

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DÜŞÜK KONSANTRASYONLU ÇÖZELTİLERDEN SOLVENT
EKSTRAKSİYON YÖNTEMİYLE RODYUM, ALTIN VE GÜMÜŞ
GERİ KAZANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Pınar SUMER**

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği

EYLÜL 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DÜŞÜK KONSANTRASYONLU ÇÖZELTİLERDEN SOLVENT
EKSTRAKSİYON YÖNTEMİYLE RODYUM ALTIN VE GÜMÜŞ
GERİ KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Pınar SUMER

(506071217)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29 Ağustos 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Eylül 2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Servet TİMUR (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN (İTÜ)

Doç. Dr. Gökhan ORHAN (İÜ)

EYLÜL 2009

ÖNSÖZ

Bugüne kadar her türlü zorluğun üstesinden gelmemde desteklerini eksik etmeyen, her attığım adımda arkamda olan ve bana içtenlikle güvenen, en değerli varlıklarım olan, sevgili annem ve babama, ayrıca beni sabırla dinleyebilen, her üzüntümde ve sevincimde yanımda olan aileme sonsuz sevgilerimi sunarım.

Lisans eğitimimin, son yıllarında daha iyi tanıma fırsatı bulduğum ve bitirme ödevimizde bilgisini, yardımını ve sevgisini üstümüzden eksik etmeyen sevgili hocamız Prof. Dr. Servet TİMUR'un, yüksek lisansta da aktardığı bilgisi, mühendislik bakışı ve her hafta yaptığımız toplantılarda büyük bir içtenlikle bize aşılamaya çalıştığı mühendis olabilme yetisi ve sebep sonuç ilişkisi kurabilme kabiliyeti ile ufkumuzu açtığını dile getirmek isterim. Hocam'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Sayın Hocam'ın eğitim hayatımın geri kalanında anlatacaklarını her daim zevkle dinleyeceğimi de garanti veririm.

Çalıştığım 103 No'lu laboratuvarın her köşesinde emeği bulunan, her türlü yardımı benden esirgemeyen, yeri geldiğinde hepimize ablalık yapan, sevecen, ve düşünceli ablam, Ar. Gör. Özgenur KAHVECİOĞLU'na hem teşekkür eder, hem de bizi ve 103 No'lu laboratuvarı hiç bırakmamasını ve sıcacık yüzünü her daim görmeyi dilerim.

Her gün okulda yüzlerini görmekten mutluluk duyduğum, her türlü sıkıntım ve zor anlarımda yanımda bulunan sevgili arkadaşlarım, M. Efe ÇAKIROĞLU'na, Zeynep ALBARAZ'a, Övgü GENCER'e, İkbâl IŞIK'a, Yasin KILIÇ'a, Ayşe AYPAR'a, ve buradan uzakta yüksek lisanslarını yapmakta olan İrem BEKEN ve Alper EVİRGİN'e beni her daim içtenlikle dinledikleri ve yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Yaptığım çalışmanın ana kısmını oluşturan kimyasal analizlerin var olmasını sağlayan, her daim sıkılmadan ve nazıkçe getirdiğim bir sürü çözeltinin analizini yapan, ve çalışmamda büyük emeği olan Kimya Mühendisi İnci KOL'a yardımlarından ötürü çok teşekkür ederim.

Ayrıca altı senemin geçtiği ve daha fazlasının geçmesini istediğim, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nün değerli öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine meslek eğitimim süresince aktardıkları bilgi birikimi ve deneyimlerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Eylül 2009

Pınar Sumer

Metalurji ve Malzeme Müh.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. SOLVENT EKSTRAKSİYON	3
2.1 Solvent Ekstraksiyon Hakkında Genel Bilgi.....	3
2.2 Solvent Ekstraksiyondaki Adımlar	5
2.2.1 Yükleme adımı	6
2.2.2 Sıyırma adımı	6
2.3 Solvent Ekstraksiyondaki Temel Değerler.....	6
2.4 Organik Ekstraktantlar	9
2.5 Seyrelticiler	13
2.6 Değiştiriciler (Modifiers)	13
2.7 Solvent Ekstraksiyonu Anlaşılır Kılan Denklemler	14
2.8 McCabe Thiele Diyagramı	15
3. SOY METALLER	17
3.1 Soy Metaller ve Özellikleri	17
3.2 Soy Metalleri Ayırma Kimyası	18
3.3 Soy Metalleri Sulu Çözeltilerden Ayırma Teknikleri	20
3.3.1 Çöktürme.....	21
3.3.2 Destilasyon.....	21
3.3.3 Solvent ekstraksiyon	22
3.3.4 Sıvı membranlar	22
3.3.5 Katı sıvı ekstraksiyon.....	22
3.3.6 Emprenyelenmiş reçineler.....	23
3.4 Bazı Soy Metallerin Rafinasyonları	23
3.4.1 Altın rafinasyonu.....	23
3.4.2 Gümüş rafinasyonu	27
3.4.3 Rodyum rafinasyonu	27
4. KONUyla İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	29
4.1 Altın İçeren Çözeltilerden Geri Kazanım	29
4.2 Rodyum İçeren Çözeltilerden Geri Kazanım	32
4.3 Gümüş İçeren Çözeltilerden Geri Kazanım	33
5. DENEYLERDE KULLANILAN ORGANİK EKSTRAKTANTLAR.....	37
5.1 Ionquest 801'in Özellikleri	37
5.2 Cyanex 471X'in Özellikleri	37
5.3 DEHPA'nın Özellikleri.....	38
5.4 Dibutyl Carbitol'ün Özellikleri	39
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	41
6.1 Seçilen Başlangıç Çözeltileri ve Konsantrasyonları	41

6.2 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	42
6.3 Deneylerin Yapılışı.....	43
7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER	45
7.1 Optimum pH Belirleme Deneyleri Sonuçları	45
7.1.1 Çözelti pH değerinin altın ekstraksiyon verimine etkisi	45
7.1.2 Çözelti pH değerinin rodyum ekstraksiyon verimine etkisi	49
7.1.3 Çözelti pH değerinin gümüş ekstraksiyon verimine etkisi.....	51
7.2 Optimum A/O oranı belirleme deneyleri sonuçları	52
7.2.1 A/O oranının rodyumun ekstraksiyon verimine etkisi	53
7.2.2 A/O oranının altının ekstraksiyon verimine etkisi.....	54
7.2.3 A/O oranının gümüşün ekstraksiyon verimine etkisi	55
7.3 Optimum Yükleme Süresi Belirleme Deneyleri.....	56
7.3.1 Yükleme süresinin rodyumun ekstraksiyon verimine etkisi	56
7.3.2 Yükleme süresinin altın ekstraksiyon verimine etkisi	57
7.3.3 Yükleme süresinin gümüş ekstraksiyon verimine etkisi	58
7.4 Sıyırma Deneyleri ve Sonuçları.....	58
7.4.1 Rodyum için sıyırma deneyleri	58
7.4.2 Altın için sıyırma deneyleri	59
7.4.3 Gümüş için sıyırma deneyleri.....	61
8. GENEL SONUÇLAR.....	63
KAYNAKLAR.....	67

KISALTMALAR

SX	: Solvent Ekstraksiyon
TBP	: Tri-n-butyl Phosphate
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ICP	: Induction Coupled Plasma
DEHPA	: Di 2-ethylhexyl phosphoric acid
PGM	: Platin Group Metals
DBC	: Dibutyl Carbitol

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Ekstraktant Çeşitleri [18].	12
Çizelge 2.2: Aliquat 336 ile kullanılan seyrelticilerin verimleri ve ayrılma faktörleri [12].	13
Çizelge 3.1: Soy Metallerin Klorlu Bileşiklerinin Kararlılıkları [23].	19
Çizelge 3.2: Soy Metallerin Oksidasyonları ve Klorlu Bileşikleri [28].	20
Çizelge 5.1: Ionquest 801'in Tipik Özellikleri [50].	37
Çizelge 5.2: Cyanex 471X'in Tipik Özellikleri [51].	38
Çizelge 5.3: DEHPA'nın Tipik Özellikleri [52].	38
Çizelge 5.4: Dibutyl Carbitol'ün Tipik Özellikleri [53].	39
Çizelge 6.1: Hazırlanan organiklerin konsantrasyonları.	41
Çizelge 6.2: Solventlerin Yükleyebilecekleri Mol Cinsinden Metal İyonları.	43

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1: Solvent Ekstraksiyon Uygulaması ile Cevherden Bakır Üretim Tesisi [5].	2
Şekil 2.1: Solvent Ekstraksiyon Devresi [10].	5
Şekil 2.2: Solvent Ekstraksiyonda Fazlar Arasındaki Reaksiyonlar [11].	5
Şekil 2.3: Sulu faz ve organik fazın ayrımı	9
Şekil 2.4: Dithizone ve kurşun iyonu arasında oluşturulan şelat yapısı [17].	10
Şekil 2.5: McCabe Thiele Diyagramı	15
Şekil 3.1: Rodyum Rafinasyonu.	28
Şekil 4.1: Değişen HCl konsantrasyonlarında, gümüşün farklı ekstraktantlarla olan ekstraksiyonu [47].	34
Şekil 6.1: (a) Deneylerde Kullanılan Ayırma Hunisi (b) Mekanik Çalkalayıcı.	42
Şekil 7.1: Farklı pH değerine sahip çözeltilerden 0,3 M Cyanex 471X ile altın ekstraksiyonunun değişimi (A/O=1, 20 dak., 25°C, 20 ppm Au ³⁺ 180 dev/dak).	45
Şekil 7.2: Farklı pH değerine sahip çözeltilerden 0,3 M Butex ile altın ekstraksiyonunun değişimi (A/O=1, 20 dak., 25°C, 20 ppm Au ³⁺ 180 dev/dak).	46
Şekil 7.3: Farklı pH değerine sahip çözeltilerden Butex ve Cyanex 471X ile altın rafinasyonunda rafinatta kalan altın miktarı (A/O=1, 20 dak., 25°C, 20 ppm Au ³⁺ 180 dev/dak).	46
Şekil 7.4: (a) Altın klorür çözeltisinin pH değerini ayarlamak için NaOH çözeltisi eklerken pH 2,5'un üstüne çıktığında oluşan Au(OH) ₃ çökeltisi. (b) Altın'a ait Eh-pH diyagramı [54].	47
Şekil 7.5: Cyanex 471X ve Butex'in % Ekstraksiyon Verimlerinin Karşılaştırılması (pH = 2, 20 ppm Au ³⁺ , 180 dev/dak, A/O=1 25°C, 20 dak.)	48
Şekil 7.6: Farklı pH değerine sahip çözeltilerden 0,1 M Ionquest 801 ile rodyum ekstraksiyonunun değişimi (A/O=1, 20 dak., 25°C, 20 ppm Rh ³⁺ 180 dev/dak).	49
Şekil 7.7: Farklı pH değerine sahip çözeltilerden 0,1 M DEHPA , ile rodyum ekstraksiyonunun değişimi (A/O=1, 20 dak., 25°C, 20 ppm Rh ³⁺ , 180 dev/dak).	49
Şekil 7.8: Farklı pH değerine sahip çözeltilerden DEHPA ve Ionquest 801 kullanılarak rodyum geri kazanımında rafinatta kalan rodyum miktarının karşılaştırılması (A/O=1, 20 dak., 25°C, 20 ppm Rh ³⁺ , 180 dev/dak.)	50
Şekil 7.9: (a) Rodyum sülfat çözeltisinin pH değerini ayarlamak için NaOH çözeltisi eklerken pH 2,5'un üstüne çıktığında oluşan Rh(OH) ₃ çökeltisi. (b) Rodyum'a ait Eh-pH diyagramı [54].	50
Şekil 7.10: Ionquest ve DEHPA'nın % ekstraksiyon verimlerinin karşılaştırılması (pH=2, A/O=1, 20 dak., 25°C, 20 ppm Rh ³⁺ , 180 dev/dak).	51
Şekil 7.11: 0,3 M Cyanex 471X'in Gümüş için pH Değişimi. (A/O=1, 20 dak., 25°C, 20 ppm Ag ⁺ , 180 dev/dak).	51

