İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SOLVENT EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE ATIK ÇÖZELTİLERDEN SOY METALLERİN GERİ KAZANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Müh. M. Gözde YILMAZ

Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı: Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Servet TİMUR

MAYIS 2005

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SOLVENT EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE ATIK ÇÖZELTİLERDEN SOY METALLERİN GERİ KAZANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Müh. Melis Gözde YILMAZ
(506011178)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 9 Mayıs 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Mayıs 2005

Tez Danışmanı :	**Prof.Dr. Servet TİMUR**
Diğer Jüri Üyeleri	**Prof.Dr. Cüneyt ARSLAN (İ.T.Ü.)**
	Prof.Dr. Fatma ARSLAN (İ.T.Ü.)

MAYIS 2005

ÖNSÖZ

Bugüne kadar bana devamlı destek olan Sevgili Anneciğim Siham YILMAZ ve Sevgili Babacığım Akın YILMAZ, sizler sahip olduğum en değerli varlıklarsınız. Bana harcadığınız emek, gösterdiğiniz sevgi ve anlayış için sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince bana bir ağabey gibi yaklaşan, her konuda bana destek olan ve anlayışını esirgemeyen, doğru bildiği değerleri bizlerle paylaşan ve bir mühendisin nasıl olması gerektiğini öğreten hocam Doç. Dr. Servet TİMUR'a teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Benim bu bölümde yüksek lisans yapmam için aklımı çelen, bana bir baba sevgisiyle yaklaşan saygıdeğer hocamız Prof. Dr. Erman TULGAR'a, metalurji bilimini bize keyifle öğreten ve öğrenirken keyif almamızı sağlayan sayın hocamız Prof. Dr. İsmail Duman'a ve tüm hocalarım ile araştırma görevlilerine;

Okuldaki varlıkları ve sıcak dostluklarıyla bana destek sağlayan çok sevgili arkadaşlarım Araş. Gör. Aybars GÜVEN, Araş. Gör. Selim ERTÜRK, Araş. Gör. Cüneyt GÜRCAN, Araş. Gör. Nuri SOLAK, Araş. Gör. Esra ÇAPANOĞLU, Araş. Gör. Dilara NİLÜFER, Met. Müh. Bülent SELEK, Met. Müh. Deniz ÖNGEL, Met. Müh. Barış ERDEM, Met. Müh. Alican ERSİN, Met. Müh. Nur KARAYAZGAN'a;

Bize her konuda yardımcı olan ve ilgi gösteren Yard. Doç. Dr. Gökhan ORHAN'a ve gene bizlere her istediğimizde yardımcı olan, Araş. Gör.Özgenur KAHVECİOĞLU, Araş. Gör. Güldem KARTAL'a;

Çalışmamın önemli bir kısmını oluşturan kimyasal analizlerimin gerçekleştirilmesini titiz çalışmalarıyla sağlayan değerli ablalarım Kimya Müh. İnci KOL ve Kimya Müh. Müberra ASLAN'a;

Tüm yüksek lisans eğitimim boyunca bana destek veren ve kahrımı çeken tüm Vastaş A.Ş. çalışanlarına;

Ve her zaman yanımda olan hayat arkadaşım Cihangir Şen'e;

sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Mayıs, 2005 **Maden Müh. M.Gözde YILMAZ**

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ v
ŞEKİL LİSTESİ vı
ÖZET vıı
SUMMARY ıx

1. GİRİŞ VE AMAÇ 1

2. TEORİK BİLGİLER 2
2.1. Solvent Ekstraksiyon Hakkında Genel Bilgi 2
2.2. Solvent Ekstraksiyonda İşlem Kademeleri 3
2.2.1. Yükleme Adımı 3
2.2.2. Sıyırma Adımı 4
2.3. Yüklemem Verimine Etki Eden Faktörler 4
2.3.1. Ekstraksiyon Katsayısı 4
2.3.2. Ekstraktant Konsantrasyonu 4
2.3.3. Çözeltinin pH Değeri 4
2.3.4. Sıvı Faz Kompozisyonu 5
2.3.5. Metal İyonu Konsantrasyonu 5
2.3.6. Solvent Yükleme Kapasitesi 6
2.3.7. Sıyırma Çözeltisi Kompozisyonu 6
2.4. Solventlerde Aranan Özellikler 6
2.5. Ekstraktantlarda Aranan Özellikler 6
2.5.1. Organik Ekstraktant Çeşitleri 7
2.5.1.1. Nötral – Çözücü Ekstraktantlar 7
2.5.1.2. Asidik – Katyonik Ekstraktantlar 7
2.5.1.3. Bazik – Anyonik Ekstraktantlar 8
2.5.1.4. Şelat Ekstraktantlar 8
2.6. Seyrelticiler 8
2.7. Solvent Ekstraksiyonda Önemli Denklemler ve Katsayılar 9
2.8. Mccabe-Thiele Diyagramı 13
2.9. Solvent Ekstraksiyonun Avantajları 14
2.10. Solvent Ekstraksiyonun Dezavantajları 14
2.11. Soy Metalleri Yüklemek İçin Kullanılan Bazı Organikler 15

3. KULLANILAN EKSTRAKTANTLARLA İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR **16**
3.1. IONQUEST 801 ile Yapılmış Çalışmalar 16
3.2. CYANEX 471X ile Yapılmış Çalışmalar 17
3.3 TBP ile Yapılmış Çalışmalar 21
3.4. DEHPA ile Yapılmış Çalışmalar 23

4. KULLANILAN ÇÖZELTİLERİN ENDÜSTRİDEKİ KAYNAĞI **24**

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **28**
5.1. Başlangıç Hammaddeleri 28
5.1.1. Kullanılan Solventler 28
5.1.2. Kullanılan Çözeltiler 28
5.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler 29
5.3. Deneylerin Yapılışı 29
5.3.1. Sabit Parametreler 30
5.3.2. İncelenen Parametreler 31

6. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER **34**
6.1. Optimum pH Değeri Belirleme Deneyleri Sonuçları 34
6.2. Optimum Yükleme Süresi Belirleme Deneyleri Sonuçları 37
6.3. Optimum A/O Oranı Belirleme Deneyleri Sonuçları 39
6.4. Kademe Sayısı Belirleme Deneyleri Sonuçları 45
6.5. Sıyırma Çözeltisi Tayini Deney Sonuçları 50
6.6. Cu içeren Endüstriyel Çözelti ile Yapılan Ag^+ Yükleme Deney Sonuçları 53

7.Genel Sonuçlar **56**

KAYNAKLAR **60**

ÖZGEÇMİŞ **62**

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1.	Soy metal ekstraksiyonunda kullanılan organikler ……....	15
Tablo 5.1.	Deneylerde kullanılan malzeme ve cihazlar ……..	29
Tablo 5.2.	Solventlerin (0,5 M) yükleme kapasiteleri…….....	31
Tablo 5.3.	Teorik olarak gereken minimum solvent miktarı	31
Tablo 5.4.	Optimum pH aralığını belirlemek için yapılan deneylerin pH değerleri ….....	32
Tablo 5.5.	Kullanılan sıyırma çözeltileri.....	33
Tablo 5.6.	Denenlerde kullanılan A/O oranları …….....	33

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 2.1.	Solvent ekstraksiyon devresi	3
Şekil 2.2.	Çözelti pH değerinin ekstraksiyona etkisi	5
Şekil 2.3.	Mccabe Thiele Diyagramı	13
Şekil 3.1.	Ionquest 801 ekstraktantının pH'a bağlı metal ekstraksiyon verimi [13]	17
Şekil 3.2.	Gümüş ekstraksiyon izotermi [15]	18
Şekil 3.3.	Gümüş sıyırma izotermi [15]	19
Şekil 3.4.	Pt ve Pd ekstraksiyon kinetiği [15]	20
Şekil 3.5.	Tri-nbutyl phosphate (TBP) in nitrik asit ortamında TCA (trichloroacetate) ilaveli ve TCA ilavesiz Rh yüklemesinde pH'ın etkisi	22
Şekil 5.1.	Deneylerde kullanılan HS 500 çalkalayıcı	30
Şekil 6.1.	Farklı pH değerlerine göre solventlerin Rh^{3+} ekstraksiyon verimleri	34
Şekil 6.2.	Farklı pH değerlerine göre solventlerin Au^{3+} ekstraksiyon verimleri	35
Şekil 6.3.	Farklı pH değerlerine göre solventlerin Ag^{+} ekstraksiyon verimleri	36
Şekil 6.4.	$AgNO_3$ ile yükleme sırasında bozulan TBP	37
Şekil 6.5.	0,5 M DEHPA solventi ile ve pH:3 değerinde farklı çalkalama sürelerine göre Rh^{3+} ekstraksiyonu verimleri	38
Şekil 6.6.	0,5 M Cyanex 471X solventi ile ve pH:2 değerinde farklı çalkalama sürelerine göre Au^{3+} ekstraksiyonu verimleri	39
Şekil 6.7.	0,5 M Ionquest 801 solventi ile ve pH:1 değerinde farklı çalkalama sürelerine göre Ag^{+} ekstraksiyonu verimleri	39
Şekil 6.8.	0,5 M DEHPA solventi ile ve çözelti pH değeri 3'de farklı A/O oranlarına göre Ag^{+} ekstraksiyonu	40
Şekil 6.9.	0,5 M Cyanex 471X solventi ile ve çözelti pH değeri 3'de farklı A/O oranlarına göre Ag^{+} ekstraksiyonu	41
Şekil 6.10.	0,5 M Ionquest 801 solventi ile ve çözelti pH değeri 3'de farklı A/O oranlarına göre Ag^{+} ekstraksiyonu	42
Şekil 6.11.	0,5 M DEHPA solventi ile ve çözelti pH değeri 2'de farklı A/O oranlarına göre Au^{3+} ekstraksiyonu	42
Şekil 6.12.	0,5 M Cyanex 471X solventi ile ve çözelti pH değeri 2'de farklı A/O oranlarına göre Au^{3+} ekstraksiyonu	43
Şekil 6.13.	0,5 M TBP solventi ile ve çözelti pH değeri 0,5'de farklı A/O oranlarına göre Au^{3+} ekstraksiyonu	44
Şekil 6.14.	0,5 M DEHPA solventi ile ve çözelti pH'ı 4 değerinde farklı A/O oranlarına göre Rh^{3+} ekstraksiyonu	44
Şekil 6.15.	0,5 M Ionquest 801 solventi ile ve çözelti pH değeri 4'de farklı A/O oranlarına göre Rh^{3+} ekstraksiyonu,	45

Şekil 6.16. Ag^+ yüklemek için farklı A/O oranlarında 0,5 M Cyanex solventi ile yapılan kademe sayısı belirleme deney sonuçları 46
Şekil 6.17. Ag^+ yüklemek için farklı A/O oranlarında 0,5 M DEHPA solventi ile yapılan kademe sayısı belirleme deney sonuçları..... 47
Şekil 6.18. Ag^+ yüklemek için farklı A/O oranlarında 0,5 M Ionquest 801 solventi ile yapılan kademe sayısı belirleme deney sonuçları..... 47
Şekil 6.19. Au^{3+} yüklemek için farklı A/O oranlarında 0,5 M Cyanex 471X solventi ile yapılan kademe sayısı belirleme deney sonuçları..... 48
Şekil 6.20. Au yüklemek için farklı A/O oranlarında 0,5 M DEHPA solventi ile yapılan kademe sayısı belirleme deney sonuçları..... 48
Şekil 6.21. Au^{3+} yüklemek için farklı A/O oranlarında 0,5 M TBP solventi ile yapılan kademe sayısı belirleme deney sonuçları..... 49
Şekil 6.22. Rh^{3+} yüklemek için farklı A/O oranlarında 0,5 M DEHPA solventi ile yapılan kademe sayısı belirleme deney sonuçları..... 50
Şekil 6.23. Rh^{3+} yüklemek için farklı A/O oranlarında 0,5 M Ionquest solventi ile yapılan kademe sayısı belirleme deney sonuçları..... 50
Şekil 6.24. pH:3 değerinde Rh^{3+} ile yüklenmiş 0,5 M DEHPA solventinin farklı sıyırma çözeltileri ile sıyırma verimleri..... 51
Şekil 6.25. pH:2 değerinde Au^{3+} ile yüklenmiş 0,5 M Cyanex 471X solventinin farklı sıyırma çözeltileri ile sıyırma verimleri..... 52
Şekil 6.26. pH:1 değerinde Ag^+ ile yüklenmiş 0,5 M Ionquest 801 solventinin farklı sıyırma çözeltileri ile sıyırma verimleri..... 53
Şekil 6.27. KCN ile sıyırma sırasında bozulan Ag yüklü Ionquest 801..... 53
Şekil 6.28. Cu^{2+} içeren endüstriyel çözeltiden Ag^+ yüklemek için yapılan deney sonuçları..... 54

SOLVENT EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE ATIK ÇÖZELTİLERDEN SOY METALLERİN GERİ KAZANIMI

ÖZET

Farklı endüstrilerde uygulanan soy metal kaplama işlemleri sonucu oluşan yıkama sularında, çeşitli metalurjik proseslerde oluşan atık çözeltilerde, film banyo atıklarında düşük konsantrasyonlarda soy metal içeren çözeltiler oluşmaktadır. Çeşitli proseslerden gelen bu atık çözeltilerden soy metallerin geri kazanımı ekonomik olarak önem kazanmıştır.

Bu çalışmada soy metalleri içeren çözeltilerden solvent ekstraksiyon yöntemiyle 4 farklı ekstraktant kullanılarak çözeltideki Rh, Au ve Ag'nin selektif olarak organik faza ekstraksiyonu sentetik olarak hazırlanmış ve endüstriyel çözeltiler kullanılarak incelenmiştir. Araştırmada kullanılan ekstraktantlar; TBP(Tri-n butyl phosphate), DEHPA – Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid, IONQUEST 801, CYANEX 471X'tir. Çalışmada denge pH'ının ekstraksiyon katsayısı üzerindeki etkisi, farklı solventlerin yükleme kapasiteleri ve ekstraksiyon verimi üzerindeki etkileri, sıyırıcı asitlerin sıyırma verimleri incelenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda 82,5 mg/l Rh^{3+} içeren çözeltiden Rh^{3+} 'un en iyi Ionquest801 ile pH: 4 değerinde % 41,21 ve DEHPA ile pH: 3,5 değerinde %60 verimle yüklendiği görülmüştür. 138 mg/l Ag^{+} içeren çözeltiden Ag^{+} 'ün en iyi Ionquest 801 ve Cyanex 471X ile pH: 1-4 değer aralığında % 100 verimle yüklendiği görülmüştür. 100 mg/l Au^{3+} içeren çözeltiden Au^{3+}'nın Cyanex 471X ile pH: 1-4 değer aralığında % 100 ve TBP ile pH: 0,5 değerinde %100 verimle atık çözeltilerden kazanılabileceği tespit edilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalarda rodyum hariç diğer soy metallerin SX ile geri kazanımında prosesin çok adımlı olmasının gerekmediği ve genellikle 1- 3 işlem adımında maksimum geri kazanım oranlarına ulaşılabildiği tespit edilmiştir.

Solvent ekstraksiyonda proses optimizasyonu ve tankların hacim kullanımı açısından kritik olan A/O oranlarının 1/100 seviyelerine kadar düşürülebileceği görülmüştür.

RECOVERY OF PRECIOUS METALS FROM WASTE SOLUTIONS BY USING SOLVENT EXTRACTION METHOD

SUMMARY

Jeweler's scraps such as casting fins, cutting and press wastes, gold alloying wastes contain precious metals such as Au, Ag, Rh, Pt, and Pd. In this study, extraction of Rh, Au and Ag to the organic phase has been researched. Four different extractants has been used as agent. These are; TBP (Tri-n butyl phosphate), DEHPA – Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid, IONQUEST 801 and CYANEX 471.

Parameters that have been examined are; effect of equilibrium pH on the extraction coefficient, loading capacity of the extractant, effect of extraction period and effect of stripping solution type on the stripping efficiency.

During the experiments, the procedure has been as follows; to make preliminary tests to determine the equilibrium conditions, then loading experiments have been done by using a mixer and lastly loaded metals has been stripped by means of several stripping solutions.

Eventually, selective metal loading capacity of four different extractants has been investigated and efficiencies of these extractants have been compared to each other.

As a result; the best loadings from the solution that contains 82,5 mg/l Rh^{3+} has been with Ionquest 801 41,21% at pH: 4 and with DEHPA 60% at pH: 3,5. For Ag^{+} the best loadingds from the solution that contains 138 mg/l Ag^{+} has been with Ionquest 801 and Cyanex 471X 100% between the pH range of 1 –4. For Au^{3+} the best loadings from the solution that contains 100 mg/l Au^{3+} has been with Cyanex 471X 100% between the pH range of 1-4 and with TBP %100 at pH: 0,5

According to the experimental studies, maximum amount of precious metals except Rhodium are recovered in 1 – 3 stages by Solvent Extraction (SX) Process, although there is no need multi-step process for the recovery of such metals.

In the optimization of SX process and tank volume, it is seen that critical ratio of A/O can be decreased to 1/100.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Tarihsel olarak solvent ekstraksiyon prosesi, uranyumun işlenmeye başladığı dönemlerde geliştirilmiştir, 1940'lardan itibaren radyoaktif metallerin ayrımı ve eldesi ile ilgili yapılan çalışmalar bu yöntemin geniş uygulamalar bulmasına yol açmıştır. Solvent Ekstraksiyon yöntemi kullanılarak kompleks cevherlerden hidrometalurjik yollarla metal kazanımının gerçekleşebilmesi, bu yöntemin metalurjik proseslere uygulanmasının önemli bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Yeni organik ekstraktantlar ile ilgili sürdürülen çalışmalar ve bunların sonuçları, solvent ekstraksiyon yöntemi sayesinde hidrometalurjik olarak bir çok demirdışı metalin elde edilmesine olanak sağlamıştır.

Ülkemizde yılda 270 ton altın takı üretilmektedir. Üretim esnasında gerçekleştirilen hidrometalurjik proseslerden geriye kalan atık çözeltilerin ve bu çözeltilerin içerdikleri soy metallerin miktarları düşünüldüğünde, bu çözeltilerden soy metallerin geri kazanımı ekonomik bir değer olarak ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışmada bu tür atık çözeltilerden soy metallerin geri kazanım olanaklarının değerlendirilmesine yönelik olarak sentetik çözeltiler hazırlanarak, bu çözeltilerden dört farklı organik solvent kullanılarak, değişik pH değerlerindeki besleme çözeltilerinden, farklı A/O (A: sulu faz O: organik faz) oranlarında soy metal iyonlarının sulu fazdan organik faza alınarak geri kazanılmaları zamanın ve işlem kademesinin fonksiyonu olarak incelenmiştir.

2. TEORİK BİLGİLER

Solvent Ekstraksiyon prosesi basitçe aşağıdaki gibi bir denge reaksiyonu uyarınca gerçekleşir.

$$M^{n}(aq) + nRH(org) \Leftrightarrow MR_{n}(org) + nH^{+}(aq) \qquad (2.1)$$

Birinci adım olan ekstraksiyon adımında metal ,**M**, sıvı fazdan organik faza ,**E**, geçer, eşitliğin sağ tarafı. İkinci adım birinci adımın tersidir(eşitliğin sol tarafı).

Basit gibi gözüken bu işlem, organik tipi ve sıvı faz kompozisyonu gibi çeşitli etkenlere bağlı olarak karmaşıklaşabilir.

Solvent ekstraksiyon ile:

a- Çözelti temizleme

b- Konsantrasyon arttırma

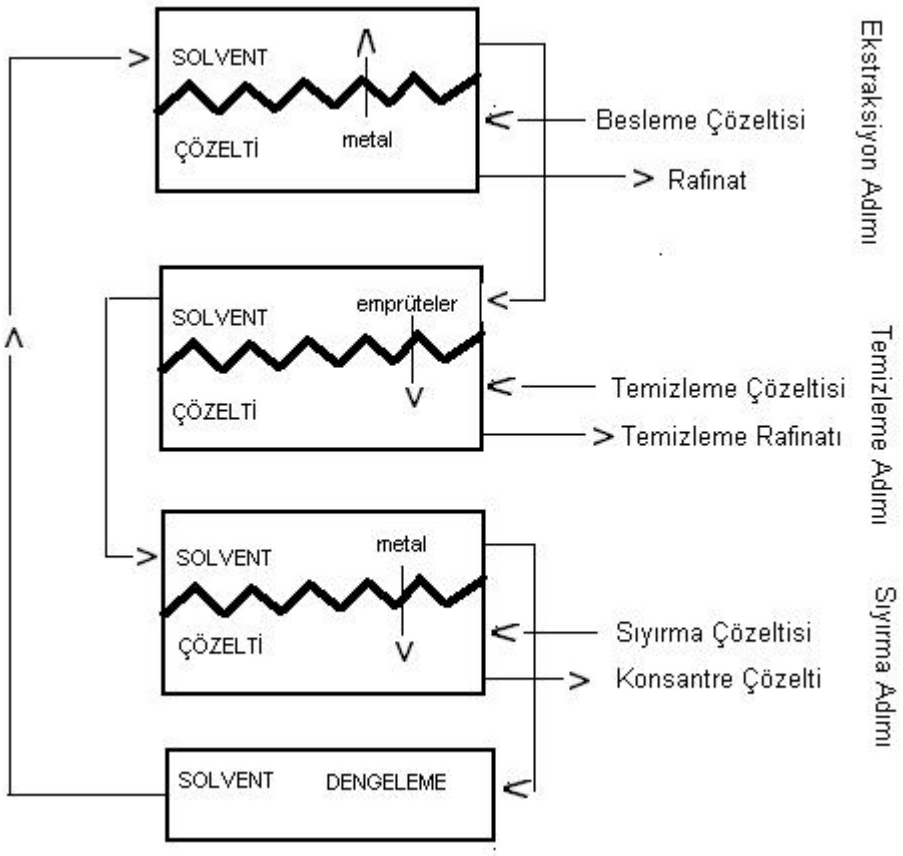
c- Karışık çözeltilerden selektif olarak metalleri ayırma

d- Metalurjik atıkların işlenmesi

mümkündür.

2.1. Solvent Ekstraksiyon Hakkında Genel Bilgi

Genel anlamda bir Solvent Ekstraksiyon (SX) devresi Şekil 2.1 de gösterildiği gibidir. Metal içeren zengin çözelti ile solvent sisteme beslenir ve iki fazın birbiriyle efektif olarak teması sağlanır. Yükleme adımından sonra yüklü solvent başka bir kaba alınarak temizlenme işlemine tabi tutulabilir. Temizlemeden sonra yüklü solvent üçüncü aşama olan sıyırma aşamasına gönderilir. Bu aşamada metal organik fazdan, uygun bir çözeltiye geçirilir ve çözelti metal üretim prosesine gönderilir.



