

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

**NİKEL KADMIYUM SULU ÇÖZELTİLERİNDEN
KADMIYUMUN SİNERJİSTİK EKSTRAKSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Ebru SÖNMEZ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Recep Ali KUMBASAR

Haziran 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NİKEL KADMIYUM SULU ÇÖZELTİLERİNDEN
KADMIYUMUN SİNERJİSTİK EKSTRAKSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ


Kimyager Ebru SÖNMEZ


Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA

Bu tez 28/06/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Doç.Dr. Recep Ali KUMBASAR
Jüri Başkanı


Yrd.Doç.Dr. Mehmet NEBİOĞLU
Üye


Yrd.Doç.Dr. Davut AVCI
Üye

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın danışmanlığını yapan ve tezin hazırlanmasında yakın ilgi ve yardımını esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Recep Ali KUMBASAR'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmamın her aşamasında desteğini gördüğüm, engin bilgi ve görüşlerinden her zaman yararlandığım Arş. Gör. Dr. Volkan EYÜPOĞLU' a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Ayrıca, başta bölüm başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN olmak üzere, teşvik ve tavsiyelerini esirgemeyen tüm Kimya Bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Son olarak, yüksek lisans çalışmalarım süresince onu ihmal etmeme rağmen, her şeyin daha güzel olmasının sebebi sevgili eşim Fatih SÖNMEZ'e gösterdiği sabır ve anlayıştan dolayı teşekkür ediyorum ve her zaman yanımda olan aileme sonsuz saygı ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Kadmiyum Elementi.....	4
2.1.1. Doğada bulunuşu.....	5
2.1.2. Kadmiyumun elde ediliş i.....	5
2.1.3. Kadmiyumun bileşikleri.....	5
2.1.4. Kadmiyumun özellikleri.....	7
2.1.5. Kullanım alanları.....	7
2.1.6. Bitkilerde ve çevrede kadmiyum.....	8
2.1.7. İnsan dokusuna alınması.....	9
2.1.8. Toksik etkileri ve tedavisi.....	10
2.1.9. Kadmiyum adsorpsiyonuyla ilgili yapılan çalışmalar.....	12
2.2. Nikel.....	13
2.2.1. Nikel elementinin özellikleri.....	14
2.2.2. Nikel elementinin fiziksel özellikleri.....	15
2.2.3. Nikel atomunun temel özellikleri.....	15
2.2.4. Kullanım alanları.....	16
2.2.5. Dünya nikel rezervleri üretim ve tüketim miktarları.....	17
2.2.6. Türkiye nikel cevheri rezervi.....	18
2.2.7. Türkiye’de nikel üretim ve tüketimi.....	18
2.2.8. Üretim teknolojisi.....	19

2.2.9. Kullanım alanları	20
2.2.10. Kimyasal reaksiyonları	22
2.2.11. Bazı nikel alaşımları	23
2.3. Solvent Ekstraksiyon Teknikleri	24
2.3.1. Faz kuralı	25
2.3.2. Dağılma kuralı	26
2.3.3. Dağılma oranı	28
2.3.4. Yüzde ekstraksiyon	29
2.3.5. Asidik ekstraktantlar ve sıyırma çözeltileri	29
2.3.6. Bazik ekstraktantlar ve sıyırma çözeltileri	29
2.3.7. Nötr ekstraktantlar ve sıyırma çözeltileri	30
2.4. Metal İyonlarının Kompleksleşmesi	32
2.4.1. Kararlılık sabitleri	32
2.5. Metal Komplekslerinin Ekstraksiyonu	33
2.6. Ekstrakte Edilebilir Metal Komplekslerinin Sınıflandırılması	34
2.6.1. MX _n tipi kompleksler	35
2.6.2. MA _z tipi kompleksler	35
2.6.3. ML _z B _b tipi kompleksler	37
2.6.4. İyon çifti kompleksleri	38
2.6.5. Diğer ekstrakte edilebilir kompleksler	40
2.7. Çözücü Ekstraksiyonunun Analitiksel ve Diğer Uygulamaları	40
2.7.1. Ayırma	40
2.7.2. Önderiştirme	41
2.7.3. Farklı bir ortama transfer	43
2.7.4. Analitik tayin aracı olarak ekstraksiyon	44
2.7.5. İnorganik maddelerin ayrılması	44
2.7.6. Spektrofotometrik tayinlerde çözücü ekstraksiyonu	45
2.7.7. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi	45
BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT	47
3.1. Kimyasal Maddeler	47
3.2. Solvent Ekstraksiyon Düzenegi	47
3.3. Kullanılacak Fazların Hazırlanması	48
3.3.1. Sulu fazların hazırlanması	48
3.3.1.1. Besleme çözeltilisinin hazırlanması	48
3.3.1.2. Sıyırma çözeltilisinin hazırlanması	49
3.3.2. Organik fazın hazırlanması	49

BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR.....	50
4.1. Kadmiyumun Sinerjistik Ekstraksiyonu.....	51
4.1.1. Çözücü cinsinin etkisi	52
4.1.2. Kompleks yapıcı reaktif (KI) konsantrasyonunun etkisi.....	53
4.1.3. H ₂ SO ₄ konsantrasyonunun etkisi	54
4.1.4. Karıştırma hızının etkisi	55
4.1.5. Faz oranının etkisi	56
4.1.6. Ekstraktant konsantrasyonunun etkisi	57
4.1.7. Ekstraksiyon süresinin etkisi.....	59
4.1.8. Asit türünün etkisi	60
4.2. Optimum şartlar.....	61
4.2.1. Cd/Co/Ni konsantrasyonunun optimum şartlardaki etkisi	61
4.2.2. Sıyırma çözeltisi türünün etkisi.....	63
4.2.3. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun etkisi	64
4.2.4. Sıyırmaya faz oranının etkisi.....	65
4.3. Kadmiyum Ekstraksiyon Stokiyometrisi.....	66
4.4. Seçicilik.....	69
BÖLÜM 5. SONUÇLAR.....	71
BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	73
6.1. Tartışmalar.....	73
6.2. Öneriler.....	76
KAYNAKLAR.....	78
ÖZGEÇMİŞ.....	81

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

V_s	: Sıyırma fazı hacmi
%	: Yüzde
μm	: mikrometre, mikron, 10^{-6}m
A	: Membran kesit alanı
cm	: santimetre
cm^2	: santimetre kare
cm^3	: santimetre küp
dev/dak	: devir /dakika
Eks	: Ekstraksiyon
g	: gram
k	: kilo
kg	: kilogram
L	: Litre
Log	: Logaritma
m	: metre
m^2	: metre kare
m^3	: metre küp
mg	: miligram
mL	: mililitre
mm	: milimetre
X_i	: Seçicilik
ϕ	: gözeneklilik
τ	: dolambaçlık faktörü

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
C	: Herhangi bir andaki konsantrasyon, mg/L
C/C ₀	: Metal iyonlarının herhangi bir andaki konsantrasyonu / Başlangıç konsantrasyonu (boyutsuz konsantrasyon)
C _F	: Besleme fazı konsantrasyonu
TIOA	: Triizooktilamin
TBP	: Tribütilfosfat
CMC	: Kiritik misel konsantrasyonu (critical micelle concentration)
k _m	: Kütle transfer katsayısı
C _s	: Sıyırma fazı konsantrasyonu
J ₀	: Başlangıç kütle akısı (kg/m ² s)
Kerosen	: Petrol fraksiyonu
O/W	: Organik/Su (organik fazın sulu faz içerisinde dağılması)
O/W/O	: Organik/Su/Organik
org	: Organik
P	: Permeasyon katsayısı (m/s)
pH	: Çözeltildeki hidronyum iyonu molar konsantrasyonunun eksi logaritması (-log [H ⁺])
ppm	: Parts per million, mg/L veya µg/mL
rpm	: Dakikada devir sayısı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 Kadmiyum tetra amin ve kadmiyum siyanür kompleks iyonu	6
Şekil 2.2. Nikel elementi	14
Şekil 3.1. Solvent ekstraksiyon düzeneği	48
Şekil 4.1. Çözücü cinsinin Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	52
Şekil 4.2. KI konsantrasyonunun Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	53
Şekil 4.3. H ₂ SO ₄ konsantrasyonunun Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi.....	54
Şekil 4.4. Karıştırma hızının Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	55
Şekil 4.5. Faz oranının Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	56
Şekil 4.6. TIOA+TBP oranının Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi.....	57
Şekil 4.7. TIOA-TBP ve karışımlarının Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi.....	58
Şekil 4.8. Ekstraksiyon süresinin Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	59
Şekil 4.9. Asit türünün Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	60
Şekil 4.10. Optimum şartlarda Cd/Co/Ni eşit konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi	62
Şekil 4.11. Sıyırma çözeltisi türünün etkisi	63
Şekil 4.12. NaOH konsantrasyonunun sıyırmaya etkisi.....	64
Şekil 4.13. Faz oranının sıyırmaya etkisi	65
Şekil 4.14. logD-log[TIOA] grafiği	68
Şekil 4.15. logD-log[TBP] grafiği	68
Şekil 4.16. logD-log[H ⁺] grafiği	69

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Kadmiyumun fiziksel özellikleri	4
Tablo 2.2. Kadmiyumun önemli bileşiklerinin isimlendirilmesi	6
Tablo 2.3. Nikel elementinin temel özellikleri.....	15
Tablo 2.4. Nikel elementinin fiziksel özellikleri.....	15
Tablo 2.5. Nikel atomunun temel özellikleri	16
Tablo 2.6. Nikelin kullanım alanları	16
Tablo 2.7. Türkiye nikel rezervleri	18
Tablo 2.8. Nikel ile oluşan alaşımlar	21
Tablo 4.1. Çözücü cinsinin Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	52
Tablo 4.2. KI konsantrasyonunun Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	53
Tablo 4.3. H ₂ SO ₄ konsantrasyonunun Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	54
Tablo 4.4. Karıştırma hızının Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	55
Tablo 4.5. Faz oranının Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	56
Tablo 4.6. TIOA+TBP oranının Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi.....	57
Tablo 4.7. TIOA-TBP ve karışımlarının Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi.....	58
Tablo 4.8. Ekstraksiyon süresinin Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	59
Tablo 4.9. Asit türünün Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	60
Tablo 4.10. Optimum şartlarda Cd/Co/Ni eşit konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi	62
Tablo 4.11. Sıyırma çözeltisi türünün etkisi	63
Tablo 4.12. NaOH konsantrasyonunun sıyırmaya etkisi	64
Tablo 4.13. Faz oranının sıyırmaya etkisi	65
Tablo 4.14. logD-log[TIOA] değerleri.....	67
Tablo 4.15. logD-log[TBP] değerleri	67
Tablo 4.16. logD-log[H ⁺] değerleri.....	68
Tablo 4.17. Optimum şartlarda Cd, Co ve Ni dağılım faktörü ve seçiciliği.....	70
Tablo 6.1. Cd(II) ekstraksiyonu için sinerjizm faktörleri	75

ÖZET

Anahtar Kelimeler : Kadmiyum Kobalt ve Nikel Ayrılması, Triizooktilamin, Tribütilfosfat, Solvent Ekstraksiyonu.

Kadmiyum, kadmiyum bileşikleri ve kadmiyum alaşımları endüstriyel ve teknolojik açıdan önemlidir. Kadmiyum, kobalt ve nikelin genellikle birlikte bulunması, bu metallerin benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması ve uygulamalarında yüksek saflık derecesi gerektirmeleri, kadmiyum, kobalt ve nikelin ayrılmasıyla ilgili birçok araştırmanın yapılmasına yol açmıştır. Nikele ve 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. Bundan dolayı, problemin çözümüne katkıda bulunacak yeni proseslerin geliştirilmesi her geçen gün artan bir önem kazanmaktadır.

Sulu çözeltilerden kadmiyum ile kobalt ve nikelin ayrılması, geriye kazanılması solvent ekstraksiyonla çok fazla incelenmiş olup, bunların bir kısmı ya endüstriyel olarak işletimde veya işletilmek üzeredir. Genel olarak solvent ekstraksiyonu sulu bir çözeltide bulunan farklı metal iyonlarından arzu edilen metali tercihli olarak ayırmaya yarayan metottur.

Bu çalışmada solvent ekstraksiyonu ile asidik çözeltilerden kadmiyum seçici olarak ayrılması incelendi. Sinerjistik ekstraktant olarak triizooktilamin (TIOA) ve tribütilfosfat (TBP) kullanıldı. Ekstraksiyon için çeşitli parametreler (çözücü cinsi, ekstraktant, asit ve potasyum iyodür konsantrasyonu, karıştırma hızı, muamele oranı (V_o/V_a), ekstraksiyon süresi) denenerek optimum şartlar belirlendi. Optimum şartlarda değişik Cd/Co/Ni konsantrasyonlarında kadmiyumun ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Ekstrakte edilen kadmiyum sodyum hidroksit çözeltisi ile sıyrılarak sulu faza geri kazanıldı.

SYNERGISTIC EXTRACTION OF CADMIUM AND NICKEL BY SOLVENT EXTRACTION

SUMMARY

Keywords: Cadmium Cobalt and Nickel Separations, Triisooctylamine, Tributyl phosphate, Solvent Extraction

Cadmium and its compounds have found wide range of applications in a number of industrial and technological fields. However, one of the main drawbacks that these compounds have is the separation of cadmium from nickel. These two elements are usually found together, and they have very similar physical and chemical properties, making them very hard to be purified. Moreover, The supply-demand gap for nickel and other valuable ores have been increasing with limited supply and increasing demand. With this in mind, 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. Furthermore, the separation of nickel and cadmium from aqueous solutions by solvent extraction, a method that depends on the selective dissolving of metal ions in aqueous solution, has been overstudied, and found many applications in various industries.

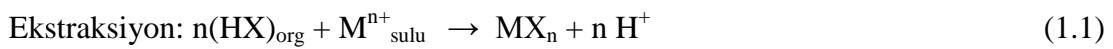
In this study, we investigated the selective cadmium extraction from aqueous acidic solutions by solvent extraction. Triisooctylamine (TIOA) and tributylphosphate (TBP) were used as synergistic extractants. After several trials, the optimum extraction conditions (the solvent type, the concentration of the extractant, acid and potassium iodine, the stirring speed, the rate of the reactants (V_0/V_a), and the extraction time) were found. Under the optimum conditions, the cadmium extraction from the Cd/Co/Ni solutions in various concentrations was performed. The extracted cadmium was transferred back to the aqueous phase by washing with sodium hydroxide solution.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dünyada zengin cevher rezervlerinin azalmasıyla fakir cevherlerin işlenmesinin doğması ve buna paralel olarak pirometalurjik işlem kademelerinde masrafların artması nedeniyle hidrometalurjik metotlar denenmekte ve uygulama alanı artmaktadır. Hidrometalurji alanında en başarılı atılım olan ve liç çözeltilerine uygulanan metot ise solvent ekstraksiyonudur [1].

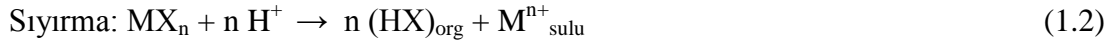
Solvent ekstraksiyonu, bir kimyasal maddeyi yanındaki istenmeyen safsızlıklardan ayırarak saflaştırmak amacıyla yapılan temel bir işlemdir. Maddelerin denge halindeki sıvılardaki çözünürlükleri farklı olduğu yüz yıl önce Nernst tarafından ortaya konulmuştur. Genel olarak solvent ekstraksiyonu sulu bir çözeltide bulunan farklı metal iyonlarından arzu edilen metali tercihli olarak ayırmaya yarayan metottur. Bu metodun esası, organik bir çözücü içerisinde çözülmüş, 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 alınması temeline dayanır.

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



Metal iyonlarıyla yüklü organik fazın, çözelti şartlarını ayarlayarak ikinci sulu bir

çözelti ile muamelesi sonucu organik fazdaki metal iyonunun tekrar sulu faza alınması mümkündür. Bu aşama karıştırma ve dinlendirme olmak üzere iki kademeli bir işlemdir ve sıyırma olarak adlandırılır [1].



Kadmiyum içeren atık sular başlıca şu endüstrilerden gelir; maden endüstrisi ve metalurjik alaşımlar, kimyasal madde endüstrileri, elektro kaplama prosesleri.

Toplam kadmiyum kullanımının %90 'ını elektro kaplama, pil, akümülatör, batarya üretimi, boyar maddeler, plastik stabilizörleri ve maden endüstrisi oluşturur. Geri kalan %10 'unu ise televizyon tüplerinin üretimi, nükleer reaktörlerin kalkan ve çubuklarının yapımı ve plastik sertleştirici üretiminde kullanılır. Kadmiyumun en önemli kullanım alanı Ni-Cd, Ag-Cd, ve Hg-Cd pilleridir [2].

Kadmiyum esas itibariyle, nikel, bakır, çinko ve kurşunun cevherlerinden ekstraksiyonunda bir yan ürün olarak elde edilir. Kadmiyum, kobalt ve nikelin genellikle birlikte bulunması, bu metallerin benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması ve uygulamalarında yüksek saflık derecesi gerektirmeleri, kadmiyum, kobalt ve nikelin ayrılmasıyla ilgili birçok araştırmanın yapılmasına yol açmıştır. Kadmiyum, kobalt ve nikelin, iyodürlü ve klorürlü ortamlardan ayrılması özellikle araştırmacılar için ayrı bir ilgiye sahip olmuştur. Genelde kadmiyum ve nikeli bilinen fizikokimyasal yollarla; çöktürme ve oksidasyon gibi metotlarla ayırmak hem ekonomik değil, hem de oldukça zordur [3]. Nikel iyonlarını kadmiyum iyonlarına karşı seçici olarak ekstrakte eden bazı reaktifler geliştirilmiş olmasına rağmen, nikel iyonlarını sulu fazda bırakarak kadmiyum ekstrakte etmek daha genel bir yoldur. Sulu çözeltilerden kadmiyum, kobalt ve nikelin ayrılması ve geriye kazanılması solvent ekstraksiyonla çok fazla incelenmiş olup, bunların bir kısmı ya endüstriyel olarak işletimde veya işletilmek üzeredir. Cd(II)/Co(II)/Ni(II) ekstraksiyonunda, ekstraktant olarak primer ve sekonder aminlere göre tersiyer aminlerin daha etkili olduğu bilinmektedir [4]. Ekstraksiyon işleminde, ekstraktant olarak tersiyer amin türevi olan trioktil amin (TIOA) kullanılabilir [5].

Bu çalışmada farklı konsantrasyonlara sahip kadmiyum, kobalt ve nikel besleme çözeltilerinden ekstraktant olarak triizooktilamin (TIOA) ve Tribütilfosfat (TBP) kullanılarak çözücü ekstraksiyonu ile kadmiyum ayrılması incelenmiştir. Proses üzerine etki eden; çözücü cinsi, besleme çözeltisi asit konsantrasyonu, ekstraktant konsantrasyonu, karıştırma hızı, muamele oranı (V_o/V_a), potasyum iyodür konsantrasyonu, ekstraksiyon süresi gibi bazı parametreler değiştirilerek optimum ekstraksiyon şartları belirlenmiştir. Optimum ekstraksiyon şartlarında ekstrakte edilen Cd(II) iyonunun sıyırılması ve sıyırma prosesi için farklı çözeltiler ve muamele oranı (V_o/V_a) değiştirilerek optimum sıyırma şartları belirlenmiştir. Sonuç olarak kadmiyum solvent ekstraksiyon prosesi ile organik faza ekstrakte edilerek kobalt ve nikelden ayrılmış ve ayrılan kadmiyum farklı bir sulu çözeltiliye deriştirilerek saf halde alınmıştır.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kadmiyum Elementi

Bu element 1917 yılında çinko karbonat içerisindeki empüritelere tespit edilmiştir. Kadmiyum çinko cevherleri içerisinde 12 değişik yapıda bulunmaktadır. Grenokit (Cdc) kadmiyumun tek tabii bileşimidir. Tabiatte tek başına ekonomik olarak işletilebilir bir tenörde bulunmadığından çinko üretiminde yan ürün olarak elde edilmektedir. Gümüş beyazı rengindeki Cd metalinin pek çok özelliği çinkoya benzemektedir [6].

Tablo 2.1. Kadmiyumun fiziksel özellikleri

RENK	Gümüş beyazı
ATOM NO	48
ATOM AĞIRLIĞI	112,40
ÖZGÜL ERİME AĞIRLIĞI	8,65 (20°C)
ERİME NOKTASI	321°C
KAYNAMA NOKTASI	765°C

Bu özelliklere sahip kadmiyum metali dünyada başta Ni, Cd pilleri olmak üzere sert kaplama, plastik sanayiinde stabilizatör ve pigment olarak geniş kullanım alanı bulmuştur [3].

2.1.1. Doğada bulunuşu

Kadmiyum yer kabuğunun yaklaşık 1.5×10^{-5} 'ini oluşturur. Kadmiyum elementi yüz yıldan fazla bir zamandan beri bilinmektedir.

Kadmiyum doğada yalnız başına bulunmaz. Çinko minerallerinin yanında bulunur. Çinko metali filizlerinde yaklaşık % 0.5-1 dolaylarında kadmiyum karbonat (CdCO_3) ve kadmiyum sülfür (CdS) şeklinde bulunabilmektedir [2].

2.1.2. Kadmiyumun elde edilişu

Kadmiyum metali çinko endüstrisinde bir yan ürün olarak meydana gelir. Çinkonun elde edilişu, yani destilasyonu ve indirgenmesi sırasında kadmiyumda çinkoyle birlikte ayrılır. Kadmiyum oksit (CdO) çinko oksitten (ZnO) daha kolay kömür ile indirgenebilen bir oksittir ve metalik kadmiyum çinkodan daha uçucudur (Cd : k.n.:767 °C , Zn : k.n.:906 °C). Bu nedenle destilasyon sırasında ilk ele geçen Zn yanında Cd daha çok bulunur. Destilasyonu yinelemekle saf kadmiyum ele geçer [2].