Şekil 7.12: Gümüş'e ait Eh-pH diyagramı [54].	52
Şekil 7.13: Farklı A/O oranlarında 0,1 M Ionquest 801 ile rodyum ekstraksiyonunda rafinatta kalan rodyum konsantrasyonunun değişimi (20 ppm Rh^{3+} , 25°C, 20 dak., 180dev/dak, pH=2)	53
Şekil 7.14: Farklı A/O oranlarında 0,1 M DEHPA ile rodyum ekstraksiyonunda rafinatta kalan rodyum konsantrasyonunun değişimi (20 ppm Rh^{3+} , 25°C, 20 dak., 180dev/dak, pH=2).	53
Şekil 7.15: Farklı A/O oranlarında 0,3 M Butex ile Altın ekstraksiyonunda rafinatta kalan altın konsantrasyonunun değişimi (20 ppm Au^{3+} , 25°C, 20 dak., 180dev/dak, pH=2).	54
Şekil 7.16: Farklı A/O oranlarında 0,3 M Cyanex 471X ile altın ekstraksiyonunda rafinatta kalan altın konsantrasyonunun değişimi (20 ppm Au^{3+} , 25°C, 20 dak., 180dev/dak, pH=2).	55
Şekil 7.17: Farklı A/O oranlarında 0,3 M Cyanex 471X ile gümüş ekstraksiyonunda rafinatta kalan gümüş konsantrasyonunun değişimi (20 ppm Ag^{+} , 25°C, 20 dak., 180dev/dak, pH=3)	56
Şekil 7.18: Ekstraksiyon süresine bağlı olarak 0,1M DEHPA kullanımında rafinatta kalan Rh konsantrasyonu değişimi (20 ppm Rh^{3+} , 25°C, A/O=1, 180dev/dak, pH=2)	56
Şekil 7.19: Ekstraksiyon süresine bağlı olarak 0,3 M Cyanex 471X kullanımında rafinatta kalan altın konsantrasyonu arasındaki ilişki. (20 ppm Au^{3+} , 25°C, A/O=1, 180dev/dak, pH=2)	57
Şekil 7.20: Ekstraksiyon süresine bağlı olarak 0,3 M Cyanex 471X kullanımında rafinatta kalan gümüş konsantrasyonu arasındaki ilişki (20 ppm Ag^{+} , 25°C, A/O=1, 180dev/dak, pH=3)	58
Şekil 7.21: pH=2'de Rh^{3+} iyonlarını yükleyen 0,1 M DEHPA solventinin farklı sıyırma çözeltilerine karşı alınan sıyırma verimleri	59
Şekil 7.22: Butexle yüklenen altın çözeltilisinin okzalik asitle sıyırılması ve redüklenen altın iyonları.	59
Şekil 7.23: Altın klorür çözeltilisinin okzalik asit katılmasıyla beraber başlayan redüksiyon ve filtrelenen altın partikülleri.	60
Şekil 7.24: Literatürde bulunan okzalik asitle sıyırma sonrasında elde edilen altın kristallerinin SEM fotoğrafları [55]	60
Şekil 7.25: pH=2'de Au^{3+} iyonlarının yükleyen 0,3 M Cyanex 471X solventinin farklı sıyırma çözeltilerine karşı alınan sıyırma verimleri.	61

DÜŞÜK KONSANTRASYONLU ÇÖZELTİLERDEN SOLVENT EKSTRAKSİYON YÖNTEMİYLE RODYUM, ALTIN VE GÜMÜŞ GERİ KAZANIMI

ÖZET

Çeşitli endüstri alanlarında proses sonucu çıkan atıklarda düşük veya yüksek konsantrasyonlarda metal iyonları bulunabilir. Bu metalleri atık çözeltilerden kazanabilmek için pek çok geri kazanım yöntemi bulunmaktadır. Her bir yöntemin de kazanılması gereken metalin özellikleri çerçevesinde avantajları ve dezavantajları mevcuttur. Yöntemlerde aranan kimyasal ve ekonomik gereklilikler metalin kazanımı için uygunsa geri kazanım prosesine başlanabilir.

Bu çalışmada ise; soy metalleri içeren endüstri atıklarının geri kazanımı için solvent ekstraksiyonu yöntemi seçilmiş ve ekstraksiyon verimlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Amaç doğrultusunda Rh, Au ve Ag geri kazanımı için 4 çeşit ekstraktant seçilip, deneylerde elde edilen yükleme verimlerinden de yola çıkarak her bir metal için uygun olan organik bazlı ekstraktant belirlenmiştir. Seçilen ekstraktantlar, DEHPA (Di 2-ethylhexyl phosphoric acid), IONQUEST 801, CYANEX 471X ve Butex (Dibutyl Carbitol)'dir. İki temel adımdan oluşan yöntemimizin, yükleme verimleri tespit edildikten sonra herbir organığın kimyasal bağ yapısına göre belirlenen sıyırma çözeltileri araştırılıp, beş tip asidik çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltiler; yüksek konsantrasyonlu HCl çözeltisi, H₂SO₄ çözeltisi, HNO₃ çözeltisi, sodyum tiosülfat (Na₂S₂O₃) ve okzalik asit (H₂C₂O₄) çözeltileridir.

Çalışmada optimizasyon yapabilmek için incelenen parametreler; denge pH'ı, karıştırma süresi ve organik-sulu (A/O) çözelti oranlarıdır. İncelenen bu parametreler sonucunda her bir solventin hangi metalde ve hangi koşullarda en yüksek ekstraksiyon verimi sağlayacağını ve işlemin teorik olarak kaç adımda gerçekleştirileceğini tespit etmek hedeflenmiştir

RECOVERY OF RHODIUM, GOLD AND SILVER BY SOLVENT EXTRACTION METHOD FROM THE LOW CONCENTRATED SOLUTIONS

SUMMARY

In various industrial applications, there are process wastes containing high or low metal concentrations. However, there are many recovery methods to gain these metal ions from waste solutions. According to the properties of the metals, each method have their advantage and disadvantage. If all the chemical and economical requirements fulfilled for the recovery of the specific metals, then the recovery process should take charge on.

In this study, solvent extraction process has been chosen in order to recover the industrial wastes and aimed to indicate the efficiencies of extractions. Subjecting to our aim, four organic extractants are determined to recover Ag, Au and Rh and by the contribution of experiment results, each of the efficient extractants is adjusted for convenient metal. The chosen extractants are; DEHPA (Di 2-ethylhexyl phosphoric acid), IONQUEST 801, CYANEX 471X and Butex (Dibutyl Carbitol). In the first part of the experimental necessity, the extraction efficiencies are calculated. In addition to this, the second part has been carried out with adjusting the appropriate acidic stripping solutions. The resulting solutions are, highly concentrated HCl, H₂SO₄, HNO₃, sodium thiosulfate and oxalic acid.

The examined parameters in order to do optimization are; equilibrium pH, stirring time, and aqueous-organic phase (A/O) ratio. In parallel with the results of these parameters the main objectives of this study are finding the answers of; which solvent has the highest extraction efficiency for which metal and theoretically this recovery process has been accomplished in how many steps.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Altın, gümüş ve platin grubu metaller genel olarak soy metaller olarak adlandırılırlar. Altın ve gümüş doğada nabit olarak bulunabilmelerinden ve insanoğlunun ilk tanıdığı metaller olmasından dolayı öncelikle değer verilmiştir. Medeniyetin ilk dönemlerinde altının sarı rengi güneşle ilişkilendirilmiş ve özellikle Mısırlı'lar bu nedenden ötürü altını güneş tanrıları Ra'nın sembolü olarak kabul etmiştir. Öte yandan gümüş parlak ve beyaz renginden ötürü ayla bütünleştirilmiştir.

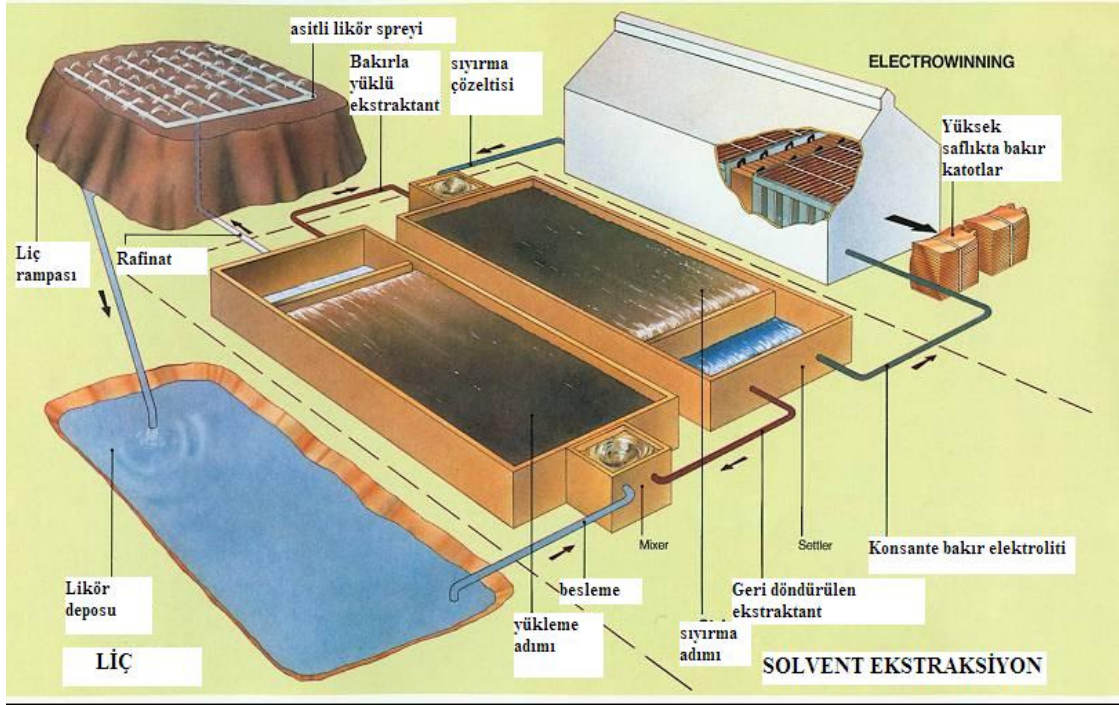
Sanatçılar bu metallerin doğal güzelliklerini sunan ürünler ortaya koyarken, simyacılar ömürlerini “filozof taşı” olarak anılan, diğer metalleri altına dönüştürdüğüne inandıkları malzemeyi bulmaya adanmışlardır. Gösterdikleri çaba sonucu böyle bir malzeme bulamasalar da, yaptıkları araştırmalar ve deneyler bugünkü kimya'nın temellerini atmıştır [1].