Şekil 2.1. Solvent Ekstraksiyon devresi [27]

2.2. Solvent Ekstraksiyonda İşlem Kademeleri

Yukarıda da bahsedildiği gibi temel olarak solvent ekstraksiyonda iki kademede işlem yapılır.

2.2.1. Yükleme Adımı

Birinci kademede metal organik ve sulu fazın karıştırılarak birbiriyle temas ettirilmesi sonucu 2.1. nolu reaksiyon gereğince çözeltiden organik faza metal kompleksi olarak geçer. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra organik ile sulu faz yoğunluk farkı nedeniyle ayrılır. Fazlarda kalan ince taneciklerin ayrılması belli bir sure alır, temelde organik kaybının sebebi sulu fazın içinde ince organik taneciklerinin kalmasıdır.

Eğer SX uygulanacak çözeltilerin içinde bir takım askıda katı maddeler (şlam) varsa bunlar organik ile sıvının ara yüzeyine toplanır ve iki fazın birbirinden ayrılmasını güçleştirirler. Bu durumu önlemek için çözeltilerin SX uygulanmadan önce süzülmeleri gerekir.

2.2.2. Sıyırma Adımı

Yükleme adımından gelen yüklü organik sıyırma adımında H^+ konsantrasyonu yüksek bir çözelti ile karıştırılır, böylece organik bünyesinde metal iyonunu almadan önce bulunan H^+ iyonunu geri alır. Metal iyonu ise sıyırma çözeltisine geçer, sıyırma reaksiyonu yükleme reaksiyonunun tam tersidir.

Eğer organik birden fazla metal ile yüklenmiş ise, sıyırma çözeltisinin pH'ı değiştirilerek selektif sıyırma işlemi yapılabilir.

Sıyırma adımından sonra organik solvent yıkanarak yükleme adımına geri gönderilir.

2.3. Yükleme Verimine Etki Eden Faktörler

2.3.1. Ekstraksiyon Katsayısı

Ekstraksiyon katsayısı, E, bir organiğin ne kadar metal yüklediğini ifade eder. Ekstraksiyon katsayısı, organik solvent konsantrasyonuna, çözelti/organik oranına, sıcaklığa, pH'a, çözeltideki metal konsantrasyonuna bağlı bir değerdir.

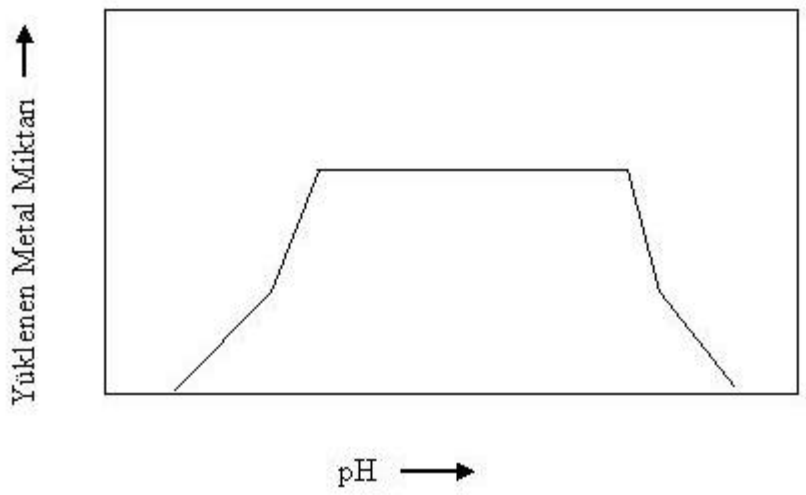
2.3.2. Ekstraktant Konsantrasyonu

Belli bir miktar metal içeren çözelti için ekstraksiyon katsayısı E, ekstraktant konsantrasyonunun artmasıyla artar. Karışık metal iyonu konsantrasyonlarda pH, faz oranı ve yüklenecek metal miktarı, ekstraktant konsantrasyonunun artmasıyla artacaktır.

2.3.3. Çözeltinin pH Değeri

Asidik veya şelat tipi bütün organikler metal yüklemesi sırasında 2.1 nolu reaksiyon gereği hidrojen iyonunu serbest bırakırlar.

Yukarıda verilen denklemden de görüldüğü üzere, solvent ekstraksiyon esnasında ne kadar çok metal yüklenirse o kadar çok hidrojen iyonu açığa çıkar. Bu durum sistemin pH'ının düşmesine dolayısıyla reaksiyonun sola doru yönelmesine ve yüklenen metal miktarının da azalmasına yol açar. Sistemde denge pH'ı ne kadar yüksekse, metak yüklemek için gereken organik konsantrasyonu o kadar az olucaktır. Sabit bir organik konsantrasyonunda, E (ekstraksiyon katsayısı) , pH arttıkça artacaktır.



Şekil 2.2. Çözelti pH değerinin ekstraksiyona etkisi [1]

Çözelti pH' değerinin genel etkisi Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Düşük pH değerlerinde metal yüklenmesi artmış ve yüksek pH değerlerinde metalin hidrolizi sonucu metal yüklenmesi azalmıştır.

En iyi metal yüklenmesinin gerçekleştiği pH değeri yüklenmesi istenen metalin hidrolize olduğu pH değerinin hemen altındaki bir pH değeridir.

2.3.4. Sıvı Faz Kompozisyonu

Sıvı faz içinde bulunan anyonik türlerin cinsleri ve konsantrasyonları metal yükleme miktarına etki eder. Eğer sıvı faz içindeki metal kompleksinin kararlılığı, metal-organik faz kompleksinin kararlılığından fazlaysa metal yüklenemeyecektir.

2.3.5. Metal İyonu Konsantrasyonu

Denge şartlarında serbest organik konsantrasyonu $(HA)_F$ şu şekilde tanımlanabilir;

$$(HA)_F = (HA)_T - (M.nA) \qquad (2.2)$$

$(HA)_T$: toplam organik solvent konsantrasyonu

(M.nA): metal yüklenmiş organik solvent konsantrasyonu

Sistemdeki metal iyonu konsantrasyonu arttıkça (M.nA) de artacak, buna bağlı olarak $(HA)_F$ ve dolayısıyla E azalacaktır.

2.3.6. Solvent Yükleme Kapasitesi

Kullanılan solventeki organik konsantrasyonu yükleme kapasitesine etki eder. Çok kademeli solvent ekstraksiyon devrelerinin son kademelerinde solvent tüketimi en fazladır.

2.3.7. Sıyırma Çözeltisi Kompozisyonu

Sıyılma işlemi kütle hareketi yasasına bağlı olarak gerçekleşir. Metal organik faza yüklendikçe sıvı fazdaki hidrojen konsantrasyonu artar, metali tekrar çözeltiye geri alabilmek için reaksiyonun sola döndürülmesini sağlayacak miktarda asit içeren bir çözelti kullanmak gerekir. Örneğin bir metal ne kadar düşük pH değerinde yüklenmişse sıyırma çözeltisinin asit konsantrasyonu o kadar yüksek olmalıdır.

2.4. Solventlerde Aranan Özellikler

Solventler ekstraktant, seyreltici ve modifiyer gibi çeşitli bileşenlerin bir karışımıdır. Solventlerde aranan özellikler şunlardır;

1- Selektif olarak metal yükleyebilmeli

2- Gerekli yükleme kapasitesine sahip olmalı

3- Çözünürlüğü iyi olmalı

4- Kütle transferine elverişli olmalı

5- Faz ayırımı kolay olmalı

6- Ucuz olmalı

2.5. Ekstraktantlarda Aranan Özellikler

Ekstraktantlar organik fazın en önemli ana bileşenleridir. Ekstraktantlarda olması istenilen özellikler;

1- İstenilen pH değerinde metal yükleyebilmeli

2- Eldesi istenilen metal için selektif olmalı ve ortamda bulunan diğer metalleri yüklememeli

3- Ekstraksiyon, temizleme ve sıyırma kapasiteleri / oranları uygun olmalı

4- Organik faz içinde çözünebilir olmalı

5- Sıvı faz içinde çözünürlüğü olmamalı

6- Ana kademelerin hepsinde kararlı halde olmalı

2.5.1. Organik Ekstraktant Çeşitleri

Ekstraksiyon prensiplerine göre organik ekstraktantlar dört guruba ayrılırlar;

1- Nötral – çözücü

2- Asidik - katyonik

3- Bazik - anyonik

4- Şelat

2.5.1.1. Nötral – Çözücü Ekstraktantlar

Çözücü ekstraktantlar çözme işlemiyle sıvı fazdan metal yükleyen sıvı organik yapılardır. Bunlara örnek olarak; fosforik ve fosfonik esterler, fosfin oksitler, çeşitli alkoller, eterler, ketonlar ve alkali sülfitler verilebilir. En çok kullanılanlarından biri "tributyl phosphate" – TBP' dir.TBP yüksek yükleme kapasitesi ve kolay faz ayırımı nedeniyle tercih edilen bir ekstraktantdır.

2.5.1.2. Asidik – Katyonik Ekstraktanlar

Asidik ekstraktantlar sayesinde metaller iyonik yer değiştirme prensibine göre organik faza geçerler. Metal katyonu organiğin yapısındaki hidrojen iyonu ile yer değiştirir.

Sıvı asidik ekstraktantlar karboksilik ve organofosforik bileşikler olmak üzere iki guruba ayrılırlar. Karboksilik ekstraktantların efektif oldukları pH aralığı 7 – 7,5'tir. Yükleme sırasında pH düştüğü için sistemi sodyum hidroksit ilavesiyle nötralize etmek gerekir, sodyum hidroksit ilavesi de organiğin yapısını bozmakta ve organik kayıplarına yol açmaktadır bu yüzden karboksilik ekstraktantlar tercih edilmezler. Organofosforik bileşiklere örnek olarak di(2-etilhekzil) fosfonik asit (D2EHPA), oktil pirofosforik asit (OPPA), dialkali fosfinik asit (Cyanex 272), di-alkil fosfonik asit mono dietilhekzi ester (Ionquest 801) gösterilebilir.

2.5.1.3. Bazik – Anyonik Ekstraktantlar

Bazik ekstraktantlarda tıpkı asidik olanlar gibi çalışırlar tek fark bunların anyonik oluşumları yüklemeleridir. Bazı metal iyonları çözeltilerde kısmen katyonik kısmen anyonik olarak bulunabilirler, örneğin uranyum, sülfat çözeltisinde $UO_2(SO_4)^{2-}$ şeklinde bulunabilir ve bazik organikler tarafından yüklenebilirler.

2.5.1.4. Şelat Ekstraktantlar

Yükleme şekilleri bakımından asidik ekstraktantlara benzerler, bunlar; hidroksimler ve ketonlardır. Çok kullanılan şelat ekstraktantlara LIX gurubu örnek verilebilir. Bunlar şelatasyon yapısı gösterirler, oluşan halka yapısı hem organik molekülünü hem de metali içerir.

2.6. Seyrelticiler

Seyreltici veya taşıyıcı solventin, organik solventin viskozitesini düşürerek organiğin hareket kabiliyetini arttırması istenir. Ayrıca;

1- Düşük maliyetli olması ve kolaylıkla bulunabilmesi

2- Ekstraktantı iyi çözmesi ve ekstrakte edilen metali çözdüğü ekstraktant ile bağlayabilmesi

3- Üçüncü bir faz oluşumunu engellemesi

4- Sulu faz içerisinde çözünmemesi

5- Düşük buhar basıncına sahip olması

6- Çabuk tutuşmaması

Gibi özelliklere de sahip olması istenir.

Genel olarak seyrelticilerin aromatik ve alifatik türü kimyasal bileşikleri bulunabilir. Bunlar karbon tetraklorid ve kloroform gibi tamamen alifatik veya ksilen ve toluen gibi tamamen aromatik olabilirler. Bazen de bu ikisinin karışımı seyreltici olarak kullanılabilir.

Genellikle aromatik bileşikler alifatiklerden daha yüksek özgül ağırlığa sahiplerdir ve bu sebeple solventin dispersiyon ve birleşme özelliğini bozarlar. Örneğin solventin

yüksek metal yükleme değerinde yüklü solvent ile sulu faz arasındaki özgül ağırlık farkı azalmaktadır.

Solventin yoğunluğu genellikle organik konsantrasyonunun artışı ile artar, bu nedenle seyrelticinin yoğunluğu çok önemlidir.

2.7. Solvent Ekstraksiyonda Önemli Denklemler ve Katsayılar

Dağılım katsayısı, D, sıvı fazdan organik faza transfer olan metal iyonlarının ölçümüdür;

$$D = \frac{Organik\ fazdaki\ metal\ konsantrasyonu}{Sıv\ fazdaki\ metal\ konsantrasyonu} \tag{2.3}$$

D değeri ne kadar büyükse metal iyonu o kadar ekstrakte olur.

Yüzde ekstraksiyon değeri, P, solventin ne kadar efektif olduğunu gösteren bir değerdir.

$$P = \frac{D}{D + V_a / V_o}.100 \tag{2.4}$$

D dağılım katsayısı, V_a sıvı fazın hacmi, V_o organik fazın hacmidir.

Ayırım faktörü, S, iki farklı metalin ayrılması gerektiğinde devreye girer ve şu şekilde gösterilir;

$$S = \frac{D_X}{D_Y} \tag{2.5}$$

D_x ve D_y iki metalin dağılım katsayılarıdır. S, 1 ‘e eşit olduğu zaman bu iki metal birbirinden ayrılamazlar.

Zenginleştirme faktörü, F, şu şekilde gösterilir;

$$F = \frac{P_X}{P_Y} \tag{2.6}$$

P_X ve P_y, X ve Y metallerinin yüzde ekstraksiyonunu göstermektedir.

$$F = \left(\frac{D_X}{D_X + V_a/V_o}.100 \right) \div \left(\frac{D_Y}{D_Y + V_a/V_o}.100 \right) = S.\frac{D_X + V_a/V_o}{D_Y + V_a/V_o} \tag{2.7}$$

Yukarıdaki ifade de görülebileceği gibi yüksek bir zenginleştirme faktörü elde etmek için sadece ayırım faktörünün-S yüksek olması yetmez aynı zamanda organik fazın hacmi sıvı faza oranla çok düşük olmalıdır.

Kademeli ekstraksiyonda, belli bir V_a hacminde olan ve m_a gram metal içeren bir sıvı faz ve V_o hacmindeki organik faz yüklendikten sonra, birinci ekstraksiyon sonucunda sıvı fazda kalan metal miktarı m_1 olsun.

Bu şartlarda sıvı fazdaki denge konsantrasyonu m_1/V_a ve organik fazdaki denge konsantrasyonu $(m-m_a)/V_o$ ya eşit olur.

$$D = \frac{(m_a - m_1)/V_o}{m_a/V_a} \tag{2.8}$$

Yukarıdaki eşitlik bir düzenleme ile şu şekli alır;

$$m = m_a.\frac{1}{1 + D\ V_o/V_a} \tag{2.9}$$

İkinci ekstraksiyon devreye girdiğinde sıvı fazda kalan metal ağırlığı m_2 olsun. Birinci ekstraksiyonda olduğu gibi sıvı fazdaki denge konsantrasyonu m_2/V_a ya ve organik fazdaki denge konsantrasyonu $(m_1-m_2)/V_o$ ya eşittir. İkinci ekstraksiyonun dağılım katsayısı şu şekilde gösterilir;

$$D = \frac{m_1 - m_2/V_o}{m_2/V_a} \tag{2.10}$$

Yukarıdaki eşitlik düzenlenirse şu şekli alır;

$$m_2 = m.\left(\frac{1}{1 + D\ V_o/V_a} \right)^2 \tag{2.11}$$

Böylece n adet ekstraksiyondan sonra sıvı fazda kalan metal miktarı şu şekilde gösterilir;

$$m_n = m.\left(\frac{1}{1 + D\ V_o/V_a} \right)^n \tag{2.12}$$

Eğer ağırlık konsantrasyon ile yer değiştirirse;

$$C_n = C_i . \left(\frac{1}{1 + D\ V_o / V_a} \right)^n \tag{2.13}$$

C_n n adet ekstraksiyondan sonra sıvı fazda kalan metal konsantrasyonu, C_i ise sıvı fazda bulunan ilk metal konsantrasyonunu ifade eder.

Ters akımlı ekstraksiyon prosesinde organik akış hacmi, O, sıvı çözelti akış hacmi, A olmak üzere, ekstrakte edilebilecek türlerin konsantrasyonları sıvı ve organik fazda sırasıyla x ve y olsun. n adımlı bir sistemde kütle dengesi şu şekildedir;

$$Ax_0 + Oy_{n+1} = Ax_n + Oy_1 \tag{2.14}$$

Yukarıdaki eşitlik düzenlenirse A/O gradyantını veren şu eşitliğe dönüşür;

$$y_1 = \frac{A}{O}(x_0 - x_n) + y_{n+1} \tag{2.15}$$

y_1, birinci kademeden çıkan organik fazın bleşimi, n. kademeden çıkan sıvı faz bileşiminin bir fonksiyonudur.

Örnek olarak bakırın bakır sülfat çözeltisinden şelat türü (HR) bir organik solvent ile yüklenmesini ele alalım,

$$Cu^{2+}(aq) + 2HR(org) \Leftrightarrow CuR_2(org) + 2H^+(aq) \tag{2.16}$$

Bu reaksiyon için termodinamik veya ekstraksiyon denge sabiti K şu şekilde gösterilebilir,

$$K = \frac{[CuR_2]_{org}\,[H^+]^2_{aq}}{[Cu^{2+}]_{aq}\,[HR]^2_{org}} .F \tag{2.17}$$

F molar aktivite katsayısı oranıdır.

$$K' = \frac{[CuR_2]_{org}\,[H^+]^2_{aq}}{[Cu^{2+}]_{aq}\,[HR]^2_{org}} = \frac{K}{F} \tag{2.18}$$

Dağılım katsayısı K_D şu şekilde ifade edilir;

$$K_D = \frac{Organik\ fazdaki\ metal\ konsantrasyonu}{Sıuv\ fazdaki\ metal\ konsantrasyonu} \tag{2.19}$$

Bu durumda,

$$K_D = \frac{[CuR_2]_{org}}{[Cu^{2+}]_{aq}} \tag{2.20}$$

ve

$$K^{'} = \frac{K_D [H^+]^2_{aq}}{[HR]^2_{org}} \tag{2.21}$$

Sonuç olarak,

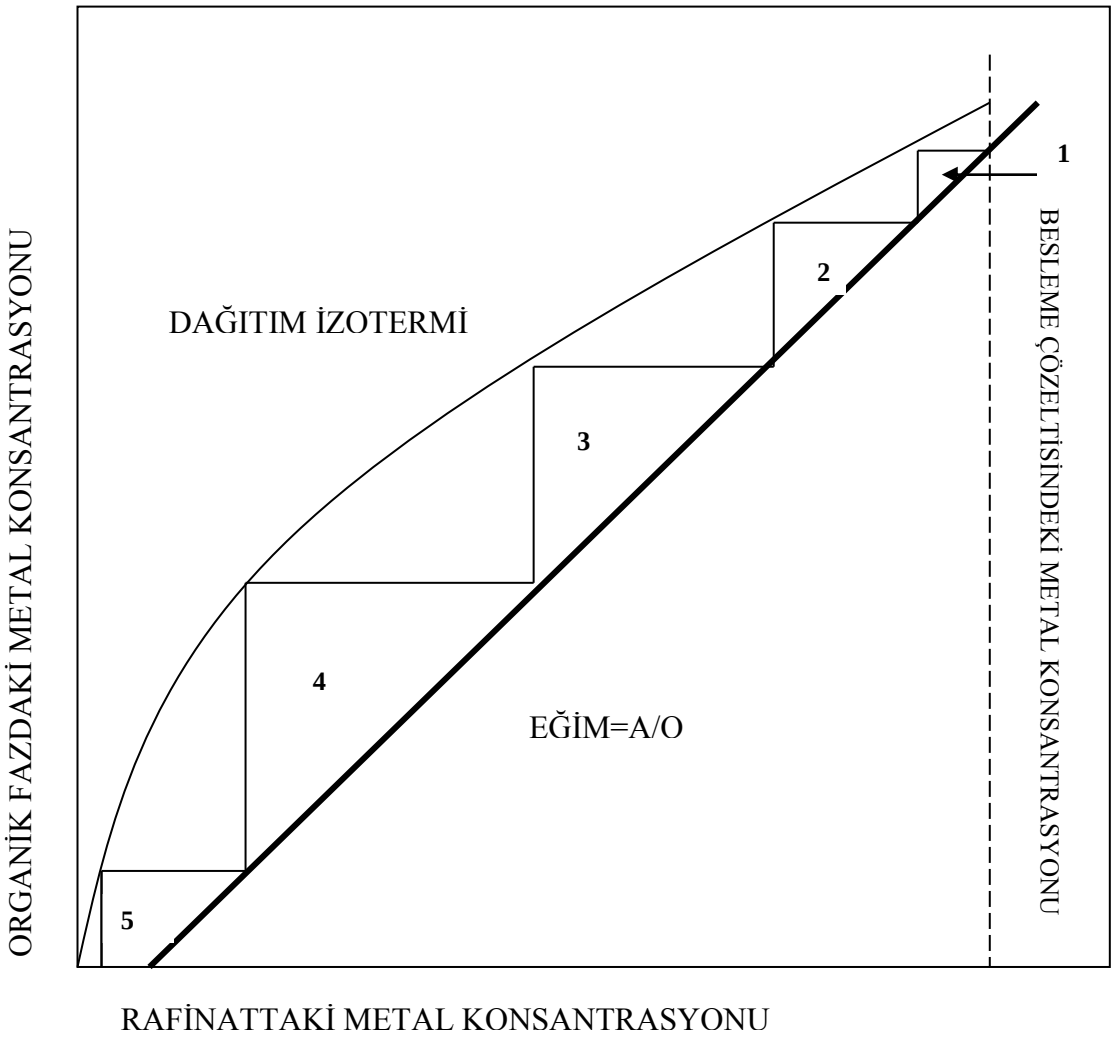
$$LogK' = \log K_D - 2\log[HR] + 2\log[H^+] \tag{2.22}$$

$$LogK_D = \log K^{'} + 2\log[HR] - 2\log[H^+] \tag{2.23}$$

$$LogK_D = \log K^{'} + 2\log[HR] + 2pH \tag{2.24}$$

Şeklinde gösterilebilir.