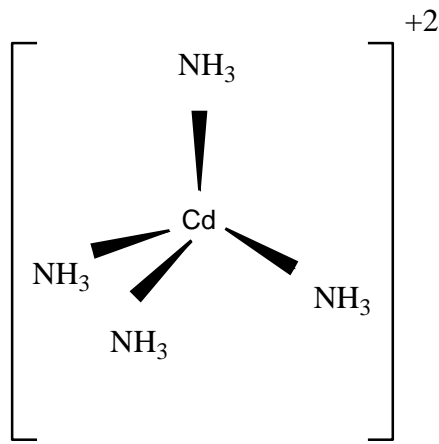
2.1.3. Kadmiyumun bileşikleri

Kadmiyumun en önemli bileşikleri oksijenli, halojenli ve kükürtlü bileşiklerdir. Kadmiyum bileşiklerinde +2 ve +1 değerlikli olur. Kadmiyum +1 değerlikli bileşikleri (Cd_2O , CdCl_2 , $\text{Cd}_2(\text{OH})_2$ gibi) çok kararsızdır. Bu nedenle en önemli değerliğı +2'dir [2].

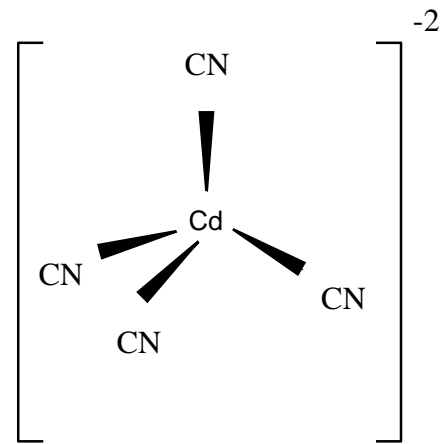
Tablo 2.2. Kadmiyumun önemli bileşiklerinin isimlendirilmesi

Bileşik Yapısı	Bileşik İsmi	Kabul Edilen İsmi
Oksijenli	CdO	Kadmiyum oksit
	Cd(OH) ₂	Kadmiyum hidroksit
Halojenli	CdF ₂	Kadmiyum florür
	CdCl ₂	Kadmiyum klorür
	CdBr ₂	Kadmiyum bromür
	CdI ₂	Kadmiyum iyodür
Kükürtlü	CdS	Kadmiyum sülfür

Kadmiyum hidroksit, sulu amonyak ve alkali siyanür çözeltilerinde çözünerek kompleks $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ ve $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ iyonlarını meydana getirir. Bu komplekslerin yapıları tetrahedral' dir [2].



Kadmiyum tetramin kompleks iyonu



Kadmiyum siyanür kompleks iyonu

Şekil 2.1. Kadmiyum tetra amin ve kadmiyum siyanür kompleks iyonu

2.1.4. Kadmiyumun özellikleri

Kadmiyum, gümüş gibi parlak renkli bir metaldir. Çinkodan biraz daha yumuşaktır. Özgül ağırlığı 8.65 g cm^{-3} , e.n. $320.9 \text{ }^\circ\text{C}$, k.n. $767.3 \text{ }^\circ\text{C}$ olup buharları tek atomludur. Havada oda sıcaklığında dayanıklı, fakat sıcakta dayanıksızdır ve kadmiyum oksit (CdO) vermek üzere yükseltgenir.

Yükseltgen olmayan asitlerde güç, seyreltik nitrat asidinde kolay çözülür.

Cd^{+2}/Cd sistemi ($\text{Cd}^{+2} + 2 \text{e}^- \longleftrightarrow \text{Cd}_{(k)}$) 'nin 25°C 'de ölçülmüş standart elektrot potansiyelleri $E_o = -0.04029$ volt'luk bir gerilim gösterir.

Kadmiyumun çözünen bütün tuzları zehirlidir [2].

2.1.5. Kullanım alanları

Kadmiyumun en önemli kullanım alanı kaplamacılıktır. Özellikle demir levhaların kaplanarak hava oksijeninin etkisinden korunmasında (paslanmaya karşı) kullanılır.

Kadmiyum amalgamı (kadmiyumun civa ile yaptığı alaşım) diş dolgularında kullanılır.

Kadmiyum düşük erime noktalı Wood alaşımının (%12.5 Cd içerir ve $65.5 \text{ }^\circ\text{C}$ de erir) hazırlanmasında kullanılır.

Kadmiyum metali, nikel-kadmiyum pillerinde negatif plaka olarak kullanılır. Son zamanlarda çekirdek reaktörlerinde nötron absorplayıcısı olarak kullanılmaktadır.

Çok tatlı sarı pigment olan kadmiyum sülfür (CdS), ressam boyası olarak kullanılır. Bu boyaya kadmiyum sarısı adı verilir [2].

Kadmiyum zehirli olmasına karşılık, parlak olması ve bazı özel kullanım alanlarında demirin paslanmaya karşı korunmasında çinkonun yerini alır.

Kadmiyum, mil ve yatak alaşımlarında, düşük erime noktalı lehimler ve alüminyum lehiminin yapımında, bakırın sertliğini arttırmada kullanılır. Nötron tutma yeteneği nedeni ile nükleer reaktörlerde kontrol çubukları ve perdeleyiciler yapımında uygulama alanı bulmuştur. Kullanım alanlarına göre bazı bileşikler ise;

- CdO ; elektro kaplamacılık, piller, katalizörler, nemotadlara karşı
- CdS ; güneş pilleri, pigment, fotoiletken
- CdSO₄ ; elektro kaplamacılık, standart volta pilleri (weston pili)

Kadmiyum ayrıca plastik sertleştirici üretiminde akümülatör ve batarya pili üretiminde, televizyon tüplerinin üretiminde kullanılmaktadır. Kadmiyum tüketimi 1973 yılında Fransa'da 1150 ton, İtalya'da 430 tondur. Şehir atık suyu yoluyla güney Kaliforniya kıyılarına 45-55 ton/yıl, yağmurla Kuzey Denize 230 ton/yıl (1976) kadmiyum aktarıldığı hesaplanmıştır [7].

2.1.6. Bitkilerde ve çevrede kadmiyum

Bitkilerde ve çevrede kadmiyumun çeşitli kaynakları vardır. Bunlar;

- Sigara dumanı
- Rafine edilmiş yiyecekler
- Su boruları
- Kahve ve çay
- Kömür yanığı ve kabuklu deniz ürünleri
- Kadmiyum alaşımlı maddelerin kullanıldığı elektrik materyalleri
- Seramikte kullanılan materyaller
- Diş materyalleri

– Depolama bataryalarıdır

Buğday ve pirinç gibi tahılların büyüme sürecinde kadmiyum çekirdeğin göbeğinde yoğunluktadır, çinko ise tohumun özü ve kepek kaplı kısmında çokça bulunur.

Bir paket sigara yaklaşık 20 µg ya da her bir sigara yaklaşık 1 µg kadmiyum içerir. Bu miktarın %30' u akciğere gider ve absorbe edilir, geriye kalan %70' i atmosfere gider veya çevreye bulaşır.

Su boruları kadmiyum konsantrasyonunun kaynağı olabilir. Kadmiyum sık sık metalleri korozyondan korumakta kullanılır. Galvanizlenmiş borular genellikle kadmiyum içerirler.

Havadaki kadmiyum kümesi, çinko cevherinin çıkarılması, rafine edilmesi ve kömür yanıklarından meydana gelir. Ayrıca kadmiyum endüstriyel içerikli çelik proseslerinde bulunur.

Topraktaki kadmiyum seviyesi, sulardaki kadmiyumdan, lağım kirliliğinden, havadaki kadmiyum ve yüksek fosfatlı gübreler tarafından artar. Kahve ve çay önemli seviyelerde kadmiyum içerir ve tahıllarda kadmiyum yoğun olarak bulunmaktadır. Deniz yiyecekleri, yengeç, ıstakoz ve bunun gibi kabuklu hayvanlarda, deniz tarağı, istiridyeler yüksek kadmiyum seviyesine sahiptirler [2].

2.1.7. İnsan dokusuna alınması

Kadmiyum yeme, içme, teneffüs etme yoluyla ve çoğunlukla çinko ile birlikte vücuda alınır.

İnsan vücudu 40 mg'a kadar kadmiyuma sahip olabilir ve günlük en az 40 µg'ını tüketebilir. Bu kadmiyum seviyeleri bölgeden bölgeye göre değişiklik gösterir. Kadmiyum (%20 civarında bir oranda) çok iyi absorbe olmaz, fakat bu oran diğer

minerallere oranla oldukça yüksek bir orandır. Kadmiyum ilk olarak karaciğer ve böbrekte depo edilir. Kadmiyumla ilgili yapılan testler sonucunda da diğer dokulardan daha yüksek konsantrasyonlarda karaciğer ve böbrekte depolandığı gözlenmiştir.

Kadmiyum iyi elimine edilmiş parçacıklar halinde değildir. Dışkı yoluyla beraber, böbrekler tarafından vücuttan dışarı atılır [2].

2.1.8. Toksik etkileri ve tedavisi

Kadmiyumun biyolojik fonksiyonlar için kullanışlı olup olmadığı bilinmemektedir. Kadmiyum enzim reaksiyonlarında ve doğal kullanımlarda yer alır. Kadmiyum yükseltgenme reaksiyonlarında bir katalizleyici olarak görev alabilir. Böyle bir yükseltgenme reaksiyonunda serbest radikal dokuda hasara yol açar.

Kadmiyum böbreklerde yoğun olarak bulunmaktadır. Bu durum böbrek dokusuna zarar verebilir ve hipertansiyonu meydana getirebilir. Bununla beraber böbrek taşlarının büyümesine neden olabilir [2].

Kadmiyum, civa ve arsenik gibi zehir etkisi gösterir. Dolayısıyla en tehlikeli ağır metaldir [7].

Kullanılan protein ve şeker idrar ile atılabilmektedir. Yüksek kan basınçlı bazı hastalıklarda idrardaki kadmiyum seviyelerinde yükselme görülür. Kadmiyum etkisi sadece hipertansiyona yönelik değildir. Bunun yanında kalp hastalıklarında olumlu etkileri vardır. Farelerle yapılan çalışmalarda yüksek kadmiyum seviyelerinin kalp büyüklüğünün, yüksek kan basıncını, ileri düzeyde kalp rahatsızlığını ve böbrek fonksiyonların azaltmakta yardımcı olduğu görüldü ve farelerde gözlenen bu iyi durum insanlar içinde geçerlidir [2].

Kadmiyumun kaynama noktasının düşük olması nedeniyle, kadmiyum buharları ile

de zehirlenmeler olur ve çeşitli akciğer hastalıkları görülür. Şayet çok fazla alınmışsa etkisi ölüme kadar götürebilir. Solunumla alınan kadmiyumun %15-30'u absorbe olur [7].

Kadmiyumun bazı bağışıklık fonksiyonlarını azalttığı bilinir. Bunun anlamı ise bakteri ve virüslere karşı vücudun direnme gücünün azalmasıdır. Böyle bir durumda kanser riski, belki akciğer ve prostat kanseri riski artabilir. Kadmiyum toksitesinin prostat büyümesine yol açtığı karıştırılmamalıdır [2].

Kadmiyumun besin yoluyla alınması sonucunda karaciğer harabiyeti, böbrek yetmezliği ve akciğer hastalıkları görülür. Bunun nedeni enzimlere çinko yerine kadmiyum geçmesidir. Kadmiyum ile çinko arasında kuvvetli bir metabolik ilişki vardır.

Kadmiyum etkisiyle böbrek üstü bezi etkileri, kansızlık, kadın ve erkek yumurtalıklarında doku harabiyeti (testis ve overler de nekroz) ve indirgenmiş hemoglobin düzeyleri gözlenmiştir [7].

Bunun yanında kadmiyum kemikleri de etkiler. Kadmiyum etkilerinin kemik ve eklem ağrı ve acılarına neden olduğu bilinir. Bu sendrom ilk olarak Japonya'da "İtal-İtal (ouch-ouch)" hastalığı olarak tanımlanmış ve bunun nedeninin kemik ve eklemlerdeki kadmiyum kümeleri olduğu anlaşılmıştır. Zayıf kemiklerde Özellikle omurga ya da çok kolay kırılan kemiklerde deformasyona neden olabilir. Bu hastalık çoğu durumlarda öldürücüdür. Emphysema (Akciğer alveollerinin ve bronşioollerinin geri dönücü olmayan genişlemesi)'da görülen büyüme kadmiyumdan dolayıdır. Anemia (kansızlık)'da kadmiyumdan kaynaklanan bir problem olarak görülebilir [2].

Balıkların karaciğer ve böbreklerinde yoğun miktarda kadmiyum bulunur. Kadmiyum zehirlenmesi sonucunda idrar yollarında iltihaplanma ve idrarda siyahlık görülür. Kadmiyum zehirlenmesi sonucu kalsiyum metabolizması etkilenir. Kadmiyumun nörotoksitesi üzerinde literatürde bir şey bulunamamıştır. İnsan vücudu yaklaşık 30 mg kadar kadmiyum içerir ve normal olarak günde 0.2-0.5 mg kadmiyum özümelenir [7].

Yine de bu hastalıkların nedenleri ile ilgili birçok araştırmalar yapıp ispat edilmesi gerekmektedir [2].

Kadmiyum toksitesine karşı tedavi yöntemleri olarak, damar içi EDTA şelatlama reaksiyonu kadmiyumun eliminasyonunun artmasında etkilidir. Bu reaksiyonda sadece yüksek toksik seviyelerde görülebilir. Bir diğeri ise kadmiyuma maruz kalmaktan kurtulmak için yüksek miktarda kalsiyum ve selenyum, daha da iyisi çinko alımının kadmiyuma karşı koruyacağı vurgulanmaktadır [2].

2.1.9. Kadmiyum adsorpsiyonu ile ilgili yapılan çalışmalar

Kadmiyumun toz haldeki aktif karbon ile adsorpsiyon çalışmalarında yüzey-çözelti kimyasal denge modeli, yüzey-kompleks oluşum modeli, pH-adsorpsiyon ilişkisine benzetilerek incelenmiş ve adsorbanlar birbiriyle kıyaslanmıştır.

Modifiye edilmiş yüzeyli aktif karbonlar üzerinde sulu çözülden kadmiyumun adsorpsiyonu incelenerek elde edilen deneysel adsorpsiyon verileri, yüzey yük yoğunluğu ve izotop kinetiği verileri ile kıyaslanarak tartışılmış, adsorpsiyon mekanizmasının çözültisinin pH'sına bağlı olduğu ortaya çıkmıştır.

Yer fıstığı kabuğundan yapılan aktif karbonda sulu çözülden kadmiyum(II) adsorpsiyonu incelenmiş, adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyduğu bulunmuştur.

Kıvrıcık yün üzerinde sulu çözümlerden bakır(II) ve kadmiyum(II) adsorpsiyonu incelenmiş, temas süresi ve sıcaklığın adsorplanan madde miktarına etkisi araştırılmış ve kıvrıcık yünün adsorban olarak kullanılabilieceği bulunmuştur.

Kadmiyum adsorpsiyon izotermi mevcut ticari iki toz aktif karbon kullanılarak değişik pH ve konsantrasyonlarda çalışılarak incelenmiştir. Her iki adsorbanda da çözültinin pH'sının adsorplanan kadmiyum miktarını etkilediği bulunmuş,

adsorpsiyon verileri kullanılarak kadmiyum adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmıştır.

Kadmiyumun uçucu kül üzerine adsorpsiyonuyla atık sulardan uzaklaştırılması çalışılmış, sıcaklıkla adsorpsiyonun azaldığı ve adsorpsiyonun ekzotermik olduğu bulunmuş, adsorpsiyon verileri Freundlich ve Langmuir eşitliklerine uygulanmıştır.

Kadmiyumun aktif karbon üzerinde sulu çözeltilerinden adsorpsiyonlarında pH'nın adsorpsiyon kapasitesine etkisi araştırılmış ve adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu pH belirlenmiştir.

Toz aktif karbon ile sulu çözeltilerden kadmiyumun adsorpsiyonu çalışılmış, adsorpsiyona temas süresinin etkisi incelenmiş, adsorpsiyon verilerinin Freundlich izotermine uyduğu bulunmuştur.

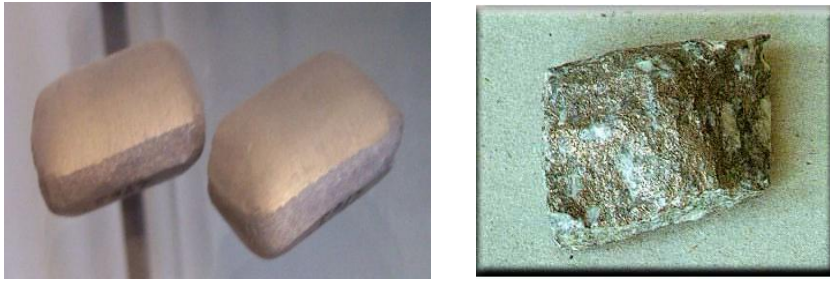
Palmiye meyvesi kabuğundan NaOH hidrolizi ile hazırlanan katyon değiştirici reçineden adsorpsiyonla kadmiyum ve bakır %60-98 oranında uzaklaştırılmıştır.

Kırmızı çamur ve uçucu kül üzerinde bakır ve kadmiyum adsorpsiyonuna, sıcaklık ve adsorbanın tane boyutunun etkisi araştırılmıştır [7].

2.2. Nikel

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), pendlandit (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, sülfid yataklar için %0,2-0,3 Ni dir. Co/Ni oranlarının 1/30 olması durumunda aynı yataktan kobalt üretimi de yapılabilmektedir. Nikel ilk olarak Axel Cronstedt (1751) adlı bir İsveçli mineralojist 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 [8,9]. 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 [9]. Toprakta eser element olarak bulunan nikel, demir ve alüminyum silikatların beraberinde yer almaktadır. Çoğunlukla sülfat ve oksitler halinde bulunan ve yeryüzünde bulunma sıklığı 24. sırada olan nikelin ortalama konsantrasyonu % 0.008’dir [8,10]. Toplam rezerv 130x106 ton olarak tahmin edilmektedir [10].



Şekil 2.2. Nikel elementi

2.2.1. Nikel elementinin özellikleri

Nikel elementinin temel özellikleri Tablo 2.3’de verilmiştir.

Tablo 2.3. Nikel elementinin temel özellikleri

Atom numarası	28
Element serisi	Geçiş metalleri
Grup, periyot, blok	9, 4, d
Görünüş	Gümüşi parlak
Atom ağırlığı	58.6934
Elektron dizilimi	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$

2.2.2. Nikel elementinin fiziksel özellikleri

Demirin bazı niteliklerini taşıyan beyaz, parlak madendir. Nikel dövülebilen ve ısıtıldığı zaman kırılmadan uzayabilen bir maden olmakla birlikte kullanılan madenlerin de en sertidir [10]. Nikel elementinin fiziksel özellikleri Tablo 2.4’de verilmiştir.

Tablo 2.4. Nikel elementinin fiziksel özellikleri

Maddenin hali	Katı	Ergime ısısı	16,756 kJ/mol
Yoğunluk (300 K)	8,908 g/cm ³	Isı kapasitesi	24,752 J/mol.K
Sıvı haldeki yoğunluğu	8,01 g/cm ³	Mineral sertliği	4,0
Ergime noktası	1728 K 1455 °C	Molar hacmi	6,59 cm ³ /mol
Kaynama noktası	3186 K 2913 °C	Spesifik ısı	440 j/kg.K

2.2.3. Nikel atomunun temel özellikleri

Nikel atomunun temel özellikleri Tablo 2.5’de verilmiştir.

Tablo 2.5. Nikel atomunun temel özellikleri

Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik kristal	
Yükseltgenme Basamakları	(2+) (3+)	
Elektronegatifliği	1,91 Pauling ölçeği	
İyonlaşma enerjisi	1.	737,1 kJ/mol
	2.	1753 kJ/mol
	3.	3395 kJ/mol
	4.	5300 kJ/mol
Atom yarıçapı	135 pm	
Atom yarıçapı (hes.)	149 pm	
Kovalent yarıçapı (A)	1,15	
Atomlaşma Entalpisi	431 kJ/mol	

2.2.4. 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 sanayisinde, elektrikli aletlerde, petrol sanayiinde ve mutfak aletleri yapımında kullanılır. Nikelin dünyadaki kullanım alanları Tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2.6. Nikelin kullanım alanları

Kullanım Alanları	ABD	Japonya	Almanya
	%	%	%
Paslanmaz Çelik ve Alaşım Çelikleri	49	87	63
Demirdışı alaşımlar	29	2	24
Elektrokaplama	15	3	4
Diğerleri	7	8	9

Hurdadan nikel kazanımı yapılabilmektedir. ABD’de 2001 yılında bu yolla 75 000 ton nikel kazanıldığı ve bunun 2001 yılında ABD’de tüketilen nikelin %45’ini oluşturduğu rapor edilmiştir [10].

2.2.5. Dünya nikel rezervleri üretim ve tüketim miktarları

%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.

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 [11].

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 sülfür konsantrelerinden nikel ve kobalt eldesinde kullanacaktır [11].

