

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

**AMONYAKLI ÇÖZELTİLERDEN NİKELİN SIVI
MEMBRAN PROSESİYLE SELEKTİF OLARAK
AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sibel KASAP

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. R. Ali KUMBASAR

Mayıs 2007

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AMONYAKLI ÇÖZELTİLERDEN NİKELİN SIVI
MEMBRAN PROSESİYLE SELEKTİF OLARAK
AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sibel KASAP

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 10 / 05 /2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Yrd. Doç. Dr. R.Ali KUMBASAR
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr. Osman Tutkun
Üye**

**Prof. Dr. Cuma BİNDAL
Üye**

Bu alışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2006.50.01.049)

TEŐEKKÜR

Öncelikle bu çalıőmamda bana yardımcı olan, beni yönlendiren, bilgi ve becerilerini benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Recep Ali KUMBASAR'a,

Yüksek lisansım süresince ilgi ve alakalarını esirgemeyen bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Aynur MANZAK'a

Teővik ve katkılarından dolayı ana bilim dalı başkanımız Sayın Prof. Dr. Osman TUTKUN'a

Üniversite hayatım boyunca bana her türlü maddi ve manevi desteği veren, her zaman yanımda olan ve her türlü özveride bulunan aileme sonsuz teőekkürlerimi ve őükranlarımı sunarım.

Sibel KASAP

İÇİNDEKİLER

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xvi
SUMMARY.....	xvii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
NİKEL.....	
2.1. Tarihçesi.....	5
2.2. Bulunuşu ve Kaynakları.....	5
2.2.1. Nikel yataklarının Oluşumu.....	5
2.2.1.1. Sülfürlü nikel yatakları.....	6
2.2.1.2. Hidrotermal nikel yatakları.....	7
2.2.1.3. Kalıntı nikel yatakları.....	7
2.3. Fiziksel Özellikleri.....	8
2.4. Kimyasal Özellikleri.....	9
2.5. Dünyada Nikel Rezervleri ve Tüketimi.....	9
2.5.1. Nikel rezervleri ve üretimi.....	10
2.5.2. Nikel tüketimi.....	12
2.5.3. Nikel fiyatları.....	13
2.5.4. Nikelin kullanım alanları.....	14
2.6. Türkiye’de Nikel Rezervleri ve Tüketimi.....	15
2.6.1. Türkiye’de nikel rezervleri ve üretimi.....	16

2.6.2. Türkiye’de nikel tüketimi.....	16
2.6.3. Türkiye’de nikel kullanım alanları.....	17
2.7. Nikel Cevherinin Zenginleştirilmesi.....	17
2.7.1. Falconbridge limited (Kanada-Sudbury)	18
2.7.2. Rio Narcea gold mines (İspanya-Aguablanca).....	20
2.7.3. European nickel plc.(Türkiye-Manisa-Çaldağ).....	21
2.7.4. Sherrit gordon ltd., fort saskatchewan, alberta, kanada	22
2.8. Nikelin Çözeltilerden Zenginleştirilerek Ayrılması.....	24
2.8.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu.....	24
2.8.2. Elektrodializ.....	24
2.8.3. Ters osmoz.....	24
2.8.4. Sıvı membran prosesleri.....	25
2.8.5. Evaporasyon.....	25
2.8.6. İyon değişimi.....	26
2.8.7. Elektrolitik geriye kazanım.....	26

BÖLÜM 3.

SIVI MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ.....

3.1. Sıvı Membranlar.....	27
3.2. Sıvı Membran Sistemlerinde Transfer Mekanizmaları.....	28
3.3. Sıvı Membran Teknikleri.....	30
3.3.1. Bulk tipi sıvı membranlar.....	31
3.3.2. Destekli sıvı membranlar.....	32
3.3.2.1. Düz levhalı destekli sıvı membran.....	33
3.3.2.2. Boşluklu fiber destekli sıvı membran.....	33
3.3.3. Elektrostatik yalancı sıvı membranlar.....	33
3.3.4. Emülsiyon tipi sıvı membranlar.....	35
3.3.4.1. Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinde emülsiyonun hazırlanması.....	35
3.3.4.2. Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinde transfer mekanizması.....	36

3.3.4.3. Emülsiyon tipi sıvı membranlarda emülsiyonun parçalanması.....	37
3.3.4.4. Emülsiyon tipi sıvı membranların avantaj ve dezavantajları.....	38
3.3.5. Sıvı membran sistemlerinin uygulama alanları.....	39
3.3.5.1. Metal ekstraksiyonu.....	39
3.3.5.2. Atık su arıtımı.....	39
3.3.5.3. Biyokimya ve biyotıp uygulamaları.....	39
3.3.5.4. Kanın oksijenlendirilmesi ve suni alyuvar eldesi	39
3.3.5.5. Kandan toksinlerin giderilmesi.....	39
3.3.5.6. Aşırı dozda alınan ilaçların acil tedavisi.....	40
3.3.5.7. Kronik üre tedavisi.....	40
3.3.6 Sıvı membran prosesinin ekonomisi.....	40

BÖLÜM 4.

MALZEME VE METOD.....

4.1. Malzeme.....	41
4.2. Metod.....	42
4.2.1. Besleme çözeltisi.....	42
4.2.2. W/O emülsiyonunun hazırlanması.....	42
4.2.3. Emülsiyonun besleme çözeltisi içindeki dağılması ve numune alınması.....	42
4.2.4. Emülsiyon ve besleme fazlarının ayrılması.....	43
4.2.5. Emülsiyonun parçalanması.....	43
4.2.6. Analizler.....	43

BÖLÜM 5.

DENEYSEL BULGULAR.....

5.1. Nikelin ekstraksiyon mekanizmaları.....	44
--	----

5.2. Besleme çözeltisi pH'sının ekstraksiyon hızına etkisi.....	45
5.3. Besleme çözeltisi NH ₃ konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi.....	47
5.4. Besleme çözeltisi Co/ Ni oranının ekstraksiyon hızına etkisi.....	49
5.5. Sıyırma çözeltisi EDTA konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına.. etkisi.....	51
5.6. Yüzeysel aktif madde tipinin ekstraksiyon hızına etkisi.....	53
5.7. Yüzeysel aktif madde konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına Etkisi.....	55
5.8. Ekstraktant tipinin ekstraksiyon hızına etkisi.....	57
5.9. Ekstraktant konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi.....	59
5.10. Çözücü tipinin ekstraksiyon hızına etkisi.....	61
5.11. Sıyırma çözeltisi pH'sının ekstraksiyon hızına etkisi.....	63
5.12. Besleme çözeltisi karıştırma hızının ekstraksiyon hızına etkisi....	65
5.13. Faz oranının ekstraksiyon hızına oranı.....	67
5.14. Muamele oranının (V_B/V_E) ekstraksiyon hızına etkisi.....	69
5.15. Optimum şartların ekstraksiyon hızına etkisi.....	71
5.16. Membran seçiciliği.....	72

BÖLÜM 6.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....

6.1. Sonuçlar.....	74
6.2. Öneriler.....	75

KAYNAKLAR.....

ÖZGEÇMİŞ.....

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
C/C ₀	: Metal iyonlarının herhangi bir andaki konsantrasyonunun başlangıç konantrasyonuna oranı
C _F	: Besleme fazı konsantrasyonu
C _S	: Sıyırma fazı konsantrasyonu
dev/dak	: devir/ dakika
ECA 4360J	: Yüzey aktif madde cinsi (Non-iyonik yüzey aktif madde)
EDTA	: Etilen diamin tetra asetik asit disodyum tuzu
Escaid 100	: Membran çözücüsü (Exxon Mobil)
Escaid 200	: Membran çözücüsü (Exxon Mobil)
ETSMP	: Emülsiyon tipi sıvı membran prosesi
8- HQx	: 8- hidroksikinolin
KELEX 100	: 7-(4-etil-1-metiloktil)-8-hidroksikinolin
LIX 26	: Substitue olmuş alkil 8-hidroksikinolin
LIX 63	: 5,8-dietil-7-hidroksidodekan-6-oksım
LIX 860	: 5-dodesilsalisilaldoksım
O/W	: Organik/ Su (Organik fazın sulu fazda dağılımı)
Org.	: Organik
pH	: Çözeltildeki hidrojen iyonu molar konsantrasyonunun eksi logaritması
ppm	: Milyonda bir kısım, mg/ L
Span 80	: Sorbitan monooleat
V _B	: Besleme fazın hacmi
V _B /V _E	: Muamele oranı (Besleme fazı hacminin emülsiyon fazı hacmine oranı)

V_E	: Emülsiyon fazın hacmi
V_S	: Sıyırma fazın hacmi
V_M/V_S	: Faz oranı (Membran fazın sıyırma fazına oranı)
W/O	: Su/ Organik (Sulu fazın organik fazda dağılımı)
W/O/W	: Organik/Su/Organik
%	: Yüzde
\$: Dolar

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Falconbridge Limited, Sudbury Madeni Akım Şeması.....	19
	(Kanada-Ontario)	
Şekil 2.2.	Rio Narcea Gold Mines Ltd., Aguablanca Nikel Zenginleştirme Tesis Akım Şeması.....	21
Şekil 2.3.	Sülfürlü cevherlerden nikel ve kobalt metallerinin üretimi için Sherritt Gordon sürecinin akış şeması.....	23
Şekil 3.1.	Sıvı membran teknolojisindeki tipik taşınım mekanizmaları.....	29
Şekil 3.2.	Farklı destekli sıvı membran sistemlerinin şematik gösterimi.....	33
Şekil 3.3.	Elektrostatik yalancı sıvı membran prosesinin şematik gösterimi.	34
Şekil 3.4.	Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinin şematik gösterimi.....	36
Şekil 3.5.	İki hızlandırılmış mekanizmanın şematik gösterimi.....	37
Şekil 5.1	Besleme çözeltisi pH sınır Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi [Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 2.0 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300 / 300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH ₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 8.5-11.0; Faz Oranı; 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı:250].....	47
Şekil 5.2.	Besleme çözeltisi NH ₃ konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi [Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 2.0 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300 / 300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH ₃ Konsantrasyonu: 2.0-8.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı; 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250]	48
Şekil 5.3.	Besleme çözeltisi Co/Ni oranının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi [Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 2.0 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 100/300; 300/ 300; 500/300; 300/100; 300/500; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH ₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı; 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250].....	50

Şekil 5.4.	Sıyırma Çözeltisi EDTA konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi[Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.00-0.05 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 2.0 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH ₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250].....	52
Şekil 5.5.	Yüzey aktif madde tipinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi [Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA: içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 2 SPAN 80; % 2.0 HQx; % 96 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH ₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250].....	54
Şekil 5.6.	Yüzey aktif madde konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi [Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 2 SPAN 80; % 2.0 HQx; % 96 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH ₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250]	56
Şekil 5.7.	Ekstraktant tipinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi [Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 4.0 KELEX 100 ,LIX 26, LIX 63, LIX 860, HQx, % 2 8HQ; % 90 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH ₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250]	58
Şekil 5.8	Ekstraktant konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi [Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 1-5 8HQ; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH ₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250].....	60
Şekil 5.9	Çözücü tipinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi [Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 2.0; % 92 Kerosen, Escaid 100, Escaid 200, Toluene, Ksilen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH ₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250].....	62
Şekil 5.10.	Sıyırma çözeltisi pH sinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi [Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 3-6] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 2 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH ₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250].....	64

- Şekil 5.11. Besleme çözeltisi karıştırma hızının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi
[Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 2.0 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 200-400]..... 66
- Şekil 5.12. Faz oranının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi
[Sıyırma Fazı: 12-30 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 2 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 10/4-10/10; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250]..... 68
- Şekil 5.13. Muamele Oranının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi
[Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 2.0 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 200/48-300/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250]..... 70
- Şekil 5.14. Optimum şartların Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi
[Sıyırma Fazı: 24 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 4 ECA 4360J; % 4 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300ve 500/500; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 10/8; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 350]..... 73

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Nikel, emülsiyon tipi sıvı membran (ETSMP), nikelin ayrılması ve konsantre edilmesi, ekstraksiyon, sıyırma, 8-hidroksikinolin (8-HQx), emülsiyon parçalama.

Nikel, dünyada yer kabuğundaki 75 ppm'lik ortalama miktarı ile elementler arasındaki bolluk bakımından yirmi dördüncü sırada yer almaktadır. Nikel, sahip olduğu üstün nitelikler nedeniyle endüstride en çok kullanılan metallerden biridir. Gerek metal ve alaşımları, gerekse paslanmaz çelik olarak geniş kullanım alanlarına sahiptir.

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. Sıvı membran prosesi yeni bir ayırma işlemi olup, düşük konsantrasyonda değerli metal ve ya metaller içeren atık çözeltilerden değerli metal veya metalleri selektif olarak ve zenginleştirerek ayırma potansiyeline sahip olduğu için, önemi gün geçtikçe artmaktadır.

Bu çalışmada, amonyaklı çözeltilerden nikelin emülsiyon tipi sıvı membran prosesiyle selektif olarak ve zenginleştirilerek ayrılma potansiyeli araştırılmıştır. Ayrıca, sıvı membran prosesinin etkinliğine ve verimine etki eden parametreler incelenmiş ve optimum şartlar belirlenmiştir. Sonuçlar, düşük konsantrasyonda nikel içeren amonyaklı çözeltilerden; nikelin, emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile (8-HQx ekstraktantı kullanılarak) selektif olarak ve zenginleştirilerek ayrılabilceğini göstermiştir.

SEPERATION AND CONCENTRATION OF NICKEL FROM AMMONIAC SOLUTIONS BY LIQUID MEMBRANES

SUMMARY

Key Words: Nickel, emulsion type liquid membrane, seperation and concentration of nickel, extraction, stripping, 8-hydroxquinoline (8-HQx), demulsification.

Nickel ranks 24th among elements with respect to abundancy with an average amount of 75 ppm in earth crust. Nickel is one of the most widely used metals in metal industry due to the superior properties it posseses. It is widely used in the form of metal and its alloys or in the form of stainless steel.

Recovery of precious metals found in little concentration in waste solutions is important. Since requirements for nickel and other precious metals are continually increasing and also ores with high concentrations of precious metals are in decrease, recovery of precious metals in low concentrations in solid or liquid waste is becoming significant. Therefore new methods that contribute to the recovery and seperation of precious metals from dilute aqueous solutions have recieved much attention in recent years. Liquid membrane is a significant seperation process which has a potential application for selective recovery of such precious metals.

In this study, a selective and enriched seperation capability of nickel from ammoniac solutions by means of an emulsion type liquid membrane process was investigated. Also, the parameters affecting liquid membrane process were examined and optimum conditions were determined. In conclusion, it was shown that nickel from ammoniac solutions can be recovered selectively by liquid membrane process using 8-HQx extractant.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Milattan 200 yıl öncesinden beri nikel ve nikel alaşımlarının madeni paralarda kullanıldığı ortaya çıkmıştır. 18. yüzyıla kadar ayrı bir metal olduğu bilinmeyen nikel, ilk kez 1751 yılında İsveçli bilgin Axel Cronstedt tarafından bakır nikel cevherlerinden ayrı bir metal olarak elde edilmiştir [1].

Nikel, dünyada yerkabuğundaki 75 ppm'lik ortalama miktarı ile elementler arasındaki bolluk bakımından yirmi dördüncü sırada yer almaktadır [2]. Ultramafik kayalarda ortalama 1.450 ppm, bazaltlarda 130 ppm, andezitlerde 18 ppm, granitlerde 10 ppm, pasifik mangan nodüllerinde 3.120 ppm, şeyillerde 70 ppm ve deniz suyunda 0.0005 ppm oranında nikel bulunmaktadır [3].

Ortalama %1 ve daha fazla nikel içeren Dünya nikel kaynaklarının 140 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Bu kaynakların % 60'ı lateritik, % 40'ı ise sülfür kökenlidir. Ayrıca okyanus tabanlarındaki manganlı-nikelli-demirli yumru nodüllerle, okyanusların magnezyumlu kabukları dünyanın potansiyel nikel kaynakları olarak değerlendirilebilir [4].

Nikel mineralleri birçok jeolojik ortamda yatak ve kayaların bileşimine girmektedir. Ancak ekonomik nikel yatakları başlıca erken magmatik evre sülfür cevherleşmeleri, hidrotermal nikel yatakları ve nikelli lateritler olmak üzere üç şekilde bulunmaktadır. Ayrıca 2.000 ppm kadar yüksek konsantrasyonlarda nikel bulundurduğu için ultrafamik kayalar 7 milyon ton metalik nikel eşdeğeri potansiyel olarak düşünülmektedir [5].

Ortalama %1 ve daha fazla nikel içeren Dünya nikel kaynaklarının 140 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Bu kaynakların % 60'ı lateritik, % 40'ı ise sülfür kökenlidir. Ayrıca okyanus tabanlarındaki manganlı-nikelli-demirli yumru

nodüllerle, okyanusların magnezyumlu kabukları dünyanın potansiyel nikel kaynakları olarak değerlendirilebilir [4].

Nikel, sahip olduğu üstün nitelikler nedeniyle endüstride en çok kullanılan metallere biridir. Gerek metal ve alaşımları, gerekse paslanmaz çelik olarak geniş kullanım alanları olan bir metaldir. Ticari olarak saf olan (% 99,5) dövülmüş ve dökülmüş haldeki nikelin endüstri bakımından geniş ve önemli kullanım alanları vardır. Bunun nedeni, nikelin sahip olduğu iyi mekanik ve fiziksel özelliklerinin yanı sıra korozyona karşı gösterdiği yüksek dirençtir. Birçok ticari şekilde bulunan nikel; kolaylıkla soğuk veya sıcak işlenebilir, kaynak edilebilir ve tornadan geçirilebilir, yüksek sıcaklıklarda mukavemetini de mükemmel derecede korur. İşlenmiş nikel, mekanik özelliklerinin çoğu bakımından yumuşak çeliğe benzer fakat çeliğin aksine korozyona karşı yüksek bir mukavemet gösterir. Nikelin korozyona karşı dayanıklı bir metal olarak en fazla göze çarpan özelliklerinde biri de alüminyumun aksine alkalilerin etkisine karşı tam bir mukavemete sahip olmasıdır. Nikel, yüksek sıcaklıklarda kırılma eğilimine girmez. Soğukta ferromanyetik olan nikel 370 °C' de bu özelliğini kaybeder. Tel ve levha haline getirilebilir. Toz halindeki nikel, önemli bir indirgenme katalizörüdür. Örneğin, sıvı yağların katılaştırılmasında bu özelliğinden yararlanır [4].

Nikelin alternatiflerinin kullanılması maliyeti arttırmaktadır. İkame ürünleri nikel oranla, daha düşük kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olup, performansları da düşüktür. Bu nedenle, nikelin gerçek anlamda alternatifi, günümüz şartlarında söz konusu değildir [4].

Nikel, atık çözeltilerden bazı metotlarla ayrılabilen veya uzaklaştırılabilir. Bu metotlar; sıvı-sıvı ekstraksiyonu, elektrodializ, ters osmoz, sıvı membran prosesleri, evaporasyon, iyon değişimi, elektrolitik geriye kazanımdır.

1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon tip sıvı membran, ayırma sistemi üç fazdan oluşan bir prosesdir. Bu fazlar dış, membran ve iç fazlardır [10]. Dış faz(besleme, sürekli ve ya kaynak faz) ekstrakte edilecek olan çözünmüş maddeyi içerir. Membran faz, fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon

stabilitesini korumak için yüzey aktif madde içermektedir [10]. Emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su-yağ-su (W / O / W) veya yağ-su-yağ (O / W / O) şeklinde dizayn edilmektedirler. Su-yağ-su sisteminde iki sulu fazı birbirinden ayıran yağ fazı sıvı membran görevini üstlenirken, yağ-su-yağ sisteminde iki yağ fazı ayıran sulu faz membran görevini üstlenmektedir. Su-yağ-su çoklu emülsiyonunda, yağ kürecikleri küçük su küreciklerini içermekte ve yağ kürecikleri kendi başlarına sürekli su fazında disperse olmaktadır. Yağ-su-yağ çoklu emülsiyonlarında ise büyük su kürecikleri içerisinde tutulmuş küçük yağ küreciklerinden meydana gelmekte olup sürekli bir yağ fazına disperse olmaktadır. Uygulamalarda genellikle su-yağ-su emülsiyon sistemi tercih edilmektedir [10].

Bir emülsiyon tipi sıvı membran sistemi, birbirine karışmayan iki faz arasında su-yağ emülsiyonu gibi stabil bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonrasında bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü bir sürekli faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır [10]. Atık su ve emülsiyon arasındaki temas sırasında, çözülmüş madde taşınımı membran fazdan konsantre edildiği iç alıcı faza doğru meydana gelir. Böylece ekstraksiyon ve tekrar ekstraksiyon (sıyırma) tek bir adımda yürütülmüş olunur. Emülsiyondan çıkan suyun yerçekimi etkisiyle çöktürülmesinden sonra, çözülmüş maddenin geriye kazanımı için emülsiyonun kırılması işlemi (demülsifikasyon) yürütülür. Emülsiyonu kırmak suretiyle iç fazda konsantre edilen madde geriye kazanılır.

Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinin avantajlarını şu şekilde sıralamak mümkündür:

1. Ekstraksiyon için büyük spesifik yüzey alanı (10^6 metrekare/ metreküp) [10]
2. Çok hızlı ekstraksiyon [10]
3. Düşük konsantrasyonlu akışlardan çözülmüş maddelerin hızlı ve verimli bir şekilde geriye kazanımı [10]
4. Düşük ilk yatırım ve işletme maliyetleri [10]
5. Membranın ince olmasından dolayı kısa difüzyon mesafeleri [10]

Emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri bütün bu avantajlarına karşı bazı dezavantajlara da sahiptir. Bu dezavantajlar şöyle sıralanabilir:

1. Membranın kırılması
2. Membranın şişmesi

Özellikle yapılmış çalışmalarda membran stabilitesinin tam olarak sağlanamamasından ve kullanılan membran maddelerinin özelliklerinden dolayı bir miktar organik maddenin, arıtmakta olan çözeltiliye geçtiği saptanmıştır. Böyle bir durum emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri için büyük bir dezavantaj yaratmaktadır [15].

Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinin muhtemel uygulamaları arasında; metal ekstraksiyonu, atık su artımı, biyokimya ve biyotıp uygulamaları, kanın oksijenlendirilmesi ve suni alyuvar eldesi, kandan toksinlerin giderilmesi, aşırı dozda alınan ilaçların acil tedavisi, kronik üre tedavisi alanları bulunmaktadır.

Bu çalışmada, amonyaklı çözeltilerden nikelin emülsiyon tipi sıvı membran prosesiyle selektif olarak ve zenginleştirilerek ayrılma potansiyeli araştırılmıştır. Ayrıca, sıvı membran prosesinin etkinliğine ve verimine etki eden çözücü cinsi, ekstraktant cinsi ve konsantrasyonu, yüzey aktif madde cinsi ve konsantrasyonu, besleme çözeltilisi karıştırma hızı, faz oranı, sıyırma çözeltilisi hacmi ve pH'si, besleme çözeltilisi karıştırma hızı ve muamele oranı gibi parametreler incelenmiş ve optimum çalışma şartları belirlenmiştir. Sonuçlar, düşük konsantrasyonda nikel içeren amonyaklı çözeltilerden; nikelin, emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile (8-HQ ekstraktantı kullanılarak) selektif olarak ve zenginleştirilerek ayrılabilceğini göstermiştir.

stabilitesini korumak için yüzey aktif madde içermektedir [10]. Emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su-yağ-su (W / O / W) veya yağ-su-yağ (O / W / O) şeklinde dizayn edilmektedirler. Su-yağ-su sisteminde iki sulu fazı birbirinden ayıran yağ fazı sıvı membran görevini üstlenirken, yağ-su-yağ sisteminde iki yağ fazı ayıran sulu faz membran görevini üstlenmektedir. Su-yağ-su çoklu emülsiyonunda, yağ kürecikleri küçük su küreciklerini içermekte ve yağ kürecikleri kendi başlarına sürekli su fazında disperse olmaktadır. Yağ-su-yağ çoklu emülsiyonlarında ise büyük su kürecikleri içerisinde tutulmuş küçük yağ küreciklerinden meydana gelmekte olup sürekli bir yağ fazına disperse olmaktadır. Uygulamalarda genellikle su-yağ-su emülsiyon sistemi tercih edilmektedir [10].

Bir emülsiyon tipi sıvı membran sistemi, birbirine karışmayan iki faz arasında su-yağ emülsiyonu gibi stabil bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonrasında bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü bir sürekli faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır [10]. Atık su ve emülsiyon arasındaki temas sırasında, çözülmüş madde taşınımı membran fazdan konsantre edildiği iç alıcı faza doğru meydana gelir. Böylece ekstraksiyon ve tekrar ekstraksiyon (sıyırma) tek bir adımda yürütülmüş olunur. Emülsiyondan çıkan suyun yerçekimi etkisiyle çöktürülmesinden sonra, çözülmüş maddenin geriye kazanımı için emülsiyonun kırılması işlemi (demülsifikasyon) yürütülür. Emülsiyonu kırmak suretiyle iç fazda konsantre edilen madde geriye kazanılır.

Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinin avantajlarını şu şekilde sıralamak mümkündür:

1. Ekstraksiyon için büyük spesifik yüzey alanı (10^6 metrekare/ metreküp) [10]
2. Çok hızlı ekstraksiyon [10]
3. Düşük konsantrasyonlu akışlardan çözülmüş maddelerin hızlı ve verimli bir şekilde geriye kazanımı [10]
4. Düşük ilk yatırım ve işletme maliyetleri [10]
5. Membranın ince olmasından dolayı kısa difüzyon mesafeleri [10]

Emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri bütün bu avantajlarına karşı bazı dezavantajlara da sahiptir. Bu dezavantajlar şöyle sıralanabilir:

1. Membranın kırılması
2. Membranın şişmesi

Özellikle yapılmış çalışmalarda membran stabilitesinin tam olarak sağlanamamasından ve kullanılan membran maddelerinin özelliklerinden dolayı bir miktar organik maddenin, arıtmakta olan çözeltiliye geçtiği saptanmıştır. Böyle bir durum emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri için büyük bir dezavantaj yaratmaktadır [15].

Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinin muhtemel uygulamaları arasında; metal ekstraksiyonu, atık su artımı, biyokimya ve biyotıp uygulamaları, kanın oksijenlendirilmesi ve suni alyuvar eldesi, kandan toksinlerin giderilmesi, aşırı dozda alınan ilaçların acil tedavisi, kronik üre tedavisi alanları bulunmaktadır.

Bu çalışmada, amonyaklı çözeltilerden nikelin emülsiyon tipi sıvı membran prosesiyle selektif olarak ve zenginleştirilerek ayrılma potansiyeli araştırılmıştır. Ayrıca, sıvı membran prosesinin etkinliğine ve verimine etki eden çözücü cinsi, ekstraktant cinsi ve konsantrasyonu, yüzey aktif madde cinsi ve konsantrasyonu, besleme çözeltili karıştırma hızı, faz oranı, sıyırma çözeltili hacmi ve pH'si, besleme çözeltili karıştırma hızı ve muamele oranı gibi parametreler incelenmiş ve optimum çalışma şartları belirlenmiştir. Sonuçlar, düşük konsantrasyonda nikel içeren amonyaklı çözeltilerden; nikelin, emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile (8-HQ ekstraktantı kullanılarak) selektif olarak ve zenginleştirilerek ayrılabilceğini göstermiştir.

BÖLÜM 2. NİKEL

2.1. Tarihçesi

Milattan 200 yıl öncesinden beri nikel ve nikel alaşımlarının madeni paralarda kullanıldığı ortaya çıkmıştır. 18. yüzyıla kadar ayrı bir metal olduğu bilinmeyen nikel, ilk kez 1751 yılında İsveçli bilgin Axel Cronstedt tarafından bakır nikel cevherlerinden ayrı bir metal olarak elde edilmiştir [1].

Richter 1804'de saf metali hazırlamış ve özelliklerini titizlik içerisinde önemle belirtmiştir. Bugün, bakır-nikel-çinko alaşımı olarak bilinen nikel gümüşünün Avrupa'daki üretimi 1824'lere kadar gitmektedir; bakır-nikel alaşımları 1860'larda Belçika'da metal para yapımında kullanılmıştır; 1879'da Fleitmann, magnezyum ekleyerek işlenebilir nikel üretmiştir [1].

