job yöntemi kullanılmıştır. Yöntem için su içerisinde $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ve etil alkol içerisinde $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L 8-HQ içeren çözeltiler hazırlanmıştır.

4.4. Organik fazın hazırlanması

4.4.1. TOA içeren organik fazın hazırlanması

Organik fazın hazırlanmasında ekstraktant olarak TOA kullanılmıştır. Ekstraktanttan hacimsel oranda alınıp kurutulmuş bir balon joje içerisinde organik çözücü (ksilen, toluen, kerosen, diklormetan, kloroform) ile belirlenen hacime tamamlanarak hazırlanmıştır.

4.4.2. 8-HQ içeren organik fazın hazırlanması

Organik fazın hazırlanmasında ekstraktant olarak 8-HQ kullanılmıştır. Ekstraktanttan kütleli oranda alınıp kurutulmuş bir balon joje içerisinde organik çözücü (ksilen, toluen, kerosen, diklormetan, kloroform) ile belirlenen hacime tamamlanarak hazırlanmıştır.

4.5 Kullanılan Spektral Yöntemler

4.5.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS)

Solvent ekstraksiyon çalışmalarında organik faza ekstrakte edilen ve organik fazdan sıyrılan metal türlerinin nicel tayinleri Shimadzu AA-6701GF marka ve model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle (FAAS) gerçekleştirilmiştir. Spektroskopi, çeşitli tipteki ışınların maddeyle etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Spektrometre ise, numunedeki analit miktarıyla orantılı olarak elektromanyetik ışının absorpsiyonu, emisyonunu ve floresansını ölçen cihazlar olarak adlandırılır. Atomik

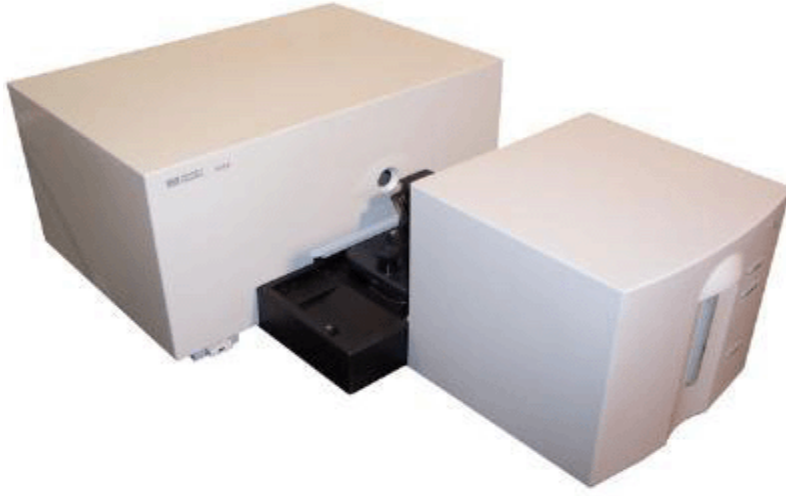
absorpsiyon spektroskopisi ve spektrometrelerinin gelişmesi ve analitik amaçla kullanılması 1955 yılında Walsh'ın ve aynı yıllarda Alkamede ve Milatz'ın çalışmalarıyla olmuştur. Atomik absorpsiyon spektroskopisi, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları absorplaması temeli üzerine kurulmuş bir metottür.



Şekil 4.5. Shimadzu AA-6701GF marka atomik absorpsiyon spektrofotometresi.

4.5.2. UV-VIS spektrofotometresi

Sulu ve organik ve fazlar içerisinde oluşan inorganik ve organometalik komplekslerin oluşum sitokiyometrilerini aydınlatabilmek için Agilent 8453 UV-VIS marka ve model spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Ultraviyole ve görünür ışık (UV-VIS) absorpsiyon spektroskopinin çalışma prensibi, bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesi temeline dayanır. Işığın şiddetinin azalması absorplamanın arttığını gösterir. Örnek derişimi belirli bir dalgaboyundaki absorpsiyonunu ölçerek bulunur. UV-VIS spektroskopi genellikle çözeltideki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde kullanılır. Birçok molekül UV veya VIS dalgaboylarını absorplar ve farklı moleküller farklı dalga boylarını absorplarlar.



Şekil 4.6. Agilent 8453 UV-VIS marka UV-VIS spektrofotometresi.

4.5.3. Kızıl ötesi spektrofotometresi (ATR-FTIR)

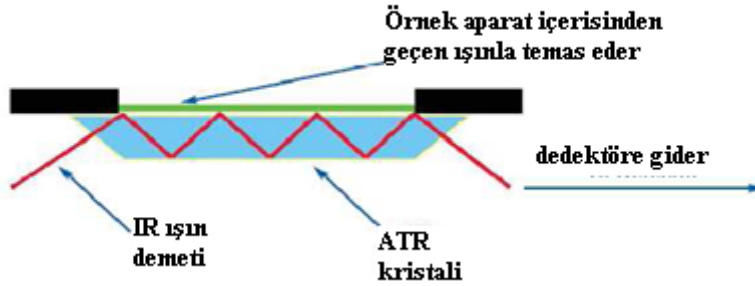
Sulu ve organik fazlar içerisinde oluşan organometalik kompleks yapılarını aydınlatabilmek ve diğer analitik cihazlardan alınan sonuçları doğrulamak için Shimadzu Prestige 21 ATR-FTIR marka ve model spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Attenuated Total Reflectance (ATR) tekniği yakın geçmişte katı ve sıvı örneklerin analizleri için geliştirilmiştir.



Şekil 4.7. Shimadzu Prestige 21ATR- FTIR cihazı.

Şekil 4.8'de attenuated total reflection (azaltılmış toplam yansıma) aparatının çalışma prensibi şematize edilmiştir. Örnek materyal ATR aparatının üzerine sıvı ise

sürülür ve çözücünün uçması beklenir, katı ise cihaz üzerindeki bir sıkıştırma aparatıyla sabitlenir. Sonrasında, cihaz IR ışın demetini belirli bir açı yüksek refraktif indekse sahip optikçe yoğun bir kristal üzerinden yönlendirir. Bu iç yansımalar bir dalga oluşturur ve oluşan bu dalgalar örneğin yüzeyine sabitlendiği yoğun kristal boyunca Şekil 4.8’de şematize edildiği gibi ilerler. Bu dalga yalnızca birkaç mikronluk bir uzunlukta kristal yüzeyinin dışına çıkar ve böylece örneğin içinden geçmiş olur. Sonuç olarak, kristal yüzeyi ile örnek arasında iyi bir temas olmalıdır. Örnek IR spektrumunun enerjisini absorpladığı bölgelerde dalga artacak veya yok olacaktır. Herbir dalgadan kaybolan enerjiler kristali terk ederek IR spektrometresinin dedektörüne gelir.



Şekil 4.8. ATR sisteminin çalışma şeması

4.5.4. Nükleomanyetik rezonans spektroskopisi (NMR)

Sulu ve organik ve fazlar içerisinde oluşan organometalik kompleks yapılarını aydınlatılabilmek ve diğer analitik cihazlardan alınan sonuçları doğrulamak için Oxford NMR 300 marka ve model spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Moleküldeki iki enerji seviyesi arasındaki enerji farkını ölçme temeline dayanan bir yöntemdir. Yeni bir yöntem olmasına karşın NMR, oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bunun nedeni; NMR’ın C ve H gibi neredeyse tüm organik ve inorganik maddeleri ilgilendiren çekirdekle ilgili olmasıdır.



Şekil 4.9. Oxford NMR 300 marka NMR cihazı.

BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. Giriş

Periyodik cetvelde yan yana bulunan kobalt ve nikel birbirine benzer özellik gösterdiklerinden dolayı birbirlerinden ayrımları hidrometalürjide her zaman bir problem teşkil etmiştir. Bu iki metal sadece cevherlerde birlikte bulunmazlar aynı zamanda birçok endüstri kolunda beraber kullanılmalarından ötürü atık içerisinde de birlikte bulunmaktadır. Bu yüzden kobalt ve nikeli hızlı ve kolay ayırma yöntemlerinin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmaların sayısı oldukça fazladır[70]. Geleneksel olarak kobalt ve nikel, sülfatlı veya klorürlü çözeltilerden kobaltın seçici olarak oksidasyonu ve çökeltmesi ile ayrılmıştır ve bu prosesler bugün de hala kullanılmaktadır. Bununla beraber solvent ekstraksiyon tekniği, bugünün endüstrisi tarafından talep edilen yüksek ayırma derecesi ve verimi sağlayacak bir potansiyele sahip bulunmaktadır [12, 13, 71].

Yapılan çalışmanın amacı solvent ekstraksiyon prosesi kullanılarak sulu çözeltilerden kobaltın ve nikelin seçici olarak birbirinden ayrılmasını incelemektir. Farklı iki ayrı solvent ekstraksiyon sisteminin optimum ekstraksiyon ve sıyırma şartlarının incelenmesi ve her bir basamakta cereyan eden kimyasal reaksiyonların spektrofotometrik ve spektrometrik yöntemler kullanılarak açıklanması çalışmanın ana hatlarını oluşturmaktadır. Buna göre elde edilen deneysel sonuçlar da iki sistem için ayrı ayrı verilecek ve irdelecektir.

5.2. Tiyosiyanatlı Ortamdan TOA Kullanılarak Co(II) Ekstraksiyonu

Ekstraktant olarak trioktilamin (TOA)'nın kullanıldığı, tiyosiyanatlı çözelti ortamından Co(II)'nin ekstraksiyonuna etki eden çeşitli parametreler; çözücü cinsi, besleme çözeltisi pH'ı, ekstraktant konsantrasyonu, karıştırma hızı, faz oranı (V_o/V_a ,

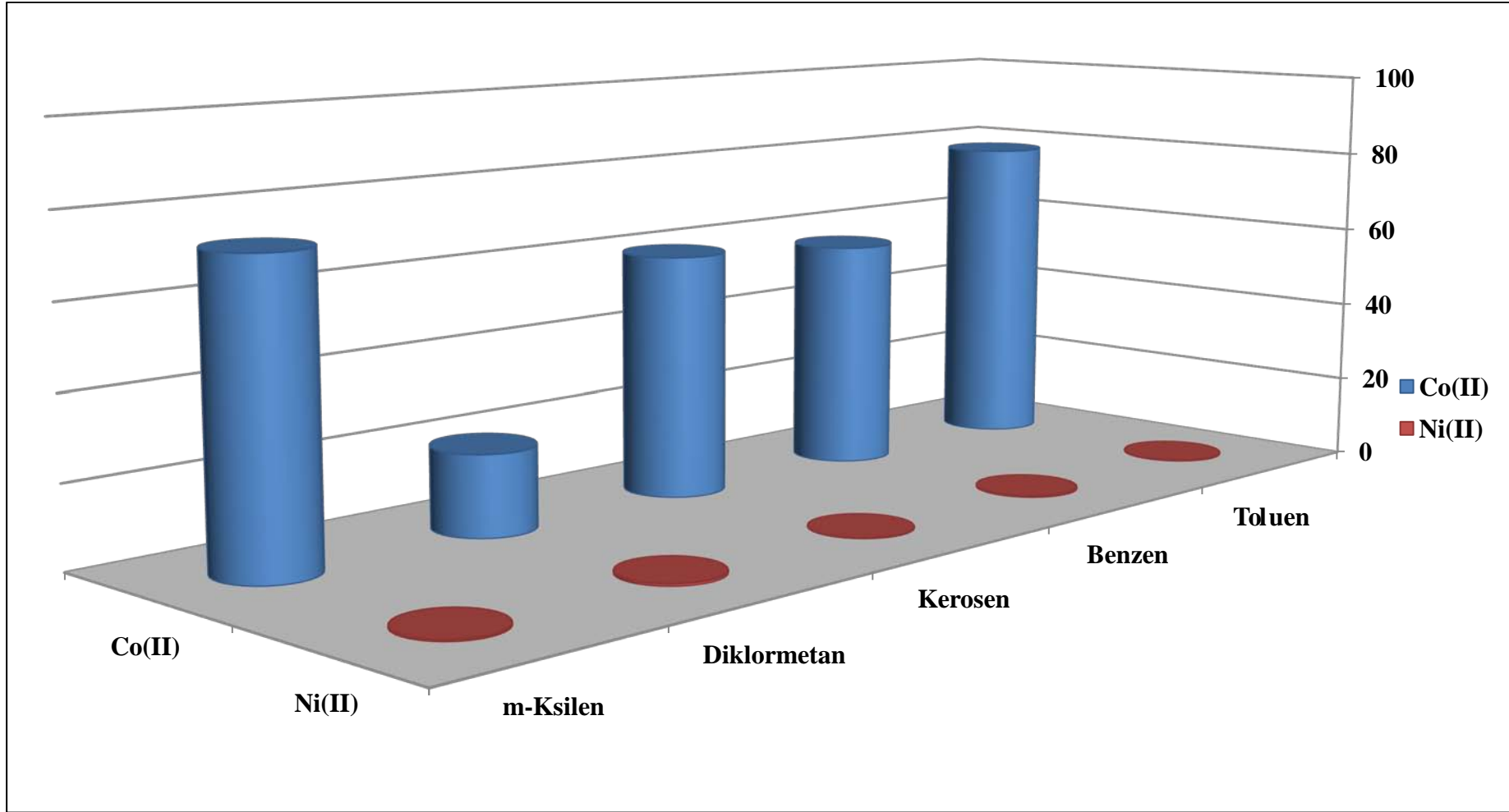
kompleksleştirici NH_4SCN konsantrasyonu, ekstraksiyon süresi ve sıcaklık deneyerek optimum ekstraksiyon şartları belirlenmiştir. Belirlenen optimum şartlarda değişik Co(II)/Ni(II) başlangıç konsantrasyonlarında Co(II) 'nin ekstraksiyonu incelenmiştir. Optimum ekstraksiyon koşullarında ÇİNKUR fabrikası atıklarından elde edilen asit liçi çözeltisi bir seri işlemde geçirilerek saflaştırılmış ve amonyumtiyosyanat, NaOH ve CH_3COOH ilavesi ile optimum çözelti ortamına uyarlanmış ve bu çözeltide sistemin endüstriyel uygulanabilirliği test edilmiştir. Optimum ekstraksiyon şartları belirlenen sistemin organik fazının başka bir sulu çözelti ile (NH_3 , trietanol amin (TEA)) sulu faza sıyırılması ve buna etki eden sıyırma çözeltisi türü ve faz oranı gibi deneysel parameteler incelenmiştir. Böylece organik faza ekstrakte edilen kobalt metali uygun sulu çözelti ortamları kullanılarak saf halde sulu faza alınmış (sıyırılmış) ve zenginleştirilmiştir. Ara yüzey reaksiyonlarının sitokiyometrisi job ve eğim analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Ekstraksiyon süresince fazlarda ve faz ara yüzeylerinde oluşan kompleks bileşiklerin yapıları ATR-FTIR ve NMR enstrümental yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

5.2.1. Çözücü cinsinin etkisi

Ekstraksiyon sistemine en iyi uyum sağlayacak çözücü bulmak için; toluen, benzen, kerosen, diklorometan, ksilen çözücüleri denenmiştir. Yapılan çalışmada, başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L, ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %1,50 v/v; pH: 4,00; V_o/V_s : 1/1; $[\text{NH}_4\text{SCN}]$: 1,00 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25°C ; ekstraksiyon süresi: 5 dk olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.1 ve Tablo 5.1 'de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun çözücünün % 77,84 verim ile toluen olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.1. Çözücü cinsinin Co(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L, ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %1,50 v/v; pH: 4,00; V_o/V_s : 1/1; $[\text{NH}_4\text{SCN}]$: 1,00 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25°C ; ekstraksiyon süresi: 5 dk.

Çözücü cinsinin Co(II) ekstraksiyonuna etkisi					
Çözücü	Toluen	Benzen	Kerosen	Diklorometan	Ksilen
%E Co	77,84	56,52	59,75	19,95	72,21
%E Ni	0,36	0,42	0,25	0,66	0,47



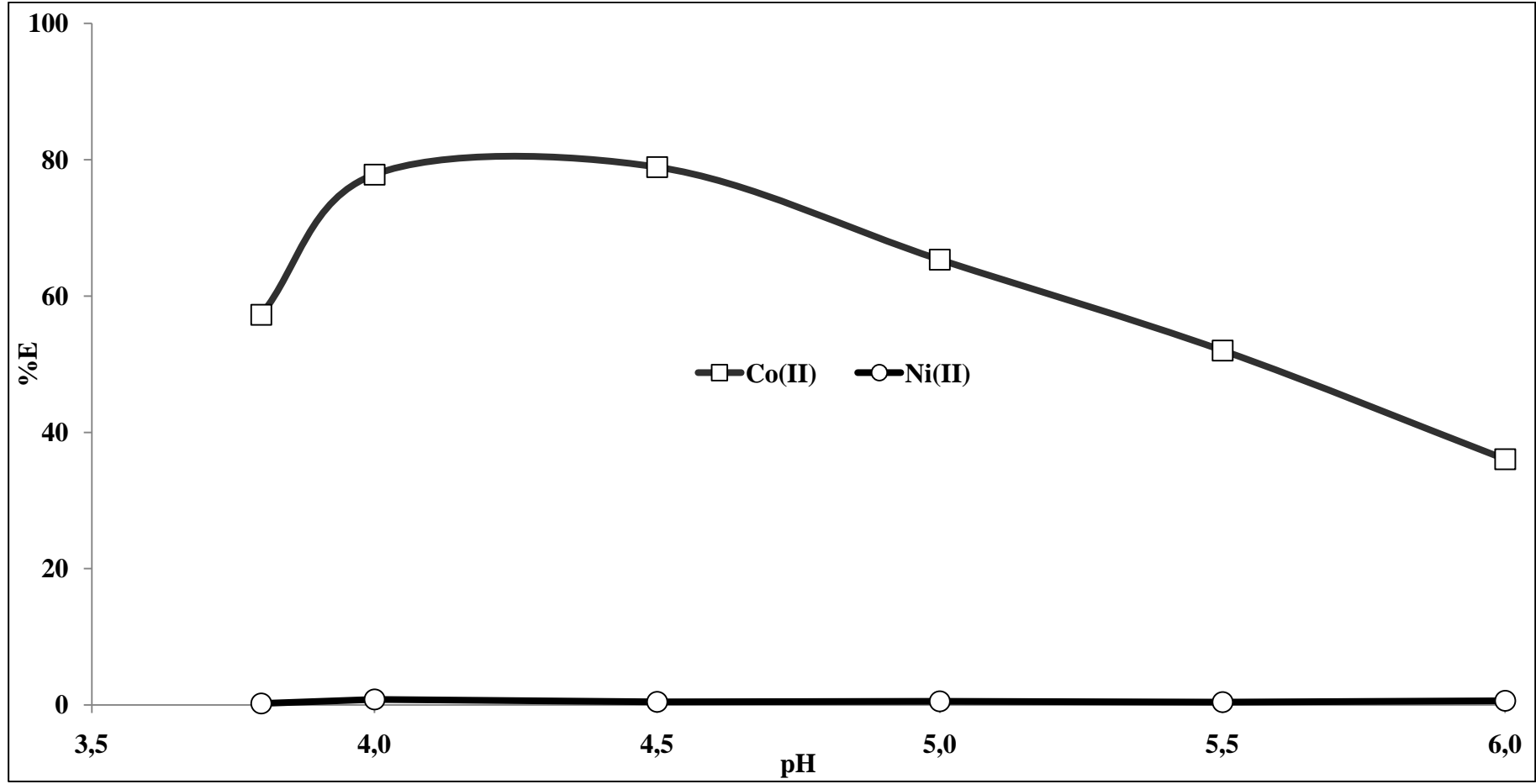
Şekil 5.1. Çözücü cinsinin Co(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L, ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %1,50 v/v; pH: 4,00; V_o/V_s : 1/1; $[\text{NH}_4\text{SCN}]$: 1,00 mol/L; karışırma hızı: 1000 dev/dk; çalışırma sıcaklığı: 25⁰C; ekstraksiyon süresi: 5 dk.

5.2.2. Besleme çözeltisi pH'nın etkisi

Ekstraksiyon sisteminin en yüksek verimle çalıştığı pH'ı bulmak için besleme çözeltisinin pH 'ı 3,80 ile 6,00 aralığında değiştirilerek deneyler yapılmıştır. pH'nın sabit olması çözelti içerisinde oluşturulan $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ tamponu ile sağlanmıştır. Yapılan çalışmada, başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %1,50 v/v; V_o/V_s : 1/1; $[\text{NH}_4\text{SCN}]$: 1,00 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25°C ; ekstraksiyon süresi: 5 dk olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.2 ve Tablo 5.2' de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun pH'nın % 78,93 verim ile pH=4,50 olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.2. pH'nın Co(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %1,50 v/v; V_o/V_s : 1/1; $[\text{NH}_4\text{SCN}]$: 1,00 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25°C ; ekstraksiyon süresi: 5 dk.

pH'nın Co(II) ekstraksiyonuna etkisi						
pH	3,80	4,00	4,50	5,00	5,50	6,00
%E Co	57,26	77,84	78,93	65,34	52,01	36,05
%E Ni	0,24	0,82	0,46	0,53	0,42	0,61



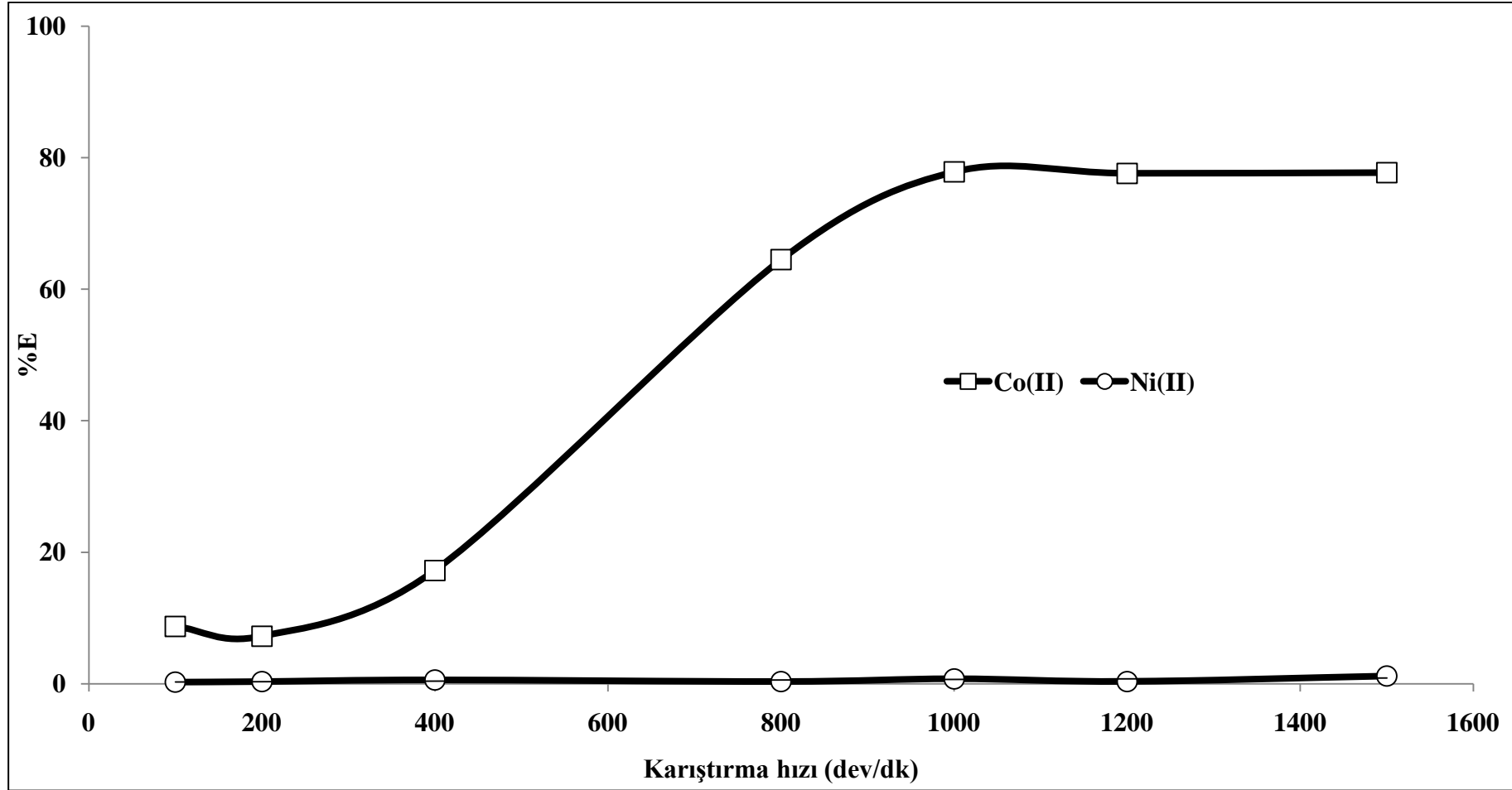
Şekil 5.2. pH'nın Co(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %1,50 v/v; V_o/V_s : 1/1; $[\text{NH}_4\text{SCN}]$: 1,00 mol/L; karışırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; ekstraksiyon süresi: 5 dk.

5.2.3. Karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızının Co(II) ekstraksiyon hızına etkisini belirlemek için, karıştırma hızı dijital olarak kontrol edilebilen bir manyetik bir karıştırıcı ile 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 ve 1500 dev/dk'de denemeler yapılmıştır. Yapılan çalışmada, başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %1,50 v/v; pH: 4,0; $V_o/V_s = 1/1$; $[\text{NH}_4\text{SCN}]$: 1,00 mol/L; çalışma sıcaklığı: 25°C; ekstraksiyon süresi: 5 dk olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.3 ve Tablo 5.3' de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun karıştırma hızı % 77,63 verim ile 1200 dev/dk olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.3. Karıştırma hızının Co(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %1,50 v/v; pH: 4,0; $V_o/V_s = 1/1$; $[\text{NH}_4\text{SCN}]$: 1,00 mol/L; çalışma sıcaklığı: 25°C; ekstraksiyon süresi: 5 dk.

Karıştırma hızının Co(II) ekstraksiyonuna etkisi							
dev/dk	100	200	400	800	1000	1200	1500
%E Co	8,72	7,23	17,23	64,49	77,84	77,63	77,73
%E Ni	0,24	0,32	0,58	0,33	0,75	0,34	1,16



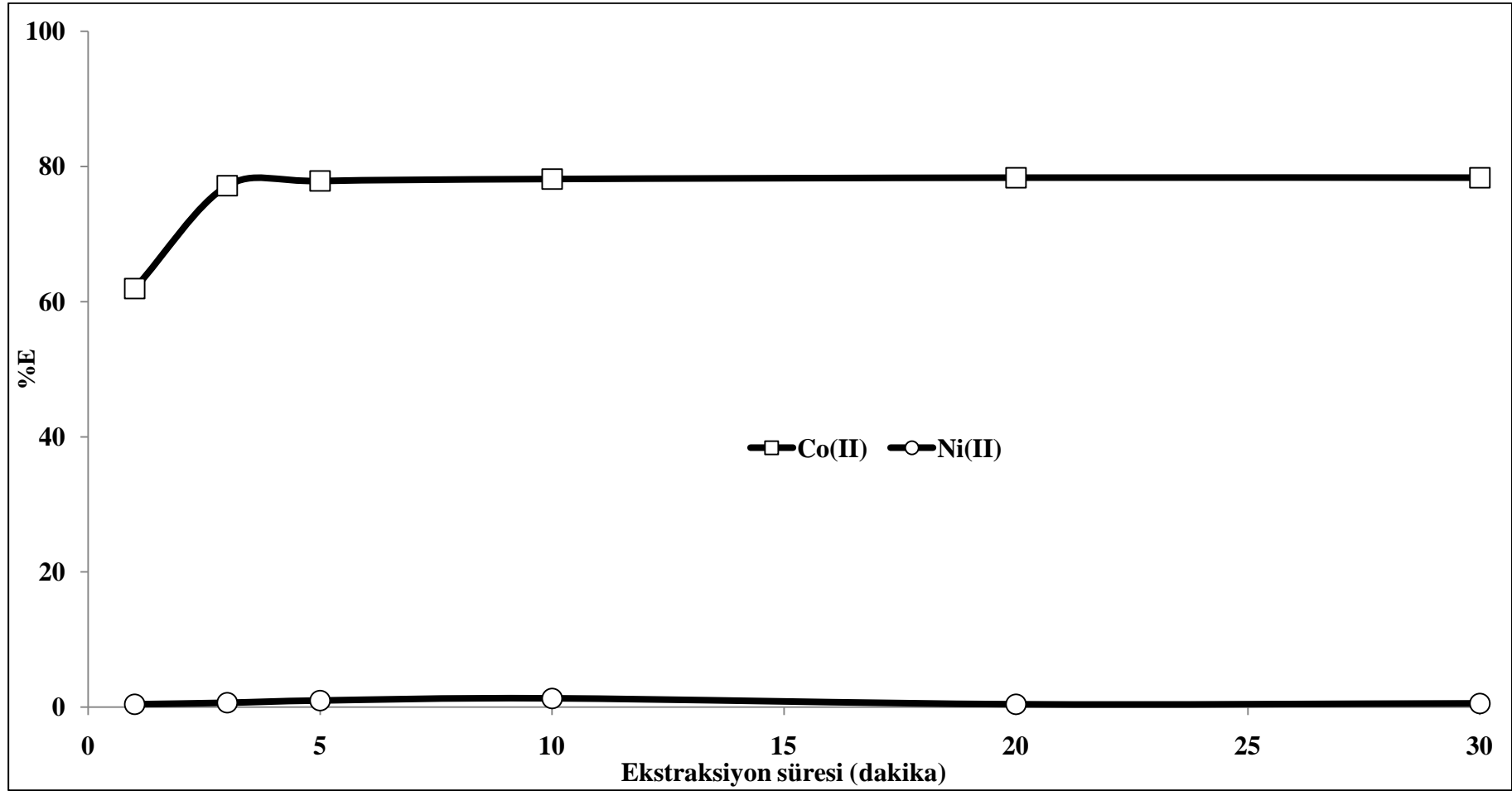
Şekil 5.3. Karıştırma hızının Co(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: % 1,50 v/v; pH: 4,0; $V_o/V_s = 1/1$; $[\text{NH}_4\text{SCN}]$: 1,00 mol/L; çalışma sıcaklığı: 25°C ; ekstraksiyon süresi: 5 dk.

5.2.4. Ekstraksiyon süresinin etkisi

Ekstraksiyon süresinin Co(II) ekstraksiyonuna etkisini incelemek için, süre parametresi ; 1, 2, 3, 5, 10 ve 30 dk süreli deneyler yapılmıştır. Yapılan çalışmada, başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %1,50 v/v; pH: 4,00; V_o/V_s : 1/1; $[\text{NH}_4\text{SCN}]$: 1,00 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.4 ve Tablo 5.4' de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun ekstraksiyon süresinin % 78,13 verim ile 10 dk olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.4. Ekstraksiyon süresinin Co(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %1,50 v/v; pH: 4,00; V_o/V_s : 1/1; $[\text{NH}_4\text{SCN}]$: 1,00 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C.

Ekstraksiyon süresinin Co(II) ekstraksiyonuna etkisi						
dakika	1	3	5	10	20	30
%E Co	61,92	77,14	77,84	78,13	78,33	78,38
%E Ni	0,43	0,65	0,98	1,3	0,43	0,56



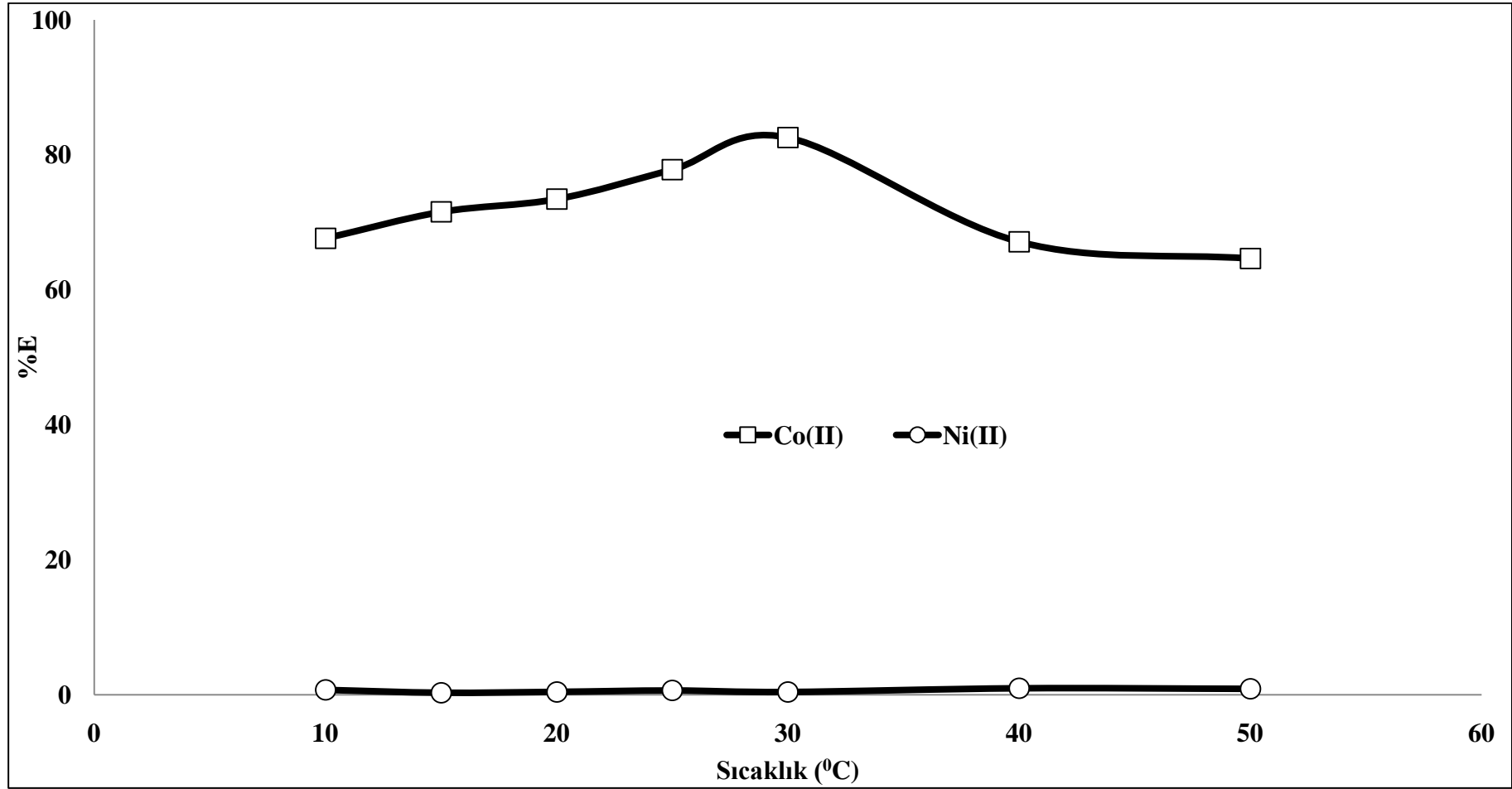
Şekil 5.4. Ekstraksiyon süresinin Co(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: % 1,50 v/v; pH: 4,00; V_o/V_s : 1/1; $[\text{NH}_4\text{SCN}]$: 1,00 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25°C.

5.2.5. Sıcaklığın etkisi

Çalışma sıcaklığının Co(II) ekstraksiyonuna etkisini incelemek için, sıcaklık 10, 15, 20, 25, 30, 40 ve 50 °C değerleri için değiştirilmiştir. Yapılan çalışmada, başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %1,50 v/v; pH: 4,00; V_o/V_s : 1/1; $[\text{NH}_4\text{SCN}]$: 1,00 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; ekstraksiyon süresi: 5 dk olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.5 ve Tablo 5.5’ de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun çalışma sıcaklığı % 82,56 verim ile 30°C olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.5. Çalışma sıcaklığının Co(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant konsantrasyonu: %1,50 v/v; pH: 4,00; V_o/V_s : 1/1; $[\text{NH}_4\text{SCN}]$: 1,00 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; ekstraksiyon süresi: 5 dk.

Çalışma sıcaklığının Co(II) ekstraksiyonuna etkisi							
°C	10	15	20	25	30	40	50
%E Co	67,64	71,56	73,46	77,84	82,56	67,13	64,65
%E Ni	0,74	0,32	0,45	0,65	0,43	0,98	0,90



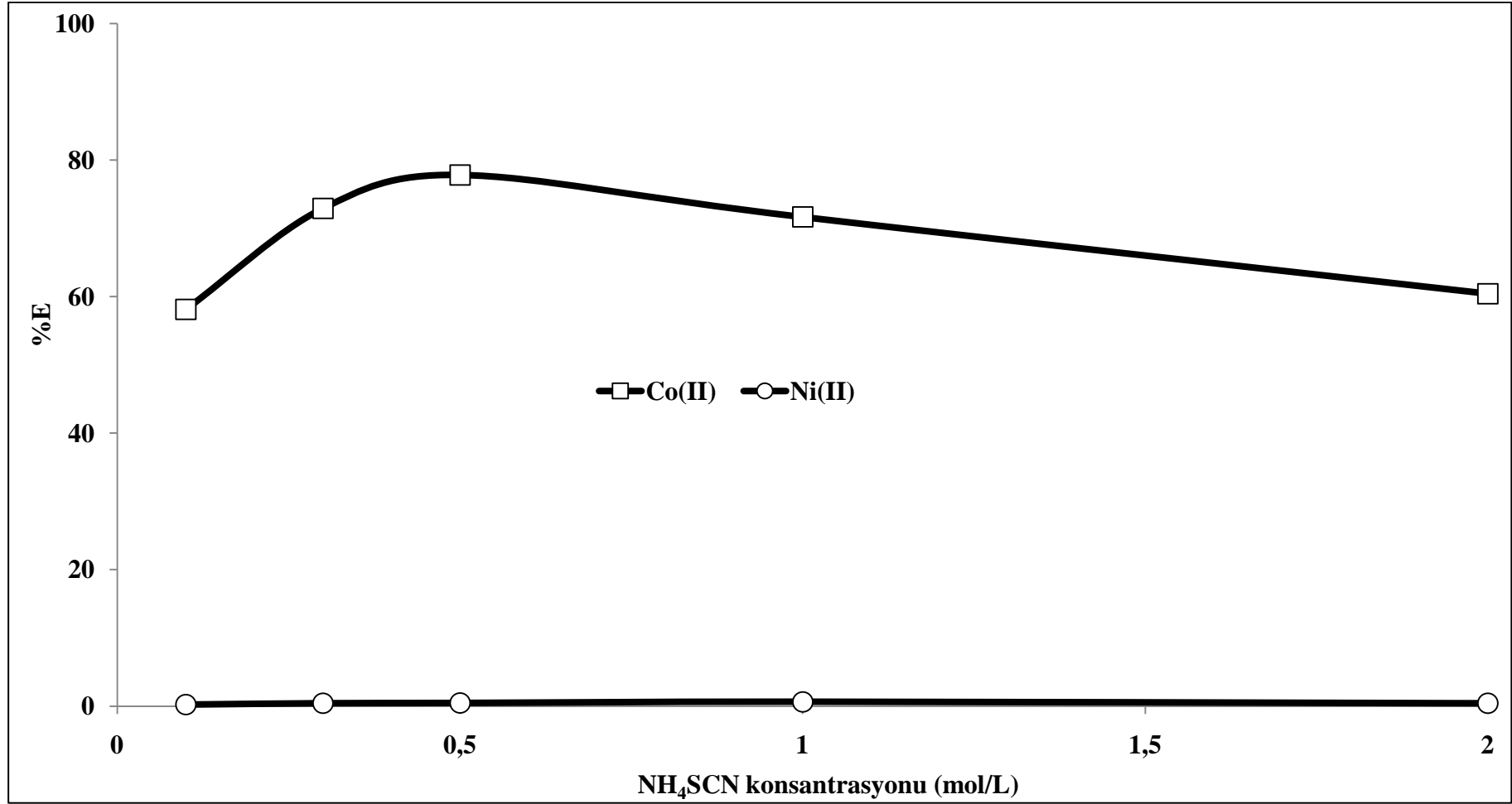
Şekil 5.5. Çalışma sıcaklığının Co(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: % 1,50 v/v; pH: 4,00; V_o/V_s : 1/1; $[\text{NH}_4\text{SCN}]$: 1,00 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; ekstraksiyon süresi: 5 dk.

5.2.6. Kompleksleştirici reaktif (NH₄SCN) konsantrasyonuna etkisi

NH₄SCN konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyona etkisini incelemek için, NH₄SCN konsantrasyonu 0,10 ile 2,00 mol/L aralığında değiştirilerek hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, başlangıç Co²⁺ ve Ni²⁺ derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %1,50 v/v; pH: 4,00; V_o/V_s: 1/1; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; ekstraksiyon süresi= 5 dk olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.6 ve Tablo 5.6' de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun NH₄SCN konsantrasyonunun % 77,84 verim ile 0,50 mol/L olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.6. NH₄SCN derişiminin Co(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Co²⁺ ve Ni²⁺ derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %1,50 v/v; pH: 4,00; V_o/V_s: 1/1; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; ekstraksiyon süresi= 5 dk.

NH ₄ SCN derişiminin Co(II) ekstraksiyonuna etkisi					
mol/L	0,10	0,30	0,50	1,00	2,00
%E Co	58,13	72,93	77,84	71,67	60,44
%E Ni	0,24	0,43	0,47	0,64	0,42



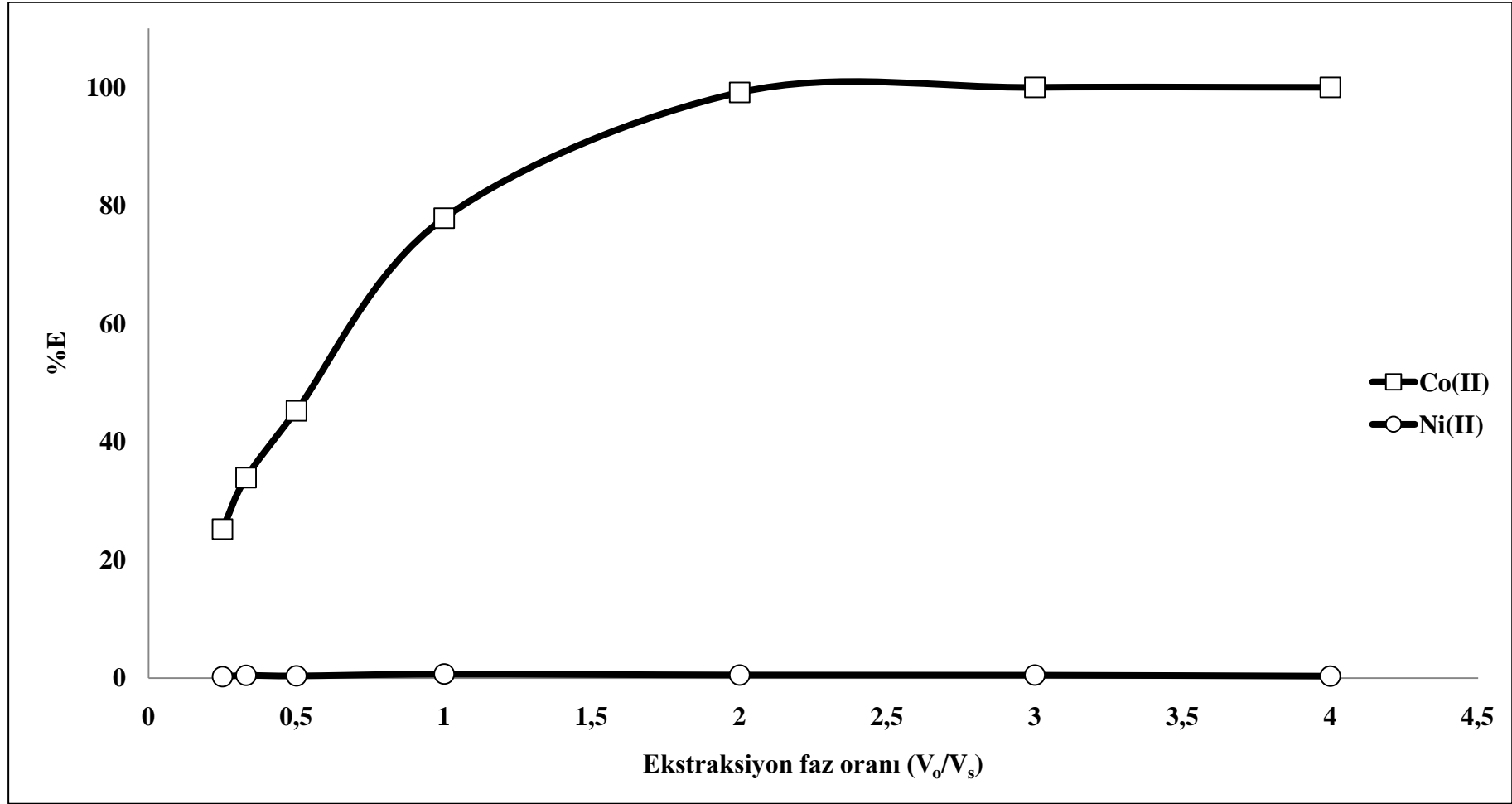
Şekil 5.6. NH₄SCN derişiminin Co(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Co²⁺ ve Ni²⁺ derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: % 1,50 v/v; pH: 4,00; V_o/V_s: 1/1; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; ekstraksiyon süresi= 5 dk.

5.2.7. Ekstraksiyon faz oranının etkisi

Faz oranının (V_o/V_s) Co(II) ekstraksiyonuna etkisinin incelenmesi için, sulu çözelti fazı ile organik çözelti faz oranları; 0,25 ile 4,00 arasındaki farklı hacim oranlarında değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Yapılan çalışmada, başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %1,50 v/v; pH: 4,00; $[NH_4SCN]$: 1,00 mol/L; çalışma sıcaklığı: $25^{\circ}C$; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; ekstraksiyon süresi: 5 dk olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.7 ve Tablo 5.7' de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun faz oranının % 99,12 verim ile (V_o/V_s)= 2,00 olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.7. Faz oranının (V_o/V_s) Co(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %1,50 v/v; pH: 4,00; $[NH_4SCN]$: 1,00 mol/L; çalışma sıcaklığı: $25^{\circ}C$; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; ekstraksiyon süresi: 5 dk.