2.2.6. Türkiye nikel cevheri rezervi

Türkiye'nin bilinen nikel rezervleri toplamı 40 milyon tondur. Bu rezervin 39.5 milyon tonu Manisa-Turgutlu-Çaldağ yatağındadır Bursa-Yapköydere ve Bitlis-Pancarlı yatakları geri kalan rezerve sahiptir (Tablo 2.7).

Tablo 2.7. Türkiye nikel rezervleri

Yeri	Tipi	Tenör (%)	Rezerv (1000 ton)
Manisa-Çaldağ	Laterit	0.93-1.95 Ni 0.042-0.060 Co	39.500
Bursa-Yapköy	Sülfür	1-4 Ni	163
Bitlis-Pancarlı	Sülfür	1.4 Ni	15.5

Bu yatakların dışında Eskişehir-Mihalıççık-Yunusemre'de lateritik, Sivas-Divriği-Güneş'te sülfürlü, Bolu-Mudurnu-Akçaalan'da sülfür tip nikel cevherleşmeleri saptanmıştır [11].

2.2.7. 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 [11].

2.2.8. 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 ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2] \text{SO}_4$) çözeltisi bir diğer otoklava alınır. Çözeltiye çok az ferro sülfat katılımı, ince dağılmış ferro hidroksit oluşturmakta, hidroliz yapmaktadır. Devamlı karıştırılmalı otoklav 30 dakika süreyle 3500 kPa hidrojen basıncı altında 180 °C 'ye ısıtılır. Bu koşullar altında, temiz metalik nikel hidroksit taneler üzerine çöker:



Çözelti boşaltıldığında, toz metal dibe çökmektedir. Sonra yeni çözelti otoklava verilmekte ve aynı şekilde hidrojenle indirgenmektedir. Önceki işlemler sırasında elde edilen toz nikel, bu çözeltiden 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 [12].

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 zenginleştirilmektedir [12].

2.2.9. Kullanım alanları

Saf nikel özellikle sağlamlığı nedeniyle kullanılır. Kimyasal etkenlerden (pas) etkilenmez, hava değişimlerinden bozulmaz. Bu özelliği yüzünden nikel, birçok alaşım türünün yapımında aranan bir elemandır [8]. Bu alaşımlardan bazılarında yüksek oranda nikel bulunur (Ferronikel, Nikrom): bunlar az genişir, yüksek ısılara dayanır ve deniz suyundan etkilenmez. Bazı alaşımlar da çelik esasına dayandırılır. Nikel-kromlu çelikler, hiç oksitlenmediklerinden, sanayide pek çok yerde kullanılır [9,13]. Nikel ile oluşan alaşımlar Tablo 2.8'de verilmiştir [14].

Tablo 2.8. Nikel ile oluşan alaşımlar

Alaşımların Adı	Bileşimi	Alaşımların Adı	Bileşimi
Menol metal	Ni, Cu, Fe	Permalloy	Ni, Fe
Alman gümüşü	Ni, Zn, Cu	Nikrom	Ni, Fe, Cr
Alnico	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 yönteme başvurulur [11].

Birçok sanayi dalında bir nikel tuzunun elektrolitik ayrışmasıyla madenî parçalar nikel kaplanır. Nikel kaplama yöntemi 1841'de Ruolz tarafından icat edilmişti [15]. Nikelaj özellikle otomobillerin çelik parçalarının süslenmesinde ve ev âletlerinin yapımında kullanılır. Aşındırıcı ortamlara girecek bütün eşya için, kromajdan önce de genellikle nikelaj işlemine başvurulur [11]

Paramanyetik özelliğinden dolayı dış etkilere dayanıklıdır. Bu nedenle eşyaların üzerlerinin elektrolitik kaplanmasında nikel kullanılır [16]. Bazı kullanıldığı yerler:

- 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 [17]

2.2.10. Kimyasal reaksiyonları

Hava ile reaksiyonu: Nikel metali normal şartlar altında hava ile reaksiyon vermez. Yüksek sıcaklıklarda nikel ile oksijen arasındaki reaksiyon sonucunda nikel(II) oksiti oluşturur [8,13].

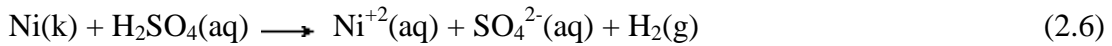


Su ile reaksiyonu: Nikel metali normal koşullar altında su ile reaksiyon vermez [8,13]

Halojenler ile reaksiyonu: Nikel metali flor gazı ile çok yavaş reaksiyon verir. Bu nedenle de flor gazını korumak için hazırlanan kapların yapımında kullanılır [8,13,16].



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 [8,13].



Baz ile reaksiyonu: Nikel metali sulu sodyum hidroksit çözeltisi ile reaksiyon vermez [8,13].

2.2.11. Bazı nikel alaşımları

Nikel alaşımları muayyen metalleri bir arada asidik veya bazik bir açık fırında veya endüksiyon fırınında ısıtmak suretiyle elde edilir. Bazı alaşımları soğukta mukavim süreli ve tok olarak kullanılırken, bazı nikel alaşımları da 1150°C 'ye kadar sıcaklıklarda ve yüksek mukavemet uygulamalarında kullanılmaktadır. Alaşımlarının çoğu yüksek sıcaklıkta, endüstride bulunan korozyon ortamlarında yüksek dayanıklılık gösterir.

Nikel-Bakır alaşımları: Nikel ve bakır birbiri ile her oranda karışır. Üçte iki nikel, üçte bir bakır ihtiva eden alaşıma Monel denir ki, en önemli Ni-Cu alaşımdır. Bu alaşımın, yüksek mukavemeti, korozyona karşı çok iyi dayanıklılığı, çok iyi işlenebilme kabiliyeti vardır. Bu yüzden bu alaşım, yağ rafinasyonunda, kimyevi madde üreten fabrikaların alet ve teçhizatlarında, pompalarda, vanalarda ve mimarisinde kullanılır. Monel'e alüminyum ve titan katılarak özellikleri daha da iyileştirilir.

Nikel-Krom alaşımları: % 60-80 nikel % 13-20 krom ihtiva 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 ihtiva eden alaşıma İnkonele denir ve elektrik direnç teli olarak kullanılır. İnkonele alkalilere, organik bileşiklere, amonyak karbondioksit gibi gazlara dayanıklıdır.

Hastelloy D alaşımını % 85 Ni, % 10 Si ve % 3 Cu ihtiva 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.

Para alaşımları, genel olarak bakır ve nikel ihtiva ederler. Nikel gümüşleri, gümüş gibi beyaz olup bakır, nikel ve çinko ihtiva ederler. Gümüş yoktur. Alaşıma beyazlığı nikel ve çinko verir. Bu alaşımın 200 çeşidi vardır. En çok kullanılanı, % 65 Cu, % 18 Ni ve % 17 Zn ihtiva eder.

Genleşme katsayısı en düşük nikel alaşımı Invar olup, % 64 demir % 36 nikel ihtiva eder. Elinvar (% 34 Ni, % 4,5 Cr ve % 2 W ve kalanı demir) saat yayı imalinde kullanılır [18].

2.3. Solvent Ekstraksiyon Teknikleri

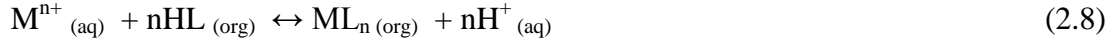
Çözücü ekstraksiyonu, bir çözültinin (genellikle sulu) ikinci bir çözücü (genellikle organik) ile temas ettirilerek bir ya da daha çok çözünen maddenin ikinci çözücüye transferi olarak tanımlanmaktadır. Çözünen madde, A, önce iki sıvıdan birinde çözülür, sonra zamanla iki faz arasında dağılır. Bu dağılım dengeye ulaştığı zaman sulu fazda A maddesinin çözünen derişimi $[A]_{\text{sulu}}$ ve organik fazdaki derişimi $[A]_{\text{org}}$ tir. A maddesinin dağılıma oranı şöyle verilir,

$$D = \frac{[A]_{\text{org}}}{[A]_{\text{sulu}}} \quad (2.7)$$

Dağılıma oranı, organik fazdaki A maddesinin toplam analitik derişiminin sulu fazdaki toplam analitik derişime oranıdır [19].

Çözücü ekstraksiyonu tekniğinde organik faz metal ya da metaller için seçimli olan bir şelat yapıcı içermektedir. Gerçekleştirilen ayırmalar basit, temiz ve hızlı olmaktadır. Bu teknik çok miktardaki maddelere uygulanabileceği gibi, büyük miktardaki maddelere de uygulanabilmektedir [20]. Çözücü ekstraksiyonu basitliği, kolaylığı, hızı ve geniş uygulama alanından dolayı ayırma teknikleri arasında önemli bir yere sahiptir. Bu nedenle çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile metal katyonlarının ayrılması tekniği, kimyasal analiz amacı ile kullanılabileceği gibi, endüstride Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} gibi katyonların hidrometalurjik yöntemlerle üretiminde de kullanılabilmektedir. Asetilaseton, 8-hidroksikinolin, dimetilglioksim, kupferron, ditizon ve sodyum dietilditiyokarbamat kimyasal analiz amacıyla katyonların organik faza ekstraksiyonunda kullanılan bileşiklerin bazıları olarak sayılabilir [20]. Endüstriyel amaçlı olarak, çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle sulu fazdan metallerin geri kazanılmasında, aromatik β -hidroksi oksimler, alkil hidroksi kinolinler,

karboksilik asitler ve aminler, ligand olarak kullanılan bileşik türleri olarak sayılabilir. Yöntemin esası;



reaksiyonuna dayanmaktadır.

Metal analizlerinde sulu çözeltilerindeki örneklerle temel olarak ilgileneceğimizden, burada anlatılan çözücü ekstraksiyonu su ve organik çözücü çiftini içermektedir. Organik çözücü içinde çözünürlük genellikle basit metal tuzlarına ait olan bir özellik değildir. Metal tuzlarının yüksek iyonik doğasından beklenebileceği gibi bir çok metal tuzları kuvvetli elektrolitlerdir. Kuvvetli elektrolitlerin sulu ortamdaki yüksek çözünürlüğü dielektrik sabitinin yüksek olmasından kaynaklanır. Önemli bir faktör de suyun iyonları sarmak için olan eğilimdir. Esas olarak bütün ekstraksiyon sistemlerinde metal iyonlarına koordine olmuş olan su moleküllerinin hepsi ya da bir kısmı organik faz içine ekstrakte edilebilen bit tür elde etmeden önce uzaklaştırılmalıdır [21].

Çözücü ekstraksiyonunda olduğu gibi kromatografi, iyon değişimi, homojen çöktürme yöntemlerinin hepsi faz sınırları boyunca maddenin hareketini bir ayırma prensibi olarak faz dağılımı kuralı ile açıklar [21].

2.3.1. Faz kuralı

Bütün faz dağılımları için Gibbs'in klasik faz kuralı geçerlidir,

$$V = C - P + 2 \quad (2.9)$$

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. Bundan başka her bir çözücü fazındaki çözünen derişimleri arasında bir ilişki olacağını görmekteyiz. Bu ilişki dağılma kuralında kantitatif olarak verilmektedir [21].

2.3.2. Dağılma kuralı

Birbiriyle karışmayan iki çözücü ve iki faz arasında dağılan çözünen maddeden oluşan bir sistemde faz kuralı serbestlik derecesini bir olarak tahmin etmesine rağmen dağılma kanunu daha büyük bir sınırı ortaya çıkarır. Bu kural iki fazda çözünen maddenin derişimlerinin oranı toplam derişimden bağımsız olduğunu ve sabit olduğunu gösterir. İlk defa 1872 yılında Berthelot ve Jungfleish tarafından ifade edilen ve 1891 yılında Nerst tarafından ayrıntılı olarak ele alınan dağılma kanunu iki karışmayan çözücü arasında bir çözünen madde sabit sıcaklıkta dağıldığında dengede iki fazda aynı molekül ağırlıklı çözünen maddenin derişimlerinin oranının sabit olacağını gösterir. 1 ve 2 çözücüleri arasında dağılan A çözüneni için;

$$A_1 \leftrightarrow A_2 \quad (2.10)$$

$$K_{D,A} = \frac{[A]_2}{[A]_1} \quad (2.11)$$

yazılabilir; burada K_D , dağılma sabitidir ve toplam derişimden bağımsızdır. Dağılma kanunu faydalı bir yaklaşım olmasına rağmen dikkatli deneysel testler iki tür ihmal ortaya çıkarır. Birincisi kuralın termodinamik olarak ters olmasından doğar. İkinci yanlış da her bir fazda dissosiasyon ve assosiasyon gibi reaksiyonlarla dağılan türler olduğu zaman ortaya çıkar. Bu kimyasal reaksiyonların olması dağılan türlerin faz derişimlerini etkiler [21].

Her bir fazda dengede var olan şartların termodinamik açıklaması dağılma kuralındaki yaklaşımların niteliğini anlamada faydalı olacaktır. Çözünen maddenin her bir fazdaki kimyasal potansiyeli Φ (kısmi molal serbest enerjisi) eşit olduğu zaman sabit sıcaklıkta ve basınçta dengeye ulaşılır. Şöyle ki,

$$\Phi_1 = \Phi_2 \quad (2.12)$$

1 ve 2 sırasıyla çözücü fazlarını gösterir. Φ için uygun eşitliği yerine koyarsak, şu eşitliği elde ederiz,

$$\Phi_1^0 + RT \ln m_1 + RT \ln \gamma_1 = \Phi_2^0 + RT \ln m_2 + RT \ln \gamma_2 \quad (2.13)$$

Bu eşitlikte Φ^0 , hipotetiksel olarak ideal 1 molal çözeltilde çözünen maddenin kimyasal potansiyelini, m , molalite olarak çözünen maddenin derişimini ve γ , molal aktivite katsayısını gösterir. Bu eşitlikten molal dağılma katsayısı için şu eşitliği elde edebiliriz.

$$K_D = \frac{m_2}{m_1} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} e^{-(\Phi_2^0 - \Phi_1^0)/RT} \quad (2.14)$$

Dengede çözünen maddenin bulunması iki çözücünün birbiri içindeki çözünürlüklerini önemli derecede etkilemez ise Φ^0 değerleri sabit olarak verilir. Bu şartın inorganik ekstraksiyonlarda genel olarak doğru olduğu bilinmesine rağmen her zaman doğru değildir. 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 çözünürlüklerini artırır [20].

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 çözünürlükleri küçük ise, (<%1), ve sistemin aktiflik katsayıları sabit olduğunda (2.11) eşitliği geçerlidir. Eğer çözünen madde kuvvetli olarak solvatize

oluyorsa yada yüksek derişimde ise (mol oranı > 0,1), yada sulu fazın iyonik şiddeti büyük ise (>0,1M) ideallikten sapmalar düzeltilmelidir.

$$K_{D,A}^0 = \frac{\gamma_{A,org} A_{org}}{\gamma_{A,sulu} A_{sulu}} = \frac{\gamma_{A,org}}{\gamma_{A,sulu}} \cdot K_{D,A} \quad (2.15)$$

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 [20].

2.3.3. Dağılma oranı

Fazlarda bulunan bileşenler ve fazlar arasında dağılan türler arasındaki kimyasal etkileşmeler dağılmayı ve dağılan türlerin derişimini etkileyebileceğinden bu kimyasal etkileşmeler önemlidir. Analizciler olarak fazlar arasında ilgili bileşenin bütün ya da stokiyometrik dağılımıyla ilgilendiğimizden ekstraksiyonu anlayabilmek için daha pratik bir nicelik olan dağılma oranını D , tarif etmek gereklidir. Bu her bir fazda aynı bileşenin bütün türlerini içeren stokiyometrik bir orandır [21].

$$D = \frac{\text{Organik fazdaki toplam konsantrasyon}}{\text{Sulu fazdaki toplam konsantrasyon}} \quad (2.16)$$

Sulu faz ve organik faz içinde aynı tür değişik formlarda bulunuyorsa, her bir fazda bu türü içeren türlerin derişimlerinin toplamlarının oranı olarak dağılma oranı verilir. Dağılma sabiti ve dağılma oranı arasındaki fark önemlidir. K_D tek bir türün dağılımıdır ve bir sabittir; oysa D her bir fazdaki türlerin toplamını içeren bir orandır ve sabit değildir. Dağılan türlerin tüm önemli etkileşmeleri biliniyorsa deneysel parametrelerin fonksiyonu olarak D 'nin ifadesi elde edilebilir [21].

2.3.4. Yüzde ekstraksiyon

Ekstraksiyonlarda pratik değer olarak yüzde ekstraksiyon kullanılır. Bu nicelikle dağılma oranı arasında şöyle ilişki kurulur,

$$\%E = \frac{100D}{D+(V_s \setminus V_0)} \quad (2.17)$$

V_0 ve V_s sırasıyla organik ve sulu fazların hacmini gösterir. Hacimler eşit olduğu zaman payda $D+V$ e sadeleştirilir. Analitiksel verileri veren yüzde ekstraksiyon teriminin ekstraksiyon için daha anlamlı olduğu görülebilir. Ekstraksiyon verimi %100'e yaklaştığı zaman dağılma oranı sonsuza yaklaşır. %99 ve % 100 aralığında değişen ekstraksiyon verimi dağılma oranınının 99 dan sonsuza değişmesi anlamına gelir. Bu gibi geniş aralıkta değişen dağılma oranlarının gözlenmesi, yani ekstraksiyonun yaklaşık olarak tam olacağı ifadesi yanlıştır [21].

2.3.5. Asidik ekstraktantlar ve sıyırma çözeltileri

Bir katyonun sulu çözeltilerden ekstrakte edilebilmesi için, o katyonun yüksüz örnek oluşturmak üzere anyonik bir örnekle birleşmesi gerekir. Asidik ekstraktantların protonları katyonlar ile yer değiştirebildiğinden dolayı, katyonların ekstrakte edilmesinde çok önemlidir ve genel olarak üç gruba ayrılır [20].

2.3.6. Bazik ekstraktantlar ve sıyırma çözeltileri

Bazik ekstraktantlar, Primene JMT gibi yüksek molekül ağırlıklı Primer aminler, TIOA, Alamine 336 ve TOA gibi tersiyer aminler ve Aliquat 336 gibi kuaterner alkil amonyum tuzları olarak anyonik veya nötr metal kompleksleri ekstraksiyonunda

kullanılır. Bu ekstraktantlar, alkil fosforik asitlerde olduğu gibi sıvı anyon değiştirici olarak kabul edilir [20].

Pek çok metal iyonu sulu çözeltilerde, sülfat, siyanat, tiyosiyanat ile çeşitli anyonik kompleksler ve diğer anyonik ligandların bir çoğunu meydan getirebilir. Sulu çözeltilerde, bir ligand ile farklı metal iyonlarının anyonik komplekslerinin oluşum kolaylığı büyük ölçüde değişir. Bu nedenle, seçici ekstraksiyon uygun aminlerin seçilmesiyle elde edilir. Primer ve Sekonder amin tipi ekstraktantlar, metallerin sıvı membranlar ile ekstraksiyonu sırasında, kötü emülsiyon stabilitesi gösterdikleri için genellikle kullanılmaz. Tersiyer amin içeren organik faz ile metallerin transferi, sıyırma çözeltilisine bağlı olarak iki şekilde yapılabilmektedir.

Sıyırıcı maddeler, genellikle, bazı reaksiyonları ile solvent ekstraksiyonunda olduğu gibidir. Amonyaklı çözeltiler; $\text{pH} > 11$ olduğu zaman amonyağın hızlı transfer olmasından dolayı, sıyırma fazı olarak kullanılmayabilir. Bu durumda sıyırma çözeltilisi olarak amonyak yerine NaOH veya Na_2CO_3 kullanılabilir. Yüksek amin ekstraktant konsantrasyonu, membranın şişmesine ve hızlı bir şekilde bozulmasına neden olduğu için organik fazdaki konsantrasyonu çok yüksek olmamalıdır [21].

2.3.7. Nötr ekstraktantlar ve sıyırma çözeltileri

Nötr ekstranlar, genellikle yüksüz metal kompleksleri veya elektriksel yönden nötrlüğü korumak için katyonların eşlenik anyonları ile birlikte transfer ederler. Metal örnekler, bu tip bir ekstraksiyonda, suda çözünebilir bir anyon ve organikte çözünebilir elektron verici fonksiyonel grup gibi, ilci farklı ligand ile koordine olurlar. TBP, TBPO ve TOPO gibi pek çok organofosforlu bileşik nötr ekstraktant olup; sıvı membran uygulamalarında kullanılabilir [21].

Önceden belirtildiği gibi, metal taşıyıcı olarak asidik veya bazik bir ekstraktant kullanıldığı zaman, metal iyonlarının organik faz içinden taşınmasında itici kuvvet görevini hidrojen veya hidroksit iyonları yapmaktadır. Bununla beraber, ekstraktant

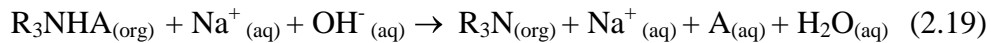
olarak nötr bir ekstraktant kullanıldığı zaman, bu itici kuvvetlerin yerine başka itici kuvvetlerinde kullanılması gerekebilmektedir. Genel anlamda bu kuvvet, sıyırma fazında metal ile kuvvetli, kompleksi yapan bir maddenin bulundurulmasıdır. Fakat, sıyırma fazında meydana gelen metal kompleksin stabilite sabitinin, metalin ekstraktant ile yaptığı kompleksin stabilite sabitinden yeterince yüksek olması gerekir [21].