2.2. Bulunuşu ve Kaynakları

Nikel, dünyada yer kabuğundaki 75 ppm'lik ortalama miktarı ile elementler arasındaki bolluk bakımından yirmi dördüncü sırada yer almaktadır [2]. Ultramafik kayalarda ortalama 1.450 ppm, bazaltlarda 130 ppm, andezitlerde 18 ppm, granitlerde 10 ppm, pasifik mangan nodüllerinde 3.120 ppm, şeyillerde 70 ppm ve deniz suyunda 0,0005 ppm oranında nikel bulunmaktadır [3].

2.2.1. Nikel yataklarının oluşumu

Nikel mineralleri birçok jeolojik ortamda yatak ve kayaların bileşimine girmektedir. Ancak ekonomik nikel yatakları başlıca erken magmatik evre sülfür

nodüllerle, okyanusların magnezyumlu kabukları dünyanın potansiyel nikel kaynakları olarak değerlendirilebilir [4].

Nikel, sahip olduğu üstün nitelikler nedeniyle endüstride en çok kullanılan metallere biridir. Gerek metal ve alaşımları, gerekse paslanmaz çelik olarak geniş kullanım alanları olan bir metaldir. Ticari olarak saf olan (% 99,5) dövülmüş ve dökülmüş haldeki nikelin endüstri bakımından geniş ve önemli kullanım alanları vardır. Bunun nedeni, nikelin sahip olduğu iyi mekanik ve fiziksel özelliklerinin yanı sıra korozyona karşı gösterdiği yüksek dirençtir. Birçok ticari şekilde bulunan nikel; kolaylıkla soğuk veya sıcak işlenebilir, kaynak edilebilir ve tornadan geçirilebilir, yüksek sıcaklıklarda mukavemetini de mükemmel derecede korur. İşlenmiş nikel, mekanik özelliklerinin çoğu bakımından yumuşak çeliğe benzer fakat çeliğin aksine korozyona karşı yüksek bir mukavemet gösterir. Nikelin korozyona karşı dayanıklı bir metal olarak en fazla göze çarpan özelliklerinde biri de alüminyumun aksine alkalilerin etkisine karşı tam bir mukavemete sahip olmasıdır. Nikel, yüksek sıcaklıklarda kırılma eğilimine girmez. Soğukta ferromanyetik olan nikel 370 °C' de bu özelliğini kaybeder. Tel ve levha haline getirilebilir. Toz halindeki nikel, önemli bir indirgenme katalizörüdür. Örneğin, sıvı yağların katılaştırılmasında bu özelliğinden yararlanır [4].

Nikelin alternatiflerinin kullanılması maliyeti arttırmaktadır. İkame ürünleri nikel oranla, daha düşük kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olup, performansları da düşüktür. Bu nedenle, nikelin gerçek anlamda alternatifi, günümüz şartlarında söz konusu değildir [4].

Nikel, atık çözeltilerden bazı metotlarla ayrılabilen veya uzaklaştırılabilir. Bu metotlar; sıvı-sıvı ekstraksiyonu, elektrodializ, ters osmoz, sıvı membran prosesleri, evaporasyon, iyon değişimi, elektrolitik geriye kazanımdır.

1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon tip sıvı membran, ayırma sistemi üç fazdan oluşan bir prosesdir. Bu fazlar dış, membran ve iç fazlardır [10]. Dış faz(besleme, sürekli ve ya kaynak faz) ekstrakte edilecek olan çözünmüş maddeyi içerir. Membran faz, fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon

stabilitesini korumak için yüzey aktif madde içermektedir [10]. Emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su-yağ-su (W / O / W) veya yağ-su-yağ (O / W / O) şeklinde dizayn edilmektedirler. Su-yağ-su sisteminde iki sulu fazı birbirinden ayıran yağ fazı sıvı membran görevini üstlenirken, yağ-su-yağ sisteminde iki yağ fazı ayıran sulu faz membran görevini üstlenmektedir. Su-yağ-su çoklu emülsiyonunda, yağ kürecikleri küçük su küreciklerini içermekte ve yağ kürecikleri kendi başlarına sürekli su fazında disperse olmaktadır. Yağ-su-yağ çoklu emülsiyonlarında ise büyük su kürecikleri içerisinde tutulmuş küçük yağ küreciklerinden meydana gelmekte olup sürekli bir yağ fazına disperse olmaktadır. Uygulamalarda genellikle su-yağ-su emülsiyon sistemi tercih edilmektedir [10].

Bir emülsiyon tipi sıvı membran sistemi, birbirine karışmayan iki faz arasında su-yağ emülsiyonu gibi stabil bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonrasında bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü bir sürekli faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır [10]. Atık su ve emülsiyon arasındaki temas sırasında, çözülmüş madde taşınımı membran fazdan konsantre edildiği iç alıcı faza doğru meydana gelir. Böylece ekstraksiyon ve tekrar ekstraksiyon (sıyırma) tek bir adımda yürütülmüş olunur. Emülsiyondan çıkan suyun yerçekimi etkisiyle çöktürülmesinden sonra, çözülmüş maddenin geriye kazanımı için emülsiyonun kırılması işlemi (demülsifikasyon) yürütülür. Emülsiyonu kırmak suretiyle iç fazda konsantre edilen madde geriye kazanılır.

Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinin avantajlarını şu şekilde sıralamak mümkündür:

1. Ekstraksiyon için büyük spesifik yüzey alanı (10^6 metrekare/ metreküp) [10]
2. Çok hızlı ekstraksiyon [10]
3. Düşük konsantrasyonlu akışlardan çözülmüş maddelerin hızlı ve verimli bir şekilde geriye kazanımı [10]
4. Düşük ilk yatırım ve işletme maliyetleri [10]
5. Membranın ince olmasından dolayı kısa difüzyon mesafeleri [10]

Emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri bütün bu avantajlarına karşı bazı dezavantajlara da sahiptir. Bu dezavantajlar şöyle sıralanabilir:

1. Membranın kırılması
2. Membranın şişmesi

Özellikle yapılmış çalışmalarda membran stabilitesinin tam olarak sağlanamamasından ve kullanılan membran maddelerinin özelliklerinden dolayı bir miktar organik maddenin, arıtmakta olan çözeltiliye geçtiği saptanmıştır. Böyle bir durum emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri için büyük bir dezavantaj yaratmaktadır [15].

Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinin muhtemel uygulamaları arasında; metal ekstraksiyonu, atık su artımı, biyokimya ve biyotıp uygulamaları, kanın oksijenlendirilmesi ve suni alyuvar eldesi, kandan toksinlerin giderilmesi, aşırı dozda alınan ilaçların acil tedavisi, kronik üre tedavisi alanları bulunmaktadır.

Bu çalışmada, amonyaklı çözeltilerden nikelin emülsiyon tipi sıvı membran prosesiyle selektif olarak ve zenginleştirilerek ayrılma potansiyeli araştırılmıştır. Ayrıca, sıvı membran prosesinin etkinliğine ve verimine etki eden çözücü cinsi, ekstraktant cinsi ve konsantrasyonu, yüzey aktif madde cinsi ve konsantrasyonu, besleme çözeltili karıştırma hızı, faz oranı, sıyırma çözeltili hacmi ve pH'si, besleme çözeltili karıştırma hızı ve muamele oranı gibi parametreler incelenmiş ve optimum çalışma şartları belirlenmiştir. Sonuçlar, düşük konsantrasyonda nikel içeren amonyaklı çözeltilerden; nikelin, emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile (8-HQ ekstraktantı kullanılarak) selektif olarak ve zenginleştirilerek ayrılabilceğini göstermiştir.

BÖLÜM 2. NİKEL

2.1. Tarihçesi

Milattan 200 yıl öncesinden beri nikel ve nikel alaşımlarının madeni paralarda kullanıldığı ortaya çıkmıştır. 18.yüzyıla kadar ayrı bir metal olduğu bilinmeyen nikel, ilk kez 1751 yılında İsveçli bilgin Axel Cronstedt tarafından bakır nikel cevherlerinden ayrı bir metal olarak elde edilmiştir [1].

Richter 1804'de saf metali hazırlamış ve özelliklerini titizlik içerisinde önemle belirtmiştir. Bugün, bakır-nikel-çinko alaşımı olarak bilinen nikel gümüşünün Avrupa'daki üretimi 1824'lere kadar gitmektedir; bakır-nikel alaşımları 1860'larda Belçika'da metal para yapımında kullanılmıştır; 1879'da Fleitmann, magnezyum ekleyerek işlenebilir nikel üretmiştir [1].

2.2. Bulunuşu ve Kaynakları

Nikel, dünyada yerkabuğundaki 75 ppm'lik ortalama miktarı ile elementler arasındaki bolluk bakımından yirmi dördüncü sırada yer almaktadır [2]. Ultramafik kayalarda ortalama 1.450 ppm, bazaltlarda 130 ppm, andezitlerde 18 ppm, granitlerde 10 ppm, pasifik mangan nodüllerinde 3.120 ppm, şeyillerde 70 ppm ve deniz suyunda 0,0005 ppm oranında nikel bulunmaktadır [3].

2.2.1. Nikel yataklarının oluşumu

Nikel mineralleri birçok jeolojik ortamda yatak ve kayaların bileşimine girmektedir. Ancak ekonomik nikel yatakları başlıca erken magmatik evre sülfür

cevherleşmeleri, hidrotermal nikel yatakları ve nikelli lateritler olmak üzere üç şekilde bulunmaktadır. Ayrıca 2.000 ppm kadar yüksek konsantrasyonlarda nikel bulundurduğu için ultrafamik kayalar 7 milyon ton metalik nikel eşdeğeri potansiyel olarak düşünülmektedir [5].

Ayrıca bu üç tür nikel kaynağına % 0,1 - % 1,5 nikel içerikleriyle derin deniz mangan nodülleri eklenebilir. Nikel içerikleri yer yer % 3,5'e kadar çıkan mangan nodülleri, geleceğin önemli nikel hammadde kaynağı olarak gösterilmektedir [3].

Önemli nikel minerallerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 2.2.1 de gösterilmektedir.

Tablo 2.1. Yaygın Nikel Minerallerinin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri [3]

Mineralin Adı	Kimyasal Bileşimi	Renk
Nikkolit-Nikelin	NiAs	Bakır kırmızısı
Pentlandit	(Fe,Ni) ₉ S ₈	Kahvemsiz bronz
Bravoyit	(Fe,Ni)S ₂	
Millerit	NiS	Tunç sarısı
Ulmannit	NiSbS	
Skutterudit	(Ni,Co,Fe)As ₃	Gümüş beyazı
Gersdorfit	NiAsS	Gümüş beyazı
Garniyerit	4(Mg,Ni).3SiO ₂ 4H ₂ O(OH) ₄	Grimsi beyaz
Asbolan	Mn(Co,Ni)(OH) ₂	
Nikelli antigorit	(Mg,Ni).2Si ₂ O ₅ (OH) ₅	Grimsi yeşil

2.2.1.1. Sülfürlü nikel yatakları

Bütün nikel sülfür yatakları ultrabazik ve bazik magmatik kayaların içinde yer almaktadır. Ultrabazik ve bazik magmalar demir ve tali olarak bakır, nikel ve platin grubu metaller bakımından zengindir. Magmanın soğuması sırasında bu metaller

kükürtle birleşerek sülfür damlacıkları meydana getirirler. Magmanın içinde zenginleşen sülfür damlacıkları sıvı içerisinde karışma süreçleri ile silikatlı kısımdan ayrılarak dibe çökerler. Böylece nikel, bakır ve platinoid metallerinin sülfür mineralleri ince seviyeler halinde yatak oluştururlar. Bu ortamda çinko ve kurşun gibi kalkofil metaller sülfür damlacıkları halinde toplanamadıklarından yatak oluşturamazlar.

Tenörü % 0,8'den yüksek olan dünya rezervlerinin yataklara göre dağılımında birinci sırayı mafik ve ultramafik komplekslere ilişkin yataklar, ikinci sırayı Sudbury kompleksi ve ya benzer komplekslerle ilişkin yataklar, üçüncü sırayı dunit-periyodit sınıfı almaktadır. Tenörü % 0,8'den düşük olan rezervler ise daha çok geniş yayımlı ve yalancı tabakalı sokulumlarla ilişkili yataklarda bulunmaktadır [5].

2.2.1.2. Hidrotermal nikel yatakları

Ultramafik kayaçları kesen genç plutonik ve volkanik kayaçlardan kaynaklanan veya bunların kontaklarına kadar inerek ısınan yer altı sularının oluşturduğu hidrotermal çözeltiler ultramafik kayaçların içinde hareket ederken bol miktarda nikel çözmektedir. Daha sonra sıcaklığın düşmesi veya diğer jeokimyasal şartların değişmesi ile çatlaklar boyunca nikel çökelerek yatak oluşturmaktadır. Bu tip yataklar genellikle damar tipi, küçük rezervli ve yüksek tenörlüdürler. Benzer şekilde, metamorfik sahalarda da metamorfizma sırasında açığa çıkan hidrotermal çözeltilerin çevredeki ultramafik kayaçların içinde veya kenarlarında nikel damarlarının oluşmasını sağlayabilmektedir [5].

2.2.1.3. Kalıntı nikel yatakları

Nikel yüzey şartlarında az hareketli bir metaldir. Eser miktarlarda nikel bulunduran ultrabazik ve bazik kayaçların (peridotit, piroksenit, dunit, harzburgit, gabro vs.) ve ya bunların serpantinitlelerinin sıcak ve bol yağışlı iklimlerde ayrışmaları sonucu bunları oluşturan ana minerallerin yapısında bulunan Fe, Mg, SiO₂ ve diğer eser elementler açığa çıkmaktadır. Yüzey şartlarında stabil olan ve Fe yerine birikerek

demirli lateritleri oluşturmaktadır. Çok hareketli olan Mg ise sularla taşınarak ortamdan uzaklaştırılmaktadır. SiO₂ ise demire göre daha hareketli olup, derin kısımlarda veya alterasyon kesiminin kenarlarında birikmektedir. Ana kayaç içinde % 0,1'den daha düşük konsantrasyonlarda bulunan nikel lateritleşme sırasında çözeltilerin içine katılarak bir miktar taşınmaktadır. Bu tip lateritleşmede topografya genellikle penenize olduğundan nikelin taşınması yanal hareketten çok düşey yönde gelişmektedir. Böylece lateritik zonun alt kesimlerindeki demir hidroksitlerin içinde veya lateritin tabanındaki kısmen ayrılmış çatlakların çatlaklarında konsantre olarak nikel kalıntı yatakları oluşmaktadır. Nikel ya demir minerallerini üzerine absorplanarak ya da bir swrpantin minerali olan antigoritin kristal kafesinde magnezyumun yerini alarak nikelli antigorit halinde depolanmaktadır [5].

2.3. Fiziksel Özellikleri

Nikel, gümüş-beyazı renge yüksek parlaklıkta bir elementtir. Yoğunluğu (273 °K) 8.908 g/cm³, erime noktası 1455 °C (1728 °K), kaynama noktası 2913°C (3186 °K), molar hacmi 6.59 ml/mol, mineral sertliği 3.8, ısı iletkenliği (300 °K) 0.907 W cm⁻¹ °K⁻¹, özgül ısı 0.440 J g⁻¹ °K⁻¹, buharlaşma entalpi: 378 kJ mol⁻¹, atomlaşma entalpi 431 kJ mol⁻¹ dir [6].

Nikel, sahip olduğu üstün nitelikler nedeniyle endüstride en çok kullanılan metallere biridir. Gerek metal ve alaşımları, gerekse paslanmaz çelik olarak geniş kullanım alanları olan bir metaldir. Ticari olarak saf olan (% 99,5) dövülmüş ve dökülmüş haldeki nikelin endüstri bakımından geniş ve önemli kullanım alanları vardır. Bunun nedeni, nikelin sahip olduğu iyi mekanik ve fiziksel özelliklerinin yanı sıra korozyona karşı gösterdiği yüksek dirençtir. Bir çok ticari şekilde bulunan nikel; kolaylıkla soğuk veya sıcak işlenebilir, kaynak edilebilir ve tornadan geçirilebilir, yüksek sıcaklıklarda mukavemetini de mükemmel derecede korur. İşlenmiş nikel, mekanik özelliklerinin çoğu bakımından yumuşak çeliğe benzer fakat çeliğin aksine korozyona karşı yüksek bir mukavemet gösterir. Nikelin korozyona karşı dayanıklı bir metal olarak en fazla göze çarpan özelliklerinde biri de alüminyumun aksine alkalinin etkisine karşı tam bir mukavemete sahip olmasıdır. Nikel, yüksek sıcaklıklarda kırılma hale gelmez. Soğukta ferromanyetik olan nikel 370 °C' de bu özelliğini kaybeder. Tel ve levha haline getirilebilir. Toz halindeki nikel, önemli

bir indirgenme katalizörüdür. Örneğin, sıvı yağların katılaştırılmasında bu özelliğinden yararlanır [4].

Nikelin alternatiflerinin kullanılması maliyeti arttırmaktadır. İkame ürünleri nikel oranla, daha düşük kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olup, performansları da düşüktür. Bu nedenle, nikelin gerçek anlamda alternatifi, günümüz şartlarında söz konusu değildir [4].

2.4. Kimyasal Özellikleri

Atom numarası 28, atomik ağırlığı 58,69 olan nikel bir geçiş metali olup, periyodik tablonun 8-B grubunda yer alır. Atomik ağırlıkları ve doğada bulunma miktarlarına göre nikelin izotopları sırasıyla şunlardır: Ni(58) % 67.7, Ni(60) % 26.2 , Ni(62) % 3.66 , Ni(61) 1.24 ve Ni (64) % 1.16 [1].

Nikel, $[Ar].3d^8.4s^2$ elektronik konfigürasyonuna sahip olup bileşiklerinde -1, 0, +1, +2, +3 ve +4 değerliliklerini alır. Nikel bileşenlerinin pek çoğu Ni(II)' nin türevleridir. Ni(III) ve Ni(IV) türevlerini oluşturabilmek için güçlü oksidantlar gereklidir. Ni(III)'ün ve Ni(IV)'ün türevlerine verilebilecek en iyi örnekler florüdlü anyon kompleksleri olan $[NiF_6]^{2-}$ ve $[NiF_6]^{3-}$ dir. Genellikle, Ni(I) kompleksleri olan $K_4[Ni_2(CN)_6]$ ve $K_6[Ni_2(C_2H)_8]$ binükleer ve diamanyetiktir. Nikelin (-1) oksidasyon basamağına sahip olduğu nikel komplekslerine $H_2Ni_2(CO)_6$ örnek verilebilir. Nikelin (0) oksidasyon basamağına sahip olduğu komplekslerine ise $Ni(PF_3)_4$ verilebilir [1].

Nikelin; elektron ilgisi 112 kJ / mol, elektronegatifliği; 1.91 (Pauling birimine göre), atomik yarıçapı 135 pm (149 pm hesaplama ile), I.iyonlaşma enerjisi 737.1kJ/mol, II. İyonlaşma Enerjisi 1753 kJ/mol, III. İyonlaşma Enerjisi 3395 kJ/mol ve IV. İyonlaşma Enerjisi 5300 kJ/mol dir [2].

2.5. Dünyada Nikel Rezervleri ve Tüketimi

Ortalama %1 ve daha fazla nikel içeren Dünya nikel kaynaklarının 140 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Bu kaynakların % 60'ı lateritik, % 40'ı ise sülfür kökenlidir. Ayrıca okyanus tabanlarındaki manganlı-nikelli-demirli yumru

nodüllerle, okyanusların magnezyumlu kabukları dünyanın potansiyel nikel kaynakları olarak değerlendirilebilir [4].

2.5.1. Nikel rezervleri ve üretimi

Dünya nikel rezervleri Tablo 2.2de verilmiştir. Tablo'da Kanada Newfoundland ile Labrador, yeni keşfedilen önemli nikel yatakları rezervlerine dahil edilmemiştir. Bilinen nikel yatakları bugünkü talep bazında 38,5 yıl ihtiyacı karşılayabilecek düzeydedir. Mevcut işletilebilir rezervin % 40,4'ü Küba, Çin ve Eski Sovyetler Birliği'nde bulunmaktadır. Gelişmekte olan ülkelerin sahip olduğu oran ise % 28,6'dır [4].

Tablo 2.2. Dünya Nikel Rezervleri [7]

Ülkeler	Rezerv (Bin ton)	Toplamda Oran (%)
AFRİKA		
Botswana	783	2,0
Güney Afrika	2.540	6,4
Zimbabve	243	0,6
ASYA		
Çin	3.700	9,3
Endonezya	3.200	8,1
Filipinler	410	1,0
Diğerleri	100	0,3
AVRUPA		
Finlandiya	80	0,2
Yunanistan	454	1,1
Norveç	123	0,3
Rusya	6.600	16,6
Yugoslavya	60	0,2
Ukrayna	90	0,2
KUZEY AMERİKA		
Kanada	5.334	13,4
ABD	43	0,1
ORTA-GÜNEY AMERİKA		
Brezilya	670	1,7
Kolombiya	558	1,4
Küba	5.549	14,0
Dominik Cumhuriyeti	1.002	2,5
OKYANUSYA		

Tablo 2.2. Dünya Nikel Rezervleri [7]

Avustralya	3.700	9,3
Yeni Kaledonya	4.500	11,3
TOPLAM	39.739	100

Dünya nikel maden üretimi Tablo 2.3de verilmektedir. Dünya nikel maden üretimi, nikel içeriği olarak 1995’de 1.000.700 ton, 1996’da 1.033.100 ton olarak gerçekleşmiştir. Maden üretiminin % 36’sını geliştirmiş ülkeler, %32’sini geliştirmekte olan ülkeler ve geri kalan % 32’sini Küba, Çin ve Eski Sovyetler Birliği’nin gerçekleştirdiği görülmektedir.1997 yılı LME fiyatlarıyla maden üretimi değeri, nikel metali bazında 7,14 milyar US \$ dir.

Tablo 2.3. Nikel Maden Üretimi [7]

Ülkeler	Maden Üretimi		
	Ton(Nikel)		Oran
	1995	1996	1996
AFRIKA			
Botswana	18.100	22.900	2,2
Güney Afrika	29.800	33.600	3,3
Zimbabve	11.700	11.600	1,1
ASYA			
Çin	41.800	43.800	4,2
Endonezya	86.600	87.900	8,5
Filipinler	1.200	1.200	0,1
Diğerleri	17.200	14.700	1,4
AVRUPA			
Finlandiya	4.400	3.900	0,4
Yunanistan	17.200	17.800	1,7
Norveç	3.600	3.500	0,3
Rusya	251.000	230.000	22,3
Yugoslavya	1.200	2.500	0,2
Ukrayna	1.200	1.100	0,1
KUZEY AMERİKA			
Kanada	181.800	193.100	18,7
ABD	1.600	1.300	0,1

Tablo 2.3. Nikel Maden Üretimi [7]

ORTA-GÜNEY AMERİKA			
Brezilya	15.700	16.400	1,6
Kolombiya	24.600	22.900	2,2
Küba	41.200	53.600	5,2
Dominik Cumhuriyeti	30.900	30.400	2,9
OKYANUSYA			
Avustralya	98.500	113.100	10,9
Yeni Kaledonya	119.900	124.800	12,1
TOPLAM	1.000.700	1.033.100	100,0

İkincil kaynaklardan nikel üretimi Tablo 2.4de verilmektedir. Tabloda hurdalardan paslanmaz çelik üretiminde kullanılmak üzere yapılan nikel üretimi ile birlikte Avrupa Birliği, Japonya ve A.B.D de yapılan nikel üretimi yer almaktadır [4].

Tablo 2.4. İkincil Kaynaklardan Nikel Üretimi[7]

Ülkeler	Nikel İçeriği (Ton)	
	1995	1996
Avrupa Birliği	122.000	117.000
Japonya	87.200	88.500
A.B.D	50.800	45.300

2.5.2. Nikel tüketimi

Dünya nikel tüketimi ve talep artışı Tablo 2.5de verilmiştir. 1995’de 978.200 ton olan tüketim, 1996’da 932.600 tona gerilemiştir. 1996 yılı itibariyle Avrupa Birliği 313.400 tonluk taleple ilk sırada yer almakta olup, ikinci sıradaki Japonya’nın talebi 187.100 ton olmuştur[4].

Tablo 2.5. Dünya Nikel Tüketimi ve Talep Artışı [7]

Ülkeler	Tüketim					
	Ton		Büyüme Oranı (%)			
	1995	1996	1960'lar	1970'ler	1980'ler	1990'lar
Avrupa Birliği	352.800	313.400	5,9	3,4	3,5	2,9
Japonya	205.100	187.100	18,9	4,3	2,9	3,2
A.B.D	155.200	153.100	3,2	1,8	-1,1	3,2
Diğer	180.800	193.800	11,0	5,7	5,3	12,9
Toplam Batı Dünyası	893.900	874.400	7,0	3,4	2,6	4,9
Dünya Toplamı	978.200	932.600	6,9	3,6	1,9	2,6

2.5.3. Nikel fiyatları

Dünya katot nikel fiyatları Tablo 2.6da verilmiştir [8].

Tablo 2.6. Dünya Nikel Fiyatları [8]

Yıllar	LME	
	US \$ / t	US \$ / lb
1990	8864,0	4,02
1994	6344,0	2,88
1997	6916,0	3,14
2002	6514,0	3,21
2003	9034,0	4,05
2004	15000,0	6,75
2005	15852,0	7,35

2.5.4. Nikelin kullanım alanları

Nikelin esas kullanım alanı, diğer metallerle alaşımlar oluşturarak istenilen özelliklerde ürünler elde edilmesidir. A.B.D, Japonya ve Almanya'da nikelin kullanım alanları Tablo 2.7de görülmektedir [4].

Tablo 2.7. Nikelin Kullanım Alanları (%) [4]

Kullanım Alanları	A.B.D	Japonya	Almanya
Paslanmaz çelik ve alaşım çelikleri	49	87	63
Demir dışı alaşımlar	29	2	24
Elektro kaplama	15	3	4
Diğerleri	7	8	9

Metalurji dışında nikelin kullanım alanları şöyle sınıflandırılabilir:

1. Kimya endüstrisinde: Nikel alaşımları olarak metal korozyonuna maruz yerlerde, kostik solüsyonlarının taşınması ve muhafazasında, petrol endüstrisinde,
2. Fabrikasyon ürünlerinde: Çatal-bıçak takımları, çekiç, pense gibi aletlerle diğer birçok ev ve hastane aletlerinin yapımında,
3. Uçak ve gemi endüstrisinde: Nikel süper alaşımları yüksek ısıda basınç ve korozyona dayanıklı olduğundan uçakların gaz türbinlerinde, jet motorlarının yapımında, ayrıca uçakların elektrolizle kaplanan bölgelerinde ve gemi yapımında tuz korozyonuna karşı engelleyici olarak,
4. Motorlu araçlar ve parçalarında,
5. Elektrikli makineler ve parçalarında,
6. Yapı malzemelerinde, sıvı ve katı yağlarda hidrojenasyonu sağlamak üzere; batarya ve yakıt hücrelerinde ve seramik malzemelerde emaye ile demir arasında bağlayıcı olarak,
7. Dayanıklı ve yeniden doldurulabilir pil yapımında,
8. Seramik sanayinde: renk verici olarak kullanılır[9].

2.6. Türkiye’de Nikel Rezervleri ve Tüketimi

Türkiye’de lateritik ve sülfür tipi nikel mineralizasyonları bulunmaktadır. Bilinen başlıca yataklar:

1. Manisa-Turgutlu-Çaldağ [lateritik]
2. Eskişehir-Mihallıçcık-Yunus emre [lateritik]
3. Bitlis-Pancarlı [nikel-bakır-sülfür]
4. Bursa-Orhaneli-Yapıköydere [sülfür]
5. Sivas-Divriği-Güneş [hidrotermal nikel sülfür çevherleşmeleri] [3].

2.6.1. Türkiye’de nikel rezervleri ve üretimi

Türkiye, nikel cevherleşmeleri ve rezervlerine ilişkin son yıllarda yapılmış çalışmalar bulunmamaktadır. M.T.A’ nin geçen yüzyılın son çeyreğinde yaptığı çalışmalar sonucu nikel rezervlerimiz saptanmış olmasına karşın henüz yurt içi üretim başlamamıştır. Türkiye’nin en büyük nikel rezervi olan Manisa-Çaldağ rezervinin üretime geçmesi için geçtiğimiz sene pilot çalışmalara başlanmıştır [3]. Bilinen rezervlere ait çalışma M.T.A tarafından yapılmış olup rezerv değerleri Tablo 2.8’de verilmiştir [4].