Faz oranının (V_o/V_s) Co(II) ekstraksiyonuna etkisi							
V_o/V_s	0,25	0,33	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00
%E Co	25,19	33,92	45,25	77,84	99,12	99,99	99,99
%E Ni	0,23	0,46	0,36	0,68	0,52	0,50	0,32



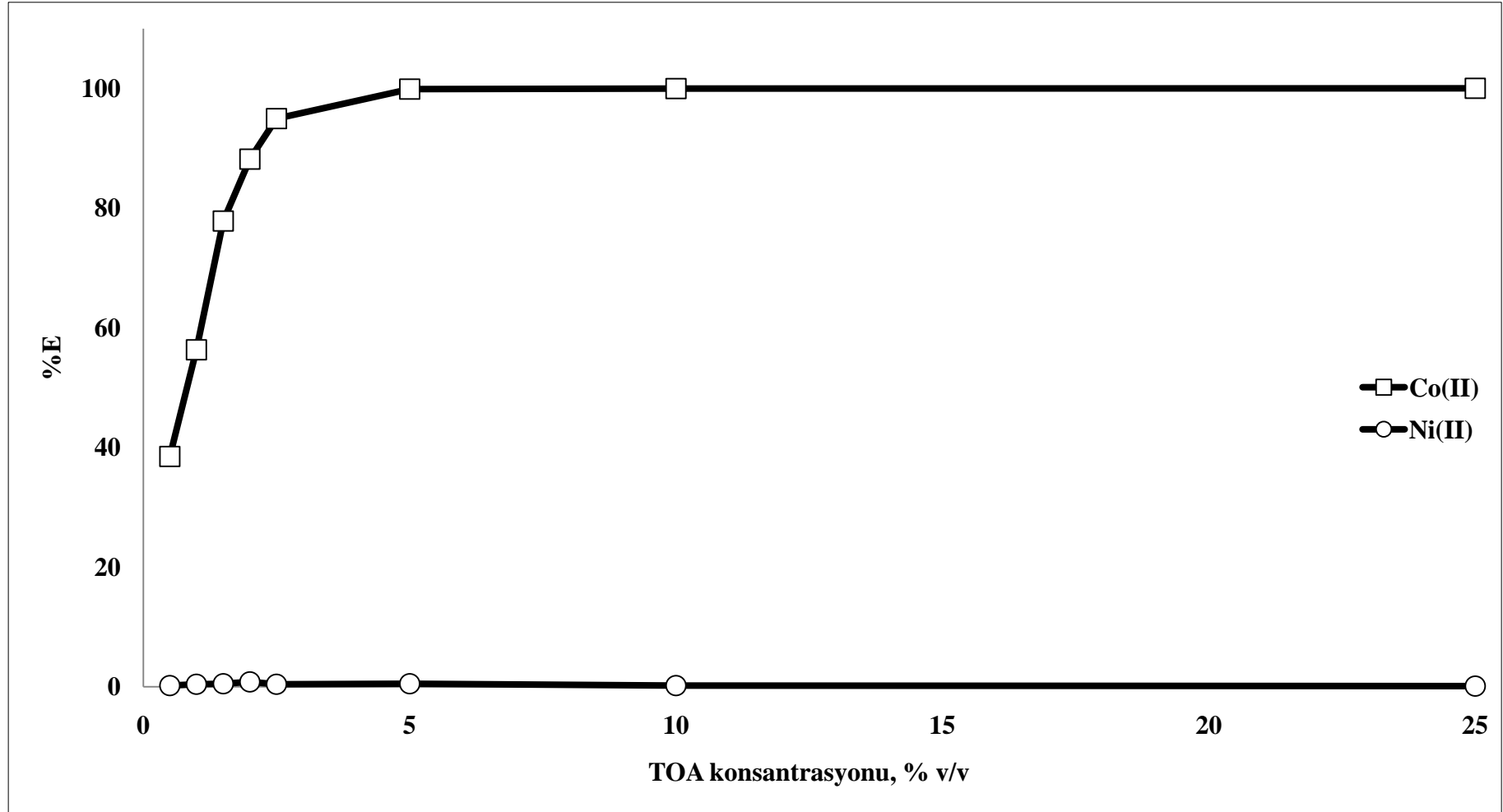
Şekil 5.7. Faz oranının (V_o/V_s) Co(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: % 1,50 v/v; pH: 4,00; $[NH_4SCN]$: 1,00 mol/L; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; ekstraksiyon süresi: 5 dk.

5.2.8. Ekstraktant (TOA) konsantrasyonunun etkisi

Ekstraktant (TOA) konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonu üzerine etkisini görmek için çeşitli TOA konsantrasyonlarında denemeler yapılmıştır. Bu amaçla TOA konsantrasyonu %0,50 ile %25,00 v/v aralığındaki (TOA)/(organik çözücü) oranlarda değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Yapılan çalışmada, başlangıç Co²⁺ ve Ni²⁺ derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; pH: 4,00; Vo/Vs: 1/1; [NH₄SCN]: 1,00 mol/L; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; ekstraksiyon süresi: 5 dk olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.8 ve Tablo 5.8’ de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun ekstraktant konsantrasyonunun % 99,90 verim ile % 5,00 v/v [(TOA)/(organik çözücü)] olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.8. Ekstraktant (TOA) konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Co²⁺ ve Ni²⁺ derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; pH: 4,00; Vo/Vs: 1/1; [NH₄SCN]: 1,00 mol/L; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; ekstraksiyon süresi: 5 dk.

Ekstraktant (TOA) konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi								
v/v% TOA	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	5,00	10,00	25,00
%E Co	38,47	56,30	77,84	88,18	94,96	99,90	99,99	100,00
%E Ni	0,23	0,45	0,57	0,81	0,45	0,55	0,25	0,12



Şekil 5.8. Ekstraktant (TOA) konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; pH: 4,00; V_o/V_s : 1/1; $[\text{NH}_4\text{SCN}]$: 1,00 mol/L; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; ekstraksiyon süresi: 5 dk.

5.2.9. Optimum ekstraksiyon şartları

Yukarıda çalışılan deneysel parametrelerin incelenmesi ile aşağıda verilen optimum ekstraksiyon şartları elde edilmiştir :

- Çözücü: toluen
- Besleme çözeltisi pH'ı: 4,50
- NH₄SCN konsantrasyonu: 0,50 mol/L
- Faz oranı V_o/V_s: 2,00
- Karıştırma hızı: 1200 dev/dk
- Ekstraksiyon süresi: 10 dk
- Sıcaklık: 25 °C
- Ekstraktant konsantrasyonu [(TOA)/(organik çözücü)]: % 5,00 v/v

5.2.10. Co(II)/Ni(II) başlangıç konsantrasyonunun optimum şartlara etkisi

Optimum şartların başlangıç Co(II)/Ni(II) konsantrasyonunun etkisi, eşit ve değişken Co(II)/Ni(II) konsantrasyonları alınarak incelenmiştir. Öncelikle Co(II)/Ni(II) eşit konsantrasyonlarda denenmiş, bunun için (500-500), (1000-1000), (1500-1500), (2000-2000), (3000-3000) mg/L değerlerinde besleme çözeltileri hazırlanmıştır. Sonuçlar Şekil 5.9 ve Tablo 5.9 'da verilmiştir. Optimum şartlarda nikel neredeyse hiçbir konsantrasyon değerinde ekstrakte olmazken kobalt artan konsantrasyona rağmen % 99,50 ile iyi bir ekstraksiyon verimi elde edilmiştir. Co(II)/Ni(II) başlangıç derişimlerinin farklı alındığı deneylerde , nikel 2000 mg/L'de sabit tutularak kobalt sırasıyla 1000, 1500, 2000, 3000 mg/L değerlerinde değiştirilerek ekstrakte edilmiş ve sonuçlar Şekil 5.10 ve Tablo 5.10 'da verilmiştir. Daha sonra kobalt 2000 mg/L'de sabit tutularak nikel sırasıyla 1000, 1500, 2000, 3000 mg/L değerlerinde değiştirilerek ekstrakte edilmiş ve sonuçlar Şekil 5.11 ve Tablo 5.11'de verilmiştir.

Tablo 5.9. Optimum şartlarda başlangıç Co(II)/Ni(II) konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi “eşit konsantrasyonlu”: ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %5,00 v/v; çözücü: toluen; pH:4,50; $V_o/V_s = 2/1$; $[NH_4SCN]$: 0,50 mol/L; çalışma sıcaklığı: 25°C, karıştırma hızı: 1200 dev/dk, ekstraksiyon süresi: 10 dk.

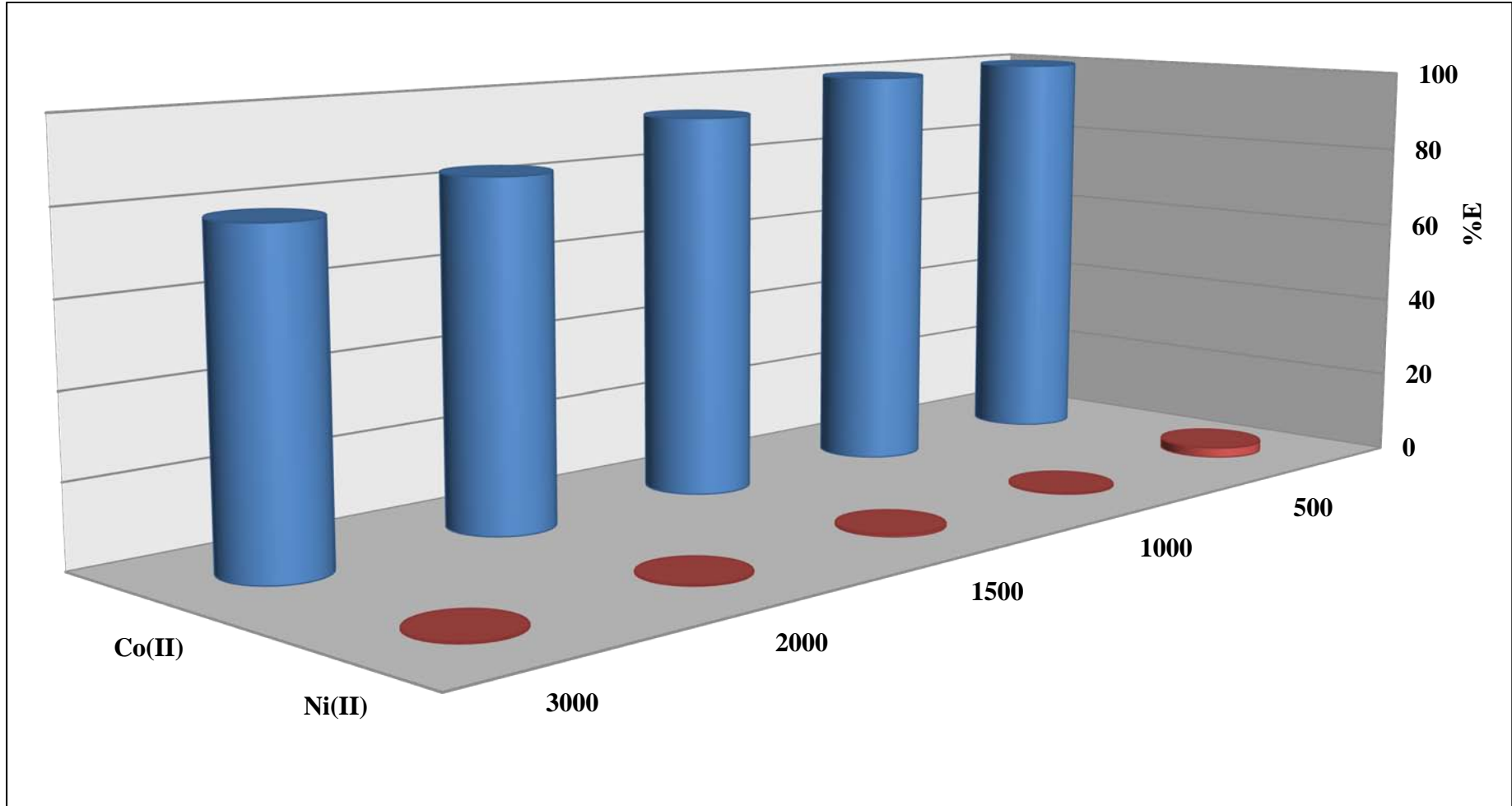
Co(II) eşit konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi					
mg/L Co(II)/Ni(II)	500	1000	1500	2000	3000
%E Co	99,98	99,50	92,74	83,17	78,07
%E Ni	2,52	0,40	0,58	0,35	0,36

Tablo 5.10. Optimum şartlarda başlangıç Co(II)/Ni(II) konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi “Ni(II); sabit, Co(II); değişken konsantrasyonlu”: ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %5,00 v/v; çözücü: toluen; pH:4,50; $V_o/V_s = 2/1$; $[NH_4SCN]$: 0,50 mol/L; çalışma sıcaklığı: 25°C, karıştırma hızı: 1200 dev/dk, ekstraksiyon süresi: 10 dk.

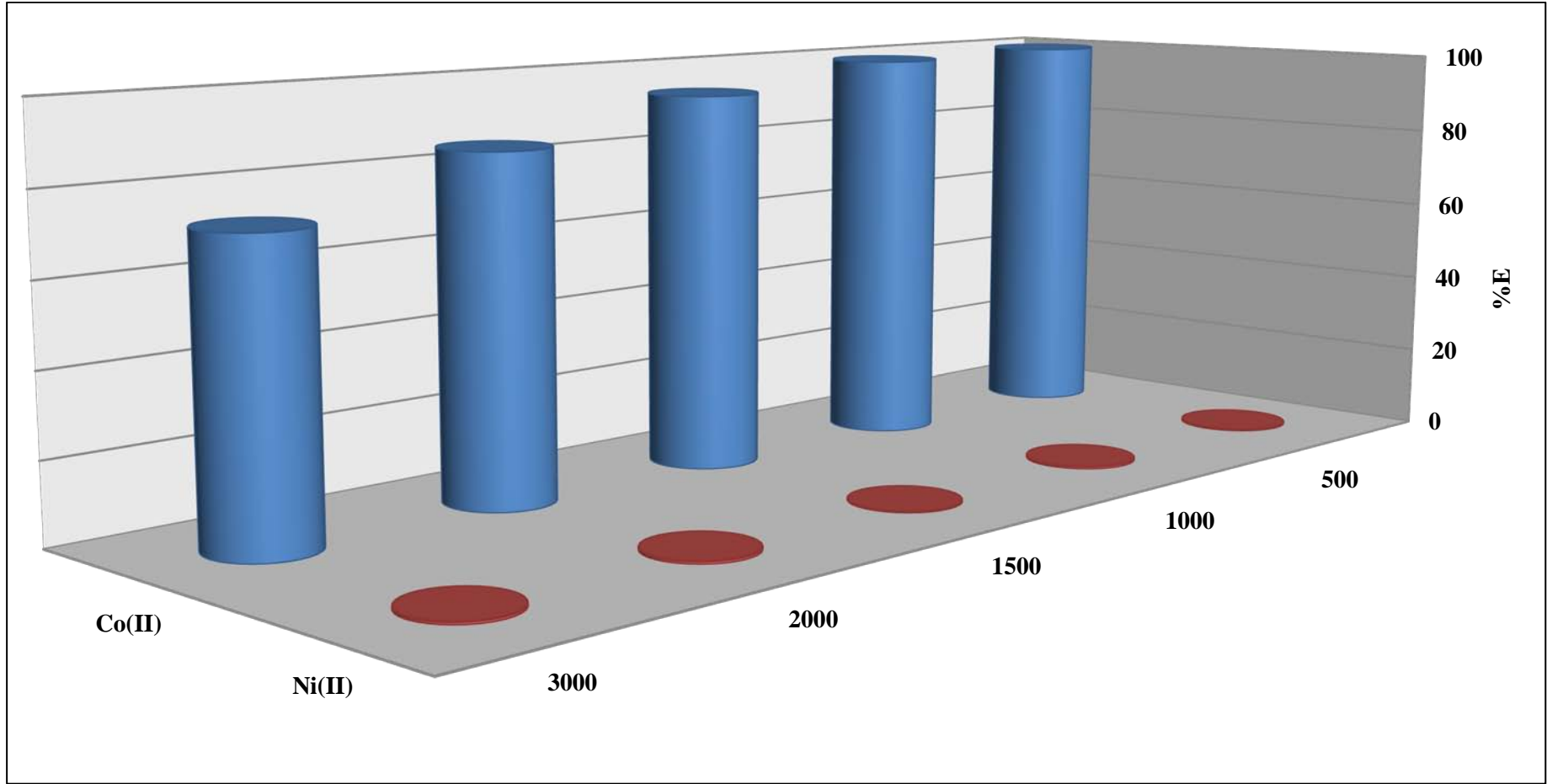
Co(II) farklı konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi					
mg/L Co	500	1000	1500	2000	3000
%E Co	99,90	99,34	93,83	84,77	72,16
mg/L Ni	2000	2000	2000	2000	2000
%E Ni	0,48	0,63	0,39	0,73	0,73

Tablo 5.11. Optimum şartlarda başlangıç Co(II)/Ni(II) konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi “Co(II); sabit, Ni(II); değişken konsantrasyonlu”: ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %5,00 v/v; çözücü: toluen; pH:4,50; $V_o/V_s = 2/1$; $[NH_4SCN]$: 0,50 mol/L; çalışma sıcaklığı: 25°C, karıştırma hızı: 1200 dev/dk, ekstraksiyon süresi: 10 dk.

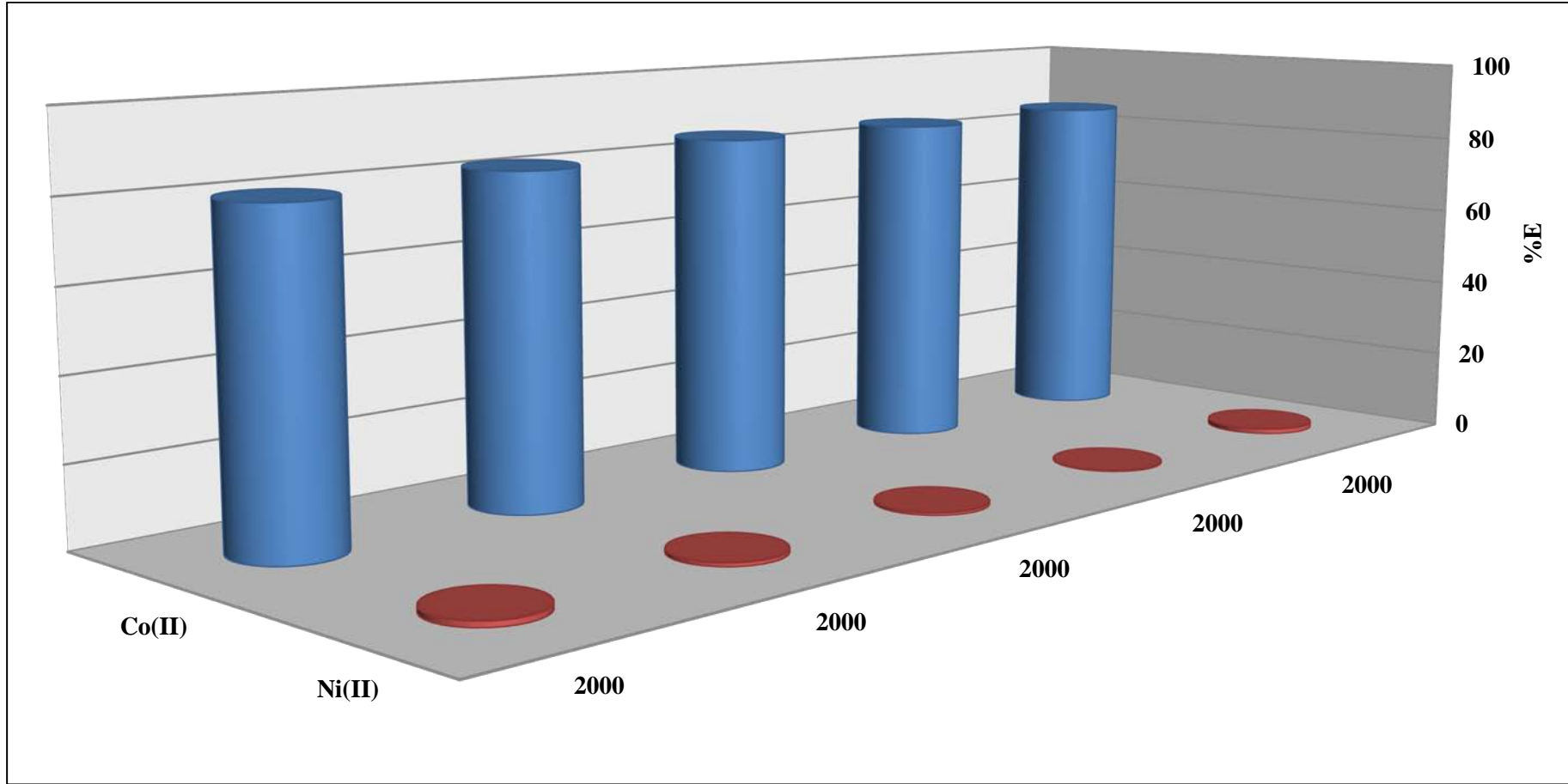
Co(II) farklı konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi					
mg/L Co	2000	2000	2000	2000	2000
%E Co	85,13	84,37	84,97	82,13	80,24
mg/L Ni	500	1000	1500	2000	3000
%E Ni	1,37	0,41	0,78	1,04	1,56



Şekil 5.9. Optimum şartlarda başlangıç Co(II)/Ni(II) konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi “eşit konsantrasyonlu”: ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %5,00 v/v; çözücü: toluen; pH:4,50; $V_o/V_s = 2/1$; $[NH_4SCN]$: 0,50 mol/L; çalışma sıcaklığı: 25°C, karıştırma hızı: 1200 dev/dk, ekstraksiyon süresi: 10 dk.



Şekil 5.10. Optimum şartlarda başlangıç Co(II)/Ni(II) konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi “Ni(II); sabit, Co(II); değişken konsantrasyonlu”: ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %5,00 v/v; çözücü: toluen; pH:4,50; $V_o/V_s = 2/1$; $[NH_4SCN]$: 0,50 mol/L; çalışma sıcaklığı: 25⁰C, karıştırma hızı: 1200 dev/dk, ekstraksiyon süresi: 10 dk.



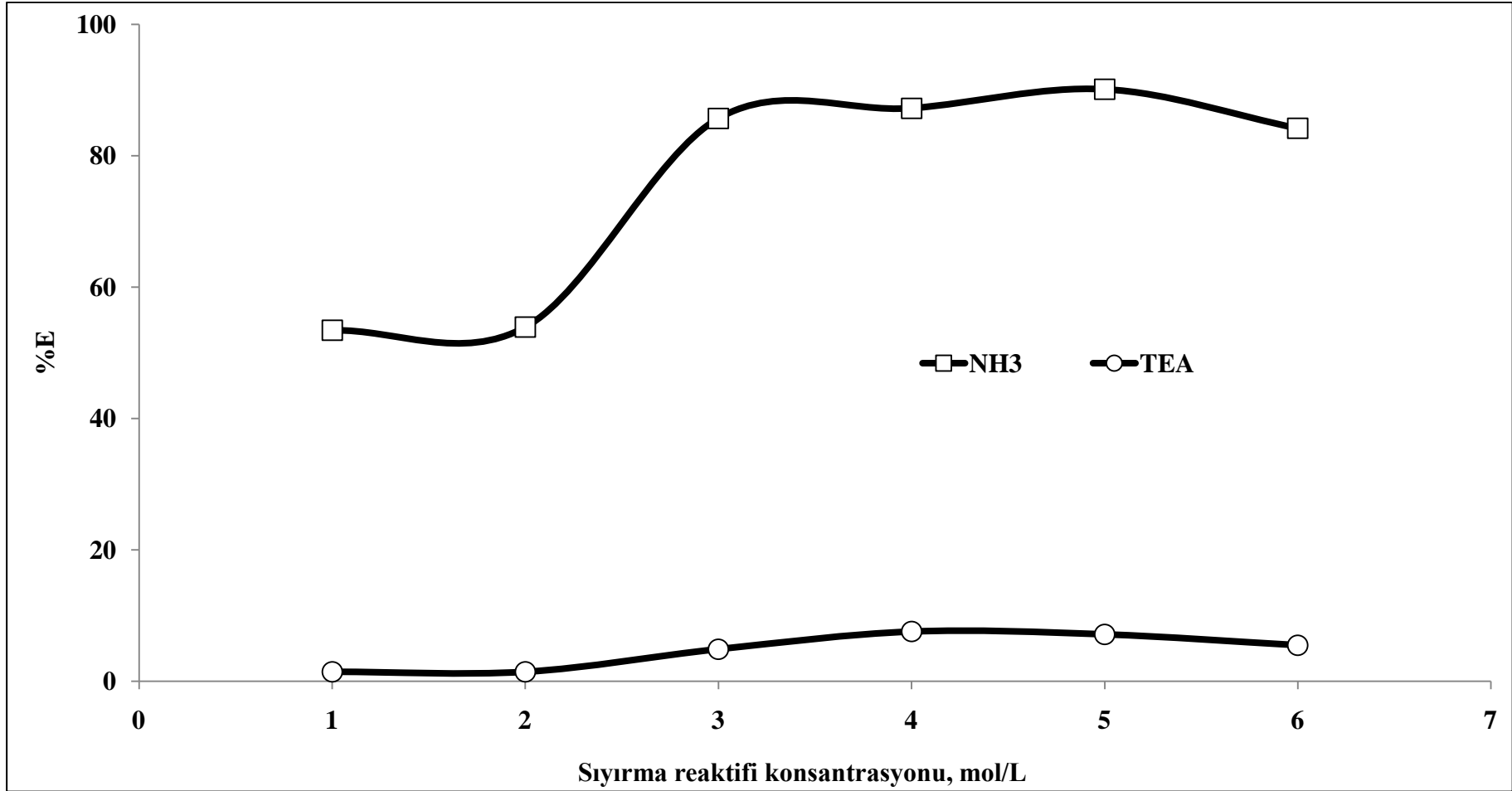
Şekil 5.11. Optimum şartlarda başlangıç Co(II)/Ni(II) konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi “Co(II); sabit, Ni(II); değişken konsantrasyonlu”: ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %5,00 v/v; çözücü: toluen; pH:4,50; $V_o/V_s = 2/1$; $[NH_4SCN]$: 0,50 mol/L; çalışma sıcaklığı: 25⁰C, karıştırma hızı: 1200 dev/dk, ekstraksiyon süresi: 10 dk.

5.2.11. Sıyırma çözeltisi NH₃ ve TEA konsantrasyonunun etkisi

Co(II)'nin organik fazdan sulu faza sıyırılması için amonyak ve bir amonyak türevi olan trietanol amin kullanılmıştır. Sıyırma deneyleri için, başlangıç Co(II) ve Ni(II) konsantrasyonları sırasıyla 1052 mg/L ve 1043 mg/L olan bir besleme çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiden optimum şartlarda Co(II)'nin ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon sonunda sulu fazda 42 mg/L Co(II) ve 1036 mg/L Ni(II) kaldığı tespit edilmiştir. Bu işlem neticesinde 1010 mg/L Co(II) içeren organik çözelti elde edilmiştir. Bu organik çözücü içeren çözelti tüm sıyırma deneyleri boyunca kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, başlangıç Co²⁺ ve Ni²⁺ derişimleri sırasıyla 1010 mg/L ve 7 mg/L; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %5,00 v/v; çözücü: toluen; pH: 4,50; V_o/V_s: 2/1; [NH₄SCN]: 0,50 mol/L; çalışma sıcaklığı: 30⁰C; karıştırma hızı: 1200 dev/dk; ekstraksiyon ve sıyırma süreleri: 5 dk olarak alınmıştır. Hazırlanan organik fazdan 20 ml alınarak, konsantrasyonu 1,00 ile 6,00 mol/L arasında değişen konsantrasyonlarda NH₃ ve TEA çözeltileri ile sıyırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.12 ve Tablo 5.12 'de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda 5,00 mol/L NH₃ konsantrasyonunda % 90,10 ile en iyi sıyırma verimi elde edilmiştir. TEA'nın sıyırma kabiliyeti ise çok düşük olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.12. Sıyırma reaktifi (NH₃ ve TEA) konsantrasyonunun Co(II) sıyırma reaksiyonuna etkisi: başlangıç Co²⁺ ve Ni²⁺ derişimleri sırasıyla 1010 mg/L ve 7 mg/L; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %5,00 v/v; çözücü: toluen; pH: 4,50; V_o/V_s: 2/1; [NH₄SCN]: 0,50 mol/L; çalışma sıcaklığı: 30⁰C; karıştırma hızı: 1200 dev/dk; ekstraksiyon ve sıyırma süreleri: 5 dk.

Sıyırma reaktifi (NH ₃ ve TEA) konsantrasyonunun Co(II) sıyırma reaksiyonuna etkisi, (mol/L)						
M _{NH3}	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
%E NH ₃	53,43	53,93	85,68	87,22	90,10	84,16
%E TEA	1,44	1,44	4,89	7,56	7,14	5,49



Şekil 5.12. Sıyırma reaktifi (NH₃ ve TEA) konsantrasyonunun Co(II) sıyırma reaksiyonuna etkisi: başlangıç Co²⁺ ve Ni²⁺ derişimleri sırasıyla 1010 mg/L ve 7 mg/L; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %5,00 v/v; çözücü: toluen; pH: 4,50; V_o/V_s: 2/1; [NH₄SCN]: 0,50 mol/L; çalışma sıcaklığı: 30⁰C; karıştırma hızı: 1200 dev/dk; ekstraksiyon ve sıyırma süreleri: 5 dk.

5.2.12. Sıyırmaya faz oranının etkisi

Optimum sıyırma faz oranının (V_o/V_s) belirlenmesi için , NH_3 çözeltisi ile organometalik kompleksçe doyurulmuş organik faz arasında V_o/V_s oranları; 0,25 ile 4,00 aralığında değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Yapılan çalışmada, başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1010 mg/L ve 7 mg/L; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %5,00 v/v; çözücü: toluen; pH: 4,50; V_o/V_s : 2/1; $[NH_4SCN]$: 0,50 mol/L; çalışma sıcaklığı: 30^0C ; karıştırma hızı: 1200 dev/dk; ekstraksiyon ve sıyırma süreleri: 5 dk olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.13 ve Tablo 5.13' de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda $V_o/V_s= 4,00$ olduğu ortamda % 297,82'lik bir sıyırma verimine ulaşmıştır.

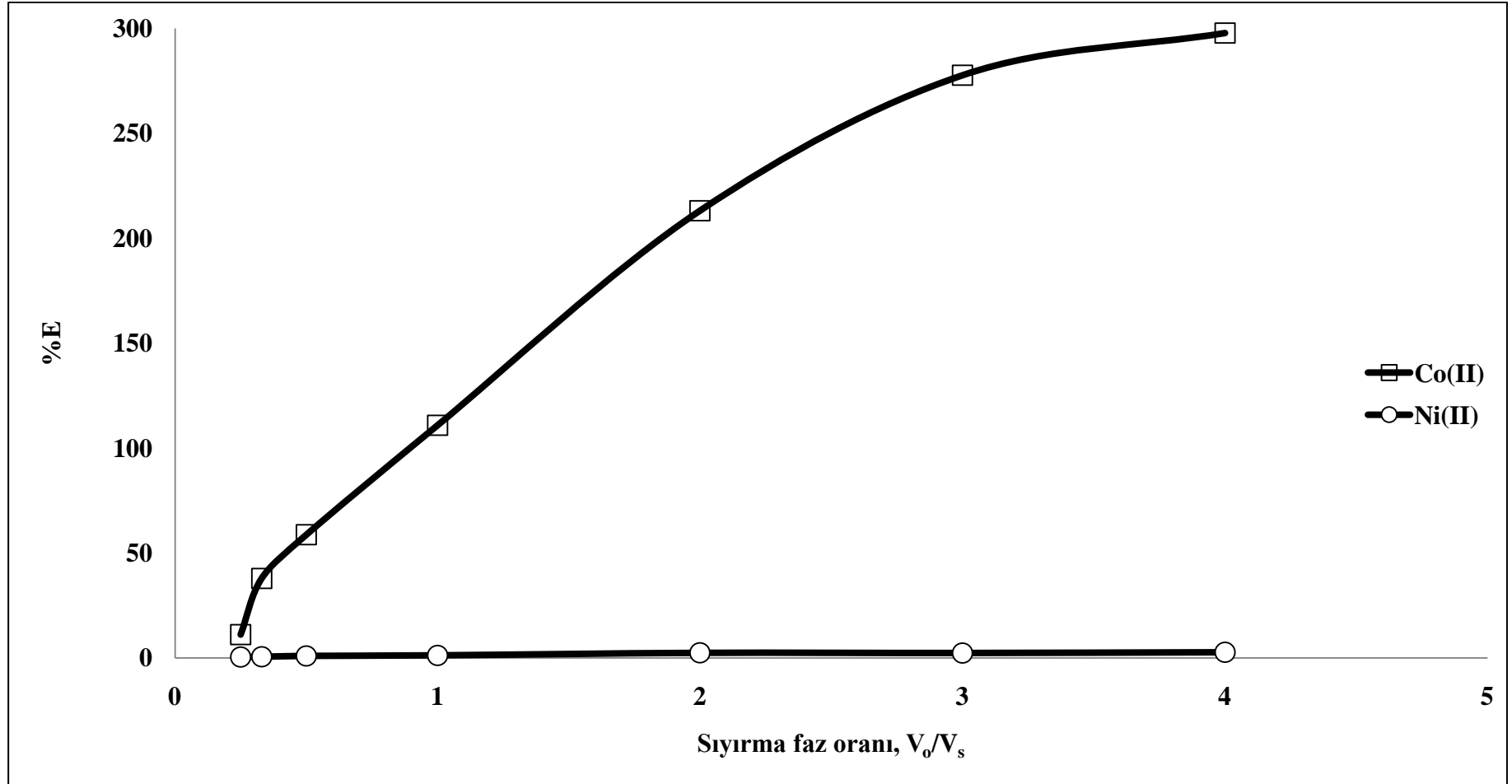
5.2.13. Optimum sıyırma şartları

Yukarıda çalışılan deneysel parametrelerin incelenmesi ile aşağıda verilen optimum sıyırma şartları elde edilmiştir :

- Sıyırma çözeltisi türü: NH_3
- Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 5,00mol/L
- Sıyırma faz oranı V_{aq}/V_o : 4,00

Tablo 5.13. Sıyırma Faz oranının $Co(II)$ sıyırma reaksiyonuna etkisi: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1010 mg/L ve 7 mg/L, sıyırma reaktifi= NH_3 , ekstraktant (TOA) konsantrasyonu= 5.0% v/v, çözücü=toluen, pH= 4.5, $V_o/V_s= 2/1$, $[NH_4SCN]= 0.5$ mol/L, çalışma sıcaklığı= 25^0C , karıştırma hızı= 1200 dev/dk, ekstraksiyon ve sıyırma süreleri= 5 dk

Sıyırma Faz oranının $Co(II)$ sıyırma reaksiyonuna etkisi							
V_o/V_s	0,25	0,33	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00
%E $Co(II)$	11,17	37,95	58,72	110,90	213,19	277,70	297,82



Şekil 5.13 Sıyırma Faz oranının Co(II) sıyırma reaksiyonuna etkisi: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1010 mg/L ve 7 mg/L, sıyırma reaktifi= NH_3 , ekstraktant (TOA) konsantrasyonu= 5.0% v/v, çözücü=toluen, pH= 4.5, $V_o/V_s = 2/1$, $[NH_4SCN]= 0.5$ mol/L, çalışma sıcaklığı= 25^0C , karıştırma hızı= 1200 dev/dk, ekstraksiyon ve sıyırma süreleri= 5 dk.

5.2.14. Seçicilik (β)

Eşit konsantrasyonlarda kobalt ve nikel içeren besleme çözeltilerinden kobaltın seçici olarak nikelden ayrılması deneysel olarak incelendi. Kobaltın nikel göre ayırma faktörü veya seçiciliğinin ($\beta_{Co/Ni}$) optimum şartlarda değişmesi denklem (5.1)'den hesaplanarak Tablo 5.14'de gösterilmektedir.

$$\beta_{Co/Ni} = \frac{D_{Co}}{D_{Ni}} \quad (5.1)$$

Tablo 5.14'de verilen $\beta_{Co/Ni}$ değerlerinden kobaltın çalışılan kimyasal ortamda nikelden seçici olarak ayrılabilirdiğini göstermektedir.

Tablo 5.14. Co(II) ekstraksiyonu için optimum şartlarda hesaplanan ayırma faktörleri.

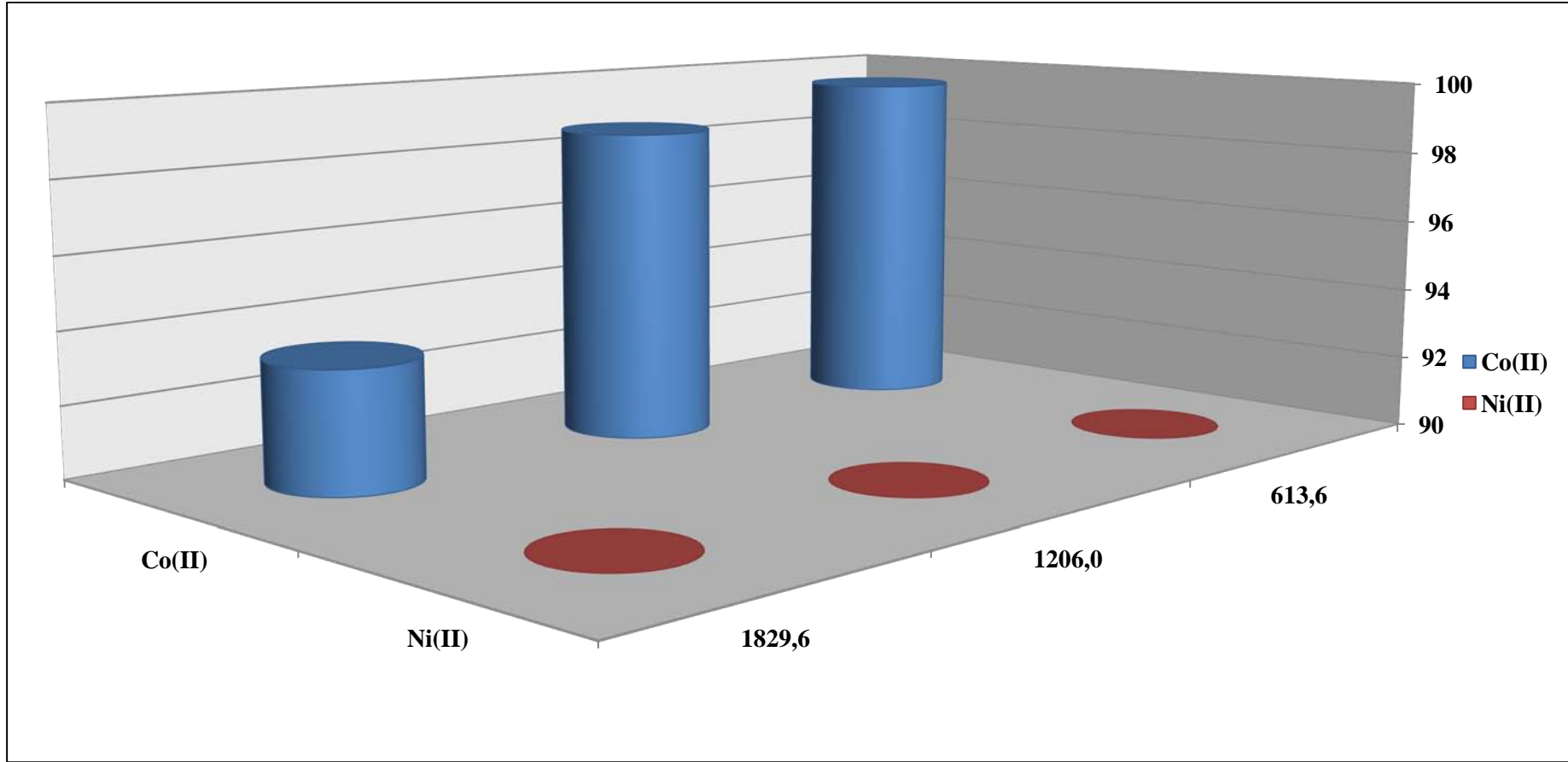
Başlangıç çözeltisi Co(II)/Ni(II) konsantrasyonları	$\beta_{Co/Ni}$	
	5 dk	
500 mg/L Co + 500 mg/L Ni	>10000	
1000 mg/L Co + 1000 mg/L Ni	2404	
1500 mg/L Co + 1 500 mg/L Ni	402	
2000 mg/L Co + 2000 mg/L Ni	316	
3000 mg/L Co + 3000 mg/L Ni	161	
Başlangıç çözeltisi Co(II)/Ni(II) konsantrasyonları	<i>D</i> ; Dağılım Katsayıları	
	D_{Co}	D_{Ni}
	5 dk	5 dk
500 mg/L Co + 500 mg/L Ni	5119	0,016
1000 mg/L Co + 1000 mg/L Ni	200	0,083
1500 mg/L Co + 1500 mg/L Ni	13	0,032
2000 mg/L Co + 2000 mg/L Ni	5	0,016
3000 mg/L Co + 3000 mg/L Ni	4	0,022

5.2.15. Metodun ÇİNKUR atığı liç çözeltilisine uygulanması

ÇİNKUR fabrikası katı atıklarının liç işlemleri prosedürü Bölüm 4.3.5’de şematik ve görsel olarak verilmiştir. Prosedüre uygun olarak işlenen katı atıklardan elde edilen çözeltilerin nihai Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III), Pb(II) içeriği sırasıyla 3040 mg/L ve 3078 mg/L, 2,34 mg/L, 1,87 mg/L, 0,01 mg/L, 0,76 mg/L ve 0,12 mg/L olarak belirlenmiştir. Nihai çözeltiden farklı hacimlerde alınıp, üzerine optimum şartlarda tespit edilen miktarda NH_4SCN kompleksleştirici olarak eklenmiş ve sonra pH değerini istenen değerde sabit tutmak için asetik asit (CH_3COOH), sodyumhidroksit (NaOH) tamponu eklenerek üç farklı başlangıç konsantrasyonunda liç çözeltileri hazırlanmıştır. Sonuçlar Şekil 5.14 ve Tablo 5.15’de verilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde sentetik çözeltilerle yapılan deneysel çalışmaların sanayi atıklarından elde edilen gerçek çözeltilere de uygulanabileceği görülmüştür.

Tablo 5.15. Metodun ÇİNKUR atığı liç çözeltilerine uygulanması: ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %5,00 v/v; çözücü: toluen; pH:4,50; $V_o/V_s = 2/1$; $[\text{NH}_4\text{SCN}]$: 0,50 mol/L; çalışma sıcaklığı: 25°C, karıştırma hızı: 1200 dev/dk, ekstraksiyon süresi: 10 dk.

Metodun ÇİNKUR atığı liç çözeltilerine uygulanması			
mg/L Co	613,6	1206,0	1829,6
%E Co	99,55	98,69	93,36
mg/L Ni	620,9	1250,3	1803,3
%E Ni	0,87	0,48	0,28



Şekil 5.14. Metodun ÇINKUR atığı liç çözeltilerine uygulanması: ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %5,00 v/v; çözücü: toluen; pH:4,50; $V_o/V_s = 2/1$; $[NH_4SCN]$: 0,50 mol/L; çalışma sıcaklığı: 25⁰C, karıştırma hızı: 1200 dev/dk, ekstraksiyon süresi: 10 dk.

5.3. Amonyaklı Ortamdan 8-HQ Kullanılarak Ni(II) Ekstraksiyonu

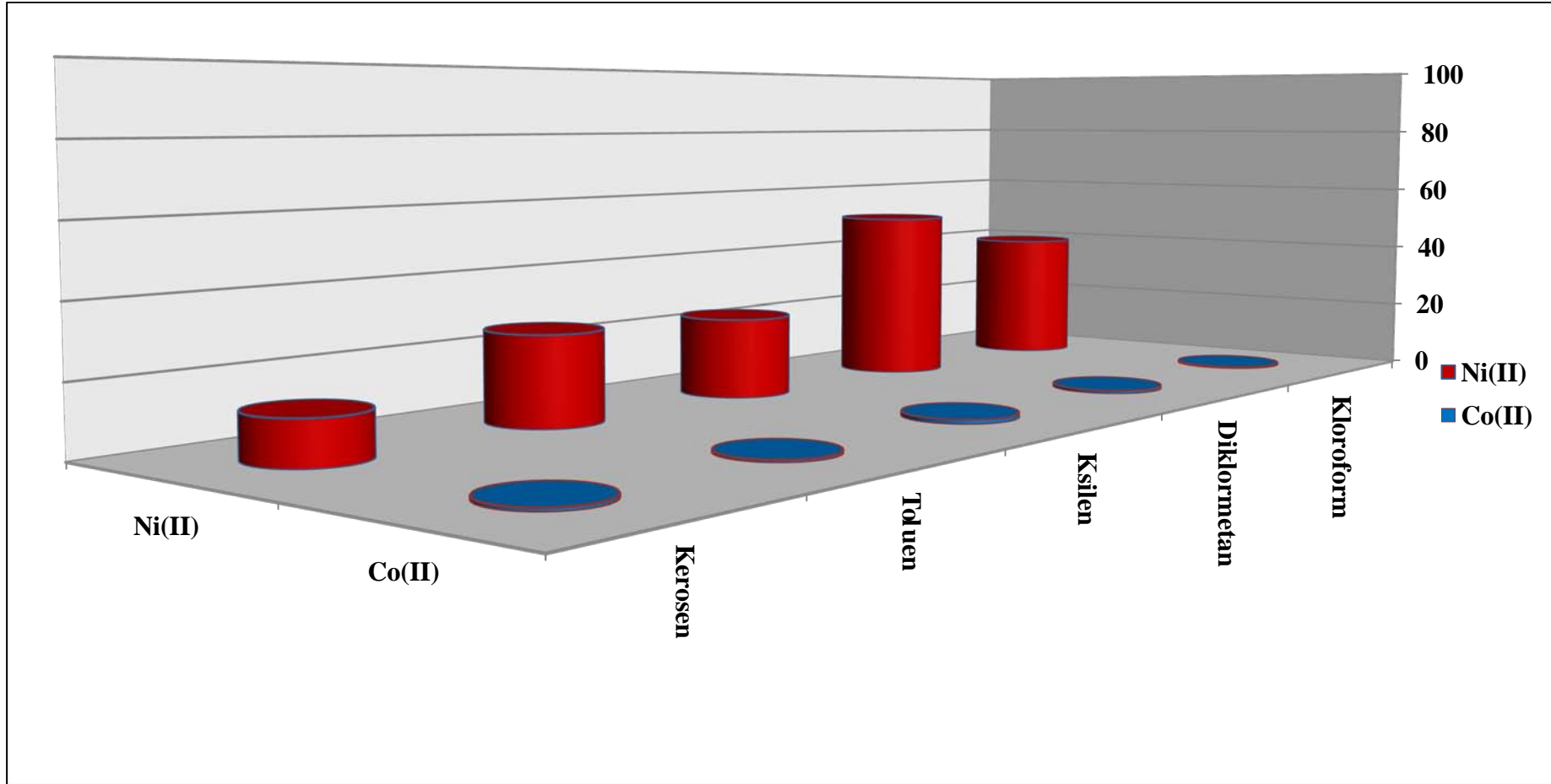
Ekstraktant olarak 8-hidroksikinolin (8-HQ)'nin kullanıldığı, amonyaklı ortamdan Ni(II)'nin ekstraksiyonuna etki eden çeşitli parametreler (çözücü cinsi, besleme çözeltisi pH'ı, ekstraktant konsantrasyonu, karıştırma hızı, faz oranı (V_o/V_a), kompleksleştirici (NH_3) konsantrasyonu, yükseltgeyici (H_2O_2), ekstraksiyon süresi ve sıcaklık deneyerek optimum ekstraksiyon şartları belirlenmiştir. Belirlenen optimum şartlarda değişik Ni(II)/Co(III) başlangıç konsantrasyonlarında Ni(II)'nin ekstraksiyonu incelenmiştir. Optimum ekstraksiyon koşullarında ÇİNKUR fabrikası atıklarından elde edilen asit liçi çözeltisi bir seri işlemde geçirilerek saflaştırılmış ve amonyak, hidrojen peroksit ve hidroklorik asit ilavesi ile optimum çözelti ortamına uyarlanmış ve bu çözeltide sistemin endüstriyel uygulanabilirliği test edilmiştir. Optimum ekstraksiyon şartları belirlenen sistemin organik fazının başka bir sulu çözelti ile (HNO_3 ve $HClO_4$) sulu faza sıyırılması ve buna etki eden sıyırma çözeltisi türü ve faz oranı gibi deneysel parametreler incelenmiştir. Böylece organik faza ekstrakte edilen kobalt metali uygun sulu çözelti ortamları kullanılarak saf halde sulu faza alınmış (sıyırılmış) ve zenginleştirilmiştir. Ara yüzey reaksiyonlarının sitokyometrisi job ve eğim analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Ekstraksiyon süresince fazlarda ve faz ara yüzeylerinde oluşan kompleks bileşiklerin yapıları ATR-FTIR ve NMR enstrümental yöntemler ile aydınlatılmıştır.