Çok eski tarihlerde bile altın ve gümüşün ekstraksiyonu yapılabilmekteydi. Elde edilen saf metaller kolay işlenebildiğinden dolayı ilk metal ustaları bu metallerin kolay şekil alıp, çok güzel dekoratif malzemeler üretilebildiğini keşfettiler [1].

Geçen zamanla beraber, malesef 19. YY'da bu metallerin kaynakları özellikle Kanada, Amerika ve Avustralya'dakiler giderek tükenmeye başladı. Diğer bir yandan soy metaller dekoratif, parasal ve yatırım aracı olmanın yanında, endüstride ve medikal alanda da büyük rol oynamaya başladı [1,2]. Soy metallerin elektronikte çok büyük yer tutmasıyla beraber, artan talep de gitgide tırmanmıştır. Öte yandan elektronik cihazların hurdaya ayrılması ile giderek artan soy metal atıkları ortaya çıkmış ve atıklarda kalan metallerin toplamı, cevherlerin içeriğinden fazla olmaya başlayınca, verimli ve ekonomik geri kazanım yöntemleri geliştirilmiştir [3].

Bu evrede hidrometalurjinin düşük tenörlü cevherlerden kazanım ve endüstriyel atıklara uygulamaları gitgide artmaya başlar. Değerli metalleri içeren katı atıklara liç işleminin uygulanmasıyla elde edilen düşük konsantrasyonlu çözeltilerden selektif olarak değerli metalleri geri kazanmak adına, iyon değiştiriciler ve solvent ekstraksiyon kullanılmaya başlanmıştır. Örneğin demir dışı metallerin rafinasyonunda ortaya çıkan anot çamurlarında bulunan değerli metaller, klor gazı

altında hidroklorik asit liğine tabi tutularak, konsantre soy metal içeren klor çözeltileri elde edilir. Bu çözeltilerden de, solvent ekstraksiyon ve iyon değıştiricilerle değerli metallerin ayrımı ve geri kazanımı sağlanır [3, 4].



Şekil 1.1: Solvent Ekstraksiyon Uygulaması ile Cevherden Bakır Üretim Tesisi [5].

Ülkemiz, yılda 280 tonu aşan altın işleme miktarıyla, dünyanın üçüncü büyük altın işleyicisidir. Ülkemizde katma değeri yaratılan en önemli sektörlerden olan kuyumculuk alanında irili ufaklı firmalarda oluşan altın, rodyum ve gümüş içeren atık çözeltilerden, kıymetli metal geri kazanımına yönelik çalışmalar azdır. Sadece hurda ve süprüntülerden (yer ve cila ramatları) altın ve gümüşün geri kazanılması küçük ramat atölyelerinde yapılmaktadır. Bu işletmelerde yapılan uygulamalar katı atıklardan veya siyanürlü patlatma çözeltilerden geri kazanım ile sınırlıdır.

Tez kapsamında özellikle özütleme kapasitesi yüksek solventlerin, soy metal içeren fakir çözeltilerden metalik değeri geri kazanımında kullanılması ile ulusal ekonomiye ve çevreye katkı hedeflenmektedir. Kuyumculuk ve elektronik sanayinde oluşan atık çözeltilerde oluşan soy metal kayıplarının milyon dolarlar seviyelerinde olduğu öngörülmektedir. Dolayısıyla solvent ekstraksiyon sistemlerinin uygulanması ile bu değeri en azından % 80'nin geri kazanılması olasıdır [6].

2. SOLVENT EKSTRAKSİYON

2.1 Solvent Ekstraksiyon Hakkında Genel Bilgi

Solvent ekstraksiyon yöntemi, 1940’larda özellikle uranyumun rafinasyonu ile başlayıp çeşitli rafinasyon işlemleri için elverişli hale gelmiştir. O yıllarda kurulan tesisler, günümüzdekilere göre oldukça küçüktür. 50 yıl önce kurulan ilk solvent ekstraksiyon tesisi, maden bölgesine kurulup, uranyum geri kazanımı için çalıştırılmıştır. 1950 ve 60’lardaki ilk uranyum jenerasyonunun başarıyla gerçekleştirilmesinden sonra, 1969 yılında artık solvent ekstraksiyon bakır için de uygulanabilir bir yöntem haline gelmiştir. Bakırın ardından pek çok metal için SX tesisleri kurulmuş ve küçük bir grup haricinde, çoğu tesis mixer-settler prensibiyle çalıştırılmıştır [7].

Günümüzde periodik tablodaki çoğu metali SX ile geri kazanabilmekteyiz. Bu metaller Alkali metaller (Rb, Cs), toprak alkaliler (Be, Mg, Ca), geçiş metalleri (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg), nadir metaller (Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, As, Bi, Se, Te), soy metaller (Au, Ag, Ru, Ir, Pt, Pd, Rh), aktinitler (U, Th), lantanitlerdir. Genellikle, SX’in sülfatlı ortamlarda uygulaması daha fazla olmasına rağmen, klorürlü sistemlerde de uygulama giderek artmaktadır [7].

Solvent ekstraksiyon işlemi sıvı-sıvı ekstraksiyonu olarak da adlandırılır. Sulu ve organik fazlar olmak üzere birbiri içerisinde çözünmeyen iki bileşeni içerir. Organik faz, sulu fazdan geçen metal iyonlarıyla kompleks oluşturan lipofilik ekstraktanttan oluşmuş kısımdır. Burada gerçekleşen reaksiyon aynı zamanda tersinir bir reaksiyondur. Böylece kimyasal koşulları değiştirirsek organik fazdan sulu faza da metal geçişi gerçekleştirilebilir. Bu şekilde gerçekleşen iki adımlı bir işlemde, ilk işlem yükleme adımı ikinci adım ise; sıyırma adımı olarak adlandırılır.

Solvent Ekstraksiyon yöntemini basitçe özetleyen reaksiyon şöyledir;



Yükleme verimine etki eden faktörler ise; ekstraksiyon katsayısı, ekstraktant konsantrasyonu, çözeltinin pH değeri, sıvı faz kompozisyonu, metal iyonu konsantrasyonu, solvent yükleme kapasitesi, sıyırma çözeltisi kompozisyonudur.

Solvent ekstraksiyon yöntemini, iyon değiştirici reçinelerle veya çöktürme yöntemi uygulanan işlemlerle karşılaştırsak, daha çok çeşitli kimyasal için uygulanabildiği görülür. Solvent ekstraksiyonun bu avantajı, özellikle soy metaller için büyük önem taşır. Çünkü pek çok ayırıcı, organik ile kolaylıkla ekstrakte olabilecek kompleks oluştururlar.

Geleneksel çöktürme ve çözündürme işlemlerini içeren soy metal rafinasyon yöntemleri ise günümüz standartlarında verimsiz olarak değerlendirilebilir. Aşağıda ise temel metal ayırma yöntemleri görülmektedir.

Temel Metal Ayırma Yöntemleri;

A) Geleneksel işlemler

- Çöktürme
- Oksidasyon/çöktürme
- Redüksiyon/çöktürme
- Konsantrasyon/çöktürme
- İkincil kopresipitasyon

B) Bilinen Geri Kazanım Yöntemleri

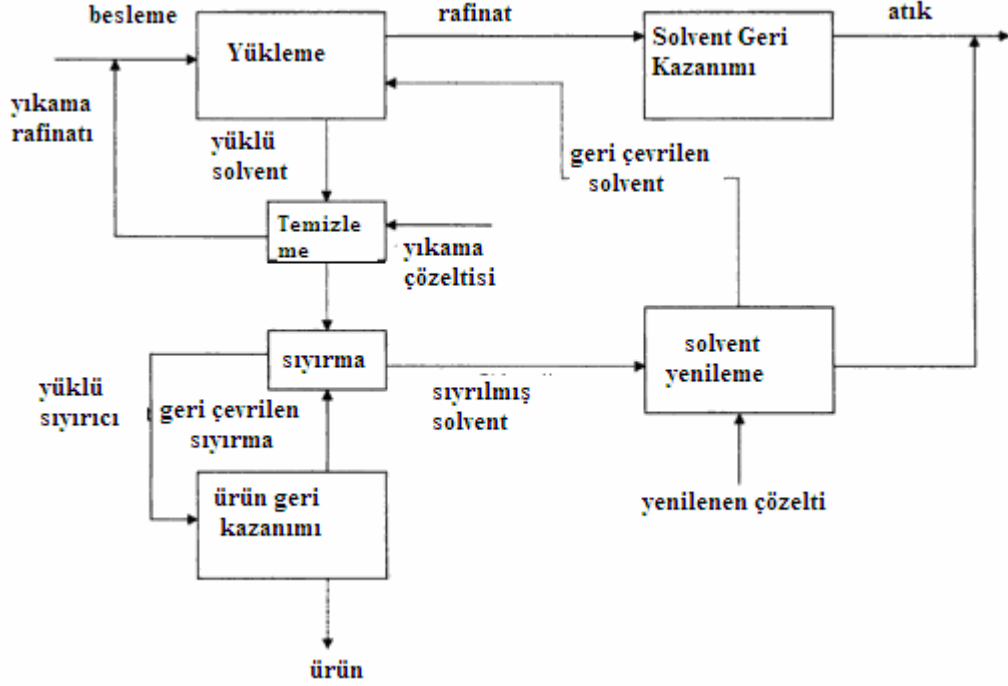
- Buharlaştırarak geri kazanım
- İyon Değiştirme
- Membranla Ayırma
- Redüksiyon Elektrolizi

C) Ortaya çıkan geri kazanım yöntemleri

- Kademeli çöktürme
- Ekstraktif metalurji
- Selektif adsorpsiyon [8].

Solvent Ekstraksiyonun bu yöntemlerden farkı ve genel olarak avantajları şöyledir;

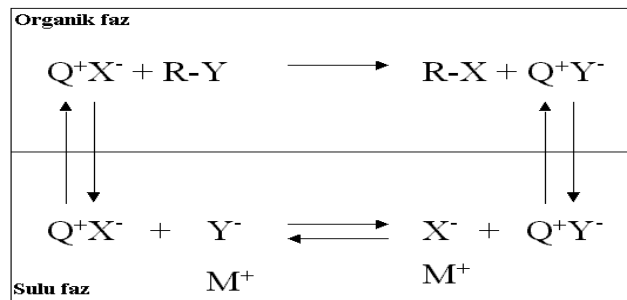
Bir sistemde tek işlemle birden fazla metali zenginleştirebiliriz, Organğin rejenere edilebilmesi, düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilebilmesi için ekonomik bir faktör oluşturur. Pirometalurjik yöntemlere göre daha ucuzdur ve çevreyi ve atmosferi fazla kirletmemektedir [9].



Şekil 2.1: Solvent Ekstraksiyon Devresi [10].

