

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

**SOLVENT EKSTRAKSİYON TEKNİĞİ İLE KOBALT
VE NİKELİN SİNERJİSTİK EKSTRAKSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet OKATAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA

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

Haziran 2010

Bu alışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: FBYLTEZ 2009-50-01-023).

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOLVENT EKSTRAKSİYON TEKNİĞİ İLE KOBALT
VE NİKELİN SİNERJİSTİK EKSTRAKSİYONU**

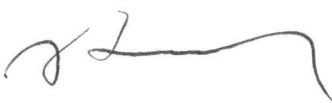
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet OKATAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA

Bu tez 21/ 06 /2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



**Prof. Dr. Ali Osman
AYDIN
Jüri Başkanı**



**Yrd. Doç. Dr. Mehmet
NEBİOĞLU
Üye**



**Yrd. Doç. Dr. Sıtkı
DUMAN
Üye**

TEŞEKKÜR

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

Çalışmamın her aşamasında desteğini gördüğüm, engin bilgi ve görüşlerinden her zaman yararlandığım Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Görevlisi Volkan EYÜPOĞLU'na teşekkür etmeyi bir borç bilirim. Ayrıca çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm arkadaşlarıma ve Kimya bölümünün diğer öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Ahmet OKATAN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY.....	xv
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Kobalt Elementi.....	4
2.1.1. Kobalt elementinin özellikleri.....	4
2.1.2. Kobalt elementinin fiziksel özellikleri.....	5
2.1.3. Kobalt atomunun temel özellikleri.....	5
2.1.4. Kobaltın yeryüzündeki durumu.....	6
2.1.5. Kullanım alanları.....	6
2.1.6. Co metalinin bazı reaksiyonları.....	7
2.1.7. Üretim teknolojisi.....	9
2.2. Nikel.....	9
2.2.1. Nikel elementinin özellikleri.....	10
2.2.2. Nikel elementinin fiziksel özellikleri.....	11
2.2.3. Nikel atomunun temel özellikleri.....	11

2.2.4. Kullanım Alanları.....	12
2.2.5. Dünya nikel rezervleri üretim ve tüketim miktarları.....	12
2.2.6. Türkiye nikel cevheri rezervi	13
2.2.7. Türkiye’de nikel üretim ve tüketimi.....	14
2.2.8. Üretim teknolojisi.....	14
2.2.9. Kullanım alanları.....	16
2.2.10. Kimyasal reaksiyonları.....	17
2.2.11. Bazı nikel alaşımları	18
2.3. Solvent Ekstraksiyon Teknikleri	19
2.3.1. Faz kuralı.....	19
2.3.2. Dağılma kuralı.....	19
2.3.3. Dağılma oranı	21
2.3.4. Yüzde ekstraksiyon	22
2.3.5. Ekstraksiyon prosesi.....	23
2.3.5.1. Yüksüz kompleksin oluşması	23
2.3.5.2. Ekstrakte edilebilir kompleksin dağılımı	24
2.3.5.3. Organik fazda kompleksin etkileşimleri	24
2.3.6. Metal komplekslerinin ekstraksiyonu	24
2.3.7. Ekstrakte edilebilir metal komplekslerinin sınıflandırılması	25
2.3.7.1. Diğer ekstrakte edilebilir kompleksler.....	26
2.3.8. Çözücü ekstraksiyonunun analitiksel ve diğer uygulamaları.....	27
2.3.8.1. Ayırma	27
2.3.8.2. Ön deriştirme	28
2.3.8.3. Farklı bir ortama transfer	31
2.3.8.4. Analitiksel tayin aracı olarak ekstraksiyon.....	32
2.3.8.5. İnorganik maddelerin ayrılması	32

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT.....	34
3.1. Kimyasal Maddeler	34
3.2. Solvent Ekstraksiyon Düzenegi.....	34
3.3. Kullanilacak Fazların Hazirlanmasi.....	36
3.3.1. Sulu fazların hazirlanmasi.....	36
3.3.1.1. Besleme çözeltisinin hazirlanmasi.....	36
3.3.1.2. Sıyırma çözeltisinin hazirlanmasi.....	36
3.3.2. Organik fazın hazirlanmasi	36
BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR.....	37
4.1. Giriş.....	37
4.2. Kobaltın Sinerjistik Ekstraksiyonu.....	38
4.2.1. Çözücü cinsinin etkisi	38
4.2.2. Kompleks yapıcı reaktif (NH ₄ SCN) konsantrasyonunun etkisi.....	40
4.2.3. Besleme çözeltisi pH'ının etkisi.....	42
4.2.4. Besleme çözeltisi karıştırma hızının etkisi.....	44
4.2.5. Faz oranının etkisi	46
4.2.6. Ekstraktant konsantrasyonunun etkisi.....	48
4.2.7. Sıcaklığın etkisi	51
4.2.8. Ekstraksiyon süresinin etkisi.....	53
4.2.9. Optimum şartlar.....	55
4.2.10. Co(II)/Ni(II) konsantrasyonunun optimum şartlardaki etkisi	55
4.2.11. Sıyırma çözeltisi (NH ₃) konsantrasyonunun etkisi	60
4.2.12. Sıyırmaya faz oranının etkisi.....	62
4.3. Kobaltın Ekstraksiyon Stokiyometrisi.....	64
4.4. Seçicilik.....	69

BÖLÜM 5. SONUÇLAR	70
BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	72
6.1. Tartışmalar.....	72
6.2. Öneriler.....	77
KAYNAKLAR.....	78
ÖZGEÇMİŞ.....	84

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

V_s	: Sıyırma fazı hacmi
%	: Yüzde
μm	: mikrometre, mikron, 10^{-6}m
A	: Membran kesit alanı
cm	: santimetre
cm^2	: santimetre kare
cm^3	: santimetre küp
dev/dak	: devir /dakika
Eks	: Ekstraksiyon
g	: gram
k	: kilo
kg	: kilogram
L	: litre
m	: metre
m^2	: metre kare
m^3	: metre küp
mg	: miligram
mL	: mililitre
mm	: milimetre
X_i	: Seçicilik
ϕ	: Gözeneklilik
τ	: Dolambaçlık faktörü
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
C	: Herhangi bir andaki konsantrasyon, mg/L
C_F	: Besleme fazı konsantrasyonu
TIOA	: Triizooktilamin

D2EHPA	: Di-(2-etil hegzil) fosforik asit
CMC	: Kiritik misel konsantrasyonu (critical micelle concentration)
k_m	: Ktle transfer katsayısı
C_s	: Sıyırma fazı konsantrasyonu
J_0	: Başlangıç ktle akısı ($\text{kg/m}^2\text{s}$)
Kerosen	: Petrol fraksiyonu
O/W	: Organik/Su (organik fazın sulu faz içerisinde dağılması)
O/W/O	: Organik/Su/Organik
org	: Organik
P	: Permeasyon katsayısı (m/s)
pH	: Çözeltideki hidronyum iyonu molar konsantrasyonunun eksi logaritması ($-\log [\text{H}^+]$)
ppm	: Parts per million, mg/L veya $\mu\text{g/mL}$

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Kobalt elementi ve eritrit minerali.....	4
Şekil 2.2. Kobalt kristalinin geometrik yapısı ve her enerji seviyesindeki elektronlar	6
Şekil 2.3. Nikel elementi.....	10
Şekil 3.1. Ekstraksiyon düzeneğinin temsili ve gerçek şekli	35
Şekil 3.2. Analizlerin yapıldığı atomik absorpsiyon spektrofotometresi.....	35
Şekil 4.1. Çözücü cinsinin Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	39
Şekil 4.2. NH ₄ SCN konsantrasyonunun Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi.....	41
Şekil 4.3. pH'nın Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	43
Şekil 4.4. Karıştırma hızının Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	45
Şekil 4.5. Faz oranının Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi.....	47
Şekil 4.6. Ekstraktant TIOA konsantrasyonunun Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	49
Şekil 4.7. Ekstraktant TOPO konsantrasyonunun Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	50
Şekil 4.8. Ekstraksiyon sıcaklığının Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	52
Şekil 4.9. Ekstraksiyon süresinin Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	54
Şekil 4.10. Co/Ni eşit konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi	57
Şekil 4.11. Co/Ni farklı konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi	58
Şekil 4.12. Co/Ni farklı konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi	59
Şekil 4.13. NH ₃ konsantrasyonunun sıyırmaya etkisi.....	61
Şekil 4.14. Faz oranının sıyırmaya etkisi.....	63
Şekil 4.15. logD-log[R ₃ N-TOPO] grafiği.....	66
Şekil 4.16. logD-log[H ⁺] grafiği	67

Şekil 4.17. $\log D$ - $\log[\text{SCN}^-]$ grafiği	68
Şekil 6.1. Solvent ekstraksiyonunun şematik gösterimi	72

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Kobalt elementinin temel özellikleri	4
Tablo 2.2. Kobalt elementinin fiziksel özellikleri	5
Tablo 2.3. Kobalt atomunun temel özellikleri	5
Tablo 2.7. Nikel elementinin temel özellikleri	10
Tablo 2.8. Nikel elementinin fiziksel özellikleri	11
Tablo 2.9. Nikel atomunun temel özellikleri	11
Tablo 2.10. Nikelin kullanım alanları	12
Tablo 2.11. Maden üretimi	13
Tablo 2.12. Türkiye nikel rezervleri	13
Tablo 2.13. Nikel ile oluşan alaşımlar	16
Tablo 4.1. Çözücü cinsinin Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi.....	38
Tablo 4.2. NH ₄ SCN konsantrasyonunun Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi.....	40
Tablo 4.3. pH'nın Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	42
Tablo 4.4. Karıştırma hızının Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	44
Tablo 4.5. Faz oranının Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi.....	46
Tablo 4.6. Ekstraktant TIOA konsantrasyonunun Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi.....	48
Tablo 4.7. Ekstraktant TOPO konsantrasyonunun Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi.....	48
Tablo 4.8. Ekstraksiyon sıcaklığının Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	51
Tablo 4.9. Ekstraksiyon süresinin Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi	53
Tablo 4.10. Co/Ni eşit konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi	56
Tablo 4.11. Co/Ni farklı konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi.....	56
Tablo 4.12. Co/Ni farklı konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi.....	56

Tablo 4.13. NH ₃ konsantrasyonunun sıyırmaya etkisi	60
Tablo 4.14. Faz oranının sıyırmaya etkisi.....	62
Tablo 4.15. logD-log[R ₃ N-TOPO] değerleri	65
Tablo 4.16. logD-log[H ⁺] değerleri.....	65
Tablo 4.17. logD-log[SCN ⁻] değerleri.....	65
Tablo 4.18. Optimum şartlarda kobalt ve nikelin dağılma faktörü ve seçiciliği	69
Tablo 6.1. Co(II) Ekstraksiyonu için sinerjizm faktörleri	69

ÖZET

Anahtar Kelimeler : Kobalt Nikel Ayrılması, Triizooktilamin, trioktil fosfin oksit, Solvent Ekstraksiyonu.

Kobalt, kobalt bileşikleri ve kobalt alaşımları endüstriyel ve teknolojik açıdan önemlidir. Aşırı korozyon şartlarında ve yüksek sıcaklıklarda aşınma, oksidasyon ve korozyona karşı mükemmel bir direnç ve magnetik özellikler gösterirler. Kobalt ve nikelin genellikle birlikte bulunması, bu metallerin benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması ve uygulamalarında yüksek saflık derecesi gerektirmeleri, kobalt ve nikelin ayrılmasıyla ilgili birçok araştırmacının yapılmasına yol açmıştır. Nikele ve değerli metallere duyulan ihtiyacın sürekli artmasından ve yüksek tenörlü cevherlerin gittikçe azalmasından dolayı çok düşük oranda değerli metal veya metaller içeren katı atıkların ve atık çözeltilerin değerlendirilmesi gerekmektedir. Bundan dolayı, problemin çözümüne katkıda bulunacak yeni proseslerin geliştirilmesi her geçen gün artan bir önem kazanmaktadır.

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

Bu çalışmada solvent ekstraksiyonu ile asidik çözeltilerden kobaltın seçici olarak ayrılması incelendi. Sinerjistik ekstraktant olarak triizooktilamin (TIOA) ve trioktil fosfin oksit (TOPO) kullanıldı. Ekstraksiyon için çeşitli parametreler (çözücü cinsi, besleme çözeltisi pH'ı, ekstraktant konsantrasyonu, karıştırma hızı, faz oranı (V_o/V_a), tiosiyanat konsantrasyonu, ekstraksiyon süresi) denenerek optimum şartlar belirlendi. Optimum şartlarda değişik Co/Ni konsantrasyonlarında kobaltın ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Ekstrakte edilen kobalt NH_3 çözeltisi ile sıyırılarak sulu faza geri kazanıldı.

SINEGISTIC EXTRACTION OF COBALT AND NICKEL BY SOLVENT EXTRACTION

SUMMARY

Keywords: Cobalt Nickel Separations, Tri-iso-octylamine, Tri-n-octyl phosphine oxide, Solvent Extraction

Cobalt and its compounds have found wide range of applications in a number of industrial and technological fields. In addition to their unique magnetic properties, these compounds show great resistance against oxidation and corrosion under extremely high temperatures. However, one of the main drawbacks that these compounds have is the separation of cobalt from nickel. These two elements are usually found together, and they have very similar physical and chemical properties, making them very hard to be purified. Moreover, The supply-demand gap for nickel and other valuable ores have been increasing with limited supply and increasing demand. With this in mind, one of the practical solutions to the problem would be recycling of solid and liquid waste containing trace amounts of precious metals, which lately has drawn very much attention. Furthermore, the separation of nickel and cobalt from aqueous solutions by solvent extraction, a method that depends on the selective dissolving of metal ions in aqueous solution, has been overstudied, and found many applications in various industries.

In this study, we investigated the selective cobalt extraction from aqueous acidic solutions by solvent extraction. Tri-iso-octylamine (TIOA) and tri-n-octyl phosphine oxide (TOPO) were used as synergistic extractants. After several trials, the optimum extraction conditions (the solvent type, the pH of the feedstock, the concentration of the extractant, the stirring speed, the rate of the reactants (V_0/V_a), the concentration of thiocyanate, and the extraction time) were found. Under the optimum conditions, the cobalt extraction from the Co/Ni solutions in various concentrations was performed. The extracted cobalt was transferred back to the aqueous phase by washing with ammonia solution.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

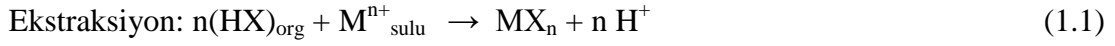
Dünyada zengin cevher rezervlerinin azalmasıyla fakir cevherlerin işlenmesinin doğması ve buna paralel olarak pirometalurjik işlem kademelerinde masrafların artması nedeniyle hidrometalurjik metotlar denenmekte ve uygulama alanı artmaktadır. Hidrometalurji alanında en başarılı atılım olan ve liç çözeltilerine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

Solvent ekstraksiyonu, bir kimyasal maddeyi yanındaki istenmeyen safsızlıklardan ayırarak saflaştırmak amacıyla yapılan temel bir işlemdir. Solvent ekstraksiyonunun sanayideki uygulamaları ilk defa Uranyum ile başlamış ve bugüne kadar önemli bir yere gelmiştir. Solvent ekstraksiyonu bir kısım çözünen maddeleri birbirinden ayırma işlemi olarak tanımlanır. Maddelerin denge halindeki sıvılardaki çözünürlükleri farklı olduğu yüz yıl önce Nernst tarafından ortaya konulmuştur. Solvent ekstraksiyonu kimya mühendisliği açısından kütle transfer olayıdır. Metalürjik açıdan ise düşük tenörlü cevherlerin kazanılması bakımından önemini korumaktadır [1].

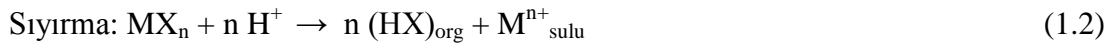
Genel olarak Solvent ekstraksiyonu sulu bir çözeltide bulunan farklı metal iyonlarından arzu edilen metali tercihli olarak ayırmaya yarayan metottur. Metalürjide düşük konsantrasyonlu bakır içeren çözeltilerden saf bakırın deriştirilerek eldesinde, ayrıca kobalt ve uranyum üretiminde de çok önemli yeri olan bir prosestir. Bu metodun esası, organik bir çözücü içerisinde çözünmüş, arıtımı veya geri kazanımı yapılacak kimyasal madde veya element ile kompleks yapacak bir maddenin (ekstraktant), sulu fazdaki element veya kimyasal madde ile reaksiyona girmesi ile sulu fazdan alınması temeline dayanır.

Metal iyonlarının solvent ekstraksiyonu ile ayrılmasında, sulu faz içinde çözünmeyen organik solventin sulu faz ile karıştırılarak söz konusu metal iyonunun organik faza

alınması (yükleme) ve faz ayrımının beklenilmesi ile gerçekleştirilir. Bekletme işlemi sırasında organik faz sulu fazdan ayrılacağından organik faza geçen metal iyonları da fazdan ayrılmış olur.



Metal iyonlarıyla yüklü organik fazın, çözelti şartlarını ayarlayarak ikinci sulu bir çözelti ile muamelesi sonucu organik fazdaki metal iyonunun tekrar sulu faza alınması mümkündür. Bu aşama karıştırma ve dinlendirme olmak üzere iki kademeli bir işlemdir. Sıyırma olarak adlandırılır [1].



Kobalt, kobalt bileşikleri ve kobalt alaşımları endüstriyel ve teknolojik açıdan önemlidir. Aşırı korozyon şartlarında ve yüksek sıcaklıklarda aşınma, oksidasyon ve korozyona karşı mükemmel bir direnç ve magnetik özellikler gösterirler. Bunlar hidrokarbon rafinasyonunda katalizör olarak, kesici aletler ve mıknatıs yapımında, jet motorlarında ve askeri ürünlerde yüksek hız ve yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı çeliklerin özel alaşımlarında kullanılır. Kobalt bileşikleri pigment, boya, kurutucu ve seramik filtrelerinde kullanılır. Co^{60} 'ın radyoloji, endüstri ve tıpta uygulamaları bulunmaktadır [2]. Kobalt esas itibariyle, nikel, bakır, çinko ve kurşunun cevherlerinden ekstraksiyonunda bir yan ürün olarak elde edilir. Kobalt ve nikelin genellikle birlikte bulunması, bu metallerin benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması ve uygulamalarında yüksek saflık derecesi gerektirmeleri, kobalt ve nikelin ayrılmasıyla ilgili birçok araştırmanın yapılmasına yol açmıştır. Kobalt ve nikelin sülfat ve klorürlü ortamlardan ayrılması özellikle araştırmacılar için ayrı bir ilgiye sahip olmuştur. Bu gibi çözeltileri elde etmenin ana kaynakları, oksitli ve sülfürlü cevherler, çamur, hurda ve atık katalizörler gibi bazı ham maddelerdir [3, 4]. Bu çalışmaların çoğu di-(2-etilhekzil) fosforik asit (D_2EHPA), 2-etilhekzilfosforik asit mono-2-etilhekzil ester (PC-88A) ve bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit (Cyanex 272). Genelde kobalt ve nikeli bilinen fizikokimyasal yollarla; çöktürme ve oksidasyon gibi metotlarla ayırmak hem ekonomik değil, hem de oldukça zordur [5]. Nikel iyonlarını kobalt iyonlarına karşı seçici olarak ekstrakte eden bazı reaktifler

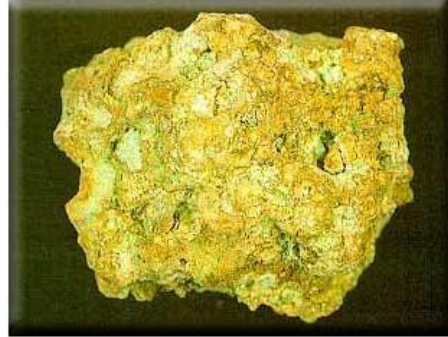
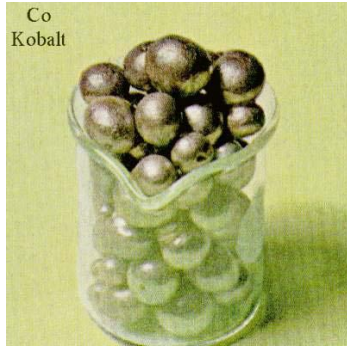
geliştirilmiş olmasına rağmen, nikel iyonlarını sulu fazda bırakarak kobaltı ekstrakte etmek daha genel bir yoldur. Sulu çözeltilerden kobalt ile nikelin ayrılması ve geriye kazanılması solvent ekstraksiyonla çok fazla incelenmiş olup, bunların bir kısmı ya endüstriyel olarak işletimde veya işletilmek üzeredir. Ritcey [6] D₂EHPA kullanarak 1971’lerde ilk endüstriyel Co ile Ni geriye kazanma ve ayırma prosesini açıklamıştır. Co(II)/Ni(II) ekstraksiyonunda, ekstraktant olarak primer ve sekonder aminlere göre tersiyer aminlerin daha etkili olduğu bilinmektedir [7]. Ekstraksiyon işleminde, ekstraktant olarak tersiyer amin türevi olan trioktil amin (TOA) kullanılabilir [8]. Saji, ekstraksiyon karışımı ve kararlı faz üzerindeki olumlu etkilerinden dolayı organik çözücü olarak ksilen ve türevlerini önermiştir. Alamin 336 da organik çözücü olarak ekonomik ve çok az zehirli olmasından m-ksileni seçmiştir [9].

Bu çalışmada farklı konsantrasyonlara sahip kobalt ve nikel besleme çözeltilerinden ekstraktant olarak triizooktilamin (TIOA) ve trioktil fosfin oksit (TOPO) kullanılarak çözücü ekstraksiyonu ile kobaltın ayrılması incelenmiştir. Proses üzerine etki eden; çözücü cinsi, besleme çözeltisi pH’ı, ekstraktant konsantrasyonu, karıştırma hızı, faz oranı (V_o/V_a), tiyosiyanat konsantrasyonu, ekstraksiyon süresi gibi bazı parametreler değiştirilerek optimum ekstraksiyon şartları belirlenmiştir. Optimum ekstraksiyon şartlarında ekstrakte edilen Co(II) iyonunun sıyırılması ve sıyırma prosesi için NH₃ konsantrasyonu ve faz oranı (V_o/V_a) değiştirilerek optimum sıyırma şartları belirlenmiştir. Sonuç olarak kobalt solvent ekstraksiyon prosesi ile organik faza ekstrakte edilerek nikelden ayrılmış ve ayrılan kobalt sulu çözeltilere deriştirilerek saf halde alınmıştır. Sonuçlar Bölüm 5’de verilmektedir.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kobalt Elementi

Kobalt sert ve gümüş renginde bir metaldir. 1694-1768 yılları arasında İsviçre'nin Stockholm bölgesinde yaşamış olan George Brandt tarafından 1737 yılında yeni bir metal olarak keşfedildi. 1780'de ise Torbern Bergman tarafından element olarak tanımlanmıştır. Daha önceleri, M.Ö. 2000'li yıllarda kobalt bileşikleri cam, çömlek, çini ve emayede mavi boya olarak kullanılmıştır [10, 11, 12]. Kobalt adını Almanca kötü ruh veya şeytan anlamına gelen "Kobold" kelimesinden alır. Kobaltın doğada bilinen mineralleri Smaltin (CoAs_2), kobaltin (CoAsS), linnatin (Co_3S_4) dir [13].



Şekil 2.1. Kobalt elementi ve eritrit minerali [14]

2.1.1. Kobalt elementinin özellikleri

Tablo 2.1. Kobalt elementinin temel özellikleri [14]

Atom numarası	27
Grup, periyot, blok	9, 4, d
Görünüş	Metalik gri-pembe rengi
Atom ağırlığı	58,933
Elektron dizilişi	[Ar] $4s^2 3d^7$

2.1.2. Kobalt elementinin fiziksel özellikleri

Tablo 2.2. Kobalt elementinin fiziksel özellikleri [14]

Maddenin hali	Katı	Buharlaştırma ısısı	377 kJ/mol
Yoğunluk	8,90 g/cm ³	Isı kapasitesi	24,81 J/mol·K
Sıvı haldeki yoğunluğu	8,01 g/cm ³	Molar hacmi	6,67 ml/mol
Ergime noktası	1768 K	Spesifik ısı	420 j/kg.K
Kaynama noktası	3200 K	Boyca Genleşme Katsayısı	0.0000138 cm/°C (0°C)
Ergime ısısı	16,06 kJ/mol		

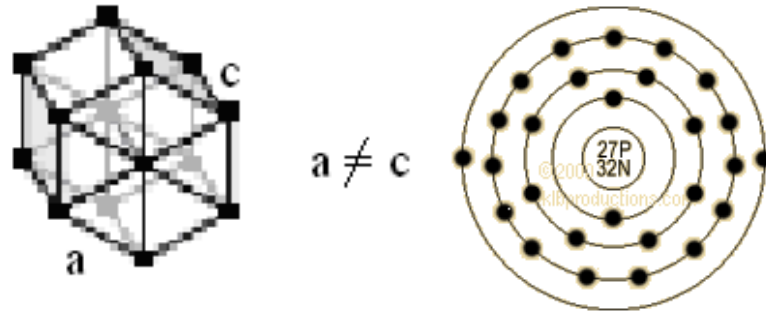
2.1.3. Kobalt atomunun temel özellikleri

Kobalt, Periyodik cetvelde 4. periyot, 8B geçiş elementlerinde olup; atomlarının kristal yapısı hegzagonal halindedir [15].