5.3.1. Çözücü cinsinin etkisi

Ekstraksiyon sistemine en iyi uyum sağlayacak çözücü bulmak için; toluen, benzen, kerosen, diklorometan, ksilen çözücüleri denenmiştir. Yapılan çalışmada, başlangıç Ni^{2+} ve Co^{3+} derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L; ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: %1,00 w/v, pH: 9,75; V_o/V_s : 1/1; $[NH_3]$: 4,00 mol/L; $[H_2O_2]$: 0.4 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; ekstraksiyon süresi: 2 dk olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.15 ve Tablo 5.16 'de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun çözücünün % 51,17 verim ile diklormetan olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.16. Çözücü cinsinin Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Ni^{2+} ve Co^{3+} derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L; ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: %1,00 w/v, pH: 9,75; V_o/V_s : 1/1; $[NH_3]$: 4,00 mol/L; $[H_2O_2]$: 0.4 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; ekstraksiyon süresi: 2 dk.

Çözücü cinsinin Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi					
Çözücü	Kloroform	Diklormetan	Ksilen	Toluen	Kerosen
%E Ni	39,85	51,17	23,98	26,20	12,67
%E Co	0,60	0,99	1,39	0,80	0,99



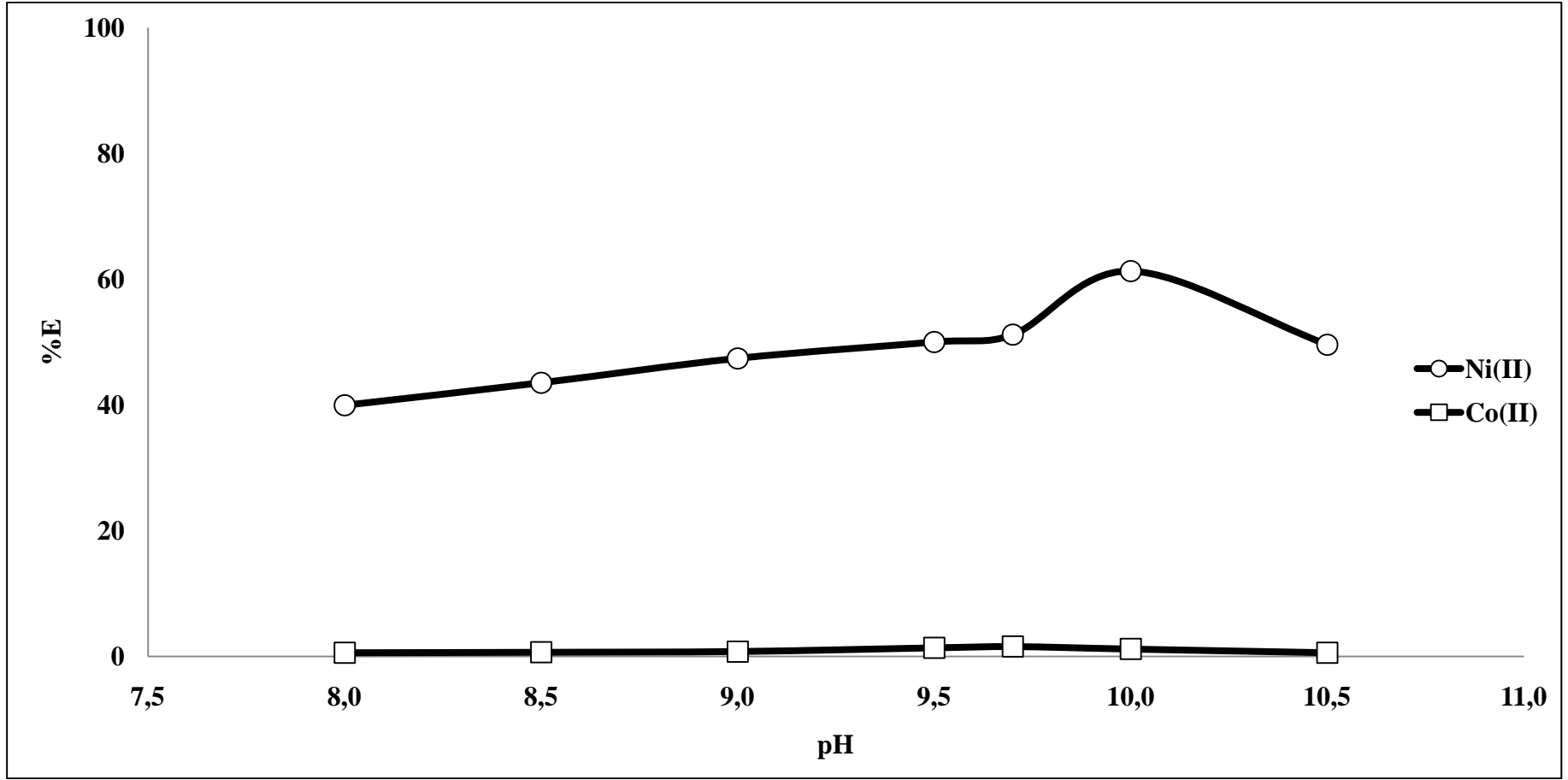
Şekil 5.15. Çözücü cinsinin Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Ni²⁺ ve Co³⁺ derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L; ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: %1,00 w/v, pH: 9,75; V_o/V_s: 1/1; [NH₃]: 4,00 mol/L; [H₂O₂]: 0.4 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; ekstraksiyon süresi: 2 dk.

5.3.2. Besleme çözeltisi pH'nın etkisi

Ekstraksiyon sisteminin en yüksek verimle çalıştığı pH'ı bulmak için besleme çözeltisinin pH 'ı 8,00 ile 10,50 aralığında değiştirilerek deneyler yapılmıştır. pH'nın sabit olması, çözelti içerisinde $\text{NH}_4/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu oluşturularak sağlanmıştır. Yapılan çalışmada, başlangıç Ni^{2+} ve Co^{3+} derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L; ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu= 1,00% w/v; çözücü: diklormetan; V_o/V_s : 1/1; $[\text{NH}_3]$: 4,00 mol/L; $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 0,40 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C, ekstraksiyon süresi: 2 dk olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.16 ve Tablo 5.17 'de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun pH'nın %61,27 verim ile pH=10,00 olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.17. pH'nın Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Ni^{2+} ve Co^{3+} derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L; ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu= 1,00% w/v; çözücü: diklormetan; V_o/V_s : 1/1; $[\text{NH}_3]$: 4,00 mol/L; $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 0,40 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C, ekstraksiyon süresi: 2 dk.

pH'nın Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi							
pH	8,00	8,50	9,00	9,50	9,70	10,00	10,50
%E Ni	39,93	43,52	47,40	50,00	51,17	61,27	49,58
%E Co	0,60	0,67	0,80	1,39	1,59	1,19	0,60



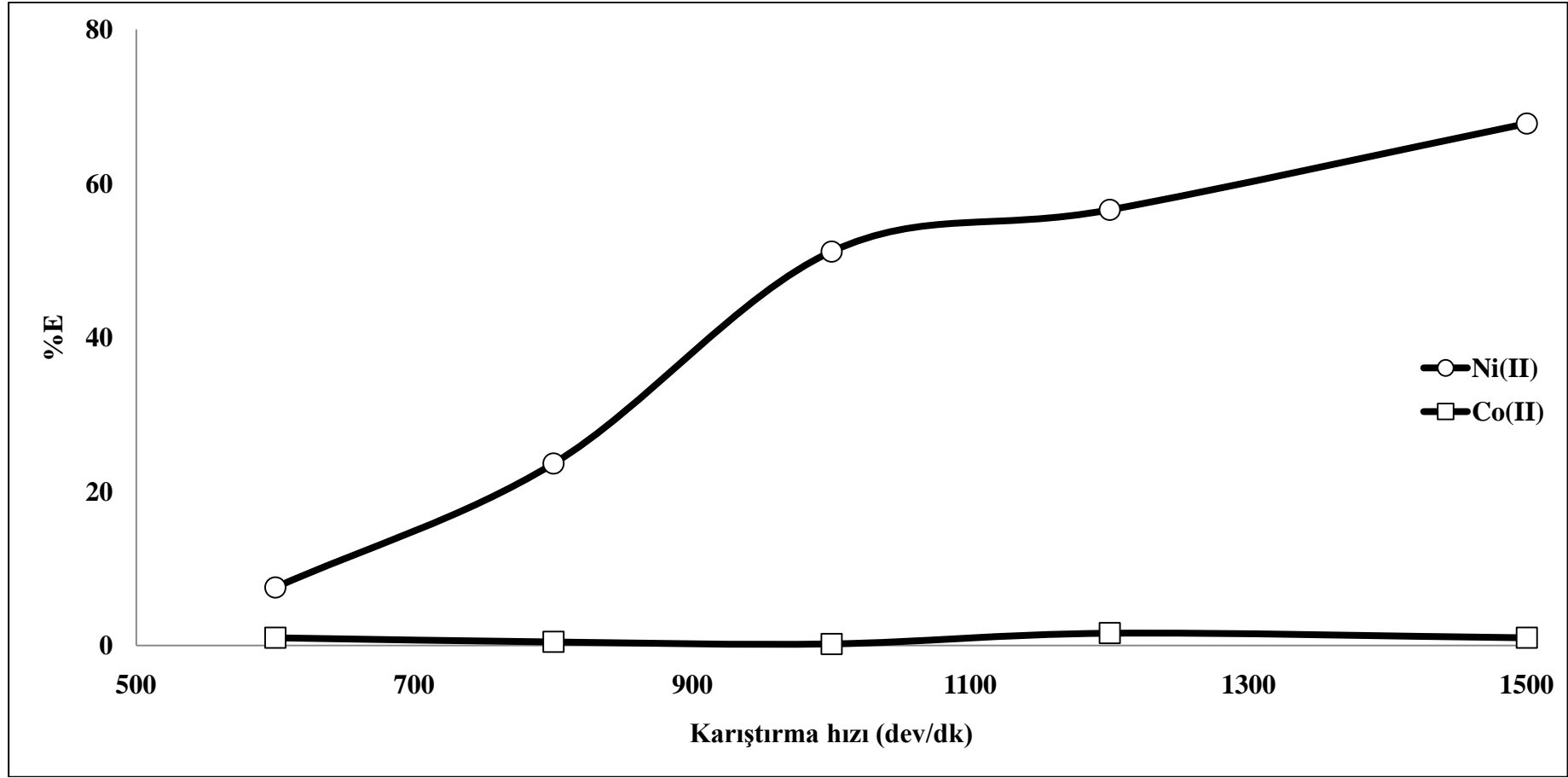
Şekil 5.16. pH'nın Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Ni²⁺ ve Co³⁺ derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L; ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu= 1,00% w/v; çözücü: diklormetan; V_o/V_s: 1/1; [NH₃]: 4,00 mol/L; [H₂O₂]: 0,40 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C, ekstraksiyon süresi: 2 dk.

5.3.3. Karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızının Ni(II) ekstraksiyon hızına etkisini belirlemek için, karıştırma hızı dijital olarak kontrol edilebilen bir manyetik bir karıştırıcı ile 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 ve 1500 dev/dk'de denemeler yapılmıştır. Yapılan çalışmada, başlangıç Ni^{2+} ve Co^{3+} derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L; ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 1,00 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 9,75; V_o/V_s : 1/1; $[NH_3]$: 4,00 mol/L; $[H_2O_2]$: 0,40 mol/L; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; ekstraksiyon süresi: 2 dk olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.17 ve Tablo 5.18 'de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun karıştırma hızı % 67,79 verim ile 1500 dev/dk olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.18. Karıştırma hızının Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Ni^{2+} ve Co^{3+} derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L; ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 1,00 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 9,75; V_o/V_s : 1/1; $[NH_3]$: 4,00 mol/L; $[H_2O_2]$: 0,40 mol/L; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; ekstraksiyon süresi: 2 dk.

Karıştırma hızının Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi					
dev/dk	600	800	1000	1200	1500
%E Ni	7,54	23,63	51,17	56,58	67,79
%E Co	0,99	45,00	0,20	1,59	0,99



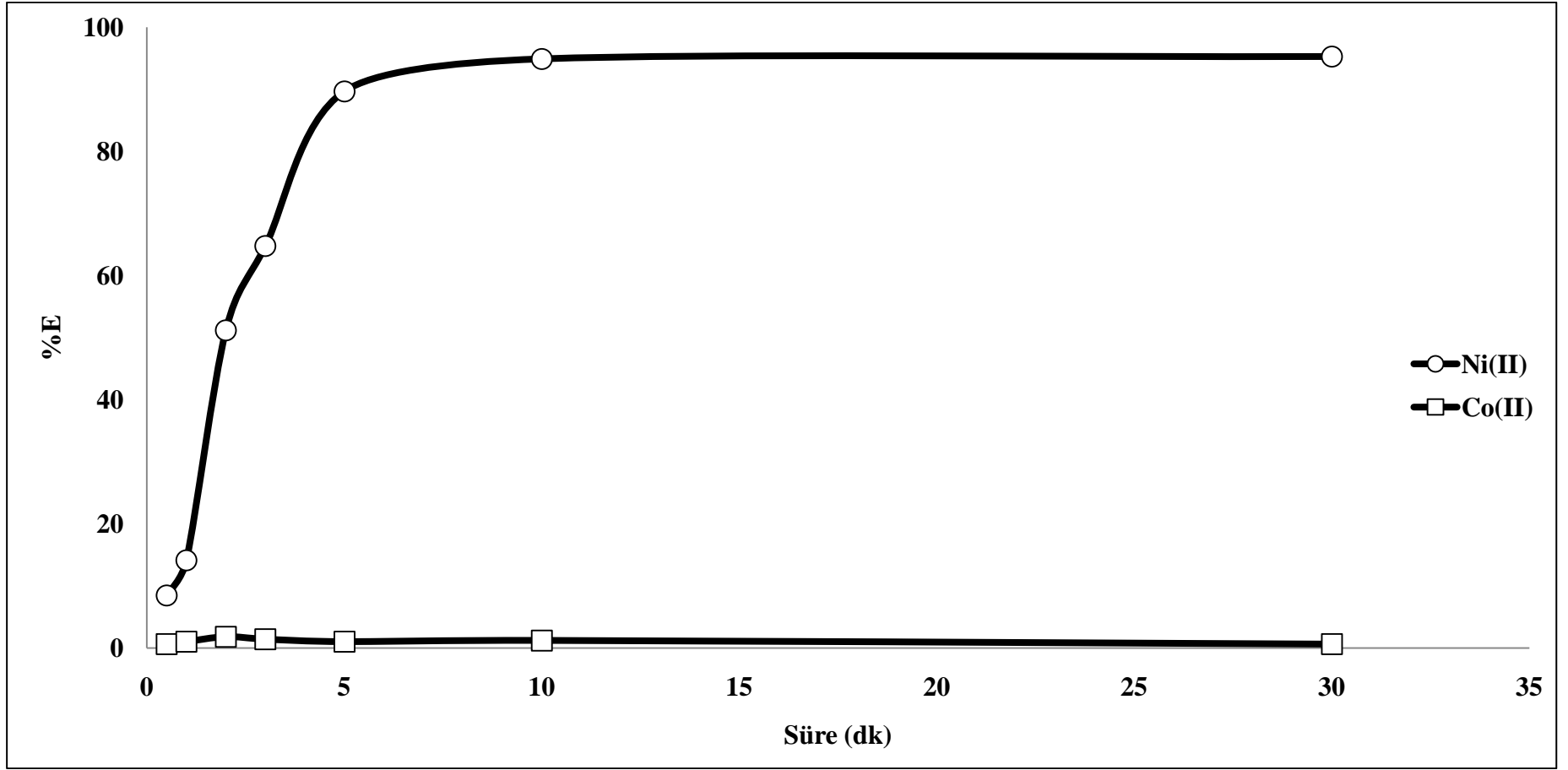
Şekil 5.17. Karıştırma hızının Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Ni²⁺ ve Co³⁺ derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L; ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 1,00 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 9,75; V_o/V_s: 1/1; [NH₃]: 4,00 mol/L; [H₂O₂]: 0,40 mol/L; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; ekstraksiyon süresi: 2 dk.

5.3.4. Ekstraksiyon süresinin etkisi

Ekstraksiyon süresinin Ni(II) ekstraksiyonuna etkisini incelemek için, süre parametresi ; 0,5 ile 30 dk arasında değişen sürelerde deneyler yapılmıştır. Yapılan çalışmada, başlangıç Ni^{2+} ve Co^{3+} derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 1,00 w/v, çözücü: diklormetan; pH: 9,75; V_o/V_s : 1/1; $[NH_3]$: 4,00 mol/L; $[H_2O_2]$: 0,40 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.18 ve Tablo 5.19 'de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun ekstraksiyon süresinin % 89,66 verim ile 5 dk olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.19. Ekstraksiyon süresinin Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Ni^{2+} ve Co^{3+} derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 1,00 w/v, çözücü: diklormetan; pH: 9,75; V_o/V_s : 1/1; $[NH_3]$: 4,00 mol/L; $[H_2O_2]$: 0,40 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C.

Ekstraksiyon süresinin Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi							
dakika	0,50	1,00	2,00	3,00	5,00	10,00	30,00
%E Ni	8,43	14,10	51,17	64,74	89,66	94,89	95,27
%E Co	0,60	0,99	1,79	1,39	0,99	1,19	0,60



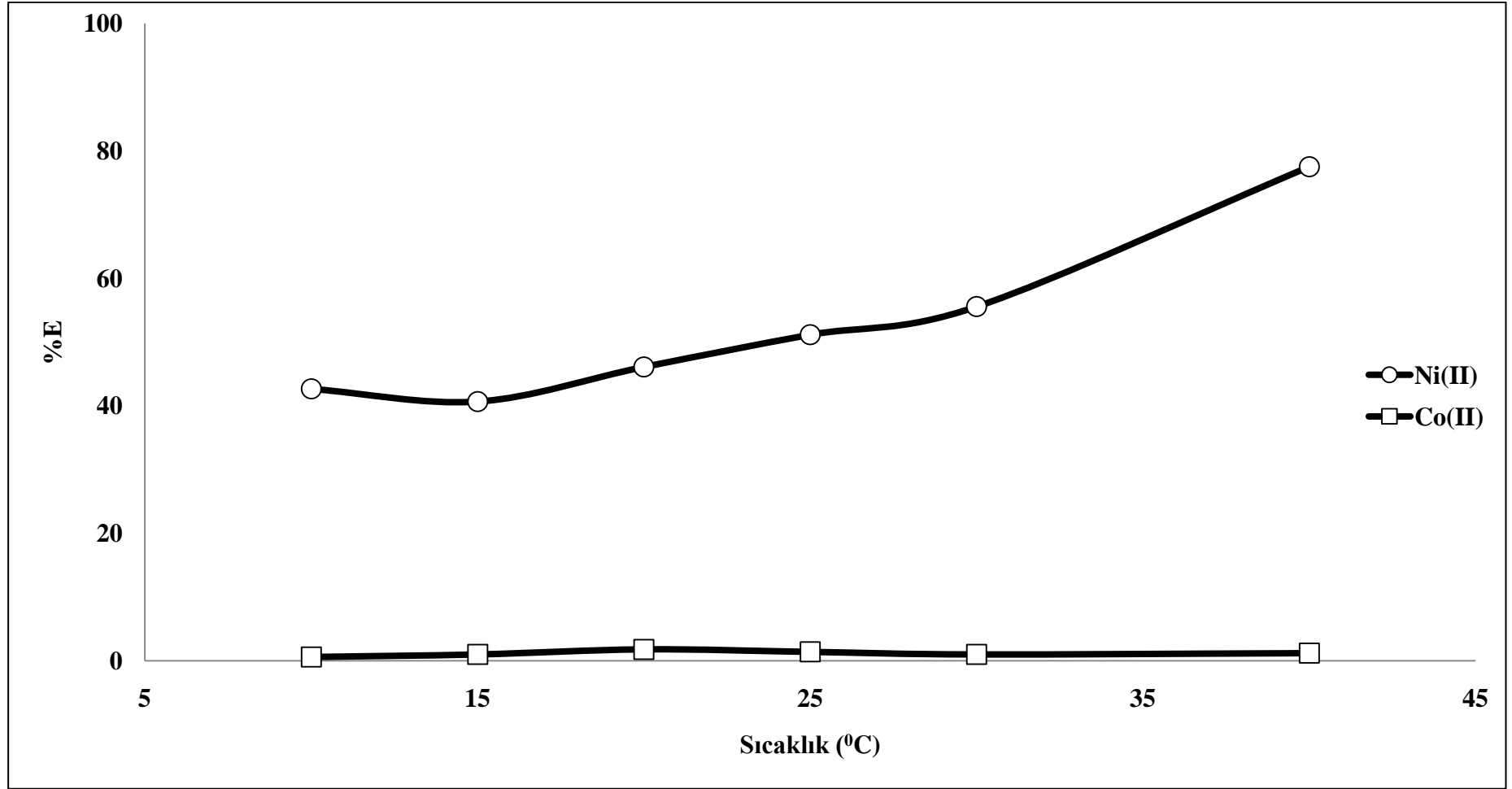
Şekil 5.18. Ekstraksiyon süresinin Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Ni^{2+} ve Co^{3+} derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 1,00 w/v, çözücü: diklormetan; pH: 9,75; V_o/V_s : 1/1; $[NH_3]$: 4,00 mol/L; $[H_2O_2]$: 0,40 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C.

5.3.5. Sıcaklığın etkisi

Çalışma sıcaklığının Ni(II) ekstraksiyonuna etkisini incelemek için, sıcaklık 10, 15, 20, 25, 30, ve 40⁰C değerleri arasında değiştirilmiştir. Yapılan çalışmada, başlangıç Ni²⁺ ve Co³⁺ derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 1,00 w/v; çözücü: diklormetan; pH= 9,75; V_o/V_s: 1/1; [NH₃]: 4,00 mol/L; [H₂O₂]: 0,40 mol/L; karıştırma hızı:1000 dev/dk; ekstraksiyon süresi: 2 dk olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.19 ve Tablo 5.20 'de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun çalışma sıcaklığı % 55,57 verim ile 30⁰C olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.20. Çalışma sıcaklığının Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Ni²⁺ ve Co³⁺ derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 1,00 w/v; çözücü: diklormetan; pH= 9,75; V_o/V_s: 1/1; [NH₃]: 4,00 mol/L; [H₂O₂]: 0,40 mol/L; karıştırma hızı:1000 dev/dk; ekstraksiyon süresi: 2 dk.

Çalışma sıcaklığının Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi						
⁰ C	10,00	15,00	20,00	25,00	30,00	40,00
%E Ni	42,68	40,69	46,12	51,17	55,57	77,52
%E Co	0,60	0,99	1,79	1,39	0,99	1,19



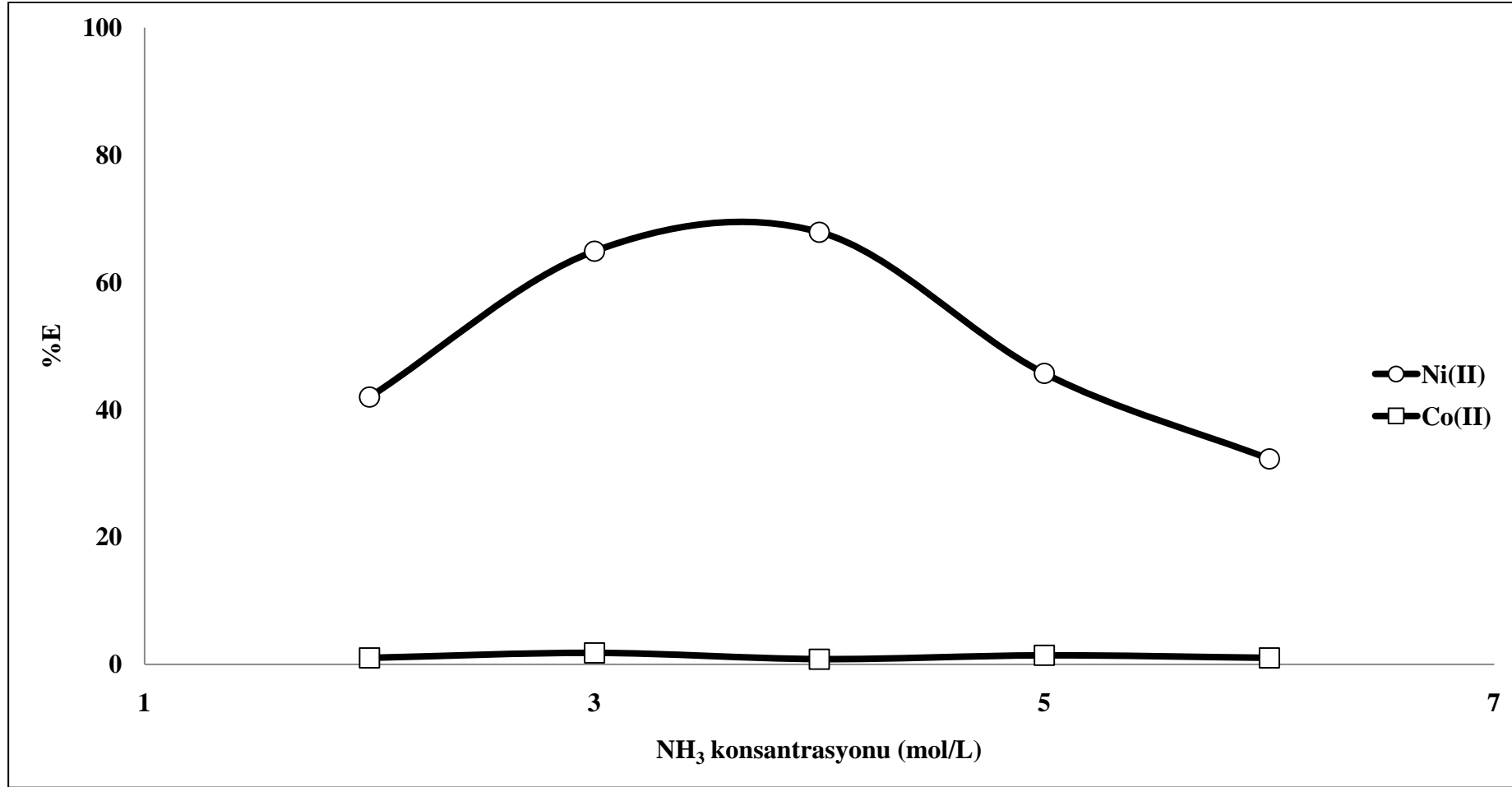
Şekil 5.19. Çalışma sıcaklığının Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Ni²⁺ ve Co³⁺ derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 1,00 w/v; çözücü: diklormetan; pH= 9,75; V₀/V_s: 1/1; [NH₃]: 4,00 mol/L; [H₂O₂]: 0,40 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; ekstraksiyon süresi: 2 dk.

5.3.6. NH₃ konsantrasyonunun etkisi

NH₃ konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyona etkisi için, çözeltilerdeki başlangıç derişimi 1,00 ile 6,00 mol/L aralığında NH₃ içeren başlangıç çözeltileri hazırlanmıştır. Yapılan çalışmada, başlangıç Ni²⁺ ve Co³⁺ derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: %1,00 w/v, çözücü: diklormetan; pH: 9,75; V_o/V_s: 1/1; [H₂O₂]: 0,40 mol/L; karıştırma hızı:1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; ekstraksiyon süresi: 2 dk olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.20 ve Tablo 5.21 'de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun NH₃ konsantrasyonunun % 67,88 verim ile 4,00 mol/L olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.21. NH₃ konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Ni²⁺ ve Co³⁺ derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: %1,00 w/v, çözücü: diklormetan; pH: 9,75; V_o/V_s: 1/1; [H₂O₂]: 0,40 mol/L; karıştırma hızı:1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; ekstraksiyon süresi: 2 dk.

NH ₃ konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi					
mol/L	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
%E Ni	41,97	64,89	67,88	45,70	32,27
%E Co	0,99	1,79	0,80	1,39	0,99



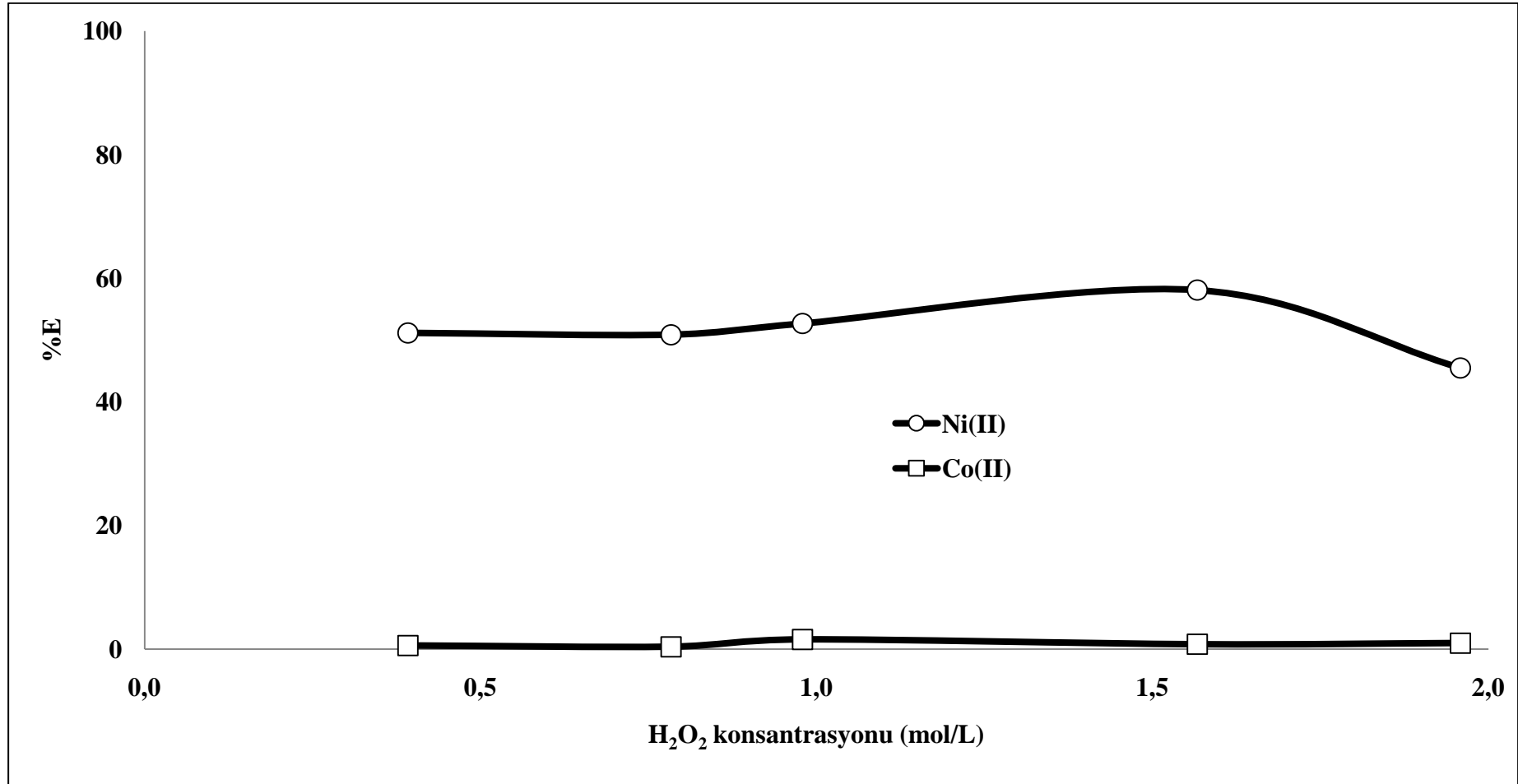
Şekil 5.20. NH₃ konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Ni²⁺ ve Co³⁺ derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 1,00 w/v, çözücü: diklormetan; pH: 9,75; V_o/V_s: 1/1; [H₂O₂]: 0,40 mol/L; karışırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25^oC; ekstraksiyon süresi: 2 dk.

5.3.7. H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi

H₂O₂ konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyona etkisi için, çözelti ortamı yaklaşık olarak 0,40 ile 2,00 mol/L aralığında H₂O₂ içeren başlangıç çözeltileri. Yapılan çalışmada, başlangıç Ni²⁺ ve Co³⁺ derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: %1,00 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 9,75; V_o/V_s: 1/1; [NH₃]: 4,00 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; ekstraksiyon süresi: 2 dk olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.21 ve Tablo 5.22 'de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun H₂O₂ konsantrasyonunun % 58,09 verim ile 1,60 mol/L olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.22. H₂O₂ konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Ni²⁺ ve Co³⁺ derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: %1,00 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 9,75; V_o/V_s: 1/1; [NH₃]: 4,00 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; ekstraksiyon süresi: 2 dk.

H ₂ O ₂ konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi					
mol/L	0,39	0,78	0,98	1,60	1,96
%E Ni	51,17	50,88	52,68	58,09	45,48
%E Co	0,60	0,40	1,59	0,80	0,99



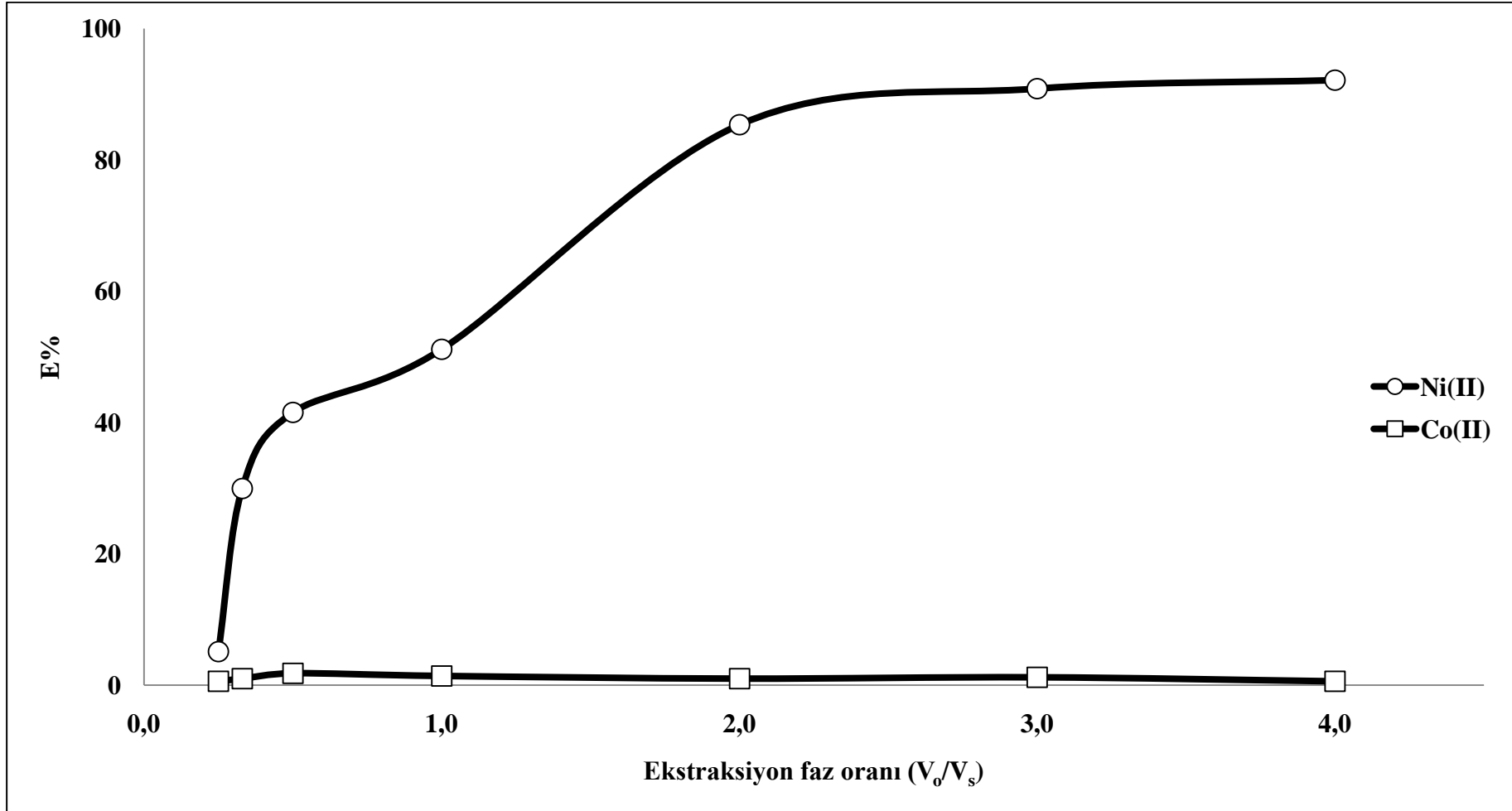
Şekil 5.21. H₂O₂ konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Ni²⁺ ve Co³⁺ derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: %1,00 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 9,75; V_o/V_s: 1/1; [NH₃]: 4,00 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; ekstraksiyon süresi: 2 dk.

5.3.8. Faz oranının etkisi

Faz oranının (V_o/V_s) Ni(II) ekstraksiyonuna etkisinin incelenmesi için, sulu çözelti fazı ile organik çözelti faz oranları; 0,25 ile 4,00 arasında olacak şekilde farklı hacim oranlarında değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Yapılan çalışmada, başlangıç Ni^{2+} ve Co^{3+} derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 1,00 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 9,75; $[NH_3]$: 4,00 mol/L; $[H_2O_2]$: 0,40 mol/L; karıştırma hızı:1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25°C; ekstraksiyon süresi: 2 dk olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.22 ve Tablo 5.23 'de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun faz oranının % 90,87 verim ile (V_o/V_s): 3,00 olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.23. Faz oranının (V_o/V_s) Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Ni^{2+} ve Co^{3+} derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: %1,00 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 9,75; $[NH_3]$: 4,00 mol/L; $[H_2O_2]$: 0,40 mol/L; karıştırma hızı:1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25°C; ekstraksiyon süresi: 2 dk.

Faz oranının (V_o/V_s) Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi							
V_o/V_s	0,25	0,33	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00
%E Ni	5,10	29,95	41,53	51,17	85,37	90,87	92,16
%E Co	0,80	1,19	1,79	1,39	1,59	1,19	0,40



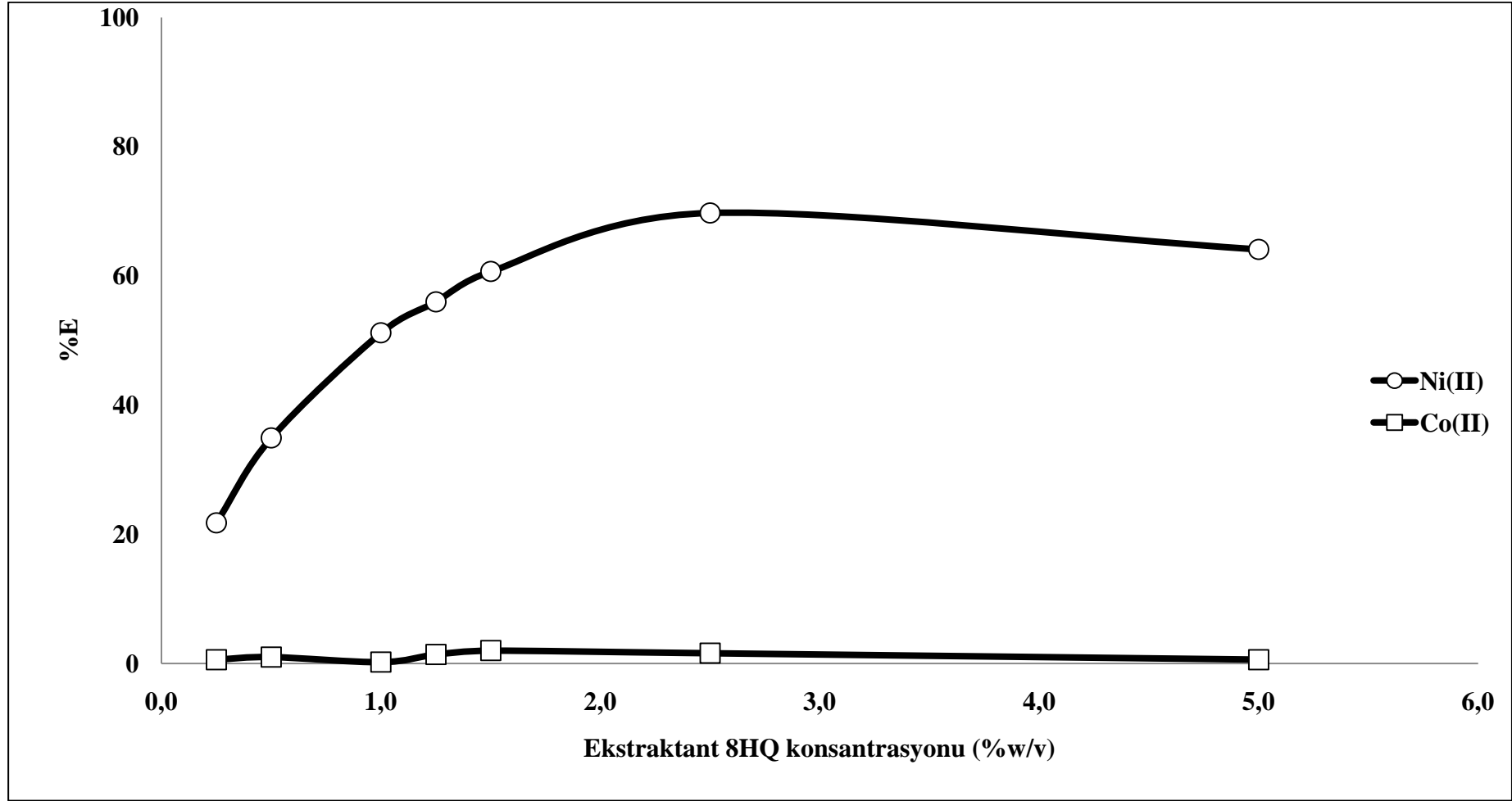
Şekil 5.22. Faz oranının (V_0/V_s) Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Ni^{2+} ve Co^{3+} derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: %1,00 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 9,75; $[NH_3]$: 4,00 mol/L; $[H_2O_2]$: 0,40 mol/L; karıştırma hızı:1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; ekstraksiyon süresi: 2 dk.

5.3.9. Ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonunun etkisi

Ekstraktant konsantrasyonunun 8-hidroksikinolin (8-HQ) Ni(II) ekstraksiyonu üzerine etkisini görmek için, çeşitli 8-HQ konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Bu amaçla, 8-HQ; % 0,25 ile % 5,00 w/v (8-HQ)/(organik çözücü) oranlarında değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Yapılan çalışmada, başlangıç Ni²⁺ ve Co³⁺ derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L; çözücü: diklormetan; pH: 9,75; V_o/V_s: 1/1; [NH₃]: 4,00 mol/L; [H₂O₂]: 0,40 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; ekstraksiyon süresi: 2 dk olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.23 ve Tablo 5.24'de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun ekstraktant konsantrasyonunun % 69,74 verim ile % 2,50 w/v [(8-HQ)/(organik çözücü)] olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.24. Ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Ni²⁺ ve Co³⁺ derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L; çözücü: diklormetan; pH: 9,75; V_o/V_s: 1/1; [NH₃]: 4,00 mol/L; [H₂O₂]: 0,40 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; ekstraksiyon süresi: 2 dk.

Ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi							
w/v% 8-HQ	0,25	0,50	1,00	1,25	1,50	2,50	5,00
%E Ni	21,77	34,90	51,17	55,96	60,67	69,74	64,10
%E Co	0,60	0,99	0,20	1,39	1,99	1,59	0,60



Şekil 5.23. Ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi: başlangıç Ni²⁺ ve Co³⁺ derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L; çözücü: diklormetan; pH: 9,75; V_o/V_s: 1/1; [NH₃]: 4,00 mol/L; [H₂O₂]: 0,40 mol/L; karışırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; ekstraksiyon süresi: 2 dk.

5.3.10. Optimum ekstraksiyon şartları

Yukarıda çalışılan deneysel parametrelerin incelenmesi ile aşağıda verilen optimum şartlar elde edilmiştir :

- Çözücü: diklormetan
- Besleme çözeltisi pH'ı: 10,00
- NH₃ derişimi: 4,00 mol/L
- H₂O₂ derişimi: 1,60 mol/L
- Faz oranı V_o/V_s: 3,00
- Karıştırma hızı: 1500 dev/dk
- Ekstraksiyon süresi: 5 dk
- Sıcaklık: 30 °C
- Ekstraktant konsantrasyonu [(8-HQ)/(organik çözücü)]: % 2,50 w/v

5.3.11. Ni(II)/Co(II) başlangıç konsantrasyonunun optimum şartlara etkisi

Optimum şartların başlangıç Ni(II)/Co(III) konsantrasyonunun etkisi, eşit ve değişken Ni(II)/Co(III) konsantrasyonları alınarak incelenmiştir. Öncelikle Ni(II)/Co(III) eşit konsantrasyonlarda denenmiş, bunun için (500-500), (1000-1000), (1500-1500), (2000-2000) mg/L değerlerinde besleme çözeltileri hazırlanmıştır. Sonuçlar Şekil 5.24 ve Tablo 5.25 'de verilmiştir. Optimum şartlarda kobalt neredeyse hiçbir konsantrasyon değerinde ekstrakte olmazken nikel artan konsantrasyona rağmen %99,74 ile iyi bir ekstraksiyon yüzdesi elde edilmiştir. Ni(II)/Co(III) başlangıç derişimlerinin farklı alındığı deneylerde , kobalt 2000 mg/L'de sabit tutularak nikel sırasıyla 1000, 1500, 2000, 3000 mg/L değerlerinde değiştirilerek ekstrakte edilmiş ve sonuçlar Şekil 5.25 ve Tablo 5.26 'de verilmiştir. Daha sonra nikel 2000 mg/L'de sabit tutularak kobalt sırasıyla 1000, 1500, 2000, 3000 mg/L değerlerinde değiştirilerek ekstrakte edilmiş ve sonuçlar Şekil 5.27 ve Tablo 5.28'de verilmiştir.