Tablo 2.8. Türkiye Nikel Rezervleri (bin ton) [7]

Yeri	Tipi	Tenör %	Görünen+Muhtemel	Mümkün	Toplam
Manisa-Çaldağ	Laterit	0,93 Ni-0,042 Co	65.600		65.600
		1,21Ni-0,048 Co	39.400		39.400
		1,37 Ni-0,053 Co	35.400		35.400
		1,43 Ni-0,053 Co	34.400		34.400
		1,59 Ni-0,060 Co	21.000		21.000
		1,95 Ni-0,060 Co	4.400		4.400
Bursa Yapıköy	Sülfür	1-4 Ni	82	81	163
Bitlis Pancarlı	Sülfür	1,41 Ni		15,5	15,5
Toplam			39,482	96,5	39.587,5

Manisa-Çaldağ Sahası'nda M.T.A tarafından ayrıntılı jeolojik etüdler ile seksen ikisi kırıntılı, beşi karotlu olmak üzere doksan yedi lokasyonda toplam 8.253 m sondaj yapılmış, on lokasyonda toplam 275 m arama kuyusu ve seksenden fazla yarma açılmıştır.

Bursa-Yapköy Sahası'nda 1974-1982 tarihleri arasında M.T.A tarafından çeşitli zamanlarda etüdler gerçekleştirilmiştir. Bunlar, jeolojik ve jeofizik etüdler (IP ve Elektro manyetik/ Turam) olup yirmiye yakını yarma ve iki lokasyonda toplam 121 m'lik sondaj çalışmalarıdır. Bunların rezervinin çok küçük bir yatak olmasına karşın ucuz işletme yöntemleriyle işletilebileceği belirtilmiştir.

Bitlis-Pancarlı Sahası'nda M.T.A tarafından ayrıntılı jeolojik etüdler yapılmış, 15500 ton % 1,4 Ni tenörlü mümkün rezerv belirlenmiş ancak bunun tek başına ekonomik olmayacağı belirtilmiştir. Tablo 2.8'de verilen cevherleşmeler dışında, Eskişehir-Mihallıçık-Yunus emre'de lateritik tip, Sivas-Divriği-Güneş'de ve Bolu-Mudurnu-Akçaalan'da sülfidik tip nikel cevherleşmeleri bulunduğu belirtilmektedir [4].

2.6.2. Türkiye'de nikel tüketimi

Türkiye'de nikel ihtiyacı ithalat yoluyla karşılanmaktadır. DİE'nin 1999 verilerine göre 1996 yılında 2.542 \$ karşılığı 1,800 kg nikel ithal edilmiştir. Türkiye nikel tüketimlerine ilişkin son verilere ulaşmak olanaklı olmamaktadır. Bu nedenle mevcut durumun ortaya konulabilmesi için VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu raporunda yer alan verilerden hareketle bazı yaklaşımlar yapılabilir. Buna göre;

1. Türkiye'de faaliyet gösteren bazı önemli kuruluşlar şunlardır: MKE-Çeliksın, Asil Çelik, Silvan A.Ş., Anadolu Döküm, Emaş Endüstri A.Ş., Hisar Çelik, Ergenekon Çelik, Yakacık Mak. Fabrikası, Kayalar Bakır Al., İral Çelik, Altun Döküm, Özdemir Döküm, Bur Çelik Döküm, Kızılırmak Döküm, Özgümüş Döküm v.b. gibi. Bu firmalar çeşitli alaşımlı çelik döküm, paslanmaz makine parçaları üretimi, yüke dayanımlı alaşımlar v.b. alanlarda faaliyet göstermektedirler. Demir ve çelik sektörünün nikel hammadde ihtiyacı yıllık 180-200 ton/ yıl civarında verilmiştir. İhtiyaç duyulan nikel hammaddeleri mond-

katot nikel, ferronikel, pelet nikel, nikel tozu, diğer alaşımsız nikel, nikel matları ve nikel metalurjisinin ara ürünleri ithal edilerek karşılanmaktadır.

2. 1989-1992 yılları nikel ürünleri toplam ithalatı ve mond-nikel ithalatı Tablo 2.9'da verilmiştir. Buna göre; 1992'de nikel ürünleri toplam ithalatının 1.305 tona, mond-katot nikel ithalatının ise 711 kg'a ulaştığı görülmektedir.
3. Diğer alaşımsız nikel, nikel matları, küller, mond-katot nikel, döküntü ve hurda kalemlerinde 1989-1993 yılları arasında Türkiye'nin ihracatı da söz konusudur. İhracat, yıllar itibariyle değişiklikler göstermektedir. Bu ihracatın 1990 yılındaki değeri 776.134 \$, 1992'deki değeri ise 130.243 \$'dır.
4. Nikel tüketimi ve ithalatı verilerinden hareketle sağlıklı bir projeksiyon yapılması mümkün olmamakla birlikte, Türkiye nikel ithalatının 1,500-2000 ton/ yıl dolayında olduğu kestrilmektedir [4].

Tablo 2.9. Nikel İthalatı [5]

Yıl	Nikel Ürünleri Toplam İthalatı		Mond-Katot Nikel İthalatı	
	Miktar (kg)	Değer (\$)	Miktar (kg)	Değer (\$)
1989	801.280	11.736.807	751	11.048.994
1990	1.012.590	9.957.534	849	8.452.970
1991	1.059.797	8.353.585	802	7.005.354
1992	1.305.068	6.601.194	711	5.501.124
1993 (8 aylık)	1.086.537	4.942.439	690	4.334.303

2.6.3. Türkiye'de nikel kullanım alanları

Türkiye'de nikel üretimi, yeni üretime geçmiş bir ocakta yapıldığından nikel ihtiyacı ithalatla karşılanmaktadır. Yurtiçi nikel tüketiminde mond-katot nikel önemli yer tutmaktadır. Bu ürünün Türkiye'de tüketildiği en önemli alan, kaplama sanayi ve az miktarda alaşımlı çelik dökümdür. Bilye şeklindeki pelet nikel, döküm sanayisinde kullanılmaktadır. Ayrıca, tekstil sanayisinde, makaralarda nikel kullanımı mevcut olup, miktarı azdır [4].

2.7. Nikel Cevherlerinin Zenginleştirilmesi:

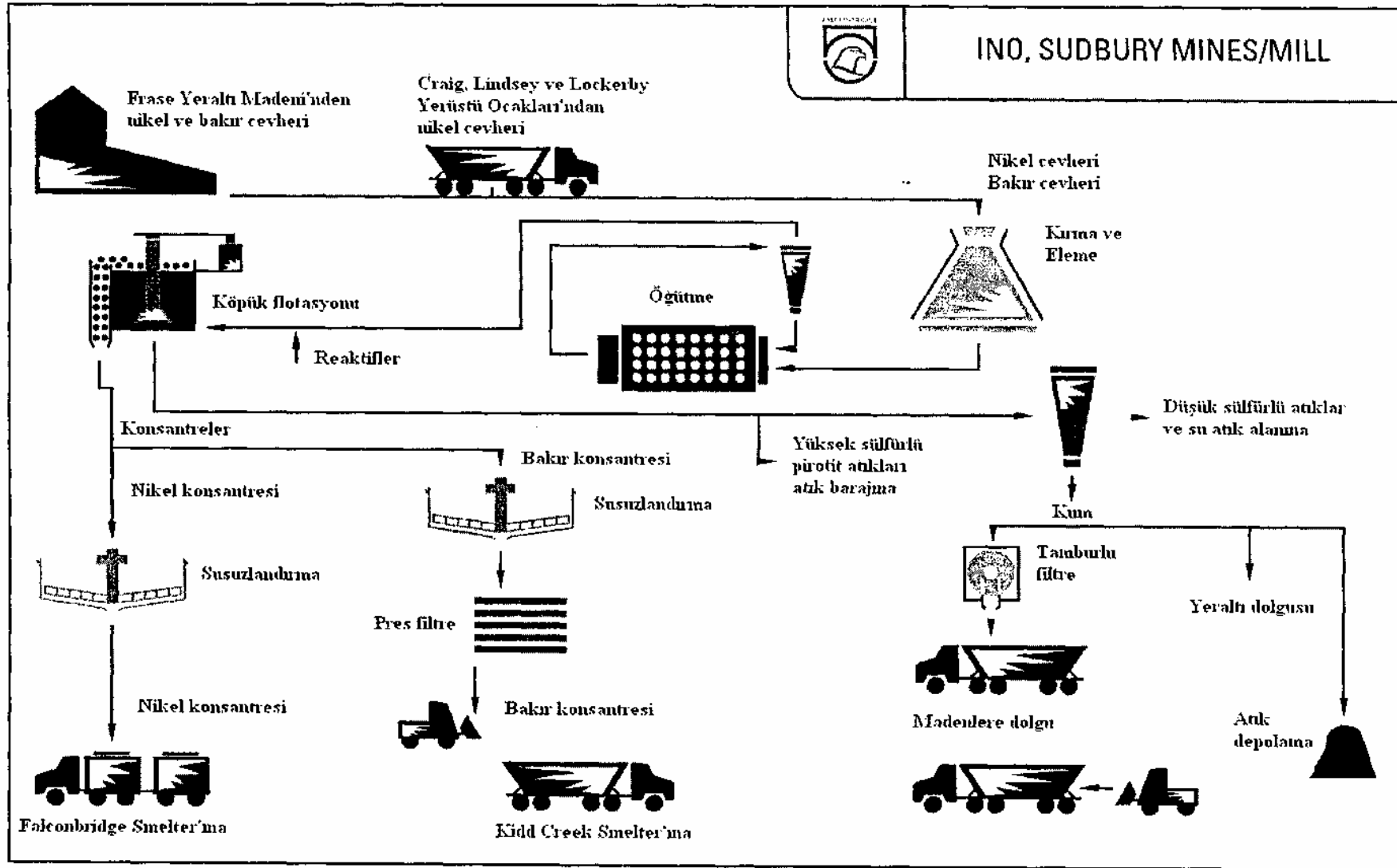
2.7.1. Falconbridge limited (Kanada-Sudbury)

Kanada Ontario'daki Sudbury yatağı Prekambriyen yaşlı Kanada Kalkanı'nda, Huron Gölü'nün hemen kuzeyindedir. Sudbury yatağı, bilinen en büyük nikel yatağı olmasının yanı sıra önemli bakır, kobalt, demir, platinoid ve diğer bir çok metal zenginleşmelerini bulundurmaktadır. Yataklar, 1883 yılında tren yolu inşaatı sırasında bulunmuş ve günümüze kadar 500 milyon tonu işletilebilir 930 milyon ton rezerv ortaya çıkmıştır [5]. 1928'den beri Falconbridge Limited, Sudbury'de nikel ve bakır çıkartmaktadır. 1500 çalışanı olan şirket, biri yeraltı olmak üzere dört maden ve zenginleştirme tesisinden 2004 yılında 22.602 ton nikel konsantresi ve 24.694 ton bakır konsantresi üretmiştir. Ana nikel minerali pentlandittir. Pentlanditin yanı sıra pirotitte de % 0,4 ile % 1,2 arasında ağırlıkça nikel bulunur. Nikel ve bakır cevherleri kırma ve öğütme işlemlerinden sonra sülfür flotasyonu ile zenginleştirilmektedir. Tesise ait akım şeması Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

Fraser (yeraltı) , Craig, Lindsey ve Lockerby madenlerinin toplam rezervleri Tablo 2.10'da verilmiştir. Asıl ürünler, nikel ve bakırdır. Kobalt ve diğer değerli metaller de yan ürün olarak kazanılmaktadır. 2004'de yan ürün olarak 565 ton kobalt konsantresi üretilmiştir. Zenginleştirme tesisinden çıkan konsantreler, şirketin ergitme fırınlarına oradan da Norveç Kristiansand 'daki rafineriye gönderilmektedir [11].

Tablo 2.10. Falconbridge Limited, Sudbury Rezervleri [11]

	Miktar (milyon ton)	Nikel Oranı (%)	Bakır Oranı (%)
Görünen	4.5	1,32	1,59
Mümkün	7.3	1,12	1,17



Şekil 2.1. Falconbridge Limited, Sudbury madeni akım şeması(Kanada-Ontario)

2.7.2. Rio narcea gold mines ltd. (İspanya- Aguablanca)

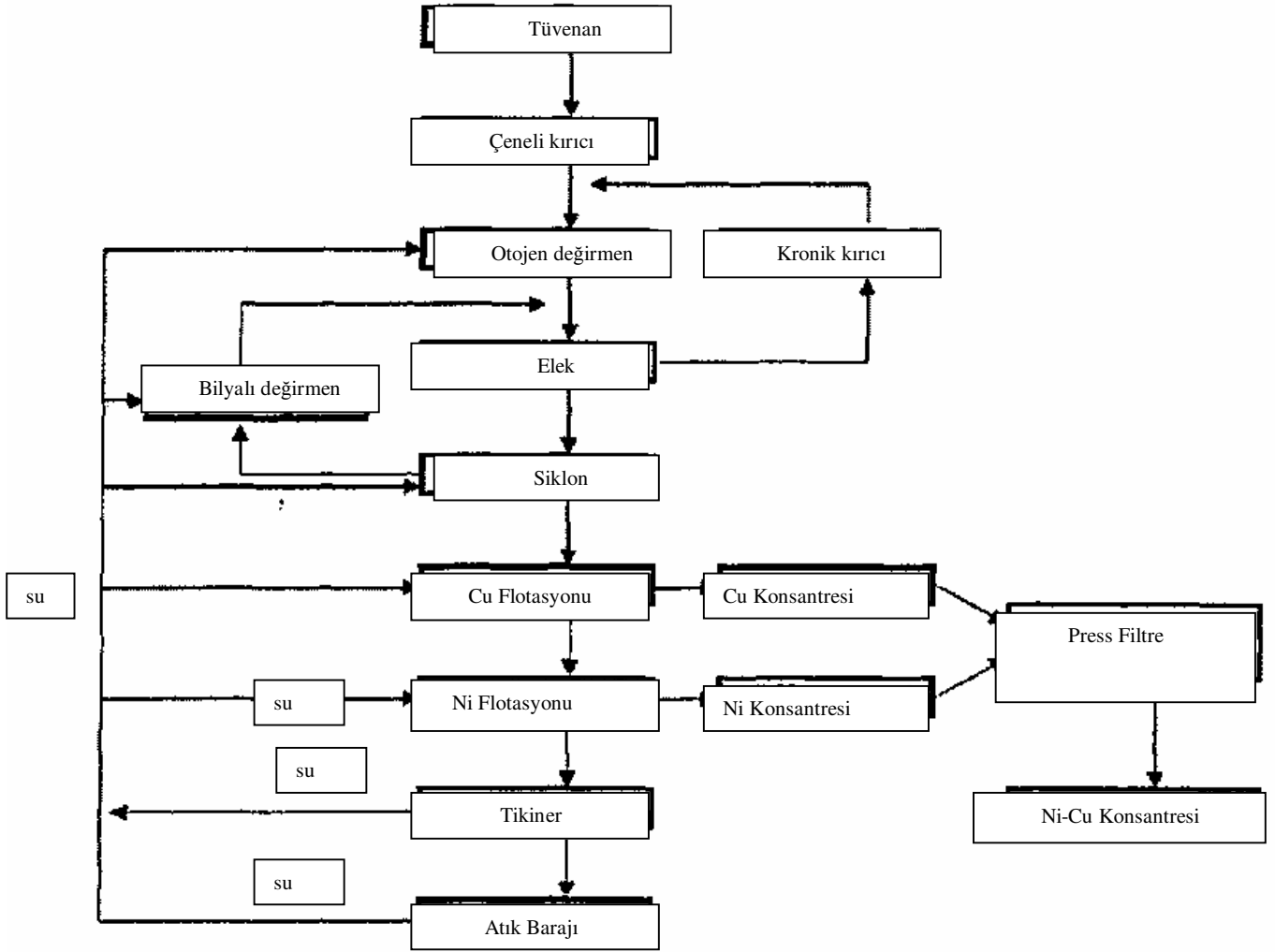
Aguablanca cevher yatağı, Pressur-Rio Tinto ortaklığı sonucu 1993 yılında bulunmuştur. Cevher yatağı, Güney İspanya'da Sevil'in 80 km kuzey batısında yer almaktadır.

Aguablanca yatağı tipik bir magmatik Ni-Cu sülfür mineralizasyonu sergiler. Sondajlarda piroksen ve peridotit gibi ultramafik kayalara rastlanmıştır. Sülfür mineralleri olarak; pirotit, pentlandit, kalkopirit ve pirit yoğunudur. Sülfür minerallerine bağlı olarak platin grubu mineraller ve altın eser miktarda vardır ve cevherde ağırlıklı olarak manyetit bulunmaktadır. Şirkete ait rezervler Tablo 2.11'de verilmiştir.

Tablo 2.11. Rio Narcea Gold Mines Ltd. Aguablanca Rezervleri

	Rezerv (bin ton)	Nikel Oranı (%)	Bakır Oranı (%)
Görünen	13.600	0,66	0,47
Muhtemel	2.100	0,62	0,44
Toplam	15.700	0,66	0,46

Rio Narcea Gold Mines Ltd., platin grubu metaller (PGM) içeren nikel ve bakır konsantreleri ile kobalt ve altın üretimi için yatırım yapmıştır. Açık ocaktan çıkartılan cevher, zenginleştirme tesisinde kırma-öğütme ve flotasyon ile ergitme fırınına gönderilmek üzere nikel, bakır konsantreleri elde edilir. Market koşullarının değişimine bağlı olarak, tesis sadece nikel veya sadece bakır konsantreri üretebilecek esneklikte tasarlanmıştır. Tesisin akım şeması Şekil 2.2 'de verilmiştir [12].



Şekil 2.2. Rio Narcea Gold Mines Ltd., Aguablanca nikel zenginleştirme tesisi akım şeması

2.7.3. European nickel plc. (Türkiye-Manisa-Çaldağ)

Çaldağ lateritik demir, nikel-kobalt yatağı Manisa ili, Turgulu ilçesinin yaklaşık 25 km kuzeyinde bulunmaktadır. Demir-nikel-kobalt oluşumunun tabanda bulunan serpantininitin lateritleşmesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir.

Yatağın ekonomik nikel minerali asbolandır. Asbolanın eser olarak izlediği kil minerallerinin kimyasal analizinde çok düşük nikel-kobalt değerleri bulunmuştur.

Buradan da nikelin çok az bir kısmının nikel silikatlara bağlı olduğu anlaşılmaktadır.

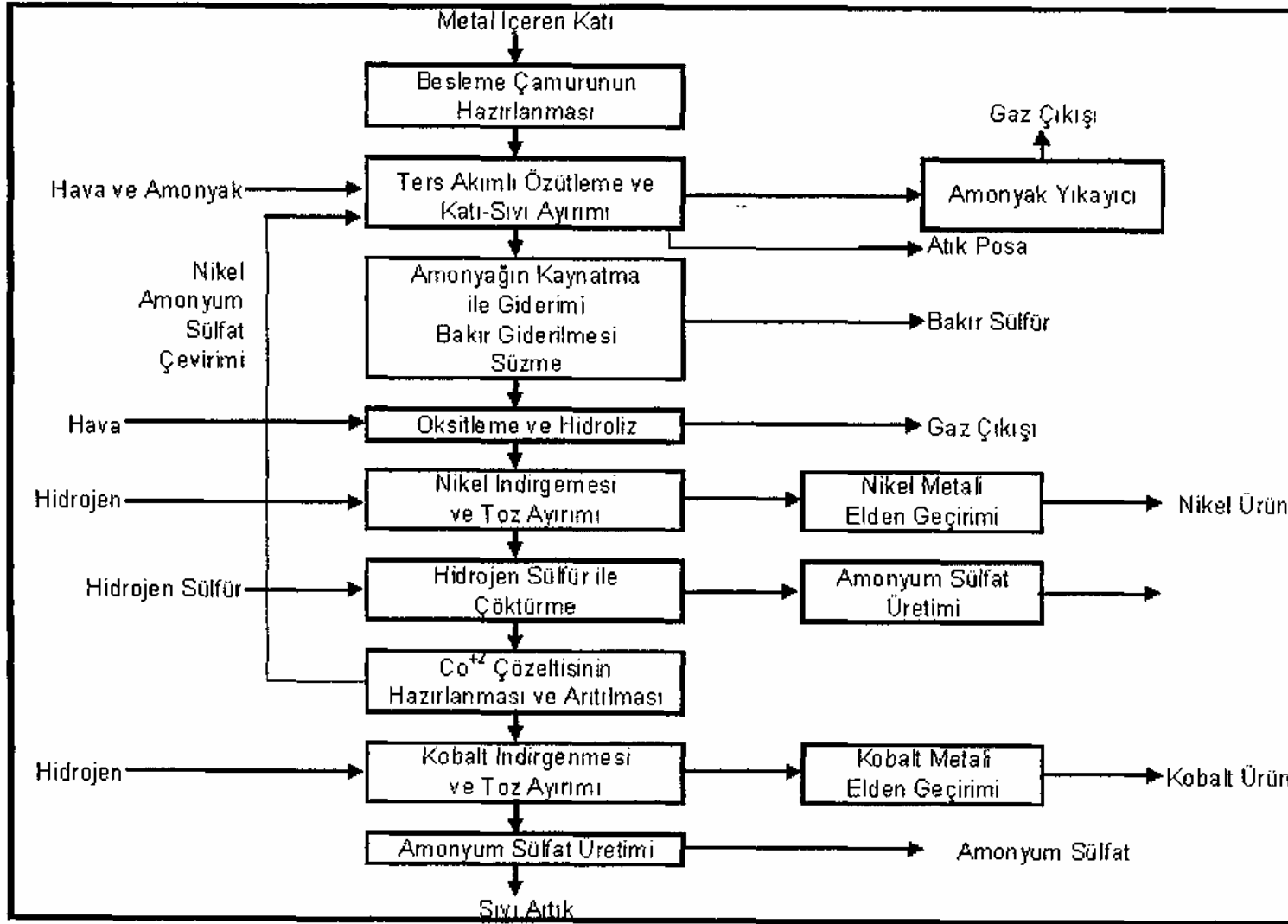
Cevher yatağının % 1,14 nikel ve % 0,05 kobalt içerikli 38 milyon ton rezervi olduğu bilinmektedir. Hesaplanan 430.000 ton nikel değerinin 5 milyar dolardan fazla olduğu bilinmektedir [13]. European Nickel PLC. 2004 yılının nisan ayında fizibilite çalışmalarına, aynı yılın ekim ayında ise denemelere başlamıştır. İlk deneme, 4200 ton % 1,14 nikel içeren cevherin kırılması ve çok katlı plastik taban üzerine asit çözündürmesi işlemi ile başlamıştır. On altı haftanın sonunda, yığındaki nikelin yaklaşık % 25'i çözeltilmeye geçmiştir. Süzülme oranının yüksek olması ve nikelin rafine edilmesi için gerekli olan çözeltideki minimum nikel miktarının aşılması üzerine ikinci ve üçüncü yığınların oluşturulması kararlaştırılmıştır. Birinci yığının başarısı sonucu, 9000 tonluk ikinci yığın işleme konmuştur. Sekiz metre yüksekliğindeki 14.000 tonluk üçüncü yığının yapımı devam etmektedir.

Tesiste üretilecek olan nikel/ kobalt hidroksit nikelin rafine edilmek üzere Avustralya'daki, Avrupa'daki ve Çin'deki rafinerilere gönderileceği belirtilmektedir. 2007 yılında faaliyete geçecek olan madenin planlanan yıllık nikel üretimi 15.000 ton / yıl'dır [14].

2.7.4. Sherrit gordon ltd., fort saskatchewan, Alberta, Kanada

Sherrit Gordon Ltd. tarafından yaklaşık olarak % 13 Ni ve % 0,3 Co içeren ince öğütülmüş sülfürlü mineraller konsantresine uygulanan süreç özetle şöyledir:

Konsantre oksijen varlığında amonyak çözeltilmesine alınan nikel çözeltide nikel-amonyak karmaşık iyonları (bunlara aminler denmektedir) ile kükürt oksiasitleri oluşur. Amonyakın fazlasının damıtılmasından sonra gerçekleştirilen daha ileri oksitleme ve hidroliz, kükürt içeren türlerin tümünün sülfat anyonuna dönüşmesini sağlar ve katışık metaller bundan sonra giderilir. Serbest amonyakın nikel + kobalt oranı 2'ye 1 olarak ayarlanır ve nikel, indirgenme aracı olarak hidrojen gazının kullanılmasıyla toz halinde çöktürülür. Çözeltide arta kalan nikel ve kobalt, hidrojen sülfür kullanılarak çöktürülürken çözeltide bulunan amonyum sülfat ise satılmak üzere geri kazanılır. Nikel ve kobalt sülfürler, sülfürik asitte çözülür ve üç değerlikli



Şekil 2.3. Sülfürlü cevherlerden nikel ve kobalt metallerinin üretimi için Sherrit Gordon süreci

kobaltın amonyak karmaşıkları oluşturması ile bu iki metal birbirinden ayrılır. Kobalt iki değerlikli duruma indirgenir ve hidrojen gazı ile metal halinde çöktürülür. Bu sürece ilişkin akım şeması Şekil 2.3’de verilmiştir [15].

2.8. Nikelin Çözeltilerden Zenginleştirilerek Ayrılması

2.8.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, iki sıvıyı bir çözücü yardımıyla ayırmak için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde ayırma yapmak için iki faz oluşturmak gerektirmektedir. Özellikle distilasyon işleminin kullanılmadığı yerlerde sıvı-sıvı ekstraksiyonu önem kazanmaktadır[16]. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, elementlerin çözeltilerden geriye kazanılmasında da yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir[17]. Bu yöntemin, çözeltilerden krom ve nikel iyonlarının geriye kazanılmasında iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir. Krom ve nikel iyonlarının sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile çözeltilerden geriye kazanılması sırasında ekstraktan olarak, yüksek molekül ağırlıklı aminler ile (2-etilhekzil) fosforik asit, bis(2-etilhekzil) fosforik asit ve tri-n-oktilfosfin oksit gibi ekstraktantların kullanıldığı görülmektedir[18].

2.8.2. Elektrodializ

Elektrodializ, elektriksel yüklü membranlar ve bir elektriksel potansiyel farkının çözeltideki iyonik komponentleri diğer yüksüz komponentlerden ayırmak için kullanıldığı bir elektrokimyasal ayırma yöntemidir [19]. Elektrodializ yöntemi ile %99 un üzerindeki bir verimle nikel iyonlarını geriye kazanmak mümkündür [20].

2.8.3. Ters osmos

Klasik arıtım sistemlerinin yetersiz kaldığı sularda (deniz suyu, iletkenliği yüksek olan kuyu suları vb.) uygulanan, suyun içindeki istenmeyen tüm mineralleri sudan ayıran, profesyonel su eldesine yönelik bir membran filtrasyon işlemidir. Ters osmoz işleminin çalışma prensibi, cihaz üzerinde bulunan yarı-geçirgen membranlar sayesinde. Su membranlar üzerinde bulunan 2×10^{-6} mm çapındaki gözeneklerden,

yüksek basınç altında geçmeye zorlanır. Bu işlem esnasında su molekülleri ve bazı inorganik moleküller bu gözeneklerden geçebilirken suyun içindeki maddelerin çoğu bu gözeneklerden geçemez ve konsantre su olarak dışarı atılır. Ters osmoz yöntemi kullanılarak, % 95'in üzerinde verimle nikel tuzları geriye kazanmak mümkündür [20].

2.8.4. Sıvı membran prosesleri

Emülsiyon tipi sıvı membran prosesleri, metal iyonlarının geriye kazanılmasında ve karboksilik asitlerle aminoasitlerin ayrılmasında kullanılan bir tekniktir[21]. Emülsiyon tipi sıvı membran teknikleri Co(II) ve Ni(II) iyonlarının sülfat çözeltilerinden ayrılmasında da kullanıldığı görülmektedir. Emülsiyon tipi sıvı membranlar kullanarak sülfat çözeltilerinden Co ve Ni iyonlarının ayrılması işlemi sırasında taşıyıcı olarak fosforik asit türevlerinin kullanıldığı görülmektedir [22].