Nötr ekstraktantlar, organik faz içerisinde bir mekik gibi gidip gelerek katyonları sıyırma fazına taşır. Buna karşılık, sıyırma fazında kompleks yapıcı anyonik bir maddede metal ile kompleks yaparak sıyırma fazındaki metal konsantrasyonunu minimum seviyede tutar. Böylece, bu kompleksleşme sayesinde sıyırma çözeltisindeki serbest metal konsantrasyonu düşer ve metalin bir fazdan diğer faza transfer edilebilmesi için gerekli itici güç sağlanmış ve de korunmuş olur.

Ekstraksiyon İşlemi:



Sıyırma İşlemi:

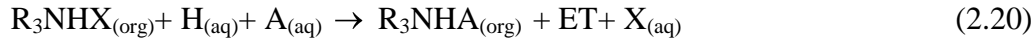


Burada R_3N , tersiyer amin, A^- ise metal anyonudur. İkinci denklemden de anlaşıldığı gibi tersiyer amin ekstraktant, baz ile (sıyırma çözeltisi ile) yenilenecek ekstraksiyon işlemine devam edilmektedir.

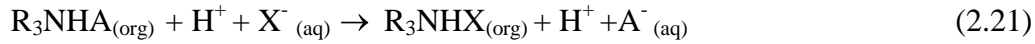
İki Karşıt Transfer (Counter transport) :

Eğer çözelti fazında sıyırma çözeltisi olarak asit kullanılıyorsa, metal iyonlarının transfer işlemi karşıt transfer mekanizmasına göre yürür. Bu mekanizma ile metal anyonlarının transferi aşağıdaki gibi reaksiyonlardan da anlaşılacağı gibi anyonla karşıt yönde olur.

Ekstraksiyon İşlemi:



Sıyırma İşlemi :



Burada; R_3NHX amin tuzu, A^- metal anyonu ve X^- karşıt anyonudur. İkinci denklemden de anlaşıldığı gibi amin tuzu, asit ile (sıyırma çözeltisi) yenilenecek, ekstraksiyon işlemine devam edilmektedir [21].

2.4. Metal İyonlarının Kompleksleşmesi

2.4.1. Kararlılık sabitleri

Sulu fazda metal iyonunun kompleksleşmesi çözücü ekstraksiyonunun temelini oluşturur. Herhangi bir metal sistemi için metal iyonunun kompleksleşme derecesi, kararlılık sabiti olarak tanımlanır. Bir çok ligand metal iyonuna 1:1, 1:2 yada 1:4 gibi metal/ligand oranlarında bağlanır. Bazı sistemlerde polinükleer kompleksler 2:1, 2:2, 2:3 gibi metal/ligand oranlarında oluşabilir. Mononükleer bir kompleksi ele alırsak, kompleksleşme reaksiyonları şöyle yazılabilir [21].



Yada genel olarak,



2.5. Metal Komplekslerinin Ekstraksiyonu

Metal iyonları (merkez), anyonik ligandlar ile yüksüz kompleksler oluştururlar ve bu şekilde ekstrakte olurlar. Metal kompleksinin oluşması için temel denklemler şöyledir:



$$K_1 = \frac{[MA^{z-1}]}{[M^{z+}].[A^{-}]} \quad (2.26)$$



$$K_2 = \frac{[MA_2^{z-2}]}{[MA^{z-1}].[A^{-}]} \quad (2.28)$$



$$K_z = \frac{[MA_z]}{[MA_{z-1}^{+}].[A^{-}]} \quad (2.30)$$



$$K_N = \frac{[MA_{N-1}^{z-N}]}{[MA_{N-1}^{z-N-1}].[A^{-}]} \quad (2.32)$$

K_N herhangi bir basamağa ait kompleks oluşum sabitidir. MA_z nötral bir komplekstir, oysa MA_{N-1}^{z-N} negatif yüklü bir komplekstir. Burada N ligand atomuna bağlı merkez atomunun maksimum koordinasyon sayısıdır. Kompleks oluşumu koordinasyon sayısına kadar sürebilir. Çözücü ekstraksiyonunda basit kural, her zaman kompleksteki metal iyonu negatif yüklü ligandlarla, nötral elektron çifti veren

moleküllerle (elektron verme özelliğine sahip organik çözücüler) ya da suyla koordine olarak doyurulur.

Basamak oluşum sabiti yerine daha genel olarak toplam oluşum sabiti de β_n kullanılabilir,



$$\beta_n = \frac{[MA_n]}{[M].[A]^n} \quad (2.34)$$

Üstteki eşitliklerle β_n arasında

$$\beta_n = \prod K_n \quad (2.35)$$

bağıntısı vardır [21].

2.6. Ekstrakte Edilebilir Metal Komplekslerinin Sınıflandırılması

Organik çözücüler içine ekstrakte edilebilen metal kompleksleri şu şekilde sınıflandırılabilir [19];

1. MX_n Tipi Kompleksler: Solvatize olmayan organik çözücüler içine ekstrakte edilebilen hemen hemen tamamen inorganik bileşiklerin küçük bir grubunu içerir.
2. MA_Z Tipi Kompleksler: Metal iyonu ve lipofilik organik asit arasında oluşan nötral komplekslerdir. Bu sınıf metal organik şelat bileşiklerinin büyük bir kısmını içerir.

3. 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.

4. İyon Çifti Kompleksleri: Bir anyonik komplekse bağlı metal iyonu (ML^{z-n}_n) ve daha büyük organik katyon (genellikle tek yüklü, RNH^+) dan oluşan iyon çiftleri $(RNH)_{n-z}ML_n$ olarak ekstrakte edilir.

5. Diğer Ekstrakte Edilebilir Kompleksler: Örneğin klatrat bileşikler.

2.6.1. MX_n tipi kompleksler

Yüksüz bir türün oluşumu genellikle düşük dielektrik sabite sahip olan organik çözücüler için bir istektir. Bu gibi türler fiziksel bağlardan çok kimyasal bağlar içeren metal kompleksleridir. Bu kategoride ekstraksiyonda oldukça faydalı olduğu ispatlanan çok sayıda yüksüz metal şelatı vardır [21]. Kararlı inorganik bileşiklerin bir kısmı 5 tane organik çözücü içine (hegzan, karbontetra klorür, kloroform, benzen ve nitrobenzen) sulu çözeltilerden ekstrakte edilebilir. Bu bileşiklerden birçoğu soy gazlara ait elektronik konfigürasyonuna ve yüksek buhar basıncına sahiptir. Bu gruba soy gazlar ve halojenler ve RuO_4 , OsO_4 , $GeCl_4$, $AsCl_4$, $SbCl_3$ ve $HgCl_2$ gibi moleküler bileşikler girer. Bu metaller bir organik ekstraktanta gerek olmadan ekstrakte edilebilirler [19].

2.6.2. MA_z tipi kompleksler

Bu tip kompleksler bir metal katyonu ve organik bir asidin anyonu arasındaki reaksiyonla oluşur. Hidrokarbon matrikste bağlı O, N ya da S gibi iki atoma bağlanmış metal iyonlarına koordine olan anyonlar bir halka oluştururlar. En basitleri β -diketon olan asetilaseton bir metal atomuna iki şekilde koordine olabilir ya yüksüz

bir keto formunda ya da dissosiyeye olmuş enol formundadır. Yüksüz metal kompleksinin oluşumu için yük nötralizasyonu gerekli olmasına rağmen şelatlaşma metal komplekslerine ekstra bir kararlılık sağlar [21].

Yalnızca ekstrakte edilebilir tür olarak MA_z farz edilirse



$$K_{DC} = \frac{[MA_z]_{org}}{[MA_z]_{sulu}} \quad (2.37)$$

K_{DC} yüksüz kompleksler için dağılıma sabitidir. D_M metalin dağılıma oranı ise

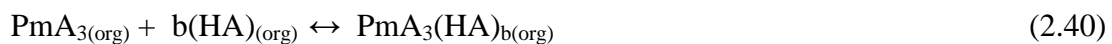
$$D_M = \frac{[MA_z]_{org}}{[M] + [MA] + \dots + [MA_z] + \dots + [MA_N]} \quad (2.38)$$

$$D_M = \frac{K_{DC} \cdot \beta_z \cdot [A]^z}{\sum_0^N \beta_N \cdot [A]^n} \quad (2.39)$$

Bu tip kompleksler iki tür olabilir;

MA_z tipi komplekslerde metal iyonu koordine olarak A^- ile doymuştur. Örnek olarak Cu(II) 'nin asetilaseton ve tiyoniltrifloroaseton ile olan kompleksleri verilebilir. Aktif bileşeni 5- nonil salisilaldoksim olan Acargo P-5100 içeren ksilen çözeltileri kullanılarak nitrik asit ve hidroklorik asit çözeltileri arasında Cu(II)'nin denge dağılım oranları incelenmiştir. Oluşan kompleksin yapısı CuL_2 dir [22].

$MA_z(HA)_b(H_2O)_w$ şeklinde gösterilen nötral MA_z kompleksi koordinasyon olarak doymamışsa HA ya da su molekülleriyle doyabilir. Bu tip komplekslere asetilaseton ile Pm(III)'ün kompleksleri verilebilir [19].



Bir uçtan daha fazla uçtan metal iyonuna bağlanabilen ligandlar şelat kompleksleri oluşturur. Eğer bir ligand iki uçtan bağlanırsa iki dişli (bidentat), üç uçtan bağlanırsa üç dişli (tridentat) gibi isimlendirilir. Örneğin etilen diamin iki azot atomundan $H_2N-C_2H_4-NH_2$ bağlandığı için iki dişli, etilen diamin tetra asetik asit altı ucundan bağlanabildiği için 6 dişli bir ligandır.

Şelat kompleksleri diğer komplekslerden çok daha kuvvetlidir. Şelat kompleksleri bir çok çözücü ekstraksiyonu sistemlerinde çok faydalıdır. Çok sık olarak şelatlaştırıcı ligandlar organik maddelerdir ve organik fazda çözünebilirler. Bir metal iyonu üç tane iki dişli ligand ile oktahedral kompleks oluşturduğu zaman metal iyonunun etrafını organik yapı sarar ve buda organik çözücü içinde çözünürlüğü artırır ve böylece sulu fazdan organik faz içine ekstrakte olabilir [19].

2.6.3. ML_zB_b tipi kompleksler

Bu sınıftaki kompleksler bir ya da birkaç yüksüz organofilik lipofilik moleküler içeren metal ligand kompleksleridir. B ligandı M'nin ekstraksiyonunu artırmak için ilave edilir. B'nin ML_z kompleksinin etrafını saran su molekülleriyle yer değiştirmesi için kuvvetli donör özelliklere sahip olması gerekir. Bu şekilde nötral ve koordinasyon olarak doymuş bileşik ML_zB_b oluşur [19]. Çok sayıda donör bileşikler kullanılmasına rağmen pratikte fosforil bileşikleri kullanılır. Bu tip komplekslerin oluşum tepkimesi şöyledir:



$$K_{ex} = \frac{[ML_zB_b]_{org}}{[M]_{sulu} [L]_{sulu}^z \cdot [B]_{org}^b} \quad (2.42)$$

Cyanex 272'nin sodyum tuzunu kullanarak kobalt ve nikelin çözücü ekstraksiyonunda tri-n-butil fosfat (TBP) bileşiğinin etkisi çalışılmıştır [23].

2.6.4. İyon çifti kompleksleri

Ekstrakte edilmiş türler iyonların assosiasyonu ile oluştuğundan iyon assosiasyon ekstraksiyon sistemleri olarak tanımlanabilir. Bu genel kategoride üç tip sistemi tartışmak mümkündür. Metal, hacimli bir organik grup içeren büyük bir iyonla birleşebilir. Örneğin Cu(I) iyonları kloroform içine ekstrakte olabilen bileşik oluşturmak için bir nitrat yada perklorat anyonuyla birleşen büyük bir tek değerli kation oluşturmak için, 2,9 dimetil fenantrolin (neokuprin) ile reaksiyona girer. Ayrıca çinko $ZnCl_4^-$ olarak ksilen içinde iki tribenzilamonyum iyonu ile birleşerek yüksüz çözünen türler oluşturur [19].

İkinci tip iyon assosiasyon komplekslerinde organik çözücü önemli rol oynar. Ekstrakte edilebilir bir tür alkoller, eterler, ketonlar ve esterler gibi oksijen içeren organik bileşiklerle, halojenler, tiyosiyanat yada nitrat gibi anyonların metale bağlı su molekülleriyle yer değiştirmesiyle oluşur. Örneğin etil eter ile hidroklorik asit ortamından ekstrakte edilen Fe(III) kompleksi $\{ [C_2H_5)_2O: H^+, FeCl_4] (C_2H_5)_2O)_2 \}^-$ formülüne sahiptir. Metal iyonu ile çözücü molekülündeki oksijen atomunun koordine olduğu sisteme okzonyum ekstraksiyon sistemi denir. Ekstrakte edilebilir türlerin oluşumunda çözücünün direk katılması nedeniyle bu tip ekstraksiyon sistemlerinde uygun çözücü seçiminin gerekliliğini anlamak kolaydır [21]. Hidrojen iyonu TBP (tributilfosfin) gibi kuvvetli donör moleküllerle solvate olabilir ve bu şekilde $HB_b^+X^-$ genel yapısına sahip ekstrakte olabilen kompleks meydana gelir. 8-hidroksikinolin(Hq) ve dekanolik asit (HR) ile benzen ve kloroform içine 25°C de Co(II)'nin sinerjistik ekstraksiyonu sonucunda iyon çifti kompleksi $(Coq(Hq)_2^+, R^-)$ oluşmuştur.

Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonları 0,1 M sodyum nitrat çözeltilerinden benzoiltrifloroaseton ve 2-tiyoniltrifloroaseton ekstraktantları ile tetrabutilamonyum (TBA^+) iyonları varlığında ya da yokken kloroform içine ekstrakte edilmiştir. TBA^+ iyonları Cu(II) hariç metal iyonlarının ekstraksiyonunu artırır. Bu iyon ilave edildiğinde nötral kompleks, MA_2 , MA_3^- , TBA^+ kompleksine dönüştüğü için ekstraksiyonda bir artış gözlenir [24].

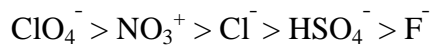
Aminler hidrojen iyonu ile bu tip kompleksler oluştururlar. NH_3 suda çözündüğü zaman NH_4OH iyonunun oluşumu iyi bilinen bir durumdur. RN olarak gösterilen organik aminlerde benzer davranış gösterirler; suda RNFT organofilik katyonu oluştururlar.



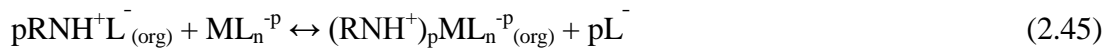
X^- , inorganik anyondur. İyon çiftleri hidrofobiktir ve organik çözücüde yüksek çözünürlüğe sahiptirler. Sudaki çözünürlüğü azdır fakat sulu fazdaki diğer iyonlara karşı X^- anyonunu değiştirebilirler.



Bu reaksiyonun denge sabiti şu sırada azalır,



Tersiyer ve kuaterner aminler, RN, oda sıcaklığında viskoz sıvılardır ve polar olmayan çözücülerde tamamen çözünürler fakat suda çözünmezler. Organik çözücülerde RNH^+X^- iyon çiftinin çözünürlüğü zincir uzunluğuna ve X^- ye bağlıdır. Anyonlar (X^- ya da L^-) anyonik metal kompleksleri ile yer değiştirebilir.



Bu anyon değişim reaksiyonudur. Genellikle kullanılan organik amin tuzları sıvı anyon değiştiriciler olarak bilinir. Bu reaksiyon ya ara yüzeyde ya da çözünmüş RNH^+L^- ile sulu faz içinde gerçekleşir.

Co'ın ekstraksiyonu için



Negatif yüklenmiş metal kompleksleri sıvı anyon değiştiriciler tarafından metalin ve kompleksleştirici ligandın yapısı ne olursa olsun ekstrakte edilebilirler. Genellikle aminler metal komplekslerini şu sırada ekstraktlayabilir.

Tersiyer > Sekonder > Primer

Sonuç olarak sıvı anyon değiştiriciler bu özellikleri ile endüstride oldukça fazla uygulama alanı bulmuştur [19].

2.6.5. Diğer ekstrakte edilebilir kompleksler

Tek değerlikli metaller büyük organik tek değerlikli anyonlarla ve tek değerlikli inorganik anyonlarda büyük organik katyonlarla ekstrakte edilebilir kompleksler oluşturur. Alkali metal iyonlarının tetrafenilborat ya da krown eterlerle kompleksleri bu tip komplekslere örnek verilebilir. Bu grupların hacimsel olarak büyük kısmını organik gruplar aldığı için kompleksler oldukça lipofildir [19].

2.7. Çözücü Ekstraksiyonunun Analitiksel ve Diğer Uygulamaları

2.7.1. Ayırma

Bir fazdan diğerine kütle transferi için bir çok ayırma yöntemleri kullanılabilir. Bu yöntemler içinde tek bir adımda kantitatif bir ayırma yapan yöntemler çöktürme, buharlaştırma yada termal bozundurma ve çözücü ekstraksiyonu yöntemleridir [25].

Tayin edilmek istenen madde, analitiksel yönteme girişim yapan örnekteki bileşenlerden çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile ayrılabilir. Bu gibi girişim analit ve örnek bileşenleri arasındaki etkileşimlerden analitiksel sinyalin azalmasına neden

olabilir. Diğer bir tip girişimde benzer doğaya sahip olan bir bileşen analitiksel sinyalin artmasına neden olabilir. Bu gibi durumlarda girişim yapan makro bileşenler içeren ortamdan küçük derişimler de olan madde uygun yöntemle ekstrakte edilir (örneğin, spektrofotometrik tayin için). Çözücü ekstraksiyonu kimyasal ayırma yöntemleri arasında en seçimli yöntemlerden birisidir. Kimyasal analizlere bir ön adım olarak ayırma sağlar [19].

Eğer çözücü ekstraksiyonu kullanarak bir adımda seçici ve kantitatif bir ayırma yapmak mümkün değilse, ilk faz ikinci fazla 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 [26],

$$X_n = \left(\frac{DV}{DV + v} \right)^n \quad (2.47)$$

Burada D , sulu ve organik faz arasında X çözüneninin dağılma oranıdır.

2.7.2. Önderiştirme

Analizi yapılacak örneklerde analitiksel yöntemle tayin edilemeyecek kadar küçük derişimlerde bulunan elementleri analitiksel yöntemle ölçülebilecek seviyeye getirmek için bir çok ön deriştirme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemlere çözücü ekstraksiyonu, çöktürme, katı yüzey üzerinde adsorpsiyon, iyon değişimi, flotasyon gibi yöntemler örnek olarak verilebilir. Çözücü ekstraksiyonunda büyük dağılma oranları, tayin edilemeyecek kadar küçük derişimlerdeki maddelerin analitiksel tayinine izin verir. Çok sık olarak kimyasal analizlerde ayırma ve ön deriştirme gereklidir ve çözücü ekstraksiyonunun avantajı aynı adımda ikisininide sağlamasıdır [19]. Uygun bir ekstraktant seçimi derişimin birkaç kat artmasını sağlar. Diğer yandan orijinal örnekteki analit, analitiksel yöntemle tayin edilebildiği zaman bile hassasiyette büyük bir artış elde edilebilir, çözücü ekstraksiyonu vasıtasıyla ön

deriştirme daha küçük miktarlarda örneklerin kullanımını, yöntemin basitleşmesini ve analizlerin doğruluğunu artırır [19].

Çoğu çevresel ortamda ve doğal su örneklerinde varolan ağır metallerin derişimi spektrofotometrik tekniklerin tayin sınırlarının altında kaldığından, bunların girişim yapan diğer elementlerden ayrılması ve derişiklendirilmesi gereklidir [27].

Bu amaçla çözücü ekstraksiyonu en çok kullanılan tekniklerden birisidir. Su içindeki Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn metallerinin 2-(2-benzoksiazolil)malonaldehit ve 2-(2-benzoksiazolil)siyanoasetaldehit ekstraktantı ile MIBK içine dağılımı incelenmiş ve çalışılan ligandın dissosiasyon ve dağılma sabitleri ve ayrıca ekstrakte edilen türlerin bileşimi değerlendirilmiştir. Sodyum ve amonyum molibdatlar içindeki Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn iyonlarının önderiştirilmesine ve tayinine bu ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır [27]. MIBK içine 5-(2-karbometoksi fenil)azo-8-qinolinol kullanarak ağır metallerin aynı anda ekstraksiyonu için basit ve hızlı yöntem geliştirilmiştir. Cu, Pb, Ni, Fe, Cr, Co ve Mo iyonlarının tayinine uygulanan bu yöntemle metaller 30 kat önderiştirilmiştir [28].

İyon değişimi ve mikro ekstraksiyon işlemlerinin kombinasyonu ile göl sularından gümüş ve kadmiyumun önderiştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Metaller anyon değiştirici reçine ile yüklenmiş bir mini kolondan geçirilmiş ve kolonda halojen kompleks anyonları olarak tutulan metaller 2 M HNO₃ ile sıyrılmış ve son olarak nitrik asit fazı 0,2 ml butil asetat ile ekstrakte edilip alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir [29].

Metal iyonlarının ayrılması kromatografik olarak şelatlaştırıcı reçineler kullanılarak da yapılmıştır, o-vanilin kullanarak modifiye edilen silikagel, bakır, kobalt, demir ve çinkonun batch ve kolon teknikleriyle adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Metal iyonları modifiye edilmiş silika jel ile paketlenmiş kolonda tutturulmuştur [30].