Tablo 5.25. Optimum şartlarda başlangıç Ni(II)/Co(III) konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi “eşit konsantrasyonlu”: ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 2,50 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 10,00; [NH₃]: 4,00 mol/L; V_o/V_s: 3,00; [H₂O₂]: 1,60 mol/L; karıştırma hızı: 1500 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 30⁰C; ekstraksiyon süresi: 5 dk.

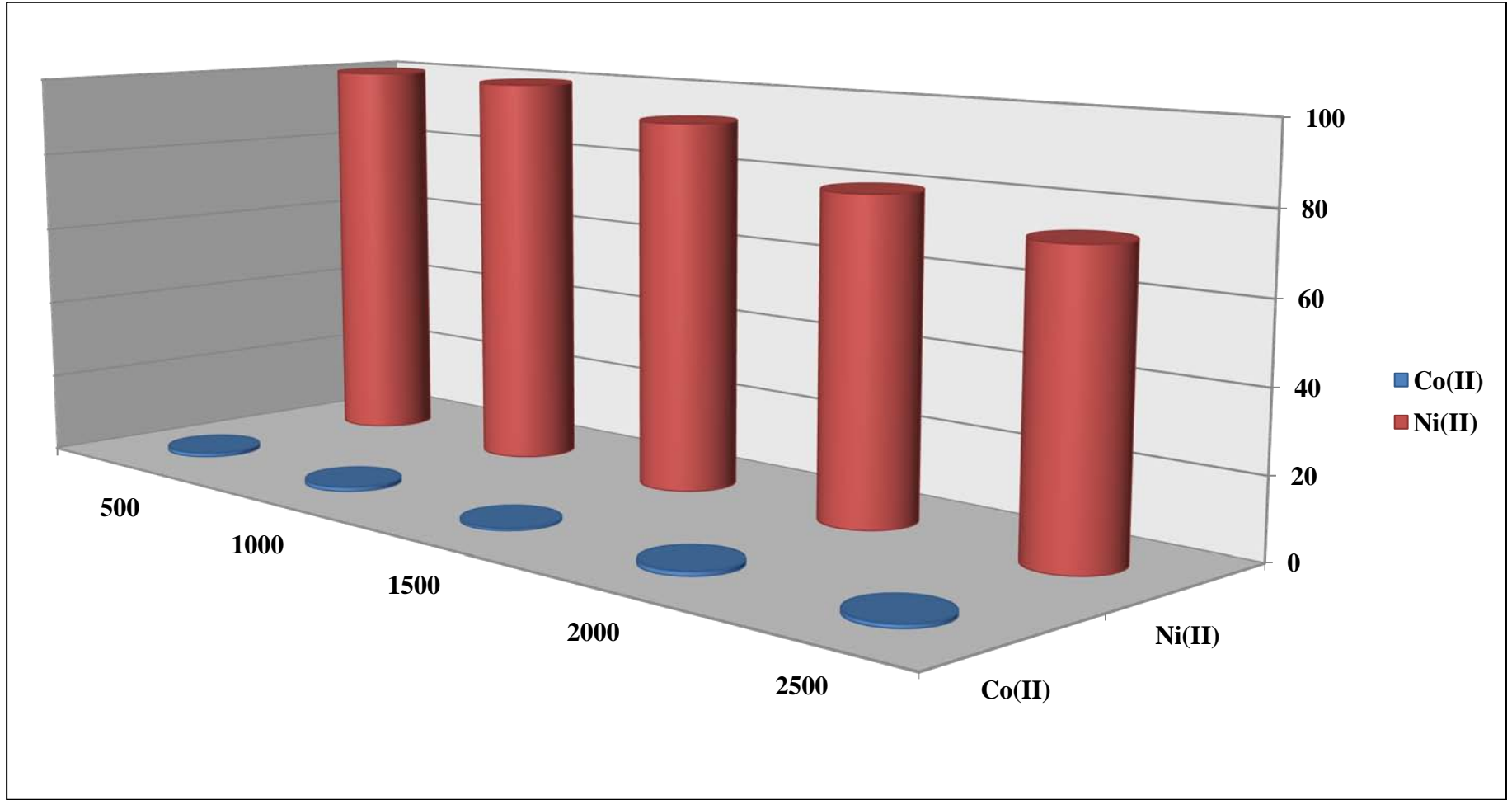
Ni(II) eşit konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi					
mg/L Ni(II)/Ni(II)	500	1000	1500	2000	2500
%E Co	1,10	1,17	0,68	1,24	1,09
%E Ni	99,74	99,35	92,68	79,84	73,69

Tablo 5.26. Optimum şartlarda başlangıç Ni(II)/Co(III) konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi “Ni(II); sabit, Co(III); değişken konsantrasyonlu”: ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 2,50 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 10,00; [NH₃]: 4,00 mol/L; V_o/V_s: 3,00; [H₂O₂]: 1,60 mol/L; karıştırma hızı: 1500 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 30⁰C; ekstraksiyon süresi: 5 dk.

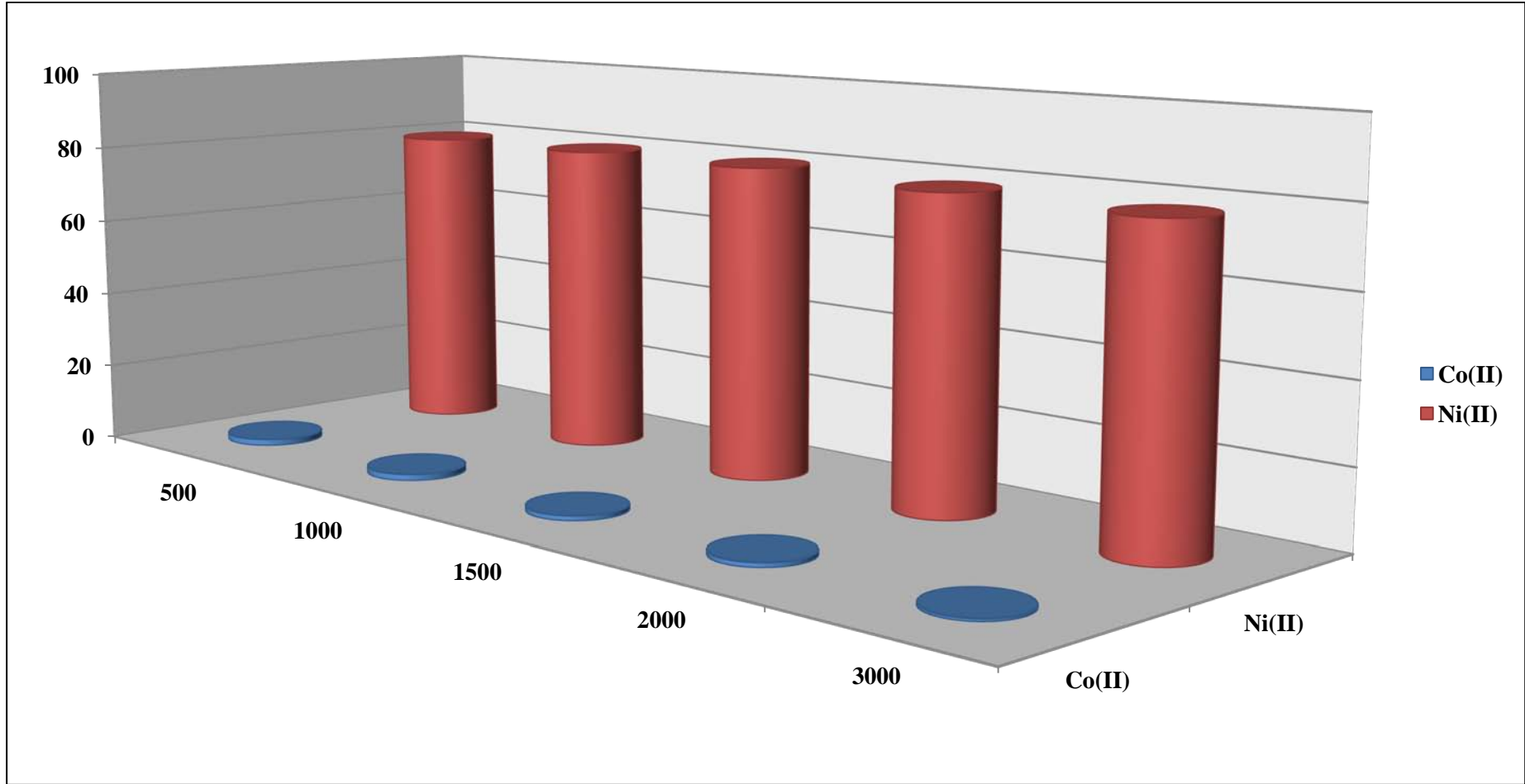
Ni(II) farklı konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi					
mg/L Co	500	1000	1500	2000	2500
%E Co	1,70	1,67	1,30	1,24	0,72
mg/L Ni	2000	2000	2000	2000	2000
%E Ni	79,44	79,91	80,07	78,71	78,06

Tablo 5.27. Optimum şartlarda başlangıç Ni(II)/Co(III) konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi “Co(III); sabit, Ni(II); değişken konsantrasyonlu”: ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 2,50 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 10,00; [NH₃]: 4,00 mol/L; V_o/V_s: 3,00; [H₂O₂]: 1,60 mol/L; karıştırma hızı: 1500 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 30⁰C; ekstraksiyon süresi: 5 dk.

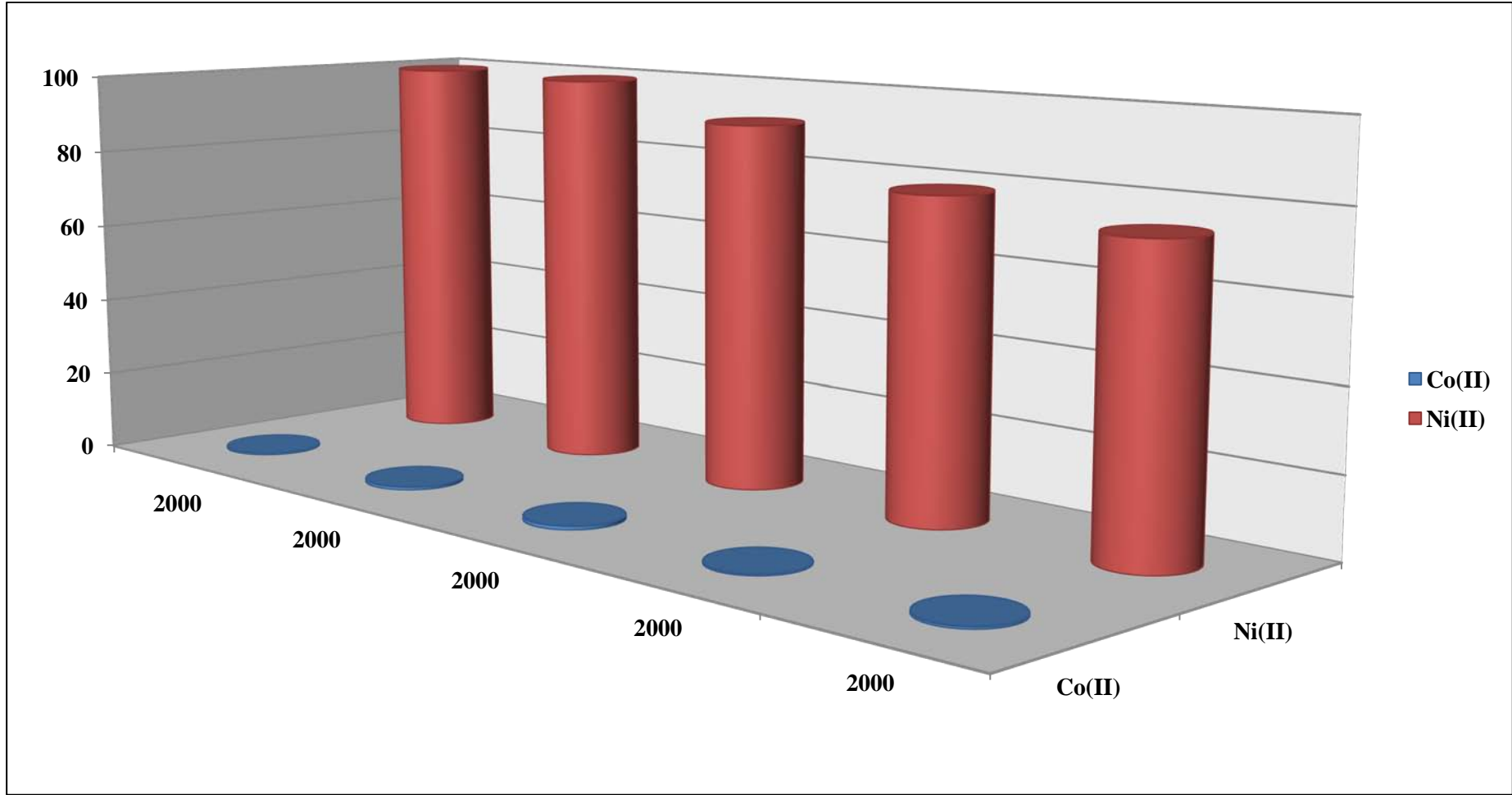
Ni(II) farklı konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi					
mg/L Co	2000	2000	2000	2000	2000
%E Co	0,53	0,83	1,02	0,48	0,63
mg/L Ni	500	1000	1500	2000	2500
%E Ni	99,67	99,50	91,52	78,97	74,42



Şekil 5.24. Optimum şartlarda başlangıç Ni(II)/Co(III) konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi “eşit konsantrasyonlu”: ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 2,50 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 10,00; $[NH_3]$: 4,00 mol/L; V_o/V_s : 3,00; $[H_2O_2]$: 1,60 mol/L; karıştırma hızı: 1500 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 30⁰C; ekstraksiyon süresi: 5 dk.



Şekil 5.25. Optimum şartlarda başlangıç Ni(II)/Co(III) konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi “Ni(II); sabit, Co(III); değişken konsantrasyonlu”: ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 2,50 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 10,00; $[NH_3]$: 4,00 mol/L; V_o/V_s : 3,00; $[H_2O_2]$: 1,60 mol/L; karıştırma hızı: 1500 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 30°C; ekstraksiyon süresi: 5 dk.



Şekil 5.26. Optimum şartlarda başlangıç Ni(II)/Co(III) konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi “Co(III); sabit, Ni(II); değişken konsantrasyonlu”: ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 2,50 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 10,00; [NH₃]: 4,00 mol/L; V₀/V_s: 3,00; [H₂O₂]: 1,60 mol/L; karıştırma hızı: 1500 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 30°C; ekstraksiyon süresi: 5 dk.

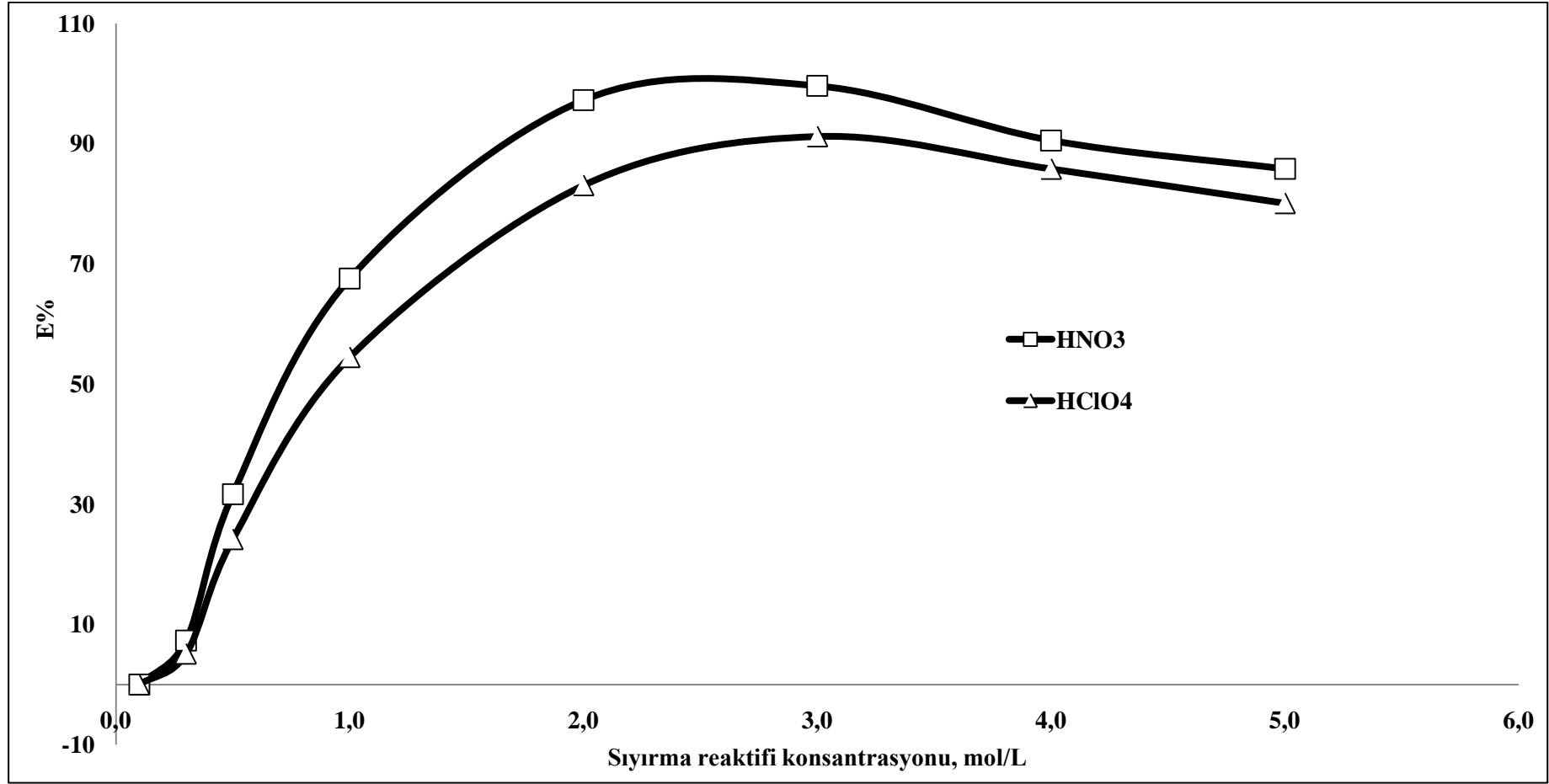
5.3.12. Sıyırma çözeltisi HNO₃ ve HClO₄ konsantrasyonunun etkisi

Ni(II)'nin organik fazdan sulu faza sıyırılması için HNO₃ ve HClO₄ kullanılmıştır. Sıyırma deneyleri için, başlangıç Ni(II) ve Co(III) konsantrasyonları sırasıyla 527 mg/L ve 516 mg/L olan bir besleme çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiden optimum şartlarda Ni(II)'nin ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon sonunda sulu fazda 2 mg/L Ni(II) ve 514 mg/L Co(III) kaldığı tespit edilmiştir. Bu işlem neticesinde 525 mg/L Ni(II) içeren organik (diklormetan) çözelti elde edilmiştir. Bu organik çözelti tüm sıyırma deneyleri boyunca kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, başlangıç Ni²⁺ ve Co³⁺ derişimleri sırasıyla 525 mg/L ve 2 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 2,50 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 10,00; [NH₃]= 4,00 mol/L; [H₂O₂]: 1,60 mol/L; karıştırma hızı: 1500 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 30°C; ekstraksiyon ve sıyırma süreleri: 5 dk olarak alınmıştır.

Hazırlanan organik fazdan 20 ml alınarak, konsantrasyonu 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 mol/L olarak ayarlanan HNO₃ ve HClO₄ çözeltileri ile sıyırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.27 ve Tablo 5.28 'de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda 3.0 mol/L HNO₃ konsantrasyonunda 99.60% ile en iyi sıyırma verimi elde edilmiştir. HClO₄'ün sıyırma kabiliyeti ise HNO₃'den düşük ancak yine de iyi bir sıyırma reaktifi olarak tespit edilmiştir.

Tablo 5.28. Sıyırma reaktifi (HNO₃ ve HClO₄) konsantrasyonunun Ni(II) sıyırma reaksiyonuna etkisi: başlangıç Ni²⁺ ve Co³⁺ derişimleri sırasıyla 525 mg/L ve 2 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 2,50 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 10,00; [NH₃]= 4,00 mol/L; [H₂O₂]: 1,60 mol/L; karıştırma hızı: 1500 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 30°C; ekstraksiyon ve sıyırma süreleri: 5 dk.

Sıyırma reaktifi (HNO ₃ ve HClO ₄) konsantrasyonunun Ni(II) sıyırma reaksiyonuna etkisi, (mol/L)								
Sıyırma reaktifi kons.	0,10	0,30	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
%E Ni _{HNO3}	0,01	7,3	31,7	67,6	97,2	99,60	90,50	85,80
%E Ni _{HClO4}	0,01	5,10	24,20	54,50	83,00	91,20	85,80	80,10



Şekil 5.27. Sıyırma reaktifi (HNO_3 ve HClO_4) konsantrasyonunun Ni(II) sıyırma reaksiyonuna etkisi: başlangıç Ni^{2+} ve Co^{3+} derişimleri sırasıyla 525 mg/L ve 2 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 2,50 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 10,00; $[\text{NH}_3]= 4,00$ mol/L; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 1,60$ mol/L; karışırma hızı: 1500 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 30°C ; ekstraksiyon ve sıyırma süreleri: 5 dk.

5.3.13. Sıyırmaya faz oranının etkisi

Optimum sıyırma faz oranının (V_{aq}/V_o) belirlenmesi için , HNO_3 çözeltisi ile organometalik kompleksçe doyurulmuş organik faz arasında V_o/V_s oranları; 0.25, 0.33, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 değerlerine değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Yapılan çalışmada, başlangıç Ni^{2+} ve Co^{3+} derişimleri sırasıyla 525 mg/L ve 2 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 2,50 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 10,00; $[NH_3]= 4,00$ mol/L; $[H_2O_2]: 1,60$ mol/L; karıştırma hızı: 1500 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 30^0C ; ekstraksiyon ve sıyırma süreleri: 5 dk olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.28 ve Tablo 5.29' da verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda $V_o/V_s =4.0$ olduğu ortamda 220,66%'lık bir sıyırma verimine ulaşılmıştır.

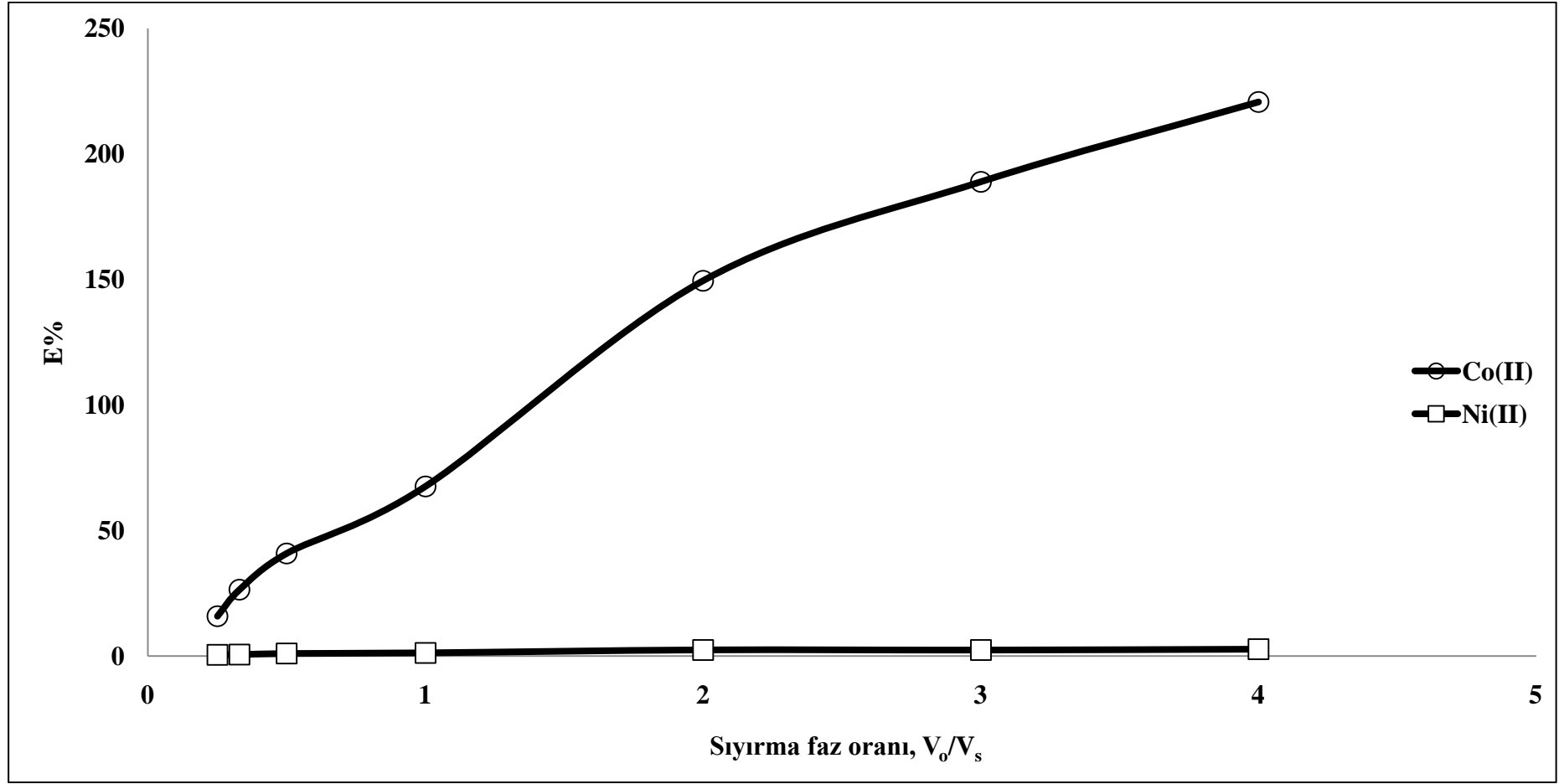
5.2.14. Optimum sıyırma şartları

Yukarıda çalışılan deneysel parametrelerin incelenmesi ile aşağıda verilen optimum sıyırma şartları elde edilmiştir :

- Sıyırma çözeltisi türü: HNO_3
- Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 3 mol/L
- Sıyırma faz oranı V_{aq}/V_o : 4

Tablo 5.29. Sıyırma Faz oranının Ni(II) sıyırma reaksiyonuna etkisi: başlangıç Ni^{2+} ve Co^{3+} derişimleri sırasıyla 525 mg/L ve 2 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 2,50 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 10,00; $[NH_3]= 4,00$ mol/L; $[H_2O_2]: 1,60$ mol/L; karıştırma hızı: 1500 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 30^0C ; ekstraksiyon ve sıyırma süreleri: 5 dk.

Sıyırma Faz oranının Ni(II) sıyırma reaksiyonuna etkisi							
V_o/V_s	0,25	0,33	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00
%E Ni	15,81	26,41	40,85	67,57	149,50	188,87	220,66



Şekil 5.28 Sıyırma Faz oranının Ni(II) sıyırma reaksiyonuna etkisi: başlangıç Ni^{2+} ve Co^{3+} derişimleri sırasıyla 525 mg/L ve 2 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 2,50 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 10,00; $[NH_3]= 4,00$ mol/L; $[H_2O_2]: 1,60$ mol/L; karıştırma hızı: 1500 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 30^0C ; ekstraksiyon ve sıyırma süreleri: 5 dk.

5.3.15. Seçicilik (β)

Eşit konsantrasyonlarda kobalt ve nikel içeren besleme çözeltilerinden kobaltın seçici olarak nikelden ayrılması deneysel olarak incelendi. Kobaltın nikel göre ayırma faktörü veya seçiciliğinin ($\beta_{Ni/Co}$) optimum şartlarda değişmesi denklem (5.2) kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 5.30'de gösterilmiştir.

$$\beta_{Ni/Co} = \frac{D_{Ni}}{D_{Co}} \quad (5.2)$$

Tablo 5.30'de verilen $\beta_{Co/Ni}$ değerlerinden nikelin çalışılan kimyasal ortamda kobalttan seçici olarak ayrılabilirdiğini göstermektedir.

Tablo 5.30. Ni(II) ekstrasyonu için optimum şartlarda hesaplanan ayırma faktörleri

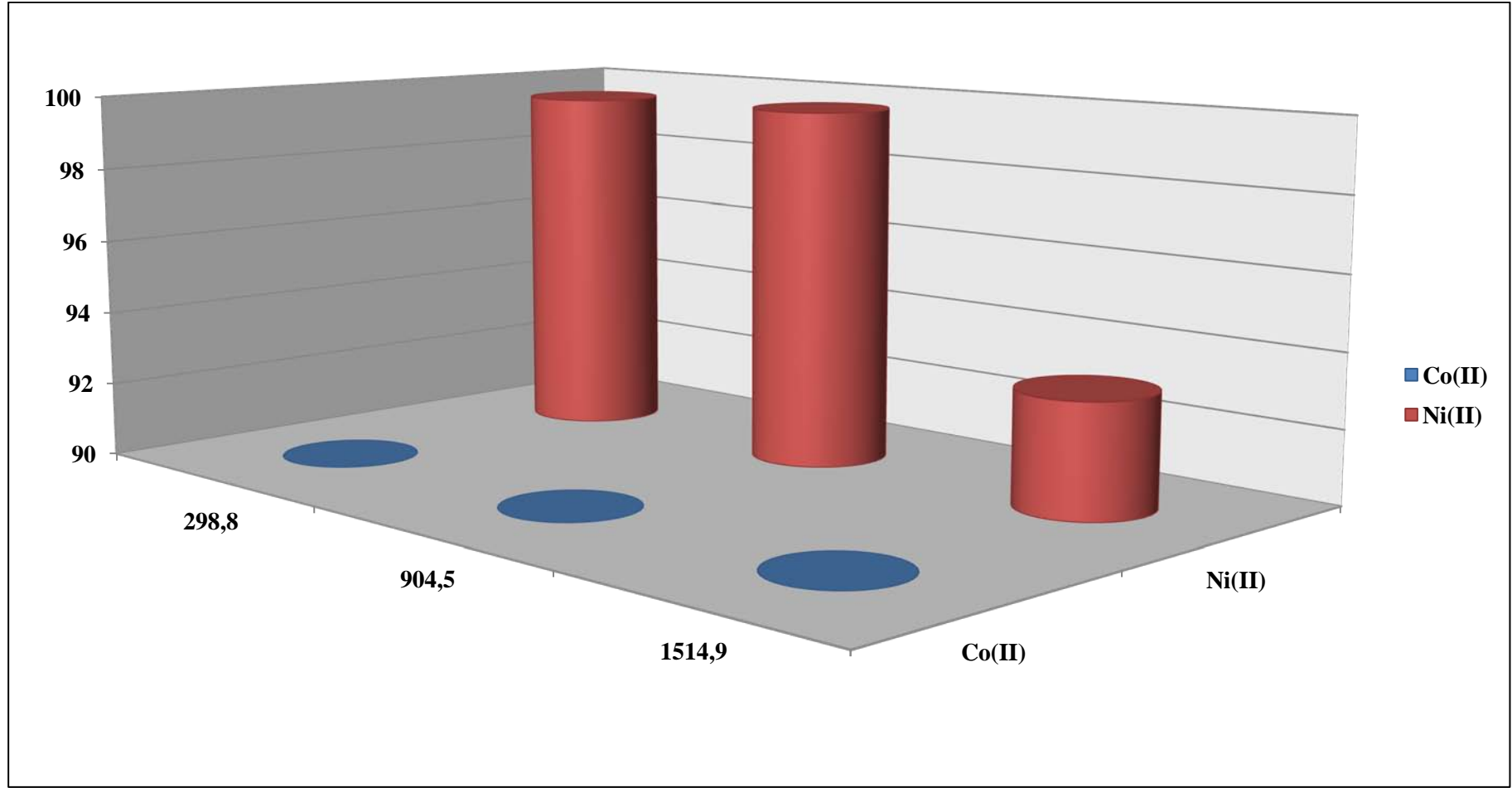
Başlangıç çözeltisi Co(III)/Ni(II) konsantrasyonları	$\beta_{Ni/Co}$	
	5 dk	
500 mg/L Co + 500 mg/L Ni	>10000	
1000 mg/L Co + 1000 mg/L Ni	12882,16	
1500 mg/L Co + 1 500 mg/L Ni	1860,986	
2000 mg/L Co + 2000 mg/L Ni	314,8842	
25000 mg/L Co + 2500 mg/L Ni	253,1158	
Başlangıç çözeltisi Co(III)/Ni(II) konsantrasyonları	<i>D</i> ; Dağılım Katsayıları	
	D_{Co}	D_{Ni}
	5 dk	5 dk
500 mg/L Co + 500 mg/L Ni	0,011	384,7
1000 mg/L Co + 1000 mg/L Ni	0,012	152,6
1500 mg/L Co + 1500 mg/L Ni	0,007	12,7
2000 mg/L Co + 2000 mg/L Ni	0,013	4,0
2500 mg/L Co + 2500 mg/L Ni	0,011	2,8

5.3.16. Metodun ÇİNKUR liç çözeltilisine uygulanması

ÇİNKUR fabrikası katı atıklarının liç işlemleri prosedürü Bölüm 4.3.5’de şematik ve görsel olarak verilmiştir. Prosedüre uygun olarak işlenen katı atıklardan elde edilen çözeltilerin nihai Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III), Pb(II) içeriği sırasıyla 3040 mg/L ve 3078 mg/L, 2,34 mg/L, 1,87 mg/L, 0,01 mg/L, 0,76 mg/L ve 0,12 mg/L olarak belirlenmiştir. Nihai çözeltiden farklı hacimlerde alınıp, üzerine optimum şartlarda tespit edilen miktarda NH_3 kompleksleştirici ve H_2O_2 yükseltgeyici reaktif olarak eklenmiş ve sonra pH değerini istenen değerde sabit tutmak için HCl eklenerek $\text{NH}_4/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu oluşturularak üç farklı başlangıç konsantrasyonunda liç çözeltileri hazırlanmıştır. Sonuçlar Şekil 5.29 ve Tablo 5.31’de verilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde sentetik çözeltilerle yapılan deneysel çalışmaların sanayi atıklarından elde edilen gerçek çözeltilere de uygulanabileceği görülmüştür.

Tablo 5.31. Metodun ÇİNKUR atığı liç çözeltilerine uygulanması: ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 2,50 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 10,00; $[\text{NH}_3]$: 4,00 mol/L; V_o/V_s : 3,00; $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 1,60 mol/L; karıştırma hızı: 1500 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 30°C; ekstraksiyon süresi: 5 dk.

Metodun ÇİNKUR atığı liç çözeltilerine uygulanması			
mg/L Co	298,8	904,5	1514,9
%E Co	1,14	1,38	1,03
mg/L Ni	305,8	915,8	1532,9
%E Ni	99,56	99,70	93,07



Şekil 5.29. Metodun ÇINKUR atığı liç çözeltilerine uygulanması: ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 2,50 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 10,00; $[NH_3]$: 4,00 mol/L; V_0/V_s : 3,00; $[H_2O_2]$: 1,60 mol/L; karıştırma hızı: 1500 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 30°C; ekstraksiyon süresi: 5 dk.

5.4. Ekstraksiyon Stokiyometrilerinin Belirlenmesi

5.4.1. Log-Log eğim analiz yöntemi ile reaksiyon stokiyometrisinin belirlenmesi

Dağılma denklemi $y = mx + c$ şeklinde ifade edilebiliyorsa y' ye karşı x grafiğinin eğimi m ve kesim noktası c 'dir. Örneğin HA ligandı ile M^{n+} metalinin ekstraksiyonunda dağılma dengesi şöyle verilir.

$$\log D_M = \log K_{ex} + n \log [HA]_{org} + n pH \quad (5.15)$$

$[HA]_{(org)}$ sabit tutulup pH'a karşı $\log D_M$ grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğimi n ve kesim noktası $\log K_{ex} + n \log [HA]_{(org)}$ olur. Alternatif olarak sabit pH'da $\log [HA]_{org}$ a karşı $\log D_M$ grafiğe geçirildiği zaman da grafiğin kesim noktası $\log K_{ex} + n pH$ ve eğimi yine n olur [4].

5.4.1.1. Tiyosiyanatlı ortamdan Co(II) ekstraksiyon ve sıyırma stokiyometrisi

Co(II)'nin solvent ekstraksiyon metodu ile ekstraksiyonunda, ekstrakte edilen türlerin stokiyometrik davranışlarını incelemek için, TOA konsantrasyonu $1,12 \times 10^{-5}$ mol/L ile $1,12 \times 10^{-3}$ mol/L aralığında çözücü olarak toluen kullanılarak, pH parametresi 3,80 ile 4,50 aralığında ve SCN^- konsantrasyonu 0,10 mol/L ile 0,50 mol/L aralığında çalışılmıştır. Deneysel çalışmalar neticesinde, ekstrakte edilen Co(II)'ye ait dağılım katsayıları denklem (3.8)'deki gibi hesaplanmıştır. $\log D$ 'nin $\log [TOA]$ 'ya göre, $\log D$ 'nin $\log [H^+]$ 'ya göre ve $\log D$ 'nin $\log [SCN^-]$ 'ya göre çizilen grafiklerinden elde edilen doğruların eğimleri sırasıyla; 1,99 ~ 2,00; 1,56 ~ 2,00 ve 4,52 ~ 4,00; Şekil 5.30, Şekil 5.31, Şekil 5.32'de ve Tablo 5.32, Tablo 5.33, Tablo 5.34'de verilmiştir. Eğim oranları aynı zamanda mol oranlarını vermektedir. Buna göre Co(II)- SCN^- ; 1:4, TOA-Co(SCN) $_4^{2-}$; 2:1 ve TOA- H^+ ; 2:2 olarak belirlenmiştir.

Sıyırma deneylerinde 1,00 ile 6,00 mol/L aralığında NH_3 ve TEA çözeltileri sıyırma reaktifi olarak kullanılmıştır. Deneysel sonuçlara göre, NH_3 etkin sıyırma reaktifi olarak belirlenmiştir. $(R_3NH)_2Co(SCN)_4$ kompleksi TOA'yı serbest bırakacak şekilde NH_3 ile bozundurulur. $\log D$ ile $\log [OH^-]$ arasında çizilen doğrunun eğimi

2,40 ~ 2,00 olarak Şekil 5.33 ve Tablo 5.35'dan tespit edilmiştir. Buna göre $(R_3NH)_2Co(SCN)_4$ kompleksini bozundurmak için NH_3 'ün suda çözünmesi ile çözelti ortamında oluşacak OH^- iyonları sıyırma reaksiyonuna 1:2 mol oranında katkıda bulunur. Sulu faza sıyrılan $Co(II)$ iyonları kararlı $Co(NH_3)_4^{2+}$ kompleksi halinde çözelti ortamında bulunur.

Tablo 5.32. $\log D - \log[TOA]$ değerleri: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; pH: 4,00; V_o/V_s : 1/1; $[NH_4SCN]$: 1,00 mol/L; çalışma sıcaklığı: 25°C; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; ekstraksiyon süresi: 5 dk.

logD-log[TOA] değerleri					
log[TOA]	-4,90	-4,60	-4,43	-4,30	-4,20
logD	-0,111	0,175	0,594	0,916	1,315

Tablo 5.33. $\log D - \log[H^+]$ değerleri: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %1,50 v/v; V_o/V_s : 1/1; $[NH_4SCN]$: 1,00 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25°C; ekstraksiyon süresi: 5 dk.

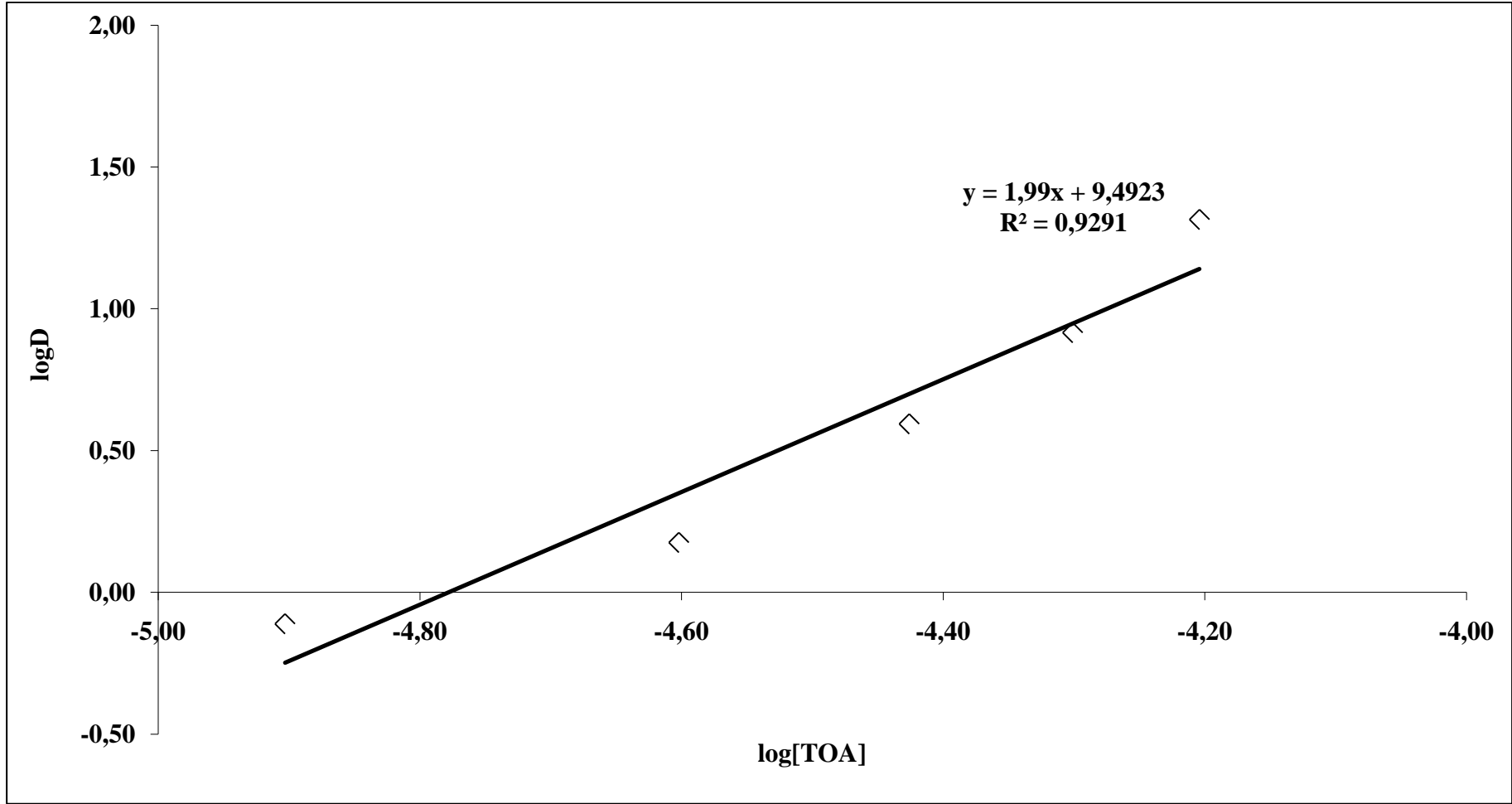
logD-log[H ⁺] değerleri					
log[H ⁺]	3,80	4,00	4,25	4,50	
logD	-0,21	0,55	0,76	0,97	

Tablo 5.34. $\log D - \log[SCN^-]$ değerleri: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %1,50 v/v; pH: 4,00; V_o/V_s : 1/1; çalışma sıcaklığı: 25°C; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; ekstraksiyon süresi= 5 dk.

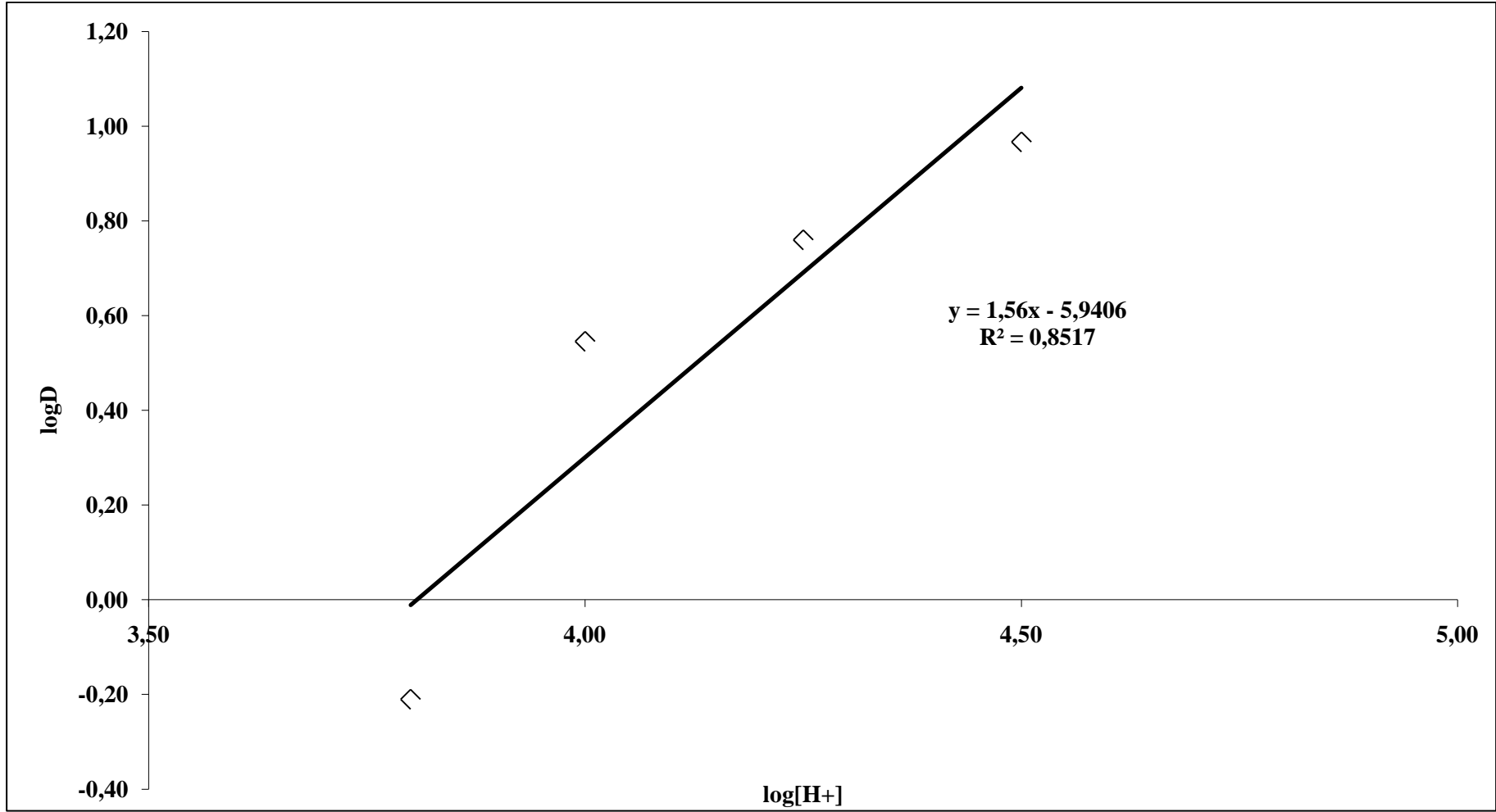
logD-log[SCN ⁻] değerleri					
log[SCN ⁻]	-0,10	-0,05	-0,03	0,00	0,03
logD	0,14	0,40	0,55	0,43	0,27

Tablo 5.35. $\log D - \log[\text{OH}^-]$ değerleri: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1010 mg/L ve 7 mg/L; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %5,00 v/v; çözücü: toluen; pH: 4,50; V_o/V_s : 2/1; $[\text{NH}_4\text{SCN}]$: 0,50 mol/L; çalışma sıcaklığı: 30⁰C; karıştırma hızı: 1200 dev/dk; ekstraksiyon ve sıyırma süreleri: 5 dk.