Destekli sıvı membran prosesleri, ağır metal iyonlarının atık sulardan geriye kazanılmasında kullanılan bir tekniktir [23-24]. Destekli sıvı membran tekniğinin daha çok Co(II) ve Ni(II) iyonlarının klorit çözeltilerinden ayrılmasında daha çok kullanıldığı görülmektedir. Destekli sıvı membranlar kullanarak klorit çözeltilerinden Co ve Ni iyonlarının ayrılması işlemi sırasında taşıyıcı olarak amin türevlerinin kullanıldığı görülmektedir [22].

2.8.5. Evaporasyon

Evaporasyon, çözücünün kaynatılarak uzaklaştırılması yolu ile çözeltinin derişiklendirilmesi işlemidir. Distilasyondan farkı, buharın genelde tek bir bileşenden meydana gelmesi ve buharda birkaç bileşen bulursa bile, bunları birbirinden ayırmak için buharın herhangi bir işlemde geçirilmemesidir. Kurutmada farkı ise, atığın katı değil sıvı olmasıdır.

Evaporasyona uğrıtılacak çözeltiler genelde seyrekler ve evaporatöre derişimleri gittikçe artar. Çözeltide bulunan katı maddenin derişimi arttıkça çözeltinin viskozitesi ve yoğunluğu da artar. Bu, ısı transferi için uygun olmayan bir durum

meydana getirir. Bazen doymuş hale gelen çözelti daha da buharlaştırılırsa kristal meydana getirebilir. Bu durumda, boru tıkanarak izole olur. Çözelti derişiklikleştikçe kaynama noktası da yükselir [25]. Evaporasyon yöntemi ile % 90'nın üzerinde verimle nikel tuzlarını geriye kazanmak mümkündür [20].

2.8.6. İyon değişimi

İyon değişimi hidrojen ve nikeli birbiriyle değiştirir ve kimyasal olarak aktif reğine sütunları kullanır. Reğinedeki asit rejenerasyonu nispeten derişik bir nikel tuzu çözeltisi verir. Buradaki nikelin yaklaşık %97'si durulama suyundan gelmektedir. İyon değişimi büyük miktarlardaki durulama suyunun arıtılmasında ve nikel miktarlarının çok düşük ppm değerlerine indirilmesinde ekonomik olarak kullanılabilir. Geri kazanılmış nikel tuzlarındaki fazla asit yeniden kullanabilmek için düzgün pH değerlerine nötralize edilmelidir. Aynı şekilde nikelsiz, asidik durulama suyu atılmadan önce nötalize edilmelidir[20].

2.8.7.Elektrolitik geriye kazanım

Yukarıdaki metotlarla karşılaştırıldığında bu metodun kullanılması sınırlı ölçüde kalmaktadır. Modifiye edilmiş bir kaplama işleminin durulama suyundaki nikel seviyesini düşürmede kullanılmaktadır. Bu metotla ilintili aşağıdaki bir kısmı verilen bazı problemler vardır:

1. Ortamda bulunan nikel konsantrasyonunun ppm seviyesine kadar indirilememesi,
2. Nikelin metalinin geriye kazanılmasında ve yeniden kullanılmasındaki güçlük,
3. Nikel metalinin içindeki parlaticı bileşiklerin geriye kazanılması
4. Kompleks ekipman dizaynı

gibi bir çok problemle karşılaşmaktadır [20]

BÖLÜM 3. SIVI MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ

3.1. Sıvı Membranlar

Sıvı membranlar üzerine ilk araştırmalar Nenst ve Riesevelt tarafından 1902 yılında yapılmıştır. Bu iki araştırmacıdan önce Rosano sıvı membranlar üzerinde iyon aktarımını çalışmıştır. 1968'de N.N.Li sıvı membran prosesini kalitatif olarak formüle etmiştir [26].

Sıvı membran prosesleri; atık su arıtımında, kimya mühendisliğinde, hidrometalurjide, biyoteknolojik ve biyomedikal uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır [27]. Sıvı membran proseslerinin esasını şöyle açıklamak mümkündür; biri ayrılmak istenen komponentin içerisinde olduğu besleme fazı (B_F) diğeri bu komponentinin besleme fazından ayrıldıktan sonra aktarılacağı sıyırma fazı (S_F) adı verilen iki homojen ve birbiri içerisinde tamamen karışabilen iki çözeltinin, bu iki çözelti içerisinde çözünmeyen ve adına membran fazı (M_F) denilen ayrıca içerisinde ayrılmak istenilen komponente karşı seçici özellik gösteren bir taşıyıcı içeren üçüncü bir çözeltiyle birbirlerinden ayrılmasıyla oluşan sistemdir [28-29-30].

Birkaç farklı durum dışında alıcı ve verici fazlar sulu çözeltilerdir. Uygun termodinamik koşullarda, verici fazla organik faz arasında bir ara yüzey (B_F / M_F) oluşur. Bu ara yüzeyden bazı bileşenler verici fazdan membran faz içerisine transfer olur. Aynı zamanda membranın diğeri tarafında ikinci bir organik faz ve alıcı faz ara yüzeyi (M/A) ara yüzeyinde verici fazdan organik faza geçen komponentin, (M_F/S_F) ara yüzeyinde organik fazdan alıcı faza geçerek burada birikmesi gerekmektedir. Sıvı membran sistemlerinde, sistemin bütün bileşenlerinin (alıcı-verici faz türleri ve derişimleri, sıcaklık, taşıyıcı türü ve derişimi, pH vb.) verimli bir taşınımı sağlayacak duruma getirilmesi, madde taşınımında istenilen seçicilik seviyesine ulaşılmasını kolaylaştırır. Membran sistemlerinde varolan ara yüzey bölgelerinde,

membran görevini kolaylıkla yerine getirir. Membran olarak kullanılan organik sıvı, çözünmeyen, bozunmayan ve zararsız olmalıdır. Bu amaçla özel taşıyıcılar sentezlenmektedir [30].

Sıvı membranlar çeşitlerine göre yüzey aktif, organik çözücü ve taşıyıcı maddelerin her üçünü içerebildikleri gibi bunların farklı kombinasyonlarına da sahip olabilmektedirler. Literatürde sıvı membranı oluşturmak için kullanılan bazı maddeler Tablo 3.1de verilmiştir [27].

Tablo 3.1. Sıvı membranları oluşturan kimyasal maddeler [27]

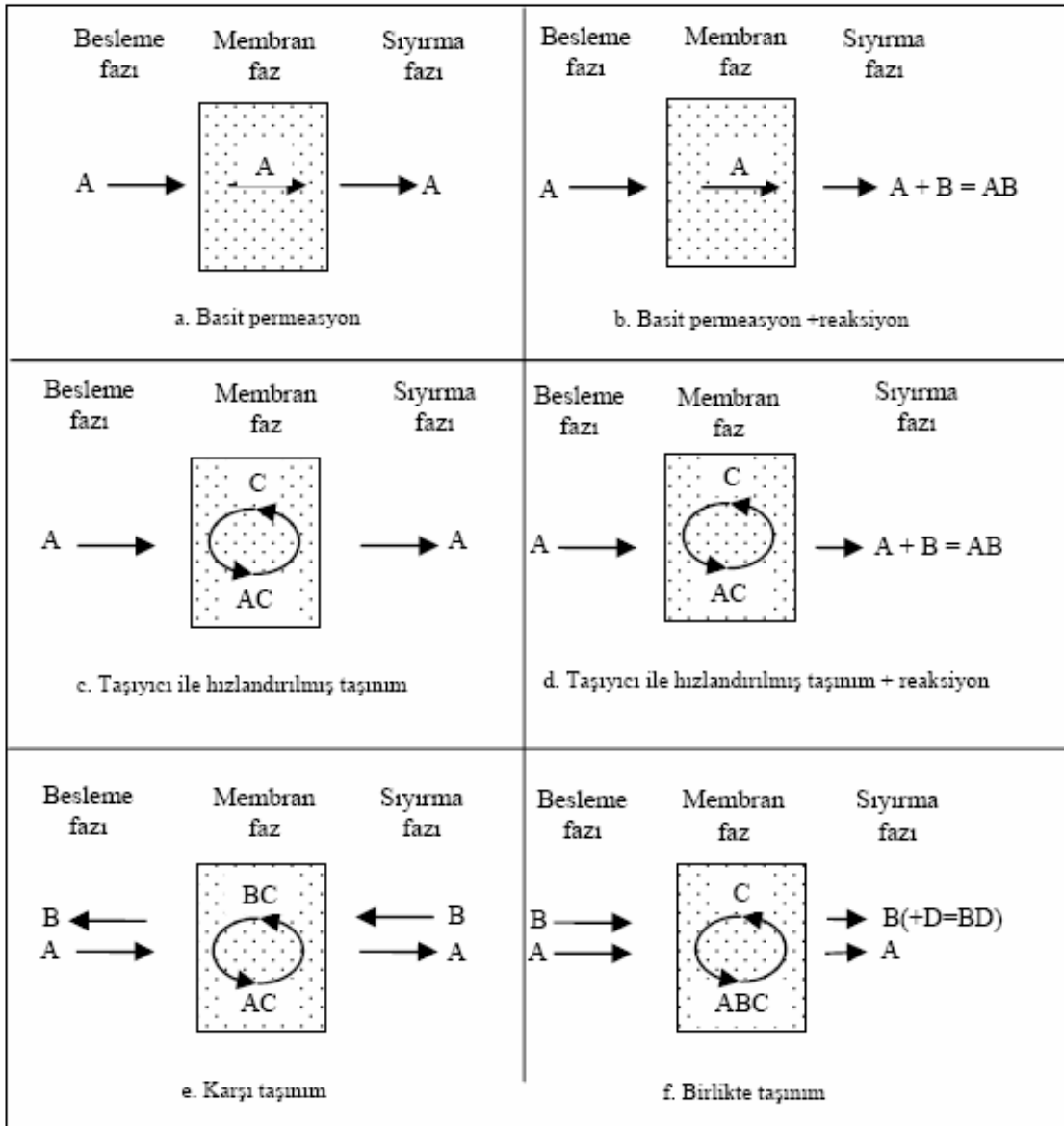
Organik Çözücü	Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı
Kerosen	ECA 11522	Alamine 336
Ksilen	ECA 4360	Aliquat 336
LOPS	Lan 113-b	DC18C6
Mineral Yağ	LMS-2	DTPA
n-Dodekan	Rofetan OM	D ₂ EHPA
Parafin	SPAN 20	Ekstraktant M
S100N	SPAN 80	Karboksilik saf eter
Sikloheksan	SPAN 85	LIX64N
Toluen	Tween 85	MTPA

3.2. Sıvı Membran Sistemlerinde Transfer Mekanizmaları

Sıvı membran içerisinde taşınım mekanizmasının bir çok farklı çeşidi bulunmaktadır. Bunlardan en önemlileri Şekil 3.1de gösterilmiştir. Herhangi bir membran prosesindeki önemli hususlardan bir tanesi, membran içerisinde taşınım aracılığıyla edilecek olan sürücü kuvvetin varlığıdır.

Şekil 3.1 (a) ve (b), difüzyona yönelik taşınımı göstermektedir.Şekil 3.1 (a) dan nüfus eden A maddesi, membran sıvısındaki çözünürlüğün bir sonucu olarak besleme fazından giderilmektedir. Başlangıçta nüfus eden sıvının alıcı fazdaki konsantrasyonu sıfırdır, daha sonra ise giderek bu değer artmaktadır. Membranın her iki tarafındaki konsantrasyonlar dengelenene kadar yani transfer olan bileşenin

tamamı diğer tarafa geçene kadar bu proses devam eder. Taşınım işleminin en basit hali olan bu mekanizma, nüfuz eden maddenin makul bir şekilde geri kazanımına veya konsantre edilmesine izin vermez. Bu durumda ayırma işleminin seçiciliği, bileşenlerin farklı taşınım hızlarının bir fonksiyonudur, bu da öncelikle membranda nüfuz eden maddelerin çözünürlükleri arasındaki farka ve daha düşük oranda da difüzyon katsayıları arasındaki farka bağlıdır.



Şekil 3.1. Sıvı membran teknolojisindeki tipik taşınım mekanizmaları[27].

Şekil 3.1(b)'de, nüfuz eden A maddesi, membrandaki seçici çözünürlüğünden dolayı besleme fazından ekstrakte edilmektedir. B reaktifini içeren sıyırma fazı, A'nın her bir molekülünü eş zamanlı olarak AB bileşiği içerisine sıyrır ve tersinmez

bir şekilde bağlar. Sonuçta elde edilen madde membran fazda çözünmez. Bu mekanizmada, A çözünmüş maddesi konsantrasyon gradiyentine karşılık besleme fazından sıyırma fazına aktarılır.

Şekil 3.1 (c) ve (d)'de taşınım aracılık eden taşıyıcı gösterilmektedir ve basit permeasyon proseslerinden çok daha fazla seçicidir.

Şekil 3.1 (e), yaygın olarak bilinen karşı taşınım mekanizmasını göstermektedir. Bu mekanizma özellikle sulardan metal iyonların, karşı taşınım iyonları olan protonlarla (artı yüklü iyonlar) yer değiştirmek suretiyle giderimi için kullanılmaktadır.

Şekil 3.1 (f)'de ifade edilen birlikte taşınım mekanizmasında ise, besleme fazında bulunan iki bileşen eş zamanlı olarak taşınır ve membran içinde sürücü kuvvetin korunabilmesi için sıyırma fazındaki bileşenlerden biri bu fazdaki reaktifle reaksiyona girer [27].

3.3. Sıvı Membran Teknikleri

Sıvı membran sistemlerinde iki sıvıyı birbirinden ayırmak için kullanılan membranın minimum kalınlıkta olması, büyük yüzey alanı ihtiyacı ve kararlılığın sağlanmasında karşılaşılan zorluklar, sıvılar arasındaki ayırmayı güçleştirmektedir. Bu nedenle sıvı membranların büyük boyutta kullanımı oldukça zordur. Ancak bu olumsuzlulara rağmen son yirmi yıldır, sıvı membran tekniklerinin endüstriyel alanda kullanımını sağlamak için çabalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Bu amaçla birçok teknik geliştirilmiştir [31].

Sıvı membranların dört çeşidinden söz etmek mümkündür. Bunlar;

1. Bulk tipi sıvı membranlar
2. Destekli sıvı membranlar
3. Elektrostatik yalancı (pseudo) sıvı membranlar
4. Emülsiyon tipi sıvı membranlardır [27].

3.3.1. Bulk tipi sıvı membranlar

Bulk tipi sıvı membranlar, sulu beslenme ve alıcı fazları birbirinden ayıran organik fazdan oluşmaktadır. Genellikle, sulu fazların organik faza oranı 2/1'dir ve taşınım mekanizması, çözücü ekstraksiyonunda meydana gelen basit ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon işlemlerine benzerlik göstermektedir [27].

Sıyırma çözeltisinin hem altında hem de üstünde tabakalar halinde olan bulk tipi sıvı membranlar için laboratuvar donanımlarının çok değişik tipleri tasarlanmıştır. Genel olarak bulk (yığın) tipi membranlar difüzyon direncini azaltmak için karıştırılırlar [32]. Bulk tipi sıvı membranlar değişik geometrilere olabilir [33]. İlk bulk tipi sıvı membran, Schulman köprüsü olarak adlandırılan membran şeklindedir. Bu membran sistemi, merkezden düz bariyerlerle ayrılmış bir kuyu ve bir silindirik hücre içermekte ve bu bariyer sayesinde iki sulu faz birbirinden ayrılmaktadır. Membran, sistemin dip kısmında olup magnetik karıştırıcı ile; diğer iki sulu faz ise mekanik karıştırıcılar ile genellikle 300 devir / dakikadan daha yavaş karıştırılmaktadır [34-35]. Bir diğer bulk tipi membran sistemi, U tüpü hücresidir. Bu sistemde, organik faz U tüpünün dip kısmında, sulu fazlar ise ayrılmış kollarda bulunmaktadır. Bu sistemde de sulu fazlar mekanik, organik faz magnetik karıştırıcıyla karıştırılmakta ve maksimum karıştırma hızı ise 250 devir / dakikaya kadar çıkmaktadır [36].

Bir başka bulk tipi membran sistemi de eş merkezli halka olarak adlandırılır. Bu yapıda iç faz iç halkada, dış faz ise dış halkada toplanmakta [37-38] ; organik faz ise 120 devir /dakika ile karıştırılmaktadır. Bu sistemde ara yüzey alanları farklı olup, sulu faz hacimleri de aynı değildir. Bu sistemde fazların yoğunluğu da önemlidir. Üç tabaka bir test tüpünün içerisine konular ve sistem değişik hızlarda karıştırılır [39-40]. Her üç tipte de, karıştırma hızı önemlidir. En iyi karıştırma hızı belli kurallara uyularak veya belli kurallar uygulamak suretiyle sağlanır. Bu yapılmadığı zaman, bariyer kayıpları kaçınılmaz olur [33]. Bulk sıvı membran transfer deneylerini taşıyan cihazların basitliği avantajlıdır. Bununla birlikte membranın kalınlığından dolayı, transfer edilen türlerin miktarı çok düşüktür. Bu yüzden, bulk sıvı membran transfer sistemleri transfer etkinliği ve seçicilik üzerine taşıyıcı yapının etkisi ve

transfer mekanizmaları çalışmalarında faydalanılmaktadır, fakat potansiyel pratik uygulamalara sahip değildir[41].

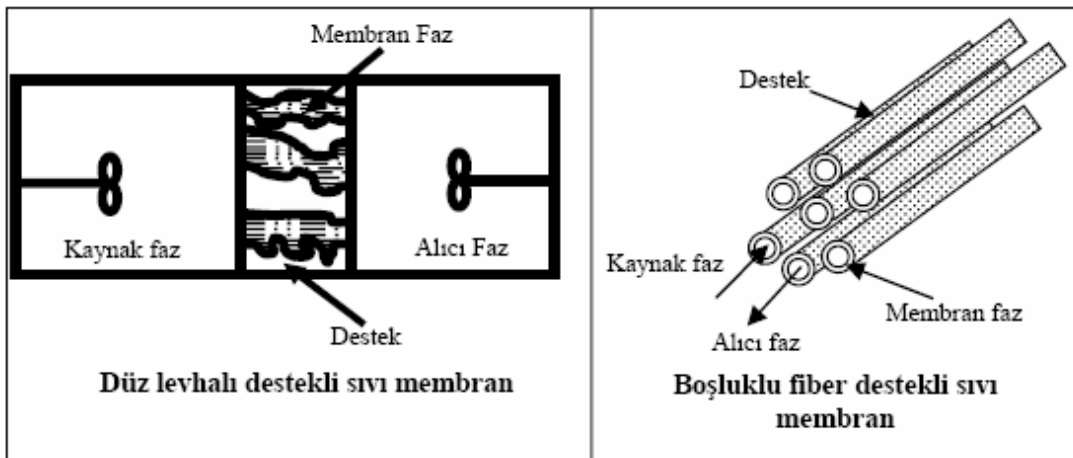
3.3.2. Destekli sıvı membranlar

Destekli sıvı membranlarda, membran faz mikro gözenekli desteğin (örneğin gözenekli polipropilen boşluklu fiberler) gözenekleri içerisine yerleştirilmiş organik sıvıdır. Bu tip membranlarda membran sıvısı, destek malzemesinin gözeneklerinde bulunur veya destek malzemesinin gözeneklerine tutulur. Bu tutulma; membran fazın, cam, kil veya kağıt gibi bir diyaframda adsorplanması ile mümkün olur. Bunun yanı sıra, 15-100 μm kalınlığındaki polimer filmler de nötron bombardımanı ile ince ve çok sık aralıklarla gözeneklendirilerek membran destek malzemesi olarak kullanılabilir [42-27]. Bu tip polimer filmde gözeneklilik % 40-80 arasında değişir ve hidrofobik özelliği sayesinde de organik sıvılarla ıslatılabilir. Bu tip polimerlerin gözenekleri organik sıvı ile doldurulur ve destekli sıvı membran olarak, ayırma yapmak üzere iki sulu fazın arasına yerleştirilir [43-44].

Destekli sıvı membranların yaygın olarak kullanılan iki konfigürasyonu bulunmaktadır. Bunlar:

1. Düz levhalı destekli sıvı membran
2. Boşluklu fiber destekli sıvı membrandır.

Bu membran konfigürasyonlarının şematik gösterimi Şekil 3.2’de yer almıştır[27].



Şekil 3.2. Farklı destekli sıvı membran sistemlerinin şematik gösterimi [27]

3.3.2.1. Düz levhalı destekli sıvı membran

Düz levhalı destekli sıvı membran, bir sulu solüsyonla ya da alıcı bir fazla doldurulmuş olan iki hücre arasına sıkıştırılmıştır. Basit oluşundan, az miktarlarda çözücü ve taşıyıcı madde gerektirdiğinden ve iyi tanımlanmış bir difüzyon tabakasından (membran kalınlığı; 100 μm) dolayı mekanistik çalışmalar için elverişlidir. Bu avantajlarına karşın bu konfigürasyonun önemli bir dezavantajı stabilitesiz oluşudur [27].

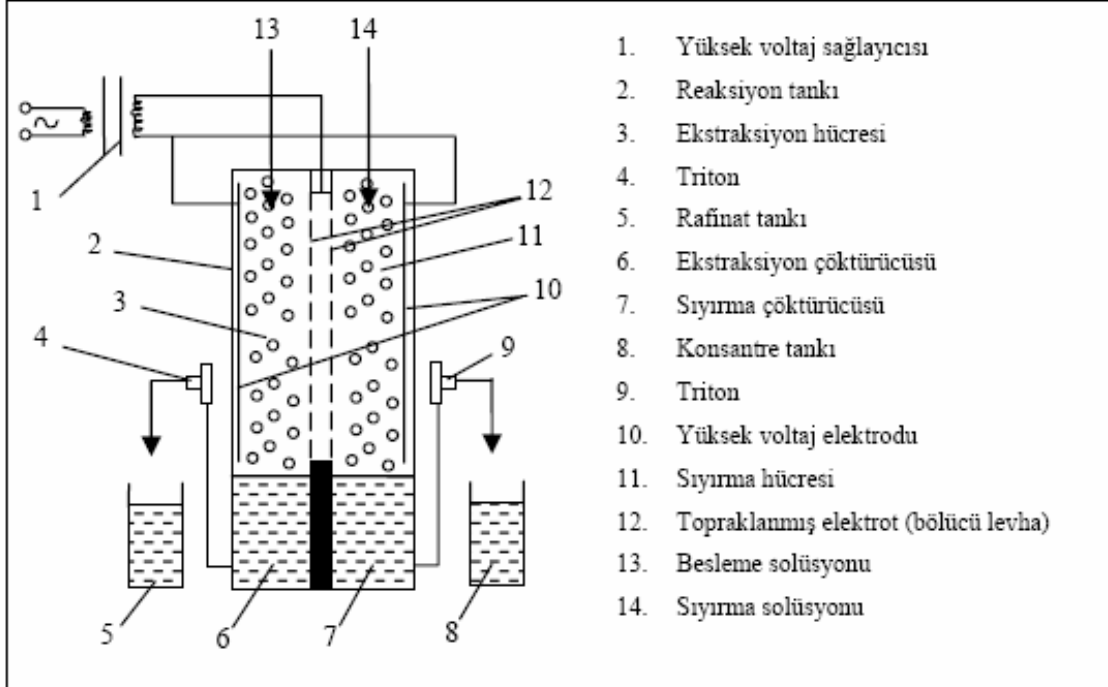
3.3.2.2. Boşluklu fiber destekli sıvı membran

Boşluklu fiber destekli sıvı membran silindirik geometriye sahiptir. Organik taşıyıcı solüsyonun durağanlaştığı bir kaç yüz boşluklu fiberden oluşmaktadır. Bu sistem, iki setten oluşan mikro gözenekli fiber membranlar içermektedir. Bunlardan bir tanesi besleme fazını taşıırken diğeri ise sıyırıcı fazı taşımaktadır. Organik sıvı, bu iki setten oluşan fiberlerin arasında bulunmaktadır ve burada sulu fazın basıncı, organik fazın basıncından daha yüksek tutulur, ancak bu değer kırılma noktası değerini aşmamalıdır. Bu sistemlerde membran sıvısı bir rezervuar ile birleştirilmiş olup herhangi bir kayıp durumunda sisteme eksilen miktar geri verilmektedir. Böylelikle uzun süre stabilite sağlanmaktadır. Bunu yanı sıra her bir kademedeki ayırma faktörü, düşük ilk yatırım, işletme ve enerji maliyetleri; çok düşük miktarlarda ekstrakte edici madde (veya membran sıvısı) gereksinimleri; çözücü ekstraksiyonuna kıyasla yetersiz birleşmeden meydana gelen ekstrakte edici madde kayıplarının olmaması ve düşük bakım maliyetleriyle sonuçlanan daha az hareket eden parçalar bu sistemin avantajlarıdır. Buradaki en önemli dezavantaj ise düşük oranda sıvı membran kalınlığı elde etmek için iki fiber setin karıştırılmasında ortaya çıkan zorluklardır [27].

3.3.3. Elektrostatik yalancı sıvı membranlar

Elektrostatik yalancı sıvı membranlar, elektrostatik tekniğinin sıvı membran prensibiyle birleştirilmesiyle elde edilen bir prosedir. Bu proses, bir reaksiyon

tankında ekstraksiyon ve sıyırmanın eş zamanlı olarak gerçekleştirildiği bir prosestir. Şekil 3.3’de bu prosesin şematik bir görünümü verilmiştir.



Şekil 3.3.Elektrostatik yalancı sıvı membran prosesinin şematik gösterimi[45].

Bu prosede reaksiyon tankı ekstrakte edici ve çözücü ile doldurulur ve reaksiyon tankının üst kısmı ayırıcı bir levha ile ekstraksiyon ve sıyırma hücrelerine ayrılır. İşletme sırasında, ekstraksiyon ve sıyırma hücrelerine ara yüzeysel gerilimi azaltmak için eş zamanlı olarak yüksek voltajlı elektrostatik bir alan uygulanır. Faz dispersiyonu için yeterli ölçüdeki elektriksel alan altında, ekstraksiyon hücresine eklenen besleme çözeltisi ve sıyırma hücresine eklenen sıyırma çözeltisi sürekli organik faz içerisindeki sayısız kürecikler halinde disperse edilir. Ekstraksiyon hücresinde, sulu küreciklerdeki çözünmüş madde organik faza ekstrakte edilir. Ekstraksiyon hücresinde oluşan kompleks kendi konsantrasyon gradiyentiyle hareket eder ve delikli ayırıcı levha içerisinde geçerek sıyırma hücresine difüze olur.

Bu prosede emülsifikasyon ve demülsifikasyon sistemine gerek yoktur. Sonuç olarak oldukça basit bir prosestir. Basit bir proses olduğundan, işletimi kolaydır ve yatırım maliyeti düşüktür. İşletme sırasında, çözelti reaksiyon tankında kalırken

sadece besleme ve sıyırma çözeltileri taşınır. Bu nedenle de organik reaktif maddelerin kaybı en aza inmektedir. Bu prosesde sızma, işletme sırasında sıyırıcı çözeltilerin sıyırma hücrelerinden ekstraksiyon hücresine sızması anlamına gelir. Sızma hızı, bölücü duvarın yapısına ve uygulanan voltaja göre değişmektedir. Yapılan çalışmalarda, maksimum sızma hızının emülsiyon tipi sıvı membranlarda bildirilenlerden daha düşük olduğu belirtilmiştir. Bunun anlamı da bu prosesin yüksek ekstraksiyon verimliliğine sahip olmasıdır. Bu prosesin bütün bu avantajlarına rağmen bazı olumsuz yanları da bulunmaktadır. Özellikle bu teknolojide membran faz, düşük polariteli bir organik çözücüyle ve disperse edilen faz, sulu çözelti oluşturmadıkça etkili bir ayırmadan söz etmek mümkün değildir[45].