2.2 Solvent Ekstraksiyondaki Adımlar

Solvent ekstarksiyon işlemi, temel olarak 2 kademeli bir işlemdir. Şekil 2.1’de verilen solvent ekstraksiyon devresinde de görüldüğü üzere, bu işlem öncelikle metallerin organik çözeltiyle kompleks oluşturdıkları yükleme adımı, ikincisi de bu adımın tam tersi olan ve sıyırma işlemi olarak adlandırılan, metal iyonlarının serbest bırakılma işlemidir. Şekil 2.2’de döngüsel olarak gösterilmiş solvent ekstraksiyon reaksiyonu yer almaktadır.



Şekil 2.2: Solvent Ekstraksiyonda Fazlar Arasındaki Reaksiyonlar [11].

2.2.1 Yükleme adımı

Yükleme adımı, metal iyonlarını içeren sulu faz ile içinde metal iyonlarını yükleme özelliğine sahip ekstraktantın olduğu organik faz karıştırılır. Genel solvent ekstraksiyon denklemi (reaksiyon 2.1) gereğince metal iyonları sulu çözeltiden organik çözeltiliye geçer. Karıştırma işleminden sonra dinlendirme aşamasında yoğunluk farkından dolayı sulu ve organik fazlar birbirinden ayrılır. Bu karıştırma işleminden sonra sulu fazın içine ince organik tanecikleri kalmasına bağlı olarak organik çözeltilide bazı kayıplar oluşabilir. Organiklerin tekrarlı olarak kullanıldığı göz önünde bulundurulursa, bu yolla ortaya çıkan kayıp miktarı ciddi seviyelere ulaşabilir [9, 12].

2.2.2 Sıyırma adımı

Yükleme adımı, metal iyonları ile kompleks oluşturmuş ekstraktant, sıyırma adımı, H^+ iyonu açısından zengin bir çözeltiliye karıştırılarak, organik fazın hidrojene olan afinitesi nedeni ile metal iyonundan vazgeçerek bünyesine hidrojeni alması ve dolayısı ile metal iyonunun sulu çözeltiye geçmesi ile sağlanır. Organik birçok metal ile kompleks oluşturmuşsa, sıyırma çözeltisindeki pH değişiklikleriyle, organik metallerle olan selektivite farkından yararlanılarak, farklı metallerde birbirinden ayrılarak serbest hale getirilebilir. Bu işlemden sonra organik temizlenip, tekrar solvent ekstraksiyon devresine geri gönderilir [9, 12].

2.3 Solvent Ekstraksiyondaki Temel Değerler

Ekstraksiyon katsıy (E), solventin ne ölçüde metal yükleyebildiğini gösteren bir parametredir ve solvent ekstraksiyonda başrol oynayan itici güçtür. E'nin birimi yoktur ve bir sabit de değildir. E değeri, organik/sulu faz (A/O) oranına, ekstraktantın konsantrasyonuna, sıcaklığa, çözelti pH değerine, metalin sulu fazda veya organikte kompleks oluşturabilmesine ve sulu fazdaki metal konsantrasyonuna bağlıdır. Bir solvent ekstraksiyon işleminde sadece E değerinden bahsedilmesinin bir anlamı yoktur çünkü E yukarıda bahsedilen parametrelere bağlı bir değerdir. Bu kısıtlamalara rağmen E veya log E değeri ekstraksiyon çalışmalarında çok kullanılır. Örneğin iki farklı metalin bir sulu sistemden ayrılması gerektiğinde her iki metalin de ayrı ayrı ekstraksiyon katsayılarını belirtmek gereklidir.

$$\text{Ayrılma Faktörü (SF)} = E_A/E_B \quad (2.2)$$

E_A , A metaline ait ekstraksiyon katsayısı. E_B de B metaline ait ekstraksiyon katsayısını göstermektedir. Eğer ayrılma faktörü 1'den büyükse, bu metaller ayrılabilir demektir [12].

Ekstraksiyon katsayısı E, sulu fazda belli miktarda metal iyon konsantrasyonu olduğunda, ekstraktant konsantrasyonun artmasıyla artacaktır. **Ekstraktant konsantrasyonu** arttığında metalin pH değerine karşı olan dağılım izotermi düşük pH değerlerine doğru kayacaktır [13].

$$-\log [H^+] = pH = 1/n \log E - 1/n \log KE - \log [HA] \quad (2.3)$$

Belli bir oranda metal iyonu konsantrasyonuna sahip bir sistemde ekstraktant konsantrasyonunun artmasıyla beraber, pH, faz oranı, yüklenen metal miktarı da artacaktır. Ekstraktant konsantrasyonu ve E değeri arasında çizilen eğriler lineer bir ilişki gösterirler. Bu eğrinin eğimi de yüklenebilmiş moleküllerin sayısına (n) eşittir. “n” değeri 2.4 nol’lu reaksiyondaki gibi gösterilebilir.



$$KE = [M.nA].[H^+]^n / [M^{n+}].[HA]^n \quad (2.5)$$

pH sabit tutulduğunda 2.6 ve 2.7 no’lu eşitlikler yazılabilir.

$$K_E = E / [HA]^n \quad (2.6)$$

$$E = K_E [HA]^n \quad (2.7)$$

Logaritmaları alınırsa, 2.8 numaralı reaksiyonda görülen ” n” eğimini veren doğrunun denklemi çıkar.

$$\log E = n \log [HA] + \text{sabit} \quad (2.8)$$

Şelatlayıcı veya asidik ekstraktantların tümünde ekstraksiyon sonucunda ortaya hidrojen iyonu çıkar. Böylelikle ne kadar çok metal yüklenebilirse 2.4 no’lu reaksiyondan da görüleceği üzere, o kadar çok hidrojen iyonu ortaya çıkmış olur.



Sonuç olarak metal ekstraksiyonu arttıkça, pH değerinde bir düşüş gözlenir. 2.3 numaralı denklemden de görülebileceği gibi sistemin pH değeri ne kadar yüksekse, metal ekstraksiyonu için gerekli olacak ekstraktant konsantrasyonu o kadar düşük olacaktır. Ekstraktant konsantrasyonunun sabit olduğu durumlarda ise; pH yükseldikçe, E değeri de artacaktır. Öte yandan unutulmamalıdır ki, sistemde oluşan

hidrojen iyonu miktarı ekstraktant tipine de bağlıdır. Ticari anlamda yaygın olarak kullanılan şelatlayıcı veya asidik tipteki ekstraktantlar, monobazik halde bulunurlar ve her bir molekülün metalle birleştiği yerde ortama bir adet hidrojen iyonu bırakırlar. Ekstrakte olmuş bir kompleksin oluşumu, metal iyonunun oksidasyon derecesine, kordinasyon sayısına ve de ekstraktantla bağ oluşturabilecek yerlerin sayısına bağlıdır.

Diğer parametrelere bakıldığında içlerinde en büyük öneme sahip olan, çözeltinin pH'değeridir. pH değerinin diğer parametrelerin üzerindeki etkisi de büyüktür. Solvent ekstraksiyonda pH, sistemin denge pH değeri olarak dikkate alınmalıdır [14].

Sulu faz kompozisyonu da ekstraksiyonu etkileyen değerlerden biridir. Eğer, sulu fazda bulunan metalin kararlılığı, yüklenmiş kompleksinkinden fazlaysa, ekstraksiyon gerçekleşemez demektir. Örneğin sulu fazda hidrolize olmuş veya iyon çiftleriyle birleşmiş halde bulunan metal varsa, metal ekstraksiyonu negatif yönde etkilenecektir. İyon birleşimiyle oluşmuş kompleksler, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6.\text{SO}_4]^+$ gibi, metal ekstraksiyonunu engellerler. Çünkü bu komplekslerin kararlılığı, ekstrakte olacak kobalt ve nikel komplekslerinininkinden fazladır. Bu etki seyreltme yapıp, sulu fazdaki anyon konsantrasyonu azaltarak giderilebilir. Böylece metal ekstraksiyonu da sağlanmış olur [15]. Ekstraksiyonun önüne geçen diğer bir etki de amonyum sülfat içeren çözeltilerden karboksilik asit bazlı ekstraktantlarla geri kazanım yapılmaya çalışıldığında çıkmıştır. Sulu fazdaki tuz konsantrasyonu, ekstraksiyonun önüne geçmiştir [12]. Diğer yandan tuz konsantrasyonunun anyonik değiştirici olan aminler için faydası vardır. Yüksek tuz veya asit konsantrasyonları yardımıyla anyonik metal türlerinin oluşumu sağlanır.

Metal iyon konsantrasyonunun sisteme etkisi şu şekilde açıklanabilir; denge şartlarında serbest organik konsantrasyonu $(\text{HA})_F$ olsun, $(\text{HA})_T$, toplam organik solvent konsantrasyonu, (M.nA) , organiğin içinde yüklenmiş olan komplekslerin konsantrasyonlarıdır.

$$(\text{HA})_F = (\text{HA})_T - (\text{M.nA}) \quad (2.9)$$

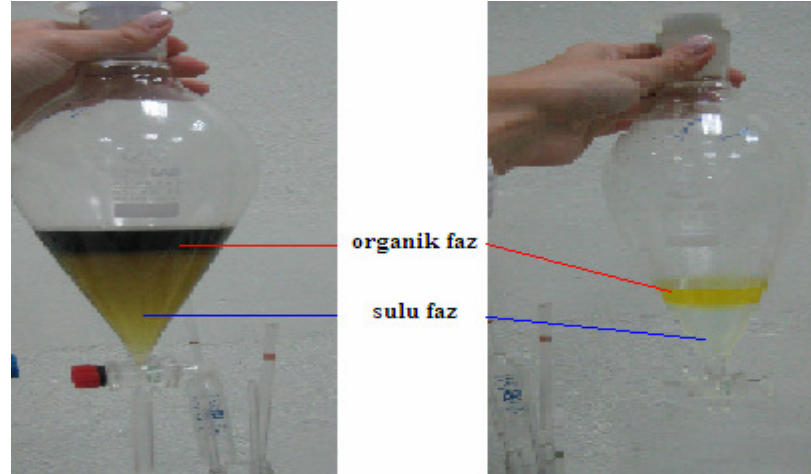
Bu verilerin doğrultusunda, 2.9 no'lu denklemden de görülebileceği gibi metal iyonu konsantrasyonu arttıkça, organiğin içinde yüklenmiş olan kompleks konsantrasyonu da (M.nA) artacaktır. Dolayısıyla $(\text{HA})_F$ ve E azalacaktır.

Solventin içindeki organik konsantrasyonu da solvent ekstraksiyon için önemli bir parametredir. Buna solvent yükleme kapasitesi denir. Ekstraktant konsantrasyonu ne kadar fazlaysa, o kadar fazla yüklenme yapılacak demektir.

Yukarıda yükleme adımıyla etkin olan parametreler belirtilmiştir. Artık yükleme adımını tersine çevirebilmek ve metal iyonlarını serbest hale getirebilmek için bir sıyırma çözeltisine ihtiyaç vardır. Sıyırma adımı için ekstrakte olmuş kompleksin kararlılığı, gerekli olan sıyırma solüsyonunun tipini ve konsantrasyonunu belirler. Bazen, ekstrakte olmuş kompleksin kararlılığı o kadar yüksek olur ki, yüksek konsantrasyonlu asidik bir çözelti bile sıyırma işlemini gerçekleştirilemez. Yükleme adımında, metal organik faza geçtikçe sıvı fazdaki hidrojen konsantrasyonunun arttığını belirtmiştik. Metali sulu faza geri döndürebilmek için reaksiyonu sola kaydıracak derecede asit içeren bir aside ihtiyaç vardır. Bu demektir ki bir metal ne kadar düşük pH değerinde yüklenmişse, sıyırma çözeltisinin asit konsantrasyonu da o kadar yüksek olmalıdır [12].