2.8.Mccabe Thiele Diyagramı



Şekil 2.3. Mccabe Thiele Diyagramı [1]

Mccabe Thiele diyagramı kullanılarak bir Solvent Ekstraksiyon sistemi için gerekli olan teorik kademe sayısı hesaplanabilir. Bir eksen sıvı fazdaki metal konsantrasyonunu diğer eksen organik fazdaki metal konsantrasyonu ifade eder. Operasyon çizgisinin eğimi kütle dengesine bağlıdır, bu sıvı besleme çözeltisinin organik faza oranıdır. Operasyon çizgisi rafinatta kalması istenilen metal miktarına bağlı olarak orijinden geçmeyebilir.

Besleme çözeltisindeki toplam metal konsantrasyonu değerinden bir dik çizilir. Bu dik çizginin operasyon çizgisini kestiği noktadan dağıtım izotermine bir yatay çizgi çekilir. Bu yatay çizginin dağıtım izotermini kestiği noktadan operasyon çizgisine bir dik inilir ve aynı işlemler sulu çözeltide olması istenen son konsantrasyon değerine kadar devam ettirilir. Elde edilen basamakların sayısından kademe sayısı hesaplanır.

Kademe sayısı arttıkça sulu çözeltideki metal konsantrasyonu azalırken organik fazdaki metal konsantrasyonu artacaktır.

Sıyırma denge diyagramı da ekstraksiyon denge diyagramı gibidir, tek fark eksenlerin yer değiştirmesidir. Y ekseni sıyırma çözeltisindeki metal konsantrasyonunu, X ekseni organik fazdaki metal konsantrasyonu ifade eder.

2.9. Solvent Ekstraksiyonun Avantajları

- Aynı sistem içerisinden tek işlem kademesinde birden fazla metalin zenginleştirilmesine olanak sağlaması

- Düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesinde ekonomik olması, kullanılan reaktiflerin organik kayıplarının az olması ve pH ayarlaması ile organiğin rejenere edilmesi

- Tesisin cevherin bulunduğu yerde kısa sürede kurulabilmesi ve cevherin bitmesi halinde az bir kayıpla başka bir yere nakledilebilmesi.

- Pirometalurjik yöntemlerdeki metal üretimine nazaran daha ucuz olması

- Metal kazanırken çevre ve atmosfer kirlenmesi çok az olması

2.10. Solvent Ekstraksiyonun Dezavantajları

- Organiklerin maliyetlerinin yüksek olması

- Çeşitli nedenlerle proseste organik kayıplarının olması

2.11. Soy Metalleri Yüklemek İçin Kullanılan Bazı Organikler

Tablo 2.1. Soy metal ekstraksiyonunda kullanılan organikler

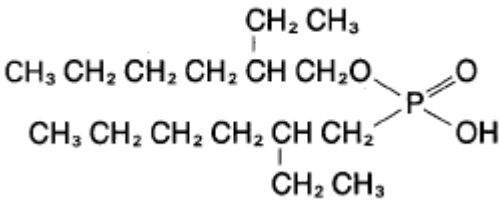
Sınıfı	Kimyasal İsmi	Marka İsmi	Üeticisi	Kullanım Alanı
Fosfonik Asit	2-Ethylhexyl phosphonic acid	PC – 88A SME 418	Daihachi Shell	Ag
İkincil Aminler	Di-tridecylamine	Adogen 283	Sherex	Ag(Cl)
Üçüncül Aminler	Tri-isodecyl amine	Adogen 364	Sherex	Ag
Fosfin Sülfit	Tri-isobutly phosphine sulphide	Cyanex471	Cyanamid	Ag/Cu ayırımı Pd/Pt ayırımı
Ketonlar	İsobutyl methylketone	-	Shell	Au
Eterler	Dibutoxy diethyl ether	Dibutyl carbitol	Çeşitli	Au
Amidler	di-l-methylheptyl acetamide	A 101	Çeşitli	Au

3. KULLANILAN ORGANİKLERLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

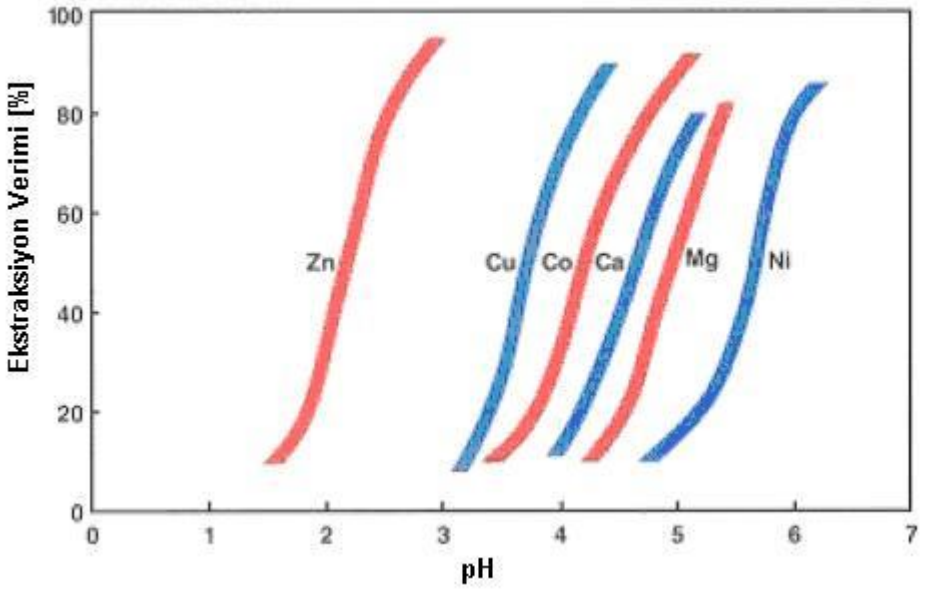
3.1. IONQUEST 801 ile Yapılmış Çalışmalar

Ionquest 801 asidik-katyonik ekstraktantlar sınıfına giren bir organiktir ve metalleri iyonik yer değiştirme prensibine göre yükler, yükleme sırasında yapısındaki hidrojen iyonu ile metal yer değiştirmektedir. Ionquest801 uygulamada en çok nadir toprak elementlerinin ayrımında ve nikel/kobalt ayrımında kullanılmaktadır. Diğer organiklere göre avantajları;

- Kolay sıyrılabilmesi
- Metaller arasında yüksek ayırım faktörü oluşturması
- Çok iyi yükleme kinetiğine sahip olması
- Çok iyi fiziksel performansa sahip olması



Ionquest 801 kimyasal formülü (3.1)



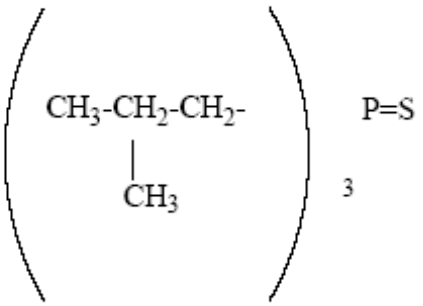
Şekil 3.1. Ionquest 801 ekstraktantının farklı metalleri çözelti pH değerine bağlı olarak ekstraksiyon verimi [13]

Şekil 3.1'de Ionquest 801X ekstraktantının çözelti pH değerine bağlı olarak ekstrakte ettiği metaller gösterilmektedir. Ionquest 801 ile yapılan endüstriyel ekstraksiyon çalışmalarına örnekler;

- Sülfirik çözeltilerden Indiyum-In^{3+} eldesi pH:0,5
- Sülfatlı çözeltilerden Co/Ni eldesi
- Nitratlı çözeltilerden Lu eldesi
- Nitratlı çözeltilerden Zn^{2+} eldesi
- Nitratlı çözeltilerden Lanthanum (La) ve Cerium (Ce) eldesi [13]

3.2. CYANEX 471X ile Yapılmış Çalışmalar

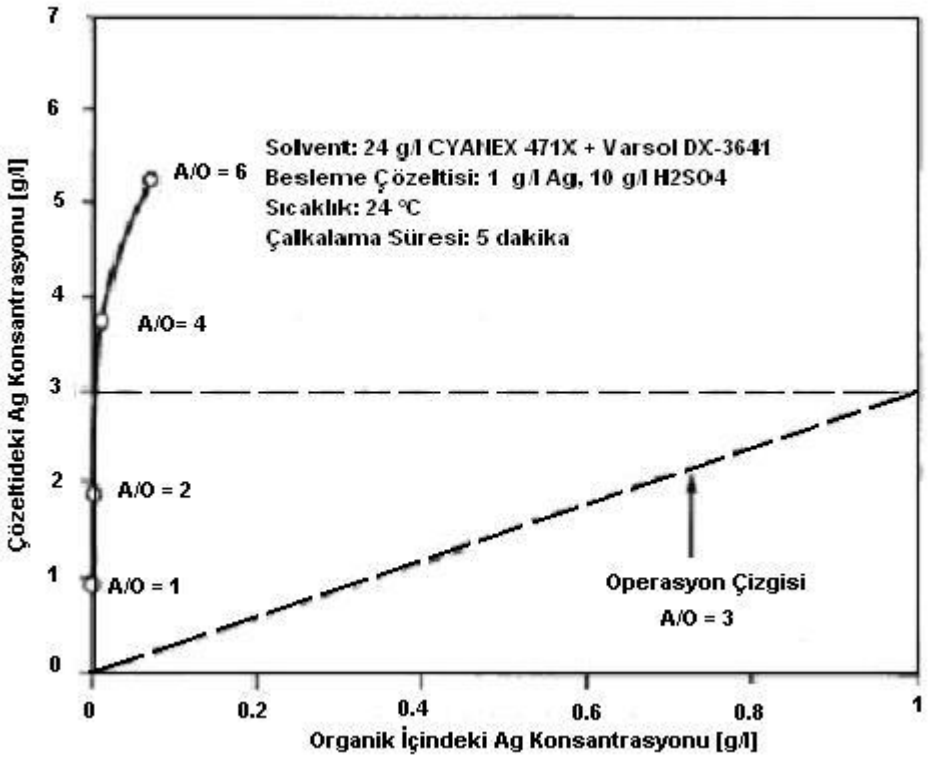
Cyanex 471X asidik-katyonik ekstraktantlar sınıfına giren bir organiktir. Ag, Pd, Au ve Hg gibi metalleri yüklemek için kullanılan bir organiktir. Özellikle Cu, Zn, Fe^{3+} ve Ni gibi metallerin bulunduğu ortamlarda gümüş yüklemek için çok selektif bir organiktir aynı zamanda Pd/Pt ayırımında da tercih edilir.



Cyanex 471X'in kimyasal formülü (3.2)

Cyanex 471X çözücü bir ekstraktantdır ve gümüşü nitratlı, sülfatlı ve klorlu sistemlerden yüklemek için kullanılır.

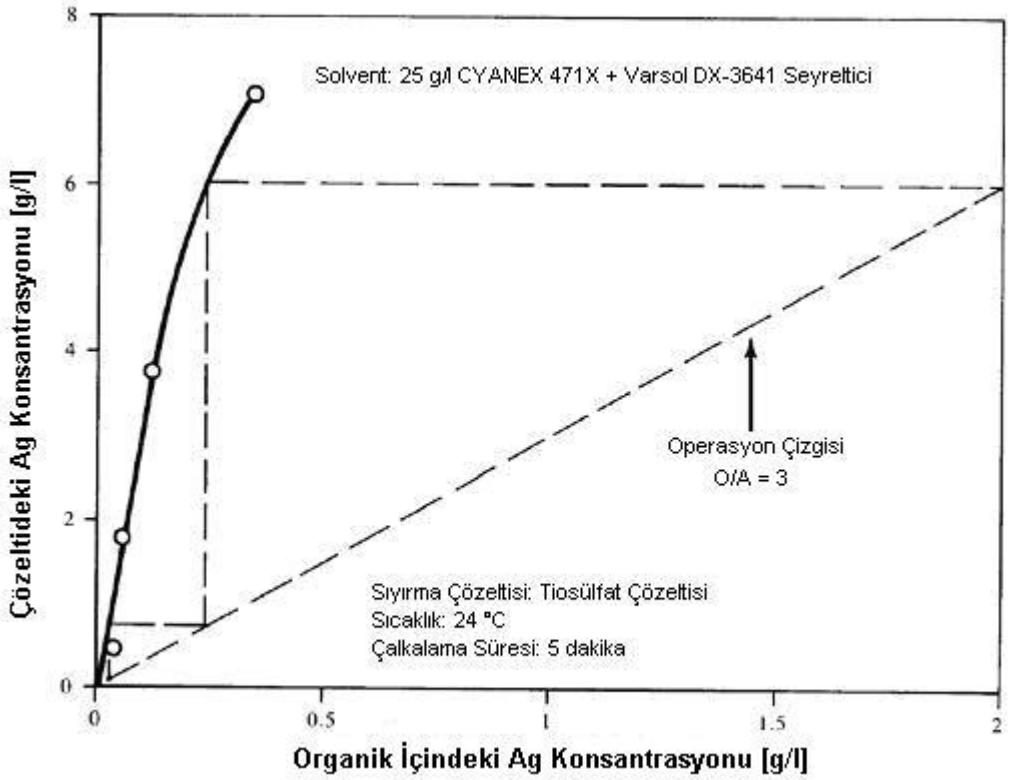
Şekil 3.2'de 1 g/L Cu içeren çözeltiden Cu ile yüklenen 0,1 M Cyanex 471X'in yükleme kapasitesi yaklaşık olarak 5,2 g/L Ag olarak hesaplanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda gümüşün ekstraksiyon veriminin % 99,9 olduğu görülmüştür.



Şekil 3.2. Gümüş ekstraksiyon izotermi [15]

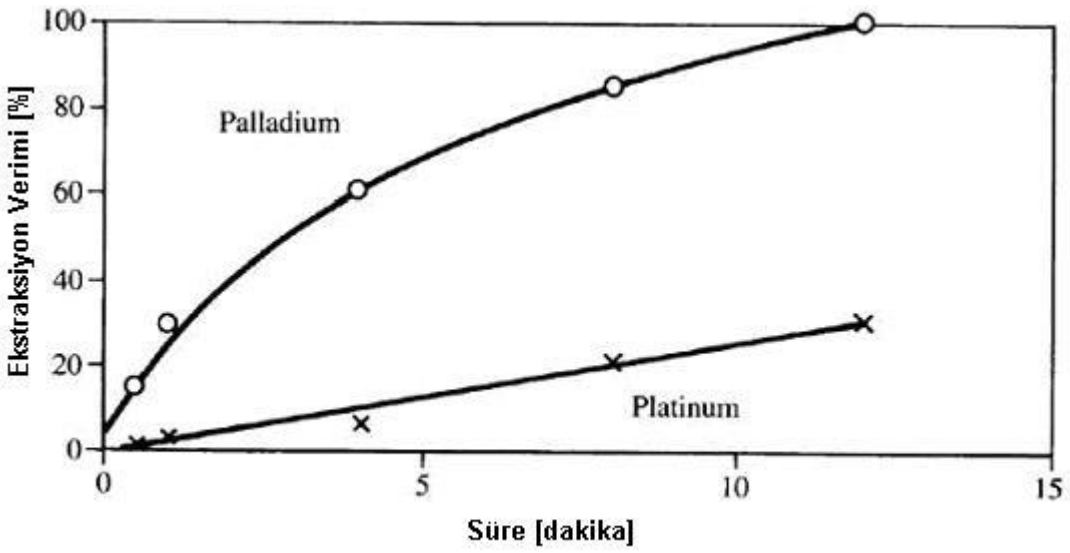
Laboratuvar ölçeğinde çeşitli sıyırma çözeltileri denenmiş siyanürlü çözeltilerin asitli ortamlarda zehirli, amonyağın ise patlayıcı olması sebebiyle başka çözeltiler

denenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda tiosülfatın gümüş yüklü Cyanex 471X için uygun bir sıyırıcı olduğunu göstermiştir.



Şekil 3.3. Gümüş sıyırma izotermi [15]

Cyanex 471X aynı zamanda Pd-Pt içeren klorlu bir sistemde Pd^{2+} nın Pt^{4+} dan ayrımında selektif bir organiktir. A/O: 1 oranında yapılan yüklemede Pd % 100 yüklenirken Pt'nin % 11'i yüklenebilmektedir. Sıyırma işleminde tiosülfat çözeltisinin efektif olduğu ve sıyırma veriminin % 100 olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3.4. Cyanex 471X ile Pt ve Pd ekstraksiyon değişim grafiği [15]

H.B.Mat ve N.Othman'nın, fotografik atıkların nitratlı çözeltilerinden Cyanex 272 ile Ag eldesi ile ilgili yaptıkları çalışmada, 100 ppm Ag içeren çözeltiden 0,5 M'lık Cyanex + Kerosen solventi ile ekstraksiyonu incelenmiştir. Çalkalama genliği 250 devir/dakika, yükleme süresi 180 dakika olarak belirlenmiş, pH: 2 – 10 arasında yapılan çeşitli deneyler sonucunda pH arttıkça ekstraksiyon veriminin de arttığını gözlemlemişlerdir [3].

Sunil G. Sarkar ve Puroshattam M. Dhadke'nin, HCl çözeltilerinden Cyanex 302 ile Au eldesi ile ilgili yaptıkları çalışmada, 75 mg/L Au içeren çözeltiden 7,5 10^{-4} M'lık Cyanex 302 + Toulen solventti ile yüklenmesini incelenmiştir. Yükleme süresi 3 dakika ve sıyırma çözeltisi olarak 0,1 M 0.1 M $Na_2S_2O_3$ seçilerek yapılan çeşitli deneyler sonucunda yükleme ve sıyırma verimlerinin % 100 olduğunu gözlemlemişlerdir [4].

S. N. Duche, D. V. Chavan ve P. M. Dhadke'nın, bromik asit çözeltilerinden Cyanex 471X ile Rodyum eldesi ile ilgili yaptıkları çalışmada, 2 mol/L'lik HBr çözeltisinden 0,8 M'lık Cyanex + Toluen solventti ile ekstraksiyonu incelenmiştir. Yükleme süresi 20 dakika ve sıyırma çözeltisi 2 M H_2SO_4 seçilerek yapılan çeşitli deneyler sonucunda yükleme verimlerinin % 99,3 olduğunu gözlemlemişlerdir [5].

Yapılan diğer çalışmalara örnek;

- Otomotiv hurdası katalizörlerin liçinden paladyum eldesi, pH:4,5 [28]
- HCl çözeltilerinden Au^{3+} eldesi, pH:2, 0,001 M Cyn.471 [29]

3.3. TBP (Tri-n-butil fosfat) ile Yapılmış Çalışmalar

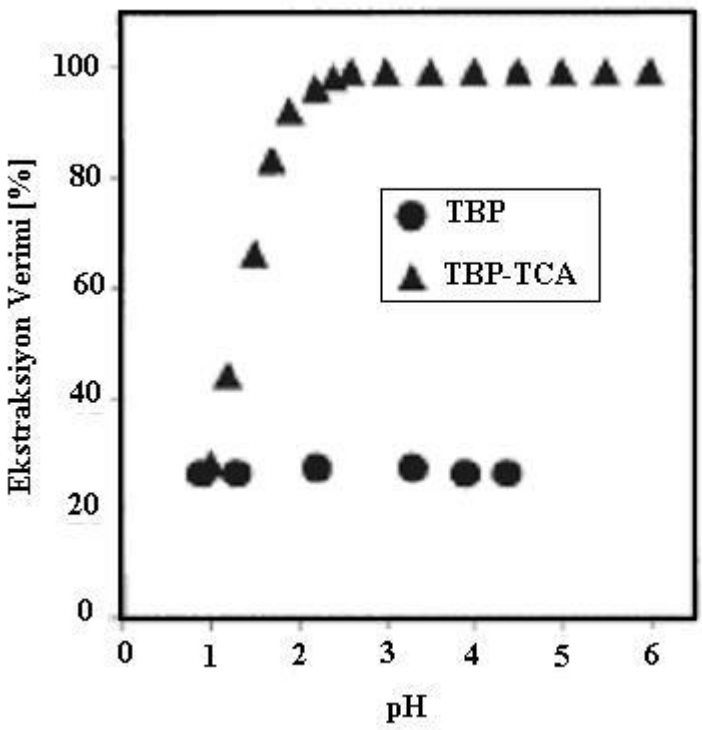
TBP çözücü ekstraktantlar sınıfına giren bir organiktir, çözücü ekstraktantlar çözme işlemiyle sıvı fazdan metal yükleyen sıvı organik yapılardır. TBP yüksek yükleme kapasitesi ve kolay faz ayırımı nedeniyle tercih edilen bir organiktir ve uygulamada en çok uranyumun zenginleştirilmesinde kullanılmaktadır.

$$(C_4H_9O)_3P{=}O$$

TBP'nin kimyasal formülü (3.3)

T. S. Rudisill ve arkadaşlarının, 1M HNO_3 çözeltilerinden TBP ile U^{4+} eldesi ile ilgili yaptıkları çalışmada, 300 g/L'lik U, %30'luk TBP + n-parafin hidrokarbon solventti ile ekstraksiyonunu incelenmiştir. Sıyırma çözeltisi olarak yüksek konsantrasyonlu nitrik asit seçilerek yapılan çeşitli deneyler sonucunda yükleme veriminin % 99,98 olduğunu gözlemlemişlerdir [6].

Diğer bir çalışmada ise, Kazi Zakir Hossain ve Takaharu Honjo'nın, eser miktarda Rh^{3+} bulunan nitrik asit ortamında TBP ile Rh eldesini incelemişler, 1000 mg/L'lik $Rh(NO_3)_3$, TBP + Benzen solventi ile ekstraksiyonunda 5 dakikalık yükleme süresi, 2000 dev/dakika çalkalama genliği şartlarında yaptıkları deneylerde pH'ın etkisi 1 – 6 aralığında incelenmiş ve aşağıdaki grafik elde edilmiştir. A/O:1/1 oranında yapılan deneyler sonucunda nitrik asit ortamında Rh yüklemek için optimum çözelti pH değerinin 3 olduğu ve yükleme veriminin % 96 olduğunu gözlemlemişlerdir [7].



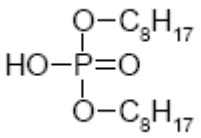
Şekil 3.5. Tri-n butil fosfat (TBP) in nitrik asit ortamında TCA (trikloroasetat) ilaveli ve TCA ilavesiz Rh yüklemesinde pH'ın etkisi; Rh: 50 µg/mL, TCA: 0.4 mol/L, Çalkalama süresi: 5 dakika [30]

TBP ile yapılan diğer çalışmalar;

- Siyanür çözeltilerinden ile Au eldesi
- HCl çözeltilerinden Zr, Hf eldesi
- Tioüre mono phosphazene çözeltilerinden Co^{2+} eldesi, 15 dakika çalkalama süresi, ekstraksiyon verimi %93
- HNO_3 çözeltilerinden U^{4+}, Th^{4+} eldesi
- Çinko kaplama tesisi atığı HCl çözeltilerinden TBP ile Fe ve Zn eldesi, 1 ve 2.2 M HCl
- HCl çözeltilerinden Rh eldesi(INCO Prosesi)

3.3. DEHPA ile Yapılmış Çalışmalar

DEHPA asidik ekstraktantlar sınıfına giren bir organiktir. Uranyum, vanadyum, berilyum, cobalt, çinko ve nadir toprak elementlerini yüklemek için kullanılır [12]. DEHPA SX proseslerinde tek başına kullanıldığı gibi farklı organikler ile kombinasyon yapılarak aynı sistemde kullanılabilinen bir organiktir.