3.3.4. Emülsiyon tipi sıvı membranlar

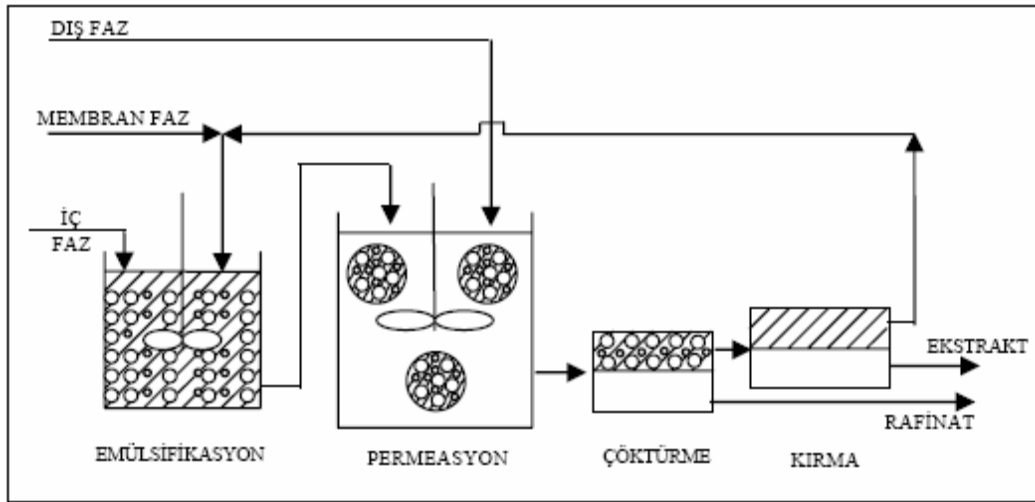
1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon tip sıvı membran, ayırma sistemi üç fazdan oluşan bir prosestir. Bu fazlar dış, membran ve iç fazlardır [46]. Dış faz(besleme, sürekli ve ya kaynak faz) ekstrakte edilecek olan çözünmüş maddeyi içerir. Membran faz, fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon stabilitesini korumak için yüzey aktif madde içermektedir [10].

3.3.4.1.Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinde emülsiyonun hazırlanması

Emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su-yağ-su (W/O/W) veya yağ-su-yağ (O/W/O) şeklinde dizayn edilmektedirler. Su-yağ-su sisteminde iki sulu fazı birbirinden ayıran yağ fazı sıvı membran görevini üstlenirken, yağ-su-yağ sisteminde iki yağ fazı ayıran sulu faz membran görevini üstlenmektedir. Su-yağ-su çoklu emülsiyonunda, yağ kürecikleri küçük su küreciklerini içermekte ve yağ kürecikleri kendi başlarına sürekli su fazında disperse olmaktadır. Yağ-su-yağ çoklu emülsiyonlarında ise büyük su kürecikleri içerisinde tutulmuş küçük yağ küreciklerinden meydana gelmekte olup sürekli bir yağ fazına disperse olmaktadır. Uygulamalarda genellikle su-yağ-su emülsiyon sistemi tercih edilmektedir [10]. Bir emülsiyon tipi sıvı membran sistemi, birbirine karışmayan iki faz arasında su-yağ emülsiyonu gibi stabil bir emülsiyon oluşturmak

ve daha sonrasında bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü bir sürekli faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır [10]. Atık su ve emülsiyon arasındaki temas sırasında, çözülmüş madde taşınımı membran fazdan konsantre edildiği iç alıcı faza doğru meydana gelir. Böylece ekstraksiyon ve tekrar ekstraksiyon (sıyırma) tek bir adımda yürütülmüş olunur.

Emülsiyondan çıkan suyun yerçekimi etkisiyle çöktürülmesinden sonra, çözülmüş maddenin geriye kazanımı için emülsiyonun kırılması işlemi (demülsifikasyon) yürütülür. Emülsiyonu kırmak suretiyle iç fazda konsantre edilen madde geriye kazanılır. Sistemin işleyişi Şekil 3.4'de gösterilmiştir [10].

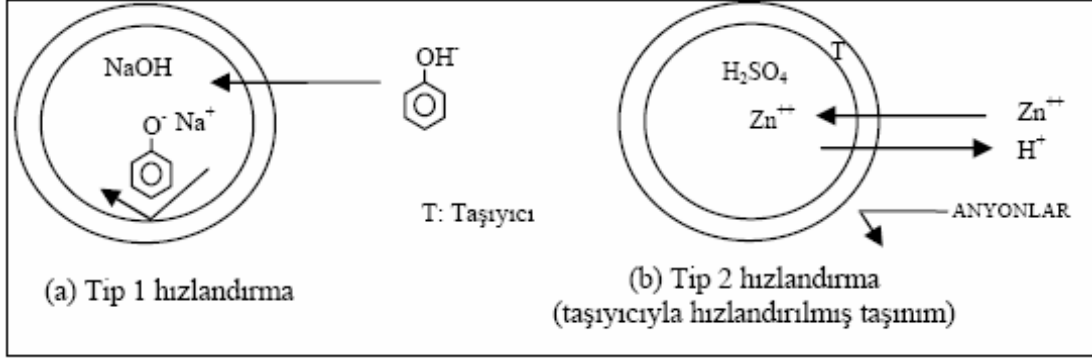


Şekil 3.4. Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinin şematik gösterimi [10]

3.3.4.2. Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinde transfer mekanizmaları

Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinin etkinliği iki mekanizmayla açıklanmaktadır. Bu mekanizmalar 1.Tip ve 2.Tip hızlandırma olarak adlandırılmaktadırlar. Bunlar, difüze olan türler için ekstraksiyon hızını, membran fazdan geçen akıyı ve alıcı fazın kapasitesini en üst seviyeye çıkarabilirler. Bu iki tip mekanizma Şekil 3.5'de verilmiştir. Birinci tip mekanizmada membranda çözünebilir özellik gösteren hedef madde, membran dan difüze olarak iç fazdaki reaktifle reaksiyona girmek suretiyle maksimize edilir. Meydana gelen bu reaksiyon sonucu, hedef madde tekrar membrandan dış faza difüze olamaz. İkinci tip

hızlandırma metodunda ise, faza dahil edilmiş bir iyon değiştirici madde difüze olan türleri membrandan alıcı faza taşır [27].



Şekil 3.5. İki hızlandırılmış mekanizmanın şematik gösterimi [27]

3.3.4.3.Emülsiyon tipi sıvı membranlarda emülsiyonun parçalanması

Çözünen madde veya metal ile yüklü sıvı membranın parçalanması, sıvı membran prosesinin önemli adımlarından biridir. Ekstraksiyon işleminden sonra, membran fazının sıyırma fazından ayrılması ve tekrar tekrar sisteme geri verilmesi gerekir. Bu nedenle, bir kaç istisna dışında çözünen madde ile yüklü emülsiyonun parçalanması ve ayırma işlemi için tekrar sisteme verilmesi zorunludur.

Kimyasal ve fiziksel muamele ile çözünen madde yüklü emülsiyonların parçalanması, bu husustaki iki temel metod veya yaklaşımdır. Kimyasal metod ile emülsiyonların parçalanması için emülsiyona emülsiyon bozucu bir maddenin ilave edilmesi gerekir. Bununla beraber, ilave edilen emülsiyon bozucu madde membran fazın özelliklerini değiştirebilir ve onun yeniden kullanılmasını engelleyebilir. Bu nedenle, birkaç sıvı membran sistemi hariç, emülsiyonların parçalanması için bu metottan istifade edilmemektedir. Fiziksel yöntemler ile emülsiyonun parçalanması; ısıtma, santrifüjleme, ultrasonik çözücü ile çözme, yüksek kayma gerilmesiyle karıştırma ve yüksek voltajlı elektrostatik alanın etkisine maruz bırakma gibi metotlardan birisiyle olabilir. Hem O/W hem de W/O tipi emülsiyonlar, özel formüle edilmiş çözücü karışımları ve yüksek kayma gerilimini sağlayan karıştırma hızları ile etkili bir biçimde parçalanabilir. Özel formüle edilmiş çözücü karışımları, yüzey aktif maddeye zarar vermeksizin emülsiyonu parçalayabilir. Kullanılan çözücüler,

düşük kaynama noktasına sahiptirler ve daha sonra buharlaştırma ile tekrar geriye kazanılabilirler. Emülsiyonları yüksek kayma gerilmesi temin eden karıştırma ile parçalanması, ilk adımda emülsiyonun santrifüjlenmesini ve daha sonrada yarı parçalanmış emülsiyonun yüksek kayma gerilmesi sağlayan ağıta pompalanması gerekir. W/O emülsiyonlarının elektrostatik alan etkisiyle parçalanması ise, çok ekonomik ve çok verimli bir yöntemdir [10].

3.3.4.4. Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinin avantaj ve dezavantajları

Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinin avantajlarını şu şekilde sıralamak mümkündür:

1. Ekstraksiyon için büyük spesifik yüzey alanı ($10^6 \text{ m}^2/ \text{ m}^3$) [10]
2. Çok hızlı ekstraksiyon [10]
3. Düşük konsantrasyonlu akışlardan çözünmüş maddelerin hızlı ve verimli bir şekilde geriye kazanımı [10]
4. Düşük ilk yatırım ve işletme maliyetleri [10]
5. Membranın ince olmasından dolayı kısa difüzyon mesafeleri [10]

Emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri bütün bu avantajlarına karşı bazı dezavantajlara da sahiptir. Bu dezavantajlar şöyle sıralanabilir:

1. Membranın kırılması
2. Membranın şişmesi

Özellikle yapılmış çalışmalarda membran stabilitesinin tam olarak sağlanamamasından ve kullanılan membran maddelerinin özelliklerinden dolayı bir miktar organik maddenin, arıtılmakta olan çözeltiliye geçtiği saptanmıştır. Böyle bir durum emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri için büyük bir dezavantaj yaratmaktadır [10].

3.3.5. Sıvı membran sistemlerinin uygulama alanları

3.3.5.1. Metal ekstraksiyonu

Metallerin sıvı membran prosesi ile ekstraksiyonu konusunda çok sayıda araştırma yapılmıştır. Özellikle atık sulardan çeşitli metal iyonlarının giderilmesi ve çözeltilerden metallerin geriye kazanılması konularında çok iyi sonuçların elde edildiği bilinmektedir [10].

3.3.5.2. Atık su arıtımı

Fenoller ve organik asitler gibi, hem organik hemde iyonik bileşiklerin uygun membran formülasyonları ile atık sulardan uzaklaştırıldığı bilinmektedir [10].

3.3.5.3. Biyokimya ve biyotıp uygulamaları

Sıvı membranlar; biyolojik sistemlerden toksinlerin giderilmesine kısmen izin veren esnekliği, enzim ve ilaçların yavaşça terk edilmesi ve biyokimyasal reaktörlerde immobilizasyon tekniği olarak kullanılmaktadır [10].

3.3.5.4. Kanın oksijenlendirilmesi ve suni alyuvar eldesi

Kanın oksijenlendirilmesinde; oksijen, insan kanıyla uyumlu olan florokarbon içerikli sıvı membran sıyırma fazında oksijen kabarcıkları halinde bulunur. Daha sonra, sıvı membran oksijeni tükenmiş kan ile temas ettirilir ve oksijen kana, karbondioksitin ise membranın sıyırma fazına geçmesi sağlanır [10].

3.3.5.5. Kandan toksinlerin giderilmesi

Sıvı membran sistemleri, karaciğer yetmezliğinde kandan fenolik toksinlerin giderilmesinde kullanılmaktadır. Kullanılan teknik, atık sulardan fenolün giderilmesine benzemektedir ve iç fazdaki tutuklama reaktifi üridinedifosfoglukuronik asit (UDPGA) ve üridinedifosfoglukroniltransferaz

(UDPGT) enzimlerinin sulu çözeltileridir. UDPGA'nın buradaki görevi, membranın iç fazına transfer olan fenolik toksinlerin membranda çözünmeyen bir kompleks oluşturmak üzere UDPGT'ye bağlanmasını sağlamaktır [10].

3.3.5.6. Aşırı dozda alınan ilaçların acil tedavisi

Sıvı membranlar, aşırı dozda alınan ilaçların tedavisinde emetik fayda veya periton diyalizi gibi tekniklerde kullanıldıkları zaman potansiyel avantajlar sağlamaktadır [10].

3.3.5.7. Kronik üre tedavisi

Sıvı membranların kronik üre tedavisinde kullanılma tekniği, çift sıvı membran sistemi olarak membranın hastalara ağızdan verilmesinden ibarettir [10].

3.3.6. Sıvı membran prosesinin ekonomisi

Sıvı membran proseslerinde ekstraksiyon ve sıyırma kademeleri solvent ekstraksiyonuna göre daha ucuz olup, yatırım ve işletme maliyetleri düşüktür. Son teknoloji gelişiminin mevcut durumu, belirtilen teknik gerçekleştirim için en büyük ümidi göstermektedir. Dünya genelinde günümüzde iyi işleyen sıvı membran prosesi teknolojisiyle kurulmuş birçok deney üzerine çalışan tesisler mevcuttur. Bununla birlikte, çeşitli proseslerin önerilmesine ve ayrıca patentli olmalarına rağmen şimdiye kadar istenilen tam ölçekli bir tesis inşa edilmemiştir [10].

BÖLÜM 4. MALZEME VE METOD

4.1. Malzeme

Nikelin, amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile selektif olarak ve zenginleştirilerek ayrılmasının incelendiği bu çalışmada; çözücü cinsi, yüzey aktif madde cinsi, besleme çözeltisi asit konsantrasyonu gibi önemli parametreler ön deneylerle incelenilerek uygun membran formülasyonu belirlenmiştir. Bu işlemten sonra, tüm parametreler yeniden incelenmiş ve optimum deney şartları belirlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan kimyasallar, Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinde kullanılan kimyasallar.

Madde	Formülü	Fonksiyonu
EDTA (Etilendiamintetraasetik asit)	$C_{10}H_{16}O_8N_2$	Sıyırma Çözeltisi (Tampon)
Hidrojen Peroksit	H_2O_2	Besleme Çözeltisi (Yükseltgen)
Disodyum Hidrojen Fosfat	Na_2HPO_4	Sıyırma Çözeltisi
Sitrik Asit	$C_6H_8O_7$	Sıyırma Çözeltisi
Kerosen (Ticari)	-	Çözücü
Escaid 100	Alifatik Karışım	Çözücü
Escaid 200	Alifatik Karışım	Çözücü
Toluen	$C_6H_5CH_3$	Çözücü
Ksilen	$1,2-(CH_3)_2C_6H_5$	Çözücü
SPAN80	Sorbitan monooleat	Yüzey aktif madde
ECA 4360J	Poliamin	Yüzey aktif madde
8HQ	8-hidroksikinolin	Ekstraktant
LIX 26	8-hidroksikinolinin alkillenmiş türevi	Ekstraktant
LIX 63	5,8-dietil-7-hidroksidodekan-6-oksim	Ekstraktant
LIX 860	5-dodesilsalisil-aldoksim	Ekstraktant
KELEX 100	$C_{20}H_{29}NO$	Ekstraktant

4.2. Metod

4.2.1. Besleme çözeltisi

6 M NH_3 konsantrasyonlu çözeltiliye 1000 mg/ L'lik Co ve Ni stok çözeltilerinden uygun miktarlar alınarak eklenmiş ve böylece gerekli Co/ Ni konsantrasyonuna sahip besleme çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan besleme çözeltilerindeki Co^{2+} uygun miktarlardaki % 35 lik H_2O_2 ile Co^{3+} e yükseltgenmiş ve bu işlem sonunda çözeltilerin pH'si HCl asiti ile pH 10'a ayarlanmıştır. Böylece kobaltın nikkelle birlikte ekstraksiyona iştiraki engellenmiş ve çalışma koşullarına uygun besleme çözeltileri elde edilmiştir.

4.2.2. W/O emülsiyonun hazırlanması

Yüzey aktif madde ile ekstraktantın uygun organik çözücünde çözülmesi ile gerekli membran karışımı hazırlanmıştır. Membran karışımı 25 gram olup; ekstraktant (% 2 w/w), yüzey aktif madde (% 6 w/w) ve çözücünden (% 92 w/w) meydana gelmiştir. Sıyırma çözeltisi ise 18 ml 0,025 M EDTA çözeltisinden ibarettir. W/O emülsiyonu; mekanik karıştırıcı ile sürekli karıştırılan (1800 dev/dak) membran fazına, sıyırma çözeltisinden damla damla ilave edilmesi (büret içinden 10-15 dakikada) ve mikroskobik damlacıklar halinde dağıtılması suretiyle (sıyırma çözeltisinin membran fazının içerisinde çok ince damlacıklar halinde dağılması) hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan emülsiyon W/O tipinde olup yaklaşık 48 ml hacme sahiptir.

4.2.3. Emülsiyonun besleme çözeltisi içindeki dağılması ve numune alınması

48 ml'lik hacme sahip olan W/O tipi emülsiyon, 600 ml'lik beher içinde 250 dev/dak'lık bir hız ile karıştırılan besleme çözeltisi üzerine birden ilave edilmiş ve bu suretle W/O tipi emülsiyonun besleme içerisinde dağılması sağlanmıştır. W/O tipi emülsiyonun, besleme çözeltisi içerisinde dağılması ile oluşan (W/O)/W tipi çift emülsiyon sistemi ile Ni^{2+} iyonlarının besleme çözeltisinden emülsiyonun sıyırma çözeltisine ekstrakte olması temin edilmiştir. Karıştırma işlemi belirli zamanlarda

veya periyodik olarak 2., 5., 10. dakikalarda durdurulmuş ve besleme çözeltisinden 2 mL numuneler alınarak, alınan numuneler 100 mL'ye seyreltilmiştir.

4.2.4. Emülsiyon ve besleme fazlarının ayrılması

Ekstraksiyon süresi sonunda karıştırma durdurulmuş ve (W/O)/W tipi çift emülsiyon sistemi ayırma hunisine alınmıştır. Ayırma hunisine alınan çift emülsiyon, burada bir süre bekletilmiştir. Emülsiyon fazı besleme çözeltisinden ayrıldıktan sonra, önce besleme çözeltisi, sonra emülsiyon fazı olmak üzere ayırma hunisinden alınmıştır. Ayırma hunisinden alınan besleme çözeltisi ve emülsiyon fazının kütlesi ve hacmi ayrı ayrı ölçülmüştür. Emülsiyon fazı parçalanmak üzere muhafaza edilmiştir.

4.2.5. Emülsiyonun parçalanması

Emülsiyon fazı (W/O tipi) besleme fazından sıyrıldıktan sonra, işlem görmüş ve metal ile yüklenmiş emülsiyonun parçalanması, emülsiyon tipi sıvı membran prosesinin en önemli adımlarından birisidir. Bu çalışmada, emülsiyonların elektrostatik alan etkisi ile parçalanması sistemi benimsenmiştir. Bu sistemde izole edilmiş bir niyobyum tel elektrot, bir beher içerisindeki emülsiyon içerisine daldırılmış (emülsiyonun parçalanması sonucu oluşan sulu faz; iletkenliği arttırıp kısa devreye neden olduğu için emülsiyon içerisine daldırılan niyobyum elektrot izole edilmiştir), diğer elektrot alüminyum levha ise beherin altında ve kuru bir tahta üzerine yerleştirilmiştir. Niyobyum tel elektrot yüksek gerilim kaynağının yüksek gerilim ucuna, alüminyum levha elektrot ise yüksek gerilim kaynağının toprak ucuna bağlanmıştır. Bu şekilde dizayn edilen düzenekte, gerilim 0-20 kV arasında değiştirilmiş ve emülsiyonların parçalanması sağlanmıştır.

4.2.6. Analizler

Tüm deneylerde; besleme çözeltisinden 0., 2., 5., ve 10. dakikalarda periyodik olarak 2 ml numune alınmış ve bu numuneler 100 mL'ye seyreltilmiştir. Bu numunelerin Co ve Ni konsantrasyonları Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresiyle (AAS) analiz edilmiştir.

BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. Nikelin Ekstraksiyon Mekanizmaları

Nikelin, amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile selektif olarak ve zenginleştirilerek ayrılmasının esas alındığı bu çalışmada; çözücü cinsinin, yüzey aktif madde cinsinin ve konsantrasyonunun, ekstraktant cinsinin ve konsantrasyonunun, karıştırma hızlarının, muamele oranının, faz oranının, besleme çözeltisi konsantrasyonunun, pH'sinin ve Co/ Ni oranının ve sıyırma çözeltisi pH'sinin ve konsantrasyonunun etkisi gibi ekstraksiyon verimini etkileyen önemli parametreler deneysel olarak incelenmiş ve ekstraksiyon hızı ve verimi ve emülsiyon kararlılığı üzerindeki etkileri gözlenmiştir.

Nikelin 8-hidroksikinolin ile ekstraksiyon ve sıyırma mekanizmaları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 5.1. Nikelin 8-hidroksikinolin ile ekstraksiyon ve sıyırma mekanizmaları

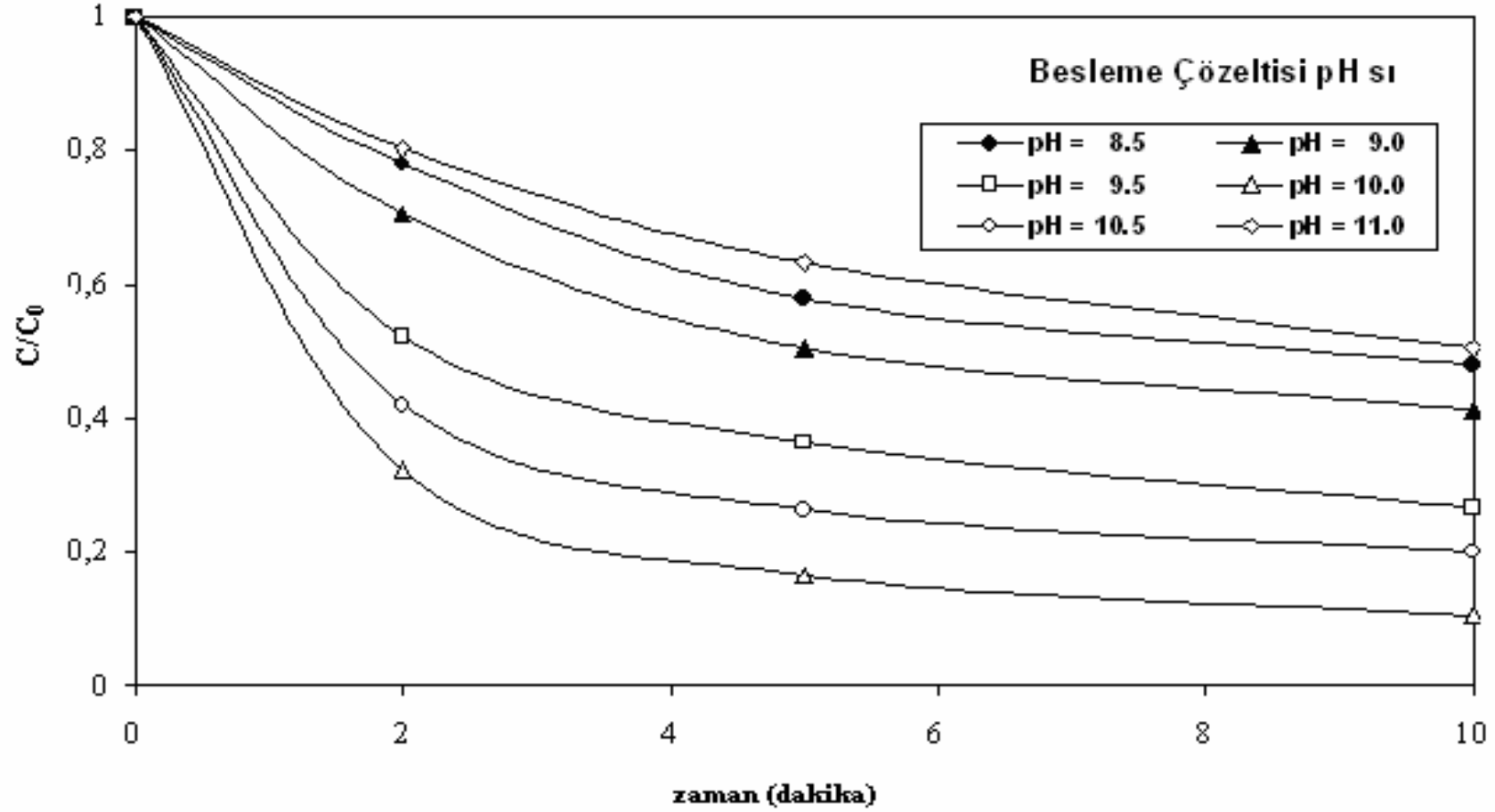
Ekstraksiyon :	$Ni(NH_3)_6^{2+} + 2HQx \rightarrow NiOx_2 + 4NH_3 + 2NH_4^+$
Sıyırma :	$NiOx_2 + 2H^+ \rightarrow 2HQx + Ni^{2+}$

5.2. Besleme Çözeltisi pH'sının Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile ekstraktantın (8-HQx), çözücüye (Kerosen) ilavesiyle gerekli membran karışımı hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, besleme çözeltisinin pH'sı 8.5-11.0 arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin nikelin ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.2'de ve Şekil 5.1'de verilmiştir. Şekil 5.1'den görüldüğü gibi işlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi pH=10 da elde edilmiştir. pH=10 'dan aşağı ve yukarı yönde gidildikçe ekstraksiyon veriminde düşme meydana gelmiştir. Buradan işlem süresi sonunda en yüksek ekstraksiyon verimi pH=10'da elde edildiği için en iyi pH'ın 10 olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 5.2. Besleme çözeltisi pH sının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi [Sıyırma Fazı: 18 mL [pH =4] Sıyırma Fazı: 18 mL [pH =4] 0.025 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 2.0 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300 / 300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 8.5-11.0; Faz Oranı. 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250

	Besleme Çözeltisi pH'sı					
	pH=8,5	pH= 9,0	pH= 9,5	pH= 10,0	pH=10,5	pH=11,0
Süre(dk)	C / C_0	C / C_0	C / C_0	C / C_0	C / C_0	C / C_0
0	1	1	1	1	1	1
2	0,78	0,705	0,522	0,322	0,42	0,804
5	0,578	0,505	0,363	0,165	0,263	0,632
10	0,48	0,413	0,267	0,105	0,2	0,504
<p>C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki nikel konsantrasyonu C₀: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki nikel konsantrasyonu C/ C₀: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz nikel konsantrasyonu, (-)</p>						



Şekil 5.1. Besleme çözeltisi pH sınnın Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 2.0 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300 / 300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH sı: 8.5-11.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250

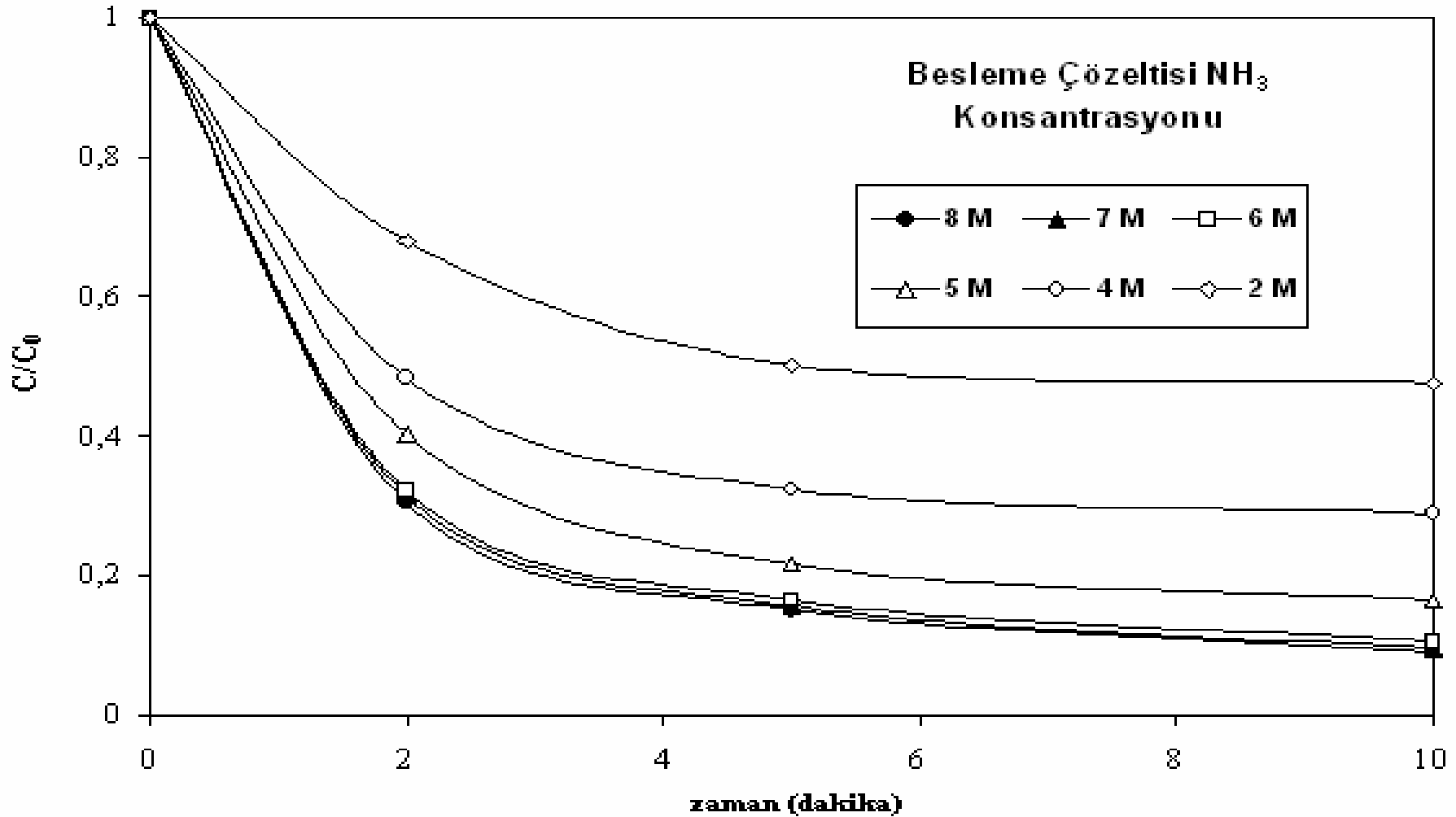
5.3. Besleme çözeltisi NH₃ Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile ekstraktantın (8-HQx), çözücüye (Kerosen) ilavesiyle gerekli membran karışımı hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, besleme çözeltisindeki NH₃ konsantrasyonu 2-8 M arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin nikelin ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.3’de ve Şekil 5.2’de verilmiştir.