Tablo 2.3. Kobalt atomunun temel özellikleri

Kristal yapısı	Hegzagonal	
Yükseltgenme Basamakları	(2+), (3+)	
Elektronegatifliği	1,88 Pauling ölçeği	
İyonlaşma enerjisi	1.	760,4 kJ/mol
	2.	1648 kJ/mol
	3.	3232 kJ/mol
	4.	4950 kJ/mol
Atom yarıçapı	135 pm	
Atom yarıçapı (hes.)	152 pm	
Kovalent yarıçapı	126 pm	
Atomlaşma Entalpisi	426 kJ.mol ⁻¹	

Kobalt, çoğunlukla birleşiklerinde +2 ya da +3 değerlidir; ama +4, +1, 0 ve -1 değerlikli olduğu bileşikler de vardır [14]. Kobaltın kristal yapısı aşağıda sembolize edildiği gibi hegzagonal bir yapıya sahiptir [15].



Şekil 2.2. Kobalt kristalinin geometrik yapısı ve her enerji seviyesindeki elektronlar [14].

2.1.4. Kobaltın yeryüzündeki durumu

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

Kobalt Orta Asya ve eski Sovyetler Birliğindeki bakırlı kobalt cevherlerinde sülfürler (karolit, sijenit ve lineyit mineralleri) ve yükseltgenmiş heterojenit (hidratlı kobalt oksit), asbolit (manganez oksit ve kobalt oksit karışımı) ve karbonatlı sferokobaltit mineralleri halinde bulunur. Fas ve pek çok ülkelerde çıkarılan smaltit, saflorit ve skuterudit gibi kobalt arsenürlerde ve sülfarsenürlerde kobaltit ve arsenat eritrit gibi minerallerde eser halde yer alır. Çoğu demir, nikel, bakır, gümüş, mangan, çinko ve arsenik cevherlerinde eser miktarda bulunan kobalt bu cevherlerden bir yan ürün olarak elde edilir. Kobalt, sığır ve koyun gibi geniş getiren hayvanların beslenmesinde ve insandaki alyuvarların olgunlaşmasında gerekli olan B12 vitamininde yer alır [14].

2.1.5. Kullanım alanları

Kobalt özellikle elektrolizle diğer metallerin kaplamasında kullanılır. Kaplama sert ve parlak olduğu için nikelajdan iyidir fakat nikelajdan pahalı olduğu için tercih edilmemektedir. Hava çelikleri içinde %5 ile % 12 arasında kobalt bulunur. Kobalt çeliklere %40 kadar ilave edildiğinde mıknatıslanma özelliğini iyileştirir. Bu nedenle mıknatısların önemli bir alaşım elemanıdır.

Genel olarak kobalt, cam ve metal birleştirmelerinde yüksek sıcaklığa, oksitlenme ve korozyon dayanımı gereken yerlerde, gaz tribünleri motorlarında, türbin paletlerinde, vida, cıvata ve benzeri yerlerde kullanılır. İçerisinde %25-65 arasında kobalt bulunan alaşımlar korozif etkilere, aşınmaya oksitlenmeye karşı direnç gösterirler. Bu bakımdan dişçilik ve cerrahi takımları, bıçak, pens, neşterler ile aydınlatma reflektörlerinde kobaltlı çelikler kullanılır. Bu çelikler genelde kobalt yanında krom, volfram veya nikel, volfram ve molibden içerirler.

Tenard mavisi olarak da bilinen kobalt mavisi en önemli boyar maddelerdendir. Gerçekte Kobalt alüminat olup zehirsizdir. Asit ve alkalilere karşı da dayanıklıdır. Kobalt mavisi su veya yağa ilave edilerek kozmetikte kullanılır [16].

Kobaltın kullanılmış olduğu yerler;

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

2.1.6. Co metalinin bazı reaksiyonları

Kobalt, seyreltik hidroklorik asit ve sülfürik asitte yavaş, seyreltik nitrik asitte ise daha çabuk çözünür. Demir ve nikelde olduğu gibi derişik nitrik asitte tepkime vermez [17].

a. Hava ile reaksiyonu: Kobalt hava ile reaksiyona girecek reaktifliğe sahip değildir. Fakat ısıtıldığında oksidi Co_3O_4 oluşur. Eğer sıcaklık kırmızı sıcaklık denilen 900°C ' ye kadar ısıtılırsa reaksiyon gerçekleşir [18]. Kobalt (II) oksit (CoO) oluşur. Havadaki azot ile direk olarak reaksiyona girmez [19].



b. Su ile reaksiyonu: Kobalt metali suya karşı çok reaktif bir element değildir.

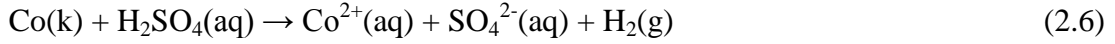
c. Halojen ile reaksiyonu: Kobaltın en önemli halojenür bileşiği kobalt (II) klorürdür. Susuz kobalt (II) klorür, kobalt metalinin klor gazı ile ısıtılmasıyla elde edilir. Sulu kobalt (II) klorür ise kobalt (II) oksit veya hidroksitin hidroklorik asitte çözülmesiyle çözeltinin suyunun buharlaştırılmasıyla $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ halinde ayrılır. Kobalt (II) klorür, içerdiği kristal suyunun sayısına göre değişik renklindedir. $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mavi, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mor, $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ açık pembe, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ise pembe renktedir. Bu özelliği nedeni ile kobalt (II) klorür görünmez mürekkep olarak kullanılır. Pembe renkte olan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ün seyreltik çözeltisi hazırlanıp bununla bir kağıda yazılırsa pembe renk hemen hemen hiç görünmez. Eğer bu kağıt bir alev üzerinde ısıtılırsa; mürekkep olarak kullanılan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun 5 mol kristal suyunu kaybetmesi sonucu kalan $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nun mavi renkli olur ve görülebilir bir renk alır [17, 19].

Bilinen kobaltın halojen bileşiklerinin renkleri [17, 18];



d. Asit ile reaksiyonu: Kobalt metali seyreltik sülfürik asit içerisinde yavaşça çözünerek Co(II) çözeltisini oluşturur. Aynı anda açığa hidrojen gazı çıkar. Co(II)

iyonu suda serbest olarak bulunmaz. Çözeltide pembe renkli $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kompleksi halinde bulunur [17, 19, 20].



2.1.7. Üretim teknolojisi

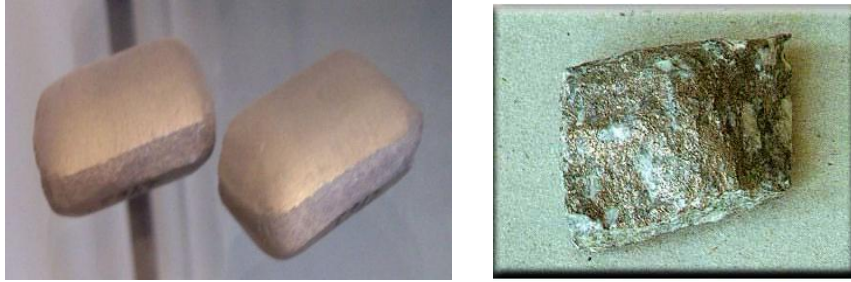
Sherrit Gordon Ltd. tarafından yaklaşık olarak % 13 Ni ve % 0,3 Co içeren ince öğütülmüş sülfürlü mineraller konsantresine uygulanan süreç özetle şöyledir:

Konsantre oksijen varlığında amonyak çözeltisine alınan nikel çözeltide nikel-amonyak karmaşık iyonları (bunlara aminler denmektedir) ile kükürt oksiasitleri oluşur. Amonyakın fazlasının damıtılmasından sonra gerçekleştirilen daha ileri oksitleme ve hidroliz, kükürt içeren türlerin tümünün sülfat anyonuna dönüşmesini sağlar ve katışık metaller bundan sonra giderilir. Serbest 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 kobaltın amonyak karmaşıkları oluşturması ile bu iki metal birbirinden ayrılır. Kobalt iki değerlikli duruma indirgenir ve hidrojen gazı ile metal halinde çöktürülür.

2.2. Nikel

Yer kabuğunun belli başlı elementlerinden olan nikel doğada çoğunlukla demirle birlikte olmak üzere sülfürler, arsenürler ve silikatlar şeklinde bulunur. Önemli nikel mineralleri arasında nikelin (NiAs), kloantit (NiAs₂), pendlandit (Fe, Ni)S, millerit (NiS), annabergit Ni₃ (AsO₄)₂ 8H₂O, garnierit (Ni, Mg)₃ Si₂O₅ (OH)₄ sayılabilir. İşletilebilir limit tenörler lateritik yataklar için %1 Ni, sülfid yataklar için %0,2-0,3 Ni dir. Co/Ni oranlarının 1/30 olması durumunda aynı yataktan kobalt üretimi de yapılabilmektedir. Nikel ilk olarak Axel Cronstedt (1751) adlı bir İsveçli minerolojist tarafından, gersdorfit (NiAsS) cevheri araştırılırken bulunmuştur. Nikelin başlı başına bir element olduğu 1775'de Torbern Bergman ve arkadaşları tarafından

kanıtlanmış ancak 1804'e kadar herhangi bir üretimi yapılmamıştır. İlk saf metal üretimi Jeremias Richter (1804) tarafından yapılmıştır [17, 21]. İlk bulunuşundan sonra uzun bir süre boyunca nikel içeren alaşımlar üretilmiştir. 1830'larda "Alman Gümüşü" olarak bilinen bakır-nikel-çinko alaşımları İngiltere ve Almanya'da büyük miktarlarda üretilmiştir. 1870'de çelik alaşımlandırma elementi olarak önem kazanan nikel daha sonra elektrolitik olarak kaplama teknolojisinin geliştirilmesiyle geniş bir kullanım alanı bulmuştur [21]. Toprakta eser element olarak bulunan nikel, demir ve alüminyum silikatların beraberinde yer almaktadır. Çoğunlukla sülfat ve oksitler halinde bulunan ve yeryüzünde bulunma sıklığı 24. sırada olan nikelin ortalama konsantrasyonu % 0.008'dir [15, 17]. Toplam rezerv 130×10^6 ton olarak tahmin edilmektedir [15].



Şekil 2.3. Nikel elementi

2.2.1. Nikel elementinin özellikleri

Tablo 2.7. Nikel elementinin temel özellikleri

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

2.2.2. Nikel elementinin fiziksel özellikleri

Demirin bazı niteliklerini taşıyan beyaz, parlak madendir. Nikel dövülebilen ve ısıtıldığı zaman kırılmadan uzayabilen bir maden olmakla birlikte kullanılan madenlerin de en sertidir [15].

Tablo 2.8. Nikel elementinin fiziksel özellikleri

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

2.2.3. Nikel atomunun temel özellikleri

Tablo 2.9. Nikel atomunun temel özellikleri

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

2.2.4. Kullanım Alanları

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

Tablo 2.10. Nikelin kullanım alanları

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

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

2.2.5. Dünya nikel rezervleri üretim ve tüketim miktarları

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

Dünya nikel rezervlerinin toplamı (metal İçeriği) 62 milyon ton, baz rezervleri toplamı 140 milyon tondur. Rusya, Avustralya, Kanada, Yeni Kaledonya, Endonezya Dünya nikel rezervlerinin %70’ine sahiptirler. Bu ülkeler, 2000-2003 yıllarında Dünya toplam nikel üretiminin %70’e yakınına karşılamışlardır [22].

Tablo 2.11. Maden üretimi

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

Batı Avustralya’da üç yeni laterit ocağının işletilmeye başlamasıyla üretim miktarları artmaya başlamıştır. Nikel, ileri bir teknoloji olan yerinde “basınçlı asit liçi” (BAL) ile elde edilmektedir. Bu üç şirketin yeni teknolojiye geçiş problemlerinin üstesinden gelmeleri gerekmiştir. Bu şirketlerin dışında, Avustralya’da dört şirket daha BAL projesini uygulamaya başlamışlardır. Ayrıca BAL teknolojisinin, Küba, Endonezya ve Filipinler’de de uygulanması yöntemleri üzerinde çalışmalar başlamıştır. Nisan 2001’de bir Kanada şirketi Yeni Kaledonya’da BAL projesini başlatmıştır. Eğer Yeni Kaledonya laterit projesi başarılı olursa şirket bu teknolojiyi New Founland’de sülfür konsantrelerinden nikel ve kobalt eldesinde kullanacaktır [22].

2.2.6. Türkiye nikel cevheri rezervi

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

Tablo 2.12. Türkiye nikel rezervleri

Yeri	Tipi	Tenör (%)	Rezerv (1000ton)
Manisa-Çaldağ	Laterit	0,93-1,95 Ni 0,042-0,060 Co	39,500
Bursa-Yapköy	Sülfür	1-4 Ni	163
Bitlis-Pancarlı	Sülfür	1,4 Ni	15,5

Bu yatakların dışında Eskişehir-Mihalıçcık-Yunusemre'de lateritik, Sivas-Divriği-Güneş'te sülfütlü, Bolu-Mudurnu-Akçaalan'da sülfid tip nikel cevherleşmeleri saptanmıştır.

2.2.7. Türkiye'de nikel üretim ve tüketimi

MTA'nın yaptığı arama çalışmalarıyla ortaya konan yataklardan sadece Manisa-Turgutlu-Çaldağ yatağında işletmek için yapılan görüşmeler sürmektedir. Türkiye'de nikelin tüketildiği en önemli alan kaplama sanayi ve az miktarda alaşımli çelik dökümüdür. Türkiye'deki şirketler, alaşımli çelik döküm, paslanmaz makine parçaları üretimi, yüke dayanıklı alaşımlar v.b. alanlarda faaliyet göstermektedirler. Bunların nikel hammadde ve mont-katot nikel ihtiyacı ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Türkiye'nin yıllık nikel ithalatı 1500-2000 ton olarak tahmin edilmiştir. Bunun karşılığında 15-20 milyon \$'lık bir gider söz konusudur. 2000 yılında 10.000 \$'dan 6.000 \$/ton'a düşen metal nikel fiyatı, 2001 yılı ikinci yarısından itibaren artarak 17.500-18.000 \$/ton ulaşmıştır. 2005 yılı fiyatı ise 16.000 \$/ton civarındadır [22].

2.2.8. Üretim teknolojisi

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



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

Nikel sülfür yatakları % 10-15 Ni tenörüne kolaylıkla konsantre edilebilirler. Fakat bu yataklar nikel yataklarının içinde sadece küçük bir oran teşkil etmektedirler. Geniş nikel yatakları lateritler olup yaklaşık % 1 Ni içeren düşük tenörlü okside yataklardır. Küba, Filipinler, Avustralya ve Yeni Kaledonya'da yoğun olarak bulunmaktadır. Böyle düşük tenörlü yataklardan nikel, yüksek enerji tüketen pirometalurjik yöntemlerle ekonomik olarak elde edilememektedir. Hidrometalurjik yöntemlerin birinde lateritler, 230 °C ve 3500 kPa basınç altında sülfürik asitle buhar karıştırmalı dikey otoklavlarda özütlenmektedir. Nikel özütleme çözeltilerinden ya 1000 kPa basınç altında ve 120°C 'de hidrojen sülfür ile çöktürerek ya da kerosen de bir oksim solventi ile çözülden özütleyerek ve sonra elektrolizle elde edilir. Lateritlerin kalsiyum ve magnezyum karbonatlar gibi asit tüketen değersiz mineralleri içermesi durumunda, önce indirgeyici bir atmosferde nikel oksiti metalik nikel ile indirgemek için kavurma yapılmaktadır. Bu kavurma ile elde edilen üründen nikel, demir oksit içinden, havanın bulunduğu bir ortamda amonyum hidroksit - amonyum karbonat çözeltisi ile özütlenmektedir. Süzme işleminden sonra nikelce zengin çözelti bazik nikel karbonatı çöktürmek ve amonyağı uçurmak için kaynatılır. Daha sonra bazik nikel karbonat, temiz nikel oksit üretmek için kalsine edilir. Bu iki yöntemle yaklaşık % 1 Ni içeren hammaddeden nikel, yine yaklaşık % 80 tenörüne zenginleştirilmektedir [23].

2.2.9. Kullanım alanları

Saf nikel özellikle sağlamlığı nedeniyle kullanılır. Kimyasal etkenlerden (pas) etkilenmez, hava değişimlerinden bozulmaz. Bu özelliği yüzünden nikel, birçok alaşım türünün yapımında aranan bir elemandır [17]. Bu alaşımlardan bazılarında yüksek oranda nikel bulunur (Ferronikel, Nikrom): bunlar az genleşir, yüksek ısılara dayanır ve deniz suyundan etkilenmez. Bazı alaşımlar da çelik esasına dayandırılır. Nikel-kromlu çelikler, hiç oksitlenmediklerinden, sanayide pek çok yerde kullanılır [19, 21].

Tablo 2.13. Nikel ile oluşan alaşımlar [24]

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

Nikel, maden cevherinin zenginleştirilip kavrulmasından sonra, elektrik fırınında ergitilmesiyle elde edilir: buna ham nikel denir. Son arıtma için genellikle elektroliz denilen kimyasal yöntemle başvurulur [22].

Birçok sanayi dalında bir nikel tuzunun elektrolitik ayrışmasıyla madenî parçalar nikel kaplanır. Nikel kaplama yöntemi 1841'de Ruolz tarafından icat edilmişti [14, 18]. Nikelaj özellikle otomobillerin çelik parçalarının süslenmesinde ve ev âletlerinin yapımında kullanılır. Aşındırıcı ortamlara girecek bütün eşya için, kromajdan önce de genellikle nikelaj işlemine başvurulur [22, 25].

Paramanyetik özelliğinden dolayı dış etkilere dayanıklıdır. Bu nedenle eşyaların üzerlerinin elektrolitik kaplanmasında nikel kullanılır [26]. Bazı kullanıldığı yerler:

- Paramanyetik özelliğinden dolayı dış etkilere dayanıklıdır. Bu nedenle eşyaların üzerlerinin elektrolitik kaplanmasında,
- Aşınmaya karşı dirençli alaşımların eldesinde,
- Pillerin ve akülerin yapımında,

- Cama yeşil renk vermek amacıyla,
- Özel çeliklerin yapımında,
- Hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak,
- Madeni paraların yapımında [27, 28]

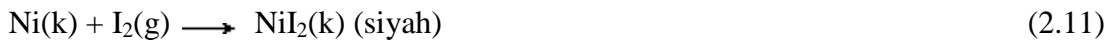
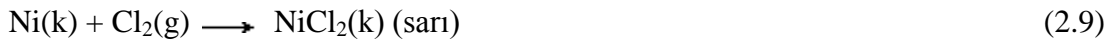
2.2.10. Kimyasal reaksiyonları

a. Hava ile reaksiyonu: Nikel metali normal şartlar altında hava ile reaksiyon vermez. Yüksek sıcaklıklarda nikel ile oksijen arasındaki reaksiyon sonucunda nikel(II) oksiti oluşturur [17, 19].

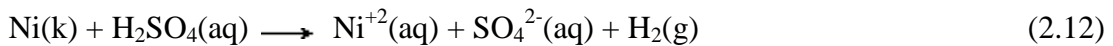


b. Su ile reaksiyonu: Nikel metali normal koşullar altında su ile reaksiyon vermez [17, 19].

c. Halojenler ile reaksiyonu: Nikel metali flor gazı ile çok yavaş reaksiyon verir. Bu nedenle de flor gazını korumak için hazırlanan kapların yapımında kullanılır [17, 19, 26].



d. Asit ile reaksiyonu: Seyreltik sülfürik asit ile yavaş bir şekilde reaksiyona girerek hidrojen gazı ve sulu Ni(II) çözeltisini oluşturur. Ni(II) iyonu aslında $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ kompleksi halindedir [17, 19].



e. Baz ile reaksiyonu: Nikel metali sulu sodyum hidroksit çözeltisi ile reaksiyon vermez [17, 19].

2.2.11. Bazı nikel alaşımları

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

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

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

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

Para alaşımları, genel olarak bakır ve nikel ihtiva ederler. Nikel gümüşleri, gümüş gibi beyaz olup bakır, nikel ve çinko ihtiva ederler. Gümüş yoktur. Alaşıma beyazlığı

nikel ve çinko verir. Bu alaşımın 200 çeşidi vardır. En çok kullanılanı, % 65 Cu, % 18 Ni ve % 17 Zn ihtiva eder.

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

2.3. Solvent Ekstraksiyon Teknikleri

Çözücü ekstraksiyonunda olduğu gibi kromatografi, iyon değişimi, homojen çöktürme yöntemlerinin hepsi faz sınırları boyunca maddenin hareketini bir ayırma prensibi olarak faz dağılımı kuralı ile açıklar [30].

2.3.1. Faz kuralı

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

$$V = C - P + 2 \quad (2.13)$$

Bu formülde P faz sayısı, V serbestlik derecesi, C bileşenlerin sayısı; 2 ise basınç ve sıcaklığın değişken olduğunu gösteren bir sayıdır. Birbiriyle karışmayan iki çözücü ile birlikte bir çözünen maddenin olduğu çözücü ekstraksiyonu sisteminde P=2 ve C=3 dür. Sabit sıcaklık ve basınçta serbestlik derecesi bir olur. Bu bir fazdaki çözünen derişimini belirlersek diğer fazdaki çözünen derişiminin de belirlenmiş olacağını söyler. Bundan başka her bir çözücü fazındaki çözünen derişimleri arasında bir ilişki olacağını görmekteyiz. Bu ilişki dağılma kuralında kantitatif olarak verilmektedir [30].

2.3.2. Dağılma kuralı

Birbiriyle karışmayan iki çözücü ve iki faz arasında dağılan çözünen maddeden oluşan bir sistemde faz kuralı serbestlik derecesini bir olarak tahmin etmesine rağmen dağılma kanunu daha büyük bir sınırı ortaya çıkarır. Bu kural iki fazda

çözünen maddenin derişimlerinin oranı toplam derişimden bağımsız olduğunu ve sabit olduğunu gösterir. İlk defa 1872 yılında Berthelot ve Jungfleish tarafından ifade edilen ve 1891 yılında Nerst tarafından ayrıntılı olarak ele alınan dağılma kanunu iki karışmayan çözücü arasında bir çözünen madde sabit sıcaklıkta dağıldığında dengede iki fazda aynı molekül ağırlıklı çözünen maddenin derişimlerinin oranının sabit olacağını gösterir. 1 ve 2 çözücüleri arasında dağılan A çözüneni için;

$$A_1 \leftrightarrow A_2 \quad (2.14)$$

$$K_{D,A} = \frac{[A]_2}{[A]_1} \quad (2.15)$$

yazılabilir. Burada K_D , dağılma sabitidir ve toplam derişimden bağımsızdır. Dağılma kanunu faydalı bir yaklaşım olmasına rağmen dikkatli deneysel testler iki tür ihmali ortaya çıkarır. Birincisi kuralın termodinamik olarak ters olmasından doğar. İkinci yanlış da her bir fazda dissosiasyon ve assosiasyon gibi reaksiyonlarla dağılan türler olduğu zaman ortaya çıkar. Bu kimyasal reaksiyonların olması dağılan türlerin faz derişimlerini etkiler [30].

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

$$\Phi_1 = \Phi_2 \quad (2.16)$$

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

$$\Phi_1^0 + RT \ln m_1 + RT \ln \gamma_1 = \Phi_2^0 + RT \ln m_2 + RT \ln \gamma_2 \quad (2.17)$$

Bu eşitlikte Φ^0 hipotetiksel olarak ideal 1 molal çözümlerde çözünen maddenin kimyasal potansiyelini, m , molalite olarak çözünen maddenin derişimini ve γ , molal

aktivite katsayısını gösterir. Bu eşitlikten molal dağılma katsayısı için şu eşitliği elde edebiliriz.

$$K_D = \frac{m_1}{m_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} e^{-(\Phi_2^0 - \Phi_1^0)/RT} \quad (2.18)$$

Dengede çözünen maddenin bulunması iki çözücünün birbiri içindeki çözünürlüklerini önemli derecede etkilemez ise Φ^0 değerleri sabit olarak verilir. Bu şartın inorganik ekstraksiyonlarda genel olarak doğru olduğu bilinmesine rağmen her zaman doğru değildir. Örneğin su ve kloroforma uygun miktarda asetik asit ilave edilmesi iki sıvı fazın birbiri içindeki çözünürlüğünü tam karışma noktasına kadar artırır. Başka bir örnek olarak yüksek derişimdeki hidroklorik asit önemli miktarda eter ve suyun birbiri içindeki çözünürlüklerini artırır. Dağılma Kuralı yalnızca saf çözücülerde geçerlidir. Pratikte çözücüler birbirleri içinde doymuş halde bulunurlar (organik faz içinde suyun bir miktar çözünmesi gibi). Bundan başka A maddesi iki çözücü içinde solvatize olur. Çözücülerin birbiri içindeki çözünürlükleri küçük ise, (<%1), ve sistemin aktiflik katsayıları sabit olduğunda (2.15) eşitliği geçerlidir. Eğer çözünen madde kuvvetli olarak solvatize oluyorsa ya da yüksek derişimde ise (mol oranı > 0,1), yada sulu fazın iyonik şiddeti büyük ise (>0,1M) ideallikten sapmalar düzeltilmelidir.

$$K_{D,A}^0 = \frac{\gamma_{A,org}[A]_{org}}{\gamma_{A,sulu}[A]_{sulu}} = \frac{\gamma_{A,org}}{\gamma_{A,sulu}} K_{D,A} \quad (2.19)$$

Sulu elektrolitler için aktiflik katsayıları çözeltinin iyonik şiddetiyle değişir. Deney ortamına iyonik şiddeti sabit tutmak için bir inert tuz koyarak sulu fazın iyonik şiddeti sabit tutulur. Bu gibi şartlar altında aktivite katsayısı oranının sabit olduğu varsayılır. Böylece dağılma sabiti K_D 'ye eşit olur [31].