DEHPA'nın kimyasal formülü (3.4)

DEHPA ile yapılan çalışmalar;

- H_3PO_4 çözeltilerinden Uranyum eldesi
- Klorlu çözeltilerden Zn^{2+} eldesi
- Sülfatlı çözeltilerden Zn^{2+} eldesi (viskoz fiberlerin üretiminden gelen atık $ZnSO_4$ çözeltisi)
- Fe^{3+} içeren sülfürik asit çözeltilerinden Zn^{2+} eldesi
- $MgCl_2$ çözeltilerinden Ca^{2+} eldesi
- Sülfürik asit çözeltilerinden Berilyum eldesi
- Sülfatlı çözeltilerden Zn eldesi çözelti pH'ı 4, 0.01 mol/dm^3 DEHPA 4 mol/dm^3 HCl, %99,7
- Sülfatlı çözeltilerden V^{4+} eldesi
- Sülfatlı çözeltilerden ($NiSO_4$-CH_3COONa) Ni^{2+} eldesi
- Sülfatlı çözeltilerden Co eldesi
- Klorlu çözeltilerden Yitriyum ve Fe^{3+}eldesi
- Nitratlı çözeltilerden Neodyum eldesi

DEHPA genellikle %10-30 oranında kerosen gibi alifatik hidrokarbonlar ile seyreltilerek kullanılır.

4. KULLANILAN ÇÖZELTİLERİN ENDÜSTRİDEKİ KAYNAĞI

Bu çalışmada 3 farklı çözelti kullanılarak deneyler yapılmıştır. Bunlar;

1. Rh kaplama banyolarından gelen rodyum sülfat çözeltisi
2. Sementasyon işleminden gelen gümüş nitrat çözeltisi
3. Altın çözümlendirme işleminden gelen kral suyu çözeltisi

Rodyum Kaplama Çözeltileri ve Bu Çözeltilerden Rh Geri Kazanımı

Platin gurubu metaller arasında yer alan Rodyum (Rh), endüstride kuyumculuk sektöründe dekoratif amaçlı kaplamalarda, üstün optik, yansıtıcı ve katalitik teknolojilerinde, ve pek çok stratejik proseste kullanılmaktadır.

Rodyum kaplama işleminde genellikle 2 g/l Rh^{3+} başlangıç konsantrasyonu ile uygulanmaya başlanılmakta ve birkaç seferlik ilave sonrası 0,1 – 0,4 g/l konsantrasyonuna düşen çözeltilerden, bu konsantrasyonların altında yapılan kaplamaların kalitelerinin düşmesi ve bozuk yüzeyli kaplamaların oluşması nedeniyle rodyum kaplama yapılamamaktadır. Bu çözelti değerlendirilmeden atılmakta veya yurtdışına gönderilmektedir.

Gümüş Rafinasyon İşlemleri ve Gümüş İçeren Çözeltiler

Gümüş rafinasyonu için kullanılan yöntemler elektrolitik olup, izabik ham gümüşü rafine etmek için iki yöntemden bahsedilebilir. Bunlar; Moebius ve Balbach Thum Elektroliz yöntemleridir.

Moebius elektrolizinin temel prensibi; anot külçesindeki gümüş ve bakırın anodik olarak oksitlenerek seyreltik nitrik asit, gümüş nitrat, sodyum nitrat elektroliti içerisinde çözünmesi ve çözeltiden selektif olarak gümüşün katodik redüksiyonuna dayanır. Katotta sadece gümüşün toplanabilmesi, akım yoğunluğunun ve katot potansiyel değerinin bakırı ve diğer empürüteleri redüklemeyecek kadar negatif seçilmesiyle mümkündür. Moebius elektrolizinde bakır ve gümüş anottan birlikte çözünmelerine karşılık, katotta sadece gümüş toplandığından çözeltinin bakır konsantrasyonu sürekli yükselirken gümüş konsantrasyonu ise sürekli düşer. Katotta

toplanan metal, anottan çözünen eşdeğer (ekivalent) miktarı karşılamak zorunda olduğu için bu konsantrasyon değişimini elektrokimyasal olarak önlemek mümkün değildir. Anodik olarak çözünen temel metalleri kompanse etmek ve çözeltideki gümüşün azalması sonucu hücrenin verimliliğinin düşmesini önlemek için sisteme belirli periyotlarda yeni gümüş nitrat çözeltisi eklenir. Eğer anotlardaki bakır içeriği yüksekse gümüş nitrat daha sık periyotlarla sisteme beslenmedir. Dolayısıyla sistem sürekli olarak yeni $AgNO_3$ çözeltisine ihtiyaç duymaktadır.

Balbach Thum elektrolizi prensip olarak Moebius elektrolizi ile aynı elektrokimyasal koşullarda çalışır, ancak geometrik düzeneği farklıdır. Balbach Thum yönteminin Moebius elektrolizine göre üstün tarafı, anotların yerleştirildiği ızgara dizaynıdır. Çünkü ızgara üzerine yatırılan anotların tamamı çözününceye kadar elektroliz devam eder ve yeniden ergitilmesi gereken anot artığı sorunu ortadan kalkar. Bu özelliğinden dolayı Balbach Thum hücresinde anot külçesi dökümüne gerek duymadan gümüş esaslı para, madalyon, yüzük, bilezik, düğme, levha, çubuk gibi küçük parçalar "yığma anot" olarak kullanılabilmektedir. Moebius elektrolizinin anot artıkları da yeniden ergitilmeksizin, Balbach Thum hücresinde işlenebilmektedir. Balbach-Thum hücresinin Moebius elektroliz sistemine karşın en önemli avantajı anot atığının kalmaması ve anodun külçe olarak kullanılması zorunluluğunun olmamasıdır. Buna karşılık işgal ettiği geniş alan ve yüksek enerji ihtiyacı dezavantaj olarak söylenebilir.

Gümüş rafinasyonu hücrelerinde (Moebius, Balbach-Thum) katotta gümüşü biriktiren ve aynı zamanda temel metalleri çözen elektrik akımı elektrolitteki temel metal miktarını arttırması sebebiyle anottan çözeltiye geçecek gümüş miktarını düşürür ve proses süresini uzatır. Yüksek safiyette gümüş elde edebilmek için sistemdeki bakır konsantrasyonu 60 g/l yi geçmemelidir ve istenilen safiyet yükseldikçe bu değer daha da aşağılara çekilmek zorundadır.

Sistemin gümüş miktarında ki azalma bakır içermeyen yeni $AgNO_3$ çözeltisinin ilavesi ile sisteme geri kazandırılır. Rafinasyon ünitesini ayakta tutmak için yenilenmesi mutlak gerekli olan elektrolit, ya hücrede mevcut bulunan elektrolitin bir takım teknolojik işlemlerden geçirilerek temizlenmesi, ya da yeni çözelti yapımı ile sisteme kazandırılır.

Gümüş rafinasyonun da kullanılan elektrolitin yenilenmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiş. Bu yöntemlerin başında Sementasyon gelmekle beraber Konsantrasyon-Dekompozisyon-Çözme, Solvent Ekstraksiyon ve Hidrojen Redüksiyonu yöntemleri de diğer yöntemler olarak ele alınabilir. Bu çalışmada kullanılan gümüş nitratlı çözeltiler elektroliz artık çözeltilerinin rejenerasyonunda uygulanacak prosesi simgelemek amacıyla seçilmiştir. Yine aynı çözelti aşağıda ele alındığı gibi altın rafinasyon işleminde de oluşmaktadır.

Altın Rafinasyon İşlemleri ve Altın İçeren Çözeltiler

Rafinasyona girecek altın kaynaklarını birincil ve ikincil kaynaklar olarak iki gruba ayırabiliriz. İkincil kaynaklar kuyumculuk sektöründeki atıklar ve hurdalar ile özellikle elektronik sektöründen gelen endüstriyel hurdalardır. Belli başlı altın rafinasyon teknikleri; küpelasyon, çeyrekleme, Miller Prosesi, Wohlwill Elektrolizi, Fizzer Hücresi, Solvent Ekstraksiyon ve kral suyunda çözümlendirme olarak sıralanabilir.

Kral suyu prosesi, altın hurdasının hidroklorik ve nitrik asit karışımında çözdürülmesi ve ardından altın klorürün selektif olarak redüklenmesi işlemidir. Kral suyu hacim olarak 1 nitrik asit ve 3-4.5 arası hidroklorik asit içerir. Isıtıldıklarında parçalanarak,

$$HNO_3 + 3HCl \Leftrightarrow NOCl + 2H_2O + Cl_2 \qquad (4.1)$$

Şeklinde aktif klor gazı oluşturarak çözümlemenin gerçekleşmesini sağlar.

$$Au + HNO_3 + 4HCl \Rightarrow 2H_2O + NO + HAuCl_4 \qquad (4.2)$$

Kral suyunda hurdanın çözdürülmesi sonucunda altın, platin, paladyum gibi soy metaller ile bakır, kurşun ve kalay gibi bazı bazik metaller çözünürken, gümüş, iridyum, ruthenyum, rhodyum ve osmiyum çöker. Saf altının kral suyunda çözünmesi sonucu oluşan çözeltinin rengi sarıdır, yapıdaki bakır miktarına bağlı olarak rengi sarımsı-yeşile döner. Çözeltiye geçmiş altının çöktürülmesi amacı ile çoğunlukla demir sülfat kullanılmakla beraber sodyum bisülfit, sülfür dioksit, hidrazin, formaldehit, sodyum nitrit, oksalik asit, formik asit, hidroguanin, şeker ve demir, bakır ve çinko gibi maddeler çözeltinin bileşiminin durumuna ve amaca bağlı olarak kullanılabilir. Çeşitli çöktürme reaksiyonları aşağıdaki gibidir;

$$2HAuCl_4 + 3SO_2 + 6H_2O \Rightarrow 3H_2SO_4 + 8HCl + 2Au \quad (4.3)$$

$$HAuCl_4 + 3FeSO_4 \Rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3 + HCl + Au \quad (4.4)$$

$$2HAuCl_4 + 3H_2C_2O_4 \Rightarrow 8HCl + CO_2 + 2Au \quad (4.5)$$

$$2HAuCl_4 + 3Zn \Rightarrow 3ZnCl_2 + 2HCl + 2Au \quad (4.6)$$

Kral suyu işlemini, çeyreklemenin ardından yapmak daha saf altın elde etmek açısından faydalıdır. Safiyet, kullanılan çöktürme yöntemi ve ilk bileşimle değişmekle birlikte, kral suyu yöntemi ile %99.99 safiyetteki altın tozu elde edilebilir. Bu işlem sonucunda kalan atık çözeltide redüksiyon işleminin başarısına bağlı olarak bir miktar altının kalması söz konusudur. Sentetik $AuCl_3$ çözeltileri bu atıuk çözeltileri temsil amacıyla hazırlanarak bu çalışmada kullanılmıştır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Başlangıç Hammaddeleri

5.1.1. Kullanılan Solventler

Rhodia - USA firmasından 1 er litrelik numuneler olarak alınan DEHPA, Ionquest801 ve TBP ile Cytec – Canada firmasından 1 litre numune olarak alınan Cyanex 471X organikleri 0,5 M konsantrasyonlu solventler oluşturulacak şekilde gereken miktarlarda tartılarak kerosen ile seyreltilmiş ve 1 litreye tamamlanmışlardır.

5.1.2. Kullanılan Çözeltiler

1- Çeşitli kuyumculuk firmalarından temin edilmiş olan atık rodaj banyo çözeltisi (82,5 ppm Rh^{3+})

2- Sentetik olarak hazırlanmış $AuCl_3$ çözeltisi (100 ppm Au^{3+})

3- Sentetik olarak hazırlanmış $AgNO_3$ çözeltisi (138 ppm Ag^{+})

4- Sementasyon atığı endüstriyel çözelti (239 ppm Ag^{+}, 4000 ppm Cu^{2+})

kullanılmıştır.

5.2. Deneylerde kullanılan cihaz ve malzemeler

Tablo 5.1. Kullanılan malzeme ve cihazlar

Malzeme/Cihaz	Marka/Model – Teknik Özellikler
Çalkalayıcı	JANKE&KUNKEL /IKA LABORTECHNIK - HS 500
Ayırma Hunisi	Cam
HCl	Analitik Kalite
Nitrik asit	Analitik Kalite
H_2SO_4	Teknik Kalite
pH metre	NEL Elektronik / pH 890
pH kağıdı	pH 0 – 6
Elektronik Terazi	Sartorious / CP2245
Filtre Kağıdı	Schleicher & Schuell / 589[1]
NaOH	0,1 M ve 4 M
Atomik Absorbsiyon Spektrometresi	Perkin Elmer 1100B AAS
KCN	0,1 M
$Na_2S_2O_3$	0,1 M
Tio üre	0,1 M

Deneysel çalışmalarda aksi belirtilmediği sürece tüm kimyasallar analitik kalitede kullanılmış ve analizler AAS ile gerçekleştirilmiştir.

5.3. Deneylerin Yapılışı

Deneysel çalışmalar sırasında temel parametreler olan pH değeri, ekstraksiyon süresi ve A/O oranı ön deneyler yapılarak incelenmiştir. Seçilen parametrelerin ekstraksiyon koşullarına etkilerinin tek tek incelenmesi kademesinde yalnızca araştırılan parametre değiştirilmiş, diğer parametreler ise her deneyde sabit bir değerde tutulmuşlardır.

Deneylerde 250 ve 500 ml hacimli ayırma hunileri ve dört ayırma hunisi alma kapasiteli, enine 3 cm genliğinde hareket eden HS 500 marka çalkalayıcı kullanılmıştır.

Şekil 5.1. Deneylerde Kullanılan HS 500 Çalkalayıcı

5.3.1. Sabit Parametreler

Solvent konsantrasyonları ve yükleme kapasiteleri;

DEHPA= 322 g/mol

TBP= 266 g/mol

IONQUEST= 306 g/mol

CYANEX= 237 g/mol

1 adet Rh^{3+} iyonu (103 g) 3 mol solvent ile yüklenmekte; 0,8 x 10^{-4} mol (8,25 mg/100 ml) Rh 2,4x10^{-4} mol ile yüklenmektedir.

1 adet Au^{3+} iyonu (197 g) 3 mol solvent ile yüklenmekte 0,51x10^{-4} mol (10,0 mg/100 ml) Au 1,52x10^{-4} mol ile yüklenmektedir.

1 adet Ag^{+} iyonu (108 g) 1 mol solvent ile yüklenmekte 1,27 x 10^{-4} mol (13,8 mg/100 ml) Ag 1,27x10^{-4} mol ile yüklenmektedir.

Her bir organik kerosen ile seyreltilerek 0,5 M'lık solventler hazırlanmıştır.

Hazırlanan solventlerin teorik yükleme kapasiteleri Tablo 5.2'de gösterildiği gibidir;

Tablo 5.2. Solventlerin (0,5 M) yükleme kapasiteleri

	Rodyum	***Altın***	***Gümüş***
0,5 M Solvent	0,16 mol	0,168 mol	0,5 mol

100 ml çözelti içindeki metal iyonlarını yükleyebilecek minimum solvent miktarı tablo 5.3'de gösterilmiştir.

Tablo 5.3. Teorik olarak gereken minimum solvent miktarı

	Rodyum	***Altın***	***Gümüş***
Ionquest801	0,48 ml	0,254 ml	0,102 ml
DEHPA	0,366 ml	0,194 ml	0,078 ml
TBP	0,48 ml	0,254 ml	0,102 ml
Cyanex 471X	0,48 ml	0,254 ml	0,102 ml

Çalkalama genliği;

Çalkalama genliği tüm deneyler için, konu ile ilgili daha önce yapılmış çalışmalar [3] göz önünde bulundurularak 150 dev / dakika olarak belirlenmiştir.

5.3.2. İncelenen Parametreler

Denge pH Değeri Belirleme Deneyleri

Yapılan deneylerde üç farklı çözelti ile çalışılmıştır. Bunlar Rh_2SO_4, $AgNO_3$ ve kral suyunda çözünmüş Au çözeltileridir. Her bir çözeltiden 100'er ml alınmış ve uygun asit veya NaOH kullanılarak aşağıdaki tabloda verilen pH değerleri ayarlanmıştır. Daha sonra A/O:1/1 oranında yükleme deneyleri yapılmıştır.

Optimum pH değeri belirlemek için tablo 5.4'de verilmiş olan pH değerlerinde deneyler yapılmıştır.

Tablo 5.4. Optimum pH aralığını belirlemek için yapılan deneylerin listesi

Ekstrakte edilen metal	Solvent çeşidi	pH
Rh^{3+}	Ionquest	1, 2, 3, 3.5, 4,4.5, 5, 6
	Dehpa	1, 2,2.5, 3,3.5, 4,4.5, 5, 6
	Cyanex 471X	1, 3, 5
	TBP	1, 3, 5
Au^{3+}	Ionquest	1, 2, 3, 4
	Dehpa	1, 2, 3, 4
	Cyanex 471X	1, 2, 3, 4
	TBP	0.5,1,1.5, 2, 3, 4
Ag^{+}	Ionquest	1, 2, 3, 4
	Dehpa	1, 2, 3, 4
	Cyanex 471X	1, 2, 3, 4
	TBP	1, 2, 3, 4

Optimum Yükleme Süresi Belirleme Deneyleri

Optimum pH değeri belirlemek amacıyla yapılan çalışmalardan sonra optimum yükleme süresini belirlemek amacıyla, daha önce her metal için belirlenmiş en efektif çalışan 0,5 M'lık solvent ve çözelti pH' değeri seçilerek deneyler yapılmıştır, solventler A/O:1/1 oranında sırasıyla 30 sn, 60 sn, 2 dakika, 5 dakika, 10 dakika, 15 dakika, 20 dakika ve 30 dakika süreleriyle ana çözeltiler ile 150 dev/dakika genliğinde çalkalanarak yüklenmiştir.

Sıyırma Çözeltisi Tayini Deneyleri

Metal iyonlarını organik yapıdan geri yükleyebilecek en uygun sıyırma çözeltilerini belirlemek amacıyla, tablo 5.5'de gösterilen sıyırma çözeltileri ile A/O: 1/1 oranında, 100 ml ve 150 dev/dak çalkalama genliği kullanılarak sıyırma deneyleri yapılmıştır.

Tablo 5.5. Kullanılan Sıyırma Çözeltileri

Rodyum (DEHPA ile pH:3'de yüklenmiş)	**Altın** (Cyanex 471X ile pH:2'de yüklenmiş)	**Gümüş** (Ionquest801 ile pH: 1'de yüklenmiş)
6 M HCl	6 M HCl	6 M HNO_3
6 M H_2SO_4	0,1 M $Na_2S_2O_3$	0,1 M $Na_2S_2O_3$
-	0,1 M H_2NCSNH_2	0,1 M H_2NCSNH_2
-	0,1 M KCN	0,1 M KCN
-	Kral Suyu	

Kademe Sayısı Belirleme Deneyleri

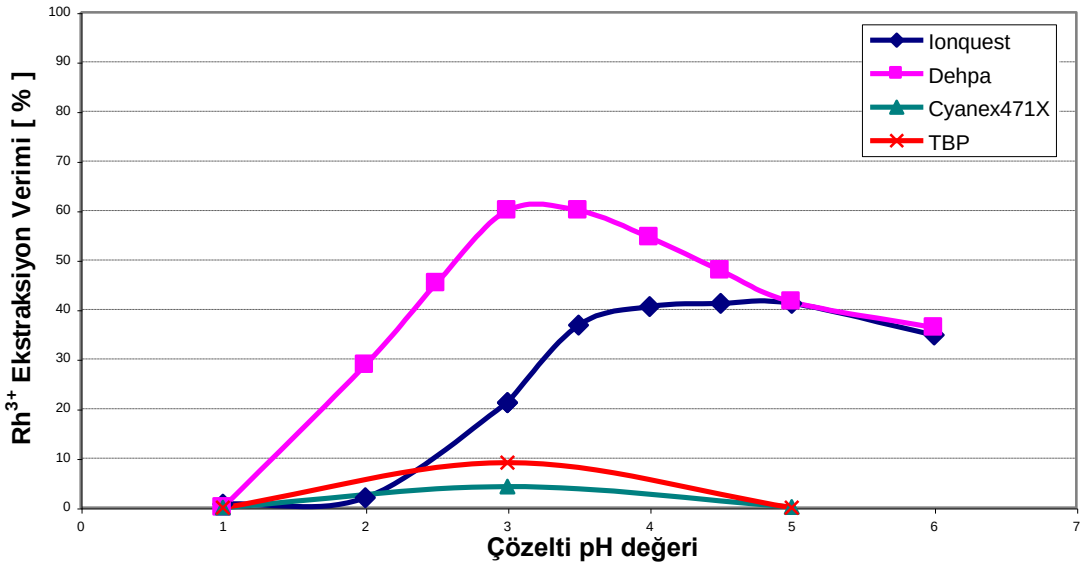
Rh^{3+}, Au^{3+} ve Ag^{+}'ün her bir solvent ile teorik yükleme kademe sayısının hesaplanması için A/O oranı değiştirilerek çeşitli yükleme deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneylerde kullanılan A/O oranları tablo 5.6'da verildiği gibidir;

Tablo 5.6. Deneylerde Kullanılan A/O Oranları

Rodyum	**Altın**	**Gümüş**
Ionquest801 – pH: 4 A/O: 100/2,5 – 100/5 – 100/10- 100/25 – 100/50 – 100/100 – 100/200 – 100/400 – 100/1000	*TBP – pH: 0,5* A/O: 100/10- 100/25 – 100/50 – 100/100 – 100/200 – 100/400 – 100/1000	*Ionquest801 – pH:3* A/O: 100/10- 100/25 – 100/50 – 100/100 – 100/200 – 100/400 – 100/1000
DEHPA – pH: 4 A/O: 100/2,5 – 100/5 – 100/10- 100/25 – 100/50 – 100/100 – 100/200 – 100/400 – 100/1000	*Cyanex 471X – pH: 2* A/O: 100/10- 100/25 – 100/50 – 100/100 – 100/200 – 100/400 – 100/1000	*DEHPA – pH: 3* A/O: 100/10- 100/25 – 100/50 – 100/100 – 100/200 – 100/400 – 100/1000
-	*DEHPA – pH: 2* A/O: 100/10- 100/25 – 100/50 – 100/100 – 100/200 – 100/400 – 100/1000	*Cyanex 471X – pH:3* A/O: 100/10- 100/25 – 100/50 – 100/100 – 100/200 – 100/400 – 100/1000

6. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

6.1. Optimum Çözelti pH Değeri Belirleme Deneyleri Sonuçları

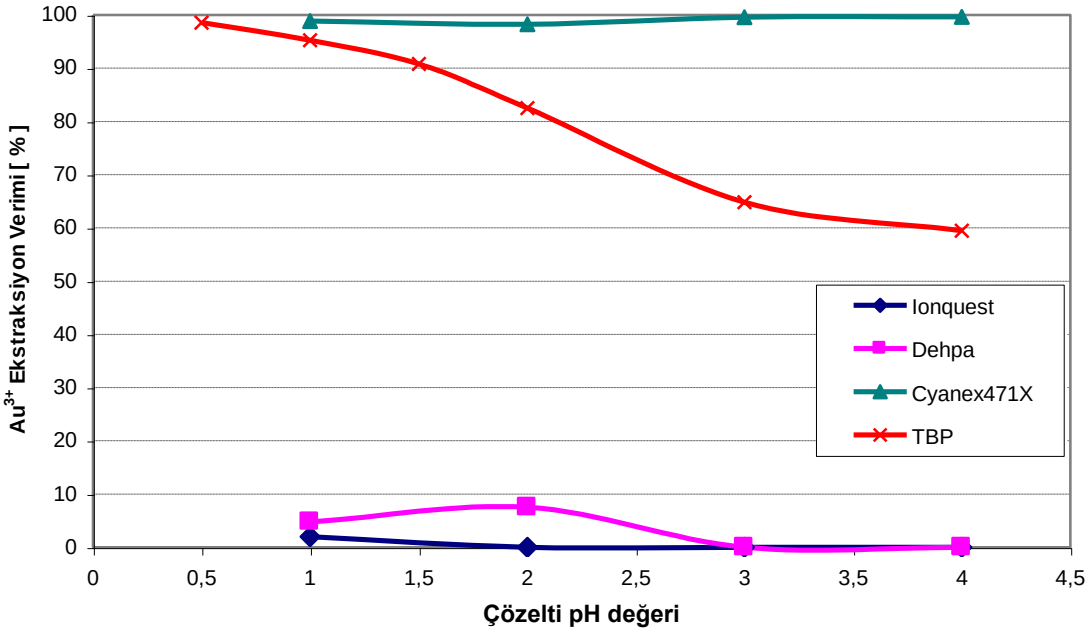


Şekil 6.1. Farklı çözelti pH değerlerine göre solventlerin Rh^{3+} ekstraksiyon verimleri

Rodyum yüklemesi için 0,5 M'lık 4 farklı solvent ile, A/O oranı 1'de ve 150 dev/dak çalkalama genliğinde 20 dakika süreyle farklı pH değerleriyle deneyler yapılmıştır. Şekil 6.1 dikkate alındığında yapılan deneylerde maksimum ekstraksiyonun çözelti pH değeri 3'de Cyanex 471X ile %10 ve TBP ile % 5 civarında olduğu dolayısıyla Cyanex 471X ve TBP ekstraktantlarının Rh^{3+} yüklemesi için pH 1-6 aralığında uygun birer ekstraktant olmadıkları görülmüştür. Ionquest801 ile yapılan deneylerde maksimum ekstraksiyonun çözelti pH değerleri 3 ve 4'de % 40, DEHPA ile yapılan deneylerde ise maksimum ekstraksiyonun gene çözelti pH değerleri 3 ve 4'de % 60 civarında olduğu görülmüştür. Çözeltideki Rh^{3+} iyonlarının çözelti pH değeri arttıkça hidroksit çöktürme olasılıkları göz önünde bulundurulursa bu çözeltilerden Ionquest801 ve DEHPA ile Rh^{3+} yüklemek için en uygun ve efektif çözelti pH değeri 3 – 4 aralığıdır. 3 hafta süre ile ayrı ayrı Ionquest 801 ve DEHPA ile devamlı olarak çalkalanan çözeltilerden maksimum Rh^{3+} yüklemesinin DEHPA ile % 63, Ionquest 801 ile %43 civarında olduğu görülmüştür.

Kazi Zakir Hossain ve arkadaşları [7], eser miktarda Rh^{3+} bulunan nitrik asit ortamında TBP ile Rh eldesi deneylerinde, 1000 mg/L'lik $Rh(NO_3)_3$, TBP + Benzen solventi ile ekstraksiyonunda 5 dakika'lık yükleme süresi, 2000 dev/dakika çalkalama genliği, A/O:1/1 şartlarında pH'ın etkisini 1 – 6 aralığında incelenmişler ve sonucunda nitrik asit ortamında Rh yüklemek için optimum çözelti pH değerinin 3 olduğu ve yükleme veriminin % 96 olduğunu bulmuşlardır.

S.N. Duche ve arkadaşları [28], hidrobromik asit ortamından toluen ile seyreltilmiş 0,8 M Cyanex 471X ile Rh^{3+} yüklemesiyle ilgili yaptıkları deneyler sonucunda rodyumun %100'e yakın verimler ile yüklendiğini görmüşlerdir.

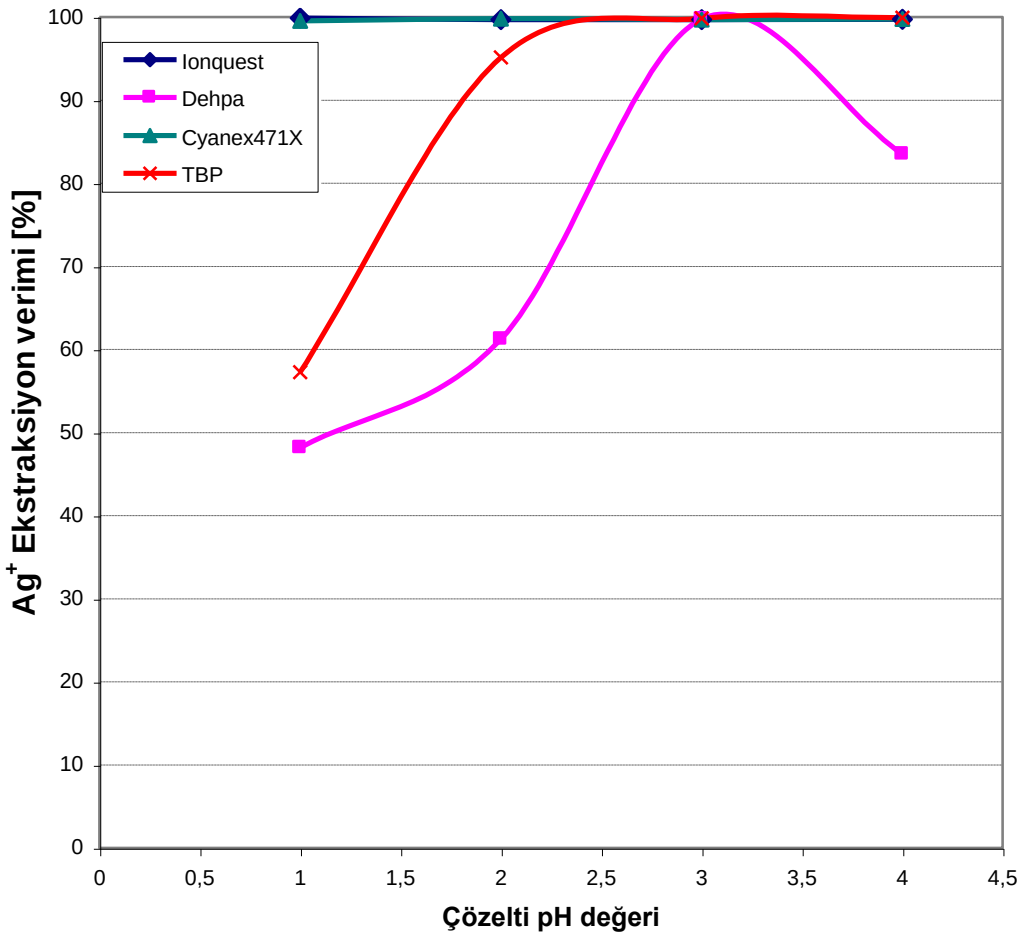


Şekil 6.2. Farklı çözelti pH değerlerine göre solventlerin Au^{3+} ekstraksiyon verimleri

Altın yüklemesi için 0,5 M'lık 4 farklı solvent ile, A/O oranı 1'de ve 150 dev/dak çalkalama genliğinde 20 dakika süreyle farklı pH değerleriyle deneyler yapılmıştır. Şekil6.2 dikkate alındığında, Ionquest801 ile yapılan deneylerde maksimum yüklemenin çözelti pH değeri 1'de %5 ve DEHPA ile yapılan deneylerde çözelti pH değeri 2'de %10 civarında olduğu dolayısıyla Ionquest801 ve DEHPA ekstraktantlarının Au^{3+} yüklemesi için pH 1-4 aralığında uygun olmadıkları görülmüştür. Cyanex 471X ile yapılan deneylerde metal ekstraksiyonunun çözelti pH değeri 1-4 aralığının tümünde % 100 seviyesine yakın olduğu, TBP ile yapılan deneylerde ise metal ekstraksiyonunun en yüksek olduğu çözelti pH değerinin 0,5 ve metal ekstraksiyonunun %100 seviyesinde olduğu görülmüştür. Bu değerden sonra

giderek azalan Au^{3+} ekstraksiyonu çözelti pH değeri 4'de % 60 seviyesine düşmektedir.

A.Gherrou ve arkadaşları [29], tioüre ortamından Cyanex471X ile yaptıkları altın yükleme deneylerinde kullanılan besleme çözeltisinin optimum pH değerini 1 olarak belirlemişlerdir.



Şekil 6.3. Farklı çözelti pH değerlerine göre solventlerin Ag^{+} ekstraksiyon verimleri

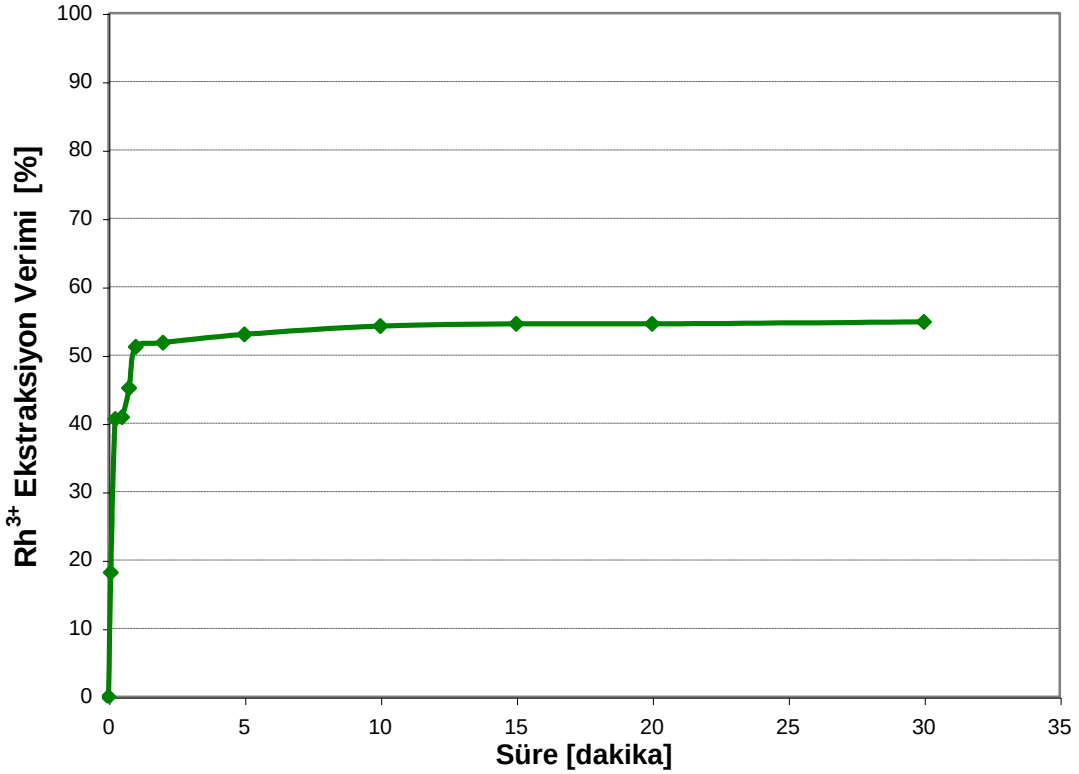
Gümüş yüklemesi için 0,5 M'lık 4 farklı solvent ile, A/O oranı 1'de ve 150 dev/dak çalkalama genliğinde 20 dakika süreyle farklı çözelti pH değerleriyle deneyler yapılmıştır. Şekil 6.3'e bakıldığında, TBP ekstraktantı ile yapılan deneylerde metal ekstraksiyonu çözelti pH değeri 1'de % 60 seviyesinden artarak 2'de % 100 seviyesine ulaşmış ve bu seviyede devam etmiştir, ancak yapılan deneyler sonucunda Şekil 6.4.'de görüldüğü gibi üçüncü bir fazın oluştuğu yani organik bozulmasının gerçekleştiği görülmüş bu sebeple diğer gümüş yükleme deneylerinde TBP kullanılmamıştır. DEHPA ekstraktantıyla Ag^{+} yüklemesinin çözelti pH değeri 1'de % 50 seviyesinden artarak 3'de %100 seviyesine ulaştığı ancak çözelti pH değeri

4’de düşerek % 80 seviyesine indiği görülmüştür. Cyanex 471X ve Ionquest 801 ekstraktantlarıyla yapılan yükleme verimleri ise çözelti pH değeri 1-4 aralığının tümünde % 100 seviyelerindedir.

Üretici Cytec firmasında sülfirik asit ortamında, A/O oranı 1’de, 24 g/L Cyanex 471X ile yapılan gümüş ekstraksiyon deneyleri sonucunda 0,97 g/L gümüş içeren sistemden çözelti pH değeri 1’de yapılan yükleme deneylerinde 2 kademede gümüşün %99,9’u ekstrakte edilmiştir [1,15].

Şekil 6.4. $AgNO_3$ ile yükleme sırasında bozulan TBP

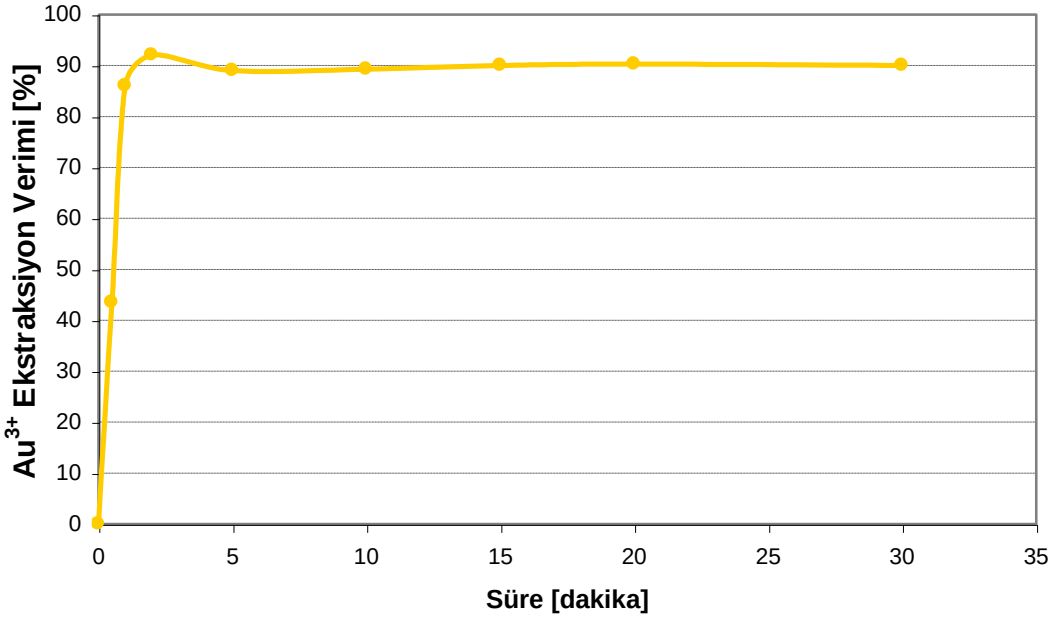
6.2. Optimum Yükleme Süresi Belirleme Deneyleri Sonuçları



Şekil 6.5. 0,5 M DEHPA solventi ile ve çözelti pH değeri 3'de farklı çalkalama sürelerine göre Rh^{3+} ekstraksiyon verimleri

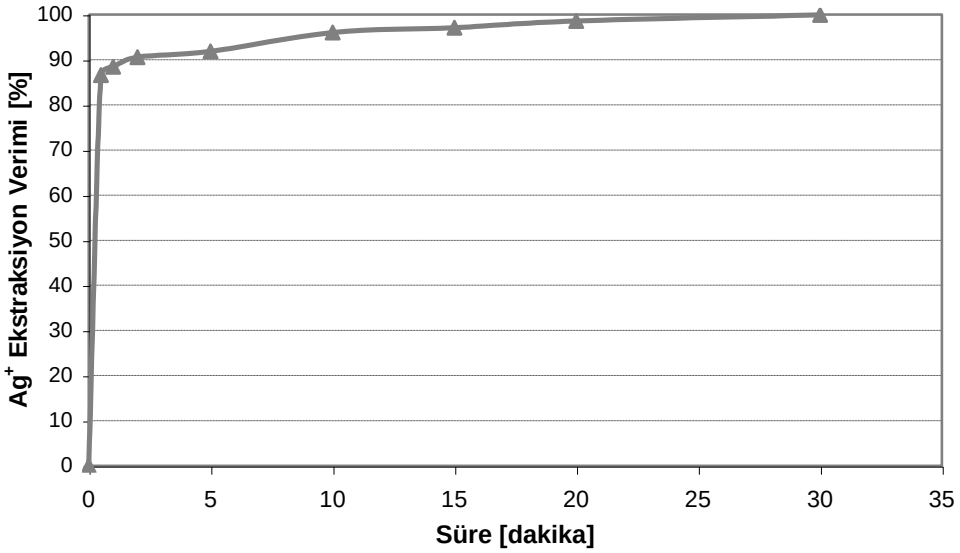
0,5 M DEHPA solventi ile A/O oranı 1'de ve çözelti pH değeri 3'de Rh^{3+} yüklemek için farklı çalkalama sürelerine göre yapılan deneylerin sonuçları şekil 6.4'de gösterilmiştir.

DEHPA solventi birinci dakikadan itibaren maksimum metal yükleme sınırı olan %60'a yaklaşmakta ve otuzuncu dakikaya kadar bu seviyelerde kalmaktadır. Optimum yükleme süresi gerek diğer deneylerle karşılaştırmalı olması gerekse endüstriyel uygulamalar göz önünde bulundurularak 10 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.6. 0,5 M Cyanex 471X solventi ile ve çözelti pH değeri 2'de farklı çalkalama sürelerine göre Au^{3+} ekstraksiyon verimleri

0,5 M Cyanex 471X solventi ile A/O oranı 1'de ve çözelti pH değeri 2'de Au^{3+} yüklemek için farklı çalkalama sürelerine göre yapılan deneylerin sonuçları Şekil 6.5'de gösterilmiştir. Cyanex 471X solventi ikinci dakikadan itibaren % 85 seviyelerinde Au^{3+} yüklerken artan süreye bağlı olarak ektraksiyon verimi maksimum metal yükleme sınırı olan %98 değerine yaklaşmaktadır. Tek kademede altının tamamına yakın bir miktarı yüklenebilmektedir. Optimum yükleme süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir.

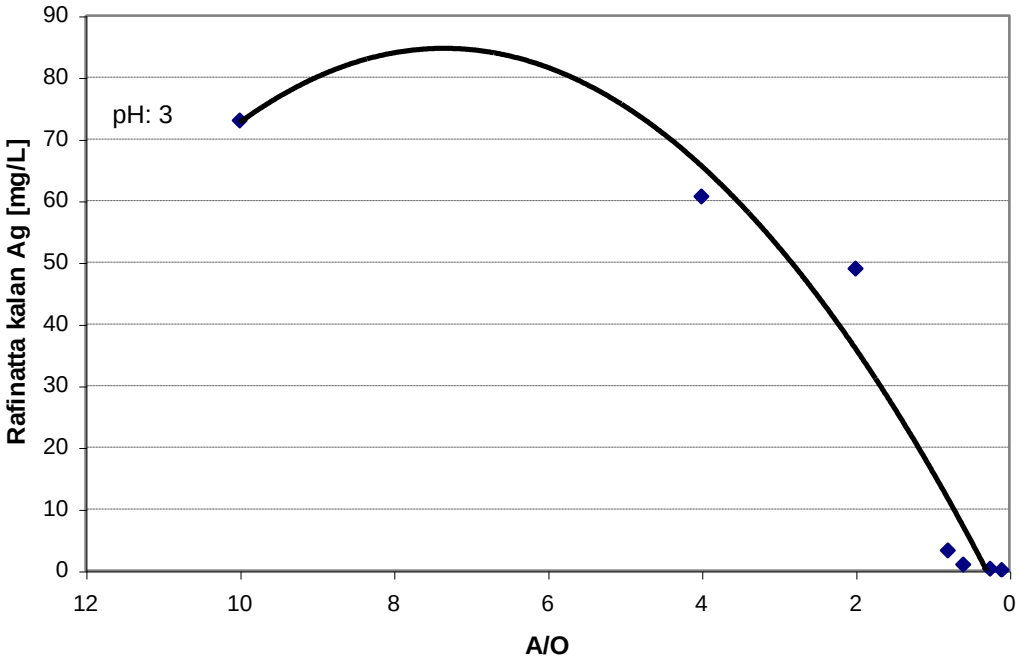


Şekil 6.7. 0,5 M Ionquest 801 solventi ile ve çözelti pH değeri 1'de farklı ekstraksiyon sürelerine göre Ag^{+} yükleme verimleri

0,5 M Ionquest 801 solventi ile A/O oranı 1'de ve çözelti pH değeri 1'de Ag^+ yüklemek için farklı çalkalama sürelerine göre yapılan deneylerin sonuçları şekil 6.6'da gösterilmiştir.