Şekil 5.2’de görüldüğü gibi işlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi 6-8 M NH₃ konsantrasyonları ile elde edilmiştir. Besleme çözeltisi NH₃ konsantrasyonu 5 M veya daha aşağı olunca Şekil 2’den de görüldüğü gibi ekstraksiyon verimi düşmüştür. Bunun nedeni 6 M NH₃ konsantrasyonunun altındaki konsantrasyonlarda Co²⁺, Co³⁺ e tamamen yükseltgenememiş ve nikle birlikte ekstraksiyona kısmen iştirak etmiştir. Bu da ekstraksiyon veriminin düşmesine neden olmuştur. Buradan işlem süresi sonunda en yüksek ekstraksiyon verimi 6 M NH₃ ile elde edildiği için en iyi besleme çözeltisi NH₃ konsantrasyonunun 6 M NH₃ olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.3. Besleme çözeltisi NH₃ konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 18mL [pH = 4] 0.025 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: %6 SPAN 80; % 2.0 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300 / 300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 2.0-8.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250

	Besleme Çözeltisi NH ₃ Konsantrasyonu					
	2 M NH ₃	4 M NH ₃	5 M NH ₃	6 M NH ₃	7 M NH ₃	8 M NH ₃
Süre(dk)	C /C ₀	C /C ₀	C /C ₀	C /C ₀	C /C ₀	C /C ₀
0	1	1	1	1	1	1
2	0,68	0,483	0,403	0,322	0,315	0,305
5	0,502	0,324	0,216	0,165	0,157	0,151
10	0,476	0,289	0,165	0,105	0,095	0,09
C : Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki nikel konsantrasyonu C₀ : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki nikel konsantrasyonu C/C₀ : Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz nikel konsantrasyonu, (-)						



Şekil 5.2. Besleme çözeltisi NH₃ konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 18 mL
Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 2.0 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 2.0-8.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250

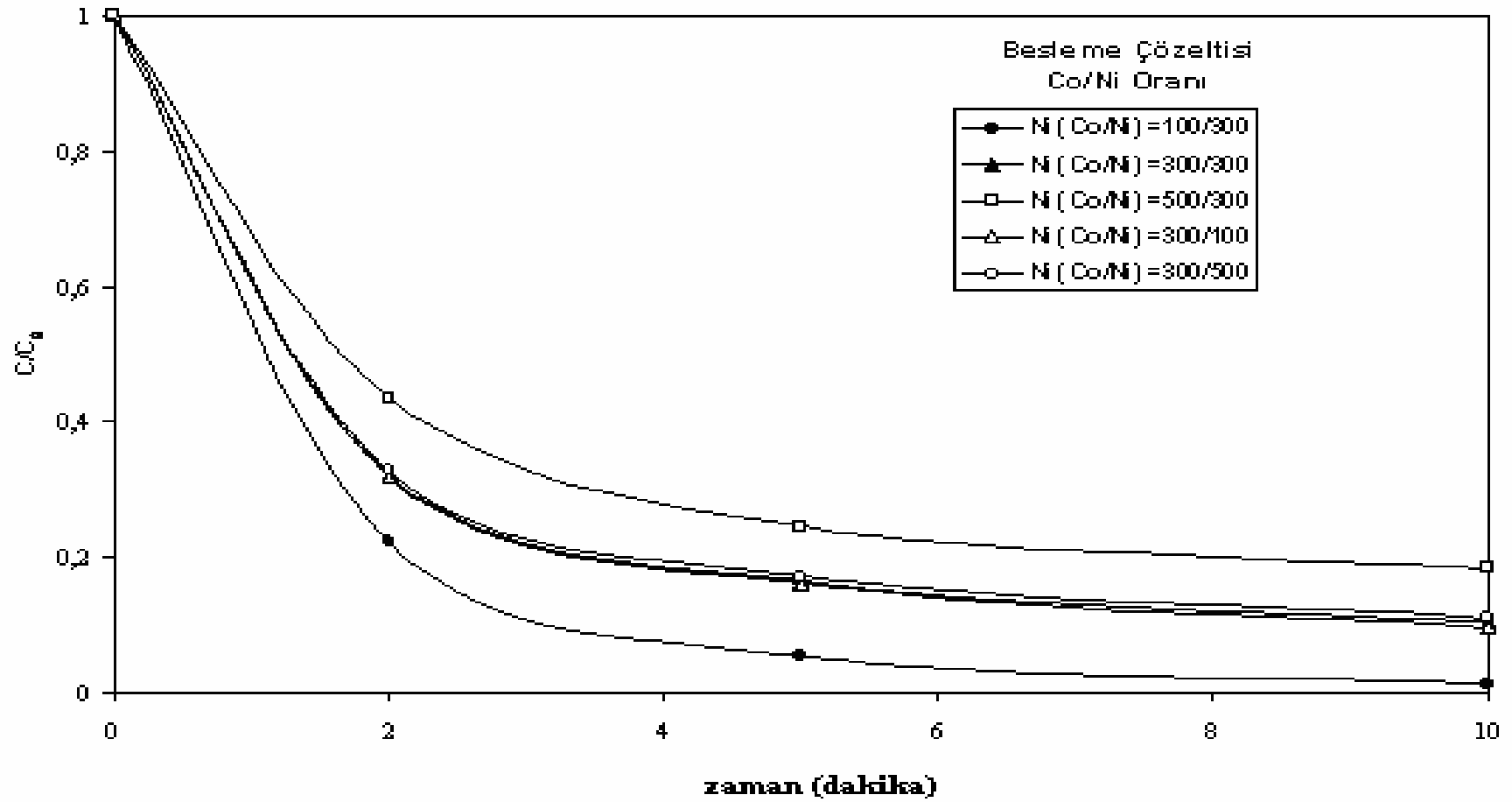
5.4. Besleme Çözeltisi Co/ Ni oranının Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile ekstraktantın (8-HQx), çözücüye (Kerosen) ilavesiyle gerekli membran karışımı hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, besleme çözeltisindeki Co/ Ni oranı sırasıyla 100/300; 300/300; 500/300; 300/100 ve 300/500 oranlarında değiştirilmiş ve bu değişikliğin nikelin ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.4'de ve Şekil 5.3'de verilmiştir. Şekil 5.3'den görüldüğü gibi işlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi 100/300 Co/Ni oranı ile elde edilmiştir.

Buradan işlem süresi sonunda en yüksek ekstraksiyon verimi 100/300 lük oranı ile elde edildiği için en iyi besleme çözeltisi Co/ Ni oranının 100/300 lük oran olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 5.4. Besleme çözeltisi Co/Ni oranının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 18 mL[pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 2.0 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 100/300; 300/ 300; 500/300; 300/100; 300/500; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250

	Besleme Çözeltisi Co/Ni oranı				
	(Co/Ni) 100/300	(Co/Ni) 300/300	(Co/Ni) 500/300	(Co/Ni) 300/100	(Co/Ni) 300/500
Süre (dk)	C / C_0	C / C_0	C / C_0	C / C_0	C / C_0
0	1	1	1	1	1
2	0,224	0,322	0,435	0,318	0,327
5	0,055	0,165	0,245	0,161	0,171
10	0,015	0,105	0,184	0,095	0,109
C : Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki nikel konsantrasyonu C₀ : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki nikel konsantrasyonu C/C₀ : Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz nikel konsantrasyonu, (-)					



Şekil 5.3. Besleme çözeltisi Co/Ni oranının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi [Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 2.0 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 100/300; 300/ 300; 500/300; 300/100; 300/500; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250]

5.5. Sıyırma Çözeltisi EDTA konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

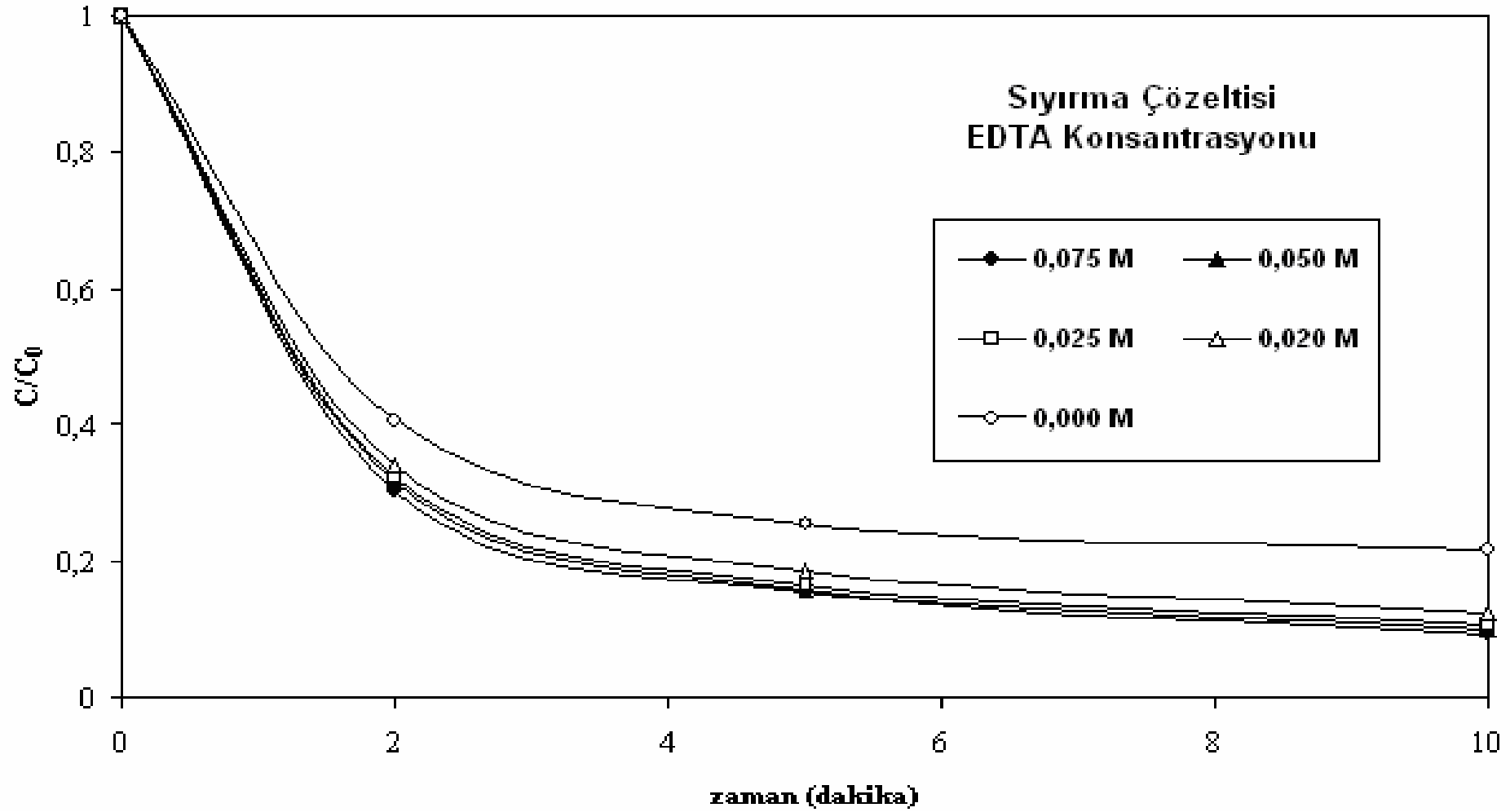
Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile ekstraktantın (8-HQx), çözücüye (Kerosen) ilavesiyle gerekli membran karışımı hazırlanmıştır.

Deneysel çalışmanın bu kısmında, sıyırma çözeltisinde kompleks yapıcı olarak kullanılan EDTA'nın konsantrasyonu 0,00 ile 0,075 M arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin nikelin ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.5'de ve Şekil 5.4'de verilmiştir.

Şekil 5.4'den görüldüğü gibi işlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi 0,025 ile 0,075 M EDTA konsantrasyon aralığında elde edilmiştir. Ekonomik nedenler göz önüne alınarak en iyi EDTA konsantrasyonunun 0,025 M EDTA konsantrasyonu olacağına karar verilmiştir.

Tablo 5.5. Sıyırma Çözeltisi EDTA konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0,00-0,075 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 2,0 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6,0; Besleme Çözeltisi pH si: 10,0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250

	Sıyırma Çözeltisi EDTA konsantrasyonu				
	0,000 M EDTA	0,020 M EDTA	0,025 M EDTA	0,050 M EDTA	0,075 M EDTA
Süre (dk)	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀
0	1	1	1	1	1
2	0,408	0,338	0,322	0,315	0,302
5	0,254	0,185	0,165	0,159	0,153
10	0,215	0,125	0,105	0,098	0,091
C :	Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki nikel konsantrasyonu				
C₀ :	Besleme çözeltisinde başlangıçtaki nikel konsantrasyonu				
C/C₀ :	Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz nikel konsantrasyonu, (-)				



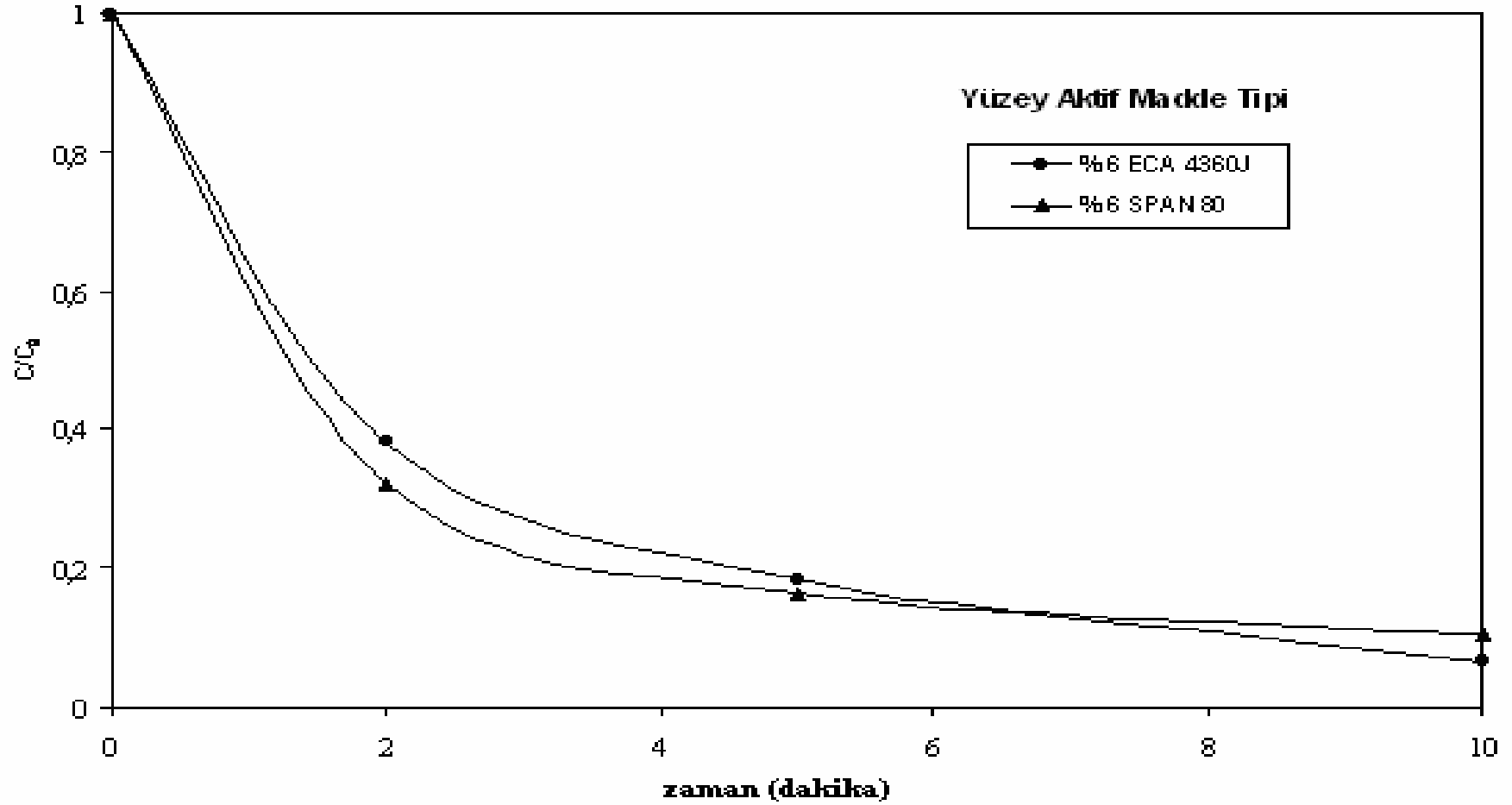
Şekil 5.4. Sıyırma Çözeltisi EDTA konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.00-0.05 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 2.0 HQx; % 92Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250

5.6. Yüzey Aktif Madde Tipinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80 veya ECA 4360J) ile ekstraktantın (8-HQ_x), çözücüye (Kerosen) ilavesiyle gerekli membran karışımı hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, yüzey aktif madde tipi değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile nikelin ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.6'da ve Şekil 5.5'de verilmiştir. Tablo 5.6 ve Şekil 5.5'den görüldüğü gibi ECA4360J ile oluşturulan emülsiyondan ekstraksiyon verimi SPAN 80 ile oluşturulan sisteme göre düşük olmasına rağmen işlem sonuna kadar daha yüksek stabilite; SPAN80 ile oluşturulan emülsiyondan ise ilk beş dakikada ECA4360J ile oluşturulan sisteme göre daha yüksek ekstraksiyon verimi elde edilmesine karşın emülsiyon stabilitesinin 5. dakikadan sonra kaybolmaya başladığı gözlemlenmiştir. ECA 4360J ve türevlerinde, polar grupların bir polimer molekül zinciri üzerinde bulunmasından dolayı ECA 4360J'nin SPAN 80'e göre daha kararlı emülsiyon oluşturur. ECA 4360J bu molekül yapısıyla; polar grupları ile yüzey aktif madde, polimerik iskeleti ile membran stabilitesini iyileştiren katkı maddesi olarak hizmet verebilmektedir. Fakat, ECA 4360J'nin kararlı emülsiyon oluşturması yanında kütle transferine direnç göstermesi gibi bir mahsuru da bulunmaktadır [51]. Buradan, deneysel veriler ile literatürdeki verilerin uyduğu ve stabilite hususunda ECA 4360J'nin, ekstraksiyon hızı husunda ise SPAN 80'in daha iyi olduğu görülmüştür.

Tablo 5.6. Yüzey aktif madde tipinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 2 SPAN 80; % 2.0 HQ_x; % 96 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250

	Yüzey Aktif Madde Tipi	
	% 6 ECA 4360 J	% 6 SPAN 80
Süre(dk)		
0	1	1
2	0,381	0,322
5	0,185	0,165
10	0,065	0,105
C : Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki nikel konsantrasyonu C₀ : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki nikel konsantrasyonu C/C₀ : Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz nikel konsantrasyonu, (-)		



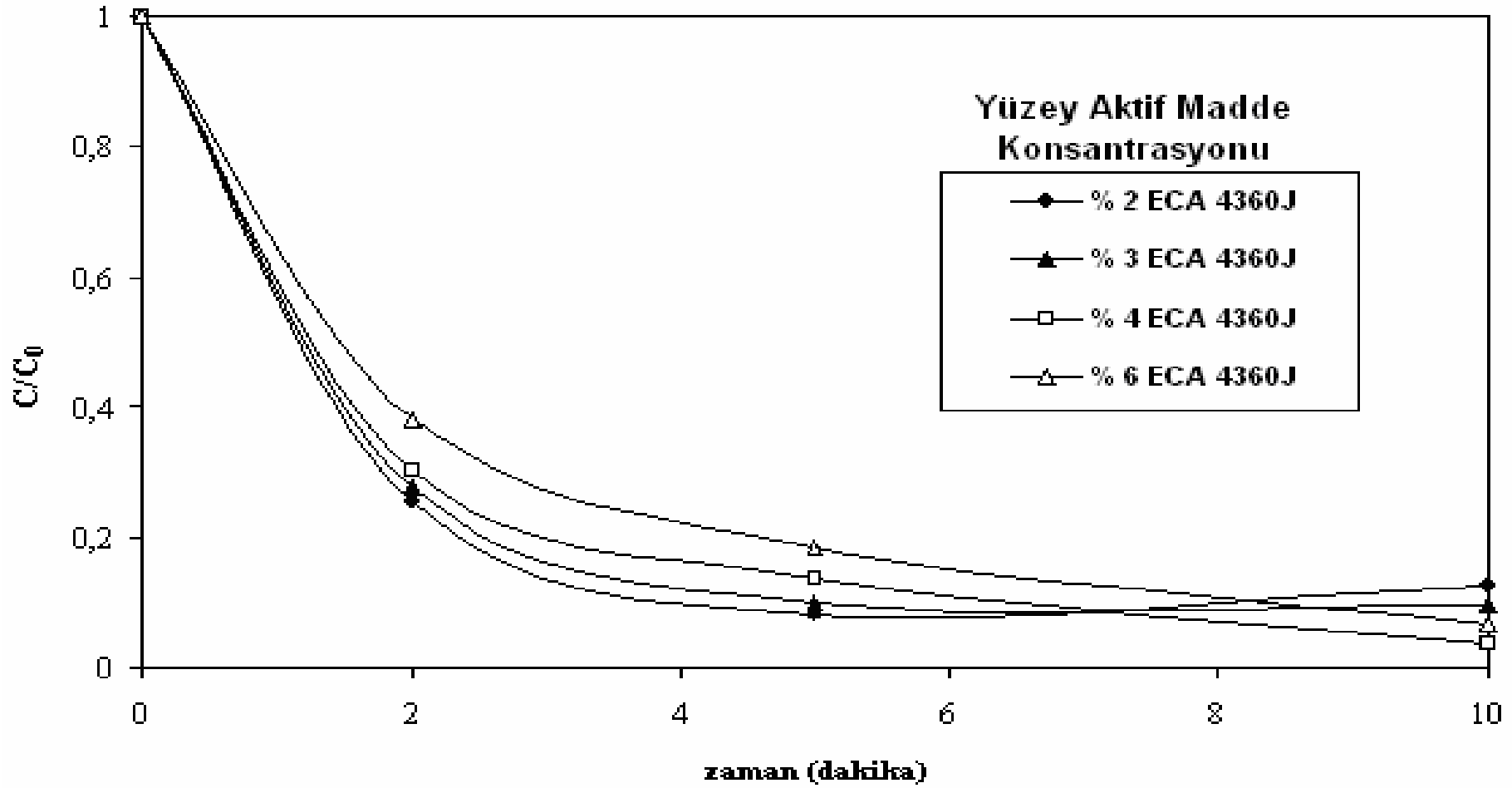
Şekil 5.5. Yüzey aktif madde tipinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 2 SPAN 80; % 2.0 HQx; % 96 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250

5.7. Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (ECA 4360J) ile ekstraktantın (8-HQx), çözücüye (Kerosen) ilavesiyle gerekli membran karışımı hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, yüzey aktif madde konsantrasyonu % 2-6 arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile nikelin ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.7’de ve Şekil 5.6’da verilmiştir. Tablo 5.7 ve Şekil 5.6’dan görüldüğü gibi, nikelin ekstraksiyon verimi ECA 4360J’nin artan konsantrasyonu ile ilk beş dakika içerisinde azalmış; dolayısıyla ekstraksiyon verimi de düşmüştür. Bunun nedeni, önceden de belirtildiği üzere ECA 4360J’nin bir yüzey aktif madde olarak kütle transferine karşı direnç göstermesidir [51]. Yine Tablo 5.7 ve Şekil 5.6’dan görüldüğü gibi; ECA 4360J’nin %2 ve %3 konsantrasyonları ile 5. dakikadan itibaren emülsiyon stabilitesinin tam korunamadığı gözlemlenmiştir. Deneysel sonuçlar, en yüksek ekstraksiyon veriminin %4’lük ECA 4360J konsantrasyonu ile elde edildiğini gösterdiği için en iyi yüzey aktif madde konsantrasyonu olarak % 4’lük ECA 4360J konsantrasyonu alınmıştır.