2.4 Organik Ekstraktantlar

Organik ekstraktantlar, şekil 2.3'teki gibi görünen organik fazın içinde yer alırlar ve ana fazın en önemli kısmını oluştururlar.



Şekil 2.3: Sulu faz ve organik fazın ayrımı

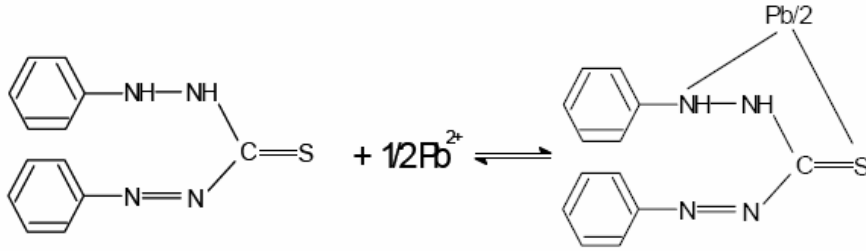
Ekstraktantları ekstraksiyon mekanizmalarına göre üç ana gruba ayırabiliriz. Bu üç ana grup “bileşik oluşumuyla”, “iyon birleşimiyle” ve “metal iyonunun çözünmesiyle ekstraksiyon sağlayanlardan” oluşmaktadır. Ana gruplar da kendi aralarında kimyasal yapıları bakımından pek çok alt gruba ayrılırlar.

Bileşik oluşturan ekstraktantlar kendi içlerinde asidik ve şelatlayıcı ekstraktant olmak üzere 2 ana başlığa ayrılırlar.

Asidik ekstraktantlar veya katyonik sıvı iyon değiştiriciler, kendi bünyelerinde içerdikleri hidrojenle metal iyonunu yer değiştirerek, yani katyon değiştirme mekanizmasıyla metali bünyelerine alırlar. Bu işlem temel olarak 2.4 no'lu reaksiyondaki gibi gerçekleşir [16].



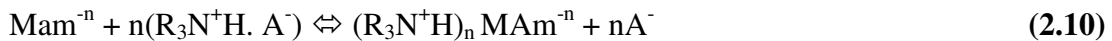
Asidik ekstraktantlar, ticari anlamda kullanım alanlarına göre fosforik asit türevleri ve monokarboksilik asit türevleri olmak üzere iki temel yapıdan oluşmaktadır. Fosforik asit türevlerinden en iyi bilinen örnek ticari adıyla D2EHPA olarak bilinen ekstraktanttır [12]. Diğer bir ana grup olan şelatlayıcı ekstraktantlar ise; metal iyonlarıyla iki dişli oluşturabilecek donör gruplara sahiptirler [17, 18]. Aşağıda bu mekanizmaya örnek olarak dithizone ve kurşun iyonu arasında oluşturulan şelat yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.4: Dithizone ve kurşun iyonu arasında oluşturulan şelat yapısı [17].

Bu yapıdaki ekstraktantlar, analitik ve inorganik kimyada büyük kullanım alanına sahipken, maliyetlerinin yüksek oluşundan dolayı endüstriyel alanda çok kullanılamazlar. Ticari adlarıyla bilinen LIX 860, LIX 864 ve LIX 26 bu gruba dahil olan bazı ekstraktantlardır [12]. Ticari olarak çok kullanılan diğer şelatlayıcı ekstraktantlar ise; Kelex, Acorga ve Shell adlı ürünlerin türevleridir.

İkinci ana ekstraktant grubu olan, iyon birleşimi mekanizmasıyla çalışan ekstraktantlara baktığımızda, bu grubun ticari anlamda en çok kullanılan temel ekstraktantları, aminler ve kuarterner amonyum halojenürlerdir. Aminlerin kullanılmasıyla, anyonik değişim mekanizması devreye girer ve sulu fazdaki metal iyonlarıyla 2.10 no'lu reaksiyondaki gibi anyonik çiftler oluşturur.



Ticari adıyla Alamine 336 olarak anılan ekstraktant, bu gruba dahil çok kullanılan bir üründür [12].

Üçüncü ana grup olan çözünme mekanizmasıyla ekstraksiyon yapan ekstraktantlar, nötr inorganik molekülleri veya bileşiklerin çözünmesini sağlarlar. Bu gruba ait 2 tür vardır, biri oksijene bağlı karbon türevleri, diğeri de fosfora bağlanmış sülfür veya oksijen içeren yapılardır. Fosfor-oksijen bağı olanlar arasında en bilinen ekstraktant, tri-n-butil fosfattır (TBP) [12].

Çizelge 2.1’de de ekstraktant çeşitleri genel olarak, içeriği, üretici firması ve kullanım yerleri açısından özetlenmiştir.

Çizelge 2.1: Ekstraktant Çeşitleri [18].

Ekstraktant sınıflandırması	Tipleri	Örnekler	Üreticiler	Ticari kullanımları
Asidik ekstraktantlar	Karboksilik asitler	Naphthenic acids, Versatic acids	Shell Chemical Co.	bakır/nikel ayırımı, nikel kazanımı
	Alkil fosforik asitler	Dialkyl phosphonic acids and sulphur analogues	Daihachi Chemical Industry Co Ltd (DP-8R, DP-10R, TR-83, MSP-8); Bayer AG (BaySolvex D2EHPA pure); Albright & Wilson Americas (DEHPA).	uranyum kazanımı, nadir toprak metallerinin kazanımı, kobalt/nikel ayırımı, çinko geri kazanımı, v.s.
	Alkilfosfonik asitler	2-ethylhexyl phosphonic acid 2-ethylhexyl ester and sulphur analogues	Daihachi Chemical Industry Co Ltd (PC-88A); Albright & Wilson Americas (Ionquest 801), Tianjin Beichen, China (P507).	kobalt/nikel ayırımı, nadir toprak metallerinin ayırımı
	Alkil fosfinik asitler	Dialkyl phosphinic acids and sulphur analogues	Cytec Inc. (CYANEX 272, 302 and 301); Daihachi Chemical Industry Co Ltd (PIA-8)	Kobalt/nikel ayırımı, çinko ve demir ekstraksiyonu, nadir toprak metallerinin ayırımı
Asidik şelatlayıcı ekstraktantlar	Aril sülfonik asitler	Dinonyl naphthalene sulphonic acid	King Industries Inc. (Synex 1051)	Magnezyum ekstraksiyonu
	Hidroksioksimler	Alpha alkaryl hydroxyoximes, beta alkaryl hydroxyoximes LIX 54	Cognis Inc. (LIX reagents); Cytec Inc. (Acorga reagents)	Bakır ve nikel ekstraksiyonu
	Beta diketonlar	LIX 54	Cognis Inc.	Amonyak içeren çözeltilerden bakır kazanımı
	Hidroksiamik asitler	LIX 1104	Cognis Inc.	Demir ekstraksiyonu, As, Sb ve Bi ekstraksiyonu
Bazik ekstraktantlar	Birincil aminler	Primene JMT, Primene 81R	Rohm & Haas.	Bilinen kullanımı yok
	İkinci aminler	LA-1, LA-2.	Rohm & Haas.	uranyum, vanadyum ve tungsten ekstraksiyonu
	Üçüncül aminler	Various Alamines, in particular Alamine 336.	Cognis Inc.	Uranyum kazanımı, kloürlü ortamdan kobalt kazanımı
	Dördüncül aminler	Aliquat 336,	Cognis Inc.	tungsten ve vanadyum ekstraksiyonu
	Mono N-substituted amide			vanadyum ekstraksiyonu, krom, tungsten ve uranyum için kullanılır.
Çözücü ekstraktantlar ve şelatlayıcı, iyonik olmayan ekstraktantlar	Trialkil guanidin	LIX 79	Cognis Inc.	rodyumdan iridyumu ayırmada kullanılır.
	Phosphoric, phosphonic and phosphinic acid esters and thio analogues	TBP, DBBP, TOPO, CYANEX 921, CYANEX 923, CYANEX 471X.	Union Carbide, Albright & Wilson, Daihachi Chemical Industry Co Ltd, Cytec Inc.	Siyanürlü çözeltilerden altın ekstraksiyonu
	Various alcohols, ketones, esters, ethers, etc.	MIBK etc	Various.	Demir ekstraksiyonu, Zr/Hf ayırımı, U3O8 rafinasyonu, Nb/Ta ayırımı, altın ekstraksiyonu, nadir toprak metalleri ayırmada
	Alkyl and aryl sulphoxides	?	?	?
	Alkyl and aryl sulphides	di-n-octyl and di-n-hexyl sulphides	Daihachi Chemical Industry Co Ltd (SFI-6), others.	PGM rafinasyonunda palladyum ekstraksiyonu

2.5 Seyrelticiler

Seyreltici, solventi oluşturabilmek için organik fazın içinde ekstraktantla beraber çözülmüş olarak bulunan sıvı bir yapıdır. Solventin hacimce büyük kısmını da seyreltici oluşturur. Seyrelticinin kullanılmasının en büyük nedeni ekstraktantın çok yüksek olan viskozitesini düşürmek, işlem sırasındaki akışını ve hareketini kolaylaştırmaktır [12]. Seyrelticilerden beklenen, maliyetinin, sulu fazdaki kararlılığının, buhar basıncının, tutuşma özelliğinin, buharlaşma oranının ve toksik özelliklerinin düşük olmasıdır. Ayrıca organik ekstraktant içinde çözünürlüğünün yüksek ve kararlı olması da istenir. Seyrelticinin düşük tutuşma özelliği veya diğer bir deyişle yüksek tutuşma sıcaklığına sahip olması, yüksek sıcaklıkta çalışan solvent ekstraksiyon sistemlerinde önemli bir özelliktir. Seyrelticilerin karbon tetraklorür veya kloroform gibi tam alifatik bileşikler olduğu gibi, ksilen ve toluen gibi aromatik tipleri de mevcuttur. Ticari olarak kullanılan seyrelticiler genellikle bu iki tipten karıştırılarak kullanılır [19]. Genellikle aromatik bileşikler, alifatiklerden daha yüksek yoğunluğa sahiptirler ve bu da solventin dispersiyon özelliğini bozabilir [9]. Bu nedenle de seyrelticiyi oluşturan aromatik-alifatik bileşiklerin oranı önemli bir parametredir [19]. Çizelge 2.2’de ticari anlamda yaygın olarak kullanılan seyrelticilerin, Aliquat 336 ekstraktantı ile kullanılması sonucu, % ekstraksiyon değerleri ve ayrılma faktörleri verilmiştir.

Çizelge 2.2: Aliquat 336 ile kullanılan seyrelticilerin verimleri ve ayrılma faktörleri [12].