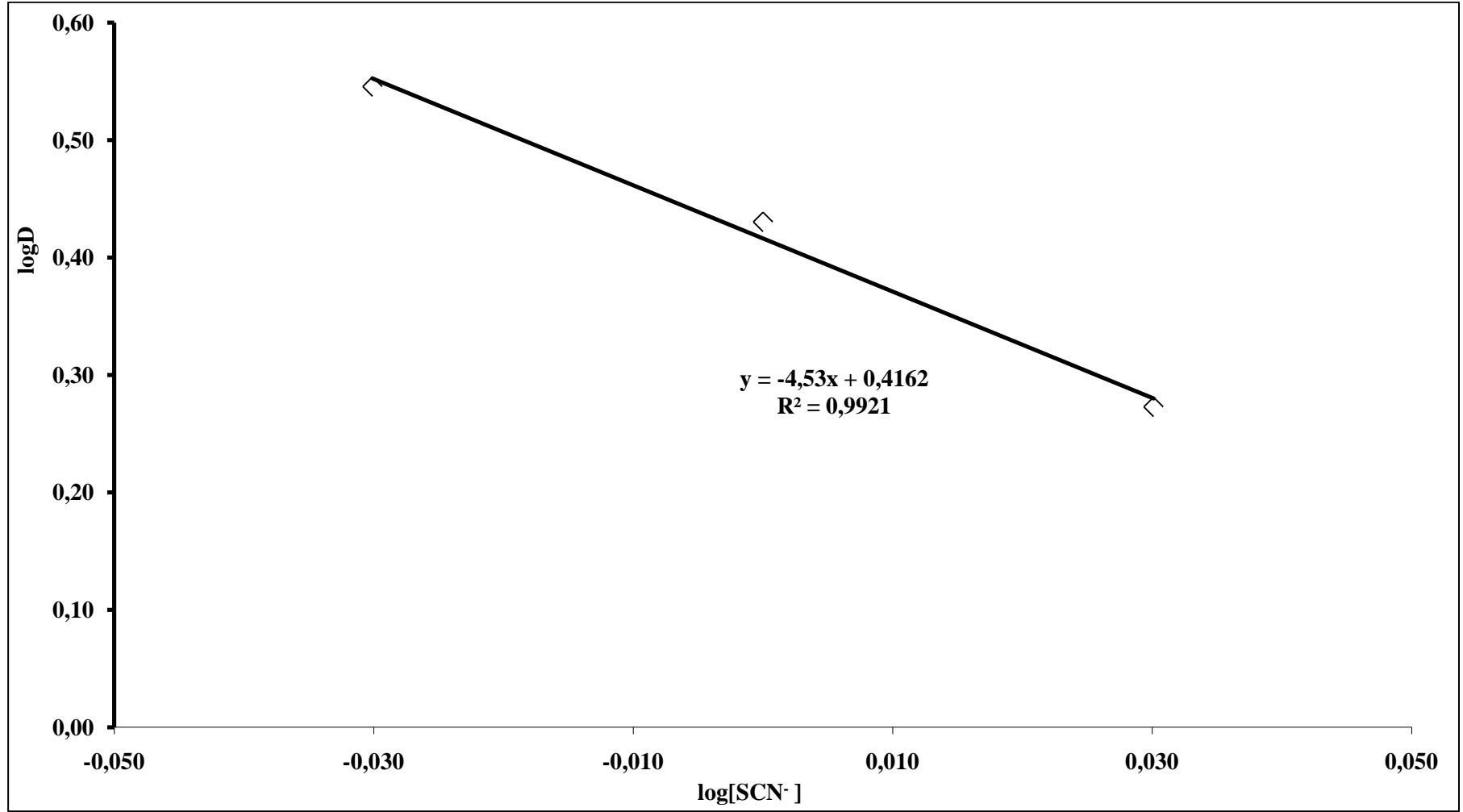
$\log D - \log[\text{OH}^-]$ değerleri					
$\log[\text{OH}^-]$	-2,37	-2,22	-2,13	-2,07	-2,02
$\log D$	0,16	0,26	0,60	0,83	0,96



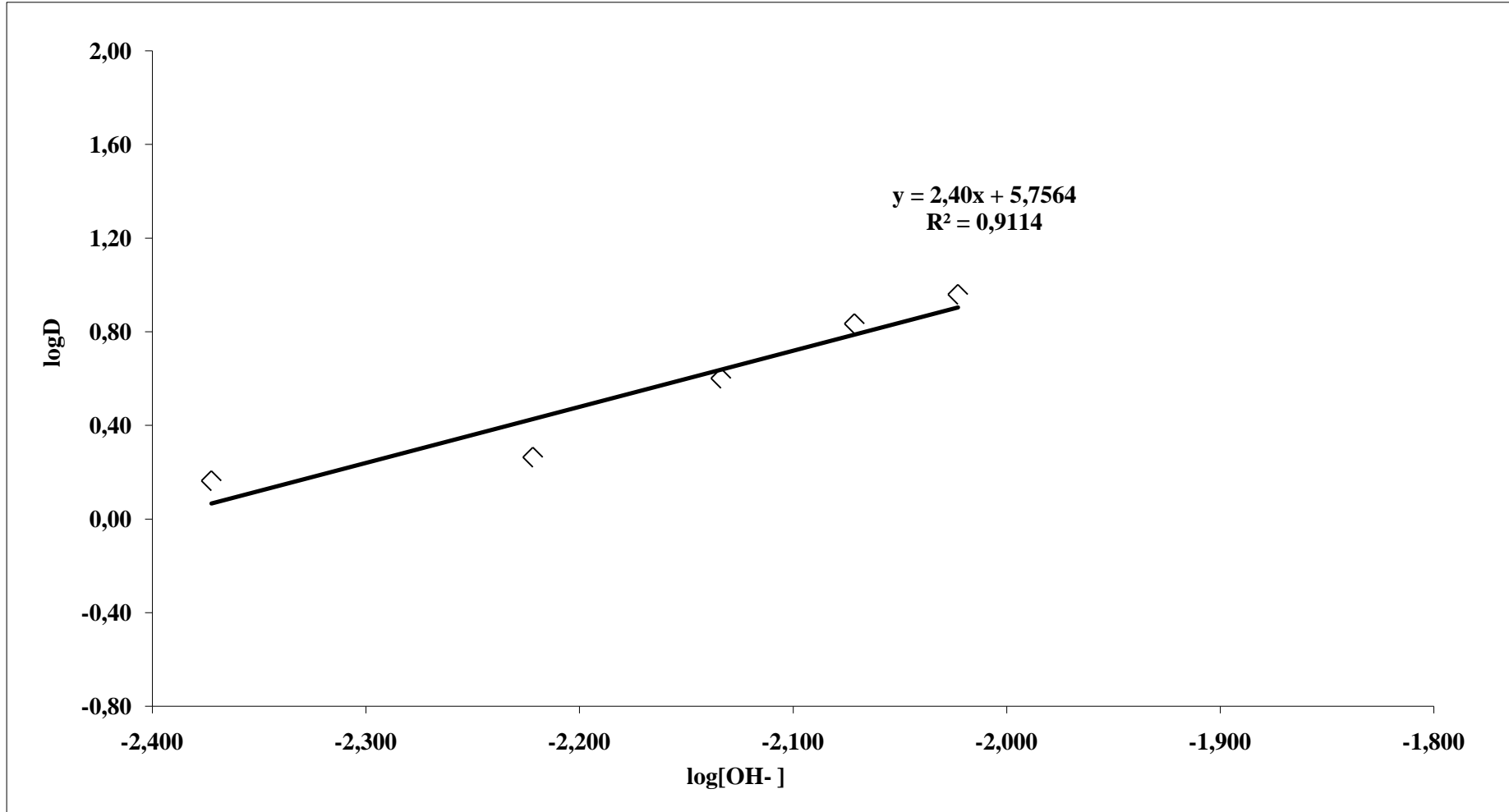
Şekil 5.30. logD-log[TOA] değerleri: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; pH: 4,00; V_o/V_s : 1/1; $[\text{NH}_4\text{SCN}]$: 1,00 mol/L; çalışma sıcaklığı: 25°C ; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; ekstraksiyon süresi: 5 dk.



Şekil 5.31. $\log D$ - $\log[H^+]$ değerleri: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %1,50 v/v; V_o/V_s : 1/1; $[NH_4SCN]$: 1,00 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; ekstraksiyon süresi: 5 dk.



Şekil 5.32. logD-log[SCN⁻] değerleri başlangıç Co²⁺ ve Ni²⁺ derişimleri sırasıyla 1006 mg/L ve 1023 mg/L; çözücü: toluen; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %1,50 v/v; pH: 4,00; V_o/V_s: 1/1; çalışma sıcaklığı: 25⁰C; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; ekstraksiyon süresi= 5 dk.



Şekil 5.33. logD-log[OH-] değerleri: başlangıç Co^{2+} ve Ni^{2+} derişimleri sırasıyla 1010 mg/L ve 7 mg/L; ekstraktant (TOA) konsantrasyonu: %5,00 v/v; çözücü: toluen; pH: 4,50; V_o/V_s : 2/1; $[\text{NH}_4\text{SCN}]$: 0,50 mol/L; çalışma sıcaklığı: 30°C ; karıştırma hızı: 1200 dev/dk; ekstraksiyon ve sıyırma süreleri: 5 dk.

5.4.1.2 Amonyaklı ortamdan Ni(II) ekstraksiyon ve sıyırma sitokiyometrisi

Ni(II)'nin solvent ekstraksiyon metodu ile ekstraksiyonunda, ekstrakte edilen türlerin sitokiyometrik davranışlarını incelemek için, 8-HQ konsantrasyonu $1,72 \times 10^{-3}$ mol/L ile $3,44 \times 10^{-1}$ mol/L aralığında çözücü olarak diklormetan kullanılarak çalışılmıştır. Deneysel çalışmalar neticesinde, ekstrakte edilen Ni(II)'ye ait dağılım katsayıları denklem (3.8)'deki gibi hesaplanmıştır. $\log D$ 'nin $\log[8\text{-HQ}]$ 'ya göre, $\log D$ 'nin $\log[\text{H}^+]$ 'ya göre çizilen grafiklerinden elde edilen doğruların eğimleri sırasıyla; 2,33 ~ 2,00 ve 2.34~2,00 olarak Şekil 5.34, Şekil 5.35 ve Tablo 5.36, Tablo 5.37'de verilmiştir. Eğim oranları aynı zamanda mol oranlarını vermektedir. Buna göre $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{-8-HQ}$; 1:2 olarak belirlenmiştir.

Sıyırma deneylerinde 0,10 -3,00 mol/L aralığında HNO_3 ve HClO_4 çözeltileri sıyırma reaktifi olarak kullanılmıştır. Deneysel sonuçlara göre, HNO_3 etkin sıyırma reaktifi olarak belirlenmiştir. $\text{Q}_2\text{Ni}_{(\text{org})}$ kompleksi 8-HQ'yu yeniden oluşturacak şekilde HNO_3 ile bozundurulur. $\log D$ ile $\log[\text{HNO}_3]$ arasında çizilen doğrunun eğimi 3,00 ~ 2,00 olarak Şekil 5.36 ve Tablo 5.38'den tespit edilmiştir. Buna göre $\text{Q}_2\text{Ni}_{(\text{org})}$ kompleksini bozundurmak için HNO_3 'ün suda çözünmesi ile çözelti ortamında oluşacak H^+ iyonları sıyırma reaksiyonuna 1:2 mol oranında katkıda bulunur. Sulu faza sıyrılan Ni(II) iyonları kararlı solvasyon etkisi ile çözelti ortamında kararlı halde bulunurlar.

Tablo 5.36. $\log D$ - $\log[8\text{-HQ}]$ değerleri: başlangıç Ni^{2+} ve Co^{3+} derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L; çözücü: diklormetan; pH: 9,75; V_o/V_s : 1/1; $[\text{NH}_3]$: 4,00 mol/L; $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 0,40 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25°C; ekstraksiyon süresi: 2 dk.

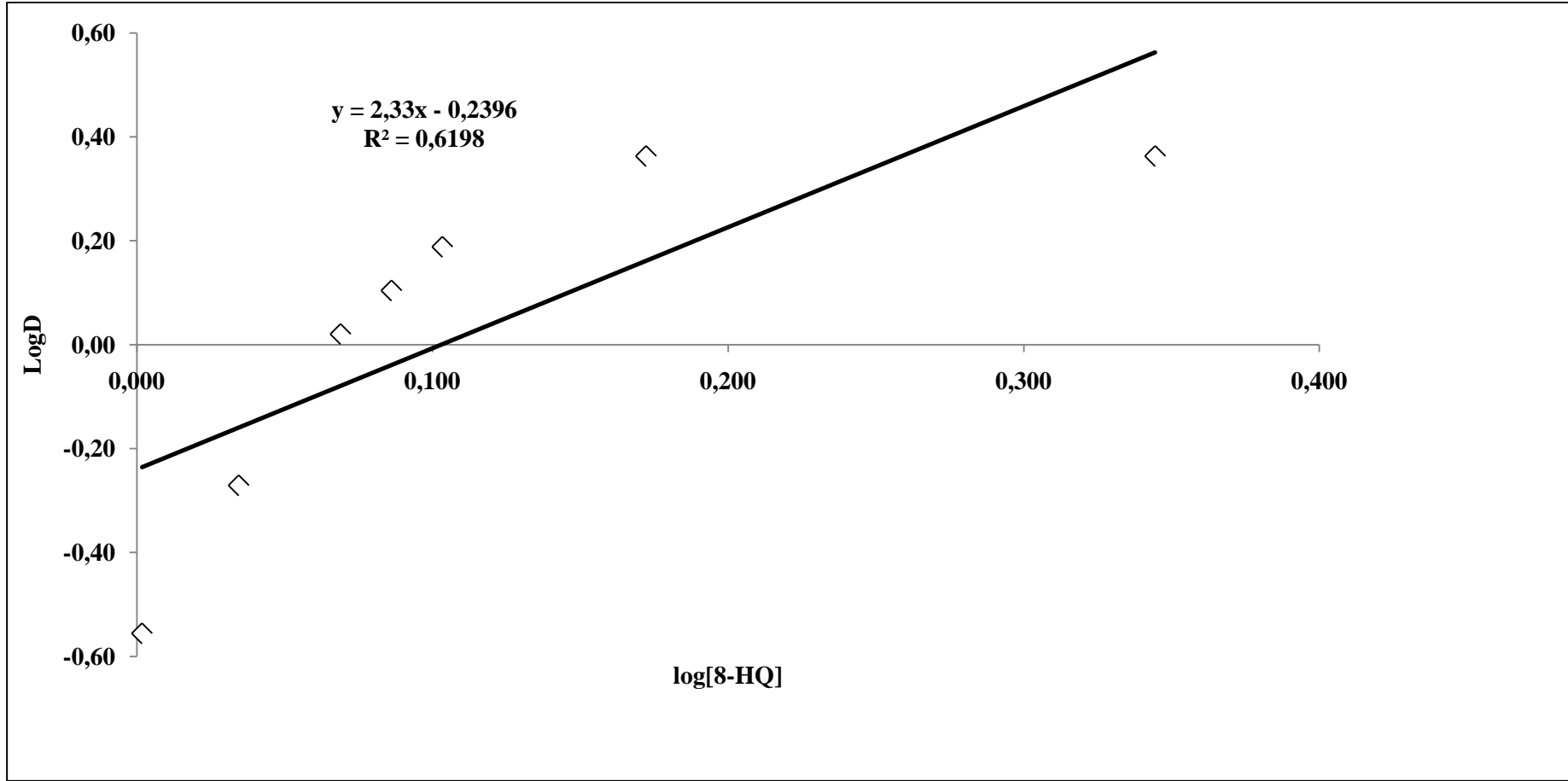
logD-log[8-HQ] değerleri							
log[OH ⁻]	0,002	0,03	0,07	0,09	0,10	0,17	0,34
logD	-0,56	-0,27	0,02	0,10	0,19	0,36	0,36

Tablo 5.37. $\log D - \log[H^+]$ değerleri: başlangıç Ni^{2+} ve Co^{3+} derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L; ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu= 1,00% w/v; çözücü: diklormetan; V_o/V_s : 1/1; $[NH_3]$: 4,00 mol/L; $[H_2O_2]$: 0,40 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C, ekstraksiyon süresi: 2 dk.

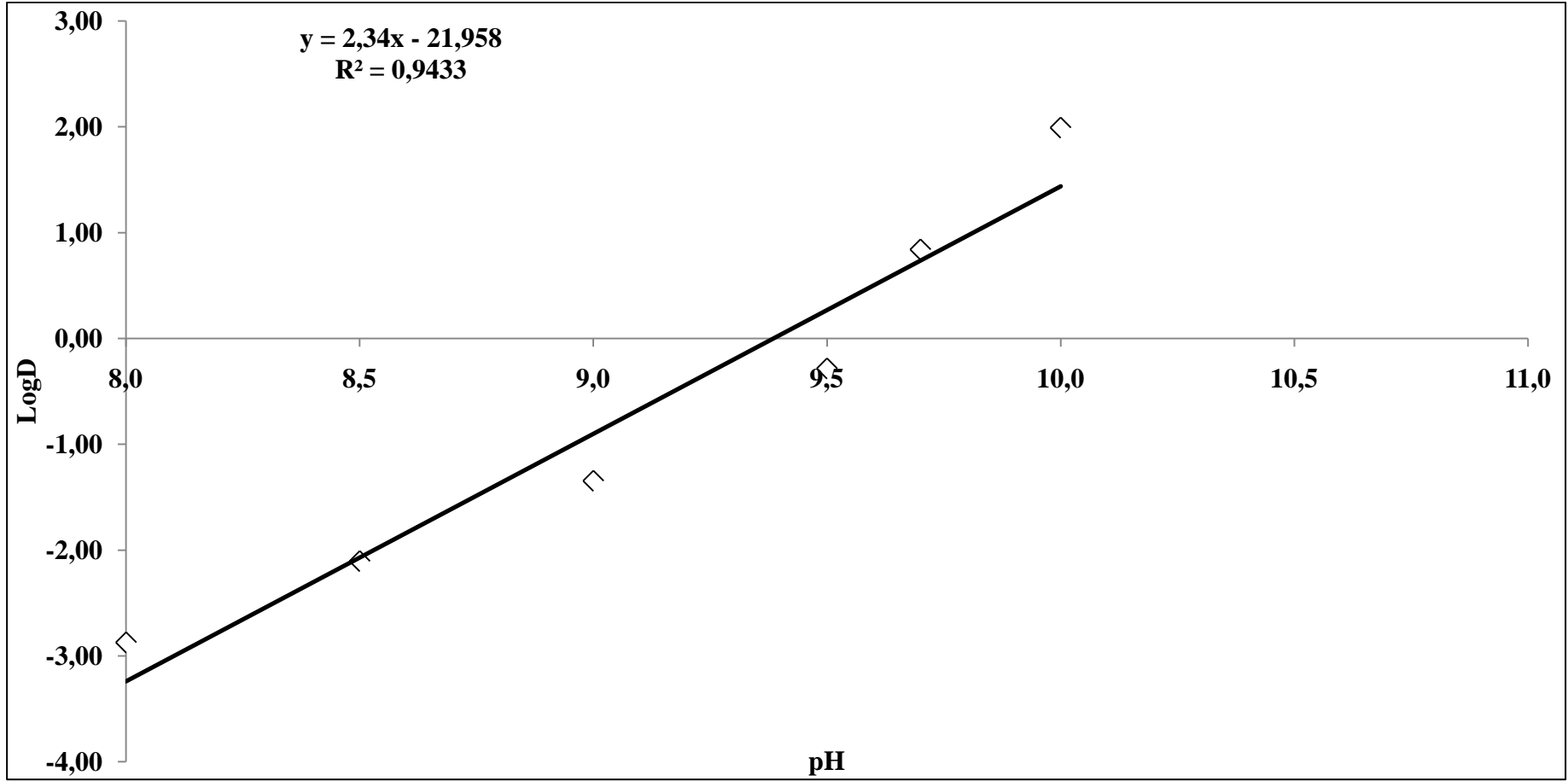
logD-log[H ⁺] değerleri						
log[OH ⁻]	8,00	8,50	9,00	9,50	9,70	10,00
logD	-2,87	-2,10	-1,35	-0,28	0,84	1,99

Tablo 5.38. $\log D - \log[HNO_3]$ değerleri: başlangıç Ni^{2+} ve Co^{3+} derişimleri sırasıyla 525 mg/L ve 2 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 2,50 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 10,00; $[NH_3]$ = 4,00 mol/L; $[H_2O_2]$: 1,60 mol/L; karıştırma hızı: 1500 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 30⁰C; ekstraksiyon ve sıyırma süreleri: 5 dk.

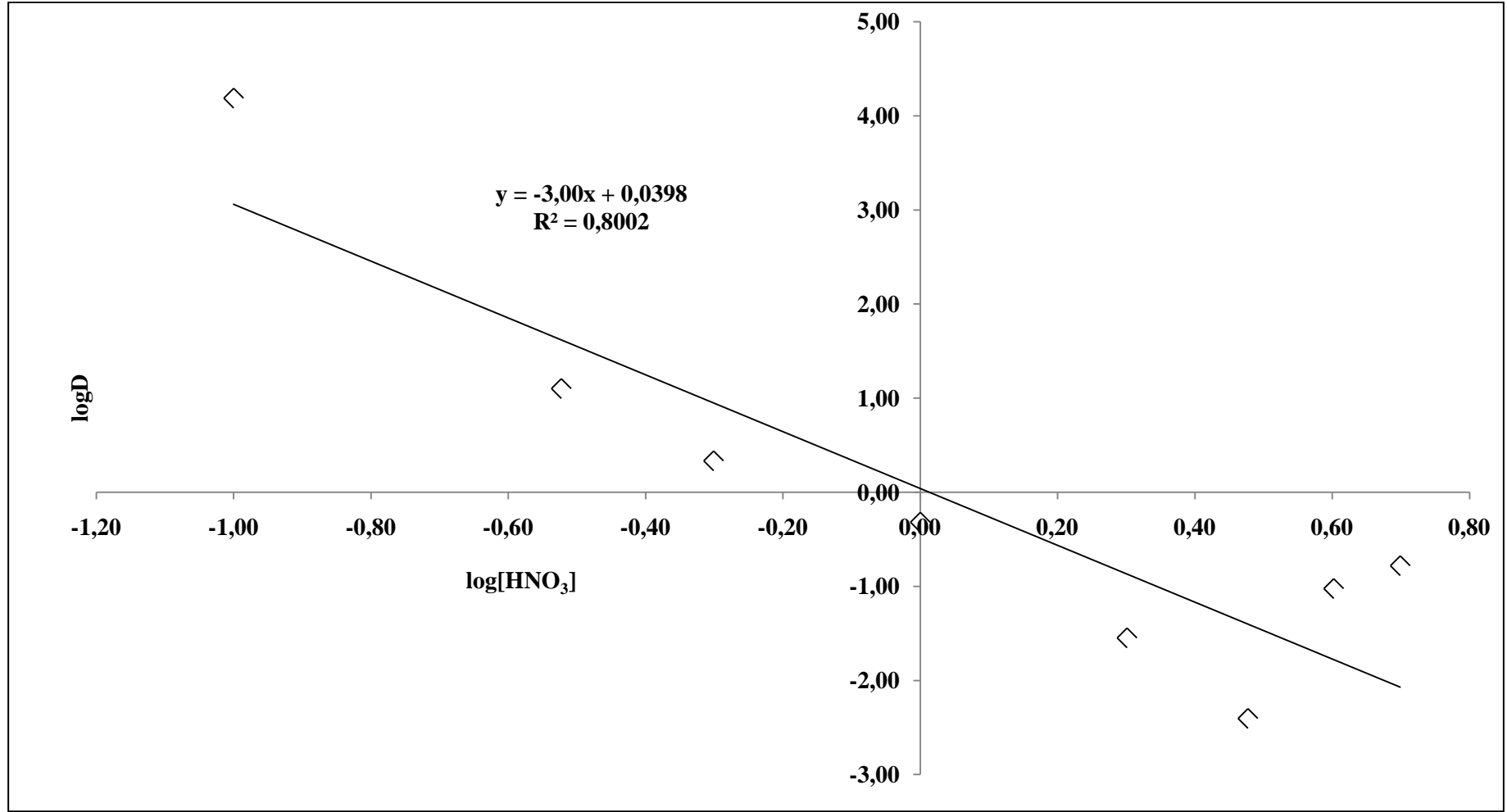
logD-log[HNO ₃] değerleri								
log[OH ⁻]	-1,00	-0,52	-0,30	0,00	0,30	0,48	0,60	0,70
logD	4,19	1,10	0,33	-0,32	-1,55	-2,40	-1,02	-0,78



Şekil 5.34. logD-log[8-HQ] değerleri: başlangıç Ni^{2+} ve Co^{3+} derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L; çözücü: diklormetan; pH: 9,75; V_o/V_s : 1/1; $[NH_3]$: 4,00 mol/L; $[H_2O_2]$: 0,40 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25°C; ekstraksiyon süresi: 2 dk.



Şekil 5.35. logD-log[H⁺] değerleri: başlangıç Ni²⁺ ve Co³⁺ derişimleri sırasıyla 496 mg/L ve 503 mg/L; ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu= 1,00% w/v; çözücü: diklormetan; V_o/V_s: 1/1; [NH₃]: 4,00 mol/L; [H₂O₂]: 0,40 mol/L; karıştırma hızı: 1000 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 25⁰C, ekstraksiyon süresi: 2 dk.



Şekil 5.36. $\log D$ - $\log[\text{HNO}_3]$ değerleri: başlangıç Ni^{2+} ve Co^{3+} derişimleri sırasıyla 525 mg/L ve 2 mg/L, ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu: % 2,50 w/v; çözücü: diklormetan; pH: 10,00; $[\text{NH}_3]= 4,00$ mol/L; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 1,60$ mol/L; karıştırma hızı: 1500 dev/dk; çalışma sıcaklığı: 30°C ; ekstraksiyon ve sıyırma süreleri: 5 dk.

5.4.2. Job yöntemi ile reaksiyon stokiyometrisinin belirlenmesi

Metal (M) ve ligand (L)'den oluştuğu bilinen kompleks için iyi bir çözücü ve maksimum absorpsiyon bulunabilirse, kompleksi oluşturan M ve L'nin mol oranları bulunabilir. Yöntem Job tarafından geliştirildiğinden çoğu kez Job yöntemi adını alır. Bunun için kompleksi oluşturan M ve L'nin eşit iyon şiddetli çözeltileri hazırlanır. Bu çözeltilerin ayrı ayrı ve M ve L den 1:1 oranda eklenerek oluşturulmuş kompleksin spektrumları alınır. Alınan spektrumlarda kompleksin en şiddetli absorpsiyon yaptığı dalga boyu (λ) tespit edilir. Her bir karışımdaki M ve L türlerinin toplam hacmi ve toplam mol sayısı sabit fakat mol sayıları oranı sistematik olarak değişecek şekilde (örneğin M:L oranları 1:9, 8:2, 7:3, 6:4.....9:1 gibi oranlarda) çözeltiler hazırlanır. Hazırlanan her bir çözeltinin absorbansı seçilen dalga boyunda okunur. Ligand ve metalin mol oranlarına karşı çözeltilerin okunan absorbansları grafiğe geçirilir. Grafiğin maksimumundaki M:L oranı kompleksin stokiyometrisini verir Ligand ve metal iyonu arasında M_mL_a yapısında ekstrakte edilebilir bir kompleks oluştuğu zaman iki türün mol oranı m/a' ya eşit olduğu noktada maksimum ekstraksiyon olur. Eğer organik faza ekstrakte edilen kompleks UV-Görünür bölgede absorbans veriyorsa bu değerinde maksimum absorbans değeri okunur [77].

5.4.2.1. Tiyosiyanatlı ortama Co(II) ekstraksiyonu için job yöntemi uygulaması

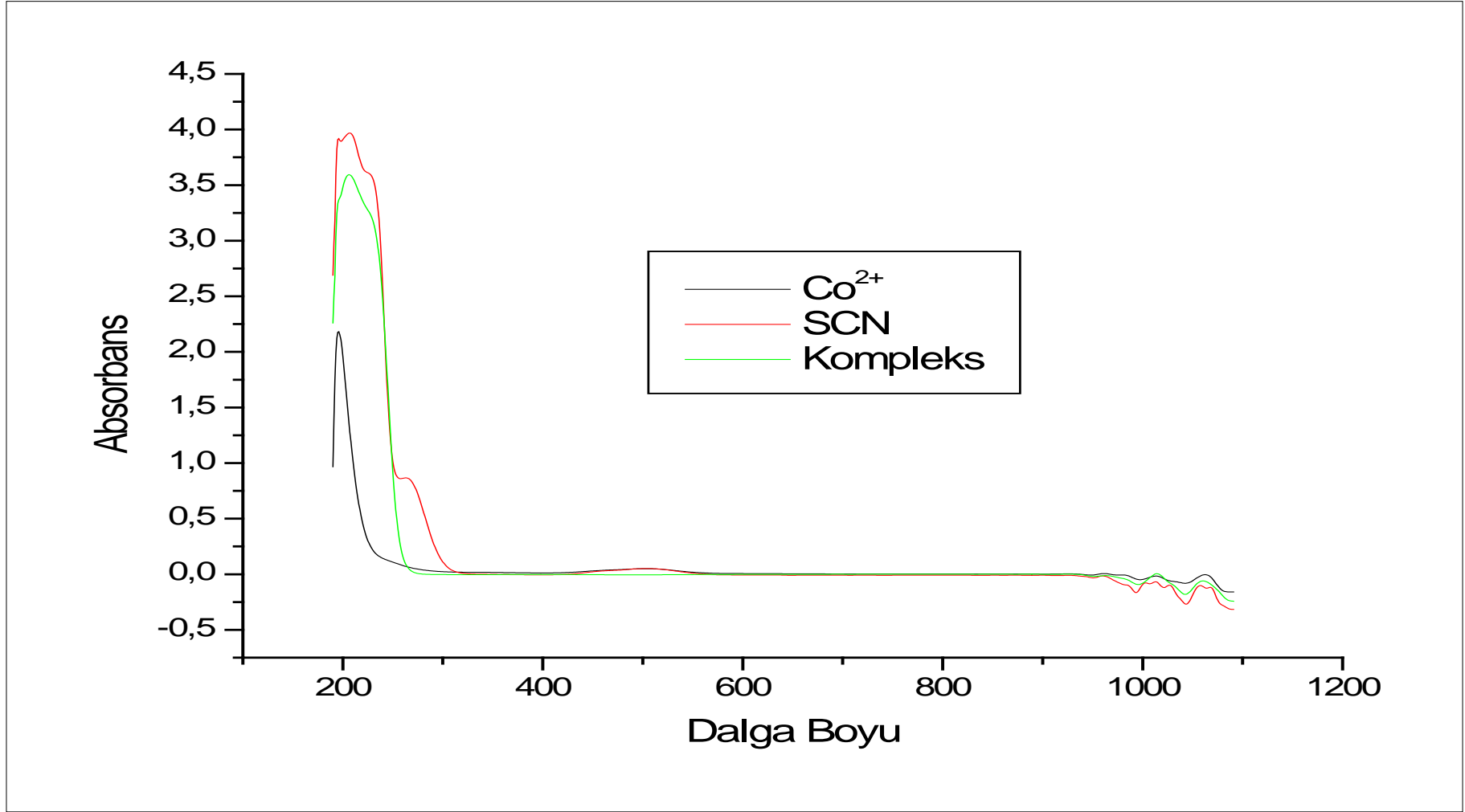
Çalışmada kompleks oluşumu iki aşamada incelenmiştir. İlk olarak sulu fazda Co^{2+} ile SCN^- arasındaki kompleks oluşumu, ikinci olarak organik faz ile sulu fazda oluşan Co^{2+} - SCN^- kompleksi ile TOA arasında oluşacak kompleks oluşumları incelenmiştir. Deneylerde kullanılmak üzere; $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L Co^{2+} (suda), $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L NH_4SCN (suda) ve $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L TOA (asetonda) çözeltileri ve bu çözeltilerden sistematik olarak hacmi değişen çözelti serileri hazırlanarak UV-VIS spektrofotometresinde absorbansları ölçülmüştür. Hazırlanan çözeltilere ait değerler Tablo 5.39 ve Tablo 5.40'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.37, Şekil 5.38, Şekil 5.39, Şekil 5.40'da verilmiştir. Buna göre Co^{2+} - SCN^- kompleksinin 1:4 mol oranında ve oluşan $Co(SCN)_4^{2-}$ -TOA kompleksinin 1:2 mol oranında oluştuğu görülmüştür.

Tablo 5.39. Job yöntemi için hazırlanan Co^{2+} ve NH_4SCN çözeltileri.

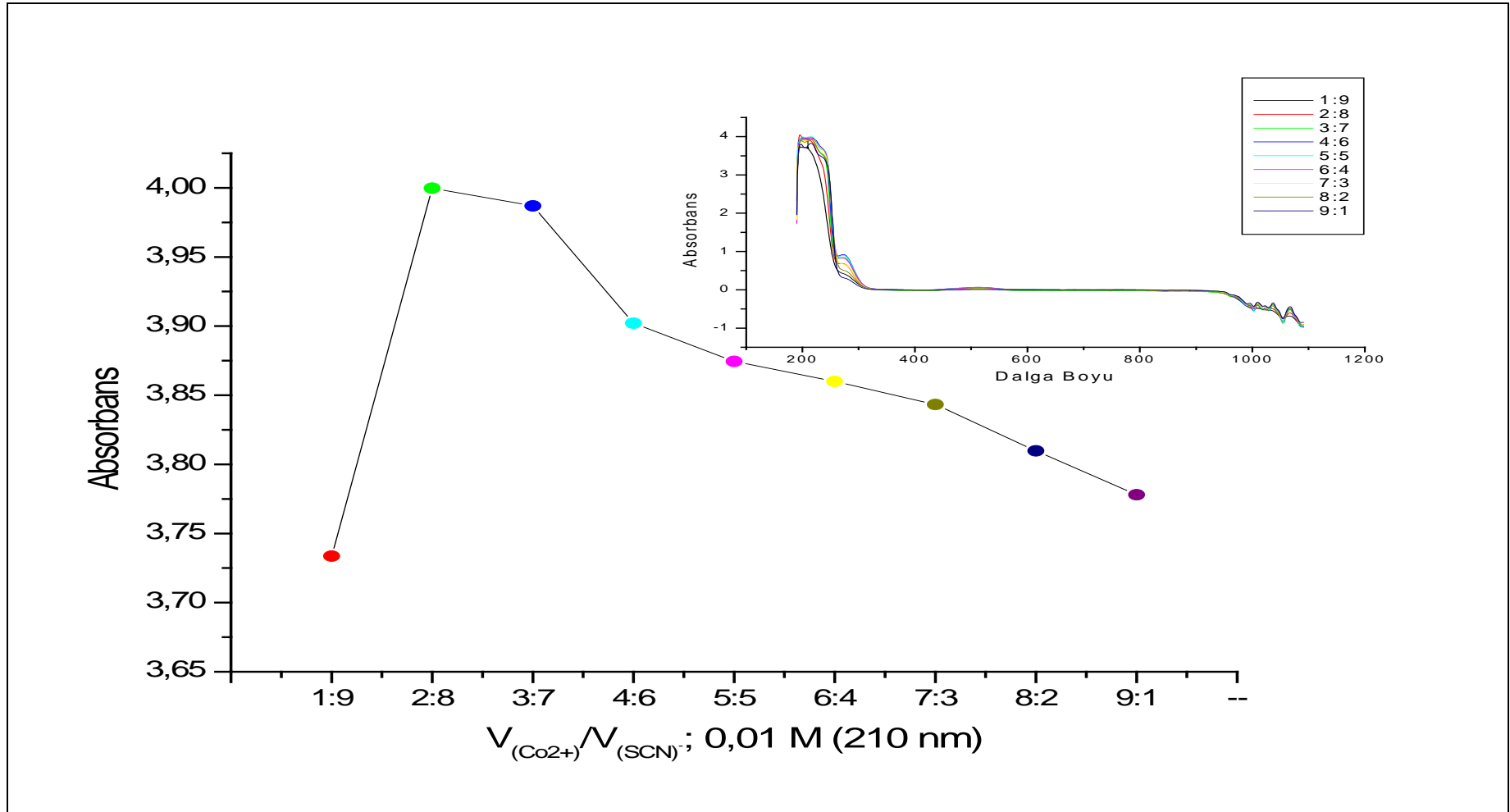
Çözelti	10^{-2} mol/L Co^{2+} (ml)	10^{-2} mol/L NH_4SCN (ml)
1	9	1
2	8	2
3	7	3
4	6	4
5	5	5
6	4	6
7	3	7
8	2	8
9	1	9

Tablo 5.40. Job yöntemi için hazırlanan $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ ile TOA çözelti çözeltileri.

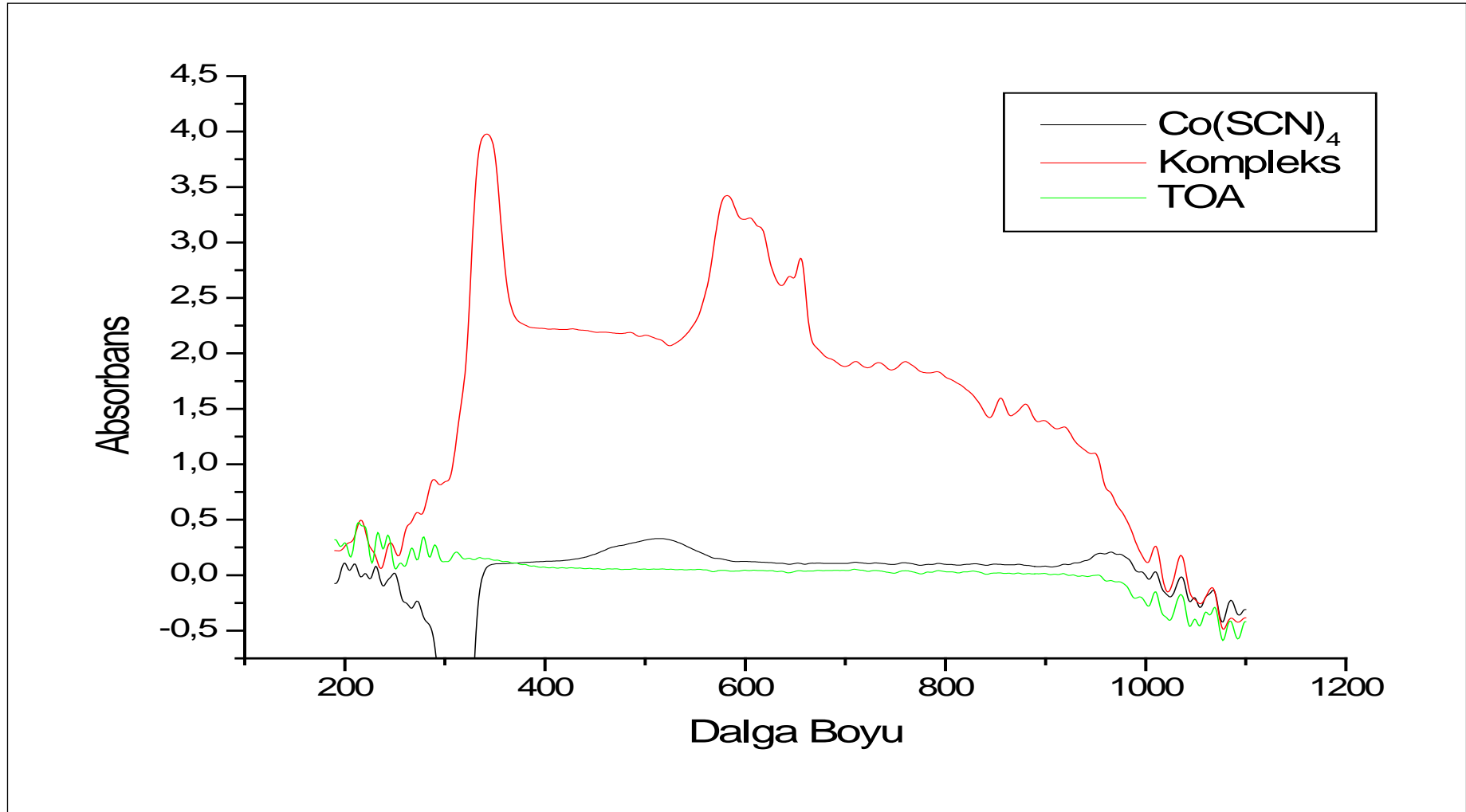
Çözelti	10^{-2} mol/L $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ (ml)	10^{-2} mol/L TOA (ml)
1	9	1
2	8	2
3	7	3
4	6	4
5	5	5
6	4	6
7	3	7
8	2	8
9	1	9



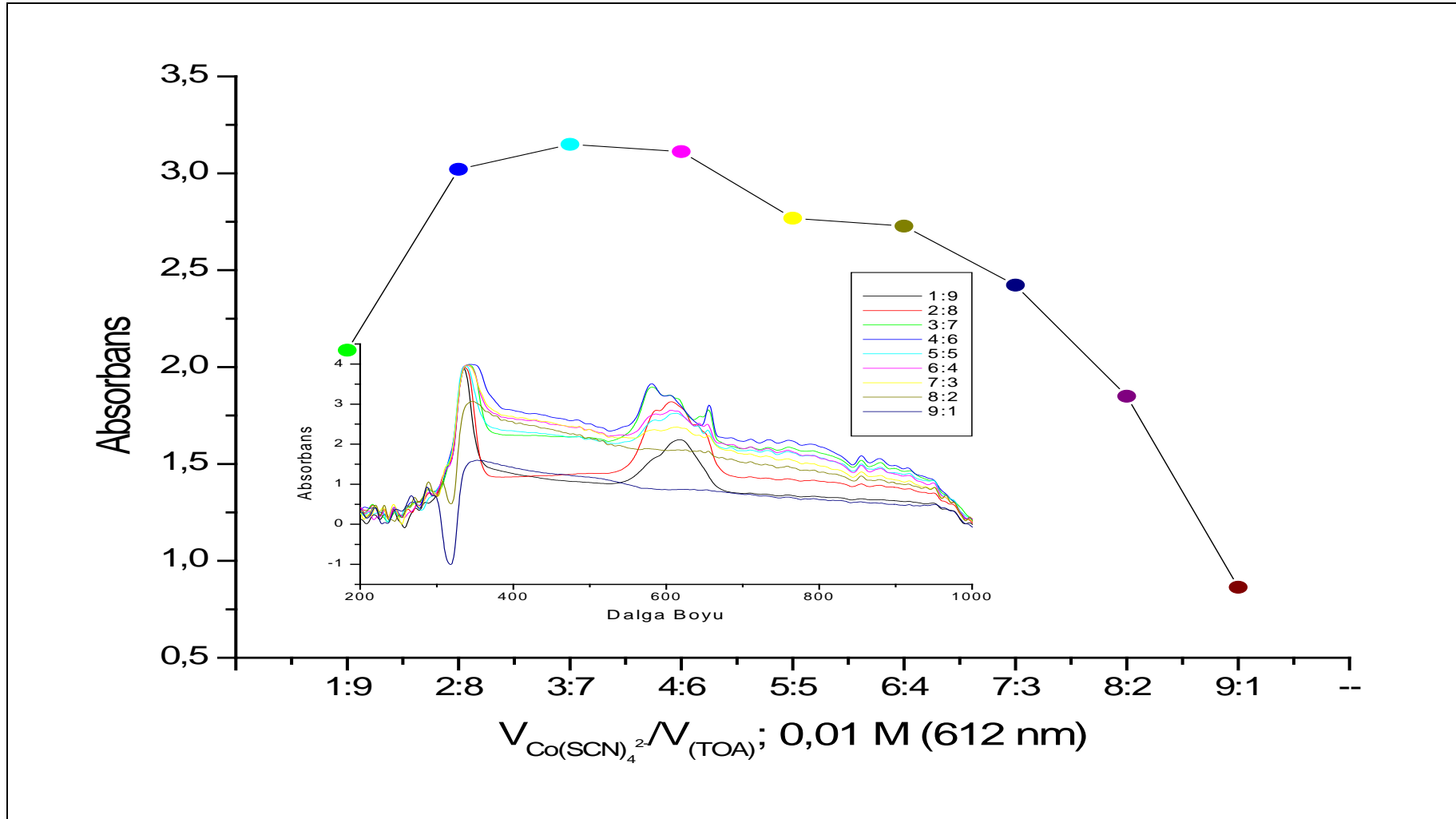
Şekil 5.37. Co^{2+} , NH_4SCN ve $\text{Co}(\text{SCN})_n$ 'ye ait UV-VIS spektrumları; $[\text{Co}^{2+}]_{(\text{suda})} = 10^{-2}$ mol/L, $[\text{NH}_4\text{SCN}]_{(\text{suda})} = 10^{-2}$ mol/L, kompleks= 1:1, $\text{Co}^{2+}/\text{NH}_4\text{SCN}$



Şekil 5.38. 210 nm dalga boyunda job yöntemi uygulaması; $[Co^{2+}]_{(suda)} = 10^{-2}$ mol/L, $[NH_4SCN]_{(suda)} = 10^{-2}$ mol/L.



Şekil 5.39. $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$, TOA ve $(\text{TOA})_2\text{Co}(\text{SCN})_4$ 'ye ait UV-VIS spektrumları; $[\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}]_{(\text{suda})} = 10^{-2} \text{ mol/L}$, $[\text{TOA}]_{(\text{aseton})} = 10^{-2} \text{ mol/L}$, kompleks= 1:4, $\text{Co}^{2+}/\text{NH}_4\text{SCN}$



Şekil 5.40. 612 nm dalga boyunda job yöntemi uygulaması; $[\text{Co(SCN)}_4^{2-}]_{\text{(suda)}} = 10^{-2} \text{ mol/L}$, $[\text{TOA}]_{\text{(aseton)}} = 10^{-2} \text{ mol/L}$.