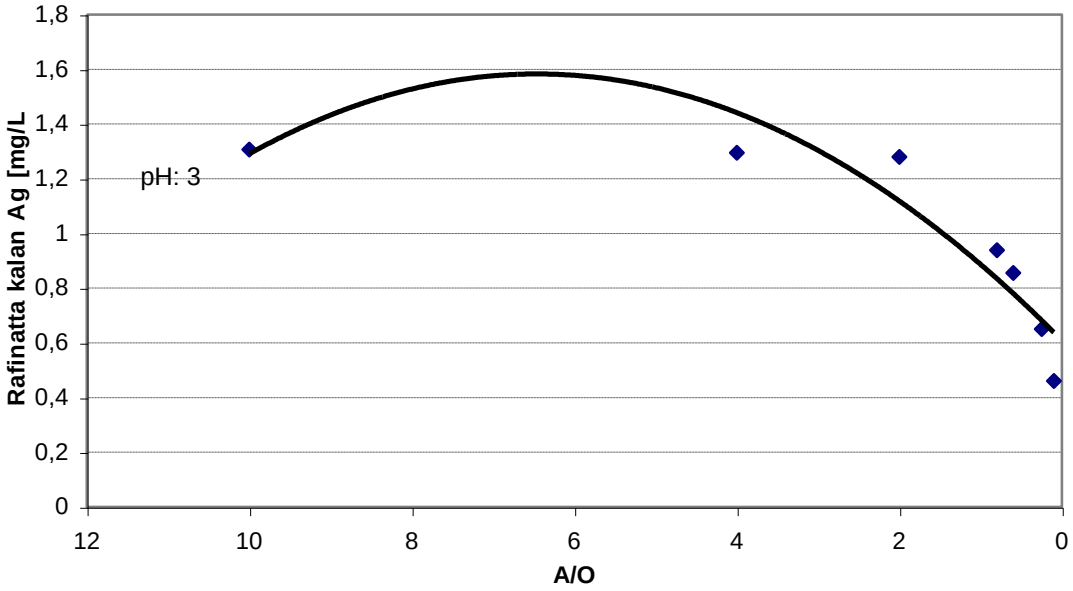
Ionquest801 solventi onuncu dakikadan itibaren maksimum metal yükleme sınırını olan %100'e yaklaşmaktadır, buna bağlı olarak optimum yükleme süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir. Gümüş organik yapıya tek kademede geçmektedir.

6.3.Optimum A/O Oranı Belirleme Deneyleri Sonuçları



Şekil 6.8. 0,5 M DEHPA solventi ile ve çözelti pH değeri 3'de farklı A/O oranlarına göre Ag^+ ekstraksiyonu

Organik miktarı arttıkça A/O oranı azalmaktadır ve A/O aranı azaldıkça organik yapıya geçen Ag^+ miktarı artmaktadır. Ancak organik miktarının çok olması işletmelerde tank hacmini büyütmek anlamına geleceği için bu oranın optimumda tutulması gerekir.Yukarıdaki grafiğe göre optimum A/O oranı 2'den küçük değerlerde rafinatda kalan Ag^+ miktarı 0'a yaklaşmaktadır. Optimum A/O oranı 2-1 arasında bir değerdir.

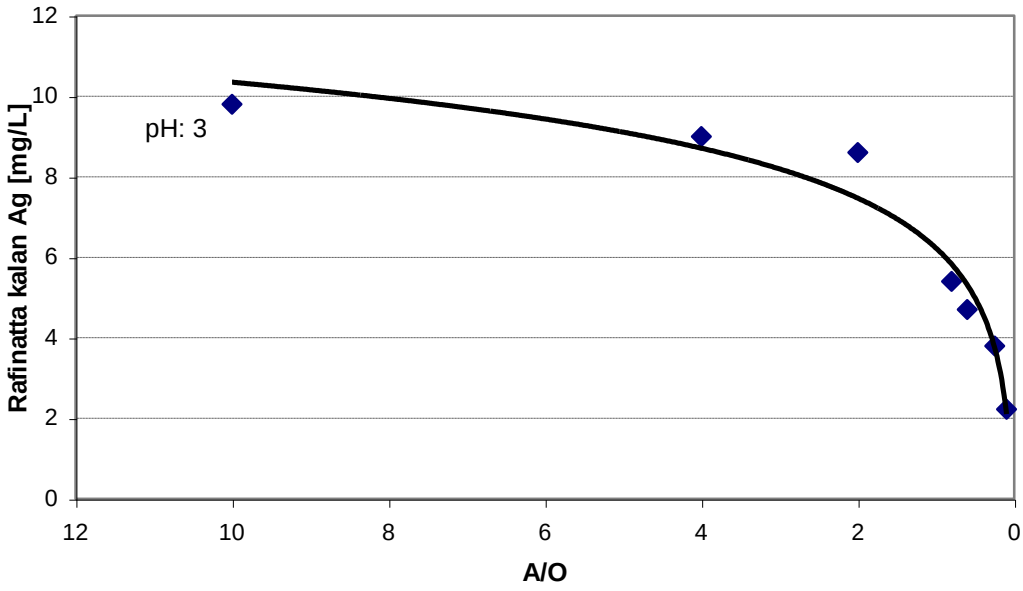


Şekil 6.9. 0,5 M Cyanex 471X solventi ile ve çözelti pH değeri 3'de farklı A/O oranlarına göre Ag^+ ekstraksiyonu

Yapılan deneylerde Cyanex 471X'in Ag^+'ün % 99'lük bir kısmını yüksek A/O oranlarında, organik miktarı az olmasına rağmen yüklediği görülmüştür. Optimum A/O oranı 2-1 arası bir değerdir.

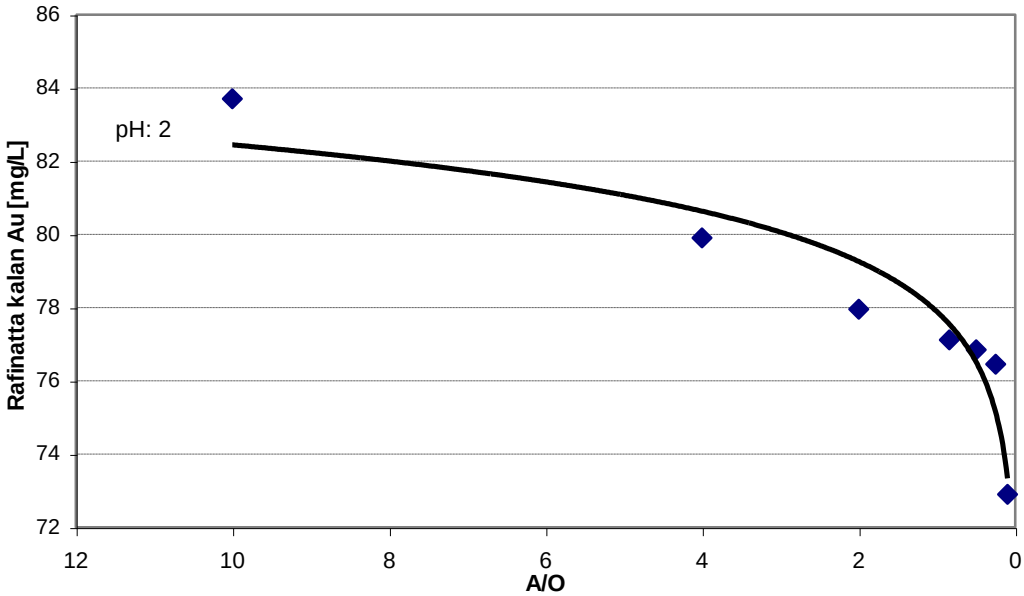
Çözelti pH değeri 3'de Cyanex 471X solventi DEHPA ve Ionquest 801'den daha yüksek verimlerde Ag^+ yüklemesi gerçekleştirmiştir.

N.Othman ve arkadaşlarının [3] yaptıkları fotografik atıklardan 0,01M Cyanex 272 ile gümüş ekstraksiyonu deneylerinde, 100 ppm Ag^+ içeren sistemde çözelti pH değeri 3'de en yüksek yükleme veriminin A/O 0,2'de %60 civarında olduğunu bulmuşlardır.



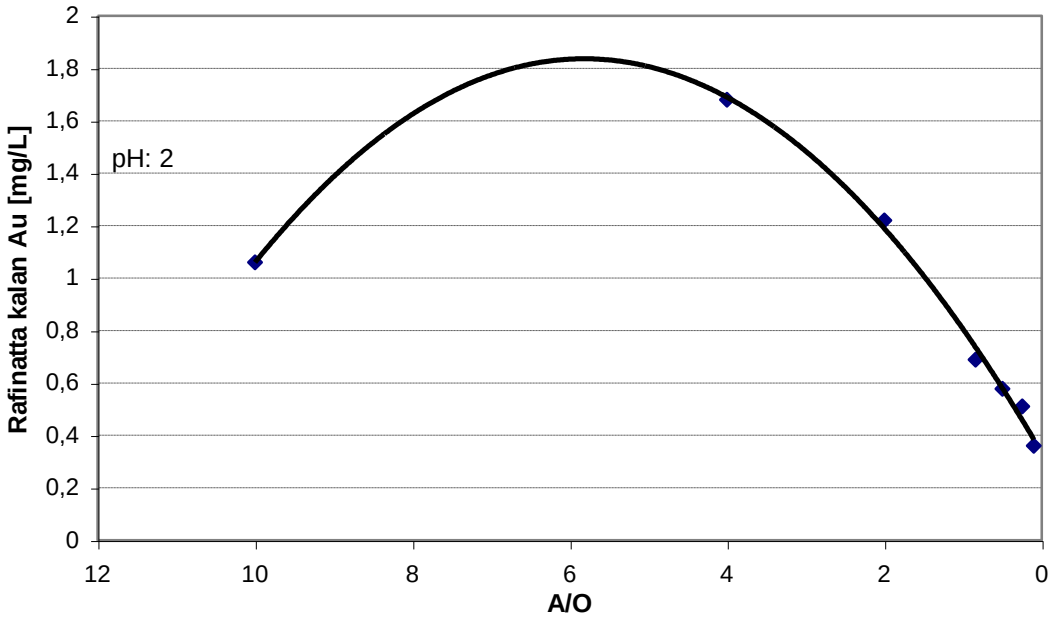
Şekil 6.10. 0,5 M Ionquest 801 solventi ile ve çözelti pH değeri 3'de farklı A/O oranlarına göre Ag^+ ekstraksiyonu

A/O oranı 10 – 2 arası Ag^+'nin yaklaşık % 92'lik bir kısmı organik yapıya geçmekte ve oran 0'a yaklaştıkça yükleme verimi %99'a ulaşmaktadır. Optimum A/O oranı 2-1 arasında bir değerdir. Ionquest801, Ag^+ yüklemek için çözelti pH değeri 3'de yüksek A/O oranlarında DEHPA'dan daha iyi yükleme sonuçları vermiştir, buna karşın Canex471X bu iki organik solventen daha efektif bir yükleme gerçekleştirmiştir.



Şekil 6.11. 0,5 M DEHPA solventi ile ve çözelti pH değeri 2'de farklı A/O oranlarına göre Au^{3+} ekstraksiyonu

Yukarıdaki grafiğe göre A/O oranı 2 değerinde rafinatda halen %78 oranında Au^{3+} kaldığı görülmektedir. A/O oranının 0'a yaklaşmasına yani organik miktarının artmasına rağmen rafinatda kalan altın miktarı %70 civarındadır. Optimum A/O oranı 1 - 0 arasında bir değerdir. DEHPA solventi bu sistemden Au^{3+} yüklemek için uygun bir ekstraktant değildir.

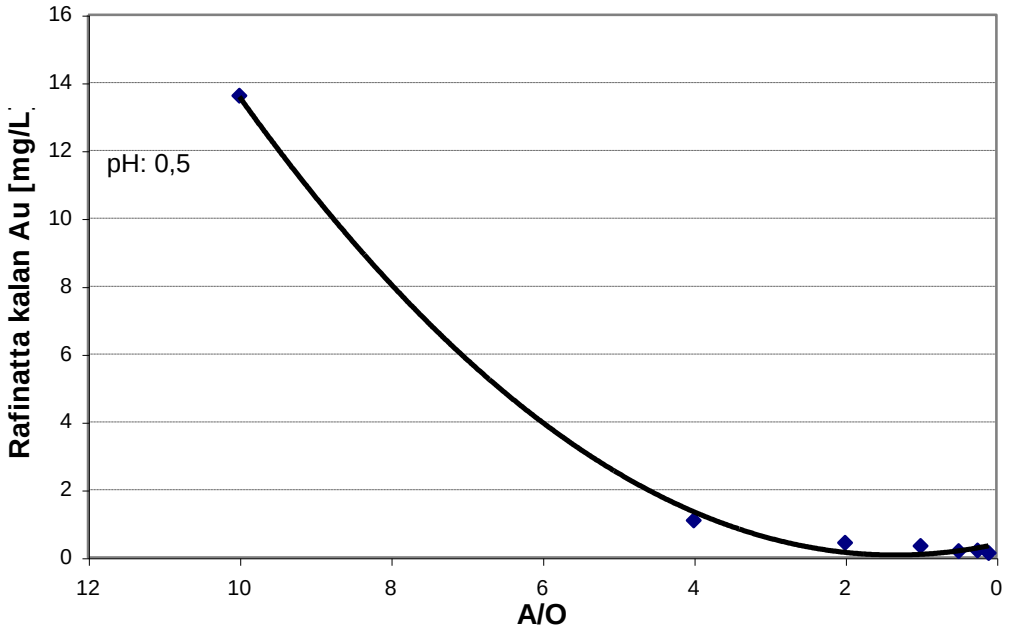


Şekil 6.12. 0,5 M Cyanex 471X solventi ile ve çözelti pH değeri 2'de farklı A/O oranlarına göre Au^{3+} ekstraksiyonu

Au^{3+}'ün %99'luk bir kısmı A/O 10'dan itibaren organik yapıya geçmektedir, optimum A/O oranı 1 – 2 arasında bir değerdir.

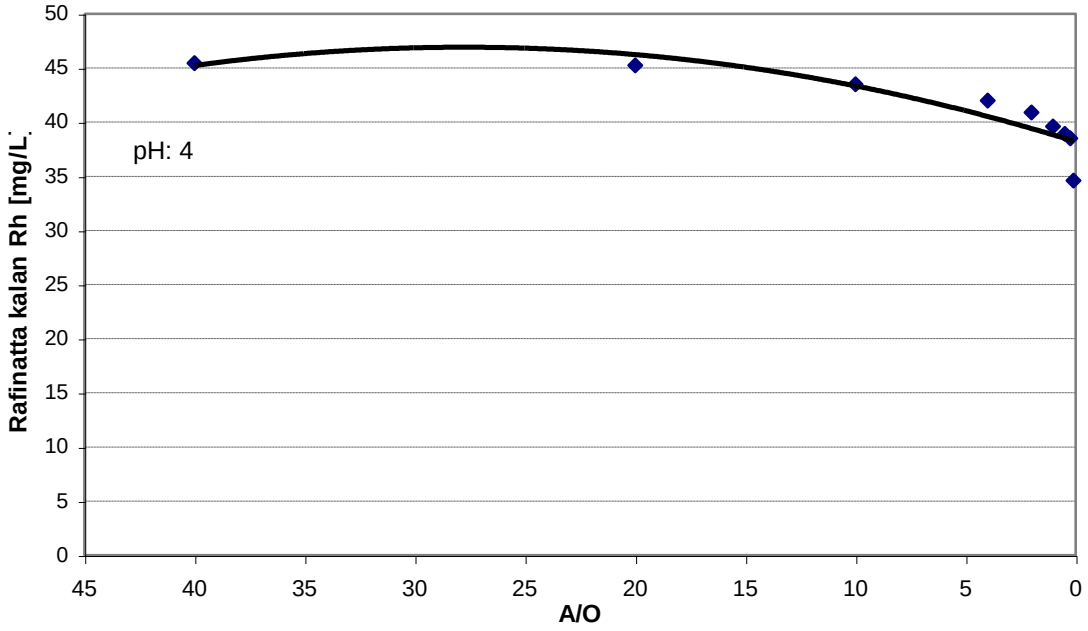
Cyanex471X solventi düşük organik miktarlarında, yüksek A/O oranlarında TBP'den daha efektif bir organiktir.

Sunil G. Sarkar ve Puroshattam M. Dhadke'nin, HCl çözeltilerinden Cyanex 302 ile Au eldesi ile ilgili yaptıkları çalışmada, 75 mg/L Au içeren çözeltiden 7,5 10^{-4} M'lık Cyanex 302 + Toulen solventti ile yüklenmesini incelemişler ve 3 dakikalık yükleme süresinde altının %100'ünün çözeltiye geçtiğini belirlemişlerdir[4].



Şekil 6.13. 0,5 M TBP solventi ile ve çözelti pH değeri 0,5'de farklı A/O oranlarına göre Au^{3+} ekstraksiyonu

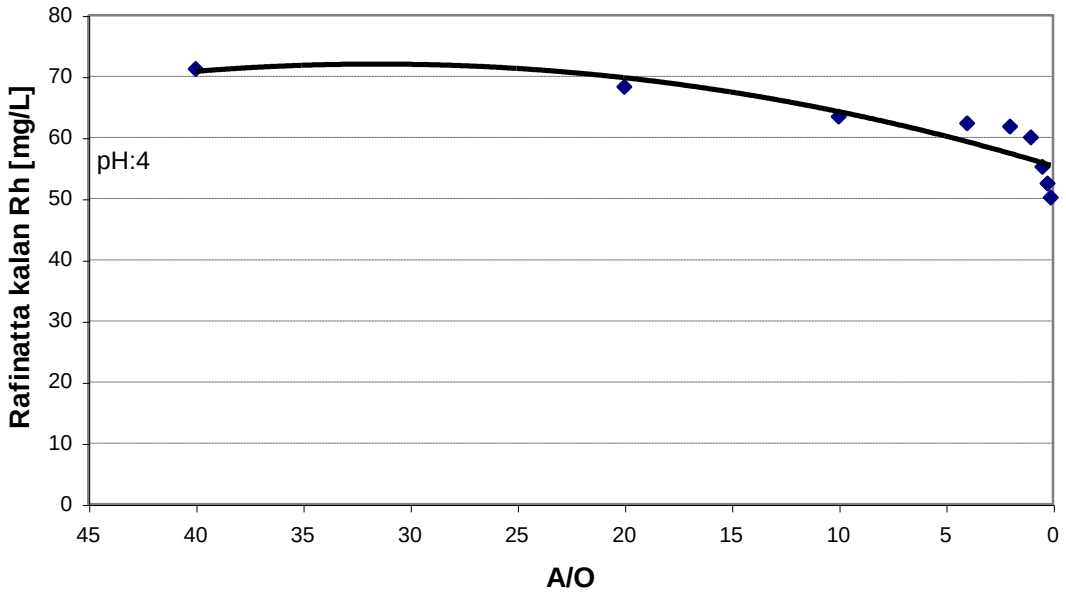
TBP ile Au^{3+} yüklemesi yüksek A/O oranlarında %75 verimle gerçekleşirken, 2 civarında %99'luk verimle maksimum yüklenme sınırına ulaşmaktadır, optimum A/O oranı 2 – 1 arasında bir değerdir.



Şekil 6.14. 0,5 M DEHPA solventi ile ve çözelti pH'ı 4 değerinde farklı A/O oranlarına göre Rh^{3+} ekstraksiyonu

A/O oranı 1'den sonra Rh^{3+} yüklemesi % 52'ye ulaşmakta ve oran azaldıkça %60 olan maksimum değere yaklaşmaktadır, optimum A/O oranı 1 – 0,5 arasında bir değerdir.

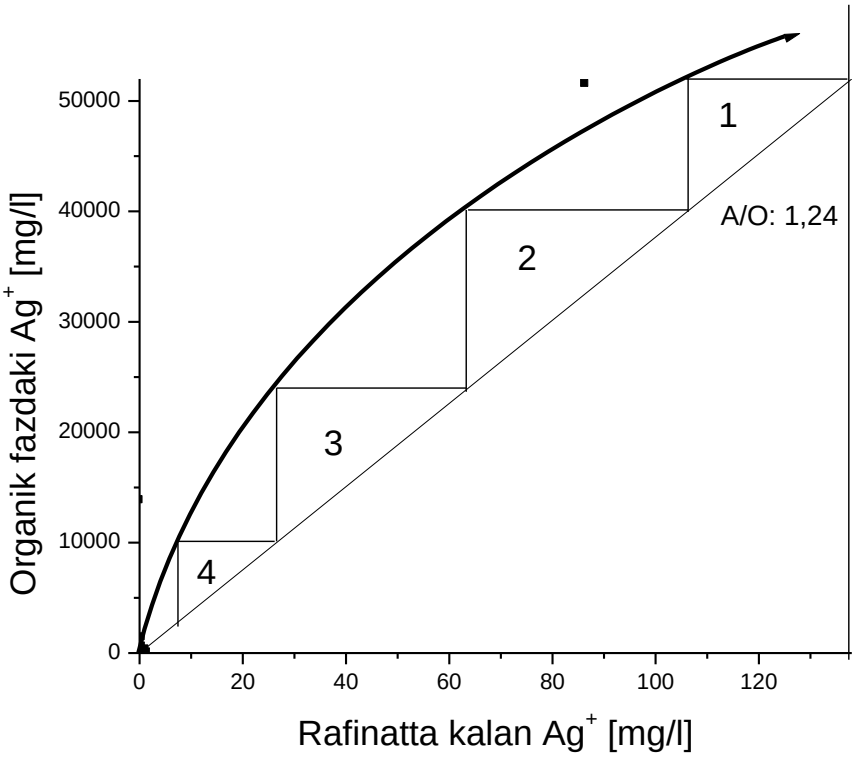
DEHPA, Rh^{3+} yüklemesinde Ionqusets801'den daha efektif bir organiktir, ancak yüklemenin tamamı tek adımda gerçekleşmediği için kademeli yükleme yapılması gerekir.



Şekil 6.15. 0,5 M Ionquest801 solventi ile ve çözelti pH değeri 4'de farklı A/O oranlarına göre Rh^{3+} ekstraksiyonu

A/O oranı 3'den sonra Rh^{3+} yüklemesi artmakta ve oran 0,5 civarında %34 ile maksimum yükleme sınırına yaklaşmaktadır, optimum A/O oranı 0,5'dir. Rh^{3+}'ün tamamı tek kademede organik yapıya geçmediği için kademeli yükleme yapmak gerekmektedir.