2.3.3. Dağılma oranı

Fazlarda bulunan bileşenler ve fazlar arasında dağılan türler arasındaki kimyasal etkileşimler dağılmayı ve dağılan türlerin derişimini etkileyebileceğinden bu

kimyasal etkileşmeler önemlidir. Analizciler olarak fazlar arasında ilgili bileşenin bütün ya da stokiyometrik dağılımıyla ilgilendiğimizden ekstraksiyonu anlayabilmek için daha pratik bir nicelik olan dağılma oranını D , tarif etmek gereklidir. Bu her bir fazda aynı bileşenin bütün türlerini içeren stokiyometrik bir orandır [30].

$$D = \frac{\text{organik fazdaki toplam konsantrasyon}}{\text{sulu fazdaki toplam konsantrasyon}} \quad (2.10)$$

Sulu faz ve organik faz içinde aynı tür değişik formlarda bulunuyorsa, her bir fazda bu türü içeren türlerin derişimlerinin toplamalarının oranı olarak dağılma oranı verilir. Dağılma sabiti ve dağılma oranı arasındaki fark önemlidir. K_D tek bir türün dağılımıdır ve bir sabittir; oysa D her bir fazdaki türlerin toplamını içeren bir orandır ve sabit değildir [31]. Dağılan türlerin tüm önemli etkileşmeleri biliniyorsa deneysel parametrelerin fonksiyonu olarak D 'nin ifadesi elde edilebilir [30].

2.3.4. Yüzde ekstraksiyon

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

$$\%E = \frac{100D}{D + (V_s/V_0)} \quad (2.21)$$

V_0 ve V_s sırasıyla organik ve sulu fazların hacmini gösterir. Hacimler eşit olduğu zaman payda $D+1$ 'e sadeleştirilir. Analitiksel verileri veren yüzde ekstraksiyon teriminin ekstraksiyon için daha anlamlı olduğu görülebilir. Ekstraksiyon verimi %100'e yaklaştığı zaman dağılma oranı sonsuza yaklaşır. %99 ve % 100 aralığında değişen ekstraksiyon verimi dağılma oranının 99'dan sonsuza değişmesi anlamına gelir. Bu gibi geniş aralıkta değişen dağılma oranlarının gözlenmesi, yani ekstraksiyonun yaklaşık olarak tam olacağı ifadesi, yanlıştır [30].

2.3.5. Ekstraksiyon prosesi

Ekstraksiyon prosesinde meydana gelen olaylar üç bakış açısından incelenebilir.

- Yüksüz kompleksin oluşması
- Ekstrakte edilebilir kompleksin dağılımı
- Organik fazdaki etkileşmeler

2.3.5.1. Yüksüz kompleksin oluşması

Sulu fazdaki metalin ekstrakte edilebilir bir türün oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonlarını içerir. Kompleks oluşumu koordinasyon ya da iyon assosiasyonu şeklinde meydana gelebilir. Koordinasyon şöyle gösterilebilir;



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



Burada B nötral tek ya da çok dişli ligandır, X^- katyonla çiftleşen uygun bir anyondur [30].

2.3.5.2. Ekstrakte edilebilir kompleksin dağılımı

Bu matematiksel üç aşamanın en basitidir. İki sıvı faz arasında ekstrakte edilebilir türlerin dağılımı, dağılma kuralına uyar [30].

2.3.5.3. Organik fazda kompleksin etkileşimleri

Organik faz içinde kompleksin dissosiasyonu ya da polimerizasyonu ve diğer bileşenler ile etkileşimi gibi şekillerde ekstrakte edilebilir kompleksler oluşur [30].

2.3.6. Metal komplekslerinin ekstraksiyonu

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



$$K_1 = \frac{[MA^{z-1}]}{[M^{z+}] \cdot [A^-]} \quad (2.28)$$



$$K_2 = \frac{[MA_2^{z-2}]}{[MA^{z-1}] \cdot [A^-]} \quad (2.30)$$



$$K_z = \frac{[MA_z]}{[MA_{z-1}^+] \cdot [A^-]} \quad (2.32)$$



$$K_N = \frac{[MA_N^{z-N}]}{[MA_{N-1}^{z-N-1}].[A^-]} \quad (2.34)$$

K_N herhangi bir basamağa ait kompleks oluşum sabitidir. MA_Z nötral bir komplekstir, oysa MA_N^{z-N} negatif yüklü bir komplekstir. Burada N ligand atomuna bağlı merkez atomunun maksimum koordinasyon sayısıdır. Kompleks oluşumu koordinasyon sayısına kadar sürebilir. Çözücü ekstraksiyonunda basit kural, her zaman kompleksteki metal iyonu negatif yüklü ligandlarla, nötral elektron çifti veren moleküllerle (elektron verme özelliğine sahip organik çözücüler) ya da suyla koordine olarak doyurulur.

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



$$\beta_n = \frac{[MA_n]}{[M].[A^-]^n} \quad (2.36)$$

Üstteki eşitliklerle β_n arasında

$$\beta_n = nK_n \quad (2.37)$$

bağıntısı vardır [30].

2.3.7. Ekstrakte edilebilir metal komplekslerinin sınıflandırılması

Organik çözücüler içine ekstrakte edilebilen metal kompleksleri şu şekilde sınıflandırılabilir [31];

- MX_n Tipi Kompleksler: Solvatize olmayan organik çözücüler içine ekstrakte edilebilen hemen hemen tamamen inorganik bileşiklerin küçük bir grubunu içerir.

- MA_z Tipi Kompleksler: Metal iyonu ve lipofilik organik asit arasında oluşan nötral komplekslerdir. Bu sınıf metal organik şelat bileşiklerinin büyük bir kısmını içerir.
- ML_zB_b Tipi Kompleksler: Metal iyonu ve ligandlar arasında oluşan koordinasyon olarak doymamış kompleksler lipofilik donör gruplar içeren yüksüz organik bileşiklerle bu tip kompleksler oluşturur.
- İyon Çifti Kompleksleri: Bir anyonik komplekse bağlı metal iyonu (ML^{z-n}) ve daha büyük organik katyondan (genellikle tek yüklü, RNH⁺) oluşan iyon çiftleri (RNH)_n-_zML_n olarak ekstrakte edilir.

2.3.7.1. Diğer ekstrakte edilebilir kompleksler

Tek değerlikli metaller büyük organik tek değerlikli anyonlarla ve tek değerlikli inorganik anyonlarda büyük organik katyonlarla ekstrakte edilebilir kompleksler oluşturur. Alkali metal iyonlarının tetrafenilborat ya da krown eterlerle kompleksleri bu tip komplekslere örnek verilebilir. Bu grupların hacimsel olarak büyük kısmını organik gruplar aldığı için kompleksler oldukça lipofildir [31].

Organofilik katyon değiştiriciler ile birlikte krown eterler sulu çözeltilerden metal iyonlarının ekstraksiyonunu artırır. Krown eterin seçiciliği yarıçapına önemlice bağlıdır. Tert-butylbenzo-15-crown-5(tBB15C5), tert-butylsikloheksan-15-crown-5(tBC15C5) kullanarak Mn²⁺'nin ekstraksiyonunda organofilik katyon değiştirici olarak didodesilnaftalen sülfonik asit (HDDNS) kullanılmıştır [32]. Didosil naftalen sülfonik asit ve tert-butylbenzo-15-crown-5(tBB15C5) 'ten oluşan sistemle yapılan diğer bir çalışmada nitrik asitli ortamdan Mn(II)'nin ekstraksiyonunun denge analizlerini yapabilmek için SXLSQA programı kullanılmıştır [33]. Sudaki kadmiyum ve çinkonun eser miktarlarının ayrılması ve tayini için bu metaller tityonitri-floroaseton ve dibenzo-18-krown-6 ile organik faz içine ekstrakte edilmiş ve organik faz HCl ile geri ekstrakte edildikten sonra AAS ile tayin edilmiştir. Tek

başına tiyoniltrifloroaseton ile Cd-Zn ayrılması yapılmazken krown eter varlığında kantitatif bir ayırma sağlanmıştır [34].

2.3.8. Çözücü ekstraksiyonunun analitiksel ve diğer uygulamaları

2.3.8.1. Ayırma

Bir fazdan diğerine kütle transferi için birçok ayırma yöntemleri kullanılabilir. Bu yöntemler içinde tek bir adımda kantitatif bir ayırma yapan yöntemler çöktürme, buharlaştırma yada termal bozundurma ve çözücü ekstraksiyonu yöntemleridir [32]. Tayin edilmek istenen madde, analitiksel yonteme girişim yapan örnekteki bileşenlerden çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile ayrılabilir. Bu gibi girişim analit ve örnek bileşenleri arasındaki etkileşmelerden analitiksel sinyalin azalmasına neden olabilir. Diğer bir tip girişimde benzer doğaya sahip olan bir bileşen analitiksel sinyalin artmasına neden olabilir. Bu gibi durumlarda girişim yapan makro bileşenler içeren ortamdan küçük derişimlerde olan madde uygun yöntemle ekstrakte edilir (örneğin, spektrofotometrik tayin için). Çözücü ekstraksiyonu kimyasal ayırma yöntemleri arasında en seçimli yöntemlerden birisidir. Kimyasal analizlere bir ön adım olarak ayırma sağlar [31]. Eğer çözücü ekstraksiyonu kullanarak bir adımda seçici ve kantitatif bir ayırma yapmak mümkün değilse, ilk faz ikinci fazla tekrar tekrar muamele edilebilir. x_0 g çözünen madde içeren V hacmindeki bir sulu çözelti v mi lik ikinci bir çözücü ile n kere ekstrakte edilirse, sulu fazda kalan çözünenin miktarı x_n şöyle hesaplanır [36],

$$X_n = X_0 \left(\frac{DV}{DV+v} \right)^n \quad (2.38)$$

Burada D, sulu ve organik faz arasında x çözüneninin dağılma oranıdır. Ticari bir ayıraç olan Cyanex 272 (bis(2,4,4-trimetil pentil) fosforik asit) ile kloroform içine Co (II) 'nin kantitatif ekstraksiyonu yapılmıştır. Ekstrakte edilen Co (II) nitrik asit ile sıyrılıp nitroso R-tuzu ile spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Bu önerilen yöntem ile demir, kobalt, ve nikel içeren farklı oranlardaki karışımlar ayrılabilir [34]. Cyanex 302 ile Mn (II) nin toluen içine çözücü ekstraksiyonu için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Organik faza geçen mangan HC1 içine sıyrıldıktan

sonra, formaldoksim ile spektrofotometrik olarak, ilaç ve alaşım örneklerinde ve ikili karışımlarda tayin edilmiştir [38].

2.3.8.2. Ön deriştirme

Analizi yapılacak örneklerde analitiksel yöntemle tayin edilemeyecek kadar küçük derişimlerde bulunan elementleri analitiksel yöntemle ölçülebilecek seviyeye getirmek için birçok ön deriştirme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemlere çözücü ekstraksiyonu, çöktürme, katı yüzey üzerinde adsorpsiyon, iyon değişimi, flotasyon gibi yöntemler örnek olarak verilebilir.

Çözücü ekstraksiyonunda büyük dağılma oranları, tayin edilemeyecek kadar küçük derişimlerdeki maddelerin analitiksel tayinine izin verir. Çok sık olarak kimyasal analizlerde ayırma ve ön deriştirme gereklidir ve çözücü ekstraksiyonunun avantajı aynı adımda ikisini de sağlamasıdır [28]. Uygun bir ekstraktant seçimi derişimin birkaç kat artmasını sağlar. Diğer yandan orijinal örnekteki analiz, analitiksel yöntemle tayin edilebildiği zaman bile hassasiyette büyük bir artış elde edilebilir, çözücü ekstraksiyonu vasıtasıyla ön deriştirme daha küçük miktarlarda örneklerin kullanımını, yöntemin basitleşmesini ve analizlerin doğruluğunu artırır. Çoğu çevresel ortamda ve doğal su örneklerinde var olan ağır metallerin derişimi spektrofotometrik tekniklerin tayin sınırlarının altında kaldığından, bunların girişim yapan diğer elementlerden ayrılması ve derişiklendirilmesi gereklidir [39]. Bu amaçla çözücü ekstraksiyonu en çok kullanılan tekniklerden birisidir.

Su içindeki Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn metallerinin 2-(2-benzoksiazolil)malonaldehit ve 2-(2-benzoksiazolil)siyanoasetaldehit ekstraktantı ile MIBK içine dağılımı incelenmiş ve çalışılan ligandın dissosiasyon ve dağılma sabitleri ve ayrıca ekstrakte edilen türlerin bileşimi değerlendirilmiştir. Sodyum ve amonyum molibdatlar içindeki Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn iyonlarının önderiştirilmesine ve tayinine bu ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır [37]. MEBK içine 5-(2-karbometoksi fenil)azo-8-qinolinol kullanarak ağır metallerin aynı anda ekstraksiyonu için basit ve hızlı yöntem geliştirilmiştir. Cu, Pb, Ni, Fe, Cr, Co ve Mo iyonlarının tayinine uygulanan bu yöntemle metaller 30 kat önderiştirilmiştir [41].

Deniz suyu örneklerindeki mg/L derişimlerindeki bakır, kadmiyum, nikel ve çinkonun ditizon ile klororoform içine ekstrakte edilmesi ve daha sonra nitrik asit ile ön deriştirilmesi incelenmiş; Cu pH 2 de, Cd ve Zn pH 7,7 de ekstrakte edilmiş ve Ni'i ekstrakte etmek için ise dimetilglioksim ekstraktant olarak kullanılmıştır [42].

İyon değişimi ve mikro ekstraksiyon işlemlerinin kombinasyonu ile göl sularından gümüş ve kadmiyumun önderiştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Metaller anyon değiştirici reçine ile yüklenmiş bir mini kolondan geçirilmiş ve kolonda halojen kompleks anyonları olarak tutulan metaller 2 M HNO₃ ile sıyrılmış ve son olarak nitrik asit fazı 0,2 ml butil asetat ile ekstrakte edilip alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir [43]. 4-(4-klorofenol)-2-fenil-5-tiyazolasetik asit kullanarak kurşun ve kadmiyum için hızlı bir ekstraksiyon yöntemi geliştirilerek kurşun ve kadmiyumun ardı ardına ayrılması ve deniz sularında ve toprakta bu metallerin tayinine uygulanmıştır [44]. Flotasyonla yapılan ön deriştirmelere örnek olarak poliüretan köpükleri üzerine katı ekstraksiyonla yapılan çalışmalar verilebilir. Triton X-100 yüzey aktif maddesinin varlığında poliüretan köpükleri üzerinde katı ekstraksiyonla tutulan Co(II) 'nin spektrofotometrik ayıraç olan 2-(2-benzotiyazolylazo)-p-crezol (BTAC) kullanarak spektrofotometrik tayin yöntemi anlatılmıştır. Co(II) ile BTAC yeşil renkte bir kompleks oluşturur. Poliüretan köpüğü tiyosiyanat ortamından Co(II) 'yi ayırmak ve önderiştirmek için kullanılmıştır [45]. Diğer bir çalışmada da poliüretan köpüğü üzerine tutturulan 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) sulardan eser miktarlardaki kobaltı önderiştirmek için kullanılmıştır. Kolona yerleştirilen köpük üzerinde tiyosiyanat çözeltisinden kobalt kantitatif olarak tutturulmuş ve elusyon ile köpükten tamamıyla geri kazanılmıştır. Daha sonra Dowex 1-X8 kolonu ile girişim yapıcı iyonlar uzaklaştırıldıktan sonra, 4-(2-piridilazo)resorsinol ile 510 nm de spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir [46].

Metal iyonlarının ayrılması kromatografik olarak şelatlaştırıcı reçineler kullanılarak da yapılmıştır, o-vanilin kullanarak modifiye edilen silikagel, bakır, kobalt, demir ve çinkonun batch ve kolon teknikleriyle adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Metal iyonları modifiye edilmiş silika jel ile paketlenmiş kolonda tutturulmuştur [47]. Silikajel üzerine desteklenmiş yeni bir hidrazon çeşme suyu, göl ve deniz sularından Cu, Zn, Pb, Ni, Co ve Cd'un eser miktarlarını ön deriştirmek için kullanılmıştır.

Kantitatif geri kazanım için şartlar belirlenmiştir Cu, Zn, Pb, Cd ve Ni 0,1 M EDTA, Co ise 2 M perklorik asit ile kantitatif olarak geri sıyrıldıktan sonra, metal iyonları AAS ile tayin edilmiştir [48]. Silikajel üzerine yüklenmiş 3-metil-1-fenil-4-steoril-5-pirazolon, AAS ile tayinden önce Cu, Co ve Ni için önderiştirme ayırıcı olarak kullanılmıştır. Yöntem sodyum klorür çözeltileri ve su örneklerinde uygulanmıştır [49]. Değişik tahıl örneklerindeki eser miktarlardaki kobalt, RPC-18 şelatlaştırıcı kolonunda ön deriştirme işleminden sonra etanol ile muamele edilerek elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayin edilmiştir [50]. Aktiflenmiş aluminadan oluşan bir mikrokolona Fi (flow injeksiyon) sistemini bağlayarak su ve vitamin B12 örneklerinde kobalt zenginleştirilmesi ve tayini için yöntem geliştirilmiştir. Kobalt NH_3 çözeltisi ile kolondan elue edildikten sonra atomik absorpsiyon ile tayin edilmiştir [51]. 3-(1-imidazolil)propil grupları ile modifiye edilmiş silikajel etanol çözeltisinden metal iyonlarını adsorplamak ve ön deriştirmek için kullanılmış, eluent olarak etanol su karışımı içindeki 0,1 M HCl kullanılmıştır [52].

Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) gibi ağır metaller atık katılardan sorbent olarak kırmızı çamur ve kömür külleri kullanarak uzaklaştırılabilir. Katı sorbent ve sulu çözelti arasındaki metal iyonlarının dağılım oranlarının sorbent tipi, metal iyonlarının denge derişimleri ve sıcaklığa bağlı oldukları bulunmuştur, Cr(III) 'ü önderiştirmek için aktiflenmiş alumina kullanılmış ve sonra 2 M HNO_3 ile elue edilmek suretiyle insan idrarındaki Cr(III) 'ün tayini tartışılmıştır [53].

Zayıf yükseltgeyici ayıraç varlığında sodyum dietilditiyokarbamat, Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr ve Cd 'un önderiştirilmesi için kullanılmıştır. Sudaki bu elementler Na-DTC ile kompleksleştirilmiş; sonra H_2O_2 ilavesi ile çöktürülmüş ve 5-6 saat beklemeden sonra süzölmüştür. Nehir ve içme sularında ön deriştirmeden sonra bu elementler ICP-AES ile tayin edilmişlerdir. Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, B,i, Sb, Mo, W, V, Cr, Ga, in, Sn, Ag, Au, Pd, Pt gibi metaller 8-merkaptokinolat kompleksleri olarak birlikte çöktürölüp mikro miktarlarının önderiştirilmesi için yöntem geliştirilmiştir. Oluşan çökelek nitrik asitte çözüldükten sonra atomik absorpsiyon spektrometresiyle analiz edilmiştir [54]. Su ve deniz suyu örneklerindeki Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Mn(II), U(IV) ve Zn(II) metalleri 1-(2-piridilazo)-2-naftol ile birlikte çöktürölüp önderiştirildikten sonra nötron aktivasyon yöntemi ile

tayini yapılmıştır. Ön deriştirme adımından önce krom, pH 4 de hidroksil amin hidroklorür ile Cr(III) 'e indirgenmiştir [55]. Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sn, V, W ve Zr içeren bir çözeltide bu katyonlar sodyumdibenzalditiyokarbamat ile çöktürüldükten sonra çöken madde membran filtresinde süzölmüş, nitrik asit ile çözülmüş ve ICP ile tayini yapılmıştır [56]. Diğer bir çalışmada sulardaki Cu, Ni ve Co, hidrate olmuş zirkonyum oksit ile çöktürölmüş çökelek yüzey aktif bir çözelti yardımıyla toplandıktan sonra seyreltik HCl de çözünmüş ve elektrotermal AAS ile tayin edilmiştir [57].

2.3.8.3. Farklı bir ortama transfer

Bir çözünen maddenin analitik tayinine sulu ortamda çözünen bazı maddeler girişim yapabilir. Çözelti ortamı istenilen analiz yönteminin uygulanmasını engelleyebilir. Çözücü analit gibi aynı dalga boyunda absorpsiyon yapıyorsa yada alev spektroskopisinde (atomik absorpsiyon yada emisyon) yüksek tuz içeriği olan derişik elektrolit çözeltileri viskozite oluşturuyorsa ve alev çözeltilinin düzenli injeksiyonunu engelliyorsa analiz edilecek bileşenin farklı bir ortama alınması gereklidir. Bu gibi durumlarda çözücü ekstraksiyonu girişim yapmayan bir ortama analitin transferini sağlar [32].

Vitamin hapında kobalt tayini için FI atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemi önerilmiştir. Yöntem pH 3 de dietil ditiyokarbamat kobalt kompleksinin MTBK içine ekstraksiyonuna dayanır [58]. 2-etilhegzil fosforik asit mono 2-etil hegzil ester ile Fe(III) 'ün kantitatif ekstraksiyonu 0,75-2,5 pH aralığında çalışılmıştır. Organik faza ekstrakte edilen Fe(III), HNO₃ ve HCl ile sıyrılıp tiyosiyanat yöntemi ile spektrofotometrik olarak analiz edilmiştir. Fe(III) 'ün titanyum(IV), kobalt(II), krom(VI), Cu(II) ve çinko(II) den ayrılması çalışılmıştır, Hegzaasetokalix(6)aren ile Fe(III) pH 7 de kantitatif olarak ekstrakte edilmiş ve organik fazdan Fe(III), HCl ile sıyrılmış ve tiyosiyanat ile kompleksleştirilerek spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. A grubu ve geçiş metallerinin girişimi 1:10 oranında ortaya çıkmadığı görölmüştür. Yöntem minerallerden, alaşımlardan ve ilaçlardan demir analizine genişletilmiştir [59].

2.3.8.4. Analitiksel tayin aracı olarak ekstraksiyon

Daha önceki paragraflarda çözücü ekstraksiyonu analizler için analitin hazırlanması ile ilgilidir. Ekstraksiyon analitiksel tayin için ölçülen bir sinyal sağlayabilir. Örneğin izotop seyreltme radyometresinde ve sıvı membranlar kullanılan iyon seçici elektrotlarda ekstraksiyon yöntemi kullanılır [32].

2.3.8.5. İnorganik maddelerin ayrılması

Ayrırma adımları periyodik sistemdeki iyonik ve moleküler bütün elementler için geliştirilmiştir. Bu maddelerin bazıları zehirlidir ve çevre için zararlıdır [32]. Kobalt ve nikelin ayrılması, 2-etilhegzilfosfinik asit mono 2-etilhegzil ester ekstraktantı ile çalışılmış ve kobalt / nikel ayırma faktörü üzerine pH, kobaltın organik faza yüklenme sıcaklığı, ekstraktant derişiminin etkisi belirlenmiştir. Metal ekstraktant türlerinin yapısı Co ve Ni için sıcaklıkla etkilenmediği ancak pH ve ekstraktant derişiminin ayırma faktörünü etkilediği görülmüştür [57]. Di-(2-etilhegzil)fosforik asit ve 2-etilhegzilfosforikasit mono -2-etilhegzilester kullanarak sulu çözeltilerden nikel ve kobaltın ekstraksiyonunda yalnızca tek çekirdekli metal komplekslerinin ekstrakte edildiği ideal şartlar için denge açıklamaları yapılmış ve ayırma faktörleri belirlenmiştir. 8-quinolinol ile Fe(III) ün ekstraksiyonu üzerine halofenollerin etkisi incelenmiş ve fenollerin Fe(III) ekstraksiyonunu önemlice artırdığı bulunmuştur. Fenollerin bu etkisi Cu(II) den Fe(III) ün ekstraksiyonla ayrılmasını sağlar ve ekstraksiyonun seçimliliğini artırır, Cu(II) den Fe(III)'ün ekstraksiyonla ayrılması tek başına 8-quinolinol ile mümkün değilken, fenollerin varlığında gerçekleşmekte ve pH 1,28 de Fe(III) %91,5 ekstrakte edilirken, Cu %4,3 ekstrakte edilmektedir [61].