Silikajel üzerine desteklenmiş yeni bir hidrazon çeşme suyu, göl ve deniz sularından Cu, Zn, Pb, Ni, Co ve Cd'un eser miktarlarını ön deriştirmek için kullanılmıştır. Kantitatif geri kazanım için şartlar belirlenmiştir. Cu, Zn, Pb, Cd ve Ni 0,1 M EDTA,

Co ise 2 M perklorik asit ile kantitatif olarak geri sıyrıldıktan sonra, metal iyonları AAS ile tayin edilmiştir [27].

Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) gibi ağır metaller atık katılardan sorbent olarak kırmızı çamur ve kömür külleri kullanarak uzaklaştırılabilir. Katı sorbent ve sulu çözelti arasındaki metal iyonlarının dağılma oranlarının sorbent tipi, metal iyonlarının denge derişinden ve sıcaklığa bağılı oldukları bulunmuştur. Cr(III)'ü ön deriştirmek için aktiflenmiş alumina kullanılmış ve sonra 2 M HNO₃ ile elde edilmek suretiyle insan idrarındaki Cr(III)'ün tayini tartışılmıştır [30].

Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Bi, Sb, Mo, W, V, Cr, Ga, In, Sn, Ag, Au, Pd, Pt gibi metaller 8-merkaptokinolat kompleksleri olarak birlikte çöktürölüp mikro miktarlarının önderiştirilmesi için yöntem geliştirilmiştir. Oluşan çökelek nitrik asitte çözüldükten sonra atomik absorpsiyon spektrometresiyle analiz edilmiştir [24]. Su ve deniz suyu örneklerindeki Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Mn(II), U(IV) ve Zn(II) metalleri 1-(2-piridilazo)-2-naftol ile birlikte çöktürölüp önderiştirildikten sonra nötron aktivasyon yöntemi ile tayini yapılmıştır. Ön deriştirme adımından önce krom, pH 4'de hidroksil amin hidroklorür ile Cr(III)'e indirgenmiştir [28].

2.7.3. Farklı bir ortama transfer

Bir çözünen maddenin analitik tayinine sulu ortamda çözünen bazı maddeler girişim yapabilir. Çözelti ortamı istenilen analiz yönteminin uygulanmasını engelliyebilir. Çözücü analit gibi aynı dalga boyunda absorpsiyon yapıyorsa ya da alev spektroskopisinde (atomik absorpsiyon ya da emisyon) yüksek tuz içeriğı olan derişik elektrolit çözeltileri viskozite yaratıyorsa ve aleve çözeltilinin düzenli injeksiyonunu engelliyorsa analiz edilecek bileşenin farklı bir ortama alınması gereklidir. Bu gibi durumlarda çözücü ekstraksiyonu girişim yapmayan bir ortama analitin transferini sağlar [19].

2.7.4. Analitik tayin aracı olarak ekstraksiyon

Daha önceki paragraflarda çözücü ekstraksiyonu analizler için analitin hazırlanması ile ilgilidir. Ekstraksiyon analitiksel tayin için ölçülen bir sinyal sağlayabilir. Örneğin izotop seyreltme radyometresinde ve sıvı membranlar kullanılan iyon seçici elektrotlarda ekstraksiyon yöntemi kullanılır [19].

2.7.5. İnorganik maddelerin ayrılması

Ayırma adımları periyodik sistemdeki iyonik ve moleküler bütün elementler için geliştirilmiştir. Bu maddelerin bazıları zehirlidir ve çevre için zararlıdır [19]. Kobalt ve nikelin ayrılması, 2-etilhegzilfosfinik asit mono 2-etilhegzil ester ekstraktantı ile çalışılmış ve kobalt/nikel ayırma faktörü üzerine pH, kobaltın organik faza yüklenme sıcaklığı, ekstraktant derişiminin etkisi belirlenmiştir. Metal ekstraktant türlerinin yapısı Co ve Ni için sıcaklıkla etkilenmediği ancak pH ve ekstraktant derişiminin ayırma faktörünü etkilediği görülmüştür [26].

Tiyofen ya da fenol grupları içeren iki yeni makrosiklik schiff bazı kullanarak bivalent geçiş metallere çözücü ekstraksiyonu üzerine ligand atomlarının etkisi çalışılmış, makrosiklik yapıdaki fenol grupları geçiş metal iyonlarının ekstraksiyonunda büyük bir artışa yol açmıştır. Tetra fenil borat anyonu ile Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri iyon çifti olarak çözücü içine ekstrakte edilmiştir. Önerilen yöntem, pH 5'te bakır metalinin ekstraksiyonla diğer metallerden ayrılmasına izin vermektedir [27].

Klor içeren sulu çözeltilerde triizooktilamin kullanarak kobalttan bakırın ekstraksiyonla ayrılması araştırılmıştır [28]. Di-2-etilhegzil fosforik asit (DEHPA) ve tri-n-butilfosfat (TBP) ekstraktantları ile çinko, kadmiyum ve kobalt sülfatları içeren karışık elektrolit çözeltilerinden çözücü ekstraksiyonu yapılmış ve yüksek ayırma

faktörleri elde edilmiştir. Bu değerler uygun şartlar altında bu metallerin bu yöntemle ayrılabilceğini göstermektedir [31].

2.7.6. Spektrofotometrik tayinlerde çözücü ekstraksiyonu

Spektrofotometrik tayinlerde çözücü ekstraksiyonunun en eski uygulama yöntemi sulu çözeltilerden bir organik faza ekstraksiyon ve ikinci bir sulu çözeltiliye geri ekstraksiyon adımlarını içerir. Burada ekstraktant yalnızca ayırma ve deriştirme işlemini yapar. Bu yöntem uzun olmasına rağmen hala analitiksel tayinlerde kullanılmaktadır. Spektrofotometrik analizlerle çözücü ekstraksiyonunun en karakteristik kombinasyonu ekstrakte edici organik faz üzerine kurulan yöntemdir. Bir çok metal iyonu ditizon ile kloroform yada karbon tetraklorür içine ekstrakte edilebilen kompleksler oluşturur. Bu metaller arasında ayırma ya sulu çözeltilinin pH'ını değiştirerek yada siyanür gibi maskeleyici bir ayıraç ilave ederek yapılabilir. Bu şekilde metal ditizonat kompleksleri içeren kompleksler farklı dalga boylarında spektrofotometrik olarak tayin edilebilmektedir. Son zamanlarda belirli metal katyonlarına karşı oldukça seçici olan makrosiklik liganlarla (nötral krown eterler, kriptantlar ya da diğer bileşikler) çalışmalar yapılmıştır. Buradaki ekstrakte edilen türler metal-makrosiklik katyon bileşici ve bir renkli anyon arasında oluşan komplekslerdir. Bu şekilde oluşan kompleks metal iyonunun spektrofotometrik olarak tayinine izin verir [19].

2.7.7. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi

Atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS) çoğu zaman bir ön deriştirme ve çözeltili ortamının uzaklaştırılması gereklidir. Ekstraksiyonda kullanılan organik çözücüler sulu çözeltilerden daha düşük vizkozitelere ve yüzey gerilimlerine sahip olduklarından alev çözeltilinin verilme hızını artırarak tayin sınırını düşürürler. Fakat benzen ve klor içeren çözücüler kullanılmamalıdır. En çok kullanılan ekstraksiyon

sistemleri oksin (hidroksikinolin), diketon (metil izo butil keton) ya da butil asetatın çözeltileridir. Atomik emisyon spektrometresinde de aynı avantajlar geçerlidir [28].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kimyasal Maddeler

Ekstraktant olarak triizooktilamin (TIOA), çözücü olarak diklormetan, kloroform, toluen ve ksilen, besleme çözeltisi kobalt (II) klorür hegzahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kadmiyum (II) klorür (CdCl_2) ve nikel(II)sülfat penta hidrat ($\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), besleme çözeltisi asitleri olarak sülfürik asit (H_2SO_4), nitrik asit (HNO_3) ve hidroklorik asit (HCl), kompleks oluşturmak için potasyum iyodür (KI), sinerjistik ekstraktant olarak tribütilfosfat (TBP), sıyırma çözeltisi bazı olarak amonyak (NH_3), sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) kullanıldı. Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflık derecesinde olup tüm kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Carlo-erba firmalarından temin edilmiştir.

Kadmiyum, nikel ve kobalt elementlerinin miktar analizleri Shimadzu AA-6701GF model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresiyle (AAS) ölçülmüştür.

Deneysel çalışmalarda karıştırıcı olarak IKA Labortechnik marka ısıtıcılı karıştırıcılar kullanıldı.

3.2. Solvent Ekstraksiyon Düzenegi

Solvent ekstraksiyonu ile yapılan çalışma Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Hazırlanan besleme ve sıyırma çözeltileri beher içerisine doldurulmuş ve manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır.



Şekil 3.1. Solvent ekstraksiyon düzeneği

Belirlenen süre sonunda karıştırma durdurulmuş ve faz ayrımı gerçekleştirildikten sonra 1-2 mL örnek alınarak, kalibrasyon grafiği aralığına denk gelecek düzeyde seyreltilmiştir. Gerekli seyreltirmeler yapıldıktan sonra kadmiyum, nikel ve kobalt elementlerinin miktar analizleri Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresiyle (AAS) ölçülmüştür.

3.3. Kullanılacak Fazların Hazırlanması

3.3.1. Sulu fazların hazırlanması

3.3.1.1. Besleme çözeltisinin hazırlanması

Kullanılan besleme çözeltisi için; 500 ppm kadmiyum, nikel, kobalt konsantrasyonu olacak şekilde kimyasallardan tartım alınarak bir balonjojeye konulmuştur. İçerisine 0.5 M potasyum iyodür ve asit konsantrasyonu 0.5 M olacak şekilde H_2SO_4 ilave edilmiştir. Saf su ile istenilen hacime tamamlanmıştır.

3.3.1.2. Sıyırma çözeltilisinin hazırlanması

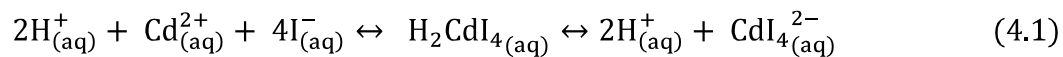
İncelenecek parametre değişkenlerine ait konsantrasyonlarındaki (0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1 ve 2 mol/L) NaOH çözeltileri hazırlanan stok 5 mol/L çözeltiden istenen hacimlerdeki balon jöjeye eklenmiş ve üzeri saf su ile tamamlanmıştır.

3.3.2. Organik fazın hazırlanması

Organik ekstraktant olarak triizooktilamin (TIOA) ve tribütilfosfat (TBP) kullanılmıştır. Bu kimyasallardan hacim oranı olarak kullanılacak miktarlar alınmış ve bir balon jöjeye konularak üzeri organik çözücü ile belirlenen hacime tamamlanmıştır.

BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR

Kadmiyum ve bileşikleri solunması ve yutulması halinde toksik ve zehirleyici etkiye sahiptirler. Toksikliğine karşın, kadmiyum ve bileşikleri elektrokaplama, pigment sentetik kimyasallar, seramikler, metalurjik ve fotoğrafik ürünler, elektronik ve diğer endüstriyel alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır. Endüstriyel atık sularda kadmiyum iyonlarının varlığı yüksek toksik özelliğinden ötürü karmaşık bir kirlilik örneğidir. Bu kirlilik sudaki yaşamı ve insan hayatını en uç noktada etkileyecek düzeydedir. Bu yüzden, atık sulardan kadmiyumun giderilmesi kirlilik azaltımı ve atık çevre dengesinin korunması açısından bilim insanlarınca büyük ilgi gören bir konudur. Çözücü ekstraksiyon işlemi, bugünün endüstrisi tarafından talep edilen yüksek ayırma derecesi ve verimi sağlayacak bir potansiyele sahip bulunmaktadır. Bu çalışmada kadmiyumun nikel ve kobalt içeren iyodürlü çözeltilerden sinerjistik çözücü ekstraksiyonu ile seçici olarak ayrılması incelenmiş ve optimum şartları belirlemek için çeşitli parametreler üzerinde denemeler yapılmıştır. Belirlenen optimum şartlarda metal konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi ve sıyırma prosesi ile ekstrakte edilen kadmiyumun farklı özellikteki bir sulu çözeltiye geri kazanımı incelenmiştir. Bu ekstraksiyon sistemi için, besleme çözeltisindeki kadmiyum iyonları aşırı miktarda KI ile reaksiyona girerek kadmiyum iyodür CdI_4^{2-} kompleksi elde edilir. Çözeltideki Ni(II) ve Co(II) iyonlarının ise KI kompleksini oluşturması çok daha zordur [32].



4.1. Kadmiyumun Sinerjistik Ekstraksiyonu

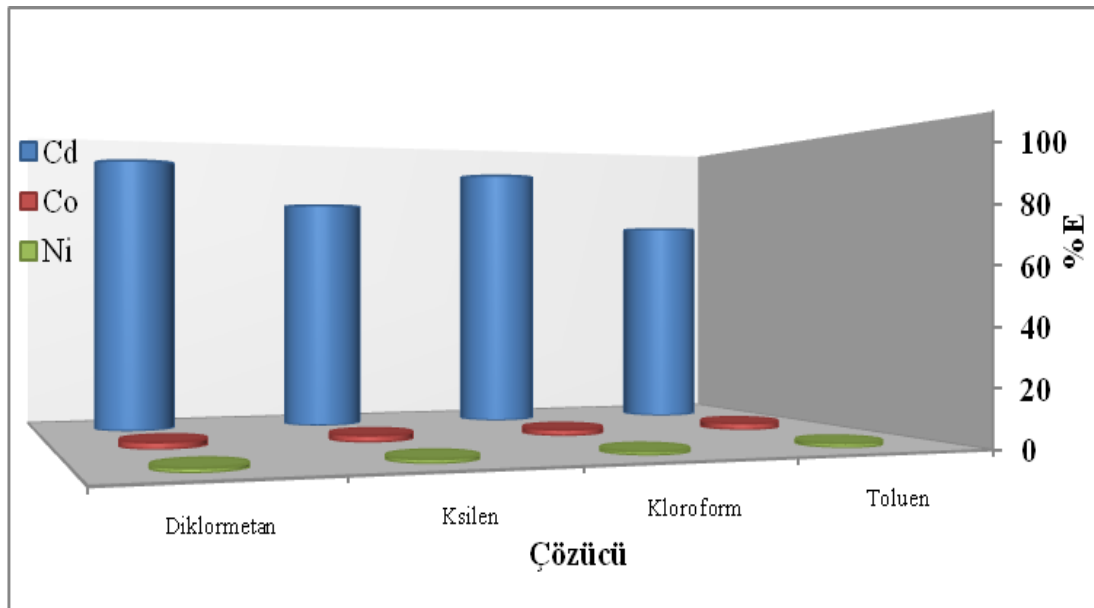
Kadmiyum, kobalt ve nikelin sulu çözeltilerden çözücü ekstraksiyonuna etki eden çözücü cinsi, kompleks oluşturuvcu reaktif (KI) konsantrasyonu, besleme çözeltisi asit türü, besleme çözeltisi asit konsantrasyonu, karıştırma hızı, faz oranı, ekstraktant muamele oranı, ekstraksiyon süresi, sıyırma çözeltisi türü, sıyırma çözeltisi konsantrasyonu ve TIOA/TBP ekstraktant oranı ile meydana getirdiği sinerjik etki gibi deneysel parametreler incelenerek optimum şartlar elde edilmiştir. Ayrıca optimum şartlarda farklı konsantrasyonlarda eşit miktardaki kadmiyum, kobalt ve nikelin ekstraksiyonu incelenmiş ve optimum şartlarda ayırma faktörleri hesaplanmıştır. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu, muamele oranı ve sıyırma çözeltisi türünün kadmiyumun sulu çözeltilere sıyırılmasına etkisi incelenerek sıyırma için uygun şartlar belirlenmiştir.

4.1.1. Çözücü cinsinin etkisi

Ekstraksiyonda uygun çözücü bulmak için; toluen, diklorometan, ksilen ve kloroform çözücüleri denenmiştir. Bu deneylerde, $[Cd^{2+}, Co^{2+} \text{ ve } Ni^{2+}] = 500 \text{ ppm}$, $[H^+] = 0.5 \text{ M}$, $t = 1 \text{ dk}$, $V_s/V_o = 1/1$, karıştırma hızı = 800 rpm, $[KI] = 0,5 \text{ M}$, TIOA+TBP oranı (v/v): % (1+1) olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 4.1 ve Tablo 4.1’de verilmiştir. Sonuç olarak %98.9 oran ile en uygun çözücünün diklorometan olduğu görülmüştür.

Tablo 4.1. Çözücü cinsinin Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi

Çözücü türünün Cd(II) ekstraksiyonuna etkisi				
Çözücü	Toluen	Ksilen	Diklorometan	Kloroform
%E Cd	76.0	83.5	98.9	96.4
%E Co	2.4	2.4	2.4	2.2
%E Ni	1.4	1.4	1.4	1.2



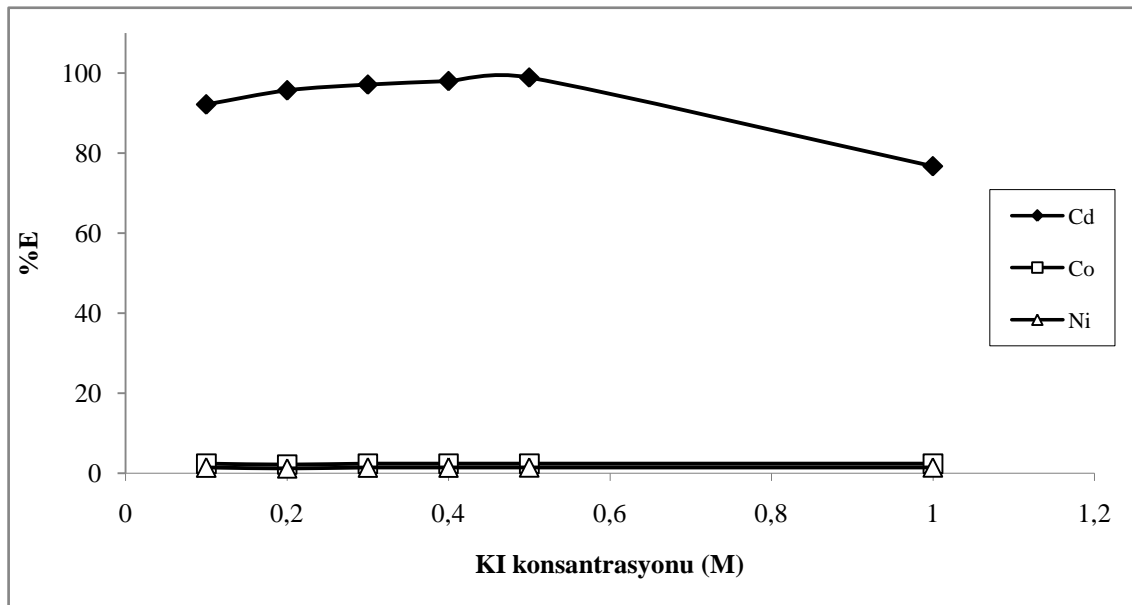
Şekil 4.1. Çözücü cinsinin Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi

4.1.2. Kompleks yapıcı reaktif (KI) konsantrasyonunun etkisi

Kompleks yapıcı reaktif konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi için; 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 ve 1.0 molar KI çözeltileri kullanılmıştır. Bu deneylerde, $[Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}] = 500$ ppm, $[H^+] = 0.5$ M, $t = 1$ dk, $V_s/V_o = 1/1$, karıştırma hızı = 800 rpm, çözücü diklormetan ve TIOA+TBP oranı (v/v): % (1+1) olarak alınmıştır. Yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 4.2 ve Tablo 4.2’de verilmiştir. % 98.9 ekstraksiyon ile 0,5 M KI en iyi ekstraksiyon konsantrasyonu olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.2. KI konsantrasyonunun Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi

KI konsantrasyonunun Cd(II) ekstraksiyonuna etkisi						
M	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1.0
%E Cd	92.1	95.7	97.1	98	98.9	76.7
%E Co	2.4	2.2	2.4	2.4	2.4	2.4
%E Ni	1.4	1.2	1.4	1.4	1.4	1.4



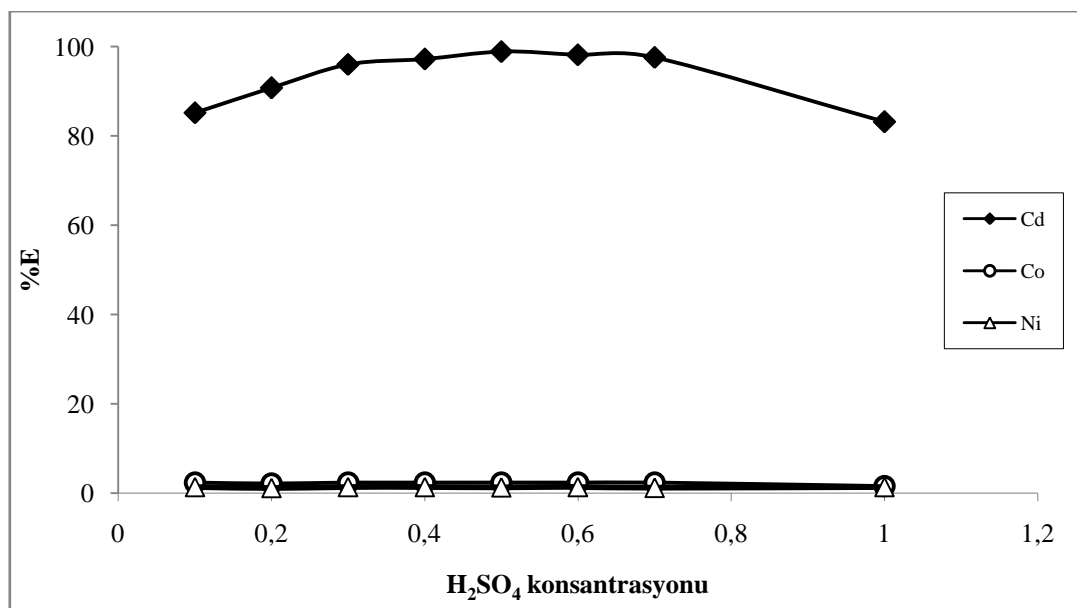
Şekil 4.2. KI konsantrasyonunun Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi

4.1.3. H₂SO₄ konsantrasyonunun etkisi

Optimum şartlara uygun olan H₂SO₄ konsantrasyonunu bulmak için; 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 ve 1.0 molar kullanılmıştır. Bu deneylerde, [Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺]= 500 ppm, [KI] = 0.5 M, t= 1 dk, Vs/Vo= 1/1, karıştırma hızı = 800 rpm, çözücü diklormetan ve TIOA+TBP oranı (v/v): % (1+1) olarak alınmıştır. Yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 4.3 ve Tablo 4.3'de verilmiştir. % 98.9 ekstraksiyon ile 0.5 M H₂SO₄ en iyi ekstraksiyon konsantrasyonu olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.3. H₂SO₄ konsantrasyonunun Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi

H ₂ SO ₄ konsantrasyonunun Cd(II) ekstraksiyonuna etkisi								
M	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	1.0
%E Cd	85,2	90,8	96,0	97,2	98,9	98,2	97,6	85,2
%E Co	2.4	2.2	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	1.6
%E Ni	1.4	1.2	1.4	1.4	1.3	1.4	1.2	1.4



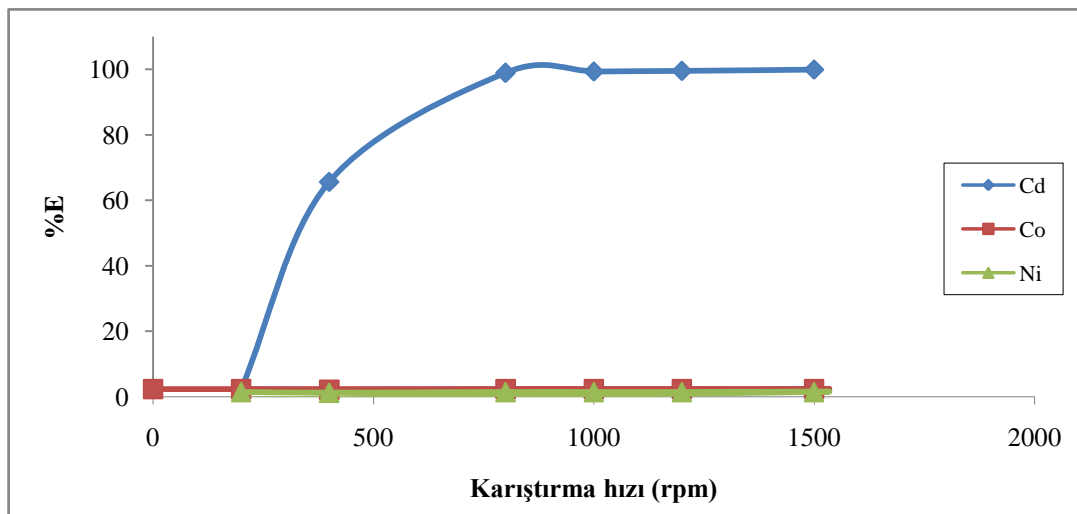
Şekil 4.3. H₂SO₄ konsantrasyonunun Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi

4.1.4. Karıştırma hızının etkisi

Besleme çözeltisi karıştırma hızının Cd(II) ekstraksiyon hızına etkisi için, manyetik bir karıştırıcıda 200, 400, 800, 1000, 1200 ve 1500 rpm'de denemeler yapılmıştır. Bu deneylerde, $[Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}] = 500$ ppm, $[KI] = 0.5$ M, $t = 1$ dk, $V_s/V_o = 1/1$, $[H^+] = 0.5$ M, çözücü diklormetan ve TIOA+TBP oranı (v/v): % (1+1) olarak alınmıştır. Yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 4.4 ve Tablo 4.4'de verilmiştir. Ekstraksiyon 1500 rpm'de maksimuma ulaşmış ve 1000 rpm'de fazla bir değişme gözlenmemiştir. 1000 rpm'de Cd(II) ekstraksiyonu % 99.4'dür.

Tablo 4.4. Karıştırma hızının Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi

Karıştırma hızının Cd(II) ekstraksiyonuna etkisi						
rpm \ %E	200	400	800	1000	1200	1500
%E Cd	2.2	65.6	98.9	99.4	99.5	99.9
%E Co	2.4	2.2	2.4	2.4	2.4	2.4
%E Ni	1.4	1.2	1.4	1.4	1.4	1.4



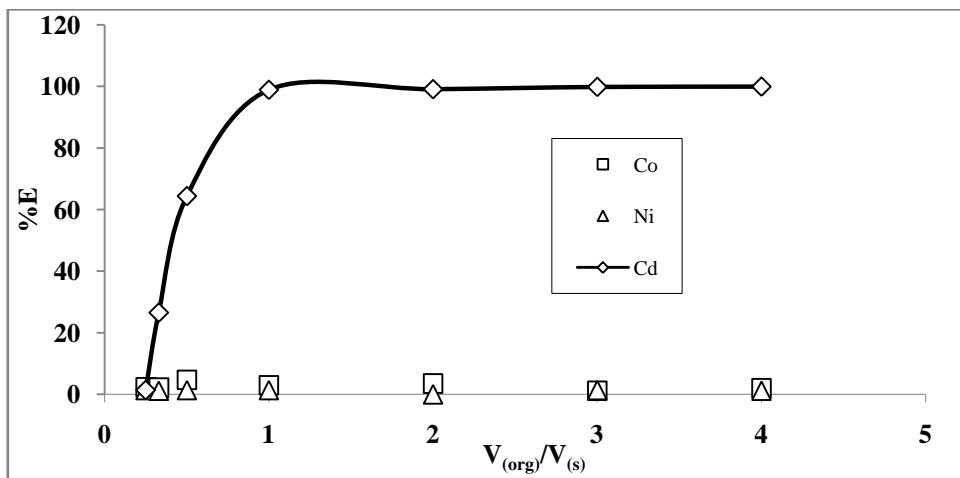
Şekil 4.4. Karıştırma hızının Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi

4.1.5. Faz oranının etkisi

Faz oranı için, besleme çözeltisi ile organik ekstraktant arasında V_o/V_s olacak şekilde çeşitli oranlar denenmiştir. Bu oranlar 1/4 - 4/1 arasında değişmektedir. Deneylerde, $[Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}] = 500$ ppm, $[KI] = 0.5$ M, $t = 1$ dk, karıştırma hızı 800 rpm, $[H^+] = 0.5$ M, çözücü diklormetan ve TIOA+TBP oranı (v/v): % (1+1) olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 4.5 ve Tablo 4.5’de verilmiştir. Bu oran 4 olduğunda ekstraksiyon % 100 olmuştur.

Tablo 4.5. Faz oranının Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi

Faz oranının Cd(II) ekstraksiyonuna etkisi							
V_o/V_s	0.25	0.35	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00
%E Cd	1.4	26.5	64.4	98.9	99.1	99.8	100.0
%E Co	2.4	2.2	4.7	2.9	3.5	1.2	2.0
%E Ni	1.4	1.2	1.4	1.4	0.9	1.4	1.2



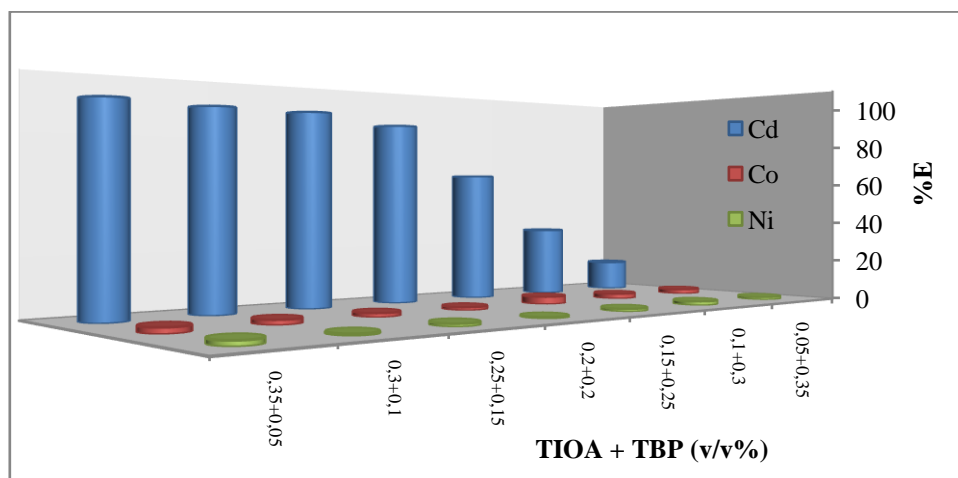
Şekil 4.5. Faz oranının Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi

4.1.6. Ekstraktant konsantrasyonunun etkisi

Ekstraktant olarak kullanılan triizooktilamin (TIOA) ve tribütilfosfat (TBP) maddelerinin ekstraksiyon üzerine sinerjik etkisini görmek için çeşitli oranlarda denemeler yapılmıştır. Bunun için, TIOA+TBP miktarları (0.05+0.35), (0.1+0.3), (0.15+0.25), (0.2+0.2), (0.25+0.15), (0.3+0.1), (0.35+0.05) mL/ 20 mL diklormetan olarak değiştirilmiş ve sadece TIOA kullanılarak (0.1, 0.2, 0.3, 0.4 mL/20 mL) ekstraksiyon yapılmıştır. Bu deneylerde, $[Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}] = 500$ ppm, $[KI] = 0.5$ M, $t = 1$ dk, karıştırma hızı 800 rpm, $[H^+] = 0.5$ M, çözücü diklormetan, $V_s/V_o = 1/1$ olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 4.6 ve 4.7, Tablo 4.6. ve 4.7’de verilmiştir. Ekstraksiyon, 0.35+0.05 oranında %97.1 olduğunu göstermiştir.

Tablo 4.6. TIOA+TBP oranının Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi

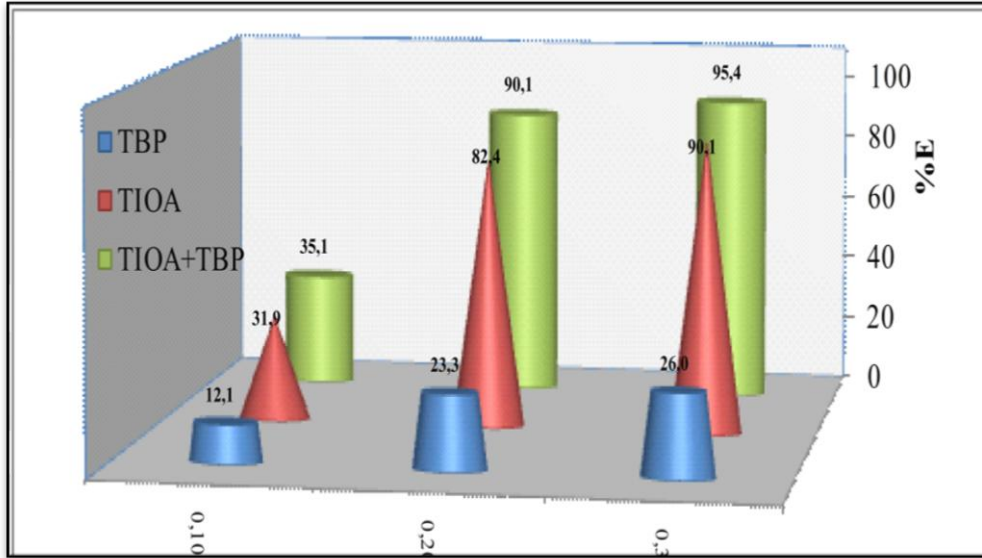
TIOA+TBP oranının Cd(II) ekstraksiyonuna etkisi							
$V_{TIOA}+V_{TBP}$ (mL)	0.05+0.35	0.1+0.3	0.15+0.25	0.2+0.2	0.25+0.15	0.3+0.1	0.35+0.05
%E							
%E Cd	15.3	35.1	64.9	90.1	94.9	95.4	97.1
%E Co	2.4	2.5	3.7	1.6	2.0	2.4	2.7
%E Ni	1.4	2.0	1.4	0.8	1.4	1.0	2.4



Şekil 4.6. TIOA+TBP oranının Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi

Tablo 4.7. TIOA-TBP ve karışımlarının Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi

TBP		
0,5	1	1,5
12,050633	23,336709	25,98157
TIOA		
0,1	0,2	0,3
31,949367	82,379747	90,139241
TIOA+TBP		
0,1+0,3	0,2+0,2	0,3+0,1
35,082761	90,113049	95,418242



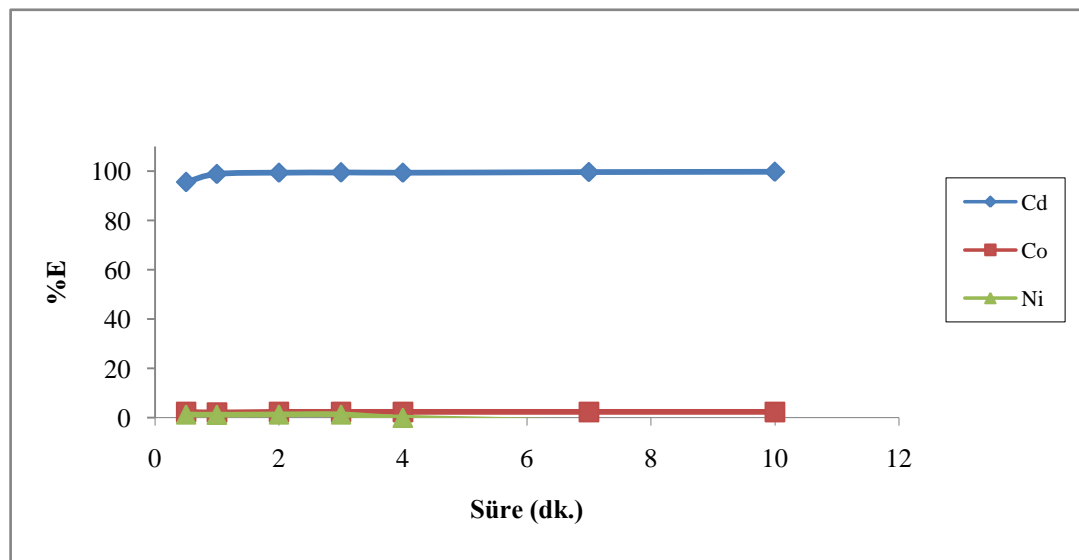
Şekil 4.7. TIOA-TBP ve karışımlarının Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi

4.1.7. Ekstraksiyon süresinin etkisi

Ekstraksiyon için; 0.5, 1, 2, 3, 5, 10 dk süreli deney dizisi yapılmıştır. Bu deneylerde $[Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}] = 500$ ppm, $[KI] = 0.5$ M, karıştırma hızı 800 rpm, $[H^+] = 0.5$ M, çözücü diklormetan ve TIOA+TBP oranı (v/v): % (1+1), $V_s/V_o = 1/1$ olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 4.8 ve Tablo 4.8’de verilmiştir. 2 dakikada ekstraksiyon % 99.4 olmuştur ve daha sonra fazla bir değişme gözlenmemiştir.

Tablo 4.8. Ekstraksiyon süresinin Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi

Ekstraksiyon süresinin Cd(II) ekstraksiyonuna etkisi							
Süre (dk.) \ %E	0.5	1	2	3	4	5	10
%E Cd	95.6	98.9	99.4	99.5	99.4	99.6	99.8
%E Co	2.4	2.2	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
%E Ni	1.4	1.2	1.4	1.4	0.0	1.4	1.2



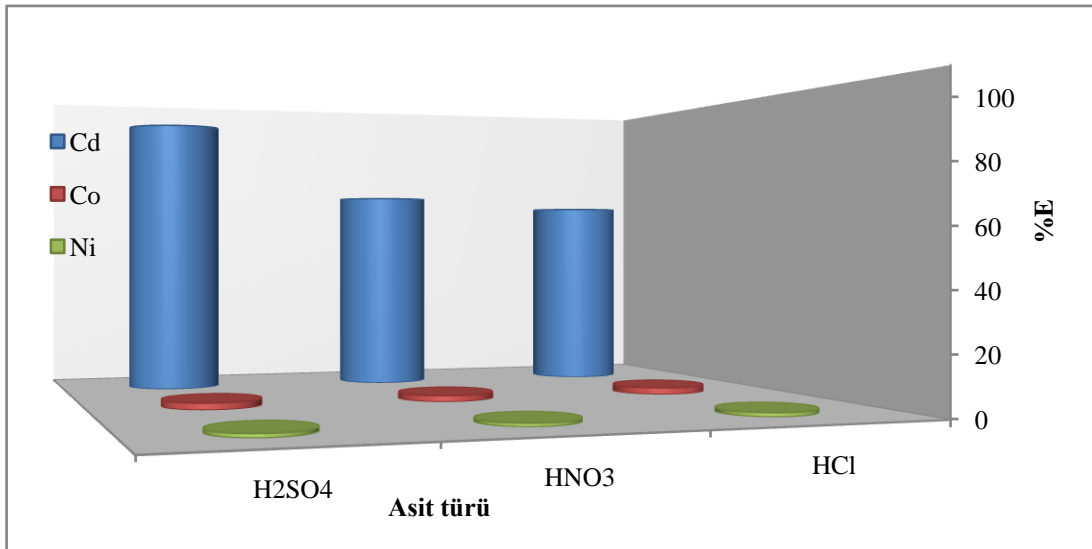
Şekil 4.8. Ekstraksiyon süresinin Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi

4.1.8. Asit türünün etkisi

Ekstraksiyon için; asit olarak sırasıyla 0.5 M HCl, HNO₃, H₂SO₄ kullanılmıştır. Bu deneylerde [Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺] = 500 ppm, [KI] = 0.5 M, t= 1 dk, karıştırma hızı 800 rpm, çözücü diklormetan ve TIOA+TBP oranı (v/v): % (1+1), Vs/Vo= 1/1 olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 4.9 ve Tablo 4.9'da verilmiştir. En iyi asidin % 98.9'la H₂SO₄ olduğu gözlenmemiştir.

Tablo 4.9. Asit türünün Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi

Asit türünün Cd (II) ekstraksiyonuna etkisi			
Asit	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
%E			
%E Cd	68.5	72.1	98.9
%E Co	2.4	2.2	2.4
%E Ni	1.4	1.2	1.4



Şekil 4.9. Asit türünün Cd/Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi

4.2. Optimum şartlar

Yukarıdaki deneysel parametrelerin incelenmesinden aşağıdaki optimum şartlar elde edilmiştir:

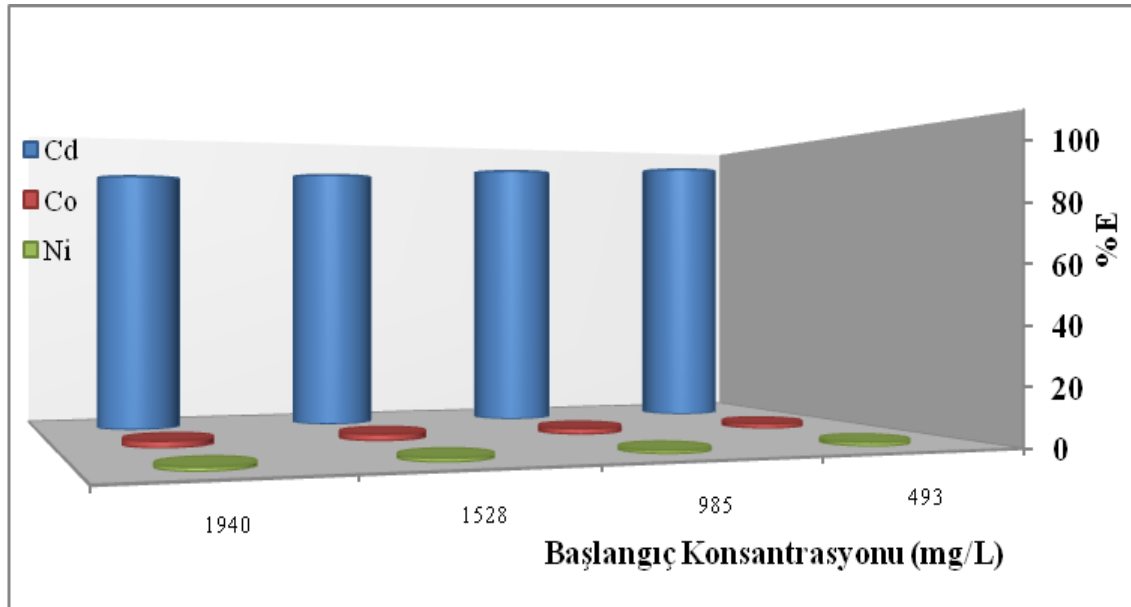
- Çözücü: diklormetan
- Besleme çözeltisi asit türü: H_2SO_4
- Asit konsantrasyonu: 0.5 M
- KI konsantrasyonu: 0.5 M
- Faz oranı $V_o/V_s = 4$
- Karıştırma hızı: 1500 dev/dk
- Ekstraksiyon süresi: 5 dk
- Ekstraktant konsantrasyonu (TIOA/TBP): % 1.5 / %0.5

4.2.1. Cd(II)/Co(II)/Ni(II) konsantrasyonunun optimum şartlardaki etkisi

Optimum şartlarda yapılan deneylerde, Cd(II)/Co(II)/Ni(II) eşit konsantrasyonlarda denenmiş, bunun için her bir metalden yaklaşık 500, 1000, 1500, 2000'er ppm değerlerinde besleme çözeltileri hazırlanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.10 ve Tablo 4.10'da verilmiştir. Nikel ve kobalt ekstrakte olmazken kadmiyum artan konsantrasyona rağmen %99 ile 500 ppm'lik çözeltide iyi bir ekstraksiyon yüzdesi göstermiştir.