5.4.2.2 Amonyaklı ortama Ni(II) ekstraksiyonu için job yöntemi uygulaması

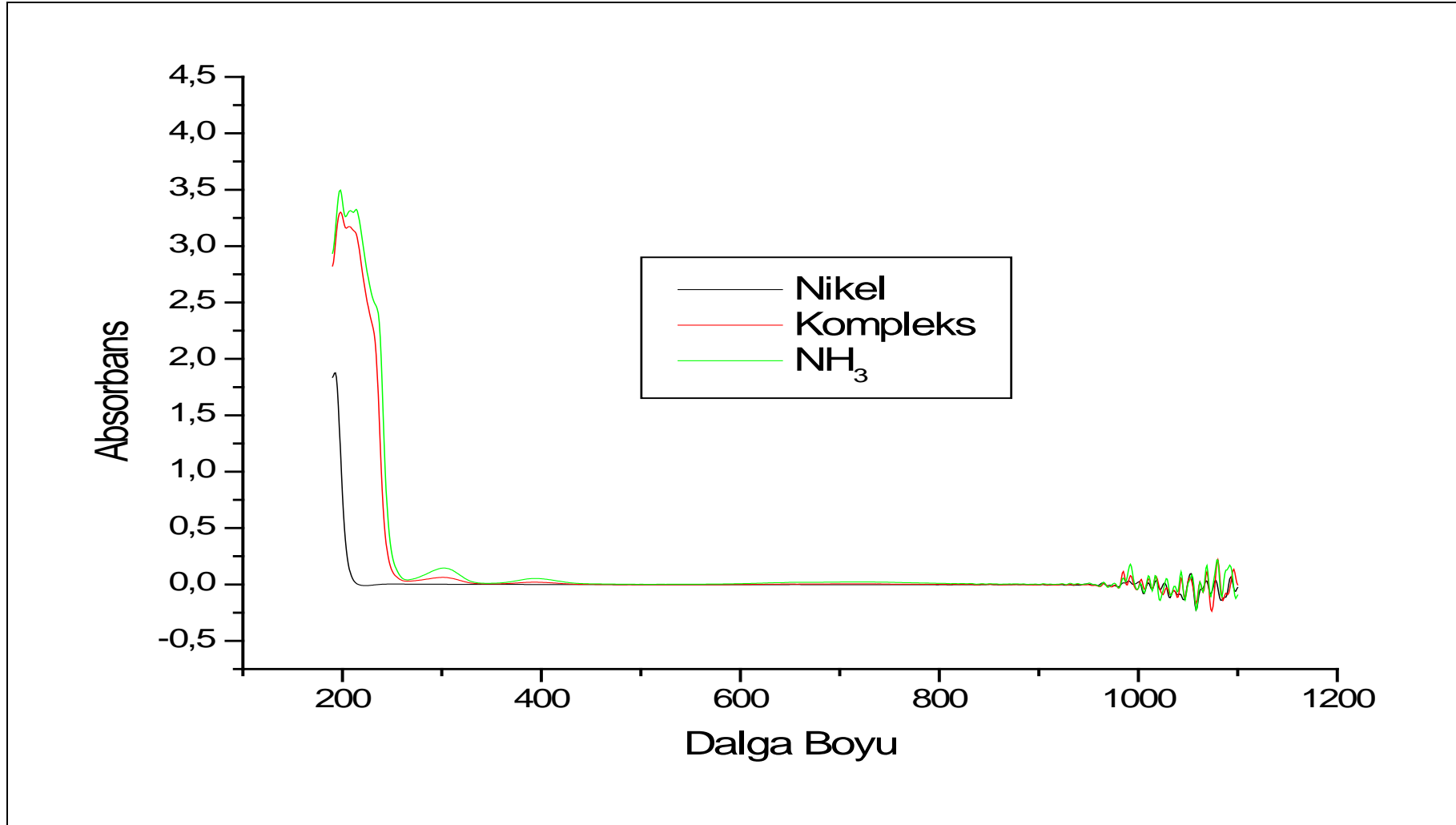
Çalışmada kompleks oluşumu iki aşamada incelenmiştir. İlk olarak sulu fazda Ni^{2+} ile NH_3 arasındaki kompleks oluşumu, ikinci olarak organik faz ile sulu fazda oluşan Ni^{2+} - NH_3 kompleksi ile 8-HQ arasında oluşacak kompleks oluşumları incelenmiştir. Deneylede kullanılmak üzere; $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L Ni^{2+} (suda), $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L NH_3 (suda) ve $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L 8-HQ (etanolda) çözeltileri ve bu çözeltilerden sistematik olarak hacmi değişen çözelti serileri hazırlanarak UV-VIS spektrofotometresinde absorbansları ölçülmüştür. Hazırlanan çözeltilere ait değerler Tablo 5.41 ve Tablo 5.42'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.41, Şekil 5.42, Şekil 5.43, Şekil 5.44'de verilmiştir. Buna göre Ni^{2+} - NH_3 kompleksinin 1:4 mol oranında ve oluşan $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4$ -TOA kompleksinin 1:2 mol oranında oluştuğu görülmüştür.

Tablo 5.41. Job yöntemi için hazırlanan Ni^{2+} ve NH_3 çözeltileri.

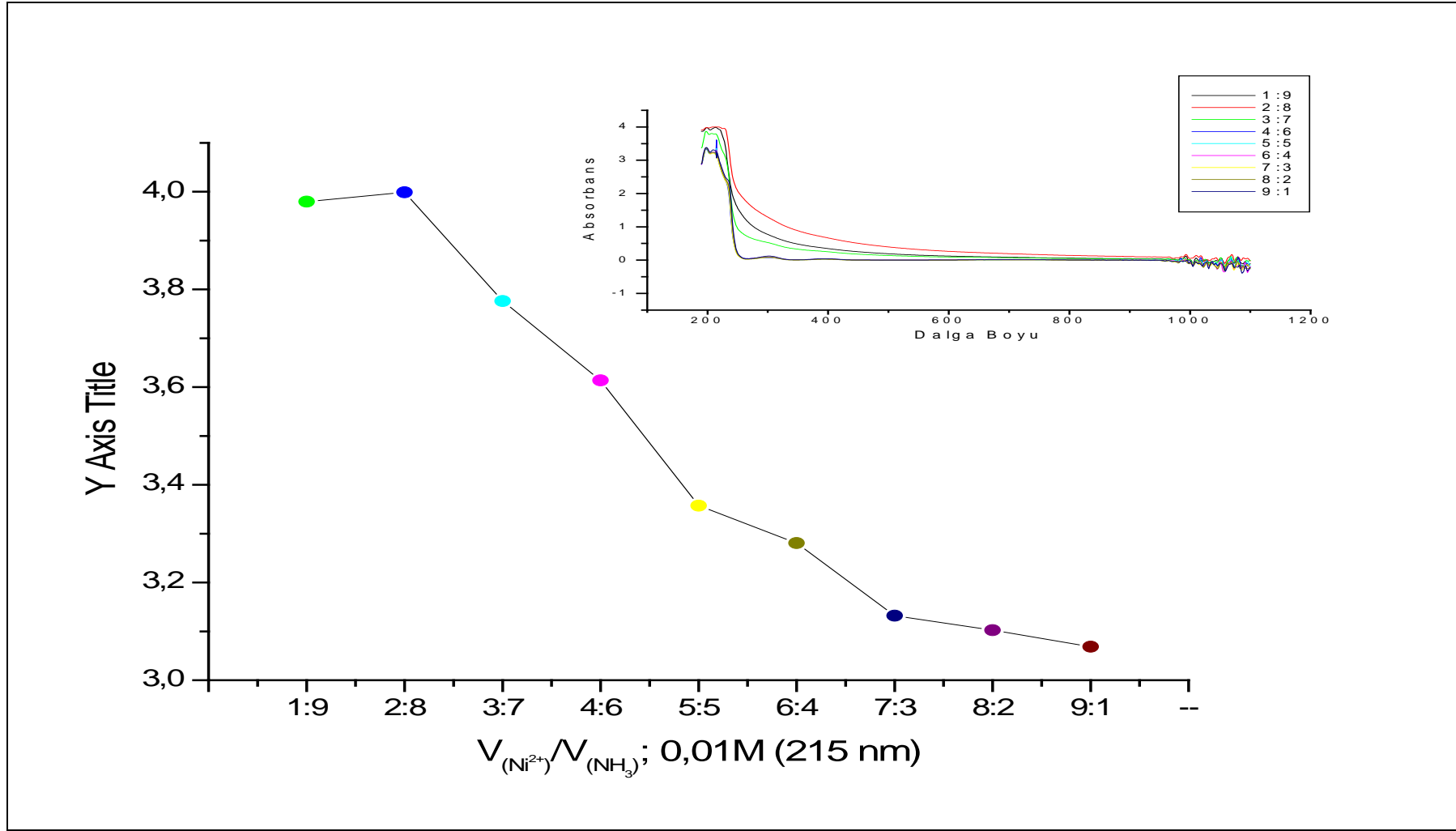
Çözelti	10^{-2} mol/L Ni^{2+} (ml)	10^{-2} mol/L NH_3 (ml)
1	9	1
2	8	2
3	7	3
4	6	4
5	5	5
6	4	6
7	3	7
8	2	8
9	1	9

Tablo 5.42. Job yöntemi için hazırlanan Ni(NH₃)₄ ile 8-HQ çözeltileri.

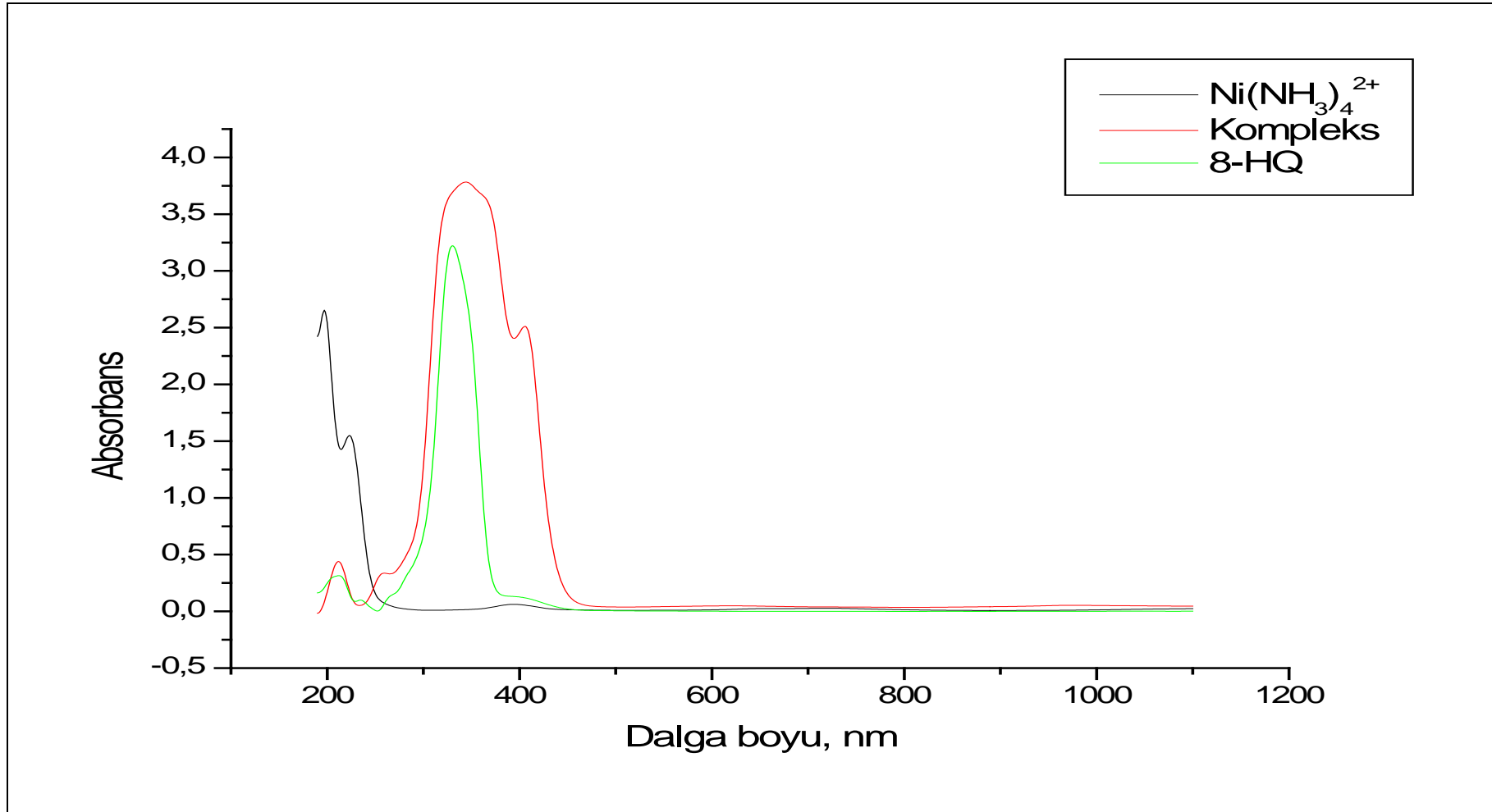
Çözelti	10 ⁻² mol/L Ni(NH ₃) ₄ (ml)	10 ⁻² mol/L 8-HQ (ml)
1	9	1
2	8	2
3	7	3
4	6	4
5	5	5
6	4	6
7	3	7
8	2	8
9	1	9



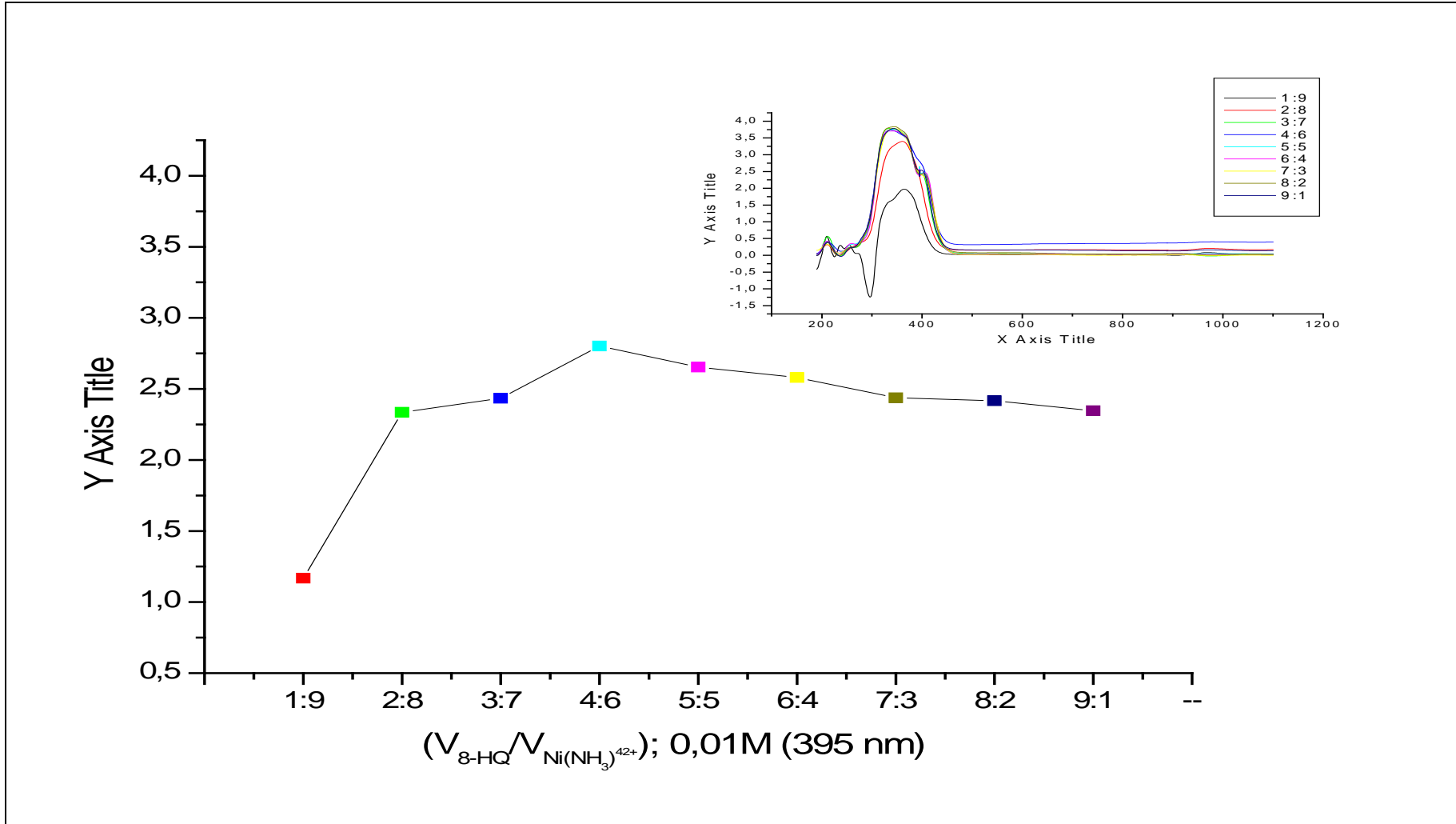
Şekil 5.41. Ni^{2+} , NH_3 ve $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n$ 'e ait UV-VIS spektrumları; $[\text{Ni}^{2+}](\text{suda})= 10^{-2}$ mol/L, $[\text{NH}_3](\text{suda})= 10^{-2}$ mol/L, kompleks= 1:1, $\text{Ni}^{2+}/\text{NH}_3$.



Şekil 5.42. 215 nm dalga boyunda job yöntemi uygulaması; $[Ni^{2+}]_{(suda)} = 10^{-2}$ mol/L, $[NH_3]_{(suda)} = 10^{-2}$ mol/L kompleks= 1:1, Ni^{2+}/NH_3 .



Şekil 5.43. $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 8-HQ ve $(8\text{-HQ})_2\text{Ni}$ 'ya ait UV-VIS spektrumları; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]_{(\text{suda})} = 10^{-2}$ mol/L, $[8\text{-HQ}]_{(\text{etanol})} = 10^{-2}$ mol/L, kompleks= 1:4, $\text{Ni}^{2+}/\text{NH}_3$.



Şekil 5.44. 395 nm dalga boyunda job yöntemi uygulaması; $[Ni(NH_3)_4]_{(suda)} = 10^{-2}$ mol/L, $[8-HQ]_{(etanol)} = 10^{-2}$ mol/L.

5.5. Spektrofotometrik Yapı Aydınlatma Teknikleri

Solvent ekstraksiyon prosesinin Co(II) ve Ni(II)'nin birbirinden ayrılması amacıyla yapılan çalışmalar esnasında, sulu ve organik fazlarda ve faz ara yüzeylerinde oluşan inorganik ve organometalik komplekslerin yapılarının aydınlatılması amacıyla ATR-FTIR ve NMR spektrumları alınmıştır.

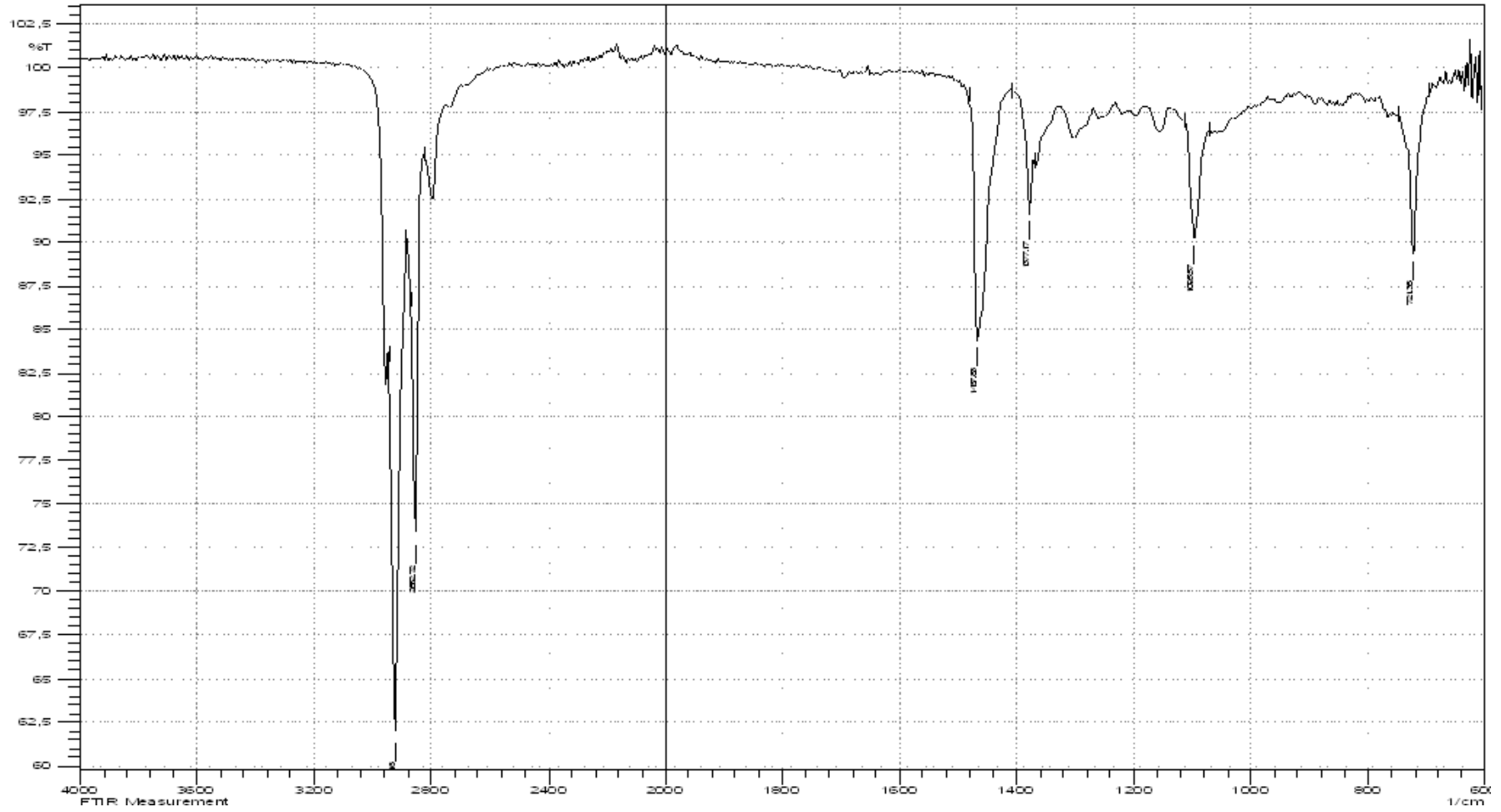
5.5.1. ATR-FTIR ile yapı aydınlatması

5.5.1.1. Co(II)-TOA komplekslerine ait ATR-FTIR spektrumları

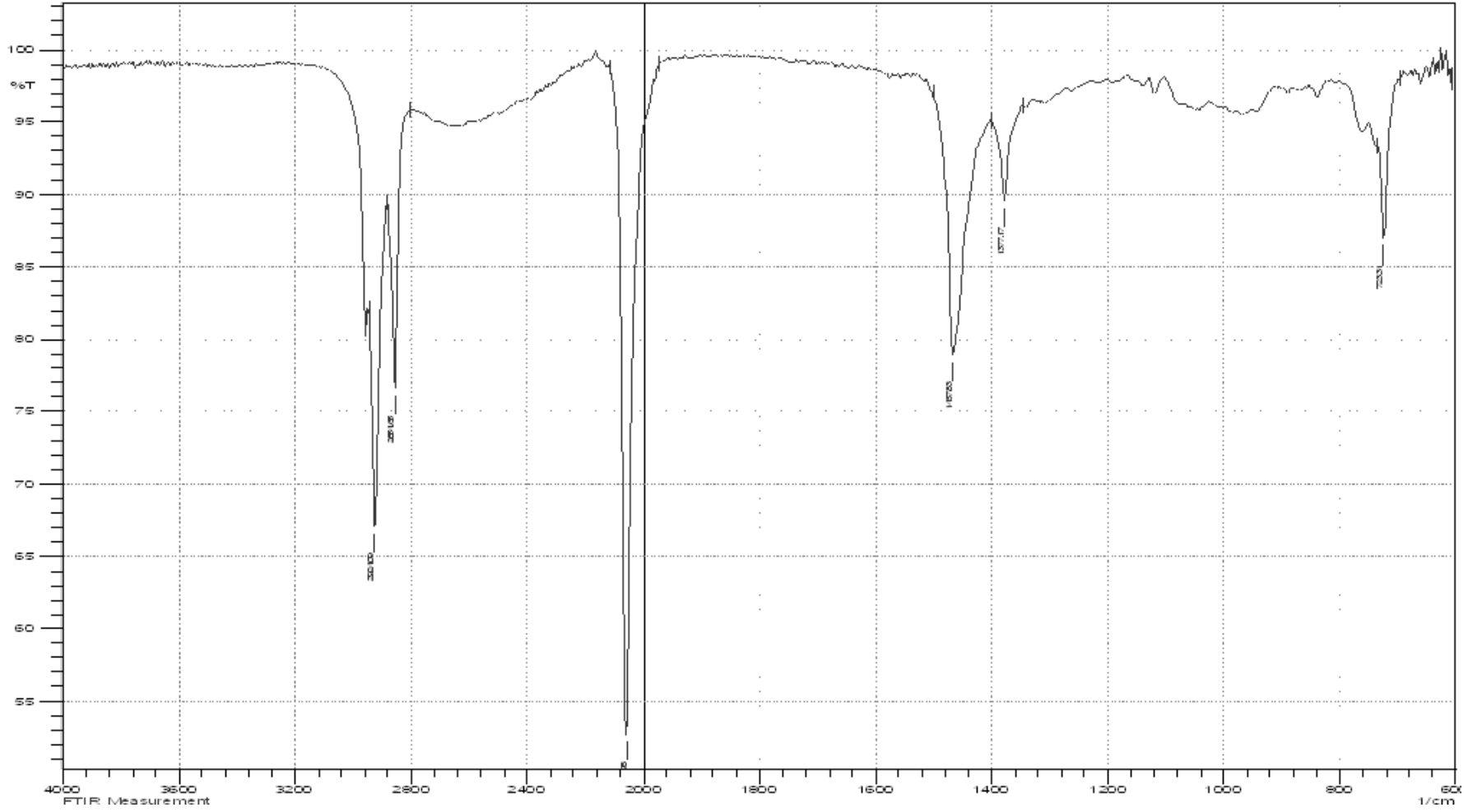
Su-organik faz arayüzeyinde oluşan $[\text{Co}(\text{SCN})_4(\text{TOA})_2]_{(\text{org})}$ organometalik kompleksinin yapısının aydınlatılması için TOA ekstraktantının ve ekstraksiyon sonucu oluşan $[\text{Co}(\text{SCN})_4(\text{TOA})_2]_{(\text{org})}$ kompleksinin ATR-FTIR spektrumları ayrı ayrı alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.45 ve Şekil 5.46'de verilmiştir.

5.5.1.2 Ni(II)-8-HQ komplekslerine ait ATR-FTIR spektrumları

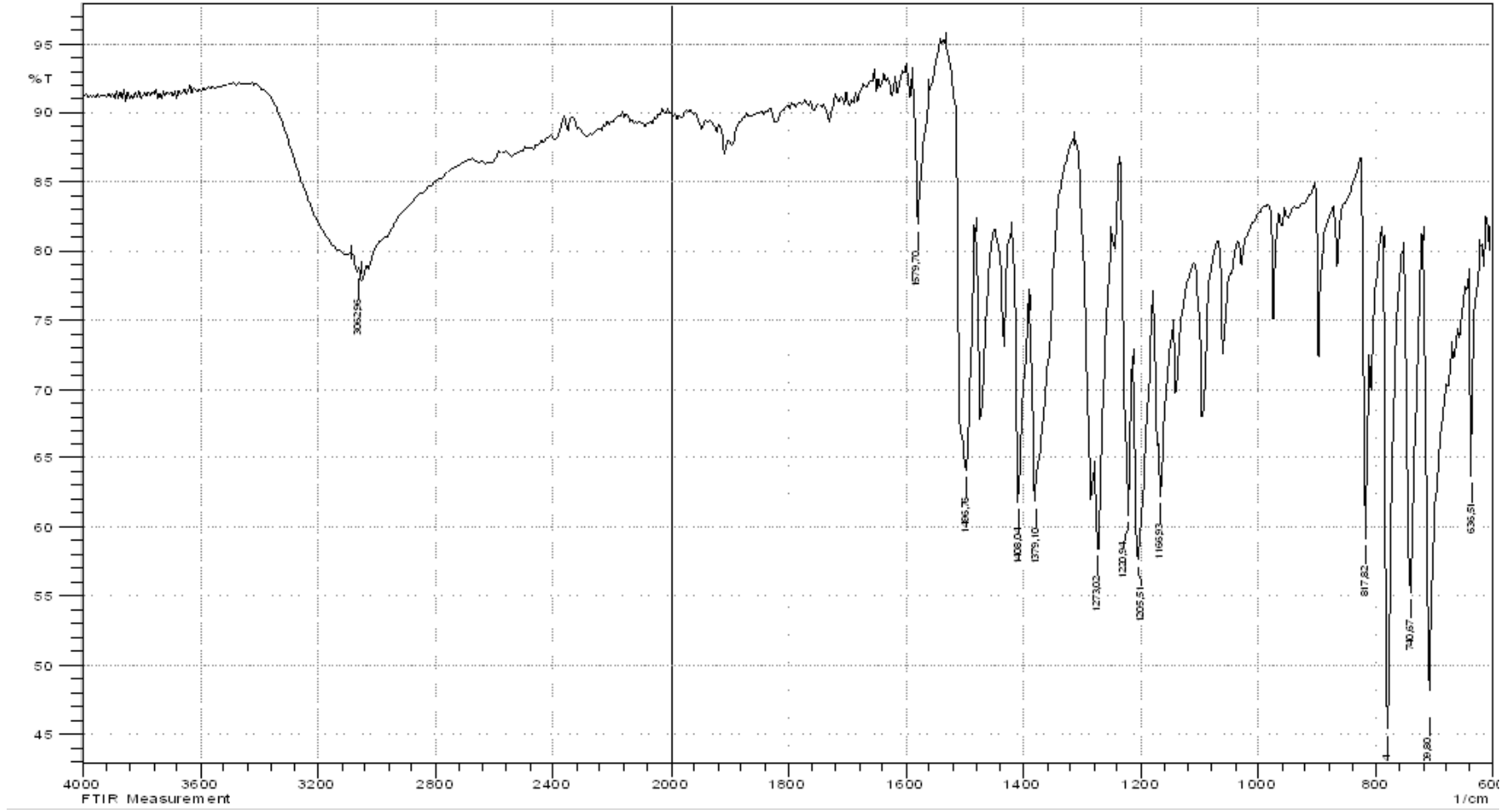
Su-organik faz arayüzeyinde oluşan $[\text{Ni}(\text{Q})_2]_{(\text{org})}$ organometalik kompleksinin yapısının aydınlatılması için 8-HQ ekstraktantının ve ekstraksiyon sonucu oluşan $[\text{Ni}(\text{Q})_2]_{(\text{org})}$ kompleksinin ATR-FTIR spektrumları ayrı ayrı alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.47 ve Şekil 5.48'da verilmiştir.



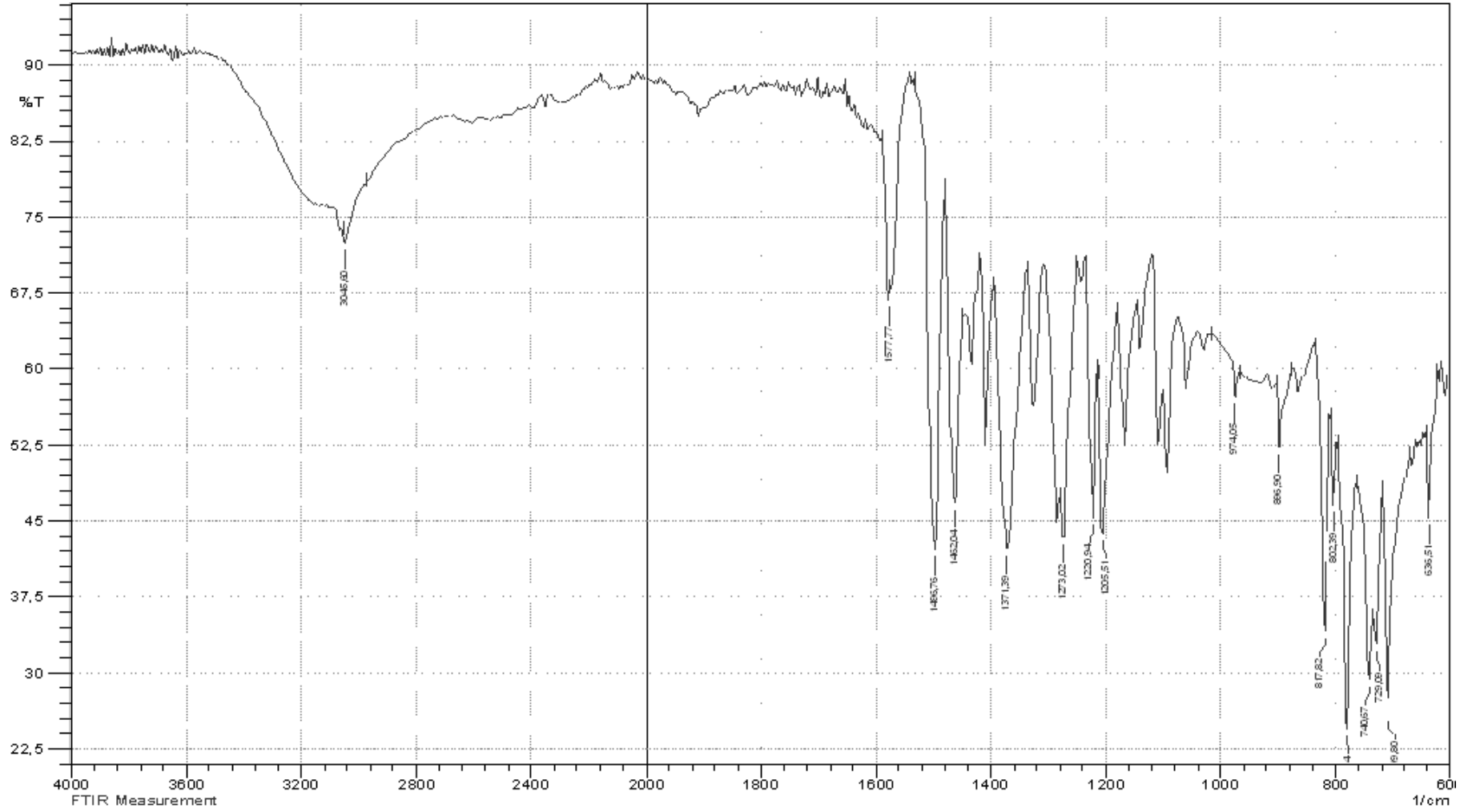
Şekil 5.45. TOA'ya ait ATR-FTIR spektrumu



Şekil 5.46. TOA ile Co^{2+} arasında oluşan kompleks moleküle ait ATR-FTIR spektrumu



Şekil 5.47. 8-HQ'ya ait ATR-FTIR spektrumu



Şekil 5.48. 8-HQ ile Ni^{2+} arasında oluşan kompleks moleküle ait ATR-FTIR spektrumu

5.5.2. NMR ile yapı aydınlatması

5.5.2.1. Co(II)-TOA komplekslerine ait NMR spektrumları

Su-organik faz arayüzeyinde oluşan $[\text{Co}(\text{SCN})_4(\text{TOA})_2]_{(\text{org})}$ organometalik kompleksinin yapısının aydınlatılması için TOA ekstraktantının ve ekstraksiyon sonucu oluşan $[\text{Co}(\text{SCN})_4(\text{TOA})_2]_{(\text{org})}$ kompleksinin H^1 -NMR ve C^{13} -NMR spektrumları ayrı ayrı alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.49, Şekil 5.50, Şekil 5.51 ve Şekil 5.52'de verilmiştir.

5.5.2.2 Ni(II)-8-HQ komplekslerine ait NMR spektrumları

Su-organik faz arayüzeyinde oluşan $[\text{Ni}(\text{Q})_2]_{(\text{org})}$ organometalik kompleksinin yapısının aydınlatılması için 8-HQ ekstraktantının ve ekstraksiyon sonucu oluşan $[\text{Ni}(\text{Q})_2]_{(\text{org})}$ kompleksinin H^1 -NMR ve C^{13} -NMR spektrumları ayrı ayrı alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5.53, Şekil 5.54, Şekil 5.55 ve Şekil 5.56'da verilmiştir.

Şekil 5.49. TOA molekülüne ait ^1H NMR spektrumu

Şekil 5.50. TOA-Co(SCN)₄²⁻ kompleks molekülüne ait ¹H NMR spektrumu

Şekil 5.51. TOA molekülüne ait ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 5.52. TOA-Co(SCN)₄²⁻ kompleks molekülüne ait ¹³C NMR spektrumu

Şekil 5.53. 8-HQ molekülüne ait ^1H NMR spektrumu

Şekil 5.54. 8-HQ-Ni²⁺ kompleks molekülüne ait ¹H NMR spektrumu

Şekil 5.55. 8-HQ molekülüne ait ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 5.56. 8-HQ-Ni²⁺ kompleks molekülüne ait ¹³C NMR spektrumu.

5.6. Ekstraksiyon Basamak Sayısının Belirlenmesi

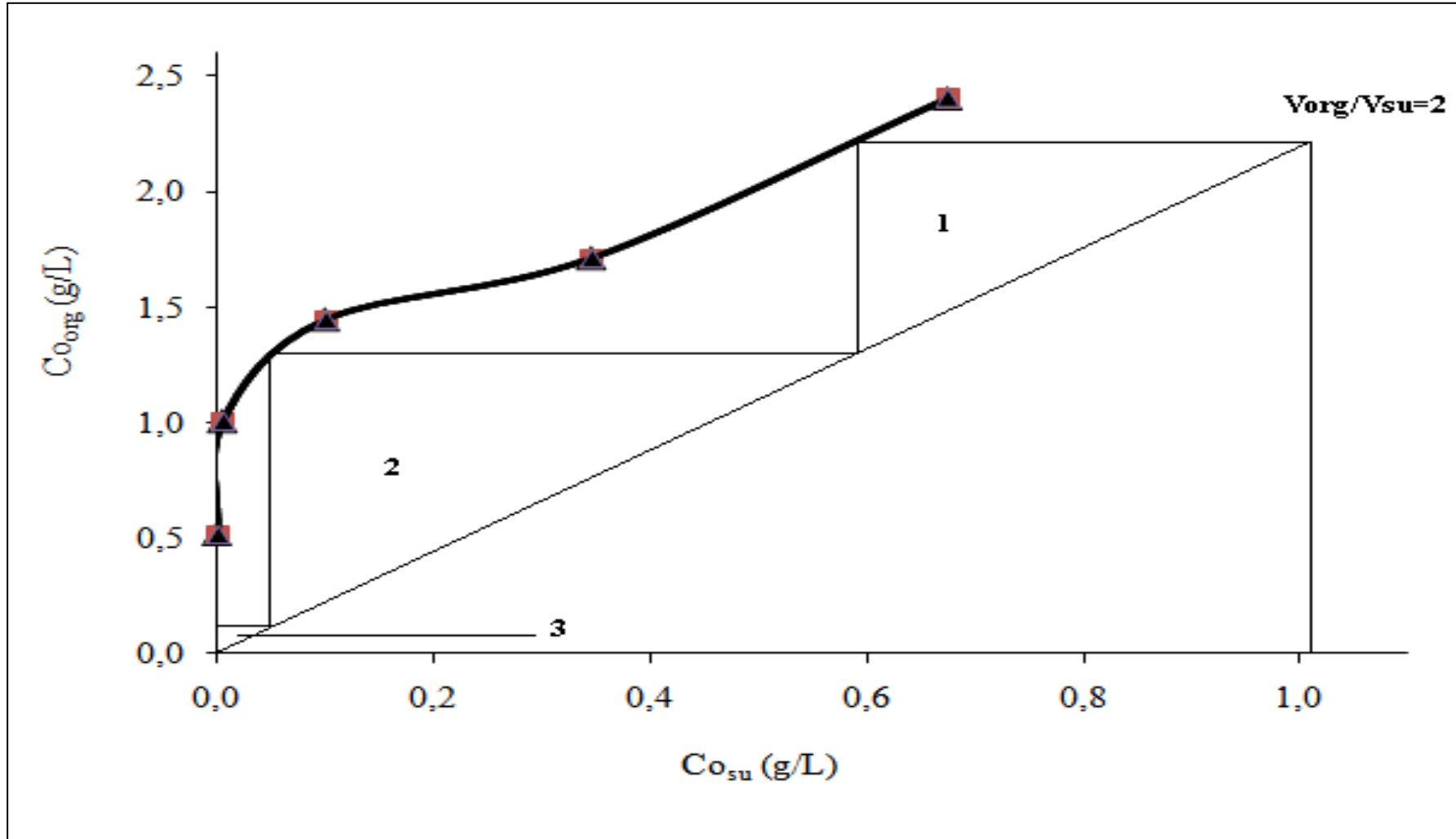
Ekstraksiyon basamak sayısının belirlenmesi amacıyla optimum şartlar altında gerçekleştirilen eşit Co(II) ve Ni(II) konsantrasyonlu deney sonuçlarından McCabe–Thiele grafikleri elde edilmiştir. Buna göre tiyosiyanatlı ortamdan Co(II)'nin ekstraksiyonuna ait grafik Şekil 5.57 ve Tablo 5.43'de, amonyaklı ortamdan Ni(II)'nin ekstraksiyonuna ait grafik Şekil 5.58 ve Tablo 5.44'de verilmiştir. Grafiklerden optimum şartlarda tiyosiyanatlı çözelti ortamından Co(II) ekstraksiyon veriminin 3 ardışık ekstraksiyon sirkülasyonu ile 99,99> seviyesine getirilebileceği ve optimum şartlarda amonyaklı çözelti ortamından Ni(II) ekstraksiyon veriminin 3 ardışık ekstraksiyon sirkülasyonu ile 99,99> seviyesine getirilebileceği görülmüştür.

Tablo 5.43. Tiyosiyanatlı ortamdan Co(II) ekstraksiyonuna ait McCabe–Thiele grafik verileri

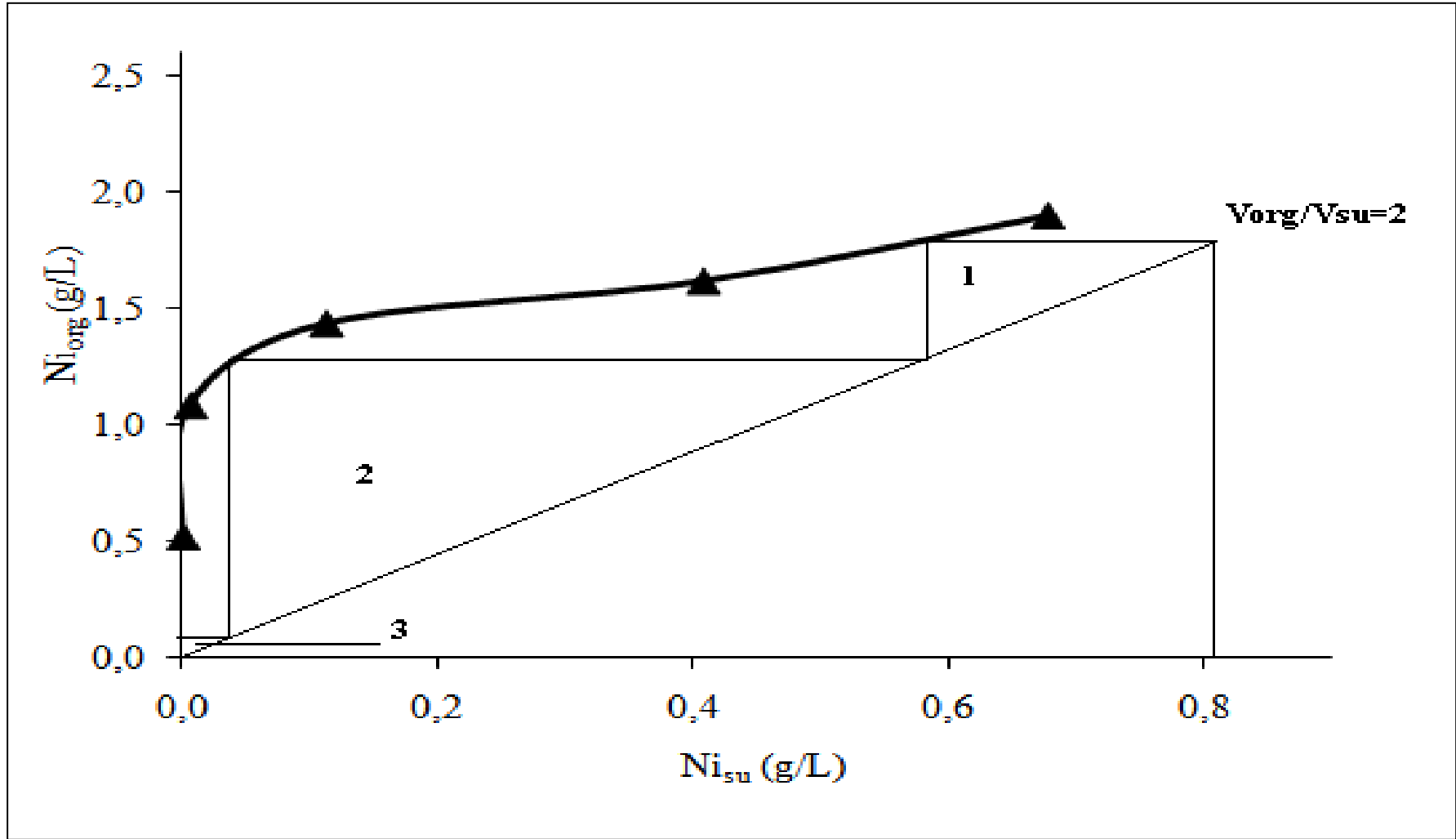
Co(II) ekstraksiyonu McCabe–Thiele grafik verileri					
Co ²⁺ _{org} (g/L)	0,51	1,00	1,44	1,71	2,40
Co ²⁺ _{aq} (g/L)	0,00	0,001	0,10	0,35	0,68

Tablo 5.44. Amonyaklı ortamdan Ni(II) ekstraksiyonuna ait McCabe–Thiele grafik verileri

Ni(II) ekstraksiyonu McCabe–Thiele grafik verileri					
Ni ²⁺ _{org} (g/L)	0,52	1,08	1,44	1,62	1,90
Ni ²⁺ _{aq} (g/L)	0,001	0,01	0,11	0,41	0,68



Şekil 5.57. Tiyosiyatlı çözelti ortamından Co(II) ekstraksiyonuna ait McCabe-Thiele grafiği.



Şekil 5.58. Amonyaklı çözelti ortamından Ni(II) ekstraksiyonuna ait McCabe–Thiele grafiği.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR

6.1. Tiyosiyanatlı Çözelti Ortamından TOA Ekstraktantı Kullanılarak Co(II) Ekstraksiyonu

Ekstraktant olarak trioktilamin (TOA) kullanılan solvent ekstraksiyon prosesi ile kobaltın nikelden ayrılması için yapılan deneylerin sonuçları aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- i. Ekstraksiyon sistemine en iyi uyum sağlayacak çözücü bulmak için; toluen, benzen, kerosen, diklorometan, ksilen çözücüleri denenmiştir. Sonuçlar Şekil 5.1'de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun çözücünün % 77,84 verim ile toluen olduğu tespit edilmiştir.
- ii. Ekstraksiyon sisteminin en yüksek verimle çalıştığı pH'ı bulmak için besleme çözeltisinin pH 'ı 3,80-6,00 aralığında değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.2 ' de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun pH'nın% 78,93 verim ile pH=4,50 olduğu tespit edilmiştir.
- iii. Karıştırma hızının Co(II) ekstraksiyon hızına etkisini belirlemek için, karıştırma hızı dijital olarak kontrol edilebilen bir manyetik bir karıştırıcı ile 200-1500 dev/dk aralığında denemeler yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.3 ' de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun karıştırma hızı % 77,63 verim ile 1200 dev/dk olduğu tespit edilmiştir.
- iv. Ekstraksiyon süresinin Co(II) ekstraksiyonuna etkisini incelemek için, süre parametresi ; 1- 30 dk arasında değişen süreli deneyler yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.4' de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun ekstraksiyon süresinin %78,13 verim ile 10 dk olduğu tespit edilmiştir.