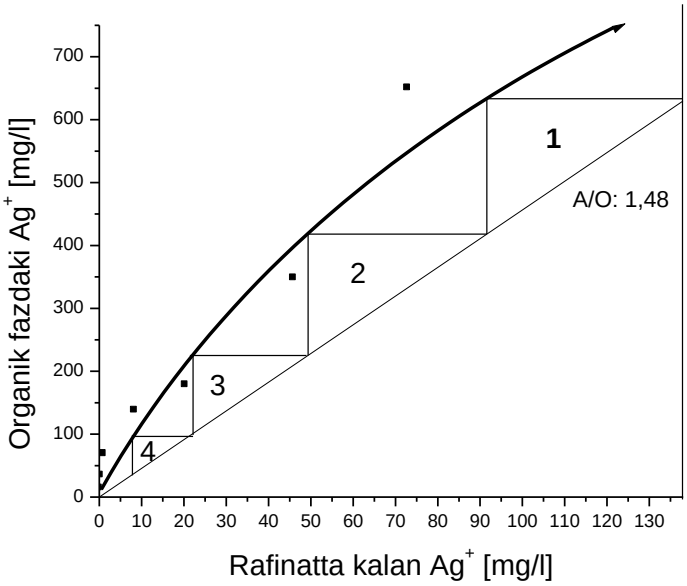
6.4.Kademe Sayısı Belirleme Deneyleri Sonuçları



Şekil 6.16. Ag^+ yüklemek için farklı A/O oranlarında 0,5 M Cyanex 471X solventi ile yapılan kademe sayısı belirleme deney sonuçları

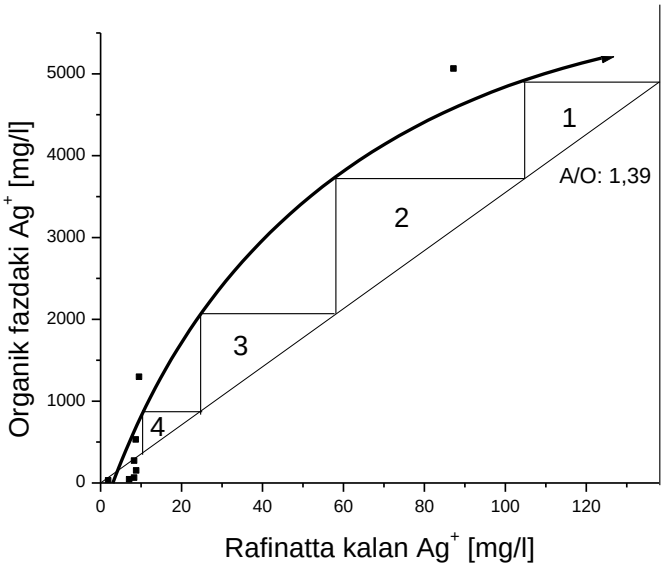
0,5 M Cyanex 471X solventi ile ve çözelti pH değeri 3'de Ag^+ yüklemek için farklı A/O oranlarında yapılan deney sonuçlarına ve kılavuz çizgisi A/O: 1,24 oranına göre teorik kademe sayısı Şekil 6.16'da gösterildiği gibidir. Buna göre Ag^+'nin tamamı 4 kademede çözeltiden organik faza geçmektedir.

Üretici Cytec firmasında sülfirik asit ortamında, A/O oranı 1'de, 24 g/L Cyanex471X ile yapılan gümüş ekstraksiyon deneyleri sonucunda 0,97 g/L gümüş içeren sistemden 2 kademede %99,9'luk verimle yükleme yapılmıştır[15].



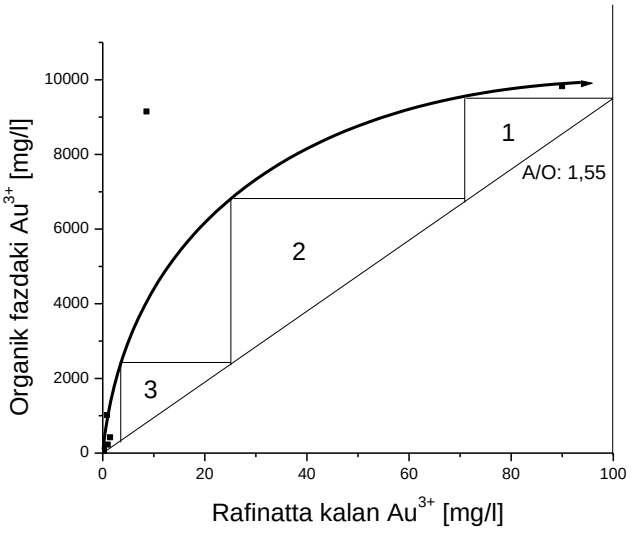
Şekil 6.17. Ag^+ yüklemek için farklı A/O oranlarında 0,5 M DEHPA solventi ile yapılan kademe sayısı belirleme deney sonuçları

0,5 M DEHPA solventi ile ve çözelti pH değeri 3'de Ag^+ yüklemek için farklı A/O oranlarında yapılan deneylere ve kılavuz çizgisi A/O: 1,48 oranına göre teorik kademe sayısı Şekil 6.17'de gösterildiği gibidir. Buna göre Ag^+'nin tamamı 4 kademede çözeltiden organik faza geçmektedir.



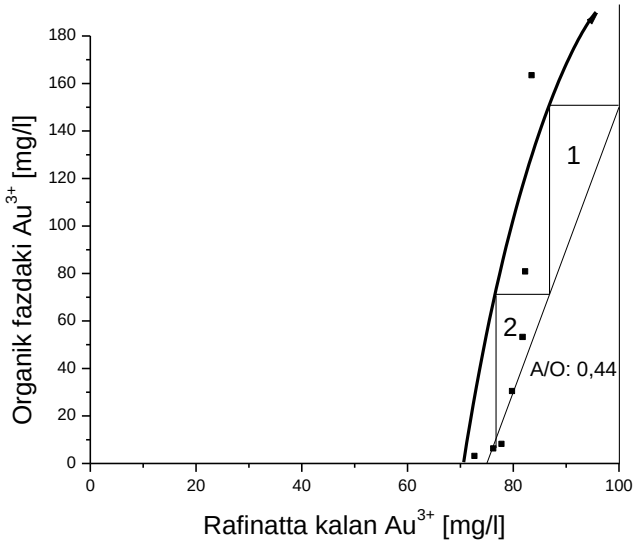
Şekil 6.18. Ag^+ yüklemek için farklı A/O oranlarında 0,5 M Ionquest 801 solventi ile yapılan kademe sayısı belirleme deney sonuçları

0,5 M Ionquest801 solventi ile, çözelti pH değeri 3'de, Ag^{+} yüklemek için farklı A/O oranlarındaki deneylere ve kılavuz çizgisi A/O: 1,39 oranına göre Ag^{+}'nin tamamı teorik olarak 4 kademede çözeltiden organik faza geçmektedir.



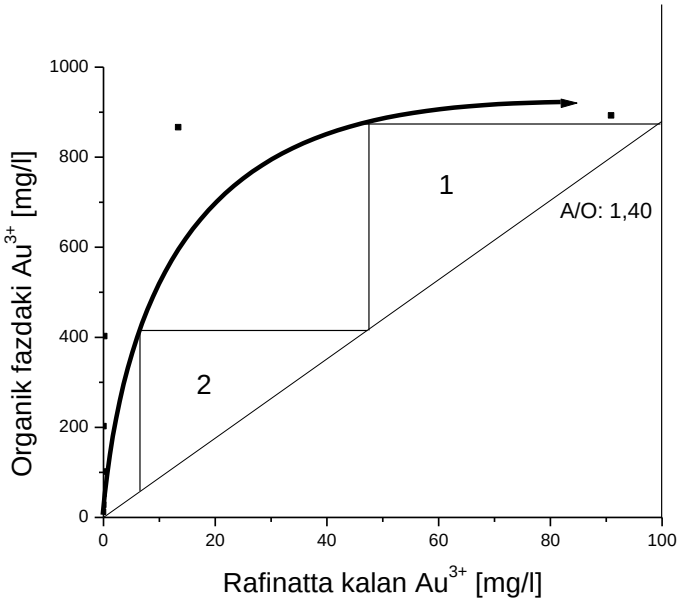
Şekil 6.19. Au^{3+} yüklemek için farklı A/O oranlarında 0,5 M Cyanex 471X solventi ile yapılan kademe sayısı belirleme deney sonuçları

0,5 M Cyanex 471X solventi ile, çözelti pH değeri 2'de Au^{3+} yüklemek için farklı A/O oranlarındaki deneylere ve kılavuz çizgisi A/O: 1,55 oranına göre Au^{3+}'ün tamamı teorik olarak 3 kademede çözeltiden organik faza geçmektedir.



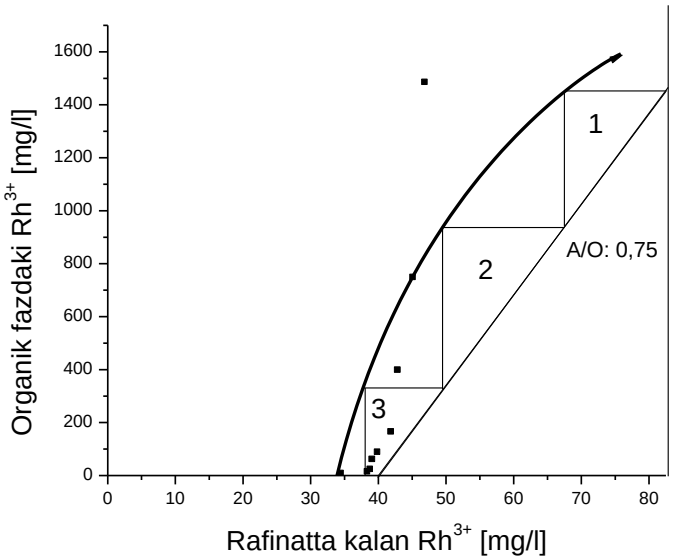
Şekil 6.20. Au yüklemek için farklı A/O oranlarında 0,5 M DEHPA solventi ile yapılan kademe sayısı belirleme deney sonuçları

0,5 M DEHPA solventi ile, çözelti pH değeri 2'de Au^{3+} yüklemek için farklı A/O oranlarında yapılan deney deney sonuçlarına ve kılavuz çizgisi A/O: 0,44 oranına göre teorik kademe sayısı Şekil 6.20'de gösterildiği gibidir. Buna göre Au^{3+} 2 kademede çözeltiden organik faza geçmesine rağmen toplam altın miktarının ancak %70'i yüklenebilmektedir. Cyanex471X DEHPA'ya göre daha efektif bir organiktir çünkü A/O: 1,55'de altının tamamını 3 kademede yükleyebilmektedir.



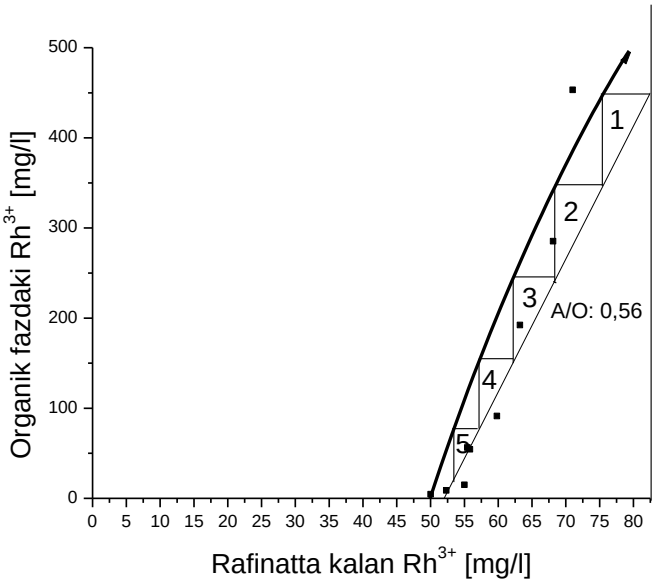
Şekil 6.21. Au^{3+} yüklemek için farklı A/O oranlarında 0,5 M TBP solventi ile yapılan kademe sayısı belirleme deney sonuçları

0,5 M TBP solventi ile, çözelti pH değeri 0,5'de Au^{3+} yüklemek için farklı A/O oranlarında yapılan deney sonuçlarına ve kılavuz çizgisi A/O: 1,40 oranına göre teorik kademe sayısı Şekil 6.21'de gösterildiği gibidir. Buna göre Au^{3+} 2 kademede çözeltiden organik faza geçmektedir ancak TBP solventi besleme çözeltisi pH değeri 0,5'de efektif bir yükleme göstermiştir, bundan daha yüksek pH değerlerinde Cyanex471X daha uygun bir yükleyicidir.



Şekil 6.22. Rh^{3+} yüklemek için farklı A/O oranlarında 0,5 M DEHPA solventi ile yapılan kademe sayısı belirleme deney sonuçları

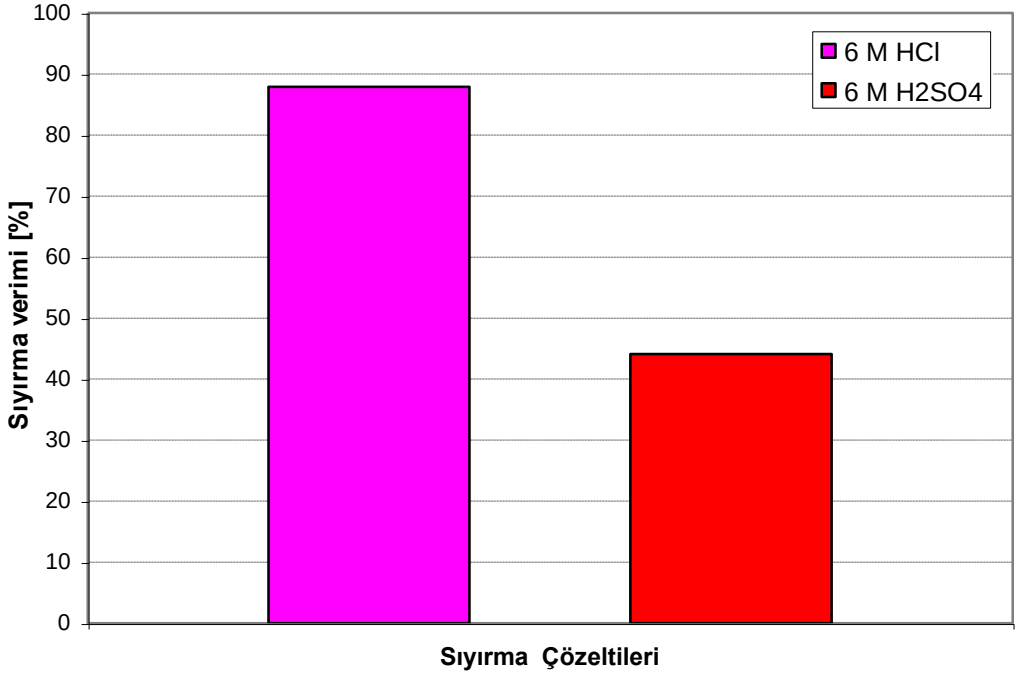
0,5 M DEHPA solventi ile, çözelti pH değeri 4'de Rh^{3+} yüklemek için farklı A/O oranlarında yapılan deney sonuçlarına ve kılavuz çizgisi A/O: 0,75 oranına göre teorik kademe sayısı Şekil 6.22'de gösterildiği gibidir. Buna göre Rh^{3+} miktarının %57'si 3 kademede çözeltiden organik faza geçmektedir



Şekil 6.23. Rh^{3+} yüklemek için farklı A/O oranlarında 0,5 M Ionquest solventi ile yapılan kademe sayısı belirleme deney sonuçları

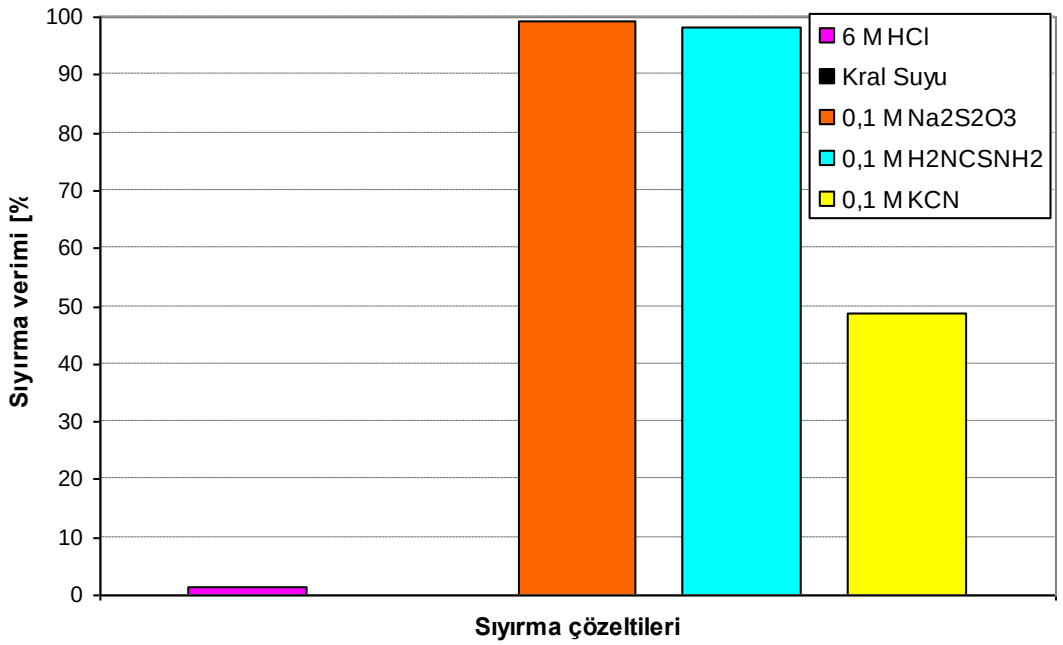
0,5 M Ionquest801 solventi ile, çözelti pH değeri 4'de Rh^{3+} yüklemek için farklı A/O oranlarında yapılan deney deney sonuçlarına ve kılavuz çizgisi A/O: 0,56 oranına göre teorik kademe sayısı şekil 6.23'de gösterildiği gibidir teorik hesaba göre Rh^{3+} miktarının %39'u 5 kademede çözeltiden organik faza geçmektedir. Aynı şartlarda DEHPA ile A/O: 0,75 oranında rodyumun % 57'si 3 kademede organik yapıya geçmektedir bu sebeple Rh^{3+} yüklemesinde DEHPA daha efektif bir solventtir.

6.5. Sıyırma Çözeltisi Tayini Deney Sonuçları



Şekil 6.24. Çözelti pH değeri 3'de Rh^{3+} ile yüklenmiş 0,5 M DEHPA solventinin farklı sıyırma çözeltileri ile sıyırma verimleri

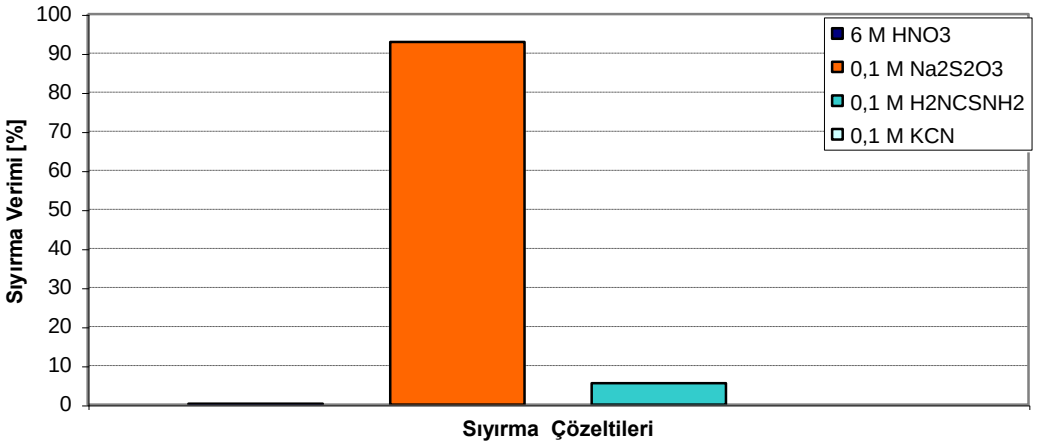
Çözelti pH değeri 3'de Rh^{3+} ile yüklenmiş 0,5 M DEHPA solventinin farklı sıyırma çözeltileri ile yapılmış sıyırma deneylerinin sonuçları şekil6.24'de verilmiştir, 6 M HCl çözeltisi ile %90'a yakın bir verimle sıyırma gerçekleşirken 6M H_2SO_4 çözeltisi ile sıyırma verimi %45 civarındadır. Buna göre en efektif sıyırma HCl çözeltisi ile yapılmaktadır.



Şekil 6.25. Çözelti pH'ı 2 değerinde Au^{3+} ile yüklenmiş 0,5 M Cyanex 471X solventinin farklı sıyırma çözeltileri ile sıyırma verimleri

Çözelti pH değeri 3'de Au^{3+} ile yüklenmiş 0,5 M Cyanex 471X solventinin farklı sıyırma çözeltileri ile yapılmış sıyırma deneylerinin sonuçları şekil6.25'de verilmiştir, kral suyu ve HCl çözeltisinde kayda değer bir sıyırma gözlenmezken 0,1 M KCN ile %50 verimle, 0,1 M tio sülfat ve tio üre çözeltileri ile %100'e yakın bir verimle sıyırma gerçekleşmektedir. Tio sülfat ve tio üre çözeltileri bu sistemden altın sıyırmak için uygun çözeltilerdir.

Sunil G. Sarkar ve Puroshattam M. Dhadke'nin, HCl çözeltilerinden Cyanex 302 ile Au eldesi ile ilgili yaptıkları çalışmada, 75 mg/L Au içeren çözeltiden 7,5 10^{-4} M'lık Cyanex 302 + Toulen solventti ile yüklenmesini incelenmiştir. Sıyırma çözeltisi olarak 0.1 M $Na_2S_2O_3$ seçilerek yapılan deneyler sonucunda sıyırma veriminin % 100 olduğunu gözlemlemişlerdir [4].