Seyrelticiler	% Ekstraksiyon	Ayrılma Faktörü
Toluen	27	2,7
Ksilen	24	2,8
Oktan	18	2
Etil eter	14	1,6
MIBK	9	1,2
Butil asetat	4	1,4

2.6 Değiştiriciler (Modifiers)

Solvent ekstraksiyon işlemi sırasında modifierların katılması sayesinde üçüncü istenmeyen fazın veya emülsiyonun oluşumu engellenir. Modifierlar, organik ekstraktantın içinde çok iyi çözünürlüğe sahip olmalı; ama bunun yanında sulu fazda

hiç çözünmemelidirler. Bazı solvent sistemlerinde modifierlara ihtiyaç duyulmaz. Örneğin; karboksilik asit ve kerosen bileşiminde veya şelatlayıcı ekstraktantlarla, seyrelticilerin bir arada kullanıldığı sistemlerde olduğu gibi [20]. Genellikle modifierlar hacimce % 2-5 oranında kullanılırlar, fakat bazı sistemlerde % 20'nin üzerinde de ihtiyaç duyulabilir. Ticari anlamda en çok kullanılan modifierlara örnek olarak; di-etilhegzanol, izodekanol, tri-nbutil fosfat, p-nonil fenol örnek olarak verilebilir [12].

2.7 Solvent Ekstraksiyonu Anlaşılır Kılan Denklemler

Solvent ekstraksiyonda önemli değerlerden biri, D olarak adlandırılan dağılım katsayısıdır. Bu katsayı sistemde organik fazdan, sulu faza transfer olan metal iyonlarının göstergesidir. D değeri 2.11'deki denklemle ifade edilir [9].

$$D = \frac{\text{Organik Fazdaki Metal Konsantrasyonu}}{\text{Sıvı Fazdaki Metal Konsantrasyonu}} \quad (2.11)$$

D (K_D) değerinin diğer bir ifade şekli de şöyledir. Örnek olarak bir A metalinin organik fazdaki ve sulu fazdaki kimyasal potansiyelleri 2.12 ve 2.13 denklemlerle gösterilirse;

$$\mu_o = \mu_o^\circ + RT \ln[A]_o \quad (2.12)$$

$$\mu_o = \mu^\circ + RT \ln[A] \quad (2.13)$$

ve dağılım dengesi olan $\mu_o = \mu$ eşitliği sağlanırsa, 2.12 ve 2.13 denklemler, 2.14'deki denklem formuna dönüşür [21].

$$[A_o]/[A] = \exp\{(\mu^\circ - \mu_o^\circ)/RT\} = KD \quad (2.14)$$

Diğer bir önemli nokta olan, sistemde bulunan solventin işlevselliği ise; 2.15'de görülen P değeri, yani yüzde ekstraksiyon değeri ile ifade edilir.

$$P = \frac{D}{D + \frac{V_a}{V_o}} \times 100 \quad (2.15)$$

Eğer iki ayrı metal birbirinden ayrılmak isteniyorsa, 2.16'da görülen ayırım faktörü olan S'nin 1'den büyük olması gerekmektedir.

$$S = \frac{D_x}{D_y} \quad (2.16)$$

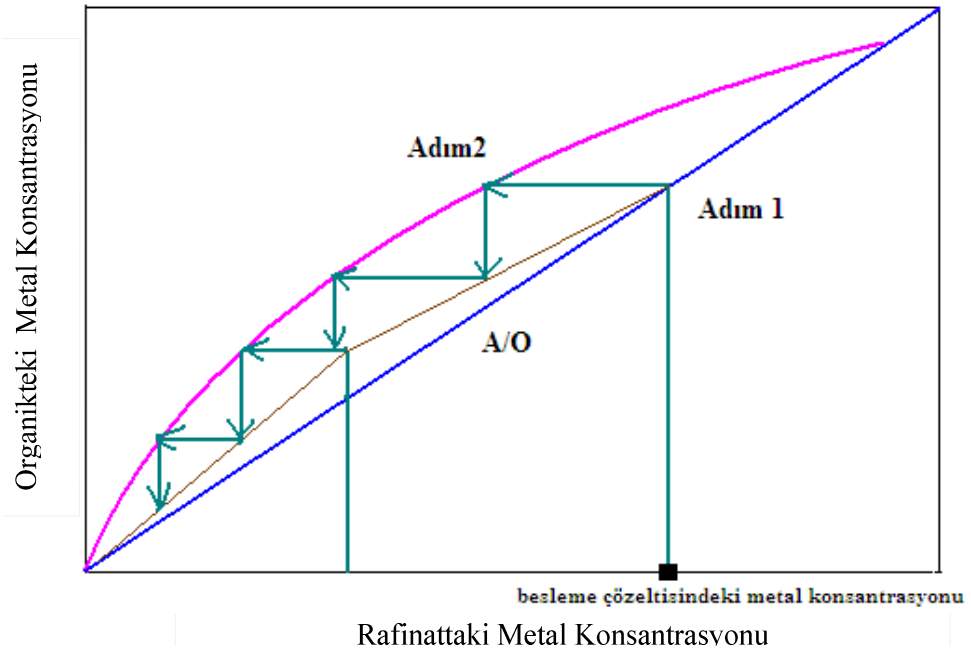
Denklem 2.16’da yer alan D_x değeri, X metalinin dağılım katsayısını temsil etmekte, D_y ise Y metalinin dağılım katsayısını göstermektedir.

Öte yandan solvent ekstraksiyonu zenginleştirme işlemi sağladığından, önemli faktörlerden biri de zenginleştirme faktörüdür. Bu faktör denklem 2.17 ile ifade edilir [9].

$$F = \frac{P_x}{P_y} \quad (2.17)$$

2.8 McCabe Thiele Diyagramı

Bir solvent ekstraksiyon sisteminde kaç adımda tam olarak selektif olarak ayırım yapılabileceği iteratif veya grafiksel olarak gösterilebilir, bu görevi yerine getiren diyagramlara da McCabe Thiele diyagramları denir. McCabe Thiele diyagramında y ekseninde organikte bulunan yani yüklenmiş olan metal konsantrasyonu yer alırken, x ekseninde yükleme sonucu rafinata kalmış bulunan metal konsantrasyonu bulunur. x ve y verilerinin dışında diğer bir önemli veri de sıvı fazın (A), organik faza (O) oranıdır (A/O), A/O eğrisinin özel bir adı vardır. Bu eğri “operasyon eğrisi” olarak adlandırılır [22].



Şekil 2.5: McCabe Thiele Diyagramı .

Şekil 2.5’teki gibi bir diyagrama bütün veriler yerleştirildikten sonra, besleme çözeltisinde bulunan başlangıç metal konsantrasyonu, x eksenı üzerinde işaretlenir ve

operasyon eğrisine kadar bir dik çizilip, kesiştirildiği yerden dağıtım izotermine bir yatay çizilip eğriyle birleştirilir. Birleşim noktasından da operasyon eğrisine bir dik çizilir. Aynı işlem, sulu çözeltide kalması istenen son metal konsantrasyon değerine kadar yapılır. Yapılan bu işlemler sonucu ortaya çıkan üçgenlerin sayısı, ekstraksiyonun kaç adımda son bulacağını gösteren toplam adım sayısıdır. Adım sayısının artması, sulu çözeltideki metal oranının azalması demektir. Solvent ekstraksiyon adımlarında organik fazdaki metal oranı da gitgide artmaktadır ve ekstraksiyon verimi yükselir. Şekil 2.5'te verilen diyagram ekstraksiyon için çizilen tipik bir denge diyagramıdır, aynı diyagramı sıyırma işlemi için çizecek olursak, x eksenini organik fazdaki metal konsantrasyonu olarak adlandırılırken, y ekseninde sıyırma çözeltisindeki metal konsantrasyonu yer alır [9].

3. SOY METALLER

3.1 Soy Metaller ve Özellikleri

Platin grubu metaller denildiğinde altı metal söz konusudur. Bunlar rutenyum, rodyum, paladyum, platin, osmiyum ve iridyumdur. Değerli metaller denildiğinde ise; bu gruba altın ve gümüş de eklenir. Bütün bu adı geçen metallerin en büyük özellikleri soy karakter göstermeleri ve kimyasallara karşı pasif olmalarıdır.

Platin grubu metaller içerisinde ekonomik ve ticari bağlamda en önemlileri platin, paladyum ve rodyumdur. Günümüzde en yaygın olarak kullanıldıkları alan ise; katalitik proseslerdir ve dolayısıyla bu prosesler için büyük oranda geri kazanım çalışmaları yürütülmektedir [23].

Son on yıl içinde, platin grubu metalleri sentetik ya da endüstriyel sulu atıklardan geri kazanmak için pek çok proses geliştirildi. Geliştirilen proseslere örnek olarak; iyon değiştiriciler, sıvı-sıvı ekstraksiyon, emprenyelenmiş reçineler ve sıvı membranlar verilebilir [24].

Değerli Metaller: Değerli metalleri daha önce de belirttiğimiz gibi rutenyum, rodyum, paladyum, platin, osmiyum, iridyum, altın ve gümüş olarak sıralayabiliriz. Periodik tabloda sekizinci grupta bulunan platin grubu metaller, bu grupta yer alan Fe, Co ve Ni'ye göre farklı özellikler gösterirler. Metalik özellikleri Ru/Os, Rh/Ir, Pd/Pt gibi çiftler şeklinde yazılarak sınıflandırılmalıdır. Ayrıca bu elementler iki alt başlığa bölünerek gruplandırılır. Birincil gruptaki metaller, platin ve paladyumu içerir. Geriye kalanlar ise; ikincil platin grubuna aittirler. Bu şekilde sınıflandırmanın sebebi uygulanan hidrometalurjik metodun ve cevherin işlenme özelliğinin farkından kaynaklanır. Örneğin bir sulu fazla ayırma yapıldığında çözünen kısım ve tortu olarak kalan bölge, olmak üzere iki ana faz oluşacaktır. Çözünabilen metaller, altın ve birincil platin grubu metalleridir. Çözünemeyenler ise; gümüş ve ikincil platin grubudur. Platin grubu metaller 90 elementin içinde, ağırlıkça yer kabuğunun %2'sinden daha azına sahiptir. Değerli metaller nadir metallerdir ve

içlerinde en çok bulunma oranına 10^{-6} 'yla platin sahiptir, geri kalanlar 10^{-7} bulunma oranına sahiptir [25].

Platin grubu metallerin temel üreticileri, Güney Afrika ve Rusya'dır, Kanada orta ölçekli üretici konumunda bulunurken, Kolombiya, Çin ve Batı Avustralya küçük ölçekli üreticiler olarak bilinirler. Temel üretici olan Güney Afrika, platin grubu metallerde büyük oranda madene sahip olduğundan birincil cevher yataklarından kazanım proseslerini uygular. Rusya ve Kanada da ise; pgm, bakır ve nikel cevherlerinin işlenmesinden çıkan yan ürün olarak yani anot çamurundan geri kazanılacak haldedir [23].

Geçen birkaç on yıla bakılırsa, değerli metaller sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı dekoratif ve kuyumculuk alanları dışında da yer almaya başlamışlardır. Böylelikle değerli metaller, otomobil katalitik konvertörlerinde, petrol ve kimyasal rafinasyon endüstrilerinde katalizör olarak, elektronikte, cam endüstrisinde ve tıp gibi yüksek teknoloji gerektiren alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Sonuç olarak günümüzde çıkan endüstriyel veya teknolojik atıklar yüksek oranda değerli metal içermektedir. Bu atıklar günümüzün ikincil pgm kaynaklarıdır ve ileri teknoloji ürünlerinde talep edilen yüksek saflıktaki değerli metallerin sağlanması için geri kazanım endüstrisinin baş rol oyuncularındır.