Tablo 4.10. Optimum şartlarda Cd/Co/Ni eşit konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi

Eşit konsantrasyonun Cd(II) ekstraksiyonuna etkisi				
Cd/Co/Ni kons. (ppm)				
%E	493.47	985.22	1528.44	1939.64
%E Cd	99.7	97.5	94.4	92.5
%E Co	1.8	2.2	2.4	2.4
%E Ni	1.4	1.2	1.4	1.4



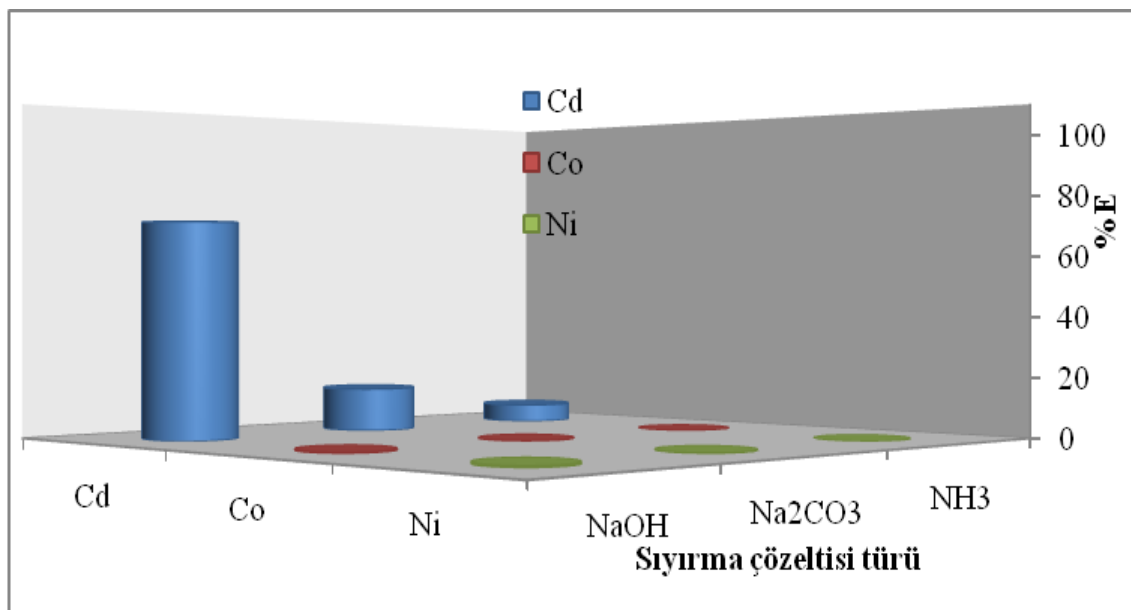
Şekil 4.10. Optimum şartlarda Cd/Co/Ni eşit konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi

4.2.2. Sıyırma çözeltileri türünün etkisi

Sıyırma çözeltilerini belirlemek için sırasıyla 0.5 M NaOH, Na₂CO₃ ve NH₄OH çözeltileri hazırlanmıştır. Sıyırma için, içerisine belirli bir miktarda metal (kobalt, nikel, kadmiyum) ekstrakte edilmiş organik faz kullanılmıştır. Organik fazdan ve sıyırma çözeltilerinden Vs/Vo= 1/1 olacak şekilde alınarak yukarıdaki baz çözeltileri ile optimum şartlarda sıyırma işlemi yapılmıştır. Yapılan deney sonuçları Şekil 4.11 ve Tablo 4.11’de verilmiştir. Sıyırma işlemindeki en iyi bazın sodyum hidroksit olduğu görülmüştür.

Tablo 4.11. Sıyırma çözeltileri türünün etkisi

Sıyırma çözeltileri türünün etkisi			
Sıyırma çözeltileri	NH ₄ OH	Na ₂ CO ₃	NaOH
%E Cd	6.0	14.4	71.1
%E Co	0.1	0.3	0.5
%E Ni	0.1	0.3	0.7



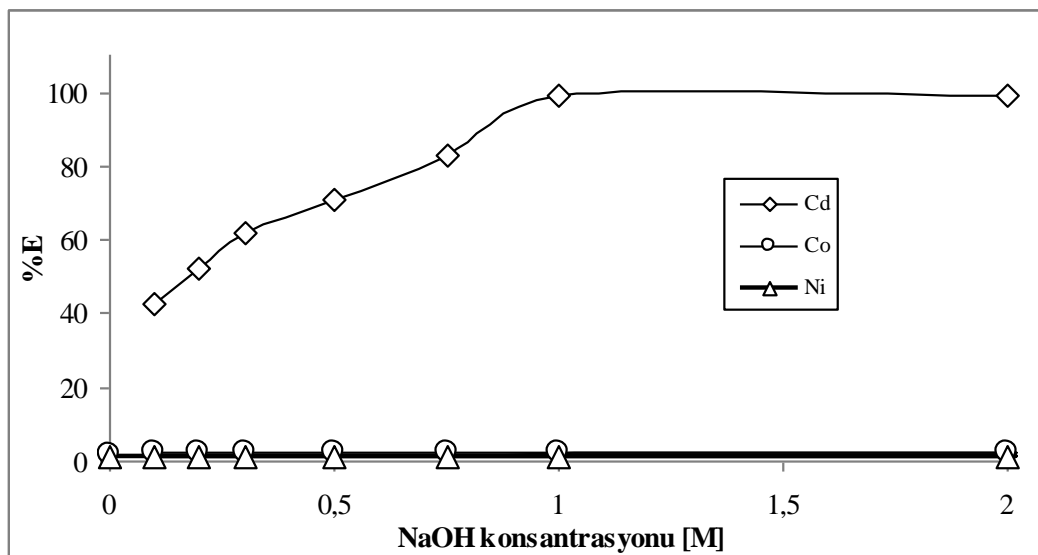
Şekil 4.11. Baz türünün sıyırma işlemine etkisi

4.2.3 Sıyırma çözeltili konsantrasyonunun etkisi

Sıyırma çözeltili olarak sodyum hidroksit kullanılmıştır. Sıyırma için, içerisinde belirli bir miktarda metal (kobalt, nikel, kadmiyum) ekstrakte edilmiş organik faz kullanılmıştır. Bu organik fazdan belirli miktarlarda alınarak konsantrasyonu 0.1M ile 2M arasında değişen NaOH çözeltileri ile sıyırılmıştır. Optimum şartlarda yapılan deney sonuçları Şekil 4.12 ve Tablo 4.12’de verilmiştir. Sodyum hidroksitin 2 M konsantrasyonunda % 99.4 ile en iyi sıyırma sağlanmıştır.

Tablo 4.12. NaOH konsantrasyonunun sıyırma etkisi

NaOH konsantrasyonunun sıyırma etkisi. (mol/L)						
M_{NaOH}	0.1	0.3	0.5	0.75	1.0	2.0
%E Cd	42.8	62.0	71.1	82.7	99.2	99.4
%E Co	2.4	2.2	2.4	2.4	2.4	2.4
%E Ni	1.4	1.2	1.4	1.4	1.3	1.4



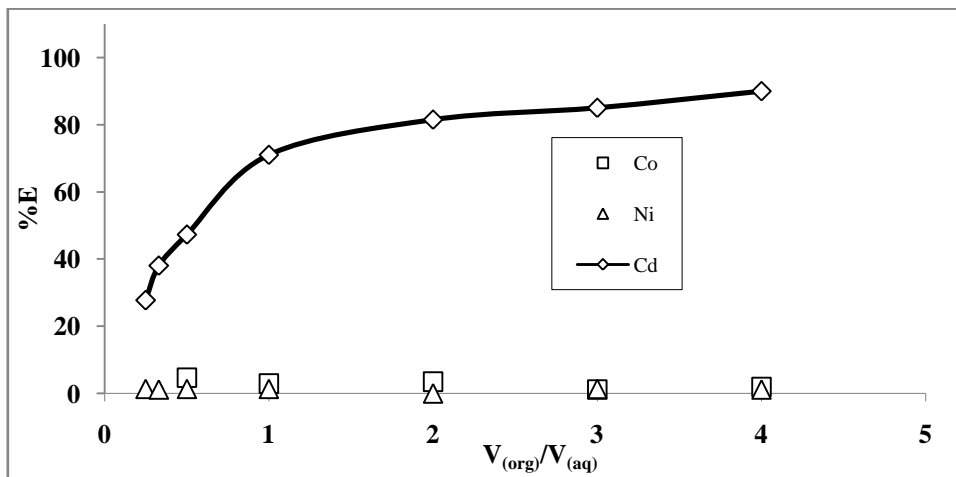
Şekil 4.12. NaOH konsantrasyonunun sıyırma etkisi

4.2.4. Sıyırmaya faz oranının etkisi

Faz oranı için, NaOH çözeltisi ile organik faz arasında V_s/V_o olacak şekilde çeşitli oranlar denenmiştir. Bu oranlar, 1/4, 1/3, 1/2, 1/1, 2/1, 3/1, 4/1 değerleri arasında değiştirilmiştir. Yapılan deney sonuçları Şekil 4.13 ve Tablo 4.13’de verilmiştir. 4/1 oranda sıyırmamanın %90 ile uygun olduğu görülmüştür.

Tablo 4.13. Faz oranının sıyırmaya etkisi

Faz oranının sıyırmaya etkisi							
V_s/V_o	0.25	0.33	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00
%E Cd	27.7	38.0	47.3	71.1	81.5	85.0	90.0
%E Co	-17.5	-17.8	4.7	2.9	3.5	1.2	2.0
%E Ni	1.4	1.2	1.4	1.4	0.9	1.4	1.2



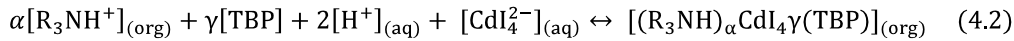
Şekil 4.13. Faz oranının sıyırmaya etkisi

4.3. Kadmiyum Ekstraksiyon Stokiyometrisi

Cd(II)'nin iyotlu ortamdan TIOA ve TBP ile ekstraksiyonu Bölüm 4.2.'de açıklanmıştır. Organik fazdaki TBP'nin konsantrasyonu x TBP alınır, D dağılım katsayısı, organik faz ve sulu faz arasında dağılan metal iyonu konsantrasyonlarının oranıdır. Buradan da görülebileceği gibi TBP ve TIOA karışımı ile Cd^{2+} ekstraksiyon verimi, sadece TIOA veya sadece TBP ile yapılan ekstraksiyonun veriminden daha yüksektir. Sinerjistik ekstraksiyon teorisine göre sinerjizm faktörü (R), aşağıdaki denklem ile gösterilmiş ve hesaplanmıştır.

$$R = \frac{D_{TBP+TIOA}}{D_{TIOA} + D_{TBP}} \quad (4.1)$$

Organik fazdaki ekstraktant ve sinerjistik ekstraktant R_3NH^+ ve TBP ile sulu fazdaki CdI_4^{2-} arasında oluşan denge reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir;



Bu reaksiyondan denge sabiti, K_{ex} aşağıdaki biçimde türetilebilir;

$$K_{ex} = \frac{[(R_3NH)_\alpha CdI_4\gamma(TBP)]}{[R_3NH^+]^\alpha [TBP]^\gamma [CdI_4^{2-}][H^+]^2} \quad (4.3)$$

Buradan da dağılım oranı, D şu şekilde yazılabilir:

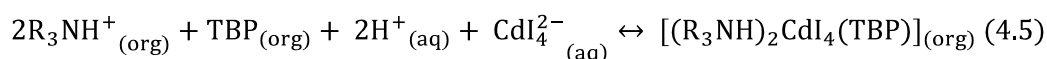
$$D = K_{ex} ([R_3NH^+]^\alpha + [TBP]^\gamma + [H^+]^2)$$

Her iki tarafın doğal logaritması alınır;

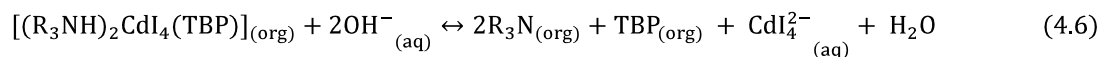
$$\log D = \log K_{ex} + \alpha \log [R_3NH^+] + \gamma \log [TBP] + 2 \log [H^+] \quad (4.4)$$

Denklem (4.4) de görüldüğü gibi $\log D$ ile $\log[R_3NH^+]$ arasında çizilen grafiğin eğimi α katsayısının değerine, $\log D$ ile $\log[TBP]$ arasında çizilen grafiğin eğimi γ katsayısının değerine eşit olacaktır. Tablo 4.14 ve Şekil 4.14'den görüleceği gibi eğim $2,478 \approx 2$ 'dir ve α katsayısına eşittir. Tablo 4.15 ve Şekil 4.15 den görüleceği gibi eğim $0,758 \approx 1$ 'dir ve γ katsayısının eşittir. $\log D$ ile $\log[H^+]$ arasında çizilen grafiğin eğimi Tablo 4.16 ve Şekil 4.16 dan görüleceği gibi $1,62 \approx 2$ 'dir.

Kompleks stokiometrisini belirlemek için grafiksel yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemde göre R_3N -TBP/Cd(II) oranı 2/1 olduğu belirlenmiştir. Buna göre, oluşan kompleks $[(R_3NH)_2CdI_4(TBP)]$ kompleksidir. Oluşan ekstraksiyon dengesi şöyledir:



Eğer yukarıdaki gibi organometalik kompleks formundaki $[(R_3NH)_2CdI_4(TBP)]_{(org)}$ sıyırma çözeltisindeki NaOH ile reaksiyona girerse, kadmiyum sıyırma çözeltisine geçer. Sıyırma reaksiyonu aşağıda verilmektedir.



Tablo 4.14. $\log D$ - $\log[TIOA]$ değerleri

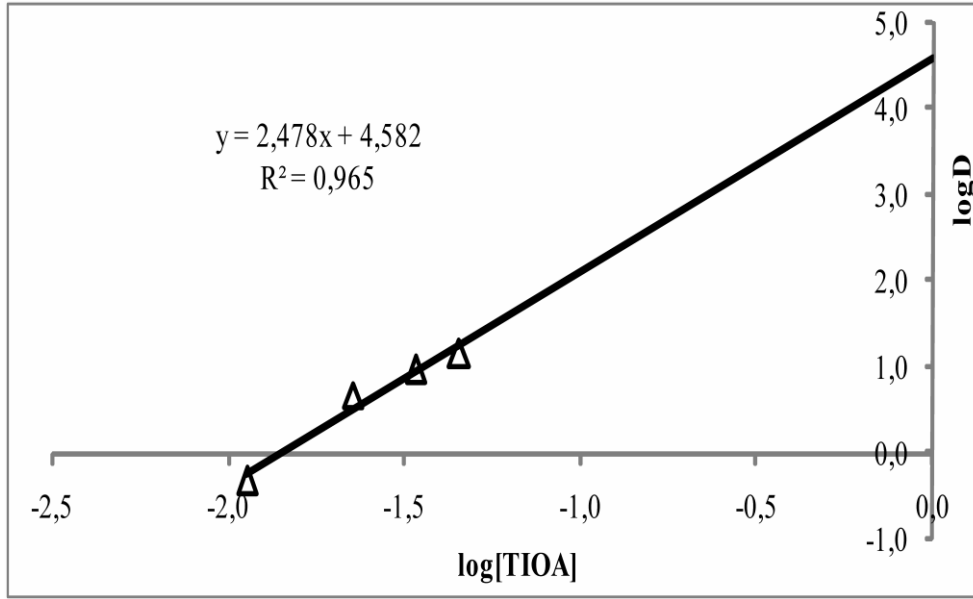
Log[TIOA]	-1,947	-1,646	-1,469	-1,344
LogD	-0,328	0,670	0,961	1,152

Tablo 4.15. $\log D$ - $\log[TBP]$ değerleri

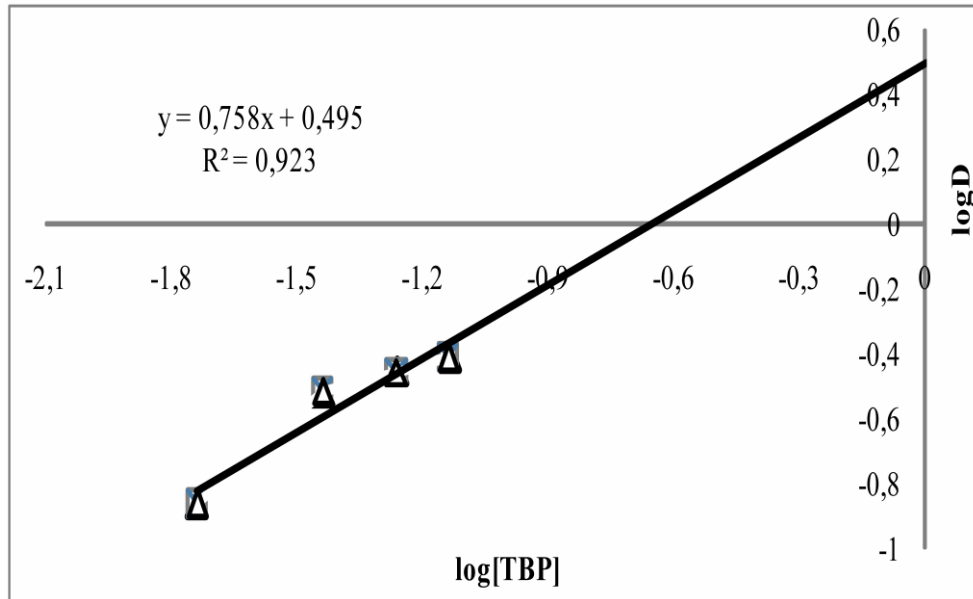
log[TBP]	-1,739	-1,438	-1,262	-1,137
logD	-0,863	-0,516	-0,455	-0,411

Tablo 4.16. logD-log[H⁺] değerleri

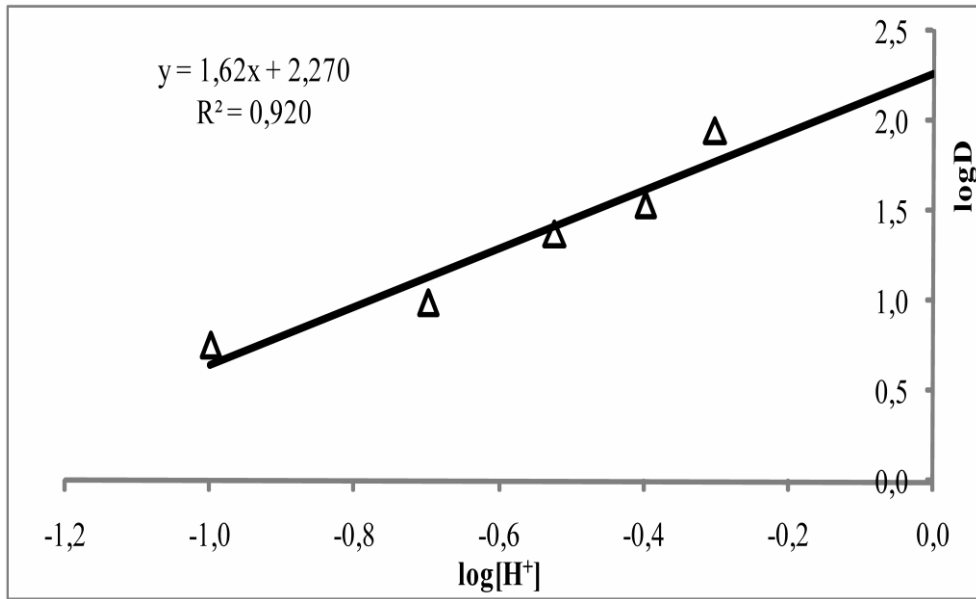
log[H ⁺]	-1,000	-0,699	-0,523	-0,398	-0,301
logD	0,760	0,992	1,381	1,543	1,948



Şekil 4.14. logD-log[TIOA] grafiği



Şekil 4.15. logD-log[TBP] grafiği



Şekil 4.16. logD-log[H⁺] grafiği

4.4. Seçicilik (β)

Eşit konsantrasyonlarda kadmiyum, kobalt ve nikel içeren besleme çözeltilerinden kadmiyumun seçici olarak nikelden ve kobalttan ayrılması deneysel olarak incelendi. Kadmiyumun kobalta ve nikelde göre ayırma faktörleri veya seçiciliğinin optimum şartlarda değişmesi denklem (4.7) ve (4.8)'den hesaplanarak Tablo 4.17'de gösterilmektedir.

$$\beta_{Cd/Co} = \frac{D_{Cd}}{D_{Co}} \quad (4.7)$$

$$\beta_{Cd/Ni} = \frac{D_{Cd}}{D_{Ni}} \quad (4.8)$$

Tablo 4.17'de verilen seçicilik değerlerinden kadmiyumun kobalt ve nikelden seçici olarak ayrılabilirdiğini göstermektedir.