Tablo 5.7. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi [Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltilisi: % 2 SPAN 80; % 2 HQx; % 96 Kerosen; Besleme Çözeltilisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltilisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltilisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltilisi Karıştırılma Hızı: 250

	Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonu			
	% 2 ECA 4360J	% 3 ECA 4360J	% 4 ECA 4360J	% 6 ECA 4360J
Süre(dk)	C/C_0	C/C_0	C/C_0	C/C_0
0	1	1	1	1
2	0,253	0,275	0,302	0,381
5	0,081	0,101	0,135	0,185
10	0,125	0,094	0,035	0,065
C: Besleme çözeltilisinde herhangi bir andaki nikel konsantrasyonu C₀: Besleme çözeltilisinde başlangıçtaki nikel konsantrasyonu C/C₀: Besleme çözeltilisinde herhangi bir andaki boyutsuz nikel konsantrasyonu, (-)				



Şekil 5.6. Yüzey aktif madde konsantrasyonuun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 2 SPAN 80; % 2.0 HQx; % 96 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250

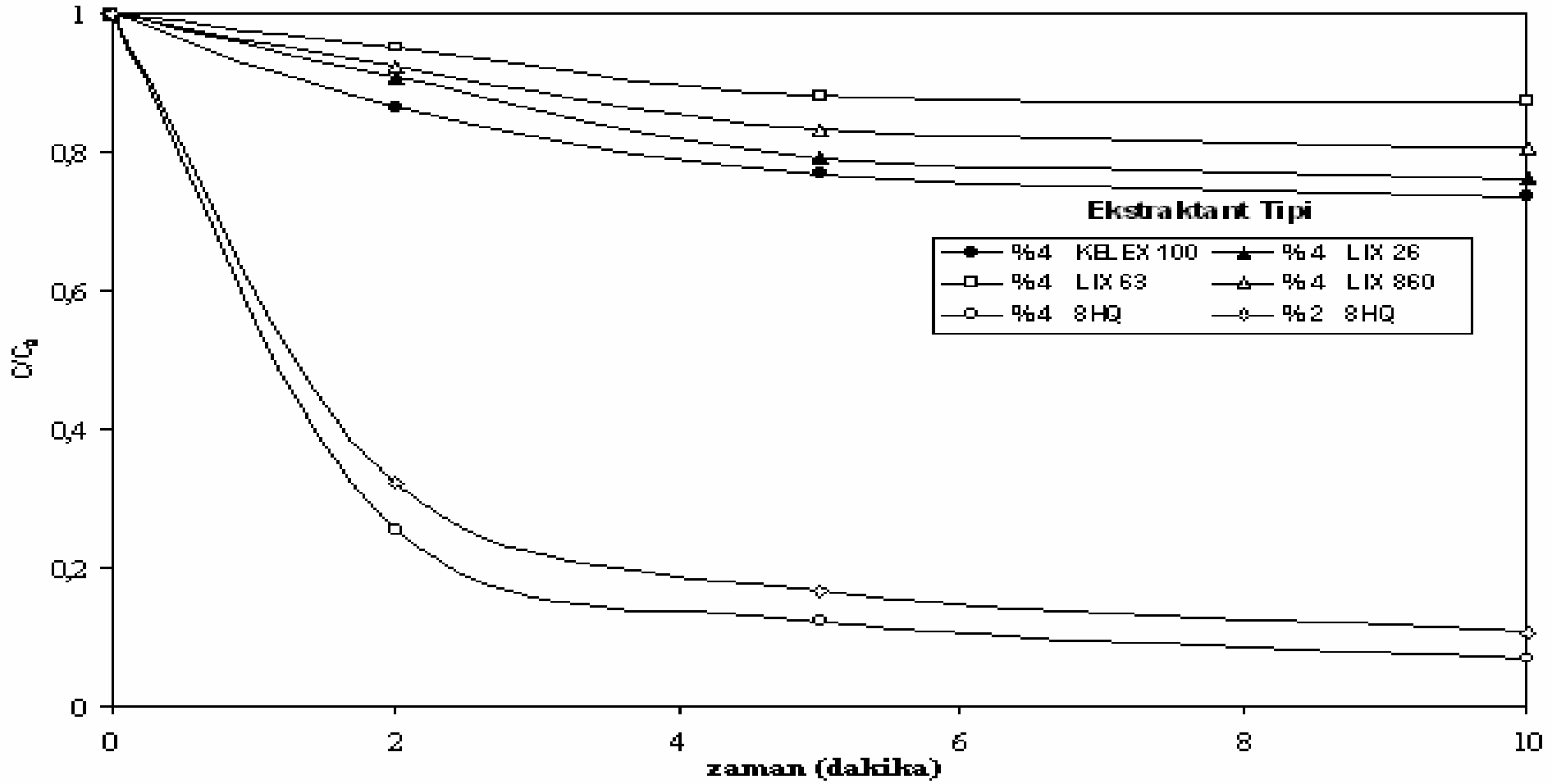
5.8. Ekstraktant Tipinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (ECA 4360J) ile ekstraktantın (KELEX 100; LIX 26; LIX 63; LIX 860; 8-HQx) çözücüye (Kerosen) ilavesiyle gerekli membran karışımı hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, ekstraktant tipi değiştirilerek bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile nikelin ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.8’de ve Şekil 5.7’de verilmiştir. Tablo 5.8 ve Şekil 5.7’den görüldüğü gibi işlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi % 4’lük HQx ekstraktantı ile elde edilmiş ayrıca membran stabilitesi işlem sonuna kadar korunmuştur.

Buradan işlem süresi boyunca en yüksek ekstraksiyon verimi % 4’lük HQx ekstraktantı ile elde edildiği için en iyi ekstraktantın HQx olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 5.8. Ekstraktant tipinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi [Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 4.0 KELEX 100, LIX 26, LIX 63, LIX 860, HQx, % 2 8HQ; % 90 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250

	Ekstraktant Tipi					
	% 4 KELEX 100	% 4 LIX 26	% 4 LIX 63	% 4 LIX 860	% 4 8HQ _x	% 2 8HQ _x
Süre (dk)	C /C ₀	C /C ₀	C /C ₀	C /C ₀	C/C ₀	C/C ₀
0	1	1	1	1	1	1
2	0,865	0,908	0,952	0,925	0,253	0,322
5	0,768	0,793	0,88	0,833	0,122	0,165
10	0,735	0,762	0,874	0,805	0,067	0,105
<p>C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki nikel konsantrasyonu C₀: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki nikel konsantrasyonu C/C₀: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz nikel konsantrasyonu, (-)</p>						



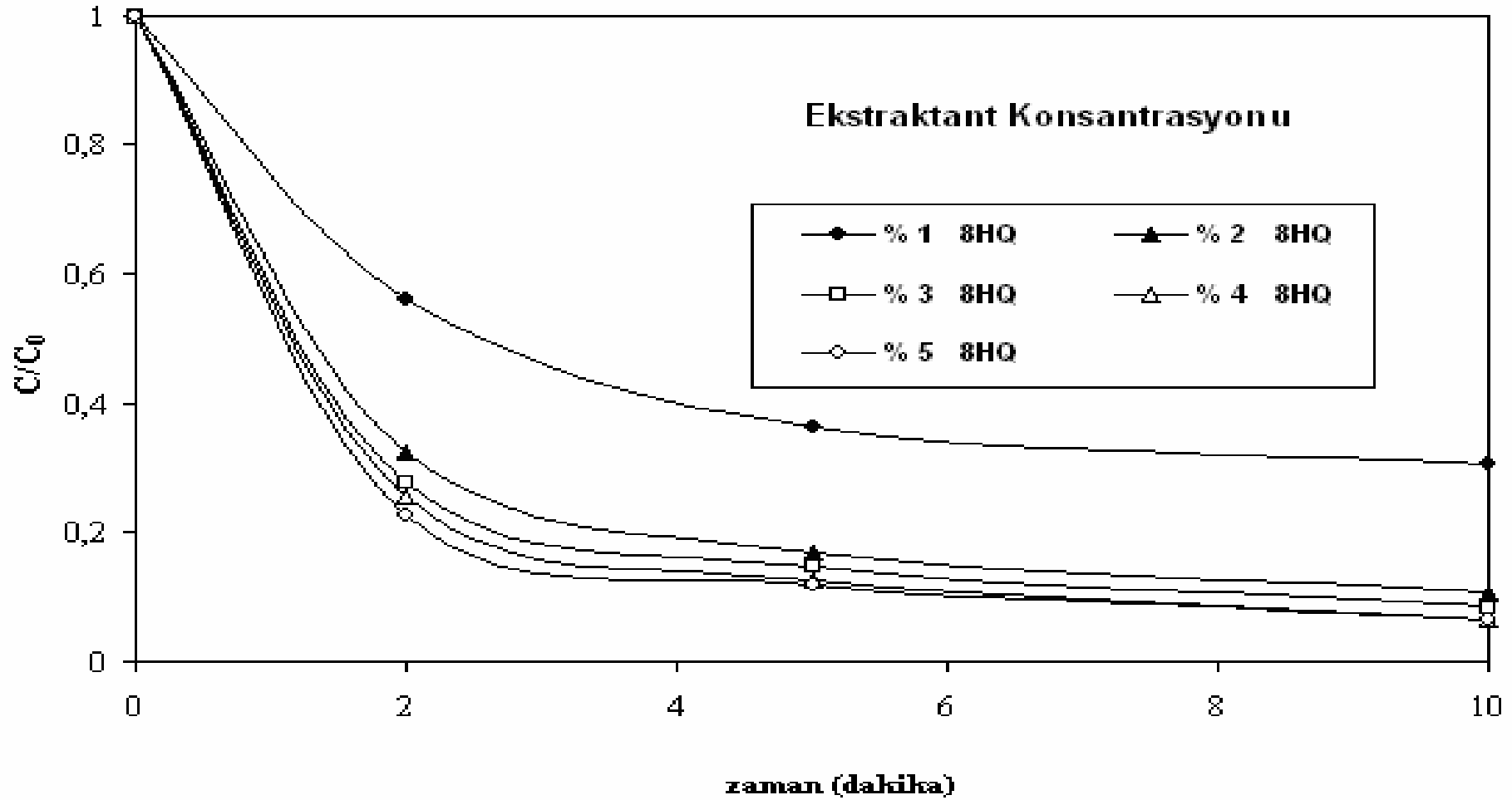
Şekil 5.7. Ekstraktant tipinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 4.0 KELEX 100 ,LIX 26, LIX 63, LIX 860, HQx, % 2 8HQ; % 90 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı; 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı:250

5.9. Ekstraktant Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (ECA 4360J) ile ekstraktantın (8-HQx), çözücüye (Kerosen) ilavesiyle gerekli membran karışımı hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, ekstraktant konsantrasyonu % 1-5 arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile nikelin ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.9'da ve Şekil 5.8'de verilmiştir. Tablo 5.9 ve Şekil 5.8'den görüldüğü gibi, nikelin ekstraksiyon verimi, ekstraktant konsantrasyonunun artışıyla artış göstermiştir. İşlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi % 4-6'lık HQx konsantrasyonunda elde edilmiştir. Ekonomik nedenler göz önüne alınarak en iyi ekstraksiyon konsantrasyonu olarak % 4'lük HQx konsantrasyonu alınmıştır.

Tablo 5.9. Ekstraktant konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 1-5 8HQx; % 90 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250

	Ekstraktant konsantrasyonu				
	% 1 8-HQ _x	% 2 8-HQ _x	% 3 8-HQ _x	% 4 8-HQ _x	% 5 8-HQ _x
Süre (dk)	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀
0	1	1	1	1	1
2	0,563	0,322	0,275	0,253	0,266
5	0,362	0,165	0,145	0,122	0,116
10	0,304	0,105	0,085	0,067	0,064
C : Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki nikel konsantrasyonu C₀ : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki nikel konsantrasyonu C/C₀ : Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz nikel konsantrasyonu, (-)					



Şekil 5.8. Ekstraktant konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 1-5 8HQ; %92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250

5.10. Çözücü Tipinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi

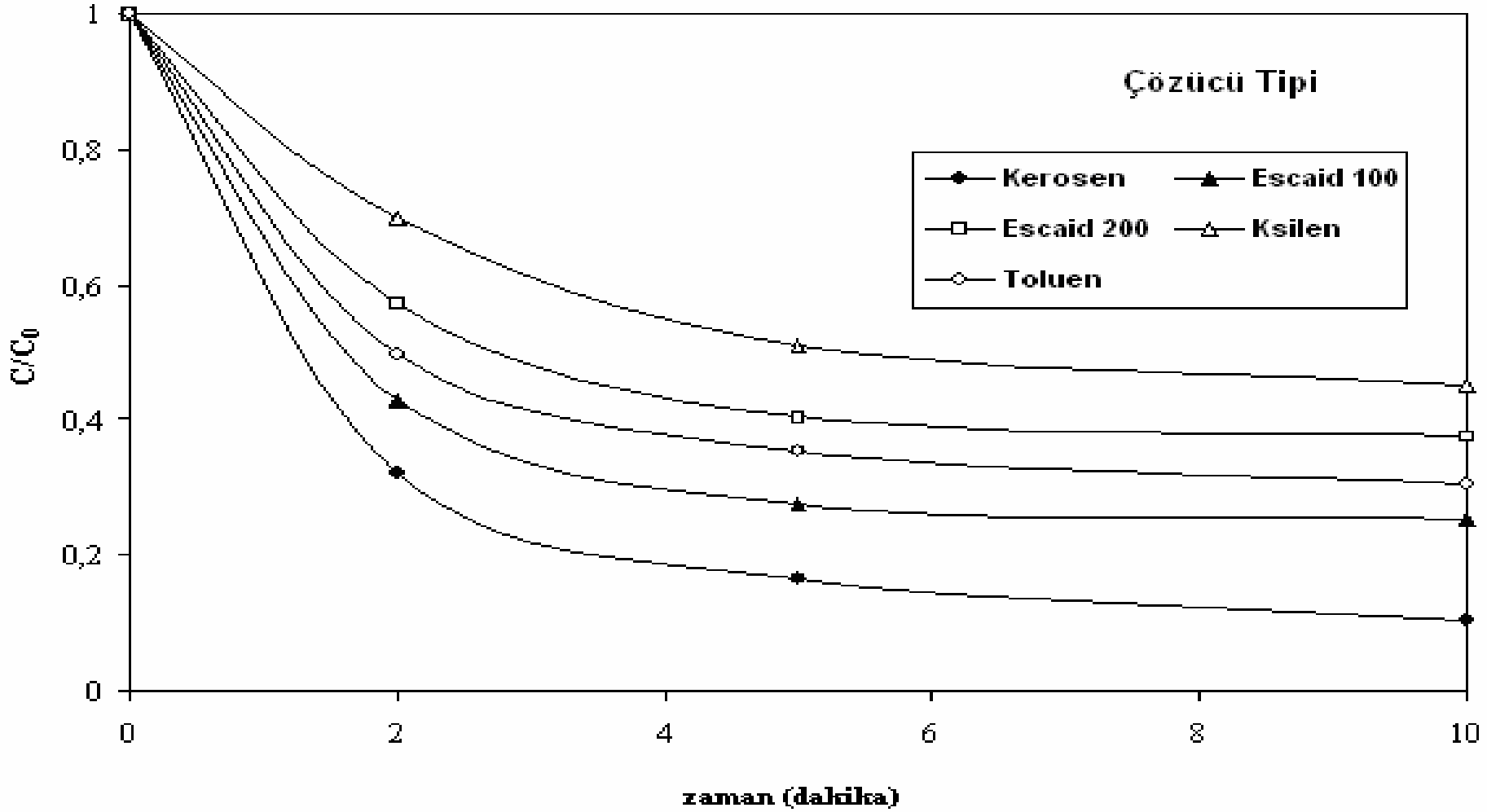
Yüzey aktif madde (ECA 4360J) ile ekstraktantın (8-HQx), çözücüye (Kerosen, Escaid 100, Escaid 200, Toluene, Ksilen çözücülerinden birine) ilavesiyle gerekli membran karışımı hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, çözücü tipi değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile nikelin ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.10'da ve Şekil 5.9'da verilmiştir.

Tablo 5.10 ve Şekil 5.9'dan görüldüğü gibi; en yüksek nikelin ekstraksiyon verimi Kerosen'li sistemde, en düşük ekstraksiyon verimi ise Ksilen'li sistemde elde edilmiştir. Yine Tablo 5.9 ve Şekil 5.9'dan görüldüğü gibi, emülsiyon stabilitesi her bir çözücüde işlem sonuna kadar korunmuştur.

Buradan işlem süresi sonunda en yüksek ekstraksiyon verimi Kerosen çözücülü sistem ile elde edildiği için en iyi çözücünün Kerosen olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 5.10. Çözücü tipinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 2.0; % 92 Kerosen, Escaid 100, Escaid 200, Toluene, Ksilen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı : 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250

	Çözücü tipi				
	Kerosen	Escaid 100	Escaid 200	Toluene	Ksilen
Süre(dk)	C/C_0	C/C_0	C/C_0	C/C_0	C/C_0
0	1	1	1	1	1
2	0,322	0,432	0,572	0,498	0,698
5	0,165	0,274	0,403	0,354	0,512
10	0,105	0,253	0,375	0,303	0,423
C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki nikel konsantrasyonu C₀: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki nikel konsantrasyonu C/C₀: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz nikel konsantrasyonu, (-)					



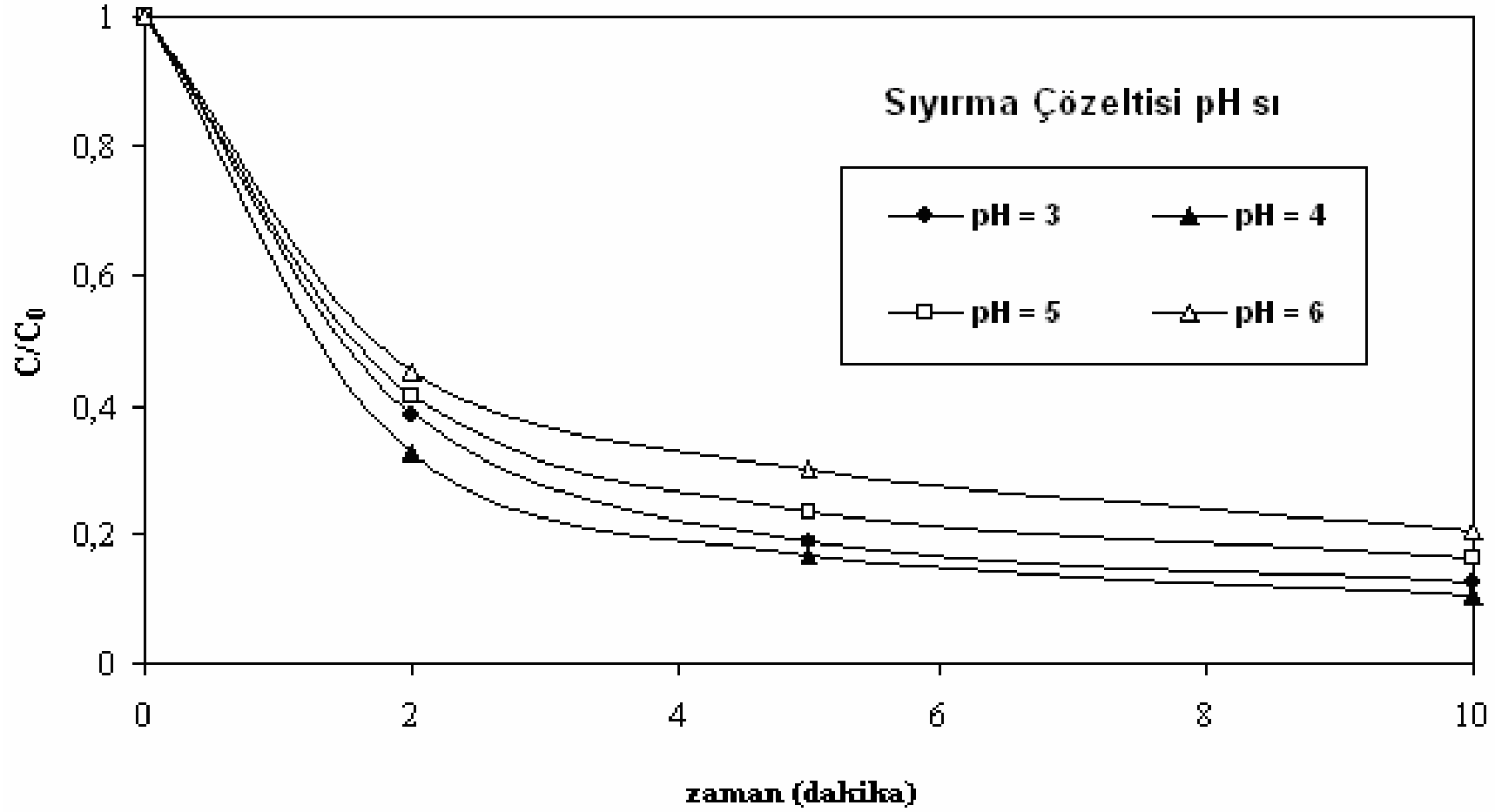
Şekil 5.9. Çözücü tipinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 2.0; % 92 Kerosen, Escaid 100, Escaid 200, Toluen, Ksilen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250

5.11. Sıyırma Çözeltileri pH'sinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (ECA 4360J) ile ekstraktantın (8-HQx), çözücüye (Kerosen) ilavesiyle gerekli membran karışımı hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, sıyırma çözeltileri pH'si 3-6 arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile nikelin ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.11'de ve Şekil 5.10'da verilmiştir. Tablo 5.11 ve Şekil 5.10'dan görüldüğü gibi, işlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi pH 4'de elde edilmiştir. pH 4'ün üzerindeki ve altındaki pH değerlerinde ekstraksiyon veriminde bir düşüş gözlemlenmiştir. Yine Tablo 5.9 ve Şekil 5.9'dan görüldüğü gibi, emülsiyon stabilitesi her bir çözücüde işlem sonuna kadar korunmuştur. Buradan işlem süresi sonunda en yüksek ekstraksiyon verimi pH 4'de ekstraktantı ile elde edildiği için en iyi sıyırma çözeltileri pH'sinin 4 olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 5.11. Sıyırma çözeltileri pH sinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 3-6] 0.025 M EDTA içeren bir çözeltileri; Membran Çözeltileri: % 6 SPAN 80; % 2 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltileri Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltilerinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltileri pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltileri Karıştırılma Hızı: 250

	Sıyırma çözeltileri pH si			
	pH = 3	pH = 4	pH = 5	pH = 6
Süre(dk)	C/C_0	C/C_0	C/C_0	C/C_0
0	1	1	1	1
2	0,385	0,322	0,417	0,453
5	0,187	0,165	0,231	0,297
10	0,125	0,105	0,162	0,203
C : Besleme çözeltilerinde herhangi bir andaki nikel konsantrasyonu C₀ : Besleme çözeltilerinde başlangıçtaki nikel konsantrasyonu C/C₀ : Besleme çözeltilerinde herhangi bir andaki boyutsuz nikel konsantrasyonu, (-)				



Şekil 5.10. Sıyırma çözeltisi pH sinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 18 mL [pH=3-6] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 2 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250

5.12. Besleme Çözeltisi Karıştırma Hızının Ekstraksiyon Hızına Etkisi

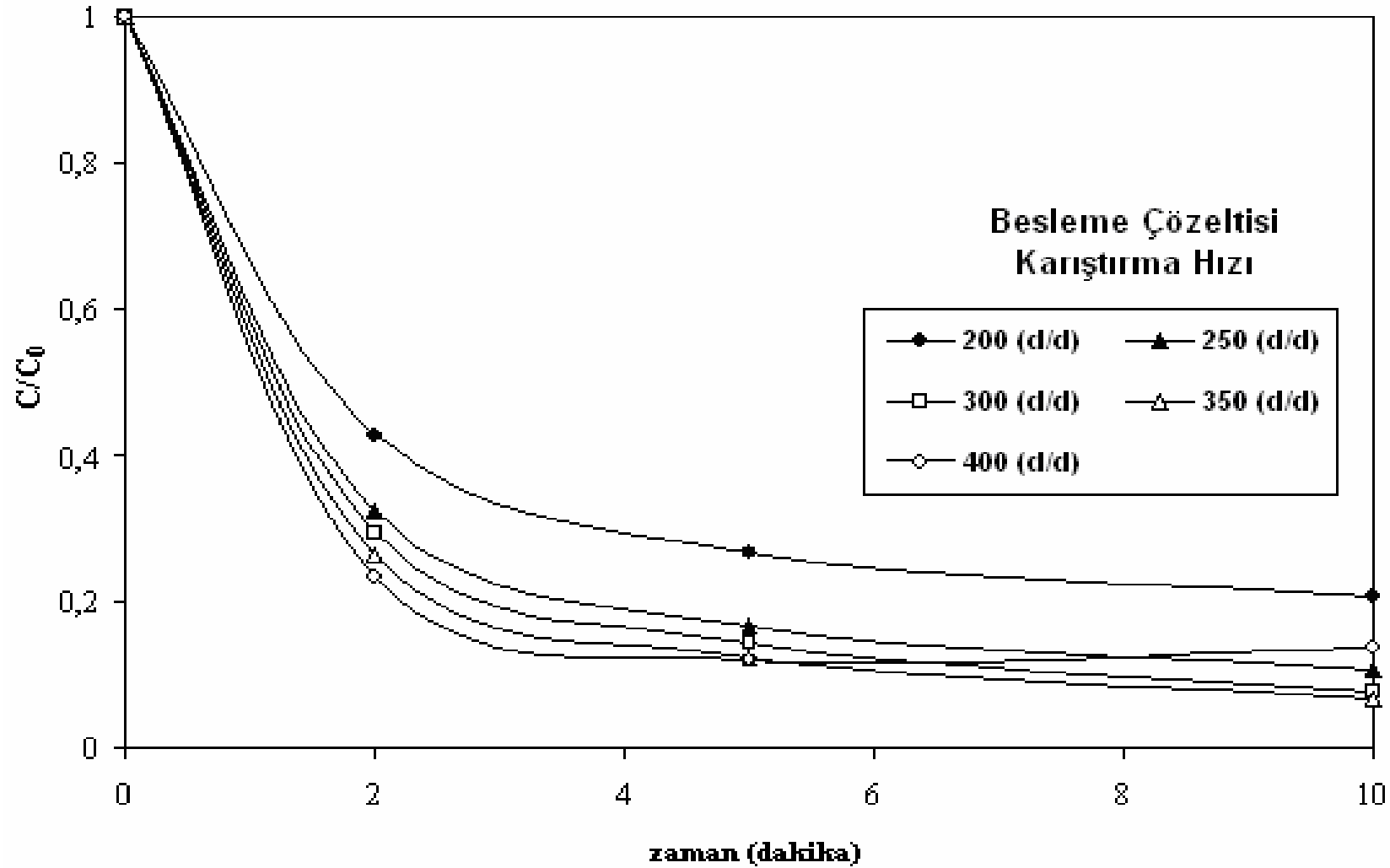
Yüzey aktif madde (ECA 4360J) ile ekstraktantın (8-HQx), çözücüye (Kerosen) ilavesiyle gerekli membran karışımı hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, besleme çözeltisi karıştırma hızı 200-400 dev/dak arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile nikelin ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.12’de ve Şekil 5.11’de verilmiştir.

Tablo 5.12 ve Şekil 5.11’den görüldüğü gibi, ilk 5 dakika içerisinde en yüksek ekstraksiyon verimi 400 dev/dak’lık besleme çözeltisi karıştırma hızında elde edilmiştir. Yani besleme çözeltisi karıştırma hızı arttıkça nikelin ekstraksiyon verimi de artmıştır. Ancak, 400 dev/dak’lık karıştırma hızında yüksek hız nedeniyle 5. dakikadan sonra emülsiyon globülleri kısmen parçalanmış ve bu nedenle ekstraksiyon veriminde bir düşüş meydana gelmiştir. Bu yüzden de üstünlük 350 dev/dak’lık karıştırma hızına geçmiştir.