Son zamanlarda solvent ekstraksiyon, hidrometalurjide büyük oranda uygulanmaktadır. Solvent ekstraksiyonda kullanılan etkili ekstraktantlar, 60'lı yıllarda ticari olarak uygulanabilir duruma gelmiş ve bu prosesin endüstriyel anlamda genişlemesini sağlamıştır. O yıllardan beri selektif ekstraktantlar geliştirebilmek için kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır. Yapılan araştırmalara paralel olarak, geri kazanım için yeni teknikler de öne sürülmektedir. Bu tekniklerden bazıları solvent ekstraksiyonla ilgili, diğerleri de metaller için selektif yüzey tutucularla ilgilidir [23].

3.2 Soy Metalleri Ayırma Kimyası

PGM kimyasında bilinen en temel reaksiyonlar, metalleri ayırma işleminde geliştirilmiş ya da bu işlem için kullanım bulmuştur. Bu yargı hem kaba ayırma hem de saflaştırma işlemleri için geçerlidir [23].

Çözünme Özellikleri: Platin grubu metallerin kimyasal ajanlara gösterdiği örneğin, oksidan asitler ve ergimiş tuzlara gösterdikleri afinite farkı ayırma prosesinde yarar sağlar. En oksitleyici koşullar, sulu ortama tabi tutulan PGM'in hammadde stoklarına uygulanan çözümlendirme işlemidir. Liç işlemlerinde giderek tercih edilen bir yöntem olan, ıslak klorürleştirme tekniğinde liç ajanı olarak HCl kullanılır ve klor ekleyerek çözeltinin oksidasyon potansiyeli arttırılır [26].

Çözelti Dengesi: Kristalizasyon prosesinde (buharlaştırma veya çöktürmeyle yapılan), platin grubu metallerin klorürlü bileşiklerinin çözünürlükleri çok önemlidir ve bu çözünürlükleri değiştirmek mümkündür. Çözünürlüklerin sıcaklığa bağımlılıkları çok geniş bir aralıkta söz konusudur. Dolayısıyla bu özellik, prosesin bir çok adımında göz önünde bulundurulmalıdır. Ayırma teknolojisinde kullanışlılık sağlayan en önemli olgu, temel bir iyon ekleyip çözünürlük üzerindeki etkiden, kristalizasyonda yarar sağlamaktır [23].

Redoks Reaksiyonları ve Komplekslerin Kararlılığı: Değerli metaller çok çeşitli oksidasyon evresi gösterirler. Birçok ayrıştırma, redoks reaksiyonlarında gerçekleşen valans değişimleriyle sağlanır. Bu avantaj genellikle çöktürme kristalizasyonunda kullanılır. Fakat solvent ekstraksiyon ve destilasyon için de yarar sağlar. Uygulamada redoks kararlılığı önemli olduğu gibi komplekslerde bulunan valansların kinetik ve termal kararlılıkları da oldukça önemlidir [27].

Çizelge 3.1: Soy Metallerin Klorlu Bileşiklerinin Kararlılıkları [23].

Soy metallerin Klorlu bileşiklerinin kararlılıkları (Renner 1997).					
Metal	oksidasyon derecesi	kompleks	redoks kararlılığı	kinetik kararlılık	termal kararlılık
Pt	IV	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	kararlı	çok kararlı	çok kararlı
Pt	II	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	kararsız	kararsız	
Pd	IV	$[\text{PdCl}_6]^{2-}$	kararsız	kararlı	kararsız
Pd	II	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	kararlı	çok kararlı	
Ir	IV	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$	kararlı	kararlı	
Ir	III	$[\text{IrCl}_6]^{3-}$	kararlı	kararlı	
Rh	III	$[\text{RhCl}_6]^{3-}$	kararlı	kararlı	kararsız
Ru	IV	$[\text{RuCl}_6]^{2-}$	kararsız		kararsız

Platin grubu metallerin kompleksleri oksidasyon derecelerine göre oluşur. Değerli metallerin pek çoğu tam klorürlü kompleksler oluştururken, üçlü metaller sulu klorür karışımlarını oluşturur.

Çizelge 3.2 : Soy Metallerin Oksidasyonları ve Klorlu Bileşikleri [28].

Soy metallerin oksidasyonları ve klorlu bileşikleri (Harris 1993).					
Metal	Elektron konf.	koord. no.	iyonik yapı	Oluşan kompleks az [Cl] çok	
Au(III)	d ⁸	4	Sq. Pl.	AuCl ₄ ⁻	AuCl ₄ ⁻
Ag(I)	d ¹⁰	2	Linear	AgCl ₂ ⁻	AgCl ₄ ⁻³
Ru(III)	d ⁵	6	Oct.	RuCl ₃ (H ₂ O) ₃	RuCl ₆ ⁻³
Ru(IV)	d ⁴	6	Oct.	Ru ₂ OCl ₈ (H ₂ O) ₂ ⁻²	RuCl ₆ ⁻²
Rh((III)	d ⁶	6	Oct.	RhCl ₄ (H ₂ O) ₂	RhCl ₅ (H ₂ O) ⁻² RhCl ₆ ⁻³
Pd(II)	d ⁸	4	Sq. Pl.	PdCl ₄ ⁻²	PdCl ₄ ⁻²
Pd(IV)	d ⁶	6	Oct.	PdCl ₆ ⁻²	PdCl ₆ ⁻²
Os(III)	d ⁵	6	Oct.	OsCl ₄ (H ₂ O) ₂ ⁻	OsCl ₅ (H ₂ O) ⁻² OsCl ₆ ⁻³
Os(IV)	d ⁴	6	Oct.	OsCl ₆ ⁻²	OsCl ₆ ⁻²
Ir(III)	d ⁶	6	Oct.	IrCl ₄ (H ₂ O) ₂ ⁻	IrCl ₅ (H ₂ O) ⁻² IrCl ₆ ⁻³
Ir(IV)	d ⁵	6	Oct.	IrCl ₆ ⁻²	IrCl ₆ ⁻²
Pt(II)	d ⁸	4	Sq. Pl.	PtCl ₄ ⁻²	PtCl ₄ ⁻²
Pt(IV)	d ⁶	6	Oct.	PtCl ₆ ⁻²	PtCl ₆ ⁻²

Klorürlü kompleksler yer değiştirme reaksiyonlarında kolaylık derecesine göre büyük ve küçük olarak fark gösterirler. Genel anlamda bu yer değiştirmeler bazik metallerinkine göre yavaştır ve şu sırayı izler; Pd(II) > Pt(II) > Ru(III) > Ir(III) > Os(III) > Ir(IV) ve Pt(IV). Termodinamik açıdan mümkün olan reaksiyonlardaki kinetik faktörler çok önemlidir. Çünkü bazı reaksiyonları geri döndürmek veya yeniden gerçekleşmesini sağlamak çok zordur [23].

Metale Redükleme: PGM'lerin hepsi elektrokimyasal olarak soy olduğundan, bazik metallerle selektif redüksiyonları ve sementasyonları mümkün değildir. Geçmişte, sulu çözeltilerden çinkoyle kollektif sementasyon yapmak, ayırma ve geri kazanım için önemli bir adımdı. Fakat çevresel nedenlerden ötürü çinkoyu sementasyon ajanı olarak kullanmak mümkün değildir. Onun yerine sementasyonun kaçınılmaz olduğu yerlerde demir, alüminyum veya Fe-Al alaşımları kullanılabilir. Sulu çözeltilerde, hidrazin format veya borat da redüktif olarak PGM'leri elementel olarak çöktürür [28].

3.3 Soy Metalleri Sulu Çözeltilerden Ayırma Teknikleri

Değerli metallerin kazanılmasında veya rafinasyonunda uygulanan birçok proses 2 temel kategoride sınıflandırılmalıdır. Bu proses kategorileri hammadde kaynaklarının farklılığından ileri gelir. İlki madenlerde bulunan platin yatakları, bakır-nikel

yatakları, sülfütlü cevherler gibi birincil hammaddenin kazanılması veya rafinasyonunu kapsar. Diğerleri ise; endüstriyel ürünlerin barındırdığı soy metalleri yani ikincil kaynaklardan oluşur. Bunlara örnek olarak, kullanılmış katalitik konvertörler, elektronik atıklar, kullanılmış elektrolitler ve kuyumculuk atıkları verilebilir.

Platin grubu metaller çözüldükten sonra, tek başına kalan metaller kazanılmalıdır. Hammaddeye bağlı olarak, çözelti bütün değerli metalleri ve bazik metalleri birarada içerebilir veya birkaçını da tek başına barındırabilir.

Günümüzde pek çok ayırma prosesi geliştirilmiş ve kullanıma geçmiştir; fakat öncelikle kaba ayırma yapılır ve bu adım saflaştırma adımından sonra gelir. Uygulanan ilk kaba ayırma işlemi, başlama çözeltisinin konsantrasyonuna ve kullanılan saflaştırma yöntemine göre belirlenir. Günümüzde önemli yer tutan pek çok ayırma prosesi; çöktürme, kristalizasyon, destilasyon ve solvent ekstraksiyon yöntemlerini veya bunların karışımını kullanır [23].

3.3.1 Çöktürme

Çöktürme kristalizasyonunun, amonyum hegzakloürür $((\text{NH}_4)_2[\text{MCl}_6])$ kompleksiyle gerçekleştirilebilmesi, platin grubu metaller için ayırmada kullanılan temel bir proses olmaya başlamıştır. Bu proses, çözünürlükleri değiştirerek optimize edilebilir [27].

Platini ayırmada kullanılan ilk adım öncelikle platini, $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ kompleksi olarak çöktürmektir. Eğer çözünmüş platin, Pt(II) formundaysa öncelikle Pt(IV)'e yükseltgenmeli ve fazladan çözünmüş klorür, ısıtılarak uzaklaştırılmalıdır. Bu sırada Pd(IV), Pd(II)'ye indirgenir. Eğer Ir(IV) mevcutsa, demir(II) tuzlarıyla Ir(III)'e indirgenmelidir. Amonyum hegzakloroplatinat konsantre amonyum klorür eklenerek oda sıcaklığında tercihli olarak çöktürülür. Bu durumda HCl konsantrasyonu 1 M ve platin içeriği de 50-200 g/L olmalıdır [23].

3.3.2 Destilasyon

Rutenyumu ayırmanın en önemli endüstriyel prosesi, sulu çözeltilerden uçucu rutenyum(VIII)oksidin (RuO_4), destilasyonu ile sağlanır. Bu bileşik potasyum rutenat ($\text{K}_2[\text{RuO}_4]$) ve hegzaklororutenat(III) ($\text{K}_3[\text{RuCl}_6]$) çözeltilerinde nötr bir pH'da klorürle yükseltgenme sağlayarak oluşur. Uçucu RuO_4 seyreltilmiş HCl tarafından absorplanır ve suda çözünür klororutenat kompleksine dönüştürülür [23].

3.3.3 Solvent ekstraksiyon

Sıvı-sıvı ekstraksiyon olarak da bilinen solvent ekstraksiyon, sulu ve organik faz olmak üzere iki karışmayan faz arasındaki dağılım bileşenlerini içerir. Organik faz, sulu fazda yer alan metal iyonlarıyla kompleks oluşturan lipofilik ekstraktanttan oluşmuş kısımdır. Gerçekleşen reaksiyon geri çevrimlidir. Böylece kimyasal koşulları değiştirerek, organik fazdan sulu faza sıyırma evresinde metal geçişi sağlanabilir.