Tiyofen ya da fenol grupları içeren iki yeni makrosiklik schiff bazı kullanarak bi valent geçiş metallere çözücü ekstraksiyonu üzerine ligand atomlarının etkisi çalışılmış, makrosiklik yapıdaki fenol grupları geçiş metal iyonlarının ekstraksiyonunda büyük bir artışa yol açmıştır. Tetra fenil borat anyonu ile Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri iyon çifti olarak çözücü içine ekstrakte edilmiştir. Önerilen yöntem, pH 5'te bakır metalinin ekstraksiyonla diğer metallere ayrılmasına izin vermektedir [62]. Trifenilfosfm sülfid ile bromlu ortamdan altının

çözücü ekstraksiyonu ile bakır(II), kurşun(II), Pt(II) ve Pt(IV) den ayrılması için bir yöntem anlatılmıştır [63]. Kerosen ile seyreltilmiş LIX 87 QN, amonyum karbonat çözeltilerinden bakır ve nikeli birlikte ekstrakte etmek için kullanılmış ve ekstraksiyon üzerine pH ve derişim etkisi incelenmiştir. Dioktil amin ve tribenzil amin ekstraktantı kullanarak kobalt ve çinkonun çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile diğer metallere kantitatif olarak ayrılması için hızlı, basit bir yöntem geliştirilmiştir [64]. Klor içeren sulu çözeltilerde triizooktilamin kullanarak kobalttan bakırın ekstraksiyonla ayrılması araştırılmıştır [65]. Kobalt ve Ni çözeltilerinden çinko ve kadmiyumu çözücü ekstraksiyonu ile ayırabilmek için Aliquat 336 tun klorür (R_4NCl) ya da tiyasiyanat (R_4NSCN) formları ile çalışmalar yapılmıştır [66]. Di-2-etilhegzil fosforik asit (DEHPA) ve tri-n-butil fosfat (TBP) ekstraktantları ile çinko, kadmiyum ve kobalt sülfatları içeren karışık elektrolit çözeltilerinden çözücü ekstraksiyonu yapılmış ve yüksek ayırma faktörleri elde edilmiştir. Bu değerler uygun şartlar altında bu metallere bu yöntemle ayrılabilceğini göstermektedir [67]. Sülfat çözeltilerinden Cyanex 272 nin sodyum tuzu kullanarak çinko ve manganın ekstraksiyonunda denge analizleri incelenerek komplekslerin yapısı belirlenmiş ve değişik tuzların etkisi ($NaCl$, $NaSCN$) incelenmiştir. Bu yöntemle Zn ve Mn 'nin ayrılması incelenmiş ve ayırma faktörleri hesaplanmıştır [68]. 1-fenil-3-metil-4-(p-nitrobenzoil)-5-pirazolon kullanarak değişik pH 'larda sulu çözeltilerden Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) 'nin ekstraksiyonla ayrılması çalışılmış ve ekstraksiyon mekanizması ve ekstrakte edilmiş türlerin kompozisyonu belirlenmiştir. Fe(III) den Cu(II) 'nin ayrılması 10^{-2} M okzalat iyonunun varlığında yapılmış ve ayırma faktörleri belirlenmiştir [69]. Demir, kobalt, mangan, çinko ve bakır içeren asidik nikel çözeltilerinden saf nikel çözeltisi elde etmek için çözücü ekstraksiyonu ve çöktürme tekniği kullanılmıştır. Demir kısmen nötral çözeltiden Cyanex 272 ile ekstrakte edilmiş, daha sonra diğer metal iyonları da aynı ligandla ekstrakte edildikten sonra asit çözeltisi ile sıyrılmıştır [70].

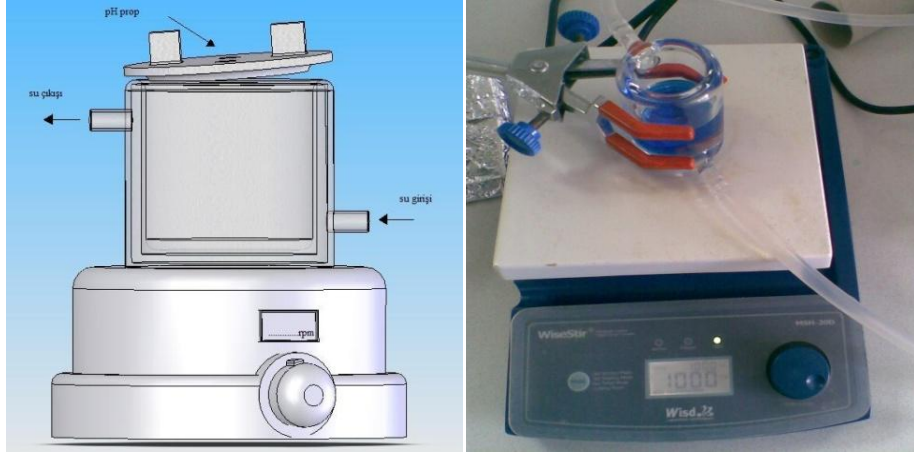
BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kimyasal Maddeler

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

3.2. Solvent Ekstraksiyon Düzenegi

Solvent ekstraksiyonu ile yapılan deneysel ölçümler Şekil 3.1 deki su ceketli test hücresinde gerçekleştirilmiştir. Deney hücresi çalışma sıcaklığını sabit tutmak için devirdaimli su banyosuna bağlanmıştır. Sistem üzerine pH metre probu takılarak deney süresince besleme çözeltisi (sulu faz) pH'ı kontrol edilmiştir. Hazırlanan besleme ve sıyırma çözeltileri hücre içerisine doldurulmuş ve manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır.



Şekil 3.1. Ekstraksiyon düzeneğinin temsili ve gerçek şekli

Belirlenen süre sonunda karıştırma durdurulmuş ve faz ayrımı gerçekleştikten sonra 1–2 mL örnek alınarak, kalibrasyon grafiği aralığına denk gelecek düzeyde seyreltilmiştir. Gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra kobalt ve nikel elementlerinin miktar analizleri Şekil 3.2’de görülen Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresiyle (Shimadzu AA-6701GF model) ölçülmüştür.



Şekil 3.2. Analizlerin yapıldığı atomik absorpsiyon spektrofotometresi

3.3. Kullanılacak Fazların Hazırlanması

3.3.1. Sulu fazların hazırlanması

3.3.1.1. Besleme çözeltisinin hazırlanması

Kullanılan besleme çözeltisi için; 1000 ppm kobalt ve nikel konsantrasyonu olacak şekilde kimyasallardan tartım alınarak bir balon joje'ye konulmuştur. İçerisine kompleks yapıcı amonyumtiyosiyanat (NH_4SCN) ve pH değerini sabit tutmak için tampon oluşturuca asetik asit (CH_3COOH), sodyumhidroksit (NaOH) çözeltilerinden gereken miktar hesaplanarak eklenmiştir. Saf su ile istenen hacme tamamlanmıştır.

3.3.1.2. Sıyırma çözeltisinin hazırlanması

Derişik amonyak çözeltilerinden incelenecek parametre değişkenlerine ait konsantrasyonlarındaki (6, 5, 4, 3, 2, 1 ve 0.5 M'lık) hacimler balon jojeye eklenmiş ve üzeri saf su ile belirlenen hacme tamamlanmıştır.

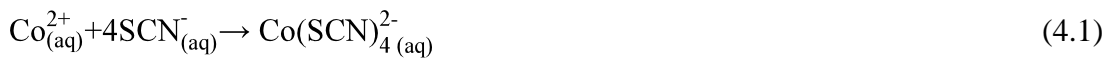
3.3.2. Organik fazın hazırlanması

Organik ekstraktant olarak Triizooktilamin (TIOA) ve trioktil fosfin oksit (TOPO) kullanılmıştır. Bu kimyasallardan kütle oranı olarak kullanılacak miktarlar alınmış ve bir balon joje'ye konularak üzeri organik çözücü ile belirlenen hacme tamamlanmıştır.

BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. Giriş

Periyodik cetvelde yan yana bulunan kobalt ve nikel birbirine benzer özellik gösterirler. Bu ise, iki metalin ayrılması hidrometalürjide her zaman bir problem teşkil etmiştir. Bu yüzden kobalt ve nikeli kolay ayırma yöntemleri geliştirilmiştir. Geleneksel olarak kobalt ve nikel, sülfatlı veya klorürlü çözeltilerden kobaltın seçici olarak oksidasyonu ve çökeltilmesi ile ayrılmıştır ve bu prosesler bugün de hala kullanılmaktadır. Bununla beraber çözücü ekstraksiyon işlemi, bugünün endüstrisi tarafından talep edilen yüksek ayırma derecesi ve verimi sağlayacak bir potansiyele sahip bulunmaktadır. Bu çalışmada kobalt ve nikelin sinerjistik çözücü ekstraksiyonu incelenmiş ve optimum şartları belirlemek için çeşitli parametreler üzerinde denemeler yapılmıştır. Belirlenen optimum şartlarda metal konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi ve sıyırma prosesi ile ekstrakte edilen kobalt sulu çözeltiliye geri kazanımı incelenmiştir. Bu ekstraksiyon sistemi için, besleme çözeltilisindeki kobalt iyonları aşırı miktarda NH_4SCN ile reaksiyona girerek denklem (4.1)'de verilen kobalt tiyosiyanat kompleksi elde edilir. Çözeltideki Ni^{2+} iyonlarının ise tiyosiyanat kompleksini oluşturması çok daha zordur [71, 72]. Preston [71], organik ekstraktın elektronik spektrumunun incelenmesinden, kobaltın tetrahedral anyonu, $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ olarak ekstrakte edildiğini, buna karşılık nikelin bir oktahedral kompleksi, $[\text{Ni}(\text{SCN})_6]^{4-}$ oluşturduğunu belirtmektedir.



4.2. Kobaltın sinerjistik Ekstraksiyonu

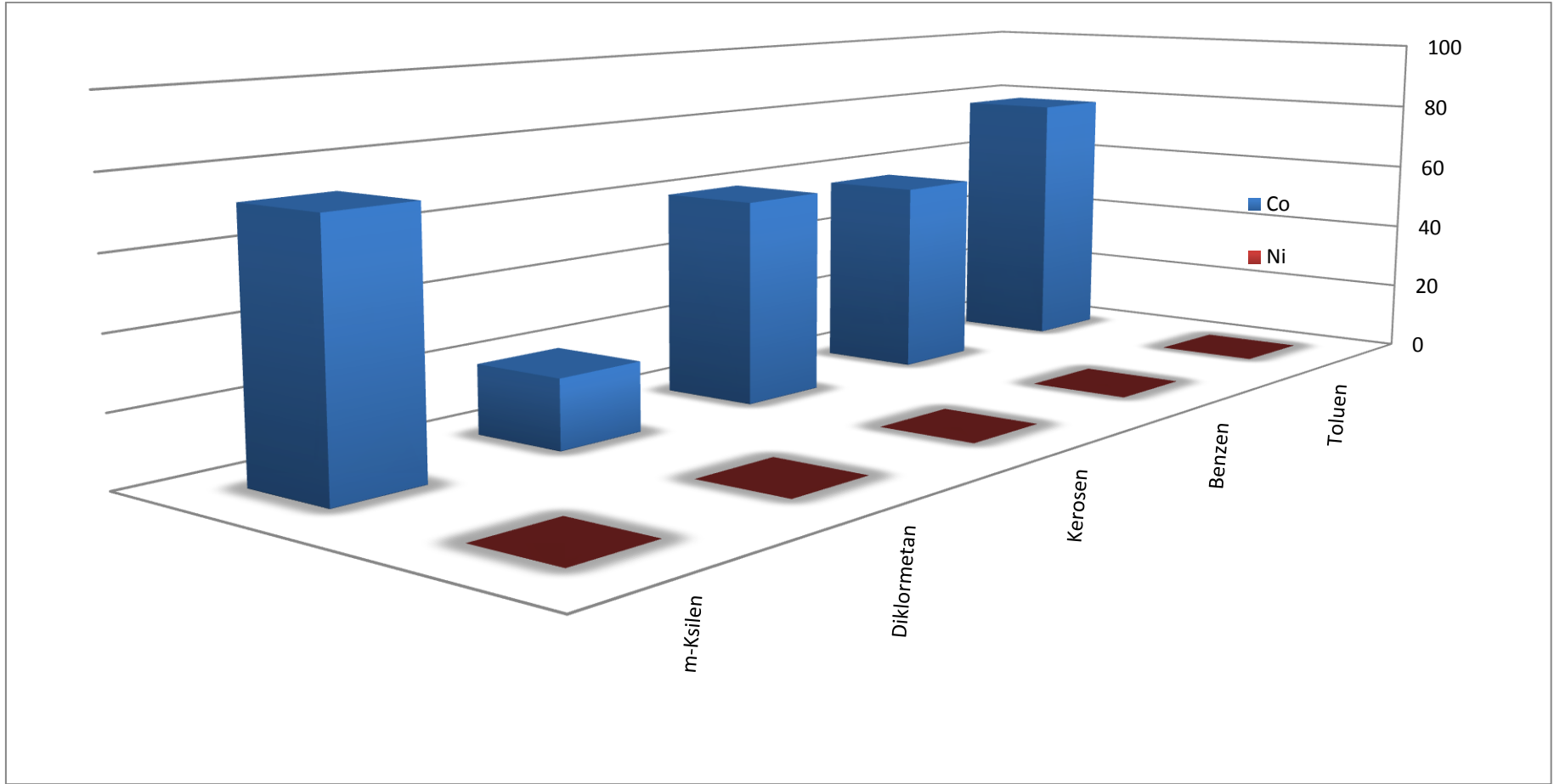
Kobalt ve nikelin, sulu çözeltilerden çözücü ekstraksiyonuna etki eden çözücü cinsi, kompleks oluşturucu reaktif (NH_4SCN) konsantrasyonu, besleme çözeltisi pH'ı, besleme çözeltisi karıştırma hızı, faz oranı, ekstraktant konsantrasyonu, sıcaklık, ekstraksiyon süresi, sıyırma çözeltisi konsantrasyonu ve TIOA/TOPO ekstraktantı oranı ile meydana getirdiği sinerjik etki gibi deneysel parametreler incelenerek optimum şartlar elde edilmiştir. Ayrıca optimum şartlarda farklı konsantrasyonlardaki kobalt ve nikelin ekstraksiyonu incelenmiş ve optimum şartlarda ayırma faktörleri hesaplanmıştır. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun ve faz oranının kobaltın sıyırılmasına etkisi incelenerek sıyırma için uygun şartlar belirlenmiştir.

4.2.1. Çözücü cinsinin etkisi

Ekstraksiyonda uygun çözücü bulmak için; toluen, benzen, kerosen, diklorometan, m-ksilen çözücüleri denenmiştir. Bu deneylerde, $[\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}] = 1000$ ppm, sıcaklık = 25°C , pH = 4, t = 1 dk, A/O = 1/1, hız = 800 rpm, $[\text{NH}_4\text{SCN}] = 0,5$ M olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 4.1 ve Tablo 4.1'de verilmiştir. Sonuç olarak %77.8 oran ile en uygun çözücünün toluen olduğu görülmüştür.

Tablo 4.1. Çözücü cinsinin Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi: (TIOA-TOPO oranı: 2% w/w, besleme çözeltisi konsantrasyonu $[\text{Co}^{2+}] = 1002$ ppm, sıcaklık = 25°C , pH: 4, ekstraksiyon süresi 1 dk, faz oranı 1.0, karıştırma hızı = 800 rpm, $[\text{NH}_4\text{SCN}] = 0.5$ M)

Çözücü türünün Co(II) ekstraksiyonuna etkisi					
Çözücü	Toluen	Benzen	Kerosen	Diklorometan	m-Ksilen
%E Co	77,84	56,52	59,75	19,95	72,21
%E Ni	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3



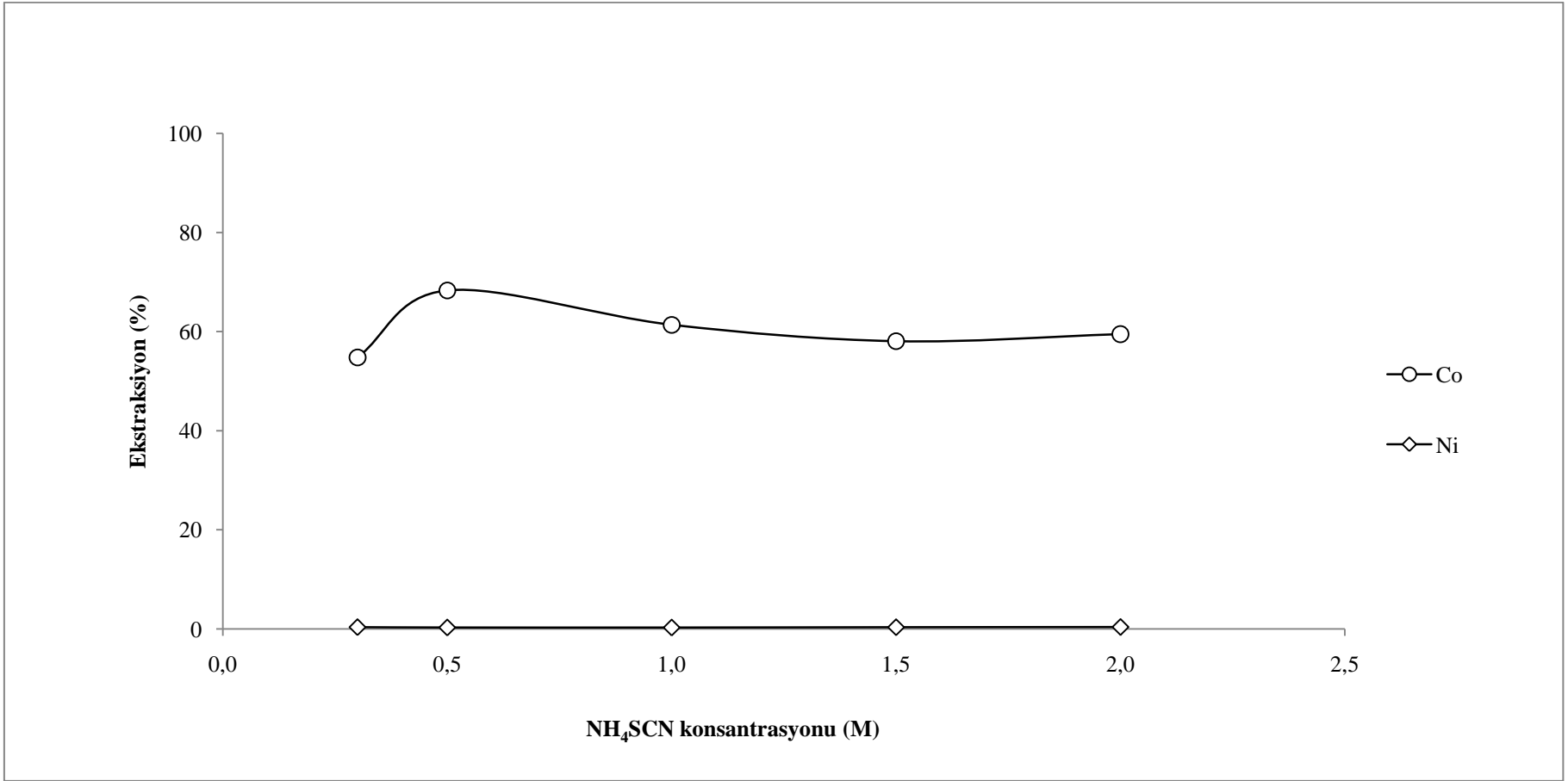
Şekil 4.1. Çözücü cinsinin Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi: (TIOA-TOPO oranı: 2% w/w, besleme çözeltisi konsantrasyonu $[Co^{2+}] = 1002$ ppm, sıcaklık= $25^{\circ}C$, pH: 4, ekstraksiyon süresi 1 dk, faz oranı 1.0, karıştırma hızı= 800 rpm, $[NH_4SCN] = 0.5$ M)

4.2.2. Kompleks yapıcı reaktif (NH₄SCN) konsantrasyonunun etkisi

NH₄SCN konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi için, 0,3-0,5-1,0-1,5-2,0 molar NH₄SCN çözeltileri kullanılmıştır. Bu deneylerde, [Co²⁺, Ni²⁺]= 1000 ppm, sıcaklık= 25⁰C, pH= 4, t= 1 dk, A/O= 1/1, hız= 800 rpm, çözücü= toluen olarak alınmıştır. Yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 4.2 ve Tablo 4.2’de verilmiştir. %68.3 ekstraksiyon ile 0,5 M NH₄SCN en iyi ekstraksiyon konsantrasyonu olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.2. NH₄SCN konsantrasyonunun Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi: (TIOA-TOPO oranı: 2% w/w, besleme çözeltisi konsantrasyonu [Co²⁺]= 1002 ppm, sıcaklık= 25⁰C, pH: 4, ekstraksiyon süresi 1 dk, faz oranı 1.0, karıştırma hızı= 800 rpm, çözücü: ksilen)

NH ₄ SCN konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi					
M	0,30	0,50	1,00	1,50	2,00
%E Co	54,8	68,3	61,4	58,1	59,5
%E Ni	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4



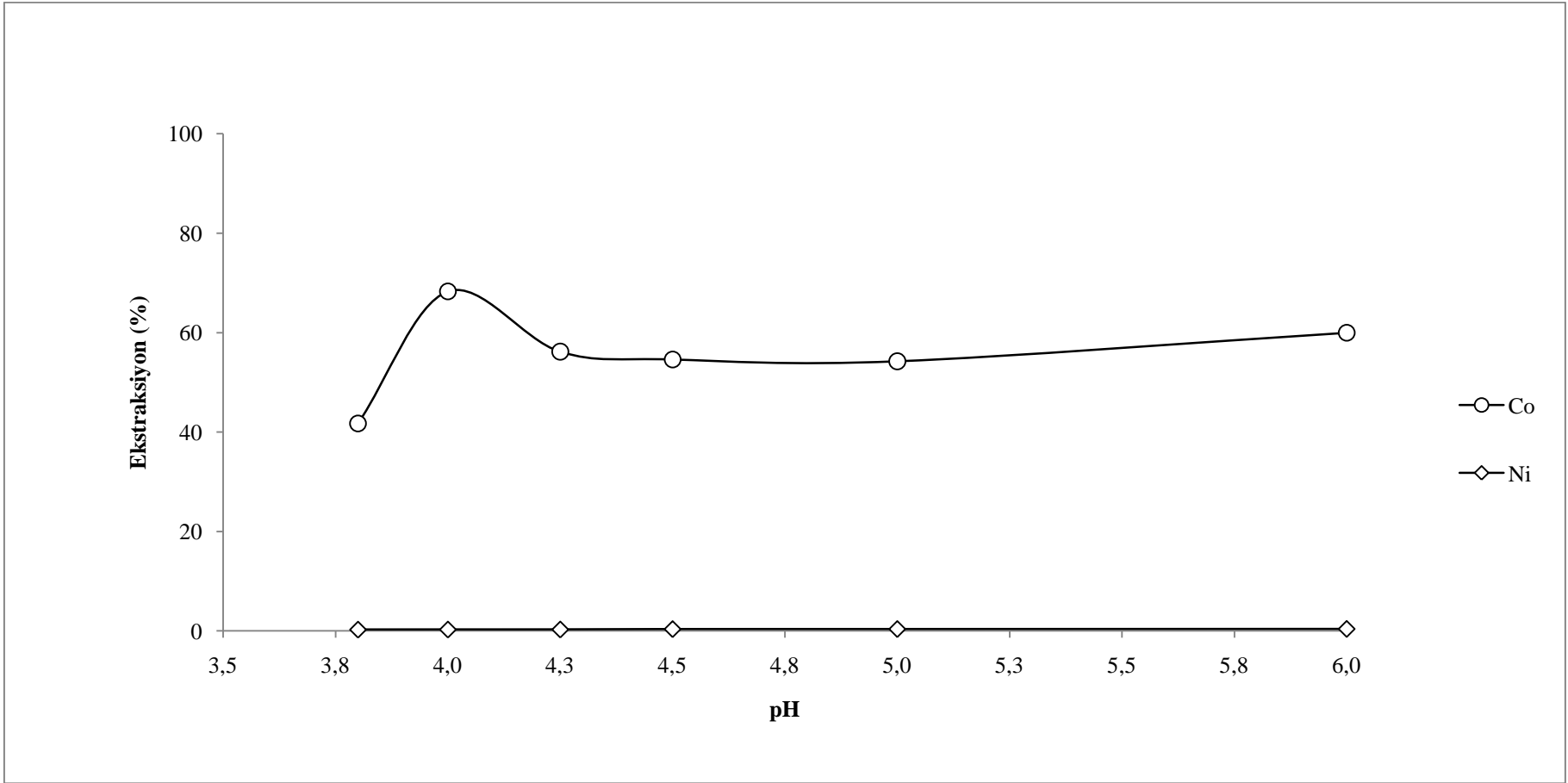
Şekil 4.2. NH₄SCN konsantrasyonunun Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi: (TIOA-TOPO oranı: 2% w/w, besleme çözeltisi konsantrasyonu [Co²⁺]= 1002 ppm, sıcaklık= 25⁰C, pH: 4, ekstraksiyon süresi 1 dk, faz oranı 1.0, karıştırma hızı= 800 rpm, çözücü: ksilen)

4.2.3. Besleme çözeltisi pH'nın etkisi

Optimum şartlara uygun olan pH bulunmak için besleme çözeltisinin pH'ı 3,8-6 aralığında değiştirilerek deneyler yapılmıştır. pH sabit olması için $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ tamponu kullanılmıştır. Bu deneylerde, $[\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}] = 1000$ ppm, sıcaklık = 25°C , $t = 1$ dk, $A/O = 1/1$, hız = 800 rpm, $[\text{NH}_4\text{SCN}] = 0,5$ M, çözücü = toluen olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 4.3 ve Tablo 4.3'de verilmiştir. Bu sonuçlardan %68.3 ekstraksiyon ile pH = 4 en uygun olduğu görülmüştür.