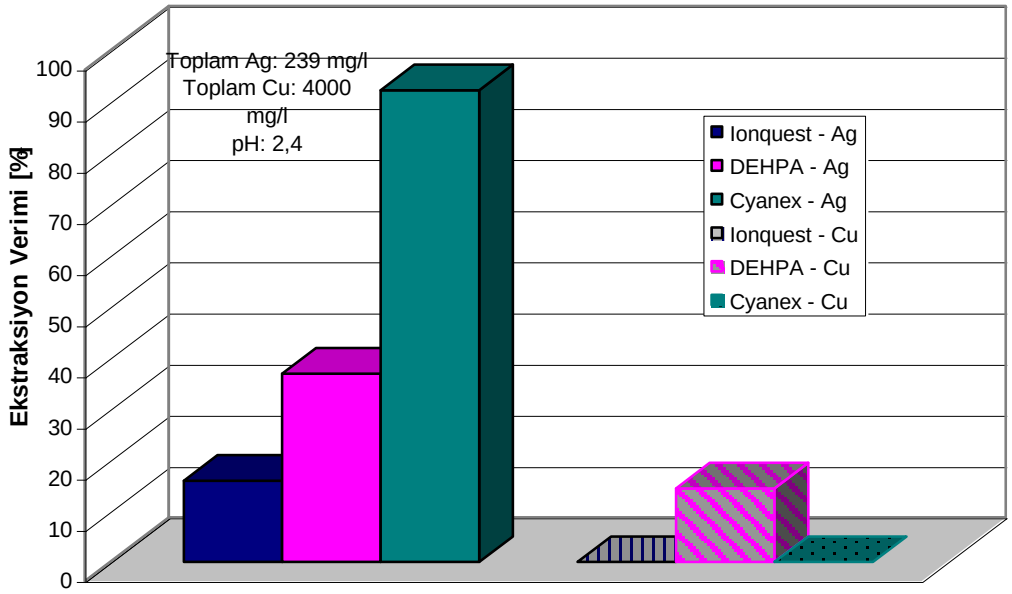
Şekil 6.26. Çözelti pH'ı 1 değerinde Ag^+ ile yüklenmiş 0,5 M Ionquest801 solventinin farklı sıyırma çözeltileri ile sıyırma verimleri

Çözelti pH değeri 1'de Ag^+ ile yüklenmiş 0,5 M Ionquest801 solventinin farklı sıyırma çözeltileri ile yapılmış sıyırma deneylerinin sonuçları şekil6.25'da verilmiştir, 0,1 M KCN ile yapılan sıyırma deneyinde organik yapının bozulduğu gözlemlenmiş(şekil 6.27), 6M nitrik asit çözeltisi ile kayda değer bir sıyırma gerçekleşmemiş ve tio üre çözeltisi ile sıyırma verimi ise %5 civarında kalmıştır. 0,1 M tio sülfat çözeltisi ile %95 verimle gümüş sıyrılmıştır ve bu sistemde en efektif çalışan sıyırma çözeltisi tio sülfattır.

Şekil 6.27. KCN ile sıyırma sırasında bozulan Ag^+ yüklü Ionquest 801

0,1 M KCN ile yapılan sıyırma deneyinde organik yapının bozulması ve üçüncü bir fazın oluşmasıyla organik - çözelti fazları birbirinden ayrılamamış ve organik kaybı gerçekleşmiştir.

6.6. Cu İçeren Endüstriyel Çözelti ile Yapılan Ag^+ Yükleme Deney Sonuçları



Şekil 6.28. Cu^{2+} içeren endüstriyel çözeltiden Ag^+ yüklemek için yapılan deney sonuçları

0,5 M Ionquest801, Cyanex 471X ve DEHPA solventleri ile, A/O:1 oranında, çözelti pH değeri 2,4 olan, 239 mg/l Ag^+ ve 4000 mg/l Cu^{2+} içeren sementasyon atığı endüstriyel çözelti ile yapılan yükleme deneyleri sonuçlarına göre Ionquest 801 %16 verimle gümüş yüklerken bakırı bünyesine almamaktadır. DEHPA ise %37 verimle gümüş yüklerken aynı zamanda sistemdeki bakırın %14'ünü de yüklemektedir. Cyanex 471X ile yapılan deneyde sistemdeki gümüşün %92'sinin yüklendiği buna karşın bakırın organik faza geçmediği görülmüştür, bu sistemde en efektif gümüş yüklemesi Cyanex471X ile gerçekleşmektedir.

7. GENEL SONUÇLAR

1. Rodyum yüklemesi için 0,5 M'lık 4 farklı solvent ile, A/O oranı 1'de ve 150 dev/dak çalkalama genliğinde 20 dakika süreyle farklı pH değerleriyle (1 -6) yapılan deneylerde Cyanex 471X ile maksimum % 10 (pH değeri 3) ve TBP ile % 5 (pH değeri 3) verimlerle yükleme gerçekleştiği dolayısıyla Cyanex 471X ve TBP ekstraktantlarının Rh^{3+} yüklemesi için pH 1-6 aralığında uygun birer ekstraktant olmadıkları görülmüştür. Ionquest801 ile yapılan deneylerde maksimum ekstraksiyonun %40 (pH 3-4), DEHPA ile yapılan deneylerde ise maksimum ekstraksiyonun % 60 (pH 3-4) olduğu görülmüştür. Bu çözeltilerden Ionquest801 ve DEHPA ile Rh^{3+} yüklemek için en uygun ve efektif çözelti pH değeri 3 -4 aralığı olarak belirlenmiştir.

2. Altın yüklemesi için 0,5 M'lık 4 farklı solvent ile, A/O oranı 1'de ve 150 dev/dak çalkalama genliğinde 20 dakika süreyle farklı pH değerleriyle (1-4) deneyler yapılmış, Ionquest801 ile yapılan deneylerde maksimum yüklemenin çözelti pH değeri 1'de %5 ve DEHPA ile yapılan deneylerde çözelti pH değeri 2'de %10 civarında olduğu dolayısıyla Ionquest801 ve DEHPA ekstraktantlarının Au^{3+} yüklemesi için pH 1-4 aralığında uygun olmadıkları görülmüştür. Cyanex 471X ile yapılan deneylerde metal ekstraksiyonunun çözelti pH değeri 1-4 aralığının tümünde % 100 seviyesine yakın olduğu, TBP ile yapılan deneylerde ise metal ekstraksiyonunun en yüksek olduğu çözelti pH değerinin 0,5 ve metal ekstraksiyonunun %100 seviyesinde olduğu görülmüştür.

3. Aynı koşullarda gümüş yüklemesi için yapılan deneylerde TBP ekstraktantı ile metal ekstraksiyonu çözelti pH değeri 1'de % 60 seviyesinden artarak 2'de % 100 seviyesine ulaşmış ve bu seviyede devam etmiş, ancak yapılan deneylerin tümünde organik bozulması gerçekleşmiştir. DEHPA ekstraktantıyla Ag^{+} yüklemesinin çözelti pH değeri 1'de % 50 seviyesinden artarak 3'de % 100 seviyesine ulaştığı ancak çözelti pH değeri 4'de düşerek % 80 seviyesine indiği görülmüştür. Cyanex 471X ve Ionquest 801 ekstraktantlarıyla yapılan yükleme verimleri ise çözelti pH değeri 1-4 aralığının tümünde % 100 seviyelerindedir.

4. 0,5 M DEHPA solventi ile A/O oranı 1'de ve çözelti pH değeri 3'de Rh^{3+} yüklemek için farklı çalkalama sürelerine göre yapılan deneylerin sonuçlarına göre DEHPA solventi birinci dakikadan itibaren maksimum metal yükleme sınırı olan %60'a yaklaşmakta ve otuzuncu dakikaya kadar bu seviyelerde kalmaktadır. Optimum yükleme süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir.

5. Aynı koşullarda ve çözelti pH değeri 2'de Au^{3+} yüklemek için farklı çalkalama sürelerine göre yapılan deneylerin sonuçlarına göre Cyanex 471X solventi ikinci dakikadan itibaren % 85 seviyelerinde Au^{3+} yüklerken artan süreye bağlı olarak ektraksiyon verimi maksimum metal yükleme sınırı olan %98 değerine yaklaşmaktadır. Tek kademede altının tamamına yakın bir miktarı yüklenebilmektedir. Optimum yükleme süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir.

6. Aynı koşullarda ve çözelti pH değeri 1'de Ag^{+} yüklemek için farklı çalkalama sürelerine göre yapılan deneylerin sonuçlarına göre Ionquest801 solventi onuncu dakikadan itibaren maksimum metal yükleme sınırını olan %100'e yaklaşmaktadır, buna bağlı olarak optimum yükleme süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir.

7. Çözelti pH değeri 3'de farklı A/O oranlarıylka DEHPA ile yapılan gümüş yükleme deneylerinde göre optimum A/O oranı 2'den küçük değerlerde rafinatda kalan Ag^{+} miktarı 0'a yaklaşmaktadır. Optimum A/O oranı 2-1 arasında bir değerdir.

8. Cyanex471X'in Ag^{+}'ün % 99'lük bir kısmını yüksek A/O oranlarında yüklediği görülmüştür. Optimum A/O oranı 2-1 arası bir değerdir. Çözelti pH değeri 3'de Cyanex471X solventi DEHPA ve Ionquest 801'den daha yüksek verimlerde Ag+ yüklemesi gerçekleştirmiştir.

9. Ionquest 801 ile A/O oranı 10 – 2 arası Ag^{+}'nin yaklaşık % 92'lik bir kısmı organik yapıya geçmekte ve oran 0'a yaklaştıkça yükleme verimi %99'a ulaşmaktadır. Optimum A/O oranı 2-1 arasında bir değerdir.

10. DEHPA ile yapılan altın yükleme deneylerinde A/O oranı 2 değerinde rafinatda halen %78 oranında Au^{3+} kaldığı, DEHPA solventinin bu sistemden Au3+ yüklemek için uygun bir ekstraktant olmadığı görülmüştir.Optimum A/O oranı 1 - 0 arasında bir değerdir.

11. Cyanex41X ile Au^{3+}'ün %99'luk bir kısmı A/O 10'dan itibaren organik yapıya geçmektedir, optimum A/O oranı 1 – 2 arasında bir değerdir. Cyanex 471X solventi düşük organik miktarlarında TBP'den daha efektif bir organiktir.

12. TBP ile Au^{3+} yüklemesi yüksek A/O oranlarında %75 verimle gerçekleşirken, 2 civarında %99'luk verimle maksimum yüklenme sınırına ulaşmaktadır, optimum A/O oranı 2 – 1 arasında bir değerdir.

13. DEHPA ile A/O oranı 1'den sonra Rh^{3+} yüklemesi % 52'ye ulaşmakta ve oran azaldıkça %60 olan maksimum değere yaklaşmaktadır, optimum A/O oranı 1 – 0,5 arasında bir değerdir. DEHPA, Rh^{3+} yüklemesinde Ionquest 801'den daha efektif bir organiktir, ancak yüklemenin tamamı tek adımda gerçekleşmediği için kademeli yükleme yapılması gerekir.

14. Ionquest 801 ile A/O oranı 3'den sonra Rh^{3+} yüklemesi artmakta ve oran 0,5 civarında %34 ile maksimum yükleme sınırına yaklaşmaktadır, optimum A/O oranı 0,5'dir. Rh^{3+}'ün tamamı tek kademede organik yapıya geçmediği için kademeli yükleme yapmak gerekmektedir.

15. 0,5 M Cyanex 471X solventi ile ve çözelti pH değeri 3'de Ag^{+} yüklemek için farklı A/O oranlarında yapılan deney sonuçlarına ve kılavuz çizgisi A/O: 1,24 oranına göre Ag^{+}'nin tamamı teorik olarak 4 kademede çözeltiden organik faza geçmektedir.

16. 0,5 M DEHPA solventi ile ve çözelti pH değeri 3'de Ag^{+} yüklemek için farklı A/O oranlarında yapılan deney deney sonuçlarına ve kılavuz çizgisi A/O: 1,48 oranına göre Ag^{+}'nin tamamı teorik olarak 4 kademede çözeltiden organik faza geçmektedir.

17. 0,5 M Ionquest 801 solventi ile, çözelti pH değeri 3'de, Ag^{+} yüklemek için farklı A/O oranlarında yapılan deney deney sonuçlarına ve kılavuz çizgisi A/O: 1,39 oranına göre Ag^{+}'nin tamamı teorik olarak 4 kademede çözeltiden organik faza geçmektedir

18. 0,5 M Cyanex 471X solventi ile, çözelti pH değeri 2'de Au^{3+} yüklemek için farklı A/O oranlarında yapılan deney deney sonuçlarına ve kılavuz çizgisi A/O: 1,55 oranına göre Au^{3+}'nin tamamı teorik olarak 3 kademede çözeltiden organik faza geçmektedir

19. 0,5 M DEHPA solventi ile, çözelti pH değeri 2'de Au^{3+} yüklemek için farklı A/O oranlarında yapılan deney deney sonuçlarına ve kılavuz çizgisi A/O: 0,44 oranına göre oranına göre Au^{3+}'nin tamamı teorik olarak 2 kademede çözeltiden organik faza geçmesine rağmen toplam altın miktarının ancak %70'i

yüklenebilmektedir. Cyanex471X DEHPA'ya göre daha efektif bir organiktir çünkü A/O: 1,55'de altının tamamını 3 kademede yükleyebilmektedir.

20. 0,5 M TBP solventi ile, çözelti pH değeri 0,5'de Au^{3+} yüklemek için farklı A/O oranlarında yapılan deney sonuçlarına ve kılavuz çizgisi A/O: 1,40 oranına göre oranına göre Au^{3+}'nin tamamı teorik olarak 2 kademede çözeltiden organik faza geçmektedir ancak TBP solventi besleme çözeltisi pH değeri 0,5'de efektif bir yükleme göstermiştir, bundan daha yüksek pH değerlerinde Cyanex 471X daha uygun bir yükleyicidir.

21. 0,5 M DEHPA solventi ile, çözelti pH değeri 4'de Rh^{3+} yüklemek için farklı A/O oranlarında yapılan deney deney sonuçlarına ve kılavuz çizgisi A/O: 0,75 oranına göre Rh^{3+} miktarının %57'si teorik olarak 3 kademede çözeltiden organik faza geçmektedir.

22. 0,5 M Ionquest 801 solventi ile, çözelti pH değeri 4'de Rh^{3+} yüklemek için farklı A/O oranlarında yapılan deney deney sonuçlarına ve kılavuz çizgisi A/O: 0,56 oranına göre Rh^{3+} miktarının %39'u teorik olarak 5 kademede çözeltiden organik faza geçmektedir. Aynı şartlarda DEHPA ile A/O: 0,75 oranında rodyumun % 57'si 3 kademede organik yapıya geçmektedir bu sebeple Rh^{3+} yüklemesinde DEHPA daha efektif bir solventtir.

23. Çözelti pH değeri 3'de Rh^{3+} ile yüklenmiş 0,5 M DEHPA solventinin farklı sıyırma çözeltileri ile yapılmış sıyırma deneylerinin sonuçlarına göre 6 M HCl çözeltisi ile %90'a yakın bir verimle sıyırma gerçekleşirken 6M H_2SO_4 çözeltisi ile sıyırma verimi %45 civarındadır. Buna göre en efektif sıyırma HCl çözeltisi ile yapılmaktadır.

24. Çözelti pH değeri 3'de Au^{3+} ile yüklenmiş 0,5 M Cyanex 471X solventinin farklı sıyırma çözeltileri ile yapılmış sıyırma deneylerinin sonuçlarına göre kral suyu ve HCl çözeltisinde kayda değer bir sıyırma gözlenmezken 0,1 M KCN ile %50 verimle, 0,1 M tio sülfat ve tio üre çözeltileri ile %100'e yakın bir verimle sıyırma gerçekleşmektedir. Tio sülfat ve tio üre çözeltileri bu sistemden altın sıyırmak için uygun çözeltilerdir.

25. Çözelti pH değeri 1'de Ag^{+} ile yüklenmiş 0,5 M Ionquest801 solventinin farklı sıyırma çözeltileri ile yapılmış sıyırma deneylerinin sonuçlarına göre, 0,1 M KCN ile yapılan sıyırma deneyinde organik yapının bozulduğu, 6M nitrik asit çözeltisi ile

kayda değer bir sıyırma gerçekleşmediği ve tio üre çözeltisi ile sıyırma verimi ise %5 civarında kaldığı görülmüştür. 0,1 M tio sülfat çözeltisi ile %95 verimle gümüş sıyrılmıştır ve bu sistemde en efektif çalışan sıyırma çözeltisi tio sülfattır.

26. 0,5 M Ionquest 801, Cyanex 471X ve DEHPA solventleri ile, A/O:1 oranında, çözelti pH değeri 2,4 olan, 239 mg/l Ag^+ ve 4000 mg/l Cu2+ içeren sementasyon atığı endüstriyel çözelti ile yapılan yükleme deneyleri sonuçlarına göre Ionquest 801 %16 verimle gümüş yüklerken bakırı bünyesine almamaktadır. DEHPA ise %37 verimle gümüş yüklerken aynı zamanda sistemdeki bakırın %14'ünü de yüklemektedir. Cyanex 471X ile yapılan deneyde sistemdeki gümüşün %92'sinin yüklendiği buna karşın bakırın organik faza geçmediği görülmüştür, bu sistemde en efektif gümüş yüklemesi Cyanex 471X ile gerçekleşmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Ritcey, G.M. and Ashbrook A.W.** 1984. "Solvent Ekstraction Principles and Applications to Process Metallurgy" Part I, Elsevier, New York.

[2] **Loewen, R.,** 1995. "Small Scale Refining of Jewelers Wastes" Jean Wilson Word Processing Services.

[3] **H.B.Mat&N.Othman,** 1998. "Liquid-Liquid Extraction of Silver from Pure and Photographic Waste Solutions Using Cyanex 272 in Kerosene" Faculty of Chemical and Naturel Resourses Eng.-Technology University of Malaysia, paper # 262.

[4] **Sunil G. Sarkar and Puroshattam M. Dhadke,** 2000. "Solvent Ex traction Separation of Gold with Cyanex 302 as Extractant" In or ganic Chemistry Laboratory, Department of Chemical Technology, University of Mumbai - Mumbai- *Jour nal of the Chinese Chemical Society*, **47**, 869-873.

[5] **S. N. Duche, D. V. Chavan and P. M. Dhadke** "Extraction Behaviour of Cyanex-471 Towards the Rhodium(III) from Bromide Media and Its Separation from other Platinum Metals "Inorganic Chemistry Laboratory, Applied Chemistry Division, Department of Chemical Technology, University of Mumbai, Mumbai, India.

[6] **T. S. Rudisill, M. C. Thompson, M. A. Norato, G. F. Kessinger, R. A. Pierce, and J. D. Johnson** , 2003. " Solvent Extraction of Uranium(IV) from Nitric Acid Solutions with Tributyl Phosphate" Westinghouse Savannah River Company.

[7] **Kazi Zakir Hossain · Takaharu Honjo** " Separation of trace amounts of rhodium(III) with tri-n-butyl phosphate from nitric acid media", *Fresenius J. Anal. Chem.* **368** pp. 480–483.

[8] **Jing, C. and Liya, Z.,** 1998. "Solvent Extraction of Gold Cyanide with Tri-Butyl-Phosphate and Additive added in Aqueous Phase", Institude of Precious Metals, Kunming, China, Precious Metals pp. 65 – 77.

[9] **Kuşkonmaz N.,** 1988. "Bakırın Sülfatlı Çözeltilerden LIX64N – Shell Jet A-1 Solventi Kullanılarak Ekstraksiyonu", İTÜ-Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

[9] **Hançerlioğlu C.**, 1978. "Solvent Ekstraksiyon ve Metalurjideki Önemi", İTÜ Maden Fakültesi Metalurji Kürsüsü Bitirme Ödevi.

[10] **Çetinkaya Ö.**, 2002. "Nitratlı Çözeltilerden Gümüş Geri Kazanımında Sementasyon Koşullarının Belirlenmesi", İTÜ-Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

[11] **Ertürk S.**, 2004. "Dore Metal Alaşımlarındaki Altın Oranının Anodik Çözünme Koşullarına ve Altın Tozunun Kimyasal Safiyetine Etkisi", İTÜ-Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

[12] **DEHPA, Rhodia Company Product Catalogue.**

[13] **Ionquest801, Rhodia Company Product Catalogue.**

[14] **TBP, Rhodia Company Product Catalogue.**

[15] **Cyanex 471X, Cytec Company Product Catalogueç**

[16] **P.Navaro, F. Alguacil, S.Martinez,** 1996. "The Solvent Extraction System Au(3+).HCl-Cyanex 471X, *Hidrometallurgy*, **42**, pp. 13-20.

[17] **Güven, A.,** 2002. "Atık Rodyum Kaplama Çözeltilerinden Rodyum Geri Kazanımı" İTÜ-Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

[18] **Zeeuw, J.V.D.Z.**, 1983. "Solvent Extraction In The Winning of Copper, Nickel and Cobalt" Technische Wetenschappen.

[19] **Singh, R.P.**, 1998. "Seperation Methods in Hydrometallurgy" Ion Exchange Conference Review.

[20] **Prasad, M.S. and Pizarro, R.S.**, 1991. "Modern Trends in Gold Processing" *Minerals Engineering*, **4**, **12**, pp. 1257 – 1277.

[21] **Kejuruteraan, S.** 2000. "Selective Liquid-Liquid Axtraction of Silver From Pure And Photographic Waste Solutiory" Yuluiusman.

[22] **Salvado, V. And Fontas,** M., 2003. "Selective Enrichment of Palladium From Spent Automative Catalysts by Using a Liquis Membrane System".

[23] **Prof.Dr. Bor, F.Y.**, 1989. " Ekstraktif Metalurji Prensipleri" Kısım II, İTÜ Matbaası, pp.206, 301, 306.

[24] **Gürmen, S., Timur, S., Duman, İ.,** 1997. "Soy Metal Alaşımlarının Elektrolitik Ayrımı", 9th Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, s. 1009 - 1013, İstanbul.

[25] **Capela, Rita S.; Paiva, Ana P.** , 2002. "Extraction of silver from concentrated chloride solutions: use of tri-n-butyl- and tri-n-octylphosphine sulfides" International Solvent Extraction Conference, Cape Town, South Africa, Mar. 17-21.

[26] **Dreher, T.M. and Demopolous**, G.P. 1998. "Rhodium and Iridium Seperation Using Solvent Extraction", McGill University, Montreal, Canada, Precious Metals pp.3-15.

[27] **Gupta, Chiranjib Kumar**, 2003. "Chemical Metallurgy", Wiley-VCH GmbH & Co.KgaA, pp. 509 – 529.

[28] **Abdelaziz Gherrou, Hacene Kerdjoudj,** 2002. "Removal of gold as Au(Tu)2 + complex with a supported liquid membrane containing macrocyclic polyethers ligands as carriers" Laboratory of Hydrometallurgy and Inorganic Molecular Chemistry, U.S.T.H.B., Desalination 144, pp. 231–236, Algiers, Algeria.

ÖZGEÇMİŞ

15 Aralık 1978 yılında İstanbul'da doğan Melis Gözde YILMAZ, ilk öğrenimini Halil Vedat Fıratlı Pansiyonlu İlkokulu'nda ve orta öğrenimini T.V. Özel Şişli Terakki Lisesi'nde tamamladıktan sonra 1996 yıllında İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümünü kazanmıştır. 2001 yılında lisans öğrenimini tamamladıktan sonra İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programında yüksek lisans yapmaya hak kazanmış olup halen özel bir şirkette Dış Ticaret Sorumlusu olarak çalışmaktadır.