- v. Çalışma sıcaklığının Co(II) ekstraksiyonuna etkisini incelemek için, sıcaklık 10-50 °C değerleri arasında değiştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.5' de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun çalışma sıcaklığı %82,56 verim ile 30°C olduğu tespit edilmiştir.
- vi. NH₄SCN konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyona etkisi için, 0.1-2.0 mol/L aralığında değişen NH₄SCN çözeltileri kullanılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.6' de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun NH₄SCN konsantrasyonunun %77,84 verim ile 0,50 mol/L olduğu tespit edilmiştir.
- vii. Faz oranının (V_o/V_s) Co(II) ekstraksiyonuna etkisinin incelenmesi için, sulu çözelti fazı ile organik çözelti faz oranları; 0,25-4,00 aralığında değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.7' de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun faz oranının % 99,22 verim ile (V_o/V_s)= 2,0 olduğu tespit edilmiştir.
- viii. Ekstraktant (TOA) konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonu üzerine etkisini görmek için çeşitli TOA konsantrasyonlarında denemeler yapılmıştır. Bunun için, TOA 0,50-25,00% v/v (TOA)/(organik çözücü) oranları arasında değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.8' de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun ekstraktant konsantrasyonunun % 99,90 verim ile % 5,00 v/v [(TOA)/(organik çözücü)] olduğu tespit edilmiştir.
- ix. Optimum şartların başlangıç Co(II)/Ni(II) konsantrasyonunun etkisi, eşit ve değişken Co(II)/Ni(II) konsantrasyonları alınarak incelenmiştir. Co(II)/Ni(II) eşit konsantrasyonlarda olduğu deney sonuçları Şekil 5.9'da, nikel 2000 mg/L'de sabit tutularak kobalt konsantrasyonunun 500-3000 mg/L aralığında değiştirildiği deney sonuçları Şekil 5.10'da, kobalt 2000 mg/L'de sabit tutularak nikel konsantrasyonunun 500-3000 mg/L aralığında değiştirildiği deney sonuçları Şekil 5.11'de verilmiştir. Optimum şartlarda nikel neredeyse hiçbir konsantrasyon değerinde ekstrakte olmazken kobalt artan

konsantrasyona rağmen %99,50 ile iyi bir ekstraksiyon yüzdesi elde edilmiştir.

- x. Co(II)'nin organik fazdan sulu faza sıyırılması için amonyak ve bir amonyak türevi olan trietanol amin kullanılmıştır. Hazırlanan organik fazdan 20 ml alınarak, konsantrasyonu 1,00-6,00 mol/L arasında değişen NH₃ ve TEA çözeltileri ile sıyırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.12'de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda 5,00 mol/L NH₃ konsantrasyonunda % 90,10 ile en iyi sıyırma verimi elde edilmiştir. TEA'nın sıyırma kabiliyeti ise çok düşük olarak belirlenmiştir.
- xi. Optimum sıyırma faz oranının (V_o/V_s) belirlenmesi için , NH₃ çözeltisi ile organometalik kompleksçe doyurulmuş organik faz arasında V_o/V_s oranları; 0.25-4.00 değerleri arasında değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.13' de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda $V_o/V_s= 4,00$ olduğu ortamda % 297'lik bir sıyırma verimine ulaşılmıştır.

Yukarıda çalışılan deneysel parametrelerin incelenmesi ile aşağıda verilen optimum ekstraksiyon ve sıyırma şartları elde edilmiştir :

- Çözücü: toluen
- Besleme çözeltisi pH'ı: 4,50
- NH₄SCN konsantrasyonu: 0,50 mol/L
- Faz oranı V_o/V_s : 2,00
- Karıştırma hızı: 1200 dev/dk
- Ekstraksiyon süresi: 5 dk
- Sıcaklık: 30 °C
- Ekstraktant konsantrasyonu [(TOA)/(organik çözücü)]: %5,00 v/v
- Sıyırma çözeltisi türü: NH₃
- Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 5,00 mol/L
- Sıyırma faz oranı V_o/V_s : 4,00

- xii. Kobaltın nikelere göre seçiciliğinin ($\beta_{Co/Ni}$) optimum şartlarda değişmesi denklem (5.7)'den hesaplanarak Tablo 5.14'de gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlar çok yüksek ayırma faktörlerine ulaşıldığını göstermiştir. Buna göre Co(II), Ni(II)'den etkin bir şekilde ayrılabilir.
- xiii. Metodun endüstriyel atıklardan (ÇİNKUR) elde edilen liç çözeltilerine uygulanmasına yönelik sonuçlar Şekil 5.14'de verilmiştir. Buna göre sentetik çözeltilerde elde edilen sonuçların gerçek çözeltilerle elde edilen sonuçlarla uyum sağladığı görülmektedir.
- xiv. Ekstraksiyon ve sıyırma reaksiyon sitokiyometrilerini açıklayabilmek için elde edilen veriler log-log eğim analizi yöntemi uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 5.30, Şekil 5.31, Şekil 5.32 ve Şekil 5.33'de verilmiştir. $\log D$ 'nin $\log[TOA]$ 'ya göre, $\log D$ 'nin $\log[H^+]$ 'ya göre, $\log D$ 'nin $\log[SCN^-]$ 'ya göre ve $\log D$ ile $\log[OH^-]$ 'ye göre çizilen grafiklerden elde edilen doğruların eğimleri sırasıyla; 1,99 ~ 2,0; 1,56 ~ 2,0; 4,52 ~ 4,0 ve 2,40 ~ 2,0 olarak tespit edilmiştir.
- xv. Ekstraksiyon reaksiyonunda sulu ve organik fazlarda oluşan komplekslerin sitokiyometreleri Job yöntemine göre açıklanmıştır. Sonuçlar Şekil 5.37, Şekil 5.38, Şekil 5.39, Şekil 5.40'da verilmiştir. Buna göre Co^{2+} - SCN^- kompleksinin 1:4 mol oranında ve oluşan $Co(SCN)_4^{2-}$ -TOA kompleksinin 1:2 mol oranında oluştuğu görülmüştür.

6.2. Amonyaklı Çözelti Ortamından 8-HQ Ekstraktantı Kullanılarak Ni(II) Ekstraksiyonu

Ekstraktant olarak 8-hidroksikinolin (8-HQ) kullanılan solvent ekstraksiyon prosesi ile nikelin kobalttan ayrılması için yapılan deneylerin sonuçları aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- i. Ekstraksiyon sistemine en iyi uyum sağlayacak çözücü bulmak için; toluen, benzen, kerosen, diklorometan, m-ksilen çözücüleri denenmiştir.

Sonuçlar Şekil 5.15’de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun çözücünün % 51,20 verim ile diklormetan olduğu tespit edilmiştir.

- ii. Ekstraksiyon sisteminin en yüksek verimle çalıştığı pH’ı bulmak için besleme çözeltisinin pH ’ı 8,00-10,50 aralığında değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.16’ da verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun pH’nın % 61,30 verim ile pH=10,00 olduğu tespit edilmiştir.
- iii. Karıştırma hızının Ni(II) ekstraksiyon hızına etkisini belirlemek için, karıştırma hızı dijital olarak kontrol edilebilen bir manyetik bir karıştırıcı ile 200-1500 dev/dk aralığında denemeler yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.17 ’ de verilmiştir. . Deneysel incelemeler sonucunda en uygun karıştırma hızı % 67,79 verim ile 1500 dev/dk olduğu tespit edilmiştir.
- iv. Ekstraksiyon süresinin Ni(II) ekstraksiyonuna etkisini incelemek için, süre parametresi ; 0,5- 30 dk arasında değişen süreli deneyler yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.18’ de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun ekstraksiyon süresinin % 89,66 verim ile 5 dk olduğu tespit edilmiştir.
- v. Çalışma sıcaklığının Ni(II) ekstraksiyonuna etkisini incelemek için, sıcaklık 10-40 °C değerleri arasında değiştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.19’ de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun çalışma sıcaklığı %55,57 verim ile 30⁰C olduğu tespit edilmiştir.
- vi. NH₃ konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyona etkisi için, başlangıç konsantrasyonu 1,00-6,00 mol/L aralığında değişen NH₃ çözeltileri kullanılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.20’ de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun NH₃ konsantrasyonunun % 67,88 verim ile 4,00 mol/L olduğu tespit edilmiştir.
- vii. H₂O₂ konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyona etkisi için, çözelti ortamı 0,40-2,00 mol/L H₂O₂ içerecek şekilde hazırlanmıştır. Sonuçlar Şekil 5.21’ de

verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun H_2O_2 konsantrasyonunun % 58,09 verim ile 1,60 mol/L olduğu tespit edilmiştir.

- viii. Faz oranının (V_o/V_s) Ni(II) ekstraksiyonuna etkisinin incelenmesi için, sulu çözelti fazı ile organik çözelti faz oranları; 0,25-4,00 aralığında değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.22’de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun faz oranının % 92,16 verim ile $V_o/V_s= 3,00$ olduğu tespit edilmiştir.
- ix. Ekstraktant konsantrasyonunun 8-hidroksikinolin (8-HQ) Ni(II) ekstraksiyonu üzerine etkisini görmek için, çeşitli 8-HQ konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Bunun için, 8-HQ; 0,25-5,00 % w/v (8-HQ)/(organik çözücü) oranlarında değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.23’de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun ekstraktant konsantrasyonunun % 69,70 verim ile % 2,50 w/v [(8-HQ)/(organik çözücü)] olduğu tespit edilmiştir.
- x. Optimum şartların başlangıç Ni(II)/Co(III) konsantrasyonunun etkisi, eşit ve değişken Ni(II)/Co(III) konsantrasyonları alınarak incelenmiştir. Ni(II)/Co(III) eşit konsantrasyonlarda olduğu deney sonuçları Şekil 5.24’de, kobalt 2000 mg/L’de sabit tutularak nikel konsantrasyonunun 500-2500 mg/L aralığında değiştirildiği deney sonuçları Şekil 5.25’de, nikel 2000 mg/L’de sabit tutularak kobalt konsantrasyonunun 500-2500 mg/L aralığında değiştirildiği deney sonuçları Şekil 5.26’da verilmiştir. Optimum şartlarda nikel neredeyse hiçbir konsantrasyon değerinde ekstrakte olmazken nikelin artan konsantrasyonuna rağmen % 99,35 gibi iyi bir ekstraksiyon yüzdesi elde edilmiştir.
- xi. Ni(II)’nin organik fazdan sulu faza sıyırılması için HNO_3 ve $HClO_4$ kullanılmıştır. Hazırlanan organik fazdan 20 ml alınarak, konsantrasyonu 0,10-5,00 mol/L olarak ayarlanan HNO_3 ve $HClO_4$ çözeltileri ile sıyırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.27’de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda 3,00 mol/L HNO_3 konsantrasyonunda % 99.60 ile en

iyi sıyırma verimi elde edilmiştir. HClO_4 'ün sıyırma kabiliyeti HNO_3 'ün ekstraksiyon kabiliyetine yakın ancak düşük olduğu sonuçlardan görülmüştür.

- xii. Optimum sıyırma faz oranının (V_o/V_s) belirlenmesi için , HNO_3 çözeltisi ile organometalik kompleksçe doyurulmuş organik faz arasında V_o/V_s oranları; 0,25-4,00 değerleri arasında değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.28' de verilmiştir. Deneysel incelemeler sonucunda $V_o/V_s = 4.00$ olduğu ortamda % 220'lik bir sıyırma verimine ulaşılmıştır.

Yukarıda çalışılan deneysel parametrelerin incelenmesi ile aşağıda verilen optimum ekstraksiyon ve sıyırma şartları elde edilmiştir :

- Çözücü: diklormetan
 - Besleme çözeltisi pH'ı: 10,00
 - NH_3 derişimi: 4,00 mol/L
 - H_2O_2 derişimi: 1,60 mol/L
 - Faz oranı V_o/V_s : 3,00
 - Karıştırma hızı: 1500 dev/dk
 - Ekstraksiyon süresi: 5 dk
 - Sıcaklık: 30 °C
 - Ekstraktant konsantrasyonu [(8-HQ)/(organik çözücü)]: % 2,5 w/v
 - Sıyırma çözeltisi türü: HNO_3
 - Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 3,00 mol/L
 - Sıyırma faz oranı V_{aq}/V_o : 4,00
- xiii. Nikelin kobalta göre seçiciliğinin ($\beta_{\text{Co/Ni}}$) optimum şartlarda değişmesi denklem (5.15)'den hesaplanarak Tablo 5.31'de gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlar çok yüksek ayırma faktörlerine ulaşıldığını göstermiştir. Buna göre Ni(II), Co(II)'den etkin bir şekilde ayrılabilir.
- xiv. Metodun endüstriyel atıklardan (ÇİNKUR) elde edilen liç çözelilerine uygulanmasına yönelik sonuçlar Şekil 5.29'da verilmiştir. Buna göre sentetik

çözeltilerde elde edilen sonuçların gerçek çözeltilerle elde edilen sonuçlarla uyum sağladığı görülmektedir.

- xvi. Ekstraksiyon ve sıyırma reaksiyon sitokiyometrilerini açıklayabilmek için elde edilen veriler log-log eğim analizi yöntemi uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 5.34, Şekil 5.35, ve Şekil 5.36'da verilmiştir. $\log D$ 'nin $\log[8\text{-HQ}]$ 'ya göre, $\log D$ 'nin $\log[\text{H}^+]$ 'ya göre ve $\log D$ ile $\log[\text{HNO}_3]$ çizilen grafiklerden elde edilen doğruların eğimleri sırasıyla; 2,33 ~ 2,0; 2,34~2,0 ve 3,02~3.0'dir.
- xvii. Ekstraksiyon reaksiyonunda sulu ve organik fazlarda oluşan komplekslerin sitokiyometreleri Job yöntemine göre açıklanmıştır. Sonuçlar Şekil 5.41, Şekil 5.42, Şekil 5.43, Şekil 5.44'de verilmiştir. Buna göre Ni^{2+} - NH_3 kompleksinin 1:4 mol oranında ve oluşan $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4$ -8-HQ kompleksinin 1:2 mol oranında oluştuğu görülmüştür.

BÖLÜM 7.TARTIŞMA VE ÖNERİLER

7.1. Tartışmalar

Bilim insanları ve mühendisler farklı organik veya inorganik katı çözünen madde dağılımlarının endüstriyel ve bilimsel kullanım amaçlı ayırma prosesi dinamikleri üzerinde yoğunlaşmışlardır. Solvent ekstraksiyon terimi katı bir çözünenin birbiri ile temas halindeki ve birbiri ile karışmayan iki sıvı içerisinde dağılımına dayanır. Solvent ekstraksiyon hücresi (ayırma hunisi) iki faz halinde sıvı içermektedir bunlardan biri genellikle su (S_{aq}) diğeri ise organik çözücüdür (S_{org}). Solvent ekstraksiyon prosesinde organik solvent yoğunluğuna bağımlı olarak su fazının altında veya üzerinde olabilir. Başlangıçta fazların yalnızca bir tanesinde çözünebilen katı (A), son halde iki faz arasında dağılmalıdır. Dağılım dengeye ulaştığı zaman, organik ve sulu fazdaki katı çözünen A'nın konsantrasyonlarının oranı dağılım katsayısı olarak adlandırılır.

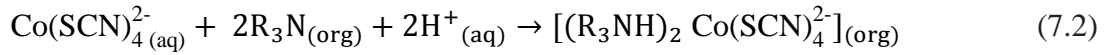
Yapılan çalışma, "Tiyosiyanatlı ortamdan TOA ekstraktantı kullanılarak Co(II) "ekstraksiyonu" ve "Amonyaklı ortamdan 8-HQ ekstraktantı kullanılarak Ni(II) "ekstraksiyonu" olmak üzere iki ekstraksiyon sisteminin incelenmesine dayanmaktadır. Her bir ekstraksiyon sistemi, sisteme etki eden ana parametreler çerçevesinde ayrı ayrı optimize edilmiştir. Sistemlerin kimyası da gerek elde edilen verilerin matematiksel olarak yorumlanması ve gerekse farklı spektroskopik ve spektrofotometrik yöntemlerin kullanımı ile aydınlatılmıştır. Elde edilen sonuçlara ait tartışmalar aşağıda verilmektedir.

7.1.1. Tiyosiyanatlı ortamdan TOA ekstraktantı kullanılarak Co(II) ekstraksiyonu

Bu ekstraksiyon sistemi için, besleme çözeltisindeki kobalt iyonları aşırı miktarda NH_4SCN ile reaksiyona girerek denklem (7.1)'de verilen kobalt tiyosiyanat kompleksi elde edilir. Çözeltideki Ni^{2+} iyonlarının ise tiyosiyanat kompleksini oluşturması çok daha zordur [72, 73]. Preston [72], organik ekstraktın elektronik spektrumunun incelenmesinden, kobaltın tetrahedral anyonu, $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ olarak ekstrakte edildiğini, buna karşılık nikelin bir oktahedral kompleks, $[\text{Ni}(\text{SCN})_6]^{4-}$ oluşturduğunu belirtmektedir.



$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ kompleksi TOA ile reaksiyona girerek aşağıda verildiği şekilde organik faza taşınmakta yani ekstrakte edilmektedir.



Yukarıdaki denkleme ait denge ifadesi denklem (7.3)' de verilmiştir;

$$K_{\text{eks.}} = \frac{[(\text{R}_3\text{NH})_2 \text{Co}(\text{SCN})_4]_{(\text{org})}}{[\text{Co}^{2+}]_{(\text{aq})} [\text{R}_3\text{N}]_{\text{org}}^2 [\text{H}^+]_{(\text{aq})}^2 [\text{SCN}^-]_{(\text{aq})}^4} \quad (7.3)$$

Organik fazdaki metal türlerinin toplam konsantrasyonunun sulu fazdaki toplam konsantrasyonuna oranı olan dağılım katsayısı olan "D" denklemde yerine koyulduğu takdirde; denklem (7.4) elde edilir;

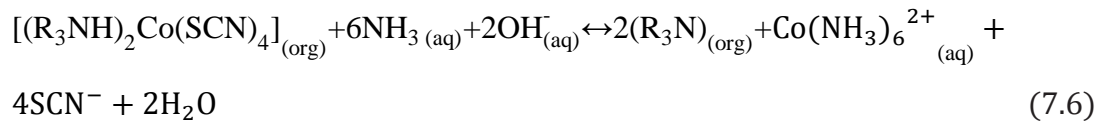
$$D = K_{\text{eks.}} [\text{R}_3\text{N}]_{\text{org}}^2 [\text{H}^+]_{(\text{aq})}^2 [\text{SCN}^-]_{(\text{aq})}^4 \quad (7.4)$$

Bu denklemin logaritması alınıp yeniden düzenlenirse, log-log eğim analiz yöntemine temel teşkil eden denklem (7.5) elde edilir;

$$\log D = \log K_{\text{eks.}} + 2\log[R_3N]_{\text{org}} + 2\log[H^+]_{\text{(aq)}} + 4\log[SCN^-]_{\text{(aq)}} \quad (7.5)$$

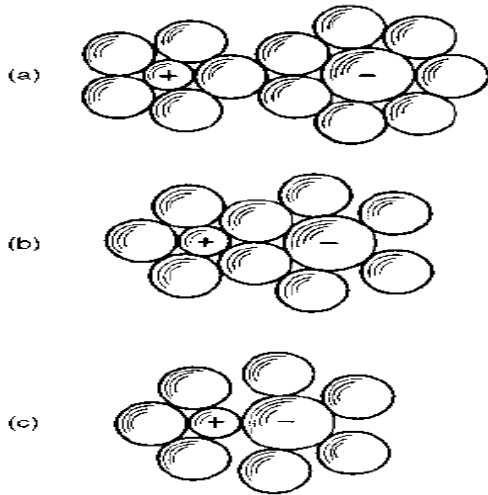
Denklem (7.5) de görüldüğü gibi $\log D$ ile $\log[R_3N]$, $\log D$ ile $\log[H^+]$ ve $\log D$ ile $\log[SCN^-]$ arasında çizilen grafiğin eğimi bize ekstraksiyon reaksiyonunun sitokiyometrisi hakkında bilgi verecektir.

Organik faza ekstrakte olan organik fazda çözünmüş organometalik kompleks yapısı $[(R_3NH)_2Co(SCN)_4]_{\text{(org)}}$ bazik bir sulu çözelti ile reaksiyona sokularak yani sıyrılarak saf halde organik fazdan sulu faza taşınmıştır. İlgili denklem aşağıda denklem (7.6)'da verilmiştir;



Yapılan çalışma kapsamında ekstraksiyon sistemi üzerine etkiyen temel faktörler incelenmiş ve elde edilen sonuçlar bilimsel açıdan irdelenmiştir.

Çözücü cinsinin ekstraksiyona etkisini belirlemek için; önceden belirlenmiş şartlarda farklı organik çözücüler denenmiştir. Kullanılan çözücülerin bazı fiziksel özellikleri ve bu çözücülerin su ile çözünürlükleri Tablo 7.1'de ve çözücü ile iyon etkileşimleri Şekil 7.1'de verilmiştir. Gerçekleştirilen deneyler neticesinde toluenin ekstraksiyon verimini en yüksek düzeye çıkaran çözücü olduğu görülmüştür. Bu duruma toluenin kendi türevi olan ksilene göre yüksek polaritesi, ksilen ile karşılaştırdığımızdaki yüksek dielektirik katsayısı, su içerisindeki düşük çözünürlüğü ve oluşan $[(R_3NH)_2Co(SCN)_4]_{\text{org}}$ kompleksini iyi çözebilme özelliklerine sahip olması neden olmaktadır [89].



Şekil 7.1. a) Çözücünün iyonları solvatize ederek ayırması, b) Çözücü paylaşımli iyon çifti, c) İyonların temas halinde olduğu iyon çifti [4].

Tablo 7.1. Solvent ekstraksiyon deneylerinde kullanılan çözücülerin özellikleri [78,79].

Çözücü	M (g/mol)	V ^b (mL/mol)	μ ^c D	ε ^b	δ (J/mol)	Su içinde çözücü w%	Çözücü içinde su w%
Diklormetan	89,9	64,5	1,14	8,93	20,2	1,30	0,198
Kloroform	119,4	80,7	1,15	4,89	19,5	0,815	0,093
Toluen	92,1	106,9	0,31	2,38	18,8	0,0515	0,0334
Ksilen	106,2	123,9	0,00	2,27	18,1	0,0156	0,0456
Su	18,0	18,1	1,85	78,36	47,9	-	-

pH'nın ekstraksiyona etkisini belirlemek için; pH'nın tampon çözelti ile sabit tutulduğu çözelti ortamında, belirlenen şartlarda deneysel incelemeler yapılmıştır. Denklem (7.2)'de H⁺ konsantrasyonunun [(R₃NH)₂Co(SCN)₄] kompleksi üzerine etkisi olduğu görülmektedir. Yüksek proton konsantrasyonunda Co²⁺ katyonu hidrasyon ile oktahedral yapıya (H₂O)₂Co(SCN)₄²⁻ dönüşeceğine asit protonu ile nötral H₂Co(SCN)₄ kompleksini oluşturacaktır. Bu türden komplekslerin oluşumu tam iyonlaşmayı engeller ve anyonik türlerin oluşumunu azaltır. Bu durum sulu fazdaki anyonik türlerin organik fazdaki TOA ile oluşturacağı organometalik kompleksin verimini düşürecektir. Bu yüzden ekstraksiyon verimi düşen pH ile azalacaktır. pH'nın yüksek olduğu değerlerde ise azalan proton konsantrasyonu ile protonlanmış tür (R₃NH⁺) verimi düşecek dolayısıyla organometalik kompleks oluşumu azalacaktır. Buna paralel olarak ekstraksiyon yüzdesi de azalacaktır [80].

Bu yüzden deneysel çalışmalar neticesinde H^+ konsantrasyonunun daha ılımlı olduğu optimum pH 4,50 olarak belirlenmiştir.

Karıştırma hızının ve ekstraksiyon süresinin ekstraksiyona etkisini belirlemek için; farklı dev/dak ve sürelerde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bilindiği üzere karıştırma hızı ve ekstraksiyon süresi evrensel birer parametre değildirler. Deneylerin yapıldığı hücrenin hacim ve geometrisine ayrıca karıştırmayı gerçekleştirecek cihaz ve aparatların güç ve geometrisine birinci dereceden bağlıdır. Ancak sistemden tutarlı ve bilimsel veriler elde etmek için mutlaka incelenmesi gereken parametrelerdir [81, 82]. Yapılan incelemeler neticesinde karıştırma hızı 1200 dev/dk iken fazlar arasında iyi bir karışım oluşturularak homojen bir ekstraksiyon gerçekleştiği görülmüştür. Ekstraksiyon yüzdesinin daha düşük karıştırma hızlarında nisbeten azaldığı, 1200 dev/dk'den yüksek karıştırma hızlarında ise çok fazla bir değişim gözlenmediği tespit edilmiştir. Yüksek karıştırma hızlarında globül büyüklükleri küçülmekte, düşük hızlarda ise büyümektedir. Organik fazın sulu faz içerisinde dağılımı neticesinde minik kürecikler (globül) oluşur. Bu globüllerin büyüklüğü ara yüzey alanını ve dolayısıyla etkileşim yüzey alanını etkilediğinden dolayı ekstraksiyon verimi üzerinde etkilidirler [87]. Ekstraksiyon süresi incelemeleri neticesinde 10 dk optimum olarak belirlenmiştir. Bu sürenin altında ekstraksiyon veriminin nispeten düşük olduğu ve üstündeki sürelerde ekstraksiyon veriminin pek fazla değişmediği gözlenmiştir. Bu parametreler sistemin işletimi için gerekli olan enerji maliyetini doğrudan etkilerler. Bu yüzden ekstraksiyon sisteminin endüstriyel uygulanabilirliğini belirlemekte en etkin parametredirler. Bu yüzden optimum karıştırma hızı 1200 dev/dk ve ekstraksiyon süresi 10 dk olarak belirlenmiştir.

Sıcaklığın ekstraksiyona etkisini belirlemek için; çözelti sıcaklıkları sirkülatörlü su banyosu yardımıyla sabit tutularak deneysel çalışmalar yapılmıştır. Sıcaklık termodinamik verilerin elde edilmesindeki anahtar parametredir. Ayrıca sistemin enerji gereksinimini belirleyen ve endüstriyel uygulanabilirlik üzerine etkileyen bir diğer parametredir [83]. Yapılan incelemeler neticesinde 30⁰C sıcaklıkta en yüksek ekstraksiyon verimine ulaşılmıştır. Ekstraksiyon yüzdesinin düşük sıcaklıklarda nisbeten azaldığı gözlemi sistemin Arrhenius denklemi ($A=k.e^{-E_a/RT}$) gereği sıcaklığa bağlılığından kaynaklanmaktadır [4, 84]. Yüksek sıcaklıklardaki düşük

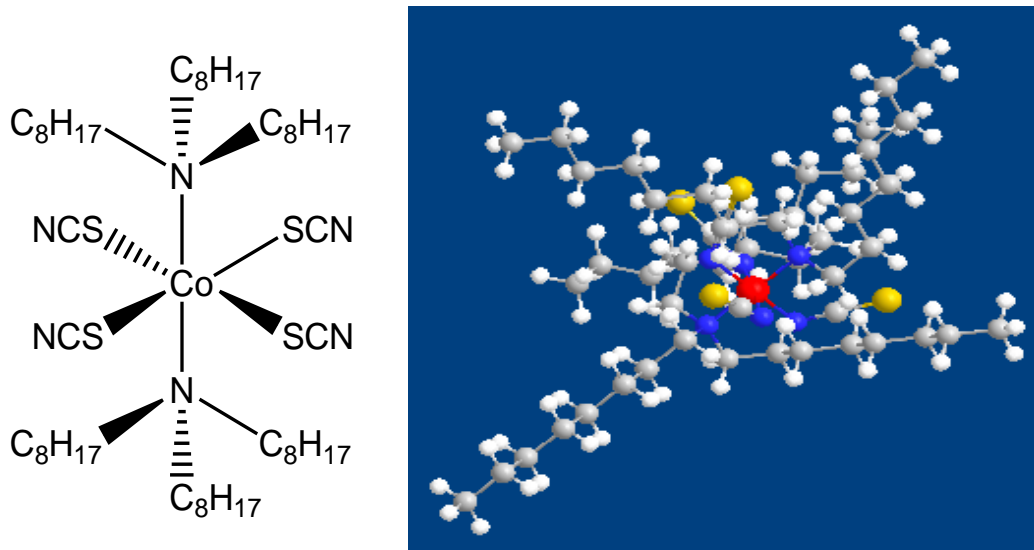
ekstraksiyon verimlerinin gözlenmesinin nedeni ise bu sıcaklıklarda çözücünün buharlaşma hızının artması, su içerisindeki çözünürlüğünün değişmesi ve sıcaklığa bağımlı fiziksel özelliklerinin değişmesidir. Bu yüzden optimum çalışma sıcaklığı 30⁰C olarak belirlenmiştir.

Kompleks yapıcı NH₄SCN konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisini belirlemek için; belirtilen şartlarda bir seri farklı konsantrasyonlarda deneysel incelemeler yapılmıştır. Kobalt ekstraksiyonu için gerekli olan tetrahedral [Co(SCN)₄]²⁻ kompleksin 0,50 M tiyosiyanat konsantrasyonunda yüksek verimde olduğu görülmektedir. Asidik tiyosiyanatlı çözeltilerde katyonik ekstraktantlar ile Co(II)'nin tetrahedral anyon [Co(SCN)₄]²⁻ olarak ekstrakte edildiği, buna karşılık nikelin bir oktahedral kompleksi, [Ni(SCN)₆]⁴⁻ oluşturduğu belirtilmektedir [71,85]. Preston [71], organik ekstraktın elektronik spektrumunun incelenmesi ile [Co(SCN)₄]²⁻ kompleksinin ekstraktantın kimyasal özelliğine göre Co(SCN)₄·(H₂O)₂²⁻ gibi oktahedral yapıda kompleksler oluşturacağını açıklamıştır. Zhu[86]'nın kobalt komplekslerinin elektronik konfigürasyon özellikleri ile ilgili yaptığı açıklaması Preston[71]'un yaptığı açıklama ile uyum göstermektedir.

Faz oranının ekstraksiyona etkisini belirlemek için; V_o/V_s oranı artırılarak deneysel incelemeler yapılmıştır. V_o/V_s oranı arttıkça ekstraksiyon yüzdesi artmaktadır. Başlangıç şartlarında faz oranı 2,00 olduğu zaman ekstraksiyon yüzdesi maksimuma ulaşmakta ve daha sonra fazla bir değişim olmamaktadır. Daha büyük V_o/V_s oranlı gerçekleştirilecek çalışmalar organik solvent tüketimini artırmaktadır. Bu durum hem endüstriyel işletim maliyetlerini artırmakta hem de çevre üzerinde olumsuz etkiler bırakabilmektedir. Daha küçük V_o/V_s oranlı gerçekleştirilecek çalışmalar ise endüstriyel ölçekli olmayıp daha çok organik fazla çalışılacak analizler öncesi ön deriştirme amaçlı olarak kullanılmaktadır. Faz oranındaki değişim fazların birbirleri içerisindeki dağılımını ve dolayısıyla karıştırma esnasında oluşacak globül büyüklüklerini de değiştirmektedir. Bu durum ekstraksiyon taşınım prosesini doğrudan etkiler [88].

Ekstraktant (TOA) konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyona etkisini belirlemek için; TOA toluen içerisinde farklı % v/v konsantrasyonlarda çözündürülerek hazırlanan

organik çözeltiler ile deneysel çalışmalar yapılmıştır. Co(II) ekstraksiyonunun optimum düzeyde gerçekleştiği ekstraktant (TOA) konsantrasyonu yapılan deneyler neticesinde % 5,00 v/v [(TOA)/(organik çözücü)] olarak belirlenmiştir. Organik fazda ekstraktant konsantrasyonu, metal iyonunun ekstraksiyon sürecinin tamamında hayati rol oynar. Organik faza ekstrakte olan $[(R_3NH)_2Co(SCN)_4]$ kompleksinin (Şekil 7.2) oluşabilmesi için ekstraktant konsantrasyonunun yeterli düzeyde olması gerekir. Ekstraksiyonun en yüksek verimle gerçekleştiği ekstraktant konsantrasyonu kritik ekstraktant konsantrasyonu olarak adlandırılır. Bu konsantrasyonun altındaki konsantrasyonlarda çalışmanın ekstraksiyon verimini azalttığı, üzerindeki konsantrasyonlarda çalışılmasının ise ekstraksiyon verimine bir etkisi olmadığı veya düşürdüğü gözlenmektedir. Çözücü kendi başına sulu fazdan metal türlerini ekstrakte etme yeteneğine sahip değildir. Çözücü organik fazın viskozite ve yüzey gerilimi özelliklerini modifiye eder. Bu özelliği, daha iyi faz ayırımına ve ihmal edilebilir sürüklenmelere neden olur [90, 91]. Bu yüzden, ekstrakte edilen metal yüzdesinin çözelti içerisindeki aktif ekstraktant yüzdesine bağlı olduğu düşünülebilir.



Şekil 7.2. $[(R_3NH)_2Co(SCN)_4]$ organometallic kompleksinin moleküler yapısı.

Yukarıda irdelenen sonuçlar çerçevesinde optimum şartlar belirlenmiş ve Bölüm 6'da verilmiştir. Bu şartlarda Co(II)/Ni(II) konsantrasyonları değiştirilerek ekstraksiyon kabiliyeti incelenmiştir. 3000 mg/L'ye kadar değişen yüksek Co(II)/Ni(II) konsantrasyonlarına rağmen elde edilen yüksek ekstraksiyon verimleri, prosesin belirlenen şartlar çerçevesinde optimize edildiğini göstermektedir.

Temel parametreleri optimize edilen ekstraksiyon sistemi, ÇİNKUR fabrikası katı atıklarının H_2SO_4 'de Bölüm 4'de verilen prosedür uyarınca çözündürülmesi ile elde edilen liç çözeltilisine uygulanmıştır. Yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Bölüm 5.2.15'de verilmiştir. Optimum şartların gerçek çözeltilere uygulanabilirliği test edilmiş ve sonuçların sentetik çözelti ile yapılan deney sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar çalışmanın endüstriyel uygulanabilirliğinin ölçütü olarak kabul edilmiştir.

Sıyırma için; optimum şartlarda Co(II) yükleme konsantrasyonu bilinen doyurulmuş organik faz kullanılmıştır. Belirtilen şartlarda gerçekleştirilen sıyırma işlemleri ile Co(II) sıyırılmasının optimum düzeyde gerçekleştiği reaktif ve konsantrasyonu yapılan deneyler neticesinde 5,00 mol/L NH_3 olarak belirlenmiştir. Sıyırma prosesi ekstraksiyon sisteminin dönüşümünü tamamlayan en önemli basamaktır. Bu basamak ile metal sulu faza alınırken ekstraktant ise yeniden ekstaksiyona hazır olacak şekilde metalden arındırılır. Ancak bu arada bir miktar ekstraktant gerek suda çözünerek gerekse buharlaşma gibi etkenlerle kaybedilir. Bu durumu önlemek için çeşitli ekstraksiyon düzenekleri tasarlanmış ve kimyasal olarak geri dönüşümü sağlanabilecek ekstraksiyon sistemleri geliştirilmiştir[3, 92]. Bu amaçla sıyırma işlemi sonunda metalden ayrılmış serbest ekstaktant çözeltisi optimum koşullar altında tekrar bir ekstraksiyon prosesine tabi tutulmuştur. İlk ekstraksiyon işleminde Co(II) iyonu $>99\%$ oranında ekstrakte edilmiştir. Bunu takip eden üç ekstraksiyon-sıyırma dönüşümü sonrasında ekstraksiyon verimi $97,20\%$ 'ye düşmüştür. Gözlenen bu durum, organik faz hacmi fazla azalmamış olduğu ve ekstraktantın ekstaksiyon kabiliyetinden fazla bir şey kaybetmediği gözlemlerini doğrulamaktadır. Buna ek olarak üçüncü dönüşümden sonra organik faza ekstrakte edilen metalin $88,20\%$ 'si 5,00 mol/L NH_3 çözeltisi ile sulu faza alınmıştır.

Sıyırma faz oranının ekstraksiyona etkisini belirlemek için; farklı V_o/V_s oranlarında NH_3 ile sıyırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. V_o/V_s oranı arttıkça sıyırma yüzdesi artmaktadır. Faz oranı arttıkça sıyırma verim yüzdesi buna paralel olarak sürekli artmakta sulu faza alınan metal iyonu ise sürekli olarak değiştirilmektedir. Faz oranı 4,00'a çıkarıldığında, başlangıç konsantrasyonun yaklaşık olarak 3 kat deriştirildiği

deneysel olarak gözlenmiştir. Bu işlem solvent ekstraksiyon tekniğinin analitik amaçlı olarak kullanımlarında oldukça yaygındır. Numunede eser miktarda bulunan analitin spektrofotometrik cihazlar ile ölçülebilir düzeye getirilmesi (önderiştirme) amacıyla yaygın olarak kullanılır. Endüstride ise bu işlem büyük hacimlerle çalışma problemlerini çözdüğü gibi zaman ve enerji tüketimini azaltması sayesinde ürün maliyetinin düşmesini ve proses işletilebilirliğinin kolaylaştırılmasını sağlar. Böylece prosesin çevre üzerindeki zararlı etkileri de en aza indirilmiş olur [3,4].

Çalışılan sistemin Co(II) iyonu için seçiciliği Bölüm 5'te irdelenmiştir. Denklem 5.1'e göre yapılan hesaplamalar neticesinde >10000 ayırma faktörlerine ulaşılmış ve sistemin Co(II) iyonunu Ni(II) iyonuna karşı yüksek seçicilikte ayırdığı tespit edilmiştir. Co(II)/Ni(II) ayırımının benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmalarından ötürü ayırımının zor olması, hesaplanan ayırma faktörlerinin büyük olmasının önemini de o denli artırmaktadır [70, 93].

Ekstraksiyon işlemi esnasında su ve organik faz arayüzeyinde gerçekleşen ekstraksiyon ve sıyırma reaksiyonlarına katılan tür sitokiyometrilerinin belirlenmesi için, deneysel verilerin matematiksel olarak değerlendirildiği log-log eğim analiz yöntemi ve ölçümlerin UV-VIS spektrofotometresi ile alındığı job yöntemi kullanılmıştır. Log-log eğim analiz yönteminden elde edilen sonuçların Denkem 7.2'de verilen ekstraksiyon denklemi ve Denklem 7.6'da verilen sıyırma denklemi sitokiyometrisi ile uyumlu olduğu gözlenmektedir. Job yöntemi ile elde edilen sonuçların da log-log eğim analizi ile elde edilen sonuçları doğruladığı gözlenmiştir [94]. Uygulanılan yöntemler neticesi elde edilen sonuçlar ekstraksiyon ve sıyırma denklemlerinin kimyasını farklı açılardan aydınlatmamamıza yardımcı olmuştur.

Organik bir molekül olan ekstraktant ile inorganik metal kompleksi arasında oluşan organometalik kompleksin moleküler yapısını aydınlatmak için ATR-FTIR ve NMR teknikleri kullanılmıştır.

Saf haldeki TOA ($N(C_8H_{17})_3$) molekülünün ATR-FTIR spektrumuna Şekil 5.45'te verilmiştir. Buna göre; 2800-2900 cm^{-1} 'de gözlenen CH_3-CH_2 , 1250 ve 1450 cm^{-1} 'de gözlenen CH_2 'ler için C-H düzlem içi eğilme ve 1150 cm^{-1} 'de gözlenen C-N

gerilme pikleri ile TOA molekülü karakterize edilebilir. Solvent ekstraksiyon işlemi sonunda organik fazda oluşan $[(R_3NH)_2 Co(SCN)_4]_{(org)}$ kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu ise Şekil 5.46'da verilmiştir. Spektruma göre saf maddede görülen pikler birebir gözlenmektedir. Buna ek olarak, kompleksleşme ile Co atomuna bağlanan SCN'ye ait 2029 cm^{-1} 'de $C\equiv N$ gerilme pikininin oluştuğu ve saf TOA spektrumunda 1150 cm^{-1} 'de gözlenen C-N gerilme pikininin yok olduğu tespit edilmiştir. ATR-FTIR spektrumlarına dayanarak, ekstraksiyon esnasında oluşması muhtemel organometalik komplekse ait fonksiyonel gruplar ve titreşim frekansları tespit edilmiş ve kompleks oluşumu ispatlanmıştır .

Trioktil amin (TOA)'nin 1H NMR spektrumunda 2.35-2.39 ppm aralığında gözlenen triplet pik azot atomuna komşu olan metilen protonlarına aittir. ^{13}C NMR spektrumunda bu metilen karbonu 54.46 ppm 'de rezonansa gelmiştir. 1.26-1.29 ppm arasındaki multipler pik azot atomunun β -konumunda olan metilen protonlarını temsil etmektedir. 1.38-1.42 ppm arasında 10 protona eşdeğer yapıdaki diğer metilen protonlarına ait multipler pik gözlenmektedir. 0.84-0.89 ppm arasında metil protonları komşusunda bulunan iki metilen protonu tarafından triplete yarılmış şekilde rezonans olurken, ^{13}C NMR spektrumunda bu metil karbonu 14.32 ppm 'de rezonans olmuştur.

Trioktil amin'in kobalt ile yaptığı kompleksin 1H NMR spektrumuna bakıldığında piklerin yayvanlaşması ve ^{13}C NMR spektrumundaki az da olsa kaymalar bize kompleksin varlığını göstermektedir.

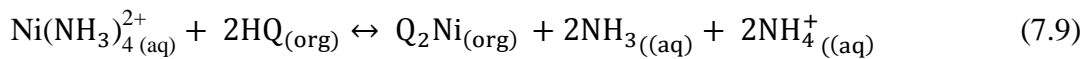
DeneySEL çalışmaların grafiksel yolla yorumlanmasına bir örnek de McCabe-Thiele diyagramlarının çizilmesidir. Bu diyagramlar optimum şartlarda eşit konsantrasyonlu Co(II), Ni(II) konsantrasyonlarında yapılan deney sonuçlarına göre çizilmiştir. Elde edilen grafikten V_o/V_a oranı 2.0 iken Co(II)'nin $>99\%$ verimle ekstrakte edilebilmesi için aynı hacimli üç ardışık ekstraksiyon gerçekleştirmek gerektiği sonucuna varılır [102].

7.1.2. Amonyaklı ortamdan 8-HQ ekstraktantı kullanılarak Ni(II) ekstraksiyonu

Bu ekstraksiyon sistemi için, besleme çözeltisindeki nikel iyonları aşırı miktarda 4,00 M NH₃ ile reaksiyona girerek denklem (7.8) ve (7.9)'de verilen nikel ve kobalt tetramin kompleksleri elde edilir.



Çözeltideki Ni²⁺ iyonlarının kobalt iyonlarına karşı seçiciliğini artırmak için, ortama H₂O₂ eklenerek Co(NH₃)_{4(aq)}²⁺ kompleksinin Co(NH₃)_{4(aq)}³⁺ 'ya yükseltgenmesi sağlanır. Ancak Ni(NH₃)_{4(aq)}²⁺ kompleksi yükseltgenmez. Böylece çözelti ortamında nikel ve kobalt Ni(II) ve Co(III) iyonları halinde bulunmuş olacaklardır ve çözelti ortamının nikelle karı afinitesi ve seçiciliği artacaktır [74, 75]. Böylece elde edilen tetraamin nikel kompleksi amonyaklı çözelti ortamından aşağıdaki reaksiyon uyarınca asidik ekstraktant olan 8-HQ ile ekstrakte edilecektir [76].



Yukarıdaki denkleme ait denge ifadesi denklem (7.11)' de verilmiştir;

$$K_{\text{eks}} = \frac{[\text{Q}_2\text{Ni}_{(\text{org})}] [\text{H}^+]^2}{[\text{HQ}_{(\text{org})}]^2 [\text{Ni}(\text{NH}_3)_{4(\text{aq})}^{2+}]} \quad (7.10)$$

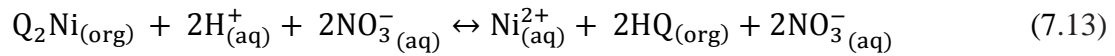
Organik fazdaki metal türlerinin toplam konsantrasyonunun sulu fazdaki toplam konsantrasyonuna oranı olan dağılım katsayısı D denklemde yerine koyulduğu takdirde; denklem (7.12) elde edilir;

$$D = K_{\text{eks}} [\text{HQ}_{(\text{org})}]^2 [\text{H}^+]^2 \quad (7.11)$$

Bu denklemin logaritması alınıp yeniden düzenlenirse, log-log eğim analiz yöntemine temel teşkil eden denklem (7.13) elde edilir;

$$\log D = \log K_{\text{eks.}} + 2 \log [\text{HQ}_{(\text{org})}] + 2 \log [\text{H}^+]_{(\text{aq})} \quad (7.12)$$

Denklem (7.13) de görüldüğü gibi logD ile log[HQ] ve logD ile log[H⁺] arasında çizilen grafiklerin eğimi bize reaksiyon stokiometrisi hakkında bilgi verecektir. Organik faza ekstrakte edilen nikel ile ait organometalik kompleks yapısının [Q₂Ni_(org)] asidik bir sulu çözelti (HNO₃ veya HClO₄) ile reaksiyona sokularak yani sıyrılarak saf halde organik fazdan sulu faza taşınmasına ait denklem aşağıda verilmiştir;

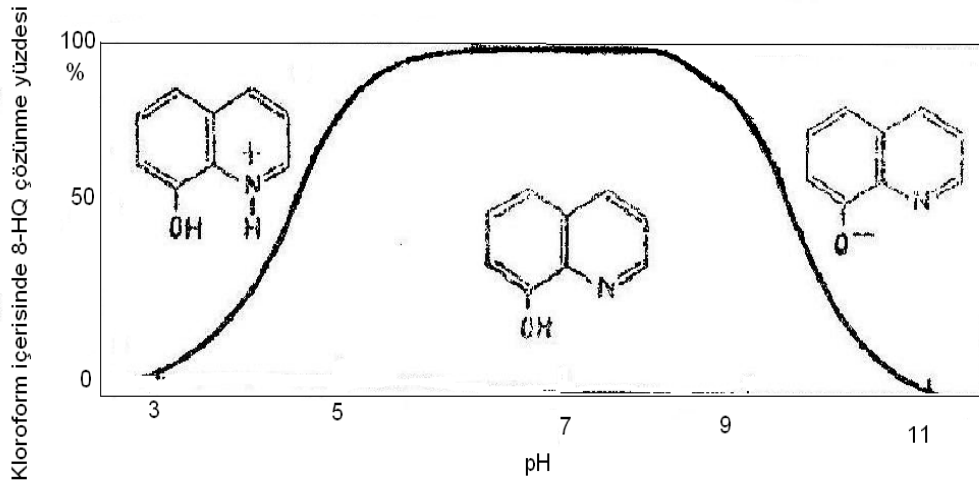


Yapılan çalışma kapsamında ekstraksiyon sistemi üzerine etkiyen temel faktörler incelenmiş ve elde edilen sonuçlar bilimsel açıdan irdelenmiştir.