Tablo 4.3. pH'nın Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi: (TIOA-TOPO oranı: 2% w/w, besleme çözeltisi konsantrasyonu $[\text{Co}^{2+}] = 1002$ ppm, sıcaklık = 25°C , ekstraksiyon süresi 1 dk, faz oranı 1.0, karıştırma hızı = 800 rpm, çözücü: ksilen, $[\text{NH}_4\text{SCN}] = 0.5$ M)

pH değerinin Co(II) ekstraksiyonuna etkisi						
pH	3,80	4,00	4,25	4,50	5,00	6,00
%E Co	41,7	68,3	56,2	54,6	54,2	60,0
%E Ni	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4



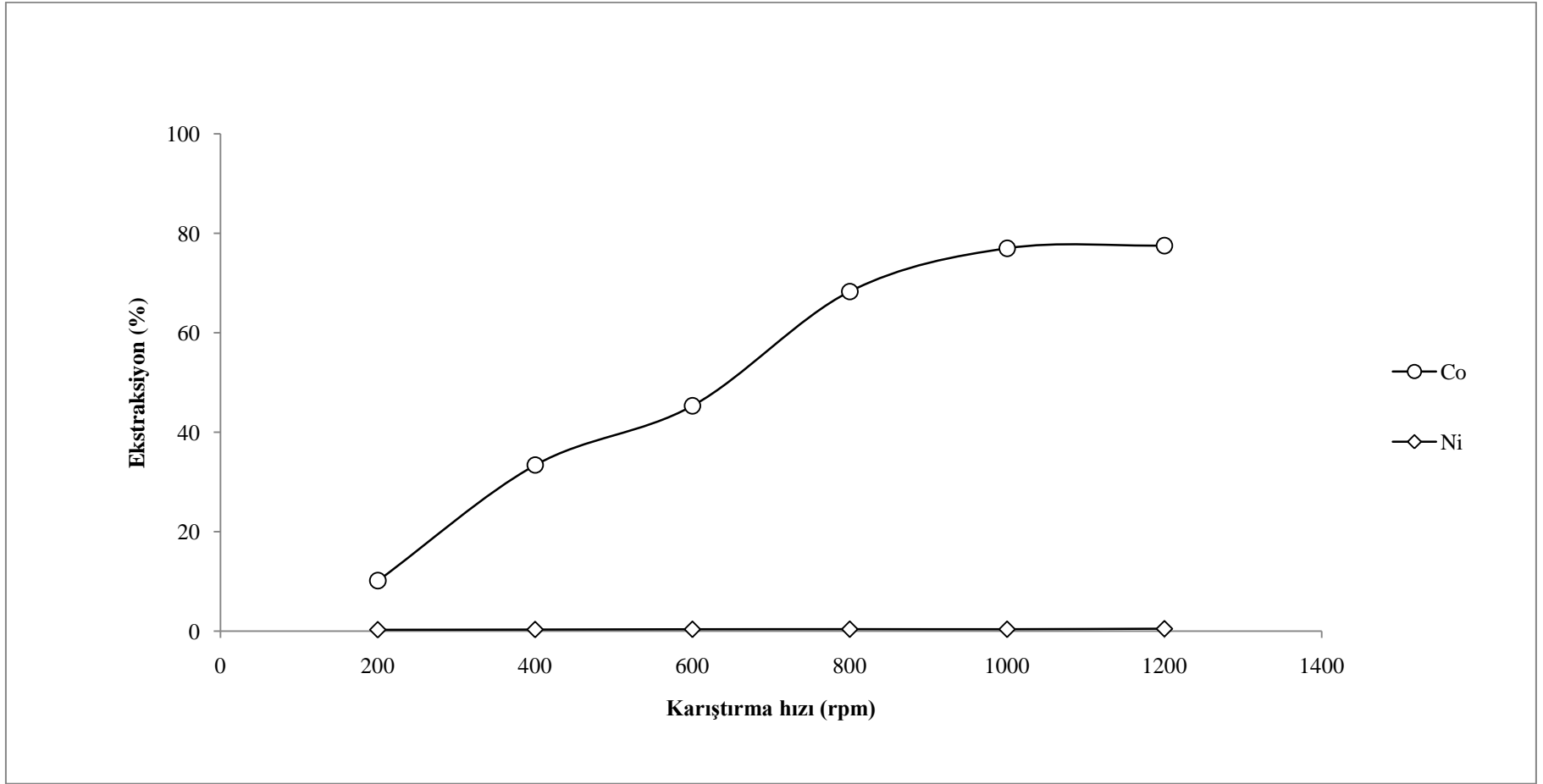
Şekil 4.3. pH'nın Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi: (TIOA-TOPO oranı: 2% w/w, besleme çözeltisi konsantrasyonu $[Co^{2+}] = 1002$ ppm, sıcaklık= $25^{\circ}C$, ekstraksiyon süresi 1 dk, faz oranı 1.0, karıştırma hızı= 800 rpm, çözücü: ksilen, $[NH_4SCN] = 0.5$ M)

4.2.4. Besleme çözeltisi karıştırma hızının etkisi

Besleme çözeltisi karıştırma hızının Co(II) ekstraksiyon hızına etkisi için, manyetik bir karıştırıcıda 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 rpm'de denemeler yapılmıştır. Bu deneylerde, $[Co^{2+}, Ni^{2+}] = 1000$ ppm, sıcaklık=25⁰C, pH=4, t= 1 dk, A/O= 1/1, $[NH_4SCN] = 0,5$ M, çözücü= toluen olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 4.4 ve Tablo 4.4'de verilmiştir. Ekstraksiyon 1000 rpm'de maksimuma ulaşmış ve 1200'de fazla bir değişme gözlenmemiştir. 1000 rpm'de Co(II) ekstraksiyonu %77 iken Ni(II) ekstakte olmamıştır.

Tablo 4.4. Karıştırma hızının Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi: (TIOA-TOPO oranı: 2% w/w, besleme çözeltisi konsantrasyonu $[Co^{2+}] = 1002$ ppm, sıcaklık= 25⁰C, ekstraksiyon süresi 1 dk, faz oranı 1.0, pH: 4.0, çözücü: ksilen, $[NH_4SCN] = 0.5$ M)

Karıştırma hızının Co(II) ekstraksiyonuna etkisi						
rpm	200	400	600	800	1000	1200
%E Co	10,2	33,4	45,3	68,3	77,0	77,5
%E Ni	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,5



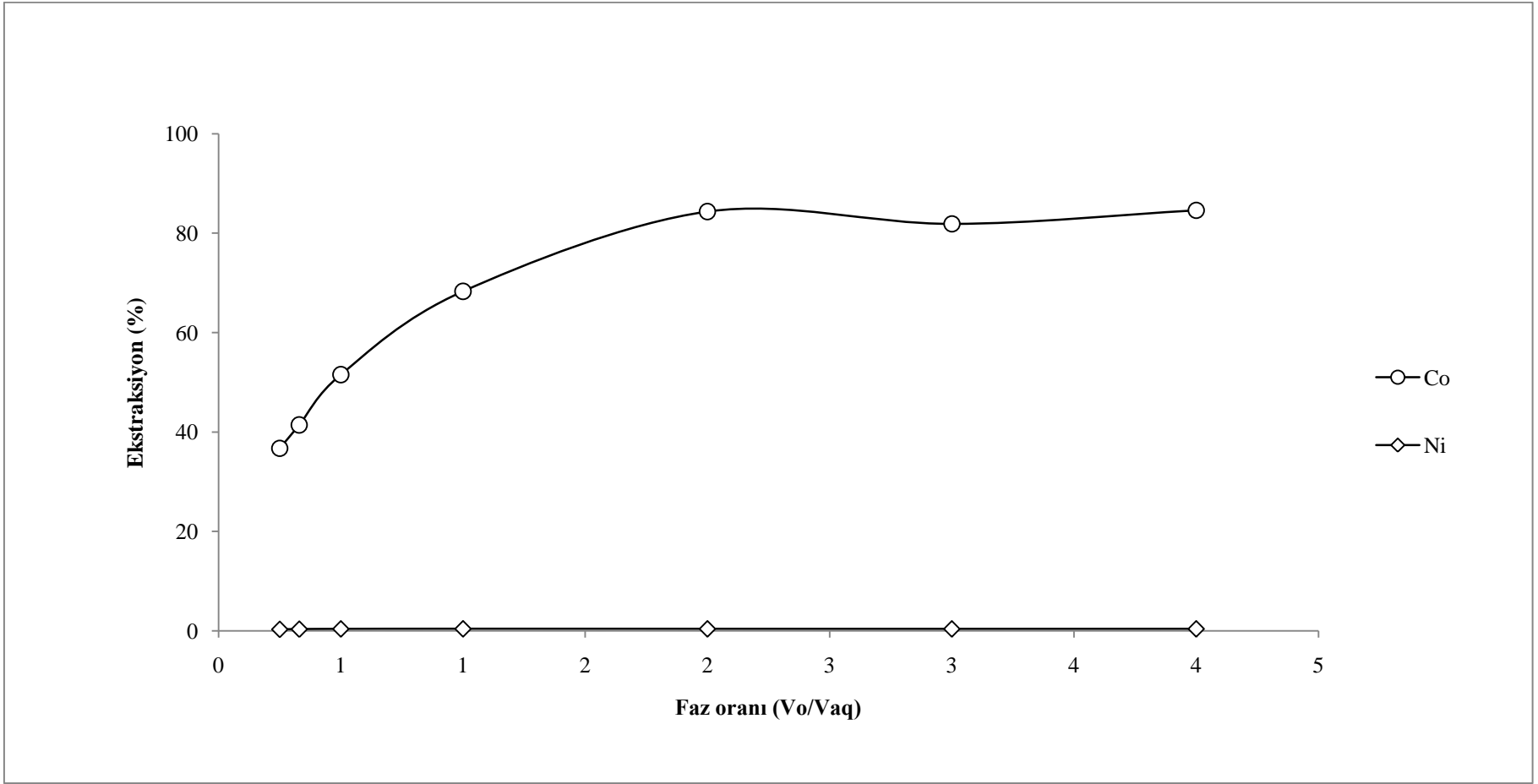
Şekil 4.4. Karıştırma hızının Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi: (TIOA-TOPO oranı: 2% w/w, besleme çözeltisi konsantrasyonu $[Co^{2+}] = 1002$ ppm, sıcaklık= $25^{\circ}C$, ekstraksiyon süresi 1 dk, faz oranı 1.0, pH: 4.0, çözücü: ksilen, $[NH_4SCN] = 0.5$ M)

4.2.5. Faz oranının etkisi

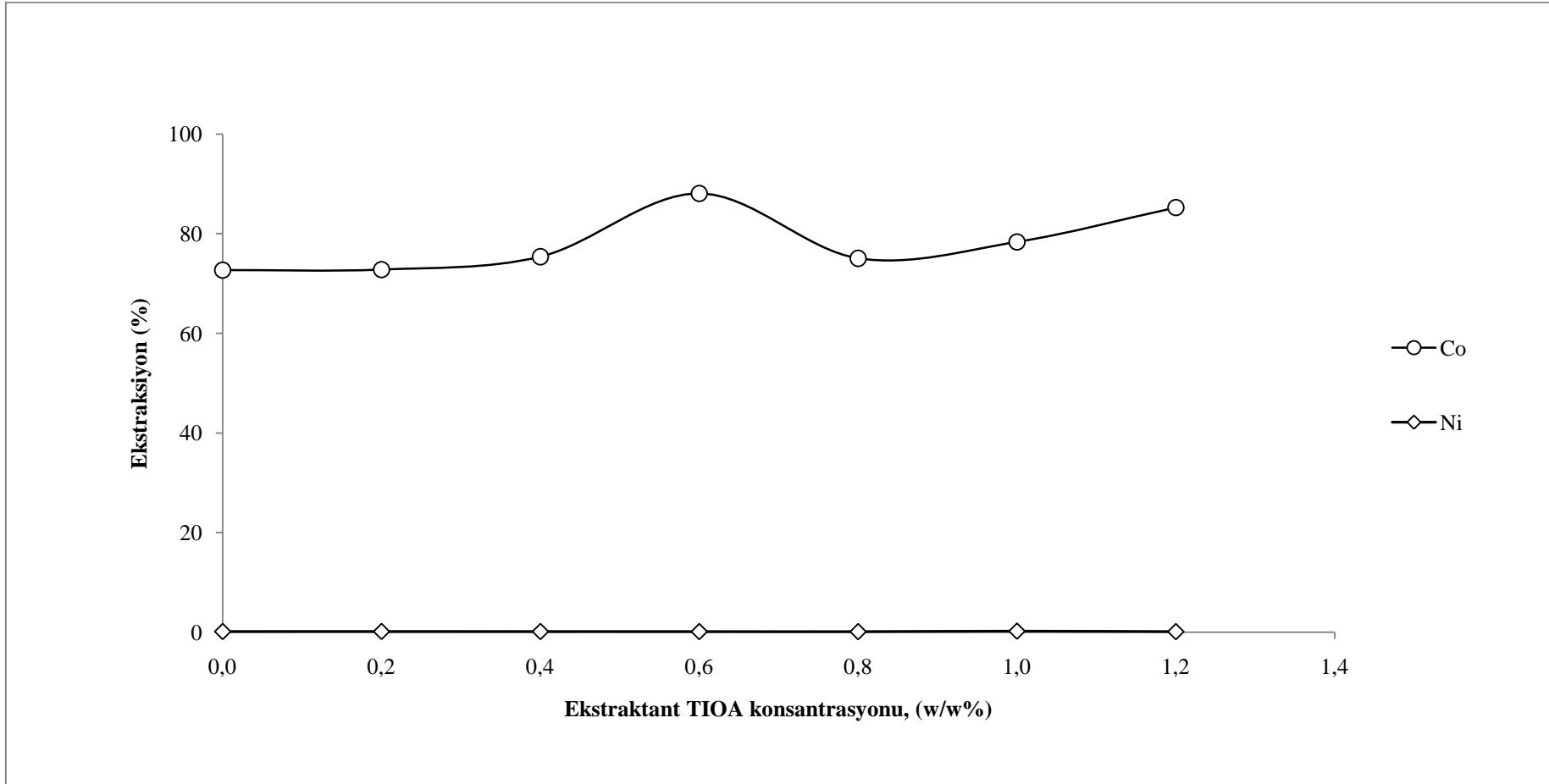
Faz oranı için, besleme çözeltisi ile organik ekstraktant arasında V_o/V_{aq} olacak şekilde çeşitli oranlar denenmiştir. Bu oranlar 1/4- 4/1 arasında değişmektedir. Deneylerde, $[Co^{2+}, Ni^{2+}] = 1000$ ppm, sıcaklık= $25^{\circ}C$, pH= 4, t= 1 dk, hız= 800 rpm, $[NH_4SCN] = 0,5$ M, çözücü= toluen olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 4.5 ve Tablo 4.5’de verilmiştir. Bu oran 2 olduğunda ekstraksiyon %84 olmuştur.

Tablo 4.5. Faz oranının Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi: (TIOA-TOPO oranı: 2% w/w, besleme çözeltisi konsantrasyonu $[Co^{2+}] = 1002$ ppm, sıcaklık= $25^{\circ}C$, ekstraksiyon süresi 1 dk, pH: 4.0, çözücü: ksilen, $[NH_4SCN] = 0.5$ M, karıştırma hızı: 800 rpm)

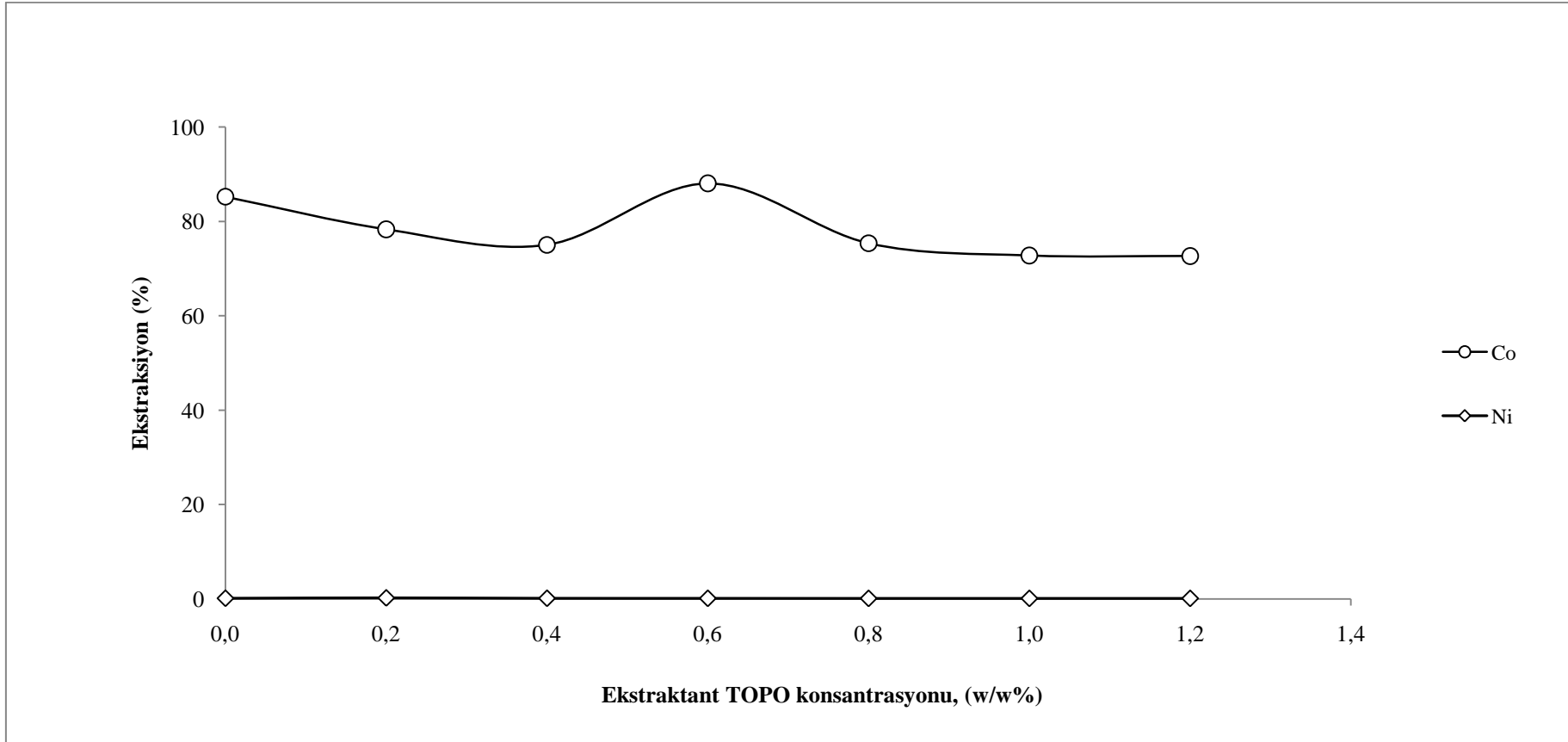
Faz oranının Co(II) ekstraksiyonuna etkisi							
Vo/Vaq	0,25	0,33	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00
%E Co	36,7	41,4	51,5	68,3	84,3	81,9	84,6
%E Ni	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4



Şekil 4.5. Faz oranının Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi: (TIOA-TOPO oranı: 2% w/w, besleme çözeltisi konsantrasyonu $[Co^{2+}] = 1002$ ppm, sıcaklık= $25^{\circ}C$, ekstraksiyon süresi 1 dk, pH: 4.0, çözücü: ksilen, $[NH_4SCN] = 0.5$ M, karıştırma hızı: 800 rpm)



Şekil 4.6. Ekstraktant TIOA konsantrasyonunun Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi: (Besleme çözeltisi konsantrasyonu $[Co^{2+}] = 1002$ ppm, sıcaklık= $25^{\circ}C$, ekstraksiyon süresi 1 dk, faz oranı 1.0, pH: 4.0, çözücü: ksilen, $[NH_4SCN] = 0.5$ M, karıştırma hızı: 800 rpm)



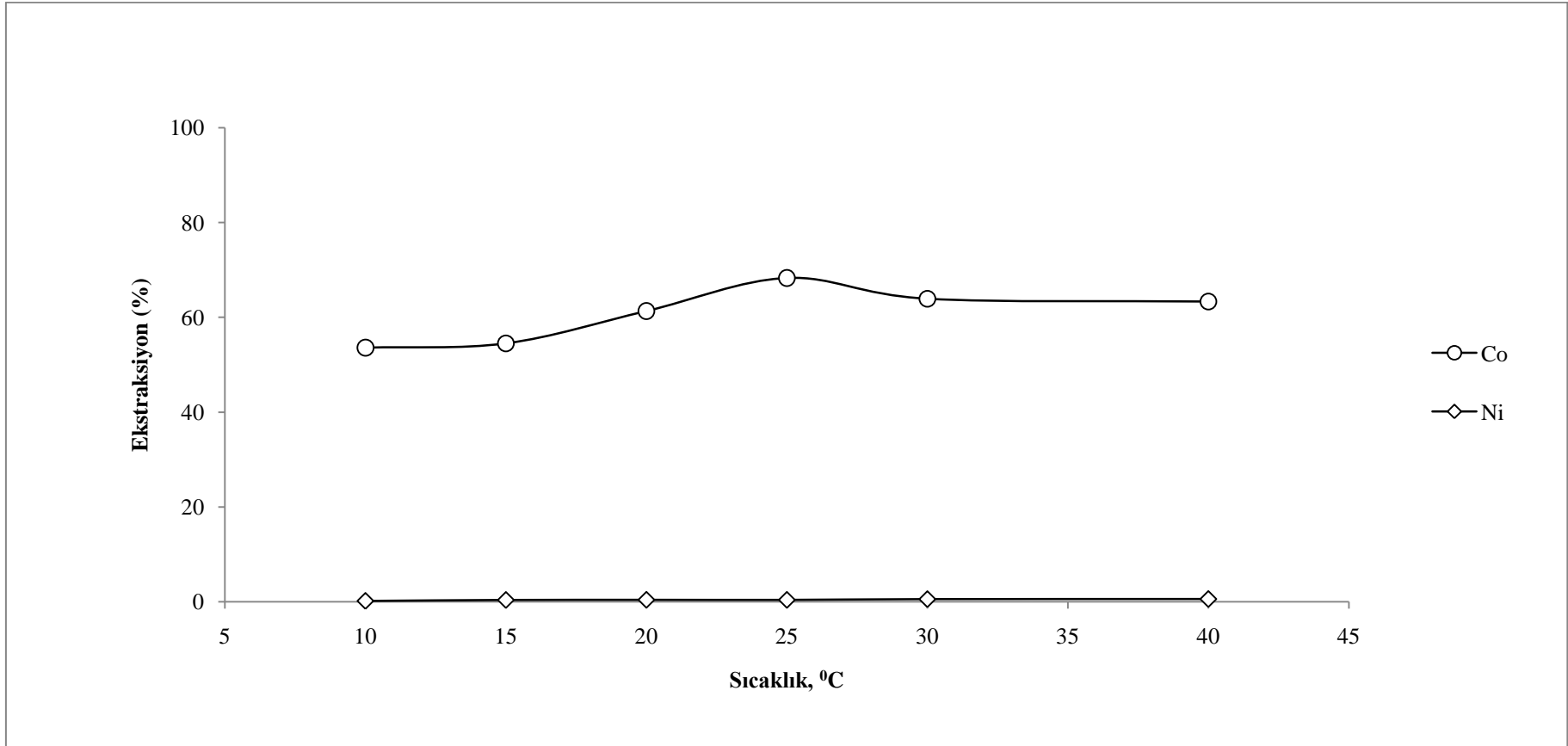
Şekil 4.7. Ekstraktant TOPO konsantrasyonunun Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi: (Besleme çözeltisi konsantrasyonu $[Co^{2+}] = 1002$ ppm, sıcaklık = $25^{\circ}C$, ekstraksiyon süresi 1 dk, faz oranı 1.0, pH: 4.0, çözücü: ksilen, $[NH_4SCN] = 0.5$ M, karıştırma hızı: 800 rpm)

4.2.7. Sıcaklığın etkisi

Ekstraksiyonda sıcaklık 10, 15, 20, 25, 30 ve 40 °C değerleri arasında değiştirilmiştir. Bu deneylerde, $[Co^{2+}, Ni^{2+}] = 1000$ ppm, pH= 4, t= 1 dk, hız= 800 rpm, A/O= 1/1, $[NH_4SCN] = 0,5$ M, çözücü= toluen olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 4.8 ve Tablo 4.8'de verilmiştir. Ekstraksiyon 25°C de % 68 'e ulaşmıştır.