Tablo 4.17. Optimum şartlarda Cd, Co ve Ni dağılım faktörü ve seçiciliği

Besleme Karışımı	$\beta_{Cd/Co}$		$\beta_{Cd/Ni}$	
	5 min		5 min	
500 mg/L ($Cd^{2+} + Co^{2+} + Ni^{2+}$)	20142,8		60428,5	
1000 mg/L ($Cd^{2+} + Co^{2+} + Ni^{2+}$)	5522,7		4269,4	
1500 mg/L ($Cd^{2+} + Co^{2+} + Ni^{2+}$)	4220,8		3144,5	
2000 mg/L ($Cd^{2+} + Co^{2+} + Ni^{2+}$)	1890,1		2214,8	
Besleme Karışımı	<i>D</i> ; Dağılım Katsayıları			
	D_{Cd}	D_{Co}	D_{Ni}	
	5 min	5 min	5 min	
500 mg/L ($Cd^{2+} + Co^{2+} + Ni^{2+}$)	361,8	0,018	0,006	
1000 mg/L ($Cd^{2+} + Co^{2+} + Ni^{2+}$)	39,0	0,007	0,009	
1500 mg/L ($Cd^{2+} + Co^{2+} + Ni^{2+}$)	16,9	0,004	0,005	
2000 mg/L ($Cd^{2+} + Co^{2+} + Ni^{2+}$)	12,3	0,006	0,006	

BÖLÜM 5. SONUÇLAR

Ekstraktant olarak triizooktilamin (TIOA) ve tribütilfosfat (TBP) kullanılan çözücü ekstraksiyonu ile kadmiyum, kobalt ve nikelin sinerjistik ekstraksiyonundan şu sonuçlar elde edilmiştir:

- Organik çözücü olarak: toluen, diklorometan, ksilen ve kloroform denenmiş ve en uygun çözücünün diklorometan olduğu görülmüştür (Şekil 4.1).
- KI konsantrasyonu 0.1–1.0 M arasında değiştirilmiş ve 0.5 M KI içeren çözeltinin en uygun olduğu belirlenmiştir.
- Besleme çözeltisi asit türü olarak HCl, HNO₃, H₂SO₄ kullanılmış ve en iyi asidin H₂SO₄ olduğu görülmüştür (Şekil 4.9).
- Besleme çözeltisi asit konsantrasyonu olarak 0.1-1.0 M arasında çözeltiler denenmiş ve en iyi konsantrasyonun 0.5 M olduğu saptanmıştır.
- Besleme çözeltisi karıştırma hızı 200-1500 rpm arasında değiştirilmiş ve 1500 rpm en uygun karıştırma hızı olduğu belirlenmiştir.
- Besleme çözeltisi ile organik faz arasındaki faz oranı 1/4-4/1 arasında değiştirilmiştir. Şekil 4.5’de görüldüğü gibi en uygun oranın $V_o/V_s = 4$ olduğu saptanmıştır.
- Triizooktilamin (TIOA) ile tribütilfosfat (TBP) arasındaki ekstraktant konsantrasyonu; (TIOA+TBP)= (0.05+0.35), (0.1+0.3), (0.15+0.25),

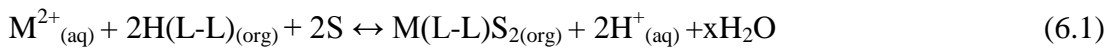
(0.2+0.2), (0.25+0.15), (0.3+0.1), (0.35+0.05) mL/ 20 mL diklormetan olarak değiştirilmiştir. Uygun oranın %97.1'le (0.35+0.05) olduğu görülmüştür.

- Sinerjistik etkiyi görebilmek için ekstraktant olarak sadece TIOA kullanılarak (0.1, 0.2, 0.3, 0.4 mL/20 mL) ekstraksiyon yapılmıştır. Sonuç olarak TIOA+TBP karışımının TIOA'ya göre daha iyi ekstraksiyon yaptığı belirlenmiştir.
- Ekstraksiyon süresi 0.5 ile 10 dk arasında değiştirilerek uygun sürenin 10 dk olduğu, fakat 5 dk.'dan sonra çok fazla ekstraksiyon gerçekteşmediği görülmüştür.
- Optimum şartlar belirlenerek eşit miktarlarda Cd(II)/Co(II)/Ni(II)'un değişik konsantrasyonlarda (493.47, 985.22, 1528.44, 1939.65 ppm) ekstraksiyon gerçekteşirilmiştir, nikel ve kobalt ekstrakte olmazken kadmiyum artan konsantrasyona rağmen %99 ile 500 ppm'lik çözeltilerde iyi bir ekstraksiyon yüzdesi göstermiştir (Şekil 4.10).
- Sıyırma çözeltilerini belirlemek için NaOH, Na₂CO₃ ve NH₃ çözeltileri denenmiş ve en iyi sıyırmanın sodyum hidroksit çözeltilisinde olduğu görülmüştür (Şekil 4.11).
- Sıyırmada NaOH konsantrasyonu için 0.1-2 M arasında denemeler yapılmış ve en uygun konsantrasyonun 2 M olduğu görülmüştür.
- Sıyırmada faz oranı (V_s/V_o), 1/4-4/1 arasında değiştirilerek en uygun kullanılabilirlik $V_s/V_o=4$ olduğu belirlenmiştir.

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

6.1. Tartışmalar

Birçok sinerjistik sistem bir asidik ekstraktant ve koordinasyon sayısı asidik ekstraktan tarafından doyurulmuş bir metal ile reaksiyona girecek solvasyon ekstraktantının karışımından elde edilmektedir. Örneğin iki değerlikli bir metal iyonunun tercihli koordinasyon sayısı altıdır. Bu metal iyonu iki dişli monobazik bir ekstraktant ile $M(L-L)_2(H_2O)_2$ (burada L, HL den türeyen liganttır) şeklinde bir kompleks oluşturur. Su molekülleri ile solvasyon ekstraktantının (S) yerdeğiştirmesi sonucu daha lipofilik bir kompleks oluşur, $(M(L-L)_2(S)_2)$ ve böylece organik fazdaki metal kompleks oranı artacağından dolayı, dağılım katsayısının nominal değerinde de bir artış gözlenecektir. Alışılmadık bir biçimde solvasyon ekstraktantı metal iyonunu kendi kendine ekstrakte eder. Böylece oluşan ekstraksiyona sinerjistik ekstraksiyon denir. Genel mekanizma aşağıda verilmiştir (Sinerjizm faktörü:SF).



$$SF = D_{AB}/(D_A + D_B) \quad (6.2)$$

Çözücü cinsinin etkisi için; Bölüm 4.1.1'de belirtilen şartlarda çözücüler denenmiştir. Sonuç olarak diklormetan ekstraksiyon için iyi bir çözücü olduğu görülmüştür. Bunun sebebi, diklormetanın diğerlerine göre oluşan $[(R_3NH)_2CdI_4(TBP)]_{(org)}$ kompleksi için uyumlu bir çözücü olması olabilir. Bu nedenden dolayı optimum şartlarda organik çözücü olarak diklormetan kullanılmıştır. Kompleks yapıcı KI'un ekstraksiyona etkisi için; Bölüm 4.1.2'de belirtilen şartlarda deneyler yapılmıştır. Kadmiyum ekstraksiyonu için gerekli olan tetrahedral $[CdI_4]^{-2}$ kompleksi, 0,5 M potasyum iyodür konsantrasyonunda yüksek verimde oluştuğu

Şekil 4.2’de görülmektedir. Preston [33], organik ekstraktın elektronik spektrumunun incelenmesinden, kadmiyumun tetrahedral anyonu, $[\text{CdI}_4]^{-2}$ olarak ekstrakte edildiğini, buna karşılık nikelin ve kobaltın iyot ile kompleks oluşturmadığını belirtmektedir. Optimum şartlarda KI konsantrasyonu 0,5 M alınarak deneyler yapılmıştır.

Asit konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi için; Bölüm 4.1.3’de belirtilen şartlarda deneyler yapılmıştır. Denklem (4.2)’de $[\text{H}^+]$ konsantrasyonunun $[(\text{R}_3\text{NH})_2\text{CdI}_4(\text{TBP})]_{(\text{org})}$ kompleksi üzerine etkisi görülmektedir. Fakat yüksek proton konsantrasyonunda H_2CdI_4 gibi türler oluşacak ve bu türlerde tam iyonlaşma olmadığı için TIOA-TBP ile kompleks oluşturması güçleşecektir. Bu yüzden ekstraksiyon optimum şarttan sonra artan asit konsantrasyonu ile azalacaktır. Bu yüzden optimum şartlarda $[\text{H}^+]$ konsantrasyonu optimum olarak 0.5 M bulunmuş ve deneyler bu değerde yapılmıştır.

Karıştırma hızının ekstraksiyona etkisi için; Bölüm 4.1.4’de belirtilen şartlarda denemeler yapılmıştır. 1000 rpm’de fazlar arasında iyi bir karışım oluşturularak homojen bir ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon yüzdesi daha düşük karıştırma hızlarında nispeten azalmıştır. 1000 rpm’den yüksek karıştırma hızlarında ise çok fazla bir değişim gözlenmemiştir.

Faz oranının ekstraksiyona etkisi için; Bölüm 4.1.5’de belirtilen şartlarda denemeler yapılmıştır. $V_{\text{org}}/V_{\text{s}}$ oranı arttıkça ekstraksiyon yüzdesi artmaktadır. Başlangıç şartlarında faz oranı 3 olduğu zaman ekstraksiyon %99.8’e ulaşmakta ve daha sonra fazla bir değişim olmamaktadır.

Ekstraktant konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi için; Bölüm 4.1.6’da belirtilen şartlarda denemeler yapılmıştır. Şekil 4.6 ve 4.7’den görüldüğü gibi tek başına ekstraktant kullanıldığında TIOA iyi bir ekstraktant özelliği göstermektedir, fakat sinerjistik ekstraktant karışımı olarak TIOA+TBP kullanıldığında konsantrasyon yarıya indirildiğinde dahi iyi bir ekstraksiyon gözlenmekte ve ekstraksiyon verimi %90’a kadar yükselmektedir.

Yapılan çalışmaya ait sinerjizm faktörleri Eşitlik 6.2'ye göre hesaplanmış ve Tablo 6.1'de verilmiştir. Buna göre TIOA ve yardımcı ekstraktant TBP ile hazırlanan karışımlardan %80 TIOA ve %20 TBP karışımının sinerjizm faktörü 2,2 olarak hesaplanmıştır. Tablodan görüldüğü üzere bu değer sinerjizmin en yüksek olduğu değerdir. Bu değer altında ve üstündeki karışım oranlarında sinerjizm faktörlerinin düşük olduğu gözlenmektedir.

Tablo 6.1. Cd(II) ekstraksiyonu için sinerjizm faktörleri

TIOA	TBP	D_{TIOA}	D_{TBP}	R
0.1	0,00	0,47	-	-
0.2	0,00	4,68	-	-
0.3	0,00	9,14	-	-
0.4	0,00	14,19	-	-
0.05	0.35	0,18		0,31
0.1	0.3	0,54		0,66
0.2	0.2	9,11		1,83
0.3	0.1	20,83		2,22
0.35	0.05	20,83		1,43
0,00	0.1	-	0,24	-
0,00	0.2	-	0,30	-
0,00	0.3	-	0,35	-
0,00	0.4	-	0,39	-

Ekstraksiyon süresinin ekstraksiyona etkisini belirlemek için; Bölüm 4.1.7'de belirtilen şartlarda denemeler yapılmıştır. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi 2 dakikadan daha uzun sürenin ekstraksiyon yüzdesinde çok fazla bir değişim sağlamadığı

gözlenmiştir. Endüstriyel kullanım ve verimlilik açısından süre önemli bir faktördür. Bu nedenden dolayı daha kısa ekstraksiyon sürelerinin kullanımı solvent ekstraksiyon prosesi uygulamalarında tercih sebebi olmaktadır. Bu amaca yönelik olarak optimum şartlarda ekstraksiyon süresi 2 dk olarak kullanılabilir.

Yukarıda sonuçlar çerçevesinde optimum şartlar belirlenmiş ve Bölüm 4.2.'de verilmiştir. Bu şartlarda Cd(II)/Co(II)/Ni(II) konsantrasyonları değiştirilerek ekstraksiyon kabiliyeti incelenmiştir. 2000 ppm'e kadar değişen Cd(II)/Co(II)/Ni(II) konsantrasyonlarına rağmen elde edilen yüksek ekstraksiyon verimleri 500 ppm'de gerçekleşmiş ve bu sonuçta prosesin optimize edildiğini göstermektedir.

Sıyırma için; optimum şartlarda belirli bir oranda kadmiyum ile doyurulmuş organik faz kullanılmıştır. Bölüm 4.2.2 ve 4.2.3'de belirtilen şartlarda gerçekleştirilen sıyırma işlemleri ile 2M NaOH çözeltisinin en uygun olduğu görülmektedir. Fakat 1M ile 2M NaOH çözeltisinin kayda değer bir farkı olmadığı ve maliyet açısından 1M NaOH kullanılmasının daha uygun olacağı düşünülmektedir. Sıyırma işlemine faz oranının etkisi için; Bölüm 4.2.4'de belirtilen şartlarda deneyler yapılmıştır. Değiştirilen V_s/V_{org} oranları ile 4/1 orandaki sıyırma yüzdesi % 90'a kadar yükseltilmiştir.

6.2. Öneriler

Sinerjistik solvent ekstraksiyon tekniğinin, solvent ekstraksiyon teknikleri arasında gün geçtikçe önemi artmaktadır. Ekstraksiyon proses veriminin artırılması, ekstraksiyon denge süresinin kısaltılması bu tekniğin temel üstünlükleri arasında yer almaktadır. Ekstraksiyon yeteneği fazla olmayan ekstraktantların ekstraksiyon yeteneğinin yardımcı bir ekstraktant vasıtasıyla artırılması sayesinde solvent ekstraksiyonunda kullanımına olanak sağlamaktadır.

Bu araştırma kapsamında aşağıdaki öneriler sunulabilir. Bu öneriler üzerinde çalışmak konunun daha iyi anlaşılması, konuya farklı açılardan bakılabilmesi ve geliştirilmesi yönünden faydalı olacaktır.

- Reaksiyon stokiyometrilerinin belirlenmesinde Log-Log analizinin yanı sıra job yöntemi ve eğim oranları yöntemi gibi spektrofotometrik yöntemler de kullanılabilir. Böylece analizlerin karşılaştırılması ile doğruluk ve tutarlılıklarının teyit edilmesi sağlanmalıdır.
- FT-IR gibi spektroskopik ve NMR gibi moleküler yapı aydınlatma teknikleri ile organik ve sulu fazlarda oluşan organometalik komplekslerin yapısı tayin edilerek, ekstraksiyon ve sıyırma reaksiyon mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmalıdır.
- Sistem sıcaklık kontrollü ve pH kontrollü yapılabilir ve bunun için ısı izolasyonu sağlanmalıdır. Böylece sisteme ait termodinamik parametreler (ΔG , ΔS , ΔH gibi) daha hassas bir biçimde deneysel olarak saptanabilir.
- Kompleks yapıcı reaktifler ve ekstraktant olarak farklı organik veya inorganik maddeler kullanılarak bir çok metalin ekstraksiyonu ve geri kazanımı için geniş bir çalışma yelpazesi oluşturulabilir.
- Elde edilen deneysel sonuçlar, geliştirilebilecek bir matematiksel model ile karşılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] GRAYSON, M., (Ed.), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 6, Wiley, New York, pp. 481, 1980
- [2] SAĞLAM, H.B., Çay Türlerinde İki Farklı Demleme Metodu Kullanılarak Kadmiyum Ve Vanadyum Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Enstitüsü Adapazarı, Kasım, 2002
- [3] RAUTENBACH, R., ALBRECHT, R., Membrane Processes, Wiley, New York, 1989
- [4] GERHARD N., PLANT, I., PETROVA, A.A., TAGİROV, R.K, Hydrom. 60, 1–5, (2001)
- [5] SAJİ, J., RAO, T.P., IYER, C.S.P., REDDY, M.L.P., Hydrom. 49, 289–296 (1998)
- [6] <http://ekutup.dtp.gov.tr/imalatsa/oik553.pdf> , Mart, 2011
- [7] İMAMOĞLU, M., Pirinç Kabuğundan Yapılmış Aktif Karbon Üzerinde Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Adapazarı, Temmuz, 1996
- [8] DEMİR, M., DEMİRCİ, Ş., USANMAZ, A., Anorganik Kimya ve Uygulaması, Devlet Kitapları, s. 383-388, İstanbul, 1980
- [9] CANER, G., Nikel, Madencilik, MTA, Sayı.5, s.46-47, Ankara
- [10] RITCEY, G.M., ASHBROOK, A.W., Solvent Extraction, Principles and Applications to Process Metallurgy, Vol. II, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 279-361, 1979
- [11] INOUE, K. and TSUNOMACHI, H., Solvent extraction of copper and nickel with SME 529, Hydrometallurgy, 13, (2006), 73
- [12] HABASHİ, F., CANBAZOĞLU, M., Hidrometalurji, Madencilik, 1, 1986
- [13] SÜRÜCÜ, A., Sulu çözeltilerden destekli sıvı membranlarla kobalt ve nikelin ayrılması, SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2008

- [14] HABASHI, F., Handbook of Extractive Metallurgy, Vol. 2, WILEY-VCH, Germany, 1997
- [15] <http://www.kimyaevi.org.tr>, Mart, 2011
- [16] SIBLEY, S.F., Nickel, www.usgs.gov, Mart, 2011
- [17] <http://encyclopedia.thefreedictionary.com/Nickel>, Mart, 2011
- [18] <http://www.turkcebilgi.com/nikel/ansiklopedi>, Mart, 2011
- [19] RAYDBERG, J., MUSİKAS, C., CHOPPİN, G.R., Principles and Practices of Solvent Extraction, Marcel Dekker Inc., (1992), s. 1
- [20] JEFFERY, G.H., BASSET, J., MERDHAM, T., DENNEY, E.C., Vogel's Testbook of Quantitative Chemical Analysis, Longman, fifth edition, (1989), s.161
- [21] GEORGE, H.M., HENRY, F., Solvent Extraction in Anal. Chem., John Wiley& Sons inc., (1957), s. 3
- [22] TANAKA, M., Modelling of solvent extraction equilibria of Cu(II) from nitric acid and hydrochloric acid solutions with J3-hydroxyoxime, Hydrometallurgy, No: 24, (1990), s. 317
- [23] SARANGİ, K., REDDY, B.R., DAS, R.P., Extraction studies of cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions using Na-Cyanex 272, Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and cyanex 272 and their mixtures, Hydrometallurgy, No: 52, (1999), s. 251
- [24] KİM, N.T., NORO, J., Solvent extraction of several divalent metal ions with benzoyltrifluoroacetone and 2-thenoyltrifluoroacetone into chlorofonn in the presence of tetrabutylammonium ions, Bull.Chem.Soc. Jpn., No: 67, (1994), s. 432
- [25] JEFFERY, G.H., BASSET, J., MENDHAM, J., DENNEY, R.C., Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, John Wiley & Sons, New York, (1991), s. 162
- [26] APAK, R., 1. Ege Analitik Kimya Günleri, Ege Üniversitesi Basımevi, (1998), s. 245
- [27] KARADJOVA, I., ARPADJAN, S., MANDJUKOV, P., DELİGEORGİEV, T., Solvent extraction of cadmium, cobalt, copper, iron, manganese, nickel and zinc into methyl ketone with 2-(2-benzoxazolyl)malonaldehyde and 2-(2-benzoxazolyl) eyano acetaldehyde. Extraction Atomic absorption spectrophotometric determination of trace amounts of the metals in molybdates, No: 115, Analyst, (1990), s 1538

- [28] SARAN, R., BASU, B.T.S., SRINIVAS, P., KHATHING, D.T., Simultaneous determination of trace heavy metals in waters by atomic absorption spectrometry after preconcentration by solvent extraction, *Anal. Lett.*, No: 8, (1992), s. 1545
- [29] TAO, S., SHIJO, Y., WU, L., LIN, L., Preconcentration of trace amounts of silver and cadmium by ion exchange and microextraction from water for flame atomic absorption spectrometry, *Analyst*, No: 119, (1994), s. 1455
- [30] GARG, B.S., SHARMA, R.K., BIST, J.S., BHOJAK, N., MITTAL, S., Separation and preconcentration of metal ions and their estimation in vitamin, steel and milk samples using o-vanillin-immobilized silica gel, *Talanta*, No: 48, (1999), s. 49
- [31] OWUSU, G., Selective ekstraktions of Zn, Cd from Zn-Cd-Co-Ni sulphate solution using di-2-ethylhexyl phosphoric acid extractant, *Hydrometallurgy*, No: 47, (1998), s. 205
- [32] KUMBASAR, R.A., Extraction and concentration study of cadmium from zinc plant leach solutions by emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant, *Hydrometallurgy*, 95, (2009) 290–296
- [33] 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

ÖZGEÇMİŞ

Ebru SÖNMEZ, 21.02.1981 de Sakarya' da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Adapazarı'nda tamamladı. 2000 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Kimya bölümünü 2004 yılında bitirdi. 2004-2005 yılları arasında SAÜ Kimya Eğitiminde tezsiz yüksek lisans yaptı. 2009 yılında SAÜ Kimya bölümünde yüksek lisansa başladı. Şu anda Melos Kauçuk Tic. Ltd. Şirketinde Kalite Kontrol Sorumlusu olarak görev yapmaktadır.