Buradan işlem süresi sonunda en yüksek ekstraksiyon verimi 350 dev/dak’lık karıştırma hızı ile elde edildiği için en iyi besleme çözeltisi karıştırma hızı 350 dev/dak olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 5.12. Besleme çözeltisi karıştırma hızının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 2.0 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 200-400

	Besleme çözeltisi karıştırma hızı				
	200 dev/dak	250 dev/dak	300 dev/dak	350 dev/dak	400 dev/dak
Süre(dk)	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀
0	1	1	1	1	1
2	0,429	0,322	0,293	0,263	0,231
5	0,267	0,165	0,143	0,124	0,121
10	0,207	0,105	0,075	0,065	0,135
<p>C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki nikel konsantrasyonu C₀: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki nikel konsantrasyonu C/C₀: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz nikel konsantrasyonu, (-)</p>					



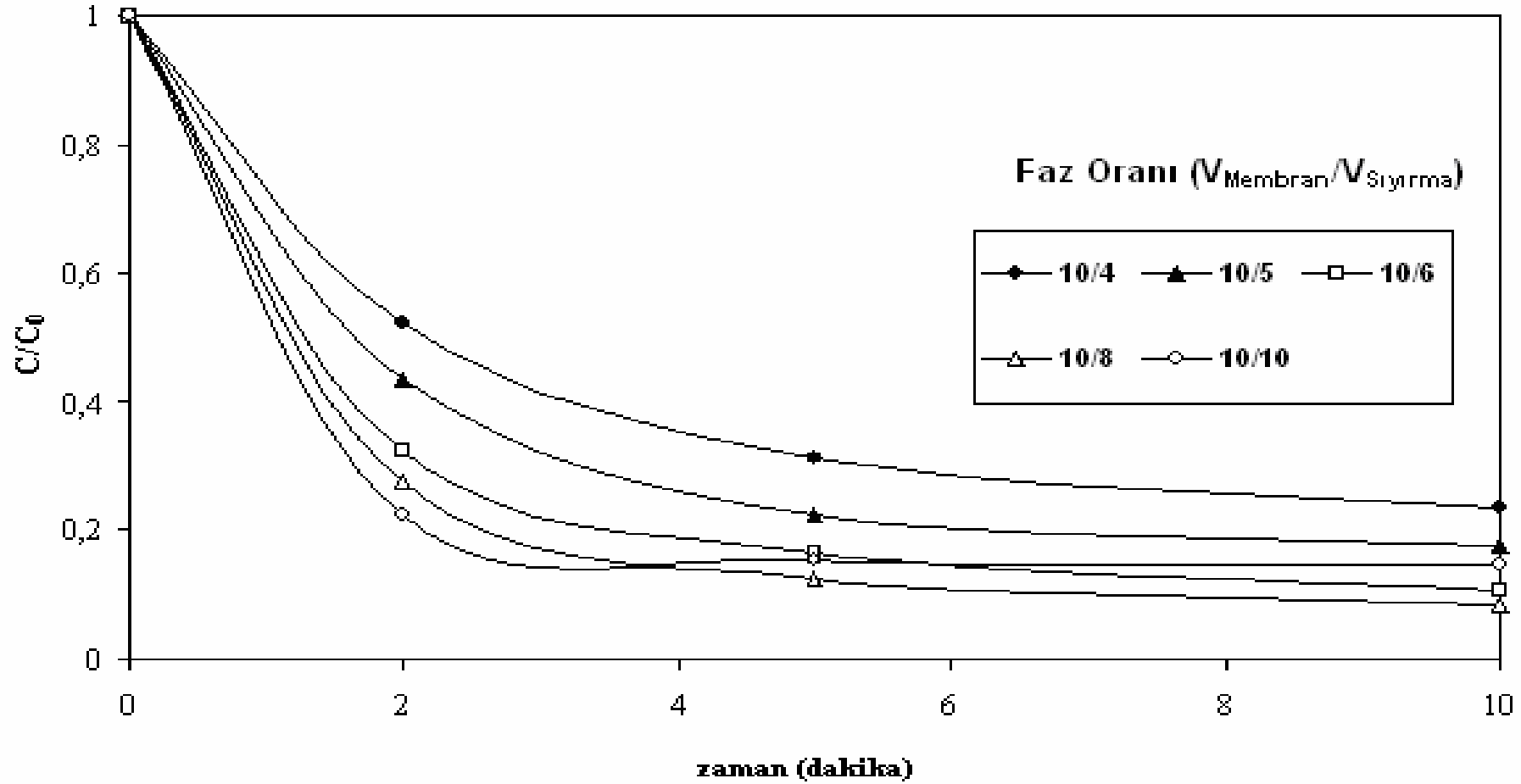
Şekil 5.11. Besleme çözeltisi karıştırma hızının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 2.0 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 200-400

5.13. Faz Oranının Ekstraksiyon Hızına Oranı

Yüzey aktif madde (ECA 4360J) ile ekstraktantın (8-HQx), çözücüye (Kerosen) ilavesiyle gerekli membran karışımı hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, faz oranı (V_M/V_S) değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile nikelin ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.13’de ve Şekil 5.12’de verilmiştir. Tablo 5.13 ve Şekil 5.12, faz oranının (membran karşımı hacmi (V_M) / sıyırma çözeltisi hacmi (V_S)) nikelin ekstraksiyon hızına olan etkisini göstermektedir. Bu deneylerde, faz oranı (V_M/V_S) 10/4-10/10 arasında değiştirilmiş ve en yüksek nikel ekstraksiyon veriminin ilk iki dakika içerisinde 10/10’luk faz oranı ile elde edildiği görülmüştür. Ancak, emülsiyonun stabilitesi 2. dakikadan itibaren bozulmuş bu yüzden de ekstraksiyon verimi düşmüştür. Bu yüzden de üstünlük 10/8’lik faz oranına geçmiştir. Buradan işlem süresi sonunda en yüksek ekstraksiyon verimi 10/8’lik faz oranı ile elde edildiği için en iyi faz oranının 10/8 olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 5.13. Faz oranının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 12-30 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: %6 SPAN 80; %2 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH_3 Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 10/4-10/10; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250

	Faz oranı (V_M/V_S)				
	10/4	10/5	10/6	10/8	10/10
Süre(dk)	C/C_0	C/C_0	C/C_0	C/C_0	C/C_0
0	1	1	1	1	1
2	0,523	0,435	0,322	0,274	0,223
5	0,312	0,225	0,165	0,123	0,155
10	0,235	0,175	0,105	0,085	0,145
C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki nikel konsantrasyonu C_0 : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki nikel konsantrasyonu C/C_0 : Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz nikel konsantrasyonu, (-)					



Şekil 5.12. Faz oranının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 12-30 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 2 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH_3 Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si:10.0; Faz Oranı: 10/4-10/10; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250

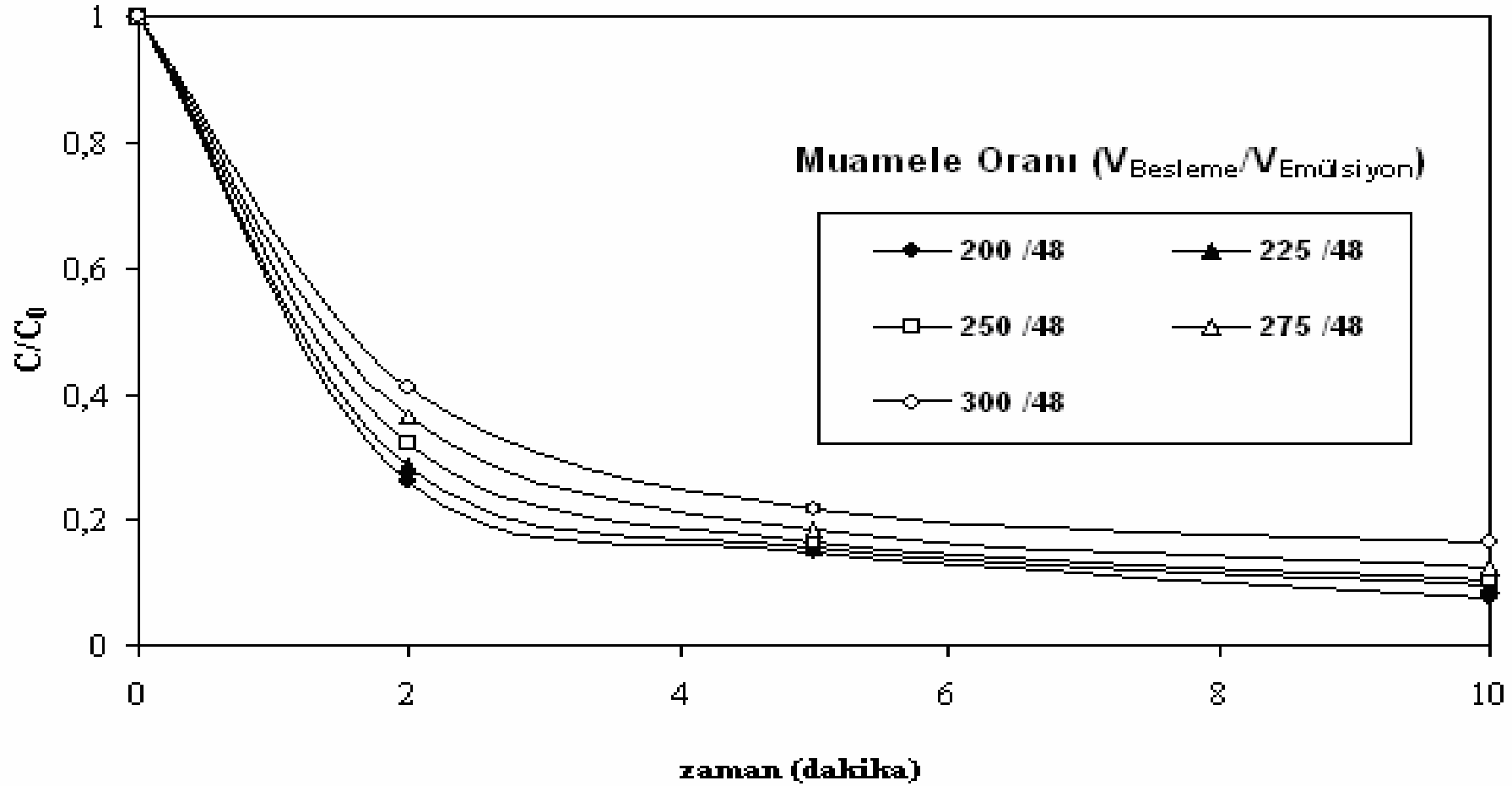
5.14. Muamele Oranının (V_B/V_E) Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (ECA 4360J) ile ekstraktantın (8-HQ_X), çözücüye (Kerosen) ilavesiyle gerekli membran karışımı hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, muamele oranı (V_B/V_E) değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile nikelin ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.14’de ve Şekil 5.13’de verilmiştir.

Tablo 5.14 ve Şekil 5.13, muamele oranının (besleme karışımı hacmi/ emülsiyon çözeltisi hacmi = V_B/V_E) nikelin ekstraksiyon hızına olan etkisini göstermektedir. Bu deneylerde, muamele oranı (V_B/V_E) 200/48-300/48 arasında değiştirilmiş ve en yüksek nikel ekstraksiyon veriminin işlem süresi sonunda 200/48 ve 250/48 muamele oranları ile elde edildiği görülmüştür. Ancak, daha yüksek konsantrasyonlu çözeltiler dikkate alınarak membran kalınlığı daha az olanın daha uygun olacağına karar verilmiş ve bu nedenle de 250/48 muamele oranını en iyi muamele oranı olarak kabul edilmiştir.

Tablo 5.14. Muamele Oranının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: %6 SPAN 80; %2 HQ_X; %92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı:300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 200/48-300/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250

	Muamele Oranı (V_B/V_E)				
	200/48	225/48	250/48	275/48	300/48
Süre(dk)	C / C_0	C / C_0	C / C_0	C / C_0	C / C_0
0	1	1	1	1	1
2	0,261	0,285	0,322	0,364	0,414
5	0,147	0,158	0,165	0,183	0,215
10	0,075	0,095	0,105	0,126	0,165
<p>C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki nikel konsantrasyonu C₀ : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki nikel konsantrasyonu C/C₀ : Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz nikel konsantrasyonu, (-)</p>					



Şekil 5.13. Muamele Oranının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 18 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 2 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH_3 Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/3; Muamele Oranı: 200/48-300/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 250

5.15. Optimum Şartların Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Tablo 5.15 Optimum Şartlarda Sıvı Membran Prosesiyle Co/ Ni Ayrılması

Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonu (ECA 4360 J)	% 4 (w/w)
Ekstraktant Konsantrasyonu (8-HQ _x)	% 4 (w/w)
Çözücü (Kerosen)	% 92 (w /w)
Sıyırma Çözeltisi (pH =4de tamponlu)	18 mL 0,025 M EDTA içeren çözelti
Emülsiyonun Karıştırılma Hızı	1800 dev/dak
Faz Oranı (V _M /V _S)	10/8
Besleme Çözeltisi pH'sı	10 M HCl
Besleme Çözeltisi Karıştırma Hızı	350 dev/dak
Muamele Oranı (V _B /V _M)	250/ 48
Besleme Çözeltisi Nikel Konsantrasyonu	300 mg/L ve 500 mg/L
Besleme Çözeltisi Kobalt Konsantrasyonu	300 mg/L ve 500 mg/L
Besleme Çözeltisi Hacmi	250 mL
Membran Çözeltisi Hacmi	48 mL

Yüzey aktif madde (ECA 4360J) ile ekstraktantın (HQ_x), çözücüye (Kerosen) ilavesiyle gerekli membran karışımı hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, optimum şartlarda amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile nikelin ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.16'de ve Şekil 5.14'de verilmiştir.

Şekil 5.14 ve Tablo 5.16'da görüldüğü gibi nikel başlangıçtan itibaren seçici olarak ayrılmaya başlamış ve on dakika sonunda hemen hemen tamamı ayrılmıştır. Kobaltın ise hemen hemen tamamının çözeltide kaldığı gözlemlenmiştir.

Bu durum, sentetik olarak hazırlanan ve Ni-Co içeren amonyaklı çözeltilerde Co(II)'nin H₂O₂ ile Co(III)'e oksitlenmesi koşuluyla, HQ_x içeren emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile nikelin kobalt yanından selektif olarak ayrılabilceğini göstermiştir.

Tablo 5.16. Optimum şartların Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 24 mL [pH=4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 4 ECA 4360J; % 4 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı:300/300ve 500/500; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 10/8; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 350

	Optimum Şartlarda Sıvı Membran Prosesi ile Nikelin Kobalt Yanından Seçici Olarak Ayrılması			
	Ni		Co	
	Co/Ni = 300/300	Co/Ni= 500/500	Co/Ni = 300/300	Co/Ni=500/500
Süre (dak)	C/C₀	C/C₀	C/C₀	C/C₀
0	1	1	1	1
2	0,255	0,432	0,98	0,99
5	0,015	0,081	0,96	0,98
10	0,01	0,035	0,95	0,97

5.16. Membran Seçiciliği

Optimum şartlarda membranın nikeli kobalta göre ayırma faktörü Tablo 5.15 deki değerlerden faydalınılarak;

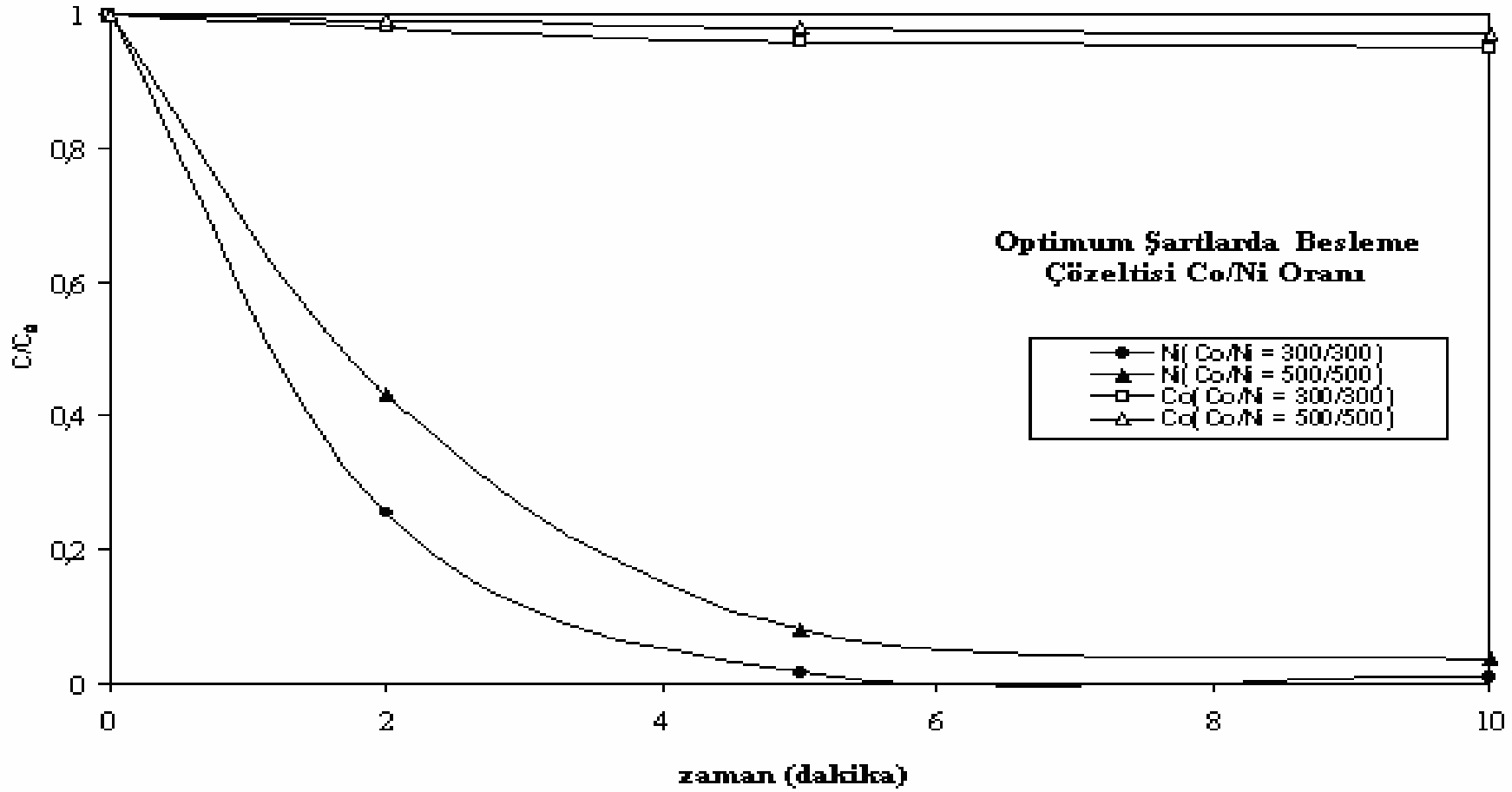
$$\alpha_{ji} = \frac{(C_j / C_i)_{sıyırma, t}}{(C_j / C_i)_{besleme, 0}} \quad (1)$$

Formülü ile hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 5.16 da verilmiştir.

Tablo 5.17. Membranın Nikeli Kobalta Göre Ayırma Faktörleri

Ni/Co	300/ 300	500/500
Ayırma Faktörü (α_{ji})	20	32

Tabloya göre, 10 dakika sonunda 300/300 ve 500/500 oranlarıyla sırasıyla 20 ve 32 ayırma faktörleri elde edilmiştir. Bu durum, emülsiyon tipi sıvı membran prosesiyle nikelin kobalt yanından seçici olarak ve konsantre edilerek ayrılabilceğini göstermiştir.



Şekil 5.14. Optimum şartların Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi Sıyırma Fazı: 24 mL [pH = 4] 0.025 M EDTA içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 4 ECA 4360J; % 4 HQx; % 92 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 300/300 ve 500/500; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 10/8; Muamele Oranı: 250/48; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 350

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Sentetik olarak hazırlanan amonyaklı Co-Ni içeren çözeltinin, ekstraktant olarak 8-HQx içeren emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile muamelesinden aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Besleme çözeltisinin pH'sı 8.5-11.0 arasında değiştirilmiş ve en uygun besleme çözeltisi pH'sinin, pH=10 olduğu anlaşılmıştır.
2. Besleme çözeltisindeki NH₃ konsantrasyonu 2 -8 M arasında değiştirilmiş ve en uygun besleme çözeltisi NH₃ konsantrasyonu 6 M olduğu gözlemlenmiştir.
3. Besleme çözeltisindeki Co/ Ni oranı sırasıyla 100/300; 300/300; 500/300; 300/100 ve 300/500 oranlarında değiştirilmiş ve en uygun besleme çözeltisi Co/Ni oranı 100/300 olduğu belirlenmiştir.
4. Sıyırma çözeltisinde kompleks yapıcı olarak kullanılan EDTA'nın konsantrasyonu 0,00-0,075 M arasında değiştirilmiş ve en uygun EDTA konsantrasyonunun 0,025 M EDTA konsantrasyonu olduğu görülmüştür.
5. Yüzey aktif madde (SPAN 80 ve ya ECA 4360J) tipi değiştirilmiş ve en uygun yüzey aktif madde tipinin ECA 4360J olduğu tespit edilmiştir.
6. Yüzey aktif madde konsantrasyonu % 2-6 arasında değiştirilmiş ve en uygun yüzey aktif madde konsantrasyonunun % 4 olduğu sonucuna varılmıştır.

7. Ekstraktant tipi (KELEX 100; LIX 26; LIX 63; LIX 860; 8-HQx) değiştirilmiş ve en uygun ekstraktantın % 4'lük 8-HQ olduğu elde edilmiştir.
8. Ekstraktant konsantrasyonu % 1-5 arasında değiştirilmiş ve en uygun ekstraktant konsantrasyonunun % 4 olduğu tespit edilmiştir.
9. Çözücü tipi (Kerosen, Escaid 100, Escaid 200, Toluen, Ksilen) değiştirilmiş ve en uygun çözücü tipinin Kerosen olduğu görülmüştür.
10. Sıyırma çözeltili pH'si 3-6 arasında değiştirilmiş ve en uygun sıyırma çözeltili pH'si pH = 4 olduğu belirlenmiştir.
11. Besleme çözeltili karıştırma hızı 200-400 dev/dak arasında değiştirilmiş ve en uygun besleme çözeltili karıştırma hızı 350 dev/dak olduğu anlaşılmıştır.
12. Faz oranı (V_M/V_S) 10/4-10/10 arasında değiştirilmiş ve en iyi faz oranı (V_M/V_S) 10/10'luk faz oranı olarak elde edilmiştir.
13. Muamele oranı (V_B/V_E) 200/48-300/48 arasında değiştirilmiş ve en iyi Muamele oranı (V_B/V_E) 250/48 olduğu anlaşılmıştır.
14. Optimum şartlarda kobalt-nikel içeren amonyaklı sentetik çözeltilerden nikelin kobalt yanından selektif olarak ayrılması sağlanmıştır.

6.2. Öneriler

Sentetik amonyaklı çözeltilerden nikelin kobalt yanından ayrılmasını sağlayan bu proseste ekstraktant çiftleri denenerek sağlanacak sinerjik etki ile nikelin kobalt yanından daha yüksek bir ayırma faktörü ile ayrılabilereği mümkün görülmekte ve endüstriyel atık çözeltilere uygun fraksiyonlu çöktürme yapıldıktan sonra uygulanabileereği mümkün görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] KIRK-OTHMER, “Encyclopedia of Chemical Technology”(Ed.McKetta), Vol.13, pp.735-753,Wiley,Newyork,1966.
- [2] PETRUCCI,R.H., HARWOOD,W.S., “General Chemistry”,7 th Ed., Macmillan Publishing Company, pp.851,1997.
- [3] ÖRGÜN,Y., “Topuk Göynükbelen (Bursa Orhaneli) Yöresi Nikel Oluşumlarının Kökensele İncelenmesi”, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1993.
- [4] DEVLET PLANLAMA ENSTİTÜSÜ, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, ÖİK Antimuan, Tungsten, Nikel, Vanadyum, Molibden, Kalay, Manganez Raporları, Ankara, 2001.
- [5] TEMUR,S., “Metalik Maden Yatakları”,Nobel Yayın, Ankara, pp. 37-40, 2001.
- [6] KIRBY, L.,J., “ The Radio Chemistry of Nickel”, National Academy of Science- National Research Council, NAS-NS 3051, pp.4-5,1961.
- [7] Minerals Handbook”, Statistics and Analysis of The World Mineral Industry, Published by Mining Journal Book Ltd., London, 1998-1999.
- [8] www.lme.com

- [9] DEVLET PLANLAMA ENSTİTÜSÜ, Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, ÖİK Antimuan, Tungsten, Nikel, Vanadyum, Molibden, Kalay, Manganez Raporları, Ankara, 1996.
- [10] KUMBASAR,R.A., “ Asidik Çözeltilerden Sıvı Membranlarla Galyumun Ayrılması ve Zenginleştirilmesi”, Doktora Tezi, SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2002.
- [11] www.falconbridge.com
- [12] www.rionarcea.com
- [13] ÇAĞATAY, A., ALTUN, Y. Ve Arman, B., “The Mineralogy of Çaldağ (Manisa Turgutlu) Lateritic Iron-Nickel-Cobalt Deposits”, MTA, 1981.
- [14] www.enickel.co.uk/reports.htm
- [15] ONUR, B., “ Bursa Orhaneli Nikel Cevherinin Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
- [16] UYSAL, U., ÖNER,M., “Design of Extraction Process with Interactive Graphical Programming”, Journal of Engineering and Natural Science, Sigma 2006/1, 2006.
- [17] ÇOŞAR, T., ZİYADANOĞULLARI, R., “ Seperation of Molybdenum, Vanadium and Nickel by Liquid-Liquid Extraction”, Tübitak, 22(1998)-379,386 , 1997.
- [18] GUPTA, B., DEEP, A., TANDON, S.N., “ Recovery of Chromium and Nickel from Industrial Waste”, Ind. Eng. Chem. Reas., 41-2948,2952 , 2002.

- [19] EISENMANN, J.L., “ Nickel Recovery from Electroplating Rinsewaters by Electrodialysis”, US. Environmental Protection Agency, EPA-600/S2-81-130, 1981.
- [20] GOUTHRO, R.P., “ Recovery and Purification of Nickel Salts and Chromic Acid using The Recoflo System”, Metal Finisher’s Association of India, Tech. Paper:145, 1999.
- [21] SAFAVI, A., SHAMS, E., “ Selective and Efficient Liquid Membran Transport of Gold and gold Cyanide using an Anion Carrier”, Journal of Membrane Science 157, 171-176, 1999.
- [22] MANEA, F., DALEA, V., MASU, S., NEGRA, P., “ Seperation of Co (II) and Ni (II) Ions From Wastewater By Emulsion Liquid Membrane Technique”, National Research and Development Institute for Industrial Ecology, Victoriei no:2, 1900, 2003.
- [23] HO, W.S., “ Supported Liquid Membrane Process for Chromium Removal and Recovery”, US. Patent 6,171,563, 2001.
- [24] HO, W.S., WANG, B., NEUMULLER E., ROLLER, J., “ Supported liquid Membrane for Removal and Recovery of Metals From Wastewaters and Process Streams”, Environmental Progress, Vol.20, No.2, 2001.
- [25] www.kimyamuhendisi.com
- [26] LI, N.N., “Removal of Organic Compounds By Liquid Membrane”, US. Patent 3 617 546, 1976 .
- [27] GÜREL, L., BÜYÜKGÜNGÖR, H., “ Liquid Membranes in Advanced Treatment”, Journal of Engineering and Natural Science, Sigma 2006/2, 2006.

- [28] PORTER, M.,C., “ Handbook of Industrial Membrane Technology”, Reprint Edition, Noyes Publications, pp. 38, 1990.
- [29] IZATT, R.M., LINDH, G.C., BRUENING R.L., BRADSHAW, J.S., LAMP, J.D., CHRISTENSEN,J.J., “ Design of Cation Selectivity into Liquid Membrane Systems Using Macrocyclic Carriers”, Pure Appl.Chem., 58(11), 1453-1460, 1986.
- [30] BOYADZHIEV, L., LAZAROVA,Z., “ Liquid Membranes in Membrane Separation Technology: Principles and Applications”, Ed. By R.D Noble and S.A. Stern,Elsiever, pp. 283-352,1995.
- [31] NOBLE, R.D., KOVAL,C.A., “ Facilitated Transport Membrane Systems”, Chemical Engineering Progress, 85(3), 58-70, 1989.
- [32] AR, G., “ Sitrik Asidin Aliquat 336 Yardımı ile Emulsiyon Tipi Sıvı Membranlarla Ekstraksiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2002.
- [33] FYLES, T.M., “ Inclusion Aspects of Membrane Chemistry”, Vol.2, Kluwer Academic Publishers, London, pp.76-79, 1991.
- [34] BEHR, J.P., KEHN, J.M, “Journal of American Chemical Soc.”, 95,610, 1973.
- [35] KIRCH, M., “These de Doctorat es Sciences”, Universite Louis Pasteur, Strasbourg, France, 1980.
- [36] TSUKUBE, H.J., ““Journal of American Chemical Soc.”, Perkin Trans I, 29, 1983.
- [37] MCBRIDE, D.M., IZATT, R.M., LAMB, J.D., CHRISTENSEN, J.J., “ In Inclusion Compounds”, Vol.3, Ed. Atwood, J.L., Davies, J.E.D., MacNicol, D.D., Academic Press,London, pp. 571, 1984.

- [38] IZATT, R.M., LINDH, G.C., BREUNING, R.L., BRADSHAW, J.S., LAMB, J.D., CHRISTENSEN, J.J., "Pure Application Chemistry", 58,1453,1986.
- [39] PAINTER, G.R., PRESSMAN, B.C., "Top Curr.Chem.", 101,83,1982.
- [40] HIRATANI, K., TAGUCHI, K., SUGIHARA, H., ITO, K., "Bull. Chem. Soc.", Jpn., 57, 1976, 1984.
- [41] MANZAK, A., "Emülsiyon Tipi Membranlarla Laktik Asidin Ekstraksiyonu", Doktora Tezi, SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2005.
- [42] MARR, R., KOPP,A., " Liquid Membrane Technology-A Survey of Phenomena, Mechanisim and Models",Int.Chem.Eng., 22, 44-60,1982.
- [43] LOIACONO, O., DRIOLI, E., MOLINARI,R., "Metal Ion Seperation and Concentration with Supported Liquid Membranes", J.Memb.Sci., 28,123-138,1986.
- [44] CHIARIZIA,R., HORWITZ, E.P., RICKERT, P.G., HODGSON, K.M., " Application of Supported Liquid Membranes for Removal of Uranium from Graoundwater", Sep.Sci.Tech., 25,1571-1585,1990.
- [45] HO, W.S.W., SIRKAR, K.K., " Membran Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York, pp.976, 1992.

ÖZGEÇMİŞ

Sibel KASAP, 1981 yılında Kocaeli’nde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kocaeli’nde (1988-1997) tamamladı. Yüksek öğrenimini ise Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde (1999-2003) tamamladı. 2005 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans yapmaya başladı ve halen yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.