Tablo 4.8. Ekstraksiyon sıcaklığının Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi: (TIOA-TOPO oranı: 2% w/w, besleme çözeltisi konsantrasyonu $[Co^{2+}] = 1002$ ppm, ekstraksiyon süresi 1 dk, pH: 4.0, faz oranı 1.0, çözücü: ksilen, $[NH_4SCN] = 0.5$ M, karıştırma hızı: 800 rpm)

Sıcaklığın Co(II) ekstraksiyonuna etkisi						
Sıcaklık, °C	10	15	20	25	30	40
%E Co	53,6	54,5	61,3	68,3	63,9	63,3
%E Ni	0,2	0,4	0,4	0,4	0,6	0,6



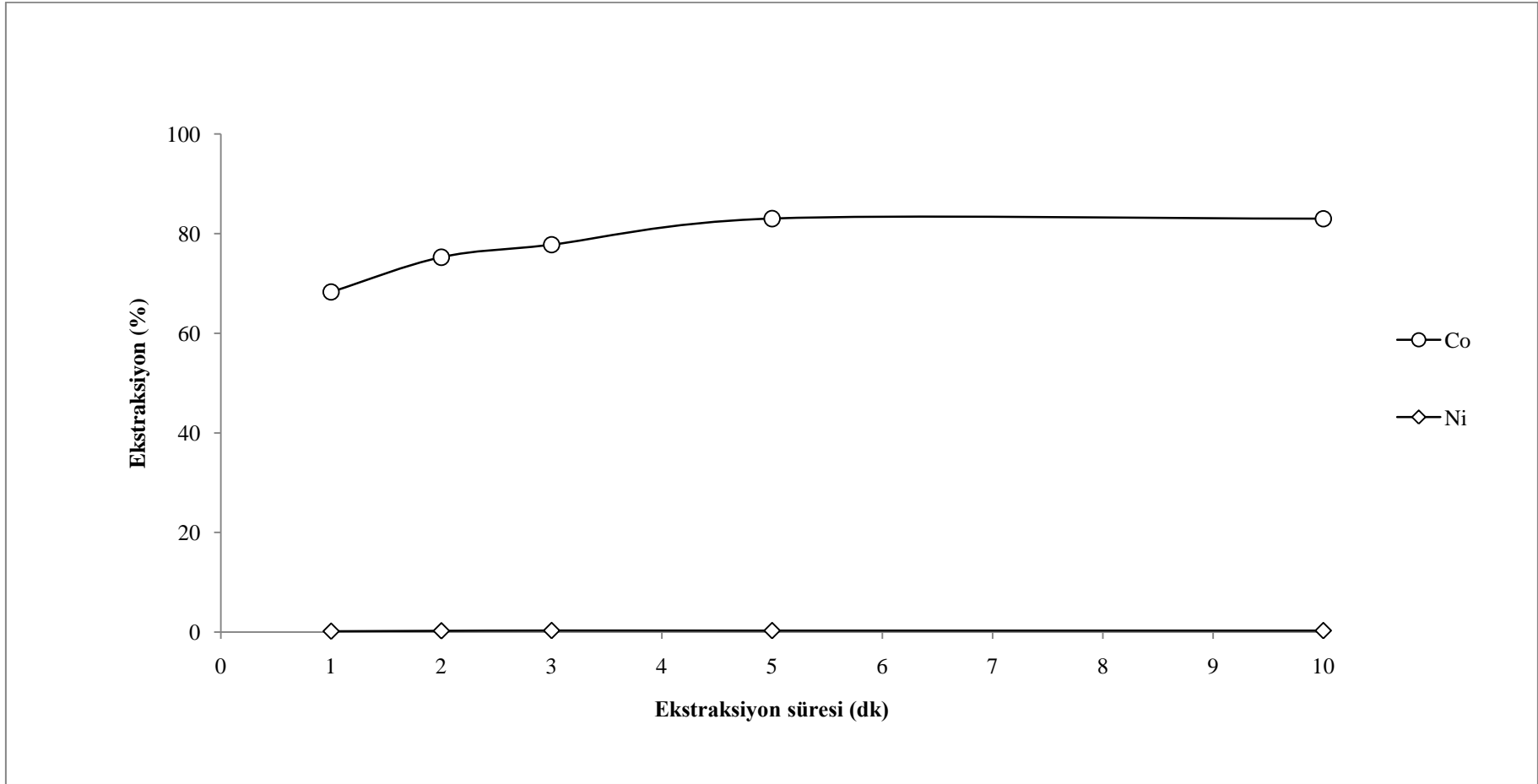
Şekil 4.8. Ekstraksiyon sıcaklığının Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi: (TIOA-TOPO oranı: 2% w/w, besleme çözeltisi konsantrasyonu $[Co^{2+}] = 1002$ ppm, ekstraksiyon süresi 1 dk, pH: 4.0, faz oranı 1.0, çözücü: ksilen, $[NH_4SCN] = 0.5$ M, karıştırma hızı: 800 rpm)

4.2.8. Ekstraksiyon süresinin etkisi

Ekstraksiyon için; 1, 2, 3, 5, 10 dk süreli deney dizisi yapılmıştır. Bu deneylerde, $[Co^{2+}, Ni^{2+}] = 1000$ ppm, pH= 4, sıcaklık= $25^{\circ}C$, hız= 800 rpm, A/O= 1/1, $[NH_4SCN] = 0,5$ M, çözücü= toluen olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 4.9 ve Tablo 4.9'da verilmiştir. 5 dakikada ekstraksiyon %83 olmuştur ve daha sonra fazla bir değişme gözlenmemiştir.

Tablo 4.9. Ekstraksiyon süresinin Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi: (TIOA-TOPO oranı: 2% w/w, besleme çözeltisi konsantrasyonu $[Co^{2+}] = 1002$ ppm, sıcaklık= $25^{\circ}C$, pH: 4.0, faz oranı 1.0, çözücü: ksilen, $[NH_4SCN] = 0.5$ M, karıştırma hızı: 800 rpm)

Ekstraksiyon süresinin Co(II) ekstraksiyonuna etkisi					
dk	1	2	3	5	10
%E Co	68,3	75,3	77,8	83,0	84,0
%E Ni	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3



Şekil 4.9. Ekstraksiyon süresinin Co/Ni ekstraksiyonuna etkisi: (TIOA-TOPO oranı: 2% w/w, besleme çözeltisi konsantrasyonu $[Co^{2+}] = 1002$ ppm, sıcaklık = $25^{\circ}C$, pH: 4.0, faz oranı 1.0, çözücü: ksilen, $[NH_4SCN] = 0.5$ M, karıştırma hızı: 800 rpm)

4.2.9. Optimum şartlar

Yukarıdaki deneysel parametrelerin incelenmesinden aşağıdaki optimum şartlar elde edilmiştir :

- Çözücü: toluen
- Besleme çözeltisi pH'ı: 4,0
- NH₄SCN konsantrasyonu: 0,5 M
- Faz oranı V_o/V_{aq}: 2
- Karıştırma hızı: 1000 dev/dk
- Ekstraksiyon süresi: 5 dk
- Sıcaklık: 25 °C
- Ekstraktant konsantrasyonu (TIOA/TOPO): 0,6-0,6 g/20ml

4.2.10. Co(II)/Ni(II) konsantrasyonunun optimum şartlardaki etkisi

Optimum şartlarda yapılan deneylerde, değişik Co(II)/Ni(II) konsantrasyonları alınarak ekstraksiyona etkisi incelenmiştir. İlk olarak Co(II)/Ni(II) eşit konsantrasyonlarda denenmiş, bunun için (1000-1000), (1500-1500), (2000-2000), (3000-3000) ppm değerlerinde besleme çözeltileri hazırlanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.10 ve Tablo 4.10'da verilmiştir. Nikel ekstrakte olmazken kobalt artan konsantrasyona rağmen %99 ile iyi bir ekstraksiyon yüzdesi göstermiştir. Co(II)/Ni(II) farklı derişimlerde ölçümleri ise, nikel 2000 ppm'de sabit tutularak kobalt sırasıyla 1000, 1500, 2000, 3000 ppm değerlerinde ekstrakte edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.11 ve Tablo 4.11 'de verilmiştir. Daha sonra kobalt 2000 ppm'de sabit tutularak nikel sırasıyla 1000, 1500, 2000, 3000 ppm değerlerinde ekstrakte edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.12 ve Tablo 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4.10. Co/Ni eşit konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi: (TIOA-TOPO oranı: 6% w/w, ekstraksiyon süresi 5 dk, sıcaklık: 25⁰C, pH: 4.0, faz oranı 2.0, çözücü: toluen, [NH₄SCN]= 0.5 M, karıştırma hızı: 1000 rpm)

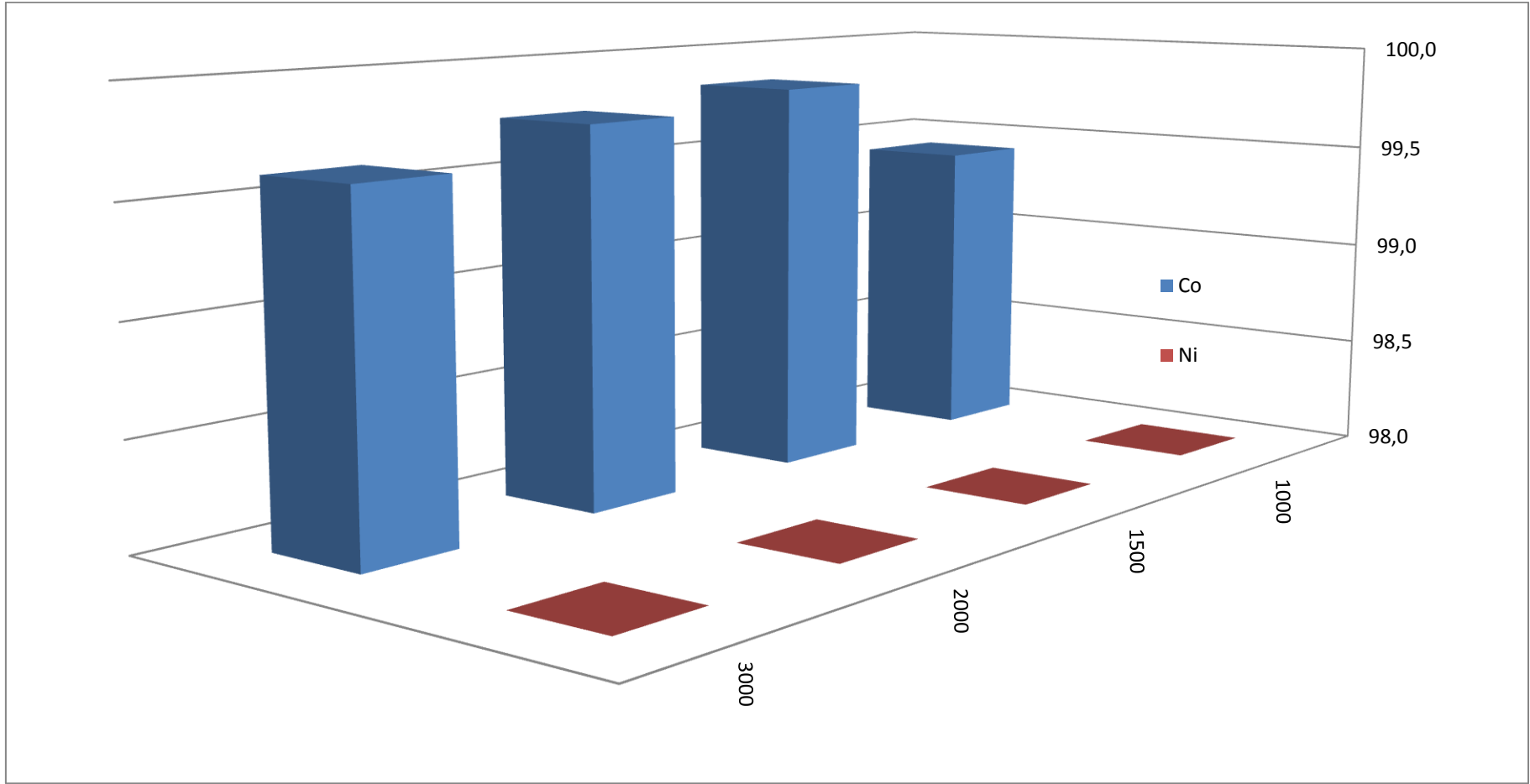
Co/Ni eşit konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi				
ppm	1000	1500	2000	3000
%E Co	99,4	99,8	99,8	99,6
%E Ni	0,1	0,1	0,2	0,2

Tablo 4.11. Co/Ni farklı konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi: (TIOA-TOPO oranı: 6% w/w, ekstraksiyon süresi 5 dk, sıcaklık: 25⁰C, pH: 4.0, faz oranı 2.0, çözücü: toluen, [NH₄SCN]= 0.5 M, karıştırma hızı: 1000 rpm)

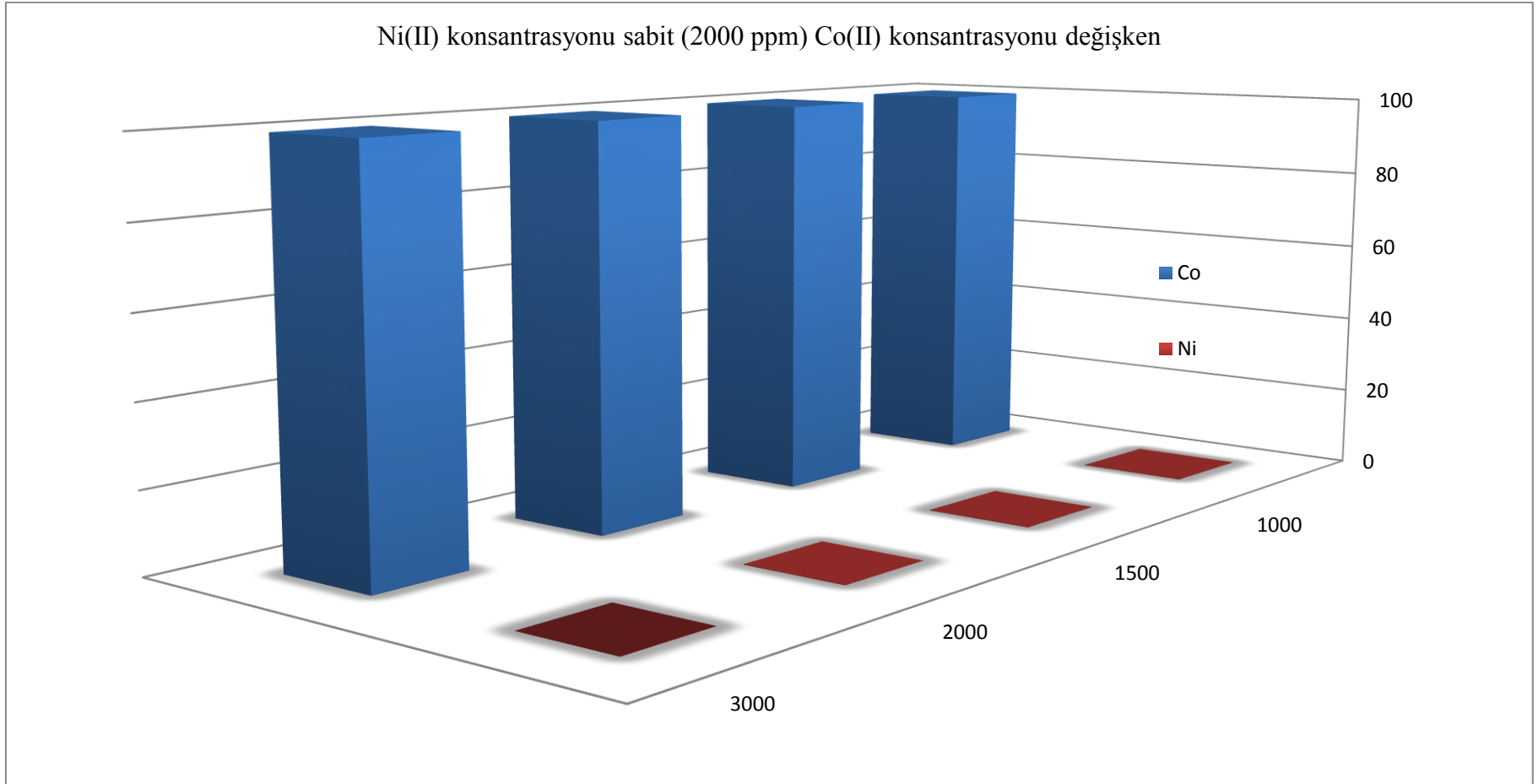
Co/Ni farklı konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi				
ppm Co	1000	1500	2000	3000
%E Co	99,4	99,8	99,8	99,6
ppm Ni	2000	2000	2000	2000
%E Ni	0,1	0,1	0,3	0,3

Tablo 4.12. Co/Ni farklı konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi: (TIOA-TOPO oranı: 6% w/w, ekstraksiyon süresi 5 dk, sıcaklık: 25⁰C, pH: 4.0, faz oranı 2.0, çözücü: toluen, [NH₄SCN]= 0.5 M, karıştırma hızı: 1000 rpm)

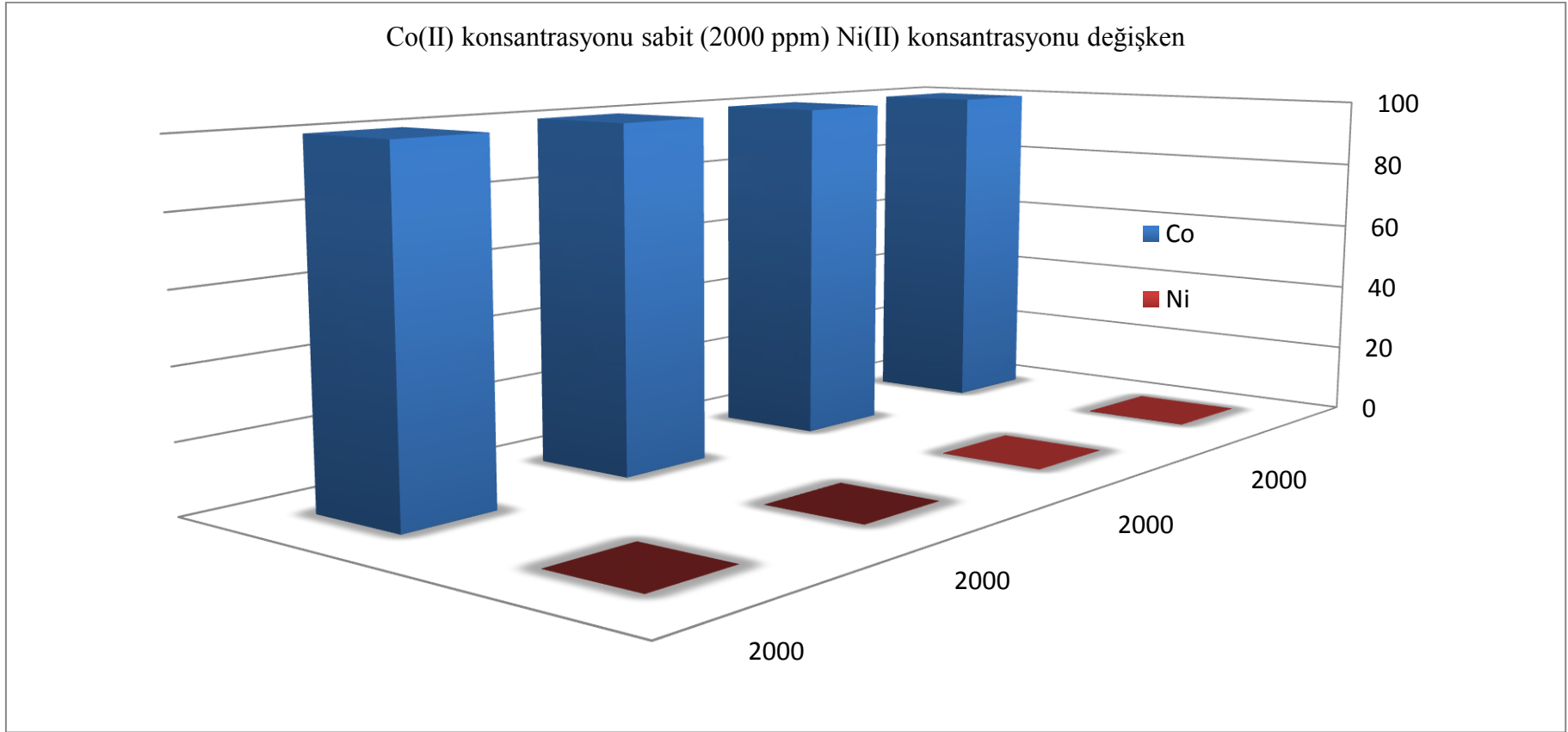
Co/Ni farklı konsantrasyonunun Co(II) ekstraksiyonuna etkisi				
ppm Co	2000	2000	2000	2000
%E Co	99,5	99,7	99,8	99,8
ppm Ni	1000	1500	2000	3000
%E Ni	0,2	0,1	0,3	0,3



Şekil 4.10. Co/Ni eşit konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi: (TIOA-TOPO oranı: 6% w/w, ekstraksiyon süresi 5 dk, sıcaklık: 25⁰C, pH: 4,0, faz oranı 2,0, çözücü: toluen, [NH₄SCN]= 0.5 M, karıştırma hızı: 1000 rpm)



Şekil 4.11. Co/Ni farklı konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi: (TIOA-TOPO oranı: 6% w/w, ekstraksiyon süresi 5 dk, sıcaklık: 25⁰C, pH: 4.0, faz oranı 2.0, çözücü: toluen, [NH₄SCN]= 0.5 M, karıştırma hızı: 1000 rpm)



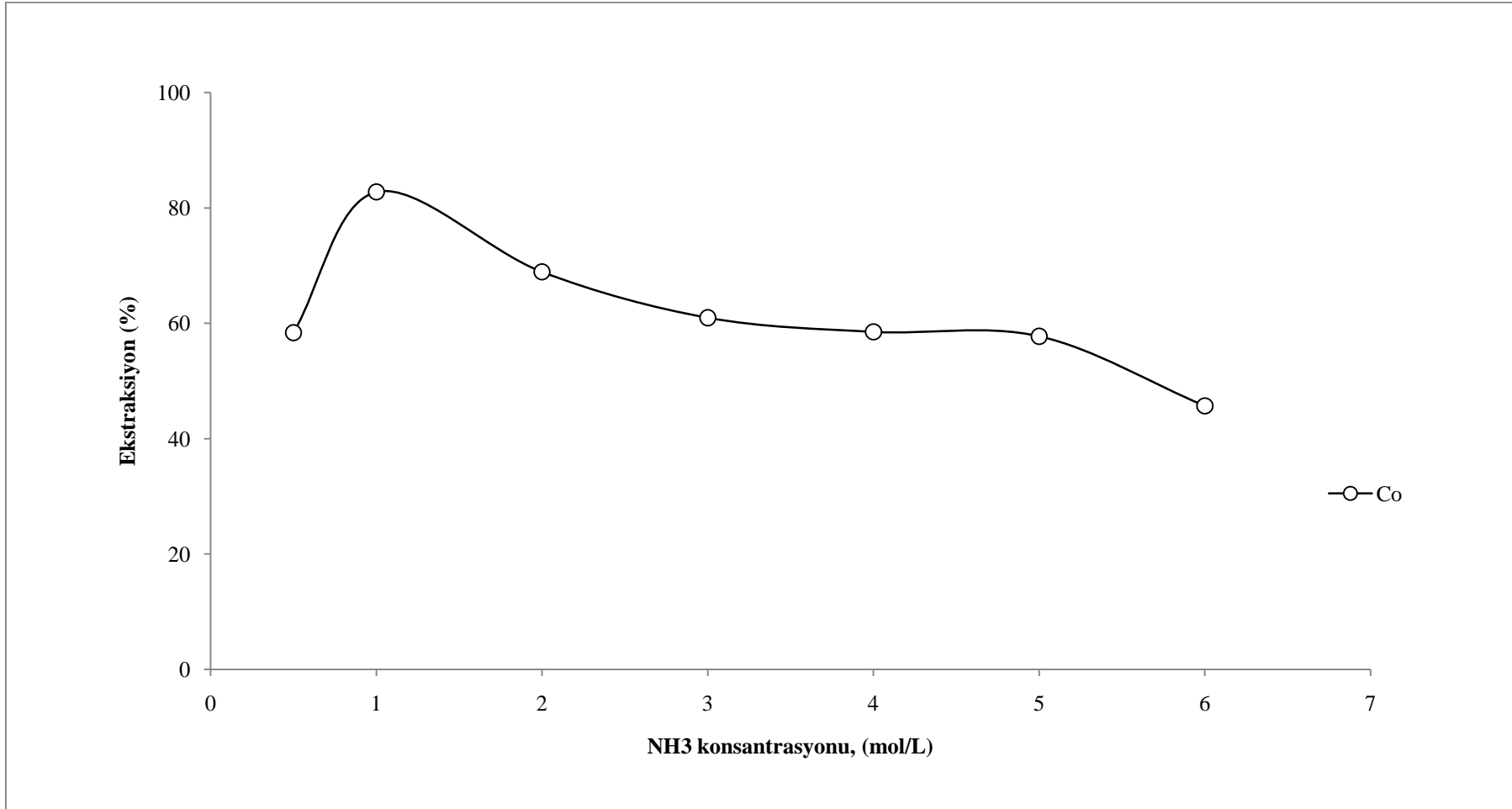
Şekil 4.12. Co/Ni farklı konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi: (TIOA-TOPO oranı: 6% w/w, ekstraksiyon süresi 5 dk, sıcaklık: 25⁰C, pH: 4.0, faz oranı 2.0, çözücü: toluen, [NH₄SCN]= 0.5 M, karıştırma hızı: 1000 rpm)

4.2.11. Sıyırma çözeltisi (NH₃) konsantrasyonunun etkisi

Sıyırma çözeltisi olarak amonyak, trietanol amin kullanılmıştır. Sıyırma için, içerisine belirli bir miktarda metal (kobalt, nikel) ekstrakte edilmiş organik faz kullanılmıştır. Bu organik fazdan belirli miktarlarda alınarak konsantrasyonu 0,5-6 M arasında değişen amonyak çözeltileri ile sıyırılmıştır. Optimum şartlarda yapılan deney sonuçları Şekil 4.13 ve Tablo 4.13’de verilmiştir. 1 M amonyak konsantrasyonunda % 82.8 ile en iyi sıyırma sağlanmıştır.