Çözücü cinsinin ekstraksiyona etkisini belirlemek için; tiosiyanatlı çözelti ortamında kullanılan organik çözücüler kullanılarak belirlenmiş şartlarda deneysel incelemeler gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çözücülerin bazı özellikleri ve bu çözücülerin su ile çözünürlükleri Tablo 7.1'de ve çözücü ile iyon etkileşimleri Şekil 7.1'de verilmiştir. Gerçekleştirilen deneyler neticesinde diklormetanın bu sistem için, ekstraksiyon verimini en yüksek düzeye çıkaran çözücü olduğu görülmüştür. Toluene ve ksilen ile yapılan deneylerde belirlenen ekstraksiyon süresi içerisinde üçlü faz oluşumu gözlenmiştir. Çözücünün viskozitesi çözünen maddenin taşınımı ve oluşan organik fazın yoğunluğu üzerine etkiyen en önemli faktördür. Solvent ekstraksiyon çalışmalarında proses dengesini ve zenginleştirme faktörünü etkileme özelliğine sahip bir çok çözücü kullanılmıştır [95]. Çözücünün organik faz içerisindeki solvasyon etkisi taşınım prosesini kontrol eden en önemli faktördür. Bu etkinin çok

fazla olması ekstraktantın su-organik ara yüzeyinde barınmasını tamamen yok edecek kadar büyüktür. Bu durum ekstraksiyon dengesini olumsuz yönde etkiler. Ancak çözücünün ekstraktantı yeterli derecede solvatize edememesi, ekstraktantın yeterli derecede çözücü ile çözündürülememesi ve organik çözücü içerisindeki serbest ekstraktant miktarını düşürür. Bu durum ticarileşmiş ekstraksiyon proseslerinde istenmeyen bir durumdur [96]. Solvent ekstraksiyon sisteminin solvante olan gereksinimi ekstraktant konsantrasyonunu ara yüzeyde makul bir düzeyde sağlayacak ve burada oluşan organometalik kompleksi çözüp organik faza taşıyacak düzeydedir. Çözücü-ekstraktant arasındaki etkileşimler çözücü ve ekstraktantın fiziksel ve kimyasal birçok özelliği tarafından etkilendiğinden, elde edilen deneysel sonuçlara net yorumlar yazabilmek de o kadar güçtür[97, 98].

pH'nın ekstraksiyona etkisini belirlemek için; pH'nın tampon çözelti ile sabit tutulduğu çözelti ortamında, belirlenen şartlarda deneysel incelemeler yapılmıştır. Denklem (7.9)'da H^+ konsantrasyonunun $[Q_2Ni]_{(org)}$ kompleksi üzerine etkisi olduğu görülmektedir. pH=10,00'a kadar ekstraksiyon veriminin arttığı ve daha yüksek pH'larda verimin azaldığı gözleniyor. Bu gözleme Alguacil ve Cobo [99]'un yaptığı çalışmalarda da rastlanmıştır. pH=6,00-8,00 aralığında 8-HQ ve türevlerinin kloroform ve diklormetan gibi çözücüler içerisinde tamamen çözündüğü, pH=8,00-10,00 aralığında ise çözünürlüğün yavaşça azaldığı gözlenmiştir [100]. 8-HQ'nun kloroform içerisinde pH'a bağımlı çözünürlük grafiği Şekil 7.2 verilmiştir. Çözünürlük etkisi yüksek pH'larda ekstraksiyon veriminin düşmesinin nedeni olarak kabul edilebilir.



Şekil 7.3. 8-HQ'nun kloroform içerisinde pH'a bağımlı çözünürlük grafiği [100].

Karıştırma hızının ve ekstraksiyon süresinin ekstraksiyona etkisini belirlemek için; farklı dev/dak ve sürelerde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Yapılan incelemeler neticesinde karıştırma hızı 1500 dev/dk iken fazlar arasında iyi bir karışım oluşturularak homojen bir ekstraksiyon gerçekleştiği görülmüştür. Ekstraksiyon yüzdesinin daha düşük karıştırma hızlarında nisbeten azaldığı gözlenmiştir. Karıştırmayı gerçekleştiren manyetik karıştırıcı cihazın maksimum karıştırma hızı 1500 dev/dk olduğundan yüksek karıştırma hızlarında çalışılmamıştır. Bilindiği üzere karıştırma hızı ve ekstraksiyon süresi deneylerin yapıldığı hücrenin hacim ve geometrisine ayrıca karıştırmayı gerçekleştirecek cihaz ve aparatların güç ve geometrisine birinci dereceden bağımlıdır. Ancak sistemden tutarlı ve bilimsel veriler elde etmek için mutlaka incelenmesi gereken parametrelerdir [81,82]. Yüksek karıştırma hızlarında globül büyüklükleri küçülmekte, düşük hızlarda ise büyümektedir. Organik fazın sulu faz içerisinde dağılımı neticesinde minik kürecikler (globül) oluşur. Bu globüllerin büyüklüğü ara yüzey alanını ve dolayısıyla etkileşim yüzey alanını etkilediğinden dolayı ekstraksiyon verimi üzerinde etkilidir [87]. Bu parametreler sistemin işletimi için gerekli olan enerji maliyetini doğrudan etkilerler. Bu yüzden ekstraksiyon sisteminin endüstriyel uygulanabilirliğini belirlemekte en etkin parametrelerdir. Ekstraksiyon süresi incelemeleri neticesinde 5 dk optimum olarak belirlenmiştir. Bu sürenin altında ekstraksiyon verimin nispeten düşük olduğu gözlenmiştir. Üstündeki sürelerde ise ekstraksiyon verimi çok küçük miktarlarda artmaktadır. Ancak ekstraksiyon süresi uzadıkça sistemde üçüncü faz gözlenmiştir.

Bu durum sistemin dengesini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden optimum karıştırma hızı 1500 dev/dk ve ekstraksiyon süresi 5 dk olarak belirlenmiştir.

Sıcaklığın ekstraksiyona etkisini belirlemek için; çözelti sıcaklıkları sirkülatörlü su banyosu yardımıyla sabit tutularak deneysel çalışmalar yapılmıştır. Sıcaklık termodinamik verilerin elde edilmesindeki anahtar parametredir. Ayrıca sistemin enerji gereksinimini belirleyen ve endüstriyel uygulanabilirlik üzerine etkileyen bir diğer parametredir [83]. Yapılan incelemeler neticesinde 30⁰C sıcaklıkta en yüksek ekstraksiyon verimine ulaşılmıştır. Ekstraksiyon yüzdesinin düşük sıcaklıklarda nisbeten azaldığı gözlemi sistemin Arrhenius denklemi ($A=k.e^{-E_a/RT}$) gereği sıcaklığa bağımlılığından kaynaklanmaktadır [4, 84]. Yüksek sıcaklıklardaki düşük ekstraksiyon verimlerinin gözlenmesinin nedeni ise bu sıcaklıklarda çözücünün, buharlaşma hızının artması, su içerisindeki çözünürlüğünün değişmesi ve sıcaklığa bağımlı fiziksel özelliklerinin değişmesidir. Bu yüzden optimum çalışma sıcaklığı 30⁰C olarak belirlenmiştir.

Kompleks yapıcı NH₃ konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisini belirlemek için; belirlenen şartlarda farklı molar konsantrasyonlarda NH₃ içeren çözeltiler hazırlanmış ve deneysel incelemeler yapılmıştır. Nikel ekstraksiyonu için gerekli olan tetrahedral $Ni(NH_3)_4^{2+}_{(aq)}$ kompleks, 4,00 mol/L NH₃ konsantrasyonunda yüksek verimde oluştuğu görülmektedir. Denklem 7.7 ve Denklem 7.9'da görüldüğü gibi $Ni(NH_3)_4^{2+}_{(aq)}$ kompleks oluşumu arttıkça ekstraksiyon reaksiyonunun verimi dolayısıyla $[Q_2Ni]_{(org)}$ kompleks miktarı da artmaktadır. NH₃ konsantrasyonunun aşırı olması sulu fazda oluşacak Ni - NH₃ komplekslerinin türünü değiştireceğinden ve denklem 7.9'u Le Chatelier prensibine göre girenler yönünde kaydıracağından ötürü ekstraksiyon verimini olumsuz yönde etkileyecektir [98].

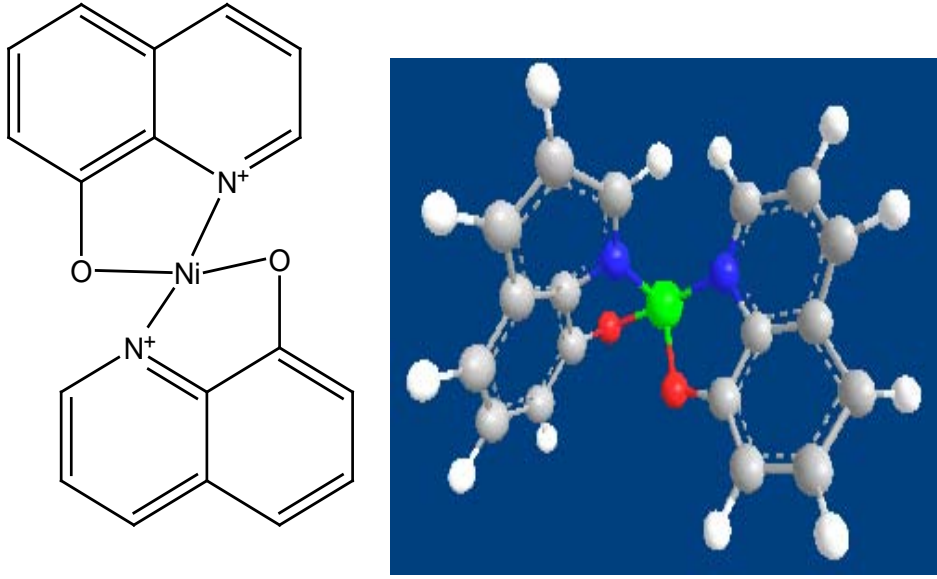
Yükseltgeyici olarak kullanılan H₂O₂ konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisini belirlemek için; belirlenen şartlarda farklı molar konsantrasyonlarda H₂O₂ içeren çözeltiler hazırlanmış ve deneysel incelemeler yapılmıştır. Nikelin kobalta göre seçici ekstraksiyonunu gerçekleştirmek için amonyaklı ortamda kobaltı yükseltgeyecek bir reaktife ihtiyaç vardır. Kullanılan H₂O₂

$\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$ kompleksini $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{3+}(\text{aq})$ kompleksine yükseltger. Böylece ortamdan sadece 2+ yüklü katyonik tür olan $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$ kompleksi ile asidik anyonik 8-HQ ekstraktantı ekstrakte edilebilir. Yükseltgenmeyi optimum düzeyde sağlayacak H_2O_2 konsantrasyonu yapılan deneysel çalışmalar neticesinde 1,60 mol/L olarak bulunmuştur.

Faz oranının ekstraksiyona etkisini belirlemek için; V_o/V_s oranı artırılarak deneysel incelemeler yapılmıştır. V_o/V_s oranı arttıkça ekstraksiyon yüzdesi artmaktadır. Başlangıç şartlarında faz oranı 3,00 olduğu zaman ekstraksiyon yüzdesi maksimuma ulaşmakta ve daha sonra fazla bir değişim olmamaktadır. Daha büyük V_o/V_s oranlı gerçekleştirilecek çalışmalar organik solvent tüketimini artırmaktadır. Bu durum hem endüstriyel işletim maliyetlerini artırmakta hem de çevre üzerinde olumsuz etkiler bırakabilmektedir. Daha küçük V_o/V_s oran ile gerçekleştirilecek çalışmalar ise endüstriyel ölçekli olmayıp daha çok organik fazla çalışılacak analizler öncesi ön deriştirme amaçlı olarak kullanılmaktadır. Faz oranındaki değişim fazların birbirileri içerisindeki dağılımını ve dolayısıyla karıştırma esnasında oluşacak globül büyüklüklerini de değiştirmektedir. Bu durum ekstraksiyon taşınım prosesini doğrudan etkiler [88].

Ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonunun Ni(II) ekstraksiyona etkisini belirlemek için; 8-HQ diklormetan içerisinde farklı % w/v konsantrasyonlarda çözündürülerek hazırlanan organik çözeltiler ile deneysel incelemeler yapılmıştır. Ni(II) ekstraksiyonunun optimum düzeyde gerçekleştiği ekstraktant (8-HQ) konsantrasyonu yapılan deneyler neticesinde % 2,50 w/v [(8-HQ)/(organik çözücü)] olarak belirlenmiştir. Organik fazda çözülmüş ekstraktant konsantrasyonu metal iyonunun ekstraksiyon sürecinin tamamında hayati rol oynar. Organik faza ekstrakte olan $[\text{Q}_2\text{Ni}]_{(\text{org})}$ kompleksinin (Şekil 7.4) oluşabilmesi için ekstraktant konsantrasyonunun yeterli düzeyde olması gerekir. Kritik konsantrasyonun altındaki konsantrasyonlarda çalışmanın ekstraksiyon verimini azalttığı, üzerindeki konsantrasyonlarda çalışılmasının ise ekstraksiyon verimine bir etkisi olmadığı veya düşürdüğü gözlenmiştir. Ayrıca incelenen sistemde ekstraktant konsantrasyonu % 2,50 w/v'nin üzerine çıktığında üçlü faz oluşmuştur. Solvent ekstraksiyon

sistemlerinde üçlü faz oluşumu organik faza yüksek miktarda metal ve/veya mineral asit yüklenmesi durumunda ortaya çıkar. Organik faz iki faza ayrıldığında hafif tabakanın çoğunu çözücü azını ise ekstraktant ve metal, ağır tabakanın ise çoğunluğunu ekstraktant, ekstraktant ve metal kompleksi, azınlığını ise çözücü oluşturur. Üçlü faz oluşumu olgusu, organometalik kompleksin apolar çözücü içerisinde yeterince çözünmemesinden kaynaklanmaktadır ve solvent ekstraksiyon tekniğinde arzu edilmeyen bir durumdur [101].



Şekil 7.4. $[Q_2Ni]_{(org)}$ organometalik kompleksinin moleküler yapısı.

Yukarıda irdelenen sonuçlar çerçevesinde optimum şartlar belirlenmiş ve Bölüm 6'da verilmiştir. Bu şartlarda Ni(II)/Co(II) konsantrasyonları değiştirilerek ekstraksiyon kabiliyeti incelenmiştir. 3000 mg/L'ye kadar değişen yüksek Ni(II)/Co(II) konsantrasyonlarına rağmen elde edilen yüksek ekstraksiyon verimleri, prosesin belirlenen şartlar çerçevesinde optimize edildiğini göstermektedir.

Temel parametreleri optimize edilen ekstraksiyon sistemi, ÇİNKUR fabrikası katı atıklarının H_2SO_4 'de çözündürülmesi ile elde edilen liç çözeltilisine uygulanmıştır. Yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Bölüm 5'te verilmiştir. Optimum şartların gerçek çözeltilere uygulanabilirliği test edilmiş ve sonuçların sentetik çözelti ile yapılan deney sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar çalışmanın bir nevi tutarlılık testi olarak kabul edilmiştir.

Sıyırma için; optimum şartlarda Ni(II) yükleme konsantrasyonu bilinen doyurulmuş organik faz kullanılmıştır. Belirtilen şartlarda gerçekleştirilen sıyırma işlemleri ile Ni(II) sıyırılmasının optimum düzeyde gerçekleştiği reaktif ve reaktif konsantrasyonu yapılan deneyler neticesinde 3,00 mol/L HNO₃ olarak belirlenmiştir. Sıyırma işlemi sonunda organik fazda metalden arındırılmış serbest ekstaktant molekülü, optimum koşullar altında tekrar bir ekstraksiyon prosesine tabi tutulmuştur. İlk ekstraksiyon işleminde Ni(II) iyonu >99 % oranında ekstrakte edilmiştir. Bunu takip eden üç ekstraksiyon-sıyırma dönüşümü sonrasında ekstraksiyon verimi 80,9% 'a düşmüştür. Ekstraksiyon veriminde gözlenen düşüşün sebebi HNO₃ ile sıyırmaya tabi tutulan organik fazdan bir miktar 8-HQ'nun sulu faza geçmesidir. Bu durumu önlemek için sıyırma işlemi sonrasında ayrılan sulu çözeltiye NaOH eklenmiş ve 8-HQ çöktürülmüştür. Çöken 8-HQ ortamdan diklormetan ilavesiyle geri kazanılmıştır. Üç ekstraksiyon sıyırma dönüşümünden sonra organik faza ekstrakte edilen metalin 78,7% 'si 3,00 mol/L HNO₃ çözeltisi ile sulu faza alınmıştır..

Sıyırma faz oranının ekstraksiyona etkisini belirlemek için; farklı V_o/V_s oranlarında HNO₃ ile sıyırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. V_o/V_s oranı arttıkça sıyırma yüzdesi artmaktadır. Faz oranı arttıkça sıyırma verim yüzdesi buna paralel olarak sürekli artmakta sulu faza alınan metal iyonu ise sürekli olarak deriştirilmektedir. Faz oranı 4,00'a çıkarıldığında, başlangıç konsantrasyonun yaklaşık olarak 2,20 kat deriştirildiği deneysel olarak gözlenmiştir. Uygun şartlarda sulu faz oranı daha da düşürülerek, yani V_o/V_s oranı artırılarak daha yüksek deriştirmelere ulaşılması mümkündür.

Çalışılan sistemin Ni(II) iyonu için seçiciliği Bölüm 5'te irdelenmiştir. Denklem 5.2'ye göre yapılan hesaplamalar neticesinde >10000 ayırma faktörlerine ulaşılmış ve sistemin Ni(II) iyonunu Co(II) iyonuna karşı yüksek seçicilikte ayırdığı tespit edilmiştir. Ni(II)/Co(II) ayırımının benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmalarından ötürü ayırımlarının zor olması, hesaplanan yüksek nominal değerdeki ayırma faktörlerin önemini de o denli artırmaktadır [70, 93].

Ekstraksiyon işlemi esnasında su ve organik faz arayüzeyinde gerçekleşen ekstraksiyon reaksiyonuna katılan tür sitokiyometrilerinin belirlenmesi için, deneysel

verilerin matematiksel olarak değerlendirildiği log-log eğim analiz yöntemi ve ölçümlerin UV-VIS spektrofotometresi ile alındığı job yöntemi kullanılmıştır. log-log analiz sonuçları Log-log eğim analiz yönteminden elde edilen sonuçların Denkem 7.9'da verilen ekstraksiyon denklemi sitokiyometrisi ile uyumlu olduğu gözlenmektedir. Job yöntemi ile elde edilen sonuçların da log-log analizi ile elde edilen sonuçları doğruladığı gözlenmiştir [94]. Uygulanılan yöntemler neticesi elde edilen sonuçlar ekstraksiyon sisteminin kimyasını farklı açılardan aydınlatmamıza yardımcı olmuştur.

Organik bir molekül olan ekstraktant ile inorganik metal kompleksi arasında oluşan organometalik kompleksin moleküler yapısını aydınlatmak için ATR-FTIR ve NMR teknikleri kullanılmıştır.

Saf haldeki 8-HQ (C_9H_7NO) molekülünün ATR-FTIR spektrumu Şekil 5.47'de verilmiştir. Spektruma göre 3200 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan pik O-H, 3063 cm^{-1} 'de gözlenen pik aromatik C-H, 1166 cm^{-1} 'de gözlenen pik C-O, 1579 cm^{-1} 'de gözlenen aromatik amin C=N ve 1496 cm^{-1} 'de gözlenen C-N gerilme pikleri ile 8-HQ molekülü karakterize edilebilir. Solvent ekstraksiyon işlemi neticesinde organik fazda oluşan $[NiQ_2]_{org}$ kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu ise Şekil 5.48'de verilmiştir. Spektruma göre saf maddede görülen pikler birebir gözlenmektedir. Ancak oluşan organometalik kompleks dolayısıyla 1166 cm^{-1} 'de gözlenen pik C-O, 1579 cm^{-1} 'de gözlenen aromatik amin C=N ve 1496 cm^{-1} 'de gözlenen C-N gerilme piklerinin şiddetleri, N ve O atomlarından Ni atomuna elektron aktarımı olmasından dolayı azalmıştır. ATR-FTIR spektrumlarına dayanarak, ekstraksiyon esnasında oluşması muhtemel organometalik komplekse ait fonksiyonel gruplar ve titreşim frekansları tespit edilmiş ve kompleks oluşumu ispatlanmıştır.

8-Hidroksi kinolin (8-HQ)'in 1H NMR spektrumunda 8.78 ppm 'de gözlenen bir protona eşdeğer pik azot atomunun α -komşusundaki protona aittir ve komşusundaki bir proton tarafından dublete yarılmıştır. ^{13}C NMR spektrumunda 148.18 ppm 'de rezonansa gelen pik bu protonun bağlı olduğu karbonu göstermektedir. Azotun para konumundaki proton 8.13 ppm 'de dublet olarak rezonans olurken, karbonu 136.40 ppm 'de gözlenmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda 110.38 ppm 'de gelen pik hidroksil

grubunun β -konumundaki karbona, ^1H NMR spektrumunda 7.18 ppm'de gözlenen dublet pik ise bu karbonun protonuna aittir. Hidroksil grubuna para konumundaki karbon 118.16 ppm'de rezonans olurken, protonu 7.32 ppm'de rezonans olmuştur ve komşusunda bir proton olduğu için dublete yarılmıştır.

8-Hidroksi kinolin-Ni kompleksi'nin ^1H NMR spektrumunda hem hidroksil grubunun β -konumundaki hem de azota komşu olan protonların yayvanlaşması bize kompleksin varlığını kanıtlamaktadır.

Deneysel çalışmaların grafiksel yolla yorumlanmasına bir örnek de McCabe-Thiele diyagramlarının çizilmesidir. Bu diyagramlar optimum şartlarda eşit konsantrasyonlu Ni(II), Co(II) konsantrasyonlarında yapılan deney sonuçlarına göre çizilmiştir. Elde edilen grafikten Vo/Va oranı 2.0 iken Co(II)'nin >99% verimle ekstrakte edilebilmesi için aynı hacimli üç ardışık ekstraksiyon gerçekleştirmek gerektiği sonucuna varılır [102].

7.2. Öneriler

Solvent ekstraksiyon tekniğinin önemi, artım, geri kazanma ve ayırma teknikleri arasında gün geçtikçe artmaktadır. Ekstraksiyon proses veriminin artırılması, ekstraksiyon denge süresinin kısaltılması, üçlü faz lüsumlarının giderilmesi bu tekniğin temel problemleri arasında yer almaktadır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ve geliştirilen solvent ekstraksiyon tekniği hem enstrümental analiz amaçlı hemde geri kazanım ve ayırma amaçlı olarak kullanılabilir. Yapılan çalışma kobalt ve nikel'in endüstriyel olarak eldesi, geri kazanımı ve ayrılmasında, hidrometalurjik açıdan cevherlerden eldesinde, çevre örneklerinde eser miktarlarının deriştirilmesinde ve atıkların saflaştırılmalarında kullanılabilir. Zengin metal cevherleri tükenmekte olduğundan hidrometalurjik yöntemlerle metallerin seyreltik çözeltileri elde edilmektedir. Bu seyreltik çözeltiler solvent ekstraksiyon tekniği kullanarak zenginleştirilebilecek bu şekilde üretimde ekonomi sağlanabilecektir. Örneklerde eser seviyede bulunan metal iyonlarının solvent ekstraksiyon yöntemi ile önderiştirilmesi yapıp, metal düzeyleri tespit

edilebilecektir. Ayrıca bu teknik sayesinde metal iyonları örnek matriksinden ayrılabilen ve istenen bir matrikse alınabilmektedir. Bu durum enstrümental analiz yöntemlerinde sıklıkla karşılaşılan girişimlerin önüne geçecektir.

8-HQ'nun ekstraktant olarak kullanıldığı amonyaklı çözelti ortamından Ni(II)'nin ekstraksiyonunun incelendiği sistemde gözlenen üçlü faz oluşumları ayrıca incelenmesi gerekli olan bir durumdur. Üçlü faz oluşumlarının oluşum koşulları ve bunların giderilmesi üzerine yapılacak bilimsel bir çalışma endüstriyel ölçekte yapılacak çalışmalarda karşılaşılabilecek güçlükleri çözmeye yardımcı olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] GRAYSON, M., (Ed.), Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology, Vol. 6, Wiley, New York, pp. 481, 1980.
- [2] ANIL K. DE., SHRIPAD M. KHOPKAR., ROBERT A. CHALMERS., Solvent extraction of metals, Van Nostrand Reinhold Company, London, 1970.
- [3] AGUILAR, M., CORTINA J. L., Solvent extraction and liquid membrabes fundamentals and applications in new materials, Taylor and Francis Group, USA, 2008.
- [4] RAYDBERG, J., COX, M., MUSIKAS, C., CHOPPIN G. R., Principles and practices of solvent extraction, Marcel Dekker Inc., 2004.
- [5] RITCEY, G.M., BAIRD, M.H.I., HANSON, C., Commercial process for nickel and cobalt, in LO, T.C., Handbook of Solvent Extraction, Wiley, New York, pp.673-687, 1983.
- [6] <http://pcs.isiknowledge.com>, internet sitesi erişim tarihi 07.06.2010
Link: <http://pcs.isiknowledge.com/analyze/ra.cgi>.
- [7] <http://apps.isiknowledge.com>, internet sitesi erişim tarihi 07.06.2010
Link: http://apps.isiknowledge.com/summary.do?qid=1&product=WOS&SID=P2neJJ2229DPBjipjGE&search_mode=GeneralSearch
- [8] SHEDD, K.B., RESTON, V.A., Cobalt recycling in the united states in 1998, Open File Report 02-299, USA, 1998
- [9] Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry fifth edition on cd-rom, 2007.
- [10] HABASHI, F., Handbook of Extractive Metallurgy, Vol. 2, WILEY-VCH, Germany, 1997.
- [11] KASPRZAK, K.S., SUNDERMAN, JR. F.W., SALNIKOW, K., nikel carcinogenesis. Mutation Research, 533, 67-97, 2003.
- [12] RITCEY, G.M., ASHBROOK, A.W., Solvent extraction, principles and applications to process metallurgy, Vol. II, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 279-361, 1979.

- [13] CHENG, C.Y., Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA, *Hydrometallurgy*, 56, 369–386, 2000.
- [14] NOGUEIRA, C.A., DELMAS, F., New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni–Cd batteries by solvent extraction. *Hydrometallurgy* 52, 267–287, 1999.
- [15] THAKUR, N.V., MISHRA, S.L., Separation of Co, Ni and Cu by solvent extraction using di-(2-ethylhexyl)phosphonic acid, PC 88A, *Hydrometallurgy* 48, 277–289, 1998.
- [16] GERHARD, N. I., PLANT, A.A., PETROVA, V.A., TAGIROV, R.K., Solvent extraction of molybdenum (VI), tungsten (VI) and rhenium (VII) by diisododecylamine from leach liquors, *Hydrometallurgy*, 60, 1–5, 2001.
- [17] SAJÍ, J., RAO, T.P., IYER, C.S.P., REDDY, M.L.P., Extraction of iron(III) from acidic chloride solutions by Cyanex 923, *Hydrometallurgy*, 49, 289–296, 1998.
- [18] SAYAR, N.A., FİLİZ, M., SAYAR, A.A., Extraction of Co(II) and Ni(II) from concentrated HCl solutions using Alamine 336, *Hydrometallurgy*, 96, 148–153, 2009.
- [19] SÜRÜCÜ, A., Sulu çözeltilerden destekli sıvı membranlarla kobalt ve nikelin ayrılması, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2008.
- [20] OKUDAN, M. D., Kobalt ve molibden kullanılmış hidrosülfürizasyon (HDS) katalizör atıklarına asidik ve alkali liç uygulaması, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, 2009
- [21] ÇUBUK DEMİRALAY, E., Nikel Bakılanmış Monolitik Kolonlar, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, 2007
- [22] KARTAL, G., GÜVEN, A., KAHVECİOĞLU, Ö., TİMUR, S., Metallerin Çevresel Etkileri –II, *Metalurji Dergisi*, 137, 2004.
- [23] www.radiochemistry.org, internet sitesi erişim tarihi: 09.06.2010
Link: http://www.radiochemistry.org/periodictable/elements/isotopes_data/27.html.
- [24] Wikipedia,. Free Enclopedia on the internet. Wikipedia Foundation Inc., internet sitesi erişim tarihi 09.06.2010.
Link: <http://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt>
- [25] Cobalt Development Institute, internet sitesi erişim Tarihi:09.06.2010
Link:http://www.thecdi.com/cdi/images/documents/facts/cobalt_facts_supply_demand_07_.pdf

- [26] Cobalt Development Institute, internet sitesi erişim tarihi:09.06.2010
Link: http://www.thecdi.com/cdi/images/documents/facts/COBALT_FACTS-Chemicals.pdf
- [27] DEMİR, M., DEMİRCİ, Ş., USANMAZ, A., Anorganik kimya ve uygulaması, Devlet Kitapları, 383-388, İstanbul, 1980.
- [28] BARCELOUX, D. G., BARCELOUX, D., Nickel, clinical toxicology,37(2), 239-258, 1999.
- [29] www.nickelinstitute.org, internet sitesi erişim tarihi 10.06.2010.
Link:http://www.nickelinstitute.org/index.cfm/ci_id/19020/la_id/1/document/1/re_id/0
- [30] www.cs.cmu.edu, internet sitesi erişim tarihi 10.06.2010.
Link: <http://www.cs.cmu.edu/~adg/adg-pscimages.html>
- [31] Wikipedia,. Free Enclopedia on the internet. Wikipedia Foundation Inc., internet sitesi erişim tarihi 10.06.2010.
Link: <http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel>
- [32] The Merck Index, 10th ed. Rahway, New Jersey, Merck Co., Inc., 932, 1983.
- [33] TERA, Toxicological Review of Soluble Nickel Salts. Prepared for: Metal Finishing Association of Southern California, Inc., US Environmental Protection Agency and Health Canada. Prepared by Toxicology Excellence, 1999.
- [34] ANONİM, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 49, Chromium, Nickel and Welding. IARC, Lyon, France, pp. 257-446, 1990.
- [35] NiPERA, 1997. Internal draft document to URS Corporation. Included in URS, 2001.
- [36] CANGUL, H., BRODAY, L., SALNİKOW, K., SUTHERLAND, J., PENG, W., ZHANG, Q., PLTARATSKY, V., YEE, H., ZORODDU, M.A., COSTA, M., Molecular mechanisms of nickel carcinogenesis. Toxicology Letters, 127, 69-75, 2002.
- [37] HABASHİ, F., çev ed, CANBAZOĞLU, M., Hidrometalurji, Madencilik, 1,1986.
- [38] INOUE, K., TSUNOMACHİ, H., Solvent extraction of copper and nickel with SME 529, Hydrometallurgy, 13, 73, 1984.
- [39] GOONAN, T. G., Nickel recycling in the united states in 2004, U.S. geological survey circular,1196, 2004.

- [40] DEVLET PLANLAMA ENSTİTÜSÜ, Sekizinci Bes Yıllık Kalkınma Planı, ÖİK Antimuan, Tungsten, Nikel, Vanadyum, Molibden, Kalay, Manganez Raporları, Ankara, 2001.
- [41] KARA, D., Bazı metal katyonlarının n,n'-bis(2hidroksi-5-bromo-benzil)1,2-diaminopropan ile çözücü ekstraksiyonu ve uygulamaları, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2001.
- [42] CASNATÌ, A., POCHİNÌ, A., UNGARO, R., UGOZZOLÌ, J. F., ARNAUD, F., FANNÌ S., SCHWİNG, M. J., EGBERİNK, R.J.M., JONG F., REİNHOUTD D.N., Synthesis complexation and membrane transport studies of 1,3-alternate calix[4]arene-crown-6 conformers: a new class of cesium selective ionophores, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 2767-2777, 1995.
- [42] MOYER, B. A., DELMAU, L. H., LUMETTA, G. J., BAES, C. F. JR., Ectraction of Mn(II) from nitric acid by crown eter synergised cation exchange: extended equilibrium and infrared analysis, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 11, 5, 889, 1993.
- [43] KUDO, Y., USAMÌ, J., KATSUTA, S., TAKEDA, Y., Solvent extraction of permanganates (Na, K) by 18-crown-6 ether from water into 1,2-dichloroethane elucidation of an extraction equilibrium based on component equilibria, *Talanta*, 59, 1213-1218, 2003.
- [44] IKEDA, K., ABE, S., Liquid-liquid extraction of cationic metal complexes with p-nonylphenol solvent: Application to crown and thiacrown ether complexes of lead (II) and copper (II), *Analytica Chimica Acta*, 363, 165-170, 1998.
- [45] SUROWİEC, M., CUSTELCEAN, R., SUROWİEC, K., BARTSCH R.A., Mono-ionizable calix[4]arene-benzocrown-6 ligands in 1,3-alternate conformations: synthesis, structure and silver(I) extraction, *Tetrahedron*, 65, 7777-7783, 2009.
- [46] LAİTİNEN, H. A., Chemical analysis, an advenced text and reference, Mc Graw Book Company Inc., New York, p.483,1960.
- [47] JEFFERY, G.H., BASSETT, J., MENDHAM, J., DENNEY, R.C., Vogel's textbook of quantitative chemical analysis, John Wiley & Sons, New York, p.162, 1991.
- [48] NATHSARMA, K.C., DEVÌ, N., Separation of Zn(II) and Mn(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272, *Hydrometallurgy*, 84, 49-154, 2006.
- [49] YİNG, H., MİKİYA, T., Solvent extraction equilibrium of dysprosium(III) from nitric acid solutions with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 20(4), 707-711, 2010.

- [50] RALPH G, SMITH JR., HERBERT L. W., A solvent extraction technique for determining nanogram per liter concentrations of cadmium, copper, nickel and zinc in sea water, *Analytica Chimica Acta*, 113, 39, 1980.
- [51] KOMJAROVA, I., BLUST, R., Comparison of liquid-liquid extraction, solid-phase extraction and co-precipitation preconcentration methods for the determination of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in seawater, *Analytica Chimica Acta*, 576, 221-228, 2006.
- [52] KARADJOVA, I., ARPADJAN, S., MANDJUKOV, P., DELIGEORGIEV, T., Solvent extraction of cadmium, cobalt, copper, iron, manganese, nickel and zinc into methyl ketone with 2-(2-benzoxazolyl)malonaldehyde and 2-(2-benzoxazolyl) cyano acetaldehyde. Extraction Atomic absorption spectrophotometric determination of trace amounts of the metals in molybdates, *Analyst*, 115, 1539, 1990.
- [53] DINIZA, M.C.T., FILHOB, O.F., ROHWEDDERA, J. J.R., An automated system for liquid-liquid extraction based on a new micro-batch extraction chamber with on-line detection preconcentration and determination of copper(II), *Analytica Chimica Acta*, 525, 281-287, 2004.
- [54] JAYACHANDRAN, J., DHADKE, P.M., Iron(III) with 2-ethyl hexyl phosphonic acid mono 2-ethyl hexyl ester, *Talanta*, 44, 1285, 1997.
- [55] MIR, J.M., JIMENEZ, M.S., CASTULO, J.R., A solvent extraction-atomic absorption method for cobalt determination in vitamins by flow injection analysis, *Quimica Analitica*, 15, 3, 255, 1996.
- [56] KHANDWE, R.M., KHOPKAR, S.M., Calix(6) arene carboxylate derivative for solvent extraction separation of iron (III), *Talanta*, 46, 521, 1998.
- [57] DREISINGER, D.B., COOPER, W. C, The solvent extraction separation of cobalt and nickel using 2-ethylhexylphosphinic acid mono -2- ethylhexyl ester, *Hydrometallurgy*, 12, 1, 1984.
- [58] KOMOSAWA, I., OTAKE, T., HATTORI, I., Separation of cobalt and nickel using solvent extraction with acidic organophosphorus compounds, *J. Of Chemical Engineering of Japan*, 16, 5, 384, 1983.
- [59] KATSUTA, S., SUZUKI, N., Selectivity improvement in the solvent extraction of iron(III) and copper (II) with 8-quinolinol by the addition of halophenols, *Analytical Letters*, 26, 5, 947, 993.

- [60] REDDY, B.R., PRIYA, D.N., RAO, S.V., RADHIKA, P., Solvent extraction and separation of Cd(II), Ni(II) and Co(II) from chloride leach liquors of spent Ni–Cd batteries using commercial organo-phosphorus extractants, *Hydrometallurgy*, 77, 253–261, 2005.
- [61] YANG, X., LI, X., HUANG, K., WEI, Q., HUANG, Z., CHEN, J., XIE, Q., Solvent extraction of gold(I) from alkaline cyanide solutions by the cetylpyridinium bromide/tributylphosphate system, *Minerals Engineering* 22, 1068–1072, 2009.
- [62] LEE, J.Y., KUMAR, J. R., KIM, J.S., KIM, D.J., YOON, H.S., Extraction and separation of Pt(IV)/Rh(III) from acidic chloride solutions using Aliquat 336, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15, 359–364, 2009.
- [63] MHASKE, A. A., DHADKE, P. M., Extraction separation studies of Rh, Pt and Pd using Cyanex 921 in toluene—a possible application to recovery from spent catalysts, *Hydrometallurgy*, 61, 143–150, 2001.
- [64] SINGH, H., MISHRA, S.L., VIJAYALAKSHMI, R., Uranium recovery from phosphoric acid by solvent extraction using a synergistic mixture of dinonyl phenyl phosphoric acid and tri-n-butyl phosphate, *Hydrometallurgy*, 73, 63–70, 2004.
- [65] EL-SWEIFY, F.H., ABDEL-FATTAH, A.A., ALI, S.M., Extraction thermodynamics of Th(IV) in various aqueous organic systems, *J. Chem. Thermodynamics*, 40, 798–805, 2008.
- [66] SCHLOSSER, S., KERTÉSZ, R., MARTÁK, J., Recovery and separation of organic acids by membrane-based solvent extraction and pertraction An overview with a case study on recovery of MPCA, *Separation and Purification Technology*, 4, 237–266, 2005.
- [67] XIA, X.R., MONTEIRO-RIVIERE, N. A., RIVIERE J. E., Trace analysis of fullerenes in biological samples by simplified liquid–liquid extraction and high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A* 1129, 216–222, 2006.
- [68] VAGIA, M.C., PETSASB, A.S., KOSTOPOULOUA, M.N., KARAMANOLIA, M.K., LEKKASB, T.D., Determination of organochlorine pesticides in marine sediments samples using ultrasonic solvent extraction followed by GC/ECD, *Desalination*, 210, 146–156, 2007.
- [69] ŞAMARA, C., KOUIMTZIS, TH. A., Preconcentration of trace metals in natural waters with 2,2'-dipyridyl-4-amino-3-hydrazino-5-merkapto-1,2,4-triazolehydrazone supported on silica gel, *Analytica Chimica Acta*, 174, 305, 1985.
- [70] FLETT, D.S., Cobalt–nickel separation in hydrometallurgy: a review, *Chem. Sustain. Dev.*, 12, 81–84, 2004.

- [71] KUMBASAR, R.A., Selective extraction and concentration of cobalt from acidic leach solution containing cobalt and nickel through emulsion liquid membrane using PC-88A as extractant, *Separation and Purification Technology*, 64, 273–279, 2009.
- [72] PRESTON, J.S., Solvent extraction of cobalt (II) and nickel (II) by a quaternary (II) ammonium thiocyanate, *Separation and Purification Technology*, 17, 1697-1718, 1982.
- [73] AMIROV, R.R., Influence of cations on the formation of cobalt(II) complexes with thiocyanate ions in solutions of nonionic micelles, *Russian J. Coord. Chem.*, 29, 559–563, 2003.
- [74] SOLE, K.C., COLE, M.P., Purification of nickel by solvent extraction. In: Marcus, Y., Sengupta, A.K. (Eds.), *Ion Exchange and Solvent Extraction Series Advances*, vol. 15. Dekker, New York. p. 154, 2002.
- [75] MACKENZIE, J.M.W, VIRNIG, M.J., Extraction of nickel from ammoniacal leach solutions: extractant and solution chemistry issues. In: *Proceedings of ALTA 1998 Nickel/Cobalt Pressure Leaching and Hydrometallurgy Forum*. ALTA Metallurgical Services Melbourne, Perth, Australia, 1998.
- [76] KUMBASAR, R.A., Selective separation of nickel from cobalt in ammoniacal solutions by emulsion type liquid membranes using 8-hydroxyquinoline (8-HQ) as mobile carrier, *Hydrometallurgy*, 95, 121–126, 2009.
- [77] GÜNDÜZ T., *İnstrümental Analiz*, 2, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1990.
- [78] RIDDICK, J. A.; BUNGER, W. B.; SASANO, T. K., *Organic Solvents*, Fourth Edition, John Wiley and Sons, New York, 1986.
- [79] MARCUS, Y., *The Properties of Solvents*, John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
- [80] KUMBASAR, R.A., Separation and concentration of cobalt from zinc plant acidic thiocyanate leach solutions containing cobalt and nickel by an emulsion liquid membrane using triisooctylamine as carrier, *Journal of Membrane Science*, 333, 118–124, 2009.
- [81] DOUNGDEETHAVEERATANA, D., SOHN H.Y., The kinetics of extraction in a novel solvent extraction process with bottom gas injection without moving parts, *Hydrometallurgy*, 49, 229–254, 1998.
- [82] HANDLOS, A. E., BARON, T., Mass and heat transfer from drops in liquid-liquid extraction. *A. I. Ch. E. Journal*, 3(1), 127-136, 1957.

- [83] NABESHIMA, M., Consistent structure and thermodynamic characteristics of transport potential model proposed for liquid}liquid solvent extraction, *Chemical Engineering Science*, 55, 2417-2428, 2000.
- [84] NABESHIMA, M., Significance and principal features of extended driving forces and a transport potential model for mass transport between two liquids. *Nuclear Science and Technology*, 36, 119-126, 1999.
- [85] AMIROV, R. R., Influence of cations on the formation of cobalt(II) complexes with thiocyanate ions in solutions of nonionic micelles. *Russ. J. Coord. Chem.*, 29, 559–563, 2003.
- [86] ZHU, T., Solvent extraction in China, *Hydrom.*, 27 (2), 231–245, 1991.
- [87] HIRATO, T., KISHIGAMI, I., AWAKURA, Y., MAJIMA, H., Concentration of uranyl sulfate solution by an emulsion-type liquid membrane process, *Hydrometallurgy*, 26, 19–33, 1991.
- [88] SENGUPTA, A.K., SUBRAMONIAN, S., CLIFFORD, D., More on mechanism and some important properties of chromate ion exchange, *J. Environ. Eng.*, 114, 137–153, 1998.
- [89] REDDY, B.R., KUMAR, J.R., REDDY, A.V., PRIYA, D.N., Solvent extraction of zirconium(IV) from acidic chloride solutions using 2-ethyl hexyl phosphonic acid mono-2-ethyl hexyl ester (PC-88A), *Hydrometallurgy*, 72, 303–307, 2004.
- [90] CERPA, A., ALGUACIL, F.J., Separation of cobalt and nickel from acidic sulfate solutions using mixtures of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DP-8R) and hydroxyoxime (ACORGA M5640), *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79, 455, 2004.
- [91] JUNG JUNG, M., VENKATESWARAN P., LEE Y.S., Solvent extraction of nickel(II) ions from aqueous solutions using triethylamine as extractant, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14, 110–115, 2008.
- [92] GREENE, W. A., Organic recovery with CoMatrix filtration. In *Proceedings international solvent extraction conference*, vol. 2, eds. K. C. Sole, P. M. Cole, J. S. Preston, and D. J. Robinson,. Johannesburg: South African Institute of Mining and Metallurgy, 1428–1433, 2002.
- [93] KUMBASAR, R.A., Selective separation of chromium (VI) from acidic solutions containing various metal ions through emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant , *Separation and Purification Technology*, 64, 56–62, 2008.
- [94] KARA, D., ALKAN, M., Preconcentration and separation of copper(II) with solvent extraction using *N,N*-bis-2-hydroxy-5-bromo-benzyl-1,2-diaminopropane, *Microchemical Journal*, 71, 29-39, 2002.

- [95] KULKARNI, P.S., TIWARI, K.K., MAHAJANI, V.V., Membrane stability and enrichment of nickel in the liquid emulsion membrane process. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 5, 553–560, 2000.
- [96] HUDSON, M.J., An introduction to some aspects of solvent extraction chemistry in hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 9, 149–168, 1982.
- [97] KUMBASAR, R.A., TUTKUN, O., Separation and concentration of gallium from acidic leach solutions containing various metal ions by emulsion type of liquid membrane using TOPO as mobile carrier. *Hydrometallurgy*, 75, 111–121, 2004.
- [98] KUMBASAR, R.A., KASAP, S., Selective separation of nickel from cobalt in ammoniacal solutions by emulsion type liquid membranes using 8-hydroxyquinoline (8-HQ) as mobile carrier, *Hydrometallurgy*, 95, 121–126, 2009.
- [99] ALGUACIL, F.J., COBO, A., Solvent extraction equilibrium of nickel with LIX 54. *Hydrometallurgy*, 48, 291–299, 1998.
- [100] MARCZENKO, Z., *Spectrophotometric Determination of Elements*. Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK, 1976.
- [101] JHAA, R.K., GUPTAA, K.K., KULKARNIA, P.G., GURBAA, P.B., JANARDANA, P., CHANGARANIA, R.D., DEYA, P.K., PATHAKB, P.N., MANCHANDAB, V.K., Third phase formation studies in the extraction of Th(IV) and U(VI) by N,N-dialkyl aliphatic amides, *Des alination* 232, 225–233, 2008.
- [102] KUMAR, V., KUMAR, M., KUMAR JHA, M., JEONG, J., LEE, J., Solvent extraction of cadmium from sulfate solution with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid diluted in kerosene, *Hydrometallurgy* 96, 230–234, 2009.
- [103] DESSOUKY, S. I. E., EL-NADI, Y.A., AHMED, I.M., SAAD, E.A., DAOUD, J.A., Solvent extraction separation of Zn(II), Fe(II), Fe(III) and Cd(II) using tributylphosphate and CYANEX 921 in kerosene from chloride medium, *Chemical Engineering and Processing* 47, 177–183, 2008.
- [104] KUMBASAR R.A., Extraction and concentration study of cadmium from zinc plant leach solutions by emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant, *Hydrometallurgy* 95, 290–296, 2009.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Manisa Kula'da doğdu. İlkokulu Kula'da, ortaokulu ve liseyi Bursa'da tamamladı. 2004 yılında Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden mezun oldu ve aynı sene Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya bölümünde yüksek lisansa kabul edildi. 2005 yılında aynı enstitüde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Halen araştırma görevlisi olarak çalışmakta, evli, bir erkek çocuk babası ve Sakarya'da ikamet etmektedir.