Tablo 4.13. NH₃ konsantrasyonunun sıyırmaya etkisi: (Organik faz kobalt konsantrasyonu: 2168.1 ppm, faz oranı: 1.0)

NH ₃ konsantrasyonunun sıyırmaya etkisi, (mol/L)							
M _{NH3}	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
%E	58,4	82,8	68,9	61,0	58,5	57,8	45,7



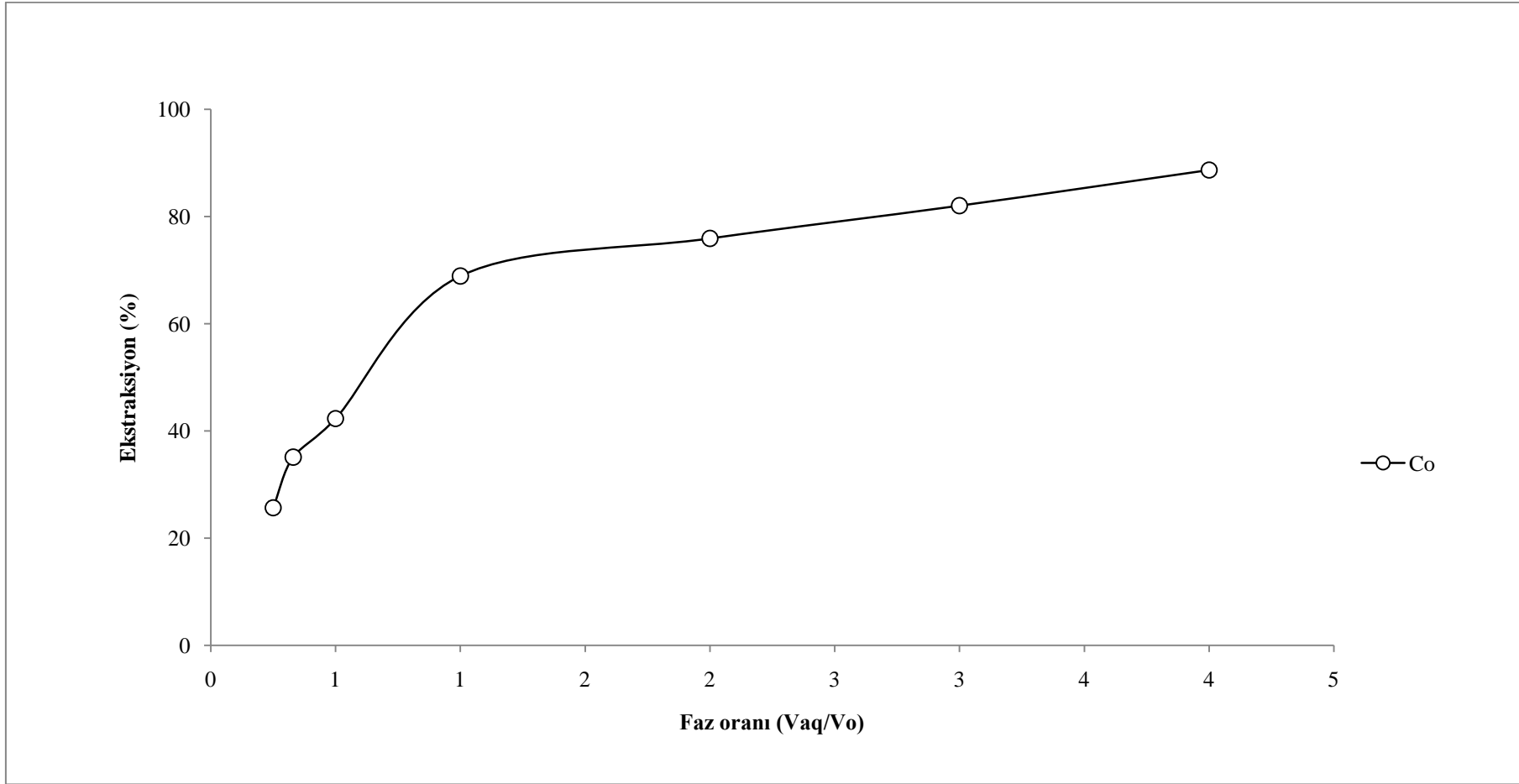
Şekil 4.13. NH₃ konsantrasyonunun sıyırmaya etkisi: (Organik faz kobalt konsantrasyonu: 2168.1 ppm, faz oranı: 1.0)

4.2.12. Sıyırmaya faz oranının etkisi

Faz oranı için, amonyak çözeltisi ile organik faz arasında V_{aq}/V_o olacak şekilde çeşitli oranlar denenmiştir. Bu oranlar, 1/4, 1/3, 1/2, 1/1, 2/1, 3/1, 4/1 değerleri arasında değiştirilmiştir. Yapılan deney sonuçları Şekil 4.14 ve Tablo 4.14’de verilmiştir. 1/1 oranda sıyırmamanın %69 ile uygun olduğu görülmüştür.

Tablo 4.14. Faz oranının sıyırmaya etkisi: (Organik faz kobalt konsantrasyonu: 2168.1 ppm, NH_3 konsantrasyonu: 4 M)

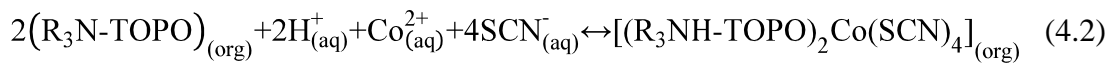
Faz oranının sıyırmaya etkisi							
Vaq/Vo	0,25	0,33	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00
%E	25,7	35,1	42,3	68,9	75,9	82,0	88,7



Şekil 4.14. Faz oranının sıyırmaya etkisi: (Organik faz kobalt konsantrasyonu: 2168.1 ppm, NH₃ konsantrasyonu: 4 M)

4.3. Kobaltın Ekstraksiyon Stokiyometrisi

Kompleks stokiyometrisini belirlemek için grafiksel yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemle göre R_3N -TOPO/Co(II) oranı 2/1 olduğu belirlenmiştir. Buna göre, oluşan kompleks $[(R_3NH\text{-}TOPO)_2Co(SCN)_4]$ kompleksidir. Oluşan ekstraksiyon dengesi şöyledir:



Burada ekstraksiyon sabiti yazılırsa:

$$K_{eks.} = \frac{[(R_3NH\text{-}TOPO)_2Co(SCN)_4]_{(org)}}{[Co^{2+}]_{(aq)} [R_3N\text{-}TOPO]_{org}^2 [H^+]_{(aq)}^2 [SCN^-]_{(aq)}^4} \quad (4.3)$$

organik ve sulu fazlar arasındaki dağılım oranı (D) yazılıp yerine konulursa denklem (4.4) elde edilir.

$$D = K_{eks.} [R_3N\text{-}TOPO]_{org}^2 [H^+]_{(aq)}^2 [SCN^-]_{(aq)}^4 \quad (4.4)$$

Her iki tarafın logaritması alınırsa denklem (4.5) elde edilir.

$$\log D = \log K_{eks.} + 2\log [R_3N\text{-}TOPO]_{org} + 2\log [H^+]_{(aq)} + 4\log [SCN^-]_{(aq)} \quad (4.5)$$

Denklem (4.5) de görüldüğü gibi logD ile log[R₃N-TOPO] arasında çizilen grafiğin eğimi 2 olmalıdır. Tablo 4.15 ve Şekil 4.15 den görüleceği gibi eğim 1,76≈2'dir. logD ile log[H⁺] arasında çizilen grafiğin eğimi Tablo 4.16 ve Şekil 4.16 dan görüleceği gibi 2,2≈2'dir. logD ile log[SCN⁻] arasında çizilen grafiğin eğimi ise Tablo 4.17 ve Şekil 4.17 den görüleceği gibi 4,0'dır. Sıyırma reaksiyonu denklem (4.6) da verilmektedir.



Tablo 4.15. logD-log[R₃N-TOPO] değerleri (Besleme çözeltisi konsantrasyonu [Co²⁺]= 1002 ppm, sıcaklık= 25⁰C, ekstraksiyon süresi 1 dk, faz oranı 1.0, pH: 4.0, çözücü: ksilen, [NH₄SCN]= 0.5 M, karıştırma hızı: 800 rpm)

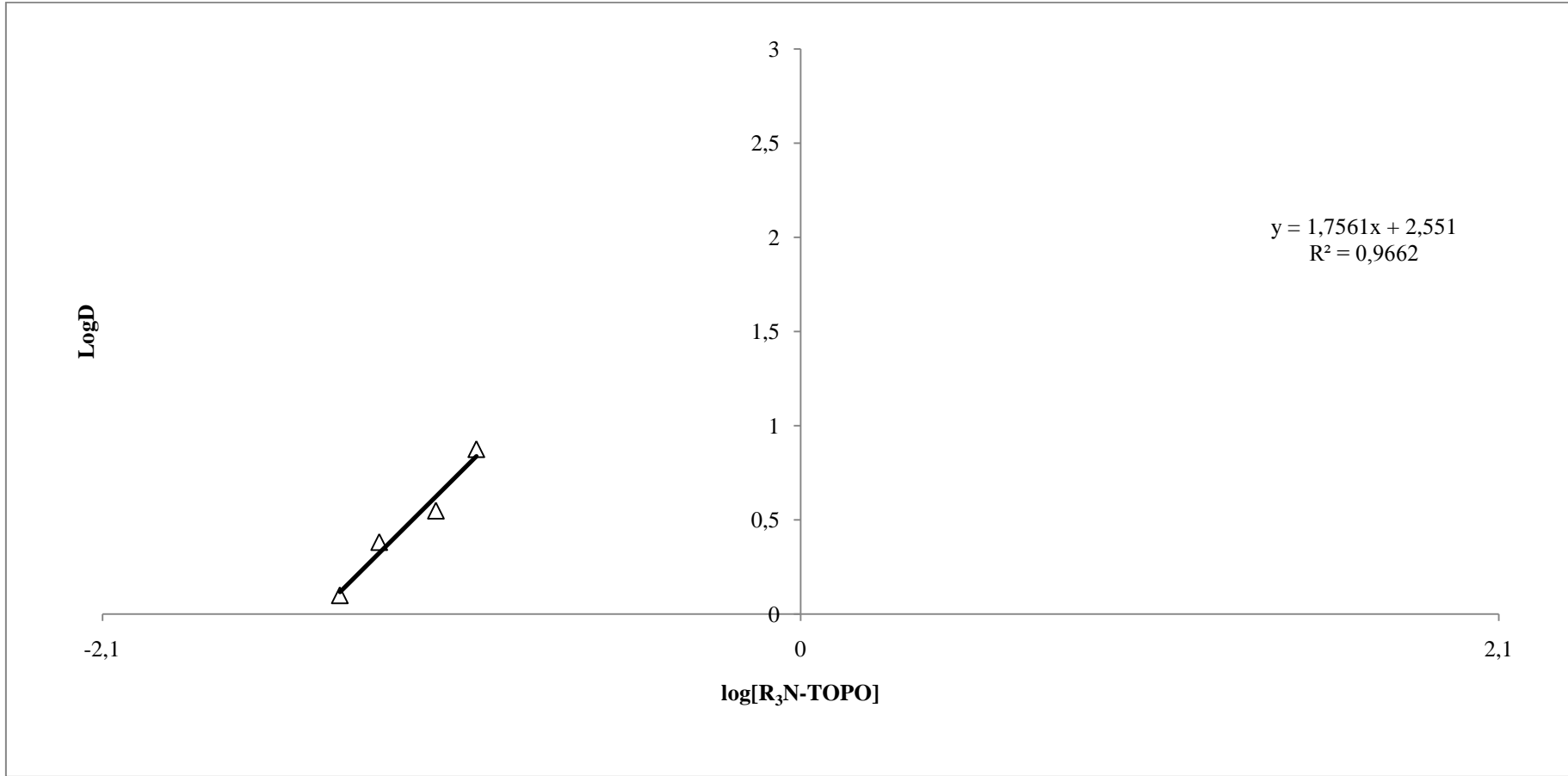
log[R ₃ N-TOPO]	-1,38	-1,26	-1,09	-0,97
logD	0,09	0,38	0,54	0,87

Tablo 4.16. logD-log[H⁺] değerleri (Besleme çözeltisi konsantrasyonu [Co²⁺]= 1002 ppm, sıcaklık= 25⁰C, ekstraksiyon süresi 1 dk, faz oranı 1.0, TIOA-TOPO oranı: 2% w/w, çözücü: ksilen, [NH₄SCN]= 0.5 M, karıştırma hızı: 800 rpm)

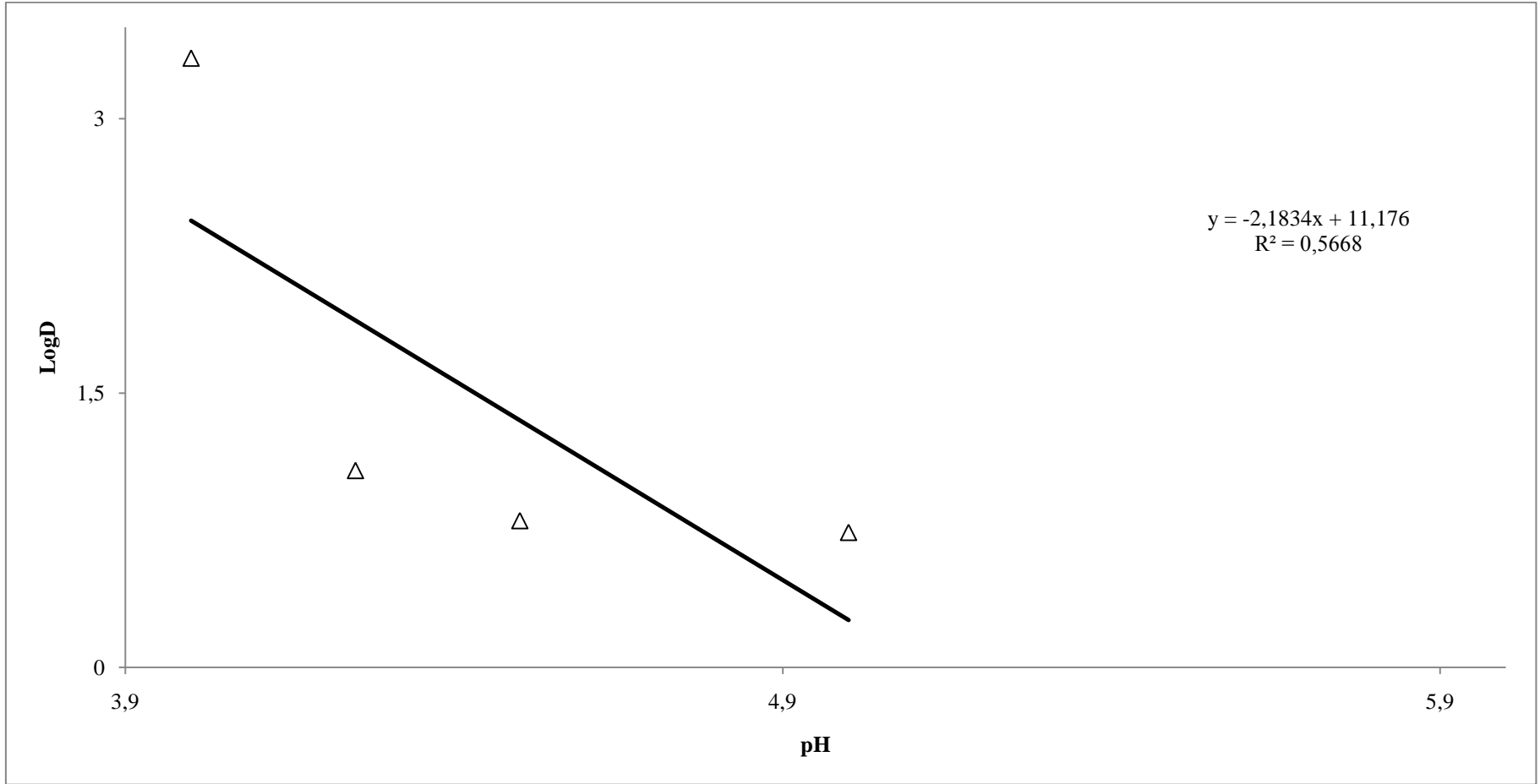
-log[H ⁺]	3,8	4	4,25	4,5	5	6
logD	-0,14	3,33	1,07	0,80	0,73	0,17

Tablo 4.17. logD-log[SCN⁻] değerleri (Besleme çözeltisi konsantrasyonu [Co²⁺]= 1002 ppm, sıcaklık= 25⁰C, ekstraksiyon süresi 1 dk, faz oranı 1.0, TIOA-TOPO oranı: 2% w/w, pH: 4.0, çözücü: ksilen, karıştırma hızı: 800 rpm)

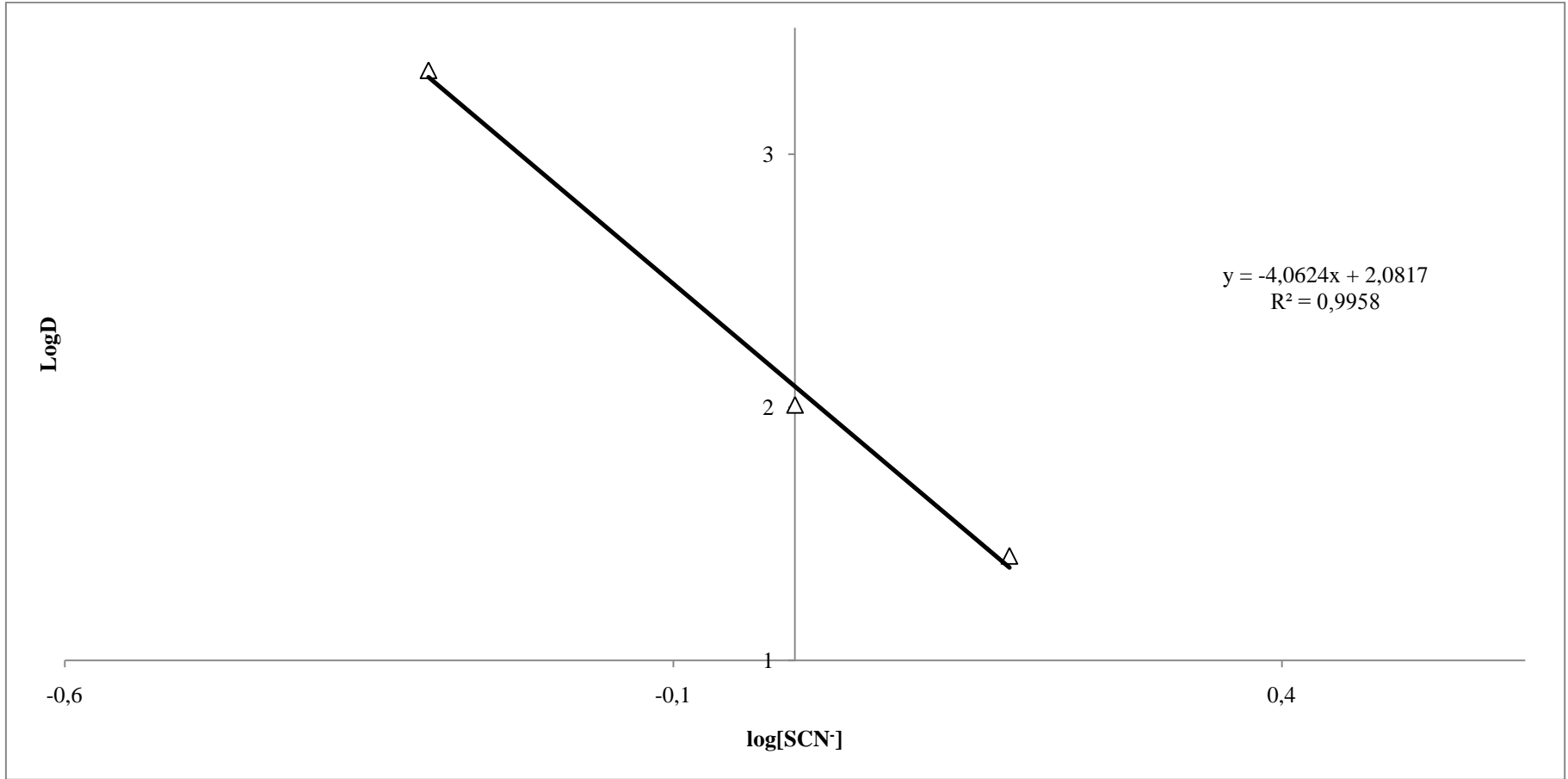
log[SCN ⁻]	-0,52	-0,30	0,00	0,17	0,30
logD	0,08	3,33	2,00	1,41	0,16



Şekil 4.15. logD-log[R₃N-TOPO] grafiği (Besleme çözeltisi konsantrasyonu [Co²⁺]= 1002 ppm, sıcaklık= 25⁰C, ekstraksiyon süresi 1 dk, faz oranı 1.0, pH: 4.0, çözücü: ksilen, [NH₄SCN]= 0.5 M, karıştırma hızı: 800 rpm)



Şekil 4.16. $\log D - \log[H^+]$ grafiği (Besleme çözeltisi konsantrasyonu $[Co^{2+}] = 1002$ ppm, sıcaklık = $25^{\circ}C$, ekstraksiyon süresi 1 dk, faz oranı 1.0, TIOA-TOPO oranı: 2% w/w, çözücü: ksilen, $[NH_4SCN] = 0.5$ M, karıştırma hızı: 800 rpm)



Şekil 4.17. logD-log[SCN⁻] grafiği (Besleme çözeltisi konsantrasyonu [Co²⁺]= 1002 ppm, sıcaklık= 25⁰C, ekstraksiyon süresi 1 dk, faz oranı 1.0, TIOA-TOPO oranı: 2% w/w, pH: 4.0, çözücü: ksilen, karıştırma hızı: 800 rpm)

4.4. Seçicilik (β)

Eşit konsantrasyonlarda kobalt ve nikel içeren besleme çözeltilerinden kobaltın seçici olarak nikelden ayrılması deneysel olarak incelendi. Kobaltın nikel'e göre ayırma faktörü veya seçiciliğinin ($\beta_{Co/Ni}$) optimum şartlarda değişmesi denklem (4.7)'den hesaplanarak Tablo 4.18'de gösterilmektedir.

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

Tablo 4.18'de verilen $\beta_{Co/Ni}$ değerlerinden kobaltın nikelden seçici olarak ayrılabilmesini göstermektedir.

Tablo 4.18. Optimum şartlarda kobalt ve nikelin dağılım faktörü ve seçiciliği

	D; Dağılım faktörü	
Besleme çözeltisi konsantrasyonu (ppm)	D_{Co} (5 dk)	D_{Ni} (5 dk)
1000 ppm Co(II)+ 1000 ppm Ni(II)	170,7	0,015
1500 ppm Co(II)+ 1500 ppm Ni(II)	611,1	0,014
2000 ppm Co(II)+ 2000 ppm Ni(II)	412,0	0,012
3000 ppm Co(II)+ 3000 ppm Ni(II)	253,7	0,013
	β ; seçicilik	
Besleme çözeltisi konsantrasyonu (ppm)	$\beta_{Co/Ni}$ (5 dk)	
1000 ppm Co(II)+ 1000 ppm Ni(II)	11264,3	
1500 ppm Co(II)+ 1500 ppm Ni(II)	43329,4	
2000 ppm Co(II)+ 2000 ppm Ni(II)	35575,3	
3000 ppm Co(II)+ 3000 ppm Ni(II)	19302,7	

BÖLÜM 5. SONUÇLAR

Ekstraktant olarak triizooktilamin (TIOA) ve trioktilfosfinoksit (TOPO) kullanılan çözücü ekstraksiyonu ile kobalt ve nikelin sinerjistik ekstraksiyonundan şu sonuçlar elde edilmiştir:

- Organik çözücü olarak: toluen, benzen, kerosen, diklorometan, m-ksilen denenmiş ve en uygun çözücü Şekil 4.1’de toluen olduğu görülmüştür.
- NH_4SCN konsantrasyonu 0,3-2,0 M arasında değiştirilmiş ve 0,5 M en uygun derişim olduğu belirlenmiştir.
- Besleme çözeltisi pH’sı 3,8-6,0 arasında değiştirilmiş ve Şekil 4.3’de uygun pH: 4,0 olduğu görülmüştür.
- Besleme çözeltisi karıştırma hızı 200-1200 rpm arasında değiştirilmiş ve 1000 rpm en uygun karıştırma hızı olduğu belirlenmiştir.
- Besleme çözeltisi ile organik faz arasındaki faz oranı 1/4-4/1 arasında değiştirilmiştir. Şekil 4.5’de görüldüğü gibi uygun oran V_o/V_{aq} : 2 olduğu saptanmıştır.
- Triizooktilamin (TIOA) ile trioktil fosfin oksit (TOPO) arasındaki ekstraktant konsantrasyonu oranı (1,2-0), (1,0-0,2), (0,8-0,4), (0,6-0,6), (0,4-0,8), (0,2-1,0), (0-1,2) g/20ml olarak değiştirilmiştir. Uygun oran (0,6-0,6) olduğu görülmüştür.

- Ekstraksiyon sıcaklığı 10-40 °C arasında değiştirilerek 25 °C uygun ekstraksiyon sıcaklığı olduğu görülmüştür.
- Ekstraksiyon süresi 1-10 dk arasında değiştirilerek uygun sürenin 5 dk olduğu görülmüştür.
- Optimum şartlar belirlenerek Co(II)/Ni(II) değişik konsantrasyonlarda ekstraksiyon gerçekleştirilmiş ve kobalt iyi ekstrakte edilirken nikel konsantrasyonu ekstraksiyonu etkilememiştir. Şekil 4.11, 4.12 ve 4.13’de görülmektedir.
- Sıyirmada NH₃ konsantrasyonu için 0,5-6 M arasında denemeler yapılmış ve en uygun konsantrasyonun 1 M olduğu görülmüştür.
- Sıyirmada faz oranı (V_o/V_{aq}), 1/4-4/1 arasında değiştirilerek en uygun kullanılabilirlik $V_{aq}/V_o:2$ olduğu belirlenmiştir.

BÖLÜM 6.TARTIŞMA VE ÖNERİLER

6.1. Tartışmalar

Solvent ekstraksiyon terimi katı bir çözünenin birbiri ile temas halindeki ve birbiri ile karışmayan iki sıvı içerisinde dağılımına dayanır. Bilim insanları ve mühendisler farklı organik veya inorganik katı çözünen madde dağılımlarının endüstriyel ve bilimsel kullanım amaçlı ayırma prosesi dinamikleri üzerinde yoğunlaşmışlardır.

Solvent ekstraksiyonunun temeli Şekil 6.1’de resmedilmiştir. Hücre (ayırma hunisi) iki faz halinde sıvı içermektedir. Bunlardan biri genellikle su (S_{aq}) diğeri ise organik çözücüdür (S_{org}). Solvent ekstraksiyon prosesinde organik solvent yoğunluğuna bağımlı olarak su fazının altında veya üzerinde olabilir. Başlangıçta fazların yalnızca bir tanesinde çözünebilen katı (A), son halde iki faz arasında dağılmalıdır. Dağılım dengeye ulaştığı zaman, Organik ve sulu fazdaki katı çözünen A’nın konsantrasyonlarının oranı dağılım katsayısı olarak adlandırılır.



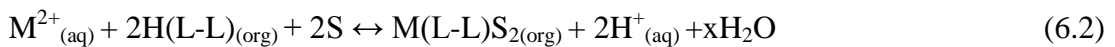
Şekil 6.1. Solvent ekstraksiyonunun şematik gösterimi

Genellikle iki farklı ekstraktantın karışımı, ayrı ayrı her bir ekstraktantın ekstraksiyon performanslarının toplamı kadar metal ekstraksiyonunu artırır. Bu durum aşağıda belirtilen sinerjizm faktörünü (SF) verir.

$$SF = \frac{D_{AB}}{D_A + D_B} \quad (6.1)$$

Aslında çok azı ticarileşmiş olmasına rağmen, büyük miktarda sinerjistik ekstraksiyon örneklerini literatürde bulmak mümkündür. Sinerjistik ekstraksiyon uygulamalarına endüstriyel ilgisizliğin temel nedeni, muhtemelen optimum sinerjizmi sağlamak için gerekli olan ekstraktant oranının ayarlanması ve bulunmasının zorluğudur. Ekstraksiyon süresince ekstraktantların buharlaşma kayıpları, suda çözünübilirlik, üçüncü faz oluşumu ve sürüklenme kontrol problemleri proses işletim zorluklarına sebep olmaktadır.

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



Çözücü cinsinin etkisi için; bölüm 4.2.1’de belirtilen şartlarda çözücüler denenmiştir. Sonuç olarak toluen ekstraksiyon için iyi bir çözücü olduğu görülmüştür. Bunun sebebi, toluenin diğerlerine göre yüksek polaritesi ve oluşan $[(R_3NH-TOPO)_2Co(SCN)_4]$ kompleksi için uyumlu bir çözücü olmasıdır. Bu nedenden dolayı optimum şartlarda organik çözücü olarak toluen kullanılmıştır.

Kompleks yapıcı NH_4SCN ’nin ekstraksiyona etkisi için; bölüm 4.2.2’de belirtilen şartlarda deneyler yapılmıştır. Kobalt ekstraksiyonu için gerekli olan tetrahedral $[Co(SCN)_4]^{-2}$ kompleksi, 0,5 M tiyosiyanat konsantrasyonunda yüksek verimde olduğu Şekil 4.2’de görülmektedir. Preston [71], organik ekstraktın elektronik spektrumunun incelenmesinden, kobaltın tetrahedral anyonu, $[Co(SCN)_4]^{-2}$ olarak ekstrakte edildiğini, buna karşılık nikelin bir oktahedral kompleksi, $[Ni(SCN)_6]^{-4}$ oluşturduğunu belirtmektedir. Optimum şartlarda NH_4SCN konsantrasyonu 0,5 M alınarak deneyler yapılmıştır.

pH değerinin ekstraksiyona etkisi için; bölüm 4.2.3’de belirtilen şartlarda deneyler yapılmıştır. Denklem (4.2)’de $[H^+]$ konsantrasyonunun $[(R_3NH-TOPO)_2Co(SCN)_4]$ kompleksi üzerine etkisi görülmektedir. Fakat yüksek proton konsantrasyonunda $H_2Co(SCN)_4$ gibi türler oluşacak ve bu türlerde tam iyonlaşma olmadığı için TIOA-TOPO ile kompleks oluşturmak güçleşecektir. Bu yüzden ekstraksiyon artan asit konsantrasyonu ile azalacaktır. pH yüksek olduğu değerlerde ise azalan proton konsantrasyonu ile $(R_3NH-TOPO)$ kompleks oluşumu azalacaktır. Buna paralel olarak ekstraksiyon yüzdesi de azalacaktır. Bu yüzden optimum şartlarda pH 4 olarak alınmış ve deneyler bu değerde yapılmıştır.

Karıştırma hızının ekstraksiyona etkisi için; bölüm 4.2.4’de belirtilen şartlarda denemeler yapılmıştır. 1000 rpm’de fazlar arasında iyi bir karışım oluşturularak homojen bir ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon yüzdesi daha düşük karıştırma hızlarında nispeten azalmıştır. 1000 rpm’den yüksek karıştırma hızlarında

ise çok fazla bir değişim gözlenmediğinden dolayı optimum şartlarda karıştırma hızı 1000 rpm olarak seçilmiştir.

Faz oranının ekstraksiyona etkisi için; bölüm 4.2.5’de belirtilen şartlarda denemeler yapılmıştır. V_{org}/V_{aq} oranı arttıkça ekstraksiyon yüzdesi artmaktadır. Başlangıç şartlarında faz oranı 2 olduğu zaman ekstraksiyon yüzdesi maksimuma ulaşmakta ve daha sonra fazla bir değişim olmamaktadır. Bu nedenden dolayı optimum şartlarda V_{org}/V_{aq} faz oranı 2 olarak alınmıştır.

Ekstraktant konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi için; bölüm 4.2.6’da belirtilen şartlarda denemeler yapılmıştır. Şekil 4.6 ve 4.7’den görüldüğü gibi tek başına ekstraktant kullanıldığında TIOA, TOPO’dan daha iyi bir ekstraksiyon kabiliyeti göstermektedir. Fakat sinerjistik ekstraktant karışımı olarak TIOA-TOPO kullanıldığında konsantrasyon yarıya indirildiğinde dahi sinerjik etki gözlenmekte ve ekstraksiyon verimi %88’e kadar yükselmektedir. Bu nedenden dolayı optimum şartlarda ekstraktant olarak 1/1 oranında TIOA/TOPO ekstraktantları kullanılmıştır.

Yapılan çalışmaya ait sinerjizm faktörleri eşitlik 6.1’e göre hesaplanmış ve Tablo 6.1’de verilmiştir. Buna göre TIOA ve yardımcı ekstraktant TOPO ile hazırlanan karışımlardan 50% TIOA ve 50% TOPO karışımının sinerjizm faktörü 0,87 olarak hesaplanmıştır. Tablodan görüldüğü üzere bu değer sinerjizmin en yüksek olduğu değerdir. Bu değerin altında ve üstündeki karışım oranlarında sinerjizm faktörlerinin düşük olduğu gözlenmektedir.

Tablo 6.1. Co(II) Ekstraksiyonu için sinerjizm faktörleri

Co(II) Ekstraksiyonu için sinerjizm faktörleri							
TOPO (w/w)	0,00	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20
TIOA (w/w)	1,20	1,00	0,80	0,60	0,40	0,20	0,00
D	5,77	3,61	3,01	7,38	3,06	2,67	2,67
SF	0,00	0,43	0,36	0,87	0,36	0,32	0,00

Sıcaklığın ekstraksiyona etkisi için; bölüm 4.2.7’de belirtilen şartlarda denemeler yapılmıştır. Şekil 4.8’de görüldüğü gibi ekstraksiyon sıcaklıkla artmaktadır. Organik çözücü buharlaşma oranı arttığı için 40°C’den daha yüksek sıcaklıklarda çalışılmadı. 25°C’de ekstraksiyon yüzdesi diğer sıcaklıklara göre daha yüksek olduğu için optimum şartlardaki deneyler 25°C’de gerçekleştirilmiştir.

Ekstraksiyon süresinin ekstraksiyona etkisini belirlemek için; bölüm 4.2.8’de belirtilen şartlarda denemeler yapılmıştır. Şekil 4.9’da görüldüğü gibi 5 dakikadan daha uzun ekstraksiyon süresinin ekstraksiyon yüzdesinde pozitif bir değişim sağlamadığı gözlenmiştir. Endüstriyel kullanım ve verimlilik açısından süre önemli bir faktördür. Bu nedenden dolayı daha kısa ekstraksiyon sürelerinin kullanımı solvent ekstraksiyon prosesi uygulamalarında tercih sebebi olmaktadır. Bu amaca yönelik olarak optimum şartlarda ekstraksiyon süresi 5 dk olarak belirlemiştir.

Yukarıda sonuçlar çerçevesinde optimum şartlar belirlenmiş ve bölüm 4.2.9’da verilmiştir. Bu şartlarda Co(II)/Ni(II) konsantrasyonları değiştirilerek ekstraksiyon kabiliyeti incelenmiştir. 3000 ppm’e kadar değişen Co(II)/Ni(II) konsantrasyonlarına rağmen elde edilen yüksek ekstraksiyon verimleri, prosesin optimize edildiğini göstermektedir.

Sıyırma için; optimum şartlarda belirli bir oranda kobalt ile doyurulmuş organik faz kullanılmıştır. Bölüm 4.2.11’de belirtilen şartlarda gerçekleştirilen sıyırma işlemleri ile 1M NH₃ çözeltisinin en uygun olduğu görülmektedir (bkz Şekil 4.13). Sıyırma işlemine faz oranının etkisi için; bölüm 4.2.12’de belirtilen şartlarda deneyler yapılmıştır. Değiştirilen V_{aq}/V_{org} oranları ile 4M daki sıyırma yüzdesi % 89’a kadar yükseltilmiştir. Şekil 4.14’de sonuçlar verilmektedir.

6.2. Öneriler

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

Bu araştırma kapsamında aşağıdaki deneysel çalışmaların yapılması konunun daha iyi anlaşılması yönünden faydalı olacaktır.

- Reaksiyon sitokiyometrilerinin belirlenmesinde Log-Log analizinin yanı sıra job yöntemi ve eğim oranları yöntemi gibi spektrofotometrik yöntemler de kullanılabilir. Böylece analizlerin karşılaştırılması ile doğruluk ve tutarlılıklarının teyit edilmesi sağlanmalıdır.
- FT-IR gibi spektroskopik ve NMR gibi moleküler yapı aydınlatma teknikleri ile organik ve sulu fazlarda oluşan organometalik komplekslerin yapısı tayin edilerek, ekstraksiyon ve sıyırma reaksiyon mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmalıdır.
- Sistemde sıcaklık kontrolünün daha uygun şekilde yapılabilmesi için ısı izolasyonu sağlanmalıdır. Böylece sisteme ait termodinamik parametreler (ΔG , ΔS , ΔH gibi) daha hassas bir biçimde deneysel olarak saptanabilir.
- Elde edilen deneysel sonuçlar, geliştirilebilecek bir matematiksel model ile karşılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] GRAYSON, M., Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, Vol. 6, Wiley, New York, pp. 481, 1980.
- [2] AL-BAZI, S. J., CHOW, A., Extraction of ruthenium thiocyanate and its separation from rhodium by polyurethane foam, Canada, 53, 1073, 1981.
- [3] BROWEN, H. J., CHEM, J. A., 9-Fluorenylmethoxycarbonyl function, a new base-sensitive amino-protecting group, p. 1082. 1970.
- [4] AL-BAZI, S. J., CHOW, A., Extraction of palladium thiocyanate with polyurethane foam, Canada, 29, 507, 1982.
- [5] RAUTENBACH, R., ALBRECHT, R., Membrane processes, Wiley, New York, 1989.
- [6] RITCEY, G. M., Commercial process for nickel and cobalt, Wiley, New York, pp.673-687, 1983.
- [7] GERHARD N., PLANT, I., PETROVA, A. A., TAGIROV, R. K, Hydrom, 60, 1–5(2001).
- [8] SAJÍ, J., RAO, T. P., IYER, C. S. P., REDDY, M. L. P., Hydrom, 49, 289–296 (1998).
- [9] SAYAR, N. A., FİLİZ, M., SAYAR, A. A., Hydrom, 96, 148–153 (2009).
- [10] HABASHI, F., Handbook of extractive metallurgy, Vol. 2, Wiley-Vch, Germany, 1997.
- [11] SIBLEY, S. F., Cobalt, www.usgs.gov. 18.03.2010.
- [12] KÜCHER, W., VERLAG, C. H., Chemische technology, Band 4, ISBN 3-446-13182-5, Wien 1986.
- [13] http://www.radiochemistry.org/periodictable/elements/isotopes_data/27.html. 19.03.2010.
- [14] <http://www.kimyaevi.org.tr>. 19.03.2010.

- [15] <http://www.maden.org.tr/www/7.BYKP/ekutup96/o511/rezervler.htm>. 02.04.2010.
- [16] RITCEY, G. M., ASHBROOK, A. W., Solvent extraction, Principles and applications to process metallurgy, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 279-361, 1979.
- [17] DEMİR, M., DEMİRCİ, Ş., USANMAZ, A., Anorganik kimya ve uygulaması, Devlet kitapları, s. 383-388, İstanbul, 1980.
- [18] <http://encyclopedia.thefreedictionary.com/Cobalt+hexamine>. 21.03.2010.
- [19] SÜRÜCÜ, A., Sulu çözeltilerden destekli sıvı membranlarla kobalt ve nikelin ayrılması, SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2008.
- [20] GÜNAY, V., Seramik malzemelerin sol-jel yöntemi ile üretimi, 5. Denizli malzeme sempozyumu, s. 312-318, Nisan 1993.
- [21] CANER, G., Nikel, Madencilik, MTA, Sayı.5, s.46-47, Ankara.
- [22] INOUE, K., TSUNOMACHI, H., Solvent extraction of copper and nickel with SME 529, Hydrometallurgy, 13, 73, 1984.
- [23] HABASHI, F., CANBAZOĞLU, M., Hidrometalurji, Madencilik, 1,1986.
- [24] DEVLET PLANLAMA ENSTİTÜSÜ, Yedinci beş yıllık kalkınma planı, ÖİK Antimuan, Tungsten, Nikel, Vanadyum, Molibden, Kalay, Manganez Raporları, Ankara, 1996.
- [25] DEVLET PLANLAMA ENSTİTÜSÜ, Sekizinci beş yıllık kalkınma planı, ÖİK Antimuan, Tungsten, Nikel, Vanadyum, Molibden, Kalay, Manganez Raporları, Ankara, 2001.
- [26] SIBLEY, S.F., Nickel, www.usgs.gov. 18.03.2010.
- [27] <http://encyclopedia.thefreedictionary.com/Nickel>. 19.03.2010.
- [28] SHEDD, K., B., Cobalt, www.usgs.gov. 18.03.2010.
- [29] <http://www.turkcebilgi.com/nikel/ansiklopedi>. 21.03.2010.
- [30] KARA, D., Bazı metal katyonlarının n,n'-bis(2hidroksi-5-bromo-benzil)1,2-diaminopropan ile çözücü ekstraksiyonu ve uygulamaları, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2001.
- [31] RAYDBERG, J., MUSİKAS, C., CHOPPİN, G. R. Principles and practices of solvent extraction, Marcel Dekker Inc., p. 1, 1992.

- [32] CHADWICK, MCDOWELL, W. J., BAES, C. F. JR., The synergistic extraction of manganese by macrocyclic crown ethers in combination with didodecylinaphthalene sulfonic acid: effect of macrocycle substituents, *Separation Science and Technology*, 23,12, 1311, 1988.
- [33] MOYER, B. A., DELMAU L. H., Etraction of Mn(II) from nitric acid by crown eter synergised cation exchange: extended equilibrium and infrared analysis, *Solvent extraction and ion exchange*, 11, 5, 889, 1993.
- [34] GEORGE, H. M., HENRY, F., *Solvent extraction in analytical chemistry*, John Wiley & Sons inc., , p.3, 1957.
- [35] LAITINEN, H. A., *Chemical analysis, An advanced text and reference*, Mc graw book company inc., New York, (1960), p.483.
- [36] JEFFERY G.H., BASSETT J., MENDHAM J., DENNEY R.C., *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*, John Wiley & Sons, New York, p.162, 1991.
- [37] GANDHI, M.N., DEOPKAR N.V., KHOPKAR, S.M., Solvent extraction separation of cobalt(II) from nickel and other metals with cyanex 272, *Talanta*, 40, 10, 1535 1993.
- [38] ARGEKAR, A.P., SHETLY A.K., Extraction of manganese (II) with bis(2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid and its spectrophotometric determination with formaldoxime, *Analytical Sciences*, 13, 1997.
- [39] APAK, R., 1. Ege analitik kimya günleri, Ege üniversitesi basımevi, (1998), 245.
- [40] KARADJOVA I., ARPADJAN S., MANDJUKOV P., DELİGEORGİEV T., Solvent extraction of cadmium, cobalt, copper, iron, manganese, nickel and zinc into methyl ketone with 2-(2-benzoxazolyl)malonaldehyde and 2-(2-benzoxazolyl) cyano acetaldehyde. Extraction Atomic absorption spectrophotometric determination of trace amounts of the metals in molybdates, 115, *Analyst*, 1539, 1990.
- [41] SARAN, R., BASU BAUL, T.S., SRİNIVAS, P., KHATHİNG, D.T., Simultaneous determination of trace heavy metals in waters by atomic absorption spectrometry after preconcentration by solvent extraction, *Analytical Letters*, 25, 8, 1545, 1992.
- [42] RALPH, G., SMITH, Jr., HERBERT, L. W., A solvent extraction technique for determining nanogram per liter concentrations of cadmium, copper, nickel and zinc in sea water, *Analytica Chimica Acta*, 113, 39, 1980.

- [43] TAO, S., SHIJO, Y., WU, L., LIN, L., Preconcentration of trace amounts of silver and cadmium by ion exchange and microextraction from water for flame atomic absorption spectrometry, *Analyst*, 119, 1455, 1994.
- [44] KHALID, N., CHAUDHRI, S. A., SAEED, M. M., AHMED, J., Separation and preconcentration of lead and cadmium with 4-(4-chlorophenyl)-2-phenyl-5-thiazoleacetic acid and its application in soil and seawater, *Separation Science, and Technology*, 31, 2, 229, 1996.
- [45] MARCELO, S. C., FRAGA, I. C. S., NETO, K. C. M., EUCLIDES, Q., FILHO, S., Selective determination of cobalt using polyurethane foam and 2-(2-benzothiazolylazo)-2-p-cresol as a spectrophotometric reagent, *Talanta*, 43, 1675, 1996.
- [46] BRAUN, T., ABBAS, M.N., Spectrophotometric determination of traces of cobalt in water after preconcentration on reagent-loaded polyurethane foams, *Analytica Chimica Acta*, 119, 113, 1980.
- [47] GARG, B.S., SHARMA, R.K., BIST, J.S., BHOJAK, N., MITTAL S., Separation and preconcentration of metal ions and their estimation in vitamin, steel and milk samples using o-vanillin-immobilized silica gel, *Talanta*, 48,1, 49, 1999.
- [48] ŞAMARA, C., KOUİMTZİS, Th. A., Preconcentration of trace metals in natural waters with 2,2'-dipyridyl-4-ammo-3-hydrazino-5-merkpto-1,2,4-triazolehydrazone supported on silica gel, *Analytica Chimica Acta*, 174, 305, 1985.
- [49] TONG, A., AKAMA, Y., TANAKA, S., Preconcentration of copper, cobalt and nickel with 3-methyl-1-phenyl-4-stearoyl-5-pyrazolone loaded on silica, *Analyst*, 115, 1990.
- [50] GONZALEZ, M. M., GALLEGO, M., VALCARCEL, M., Continuous sorbent preconcentration for the electrothermal atomic absorption spectrometric determination of ultratrace amounts of cobalt in milled wheat fractions, *J. of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 10, 4514, 2000.
- [51] DADFARNIA, S., JAFARZADEH, M.H. Online trace enrichment and determination of cobalt ion as an anionic by flow injection atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal*, 63, 2, 226, 1999.
- [52] MOREIRA, J. C., COUSHIKEM, Y., Preconcentration of metal ions on silica gel modified with 3-(1-imidazolyl)propyl groups, *Analytica Chimica Acta*, 176, 263, 1985.
- [53] APAK, R., TÜTEM, E., HÜGÜL, M., HIZAL J., Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes), *Water Research*, 32, 2, 430, 1998.

- [54] BANKOWSKY, Y. A., VĪRCAWS, M. V., VEVERĪS, O. E., PELNE, AR., VĪRCAVA, D. K., Preconcentration of microamunts of elements in natural waters with 8-mercaptoquinoline and bis(8-quinolyl)disulphide for their atomic absorbtion determination, *Talanta*, 34, 1, 19, 1987.
- [55] BERN, H., RYAN, D. E., Determination of seven trace elements in natural waters. by neutron activation analysis after preconcentration with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, *Analytica Chimica Acta*, 66, 189, 1984.
- [56] SMĪTH, C. L., MOTOOKA, J. M., WĪLSON, W. R., Analysis of trace metals in water by inductively coupled plasma emission spectrometry using sodium dibenzylthiocarbamate for preconcentration, *Analytical Letters, Part A, Chemical Analysis*, 17, 15, 1715, 1984.
- [57] NAKASHĪMA, S., YAGĪ, M., Simultaneous determination of copper, nickel and cobalt in water by coprecipitation flotation for electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analytical Letters, Part A-Chemical Analysis*, 17, 15, 1693, 1984.
- [58] MĪR, J. M., JĪMENEZ, M. S., CASTŪLO, J. R., A solvent extraction-atomic absorption method for cobalt determination in vitamins by flow injection analysis, *Ouimica Analytical*, 15, 3, 255, 1996.
- [59] KHANDWE, R. M., KHOPKAR, S. M., Calix(6) arene carboxylate derivative for solvent extraction separation of iron (III), *Talanta*, 46, 521, 1998.
- [60] DREĪSĪNGER, D. B., COOPER, W. C, The solvent extraction separation of cobalt and nickel using 2-ethylhexylphosphinic acid mono -2- ethylhexyl ester, *Hydrometallurgy*, 12, 1, 1984.
- [61] KATSUTA, S., SUZUKĪ, N., Selectivity improvement in the solvent extraction of iron(III) and copper (II) with 8-quinolinol by the addition of halophenols, *Analytical Letters*, 26, 5, 947, 1993.
- [62] ABE, S., SONE, T., FUJŪ, K., ENDO, M., Liquid liquid extraction of transition metal ions with macrocyclic schiff bases containing phenol or thiophene subunits, *Analytica Chimica Acta*, 274, 141, 1993.
- [63] SHETKAR, P. B., GAUDH, J. S., SHĪNDE, V. M., Extraction of gold(III) with triphenylphosphine sulfide and subsequent spectrophotometric determination, *Separation Science and technology*, 32, 11, 1937, 1997.
- [64] MAHLMAN, H. A, LEDDĪCOTTE, G. W., MOORE, F. L., Separation of cobalt and zinc by liquid liquid extraction, *Analytical Chemistry*, 26, 12, 1939, 1954.

- [65] LOGEAT, M., MANKOWSKI, G., MOLINIER, J., LENZI, M., Complete separation of copper from cobalt by solvent extraction with triisooctylamine, *Hydrometallurgy*, 9, 105, 1982.
- [66] WASSINK, B., DREISINGER, D., HOWARD, J., Solvent extraction separation of zinc and cadmium from nickel and cobalt using Aliquat 336, a strong base anion exchanger, in the chloride and thiocyanate forms, *Hydrometallurgy*, 57, 235, 2000.
- [67] OWUSU, G, Selective extractions of Zn, Cd from Zn-Cd-Co-Ni sulphate solution using di-2-ethylhexyl phosphoric acid extractant, *Hydrometallurgy*, 41, 205, 1998.
- [68] DEVI, N. B., NATHSARMA, K. C., CHAKRAVORTTY, V., Extraction and separation of Mn(II) and Zn(II) from sulphate Solutions by sodium salt of Cyanex 272, *Hydrometallurgy*, 45, 167, 1997.
- [69] OGWUEGBU, M. O. C., OFORKA, N. C., Solvent extraction separation studies of iron(III), cobalt(II), nickel(II) and copper(II) from aqueous solution with 1-phenyl-3-methyl-4-(p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone, *Hydrometallurgy*, 34, 359, 1994.
- [70] SENAPATI, D., CHAUDHURY, G. R., BHASKARA SARMA, P. V. R., Purification of nickel sulphate solutions containing iron, copper, cobalt, zinc and manganese, *J. Chem. Tech. Biotechnology*, 59, 335, 1994.
- [71] PRESTON, J.S., Solvent extraction of cobalt (II) and nickel (II) by a quaternary (II) ammonium thiocyanate, *Separation and purification technology*, 17, 1697-1718. 1982.
- [72] AMIROV, R. R., RUSSIAN J., Separation of cobalt and nickel from acidic leach solution by emulsion liquid membranes using Alamine 300 (TOA) as a mobile carrier, *Coord. Chem.*, 29, 559-563, 2003.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Ankara'da doğdu. İlkokul, ortaokul ve liseyi Ankara' da tamamladı. 2004-2008 yılları arasında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü tamamladı. 2008 yılında Sakarya Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisansa başladı. Öğrenimine Sakarya'da devam etmektedir.