Solvent ekstraksiyonun uygulanabildiği kimyasal türlerin çeşitliliği diğer yöntemlerinkine göre daha fazladır. Bu nedenle de solvent ekstraksiyonun uygulandığı sistem sayısı diğerlerininin çok üstündedir. Özellikle bu avantaj solvent ekstraksiyonunu soy metaller için çok kullanışlı hale getirir, çünkü organik faza pek çok ekstraktant ile kolayca yüklenebilirler. Yöntemin birçok pozitif yanına rağmen düşük zenginleştirme kabiliyeti, solvent kayıpları ve fazları ayırırken ki zorluk da dezavantajlar olarak sıralanabilir [29].

3.3.4 Sıvı membranlar

Sıvı membran ekstraksiyonunda, yükleme ve sıyırma işlemleri tek bir adımda yapılır, böylelikle solvent kullanımı aza indirgenmiş olur. Ayrıca, tek bir adımda yüksek zenginleştirme sağlanır. Sıvı membran kullanımı, ekstraksiyon sırasında organik faz oranını önemli oranda azaltır. Dolayısıyla solvent ekstraksiyonunda ekonomik anlamda uygun olmayan fakat yüksek seçicilik gösteren, pahalı ekstraktantlar bu yöntemde kullanılabilir. Genel olarak kullanılan iki tip sıvı membran mevcuttur. Bunlardan biri, mikro poroziteye sahip ince polimer filmten oluşmuş, taşıyıcı metalle empenyelenmiş olan katkılı sıvı membranlardır (SLM), diğeri ise sıvı yüzey aktif membranlardır (LSM) [29, 30].

3.3.5 Katı sıvı ekstraksiyon

Katı-sıvı ve sıvı-sıvı ekstraksiyonlar, kimyasal olarak aynı prensiplere dayanırken, teknolojik açıdan farklılık gösterirler. Burada katı veya reçine olan faz, solvent ekstraksiyondaki organik fazın rolündedir. Katı faz, sentetik polimer yapısındadır ya da organik esastır, bazen de nadiren inorganik doğal katkılar kullanılabilir. Bu ekstraksiyon tipinde kullanılan malzeme bakımından farklılık gösteren yöntemlere

örnek olarak, iyon değiştiriciler, şelatlayıcı reçineler, biyosorpsiyon (Biyolojik emme) verilebilir [23].

3.3.6 Emprenyelenmiş reçineler

Emprenyelenmiş reçine tekniği, organik bir solvent ekstraksiyon ajanının katı polimer bir matris üzerine emdirilmesi esasına dayalıdır. Üretim metodu açısından iki tip emprenyelenmiş iyon değiştiricili reçine mevcuttur. İlki, geniş yüzeyli makro poroziteye sahip polimer bir taban üzerine fiziksel adsorpsiyonla uygulanmış olanlardır. Bunlara “çözölmüş emprenyelenmiş reçine” adı verilir (SIR). Diğeri ise; reğineye kopolimerizasyon prosesi uygulanırken ekstraktantın işlem anında yerleştirilmesiyle üretilenlerdir. Bu tarz spesifik reçineler genelde sitrendivinilbenzen esaslı kopolimerlerden oluştuğu için, bu reğinelere “levextrel reçine” adı verilir.

Emprenyelenmiş iyon değiştirici reçineler, nükleer, stratejik, bazik ve soy metallerin ekstraksiyonunda kullanılırlar. Solvent ekstraksiyonda kullanılan yükleyiciler bu sistemlerde de çalıştırılabilir.

Mol ağırlığı yüksek olan aminler bu reçine tipi için uygundur, yükleme açısından bazik ve soy metallere uygulanabilirler. Tri-n-ositilamin (TOA)’i makromoleküler bir reğineye emdirip, hidroklorik asit içeren ortamda bulunan Pd(II)’yi geri kazanmıştır. Ayrıca Zn(II) ve Cu(II)’nin bulunduğu ortamda Au(III)’ün tri-n-dodesilamonyum (TOMACl) kullanarak kazanılması da bu tekniğe diğer bir örnek teşkil etmektedir [29, 31, 32].

3.4 Bazı Soy Metallerin Rafinasyonları

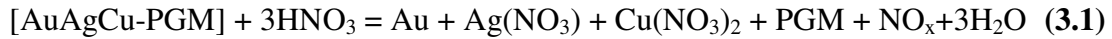
3.4.1 Altın rafinasyonu

İkincil kaynaklardan altın geri kazanımında (rafinasyonunda) kullanılan teknikler şöyledir;

Küpelasyon: Bazik metalleri altın ve gümüşten ayırmak için kullanılan bir yöntemdir, bunun yanı sıra bir cevherin ya da alaşımın içindeki soy metallerin miktarını analiz etmek için de kullanılır. Yalnız bu yöntemle altın, tam olarak soy metallerden ayrılamaz, bu nedenle de rafinasyon %100 geręekleřmiř denemez. Küpelasyon yöntemine öncelikle alaşımın ergitilmesiyle başlanır. Ergitme sonucu

yoğunluk farkından dolayı curuf ve sıvı faz olmak üzere iki kısım ortaya çıkar. Metalik halde olmayan elementler curufa giderken, kurşunun bünyesinde bulundurduğu değerli metaller, sıvı fazda yer alır. Küpelasyonun temel prensibi, yüksek sıcaklıkta soy metallerin metalik olmayan malzemelere afinitelerinin düşük oluşundan ileri gelir. Böylelikle kurşuna karşı yüksek afinite gösteren soy metal, kurşunla alaşım yaparak diğer safsızlıklardan kurtulmuş olur. İşlem gerçekleştirilirken, potaya rafinasyonu yapılacak malzeme, curuf yapıcılar, litarj ve redüktanlar konulur. Litarj yani kurşun oksit, odun kömürü ile karıştırılarak redüktan ortam sağlanır. Karışım redüktan fırın atmosferinde ergitildikten sonra dökme demir kalıplara dökülür ve kurşun taneleri curuftan ayrılınca, dövülür. Şekillendirilen kurşunlar 850-900°C'deki fırınlara verilerek, dore metal gözüken kadar bekletilir. Bu aşamada fırın atmosferi oksidandır ve de kurşunun oksitlenmesini sağlayarak, soy olmayan metallerin ve kurşun oksidin küpel tarafından emilmesini kolaylaştırır. Kurşun oksidin bir kısmı da buharlaşıp gider. Geriye değerli metallerin bulunduğu bulyon kalır [33, 34].

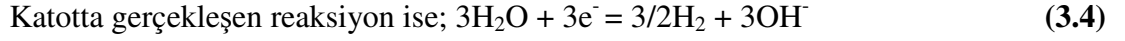
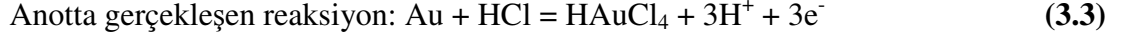
Çeyrekleme: Bu işlemdeki temel prensip hurda altının, nitrik asitte çözünen gümüş, bakır veya bunun gibi metallerle ergitilerek altın içeriğinin, %25'e veya daha altına çekilmesidir. Oksidasyon potansiyelleri hidrojenden daha pozitif olan yarı soy ve soy metaller asitte çözünürken tuz çözeltileri oluştururlar. Bazik ve soy metallerin nitrik asitle verdiği reaksiyonlar 3.1 ve 3.2 no'lu reaksiyonlardaki gibidir.



Bu reaksiyonlar gerçekleştikten sonra, nitrik asidin içinde çözünmeyen altın ve diğer metaller kalır. Daha sonra nitrik asit süzülerek, çözünmeyen kısım alınır ve tekrar ergitilerek %99,5 saflıkta altın elde edilir [35].

Miller prosesi: Altını saflaştırmak için bazik metallerin ve gümüşün klorür formunda curufa alınmasıyla veya klorürleri sistemden uçurarak gerçekleştirilen bir yöntemdir. 400°C ve üzerindeki sıcaklıklarda gümüş ve bazik metallerin klorürlerinin, altının klorürlerine göre daha kararlı olması bu yöntemdeki temel etkidir. Sistemdeki ergimiş altına klor gazı üflenerek, empüritelerin klorür oluşturma serbest enerjilerine göre sırasıyla uzaklaşmaları sağlanır [34].

Wohlwill elektrolizi: Bu proseste kullanılan çözelti hidroklorik asit ve tetrakloroaurik asitten oluşur. Kullanılan anot saflaştırılmak istenen ham altın, katot ise 0,25 mm kalınlığındaki saf altın levhadır. Bazen altın katot yerine Ti levha da kullanılır, ayrıca elektroliz sıcaklığı 65-75°C'dir. Anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar 3.3 ve 3.4 no'lu reaksiyonlardır.



Anottaki ham altın, anottan çözünerek, katotta toplanır ve %99,9 saflıkta altın elde edilir. Cu, Pt ve Pd gibi metaller çözeltide kalırken, AgCl çamura gider ve elektrolitten uzaklaştırılır. Au^+ iyonlarının Au^{3+} 'e ve Au^0 'a disproporsiyonlaşmasından dolayı çamur içinde önemli miktarda altın kalabilir. Wohlwill elektrolizinde anot yüzeyinde pasivasyon gerçekleşmemesi için Ag oranı çok az tutulmalıdır. Normal takı ramatı ve hurdasına rafinasyon uygulanması gerektiğinde öncelikle Miller veya çeyrekle yöntemi uygulanmalıdır [34, 35].

Fizzer Hücre İşlemi: Fizzer hücresi, wohlwil elektrolizindeki hücreye benzerdir. Wohlwill hücresinde kirlenen çözeltinin yüksek saflıktaki AuCl çözeltisi ile değiştirilmesi gerekir. Bu klorür çözeltisi Fizzer hücresinde üretilir. Bu hücrede katot ve anot yarı gözenekli seramik bir zar ile birbirinden ayrılır. Membranın görevi, $[\text{AuCl}_4]^-$ 'ü anot bölgesinde tutmak ve çözünmeyen metal klorürleri anot çamuruna göndermektir. Membran yarı geçirgen olduğu için 3.5'deki reaksiyonda görüldüğü üzere hidrojen migrasyonu gerçekleşir.



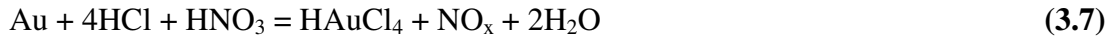
Anotta bulunan gümüş miktarı %10'u aşmamalıdır, aksi takdirde pasivasyon meydana gelir. Bu hücrenin en büyük özelliği klorür çözeltisini elde ederken NO gazı oluşmamasıdır. İşlem sonucunda çözelti filtre edilir ve kral suyu rafinasyonunda kullanılan metotlarla çöktürülür. Gümüş klorür de anotların kazınmasıyla çıkarılır [35, 36].

Solvent Ekstraksiyon: Hammaddenin altın içeriği çok düşük veya çok kirliyse, altını redüksiyon işlemine sokmadan önce çözeltinin temizlenmesini sağlamak için solvent ekstraksiyon yöntemi uygulanır. Bu işlemde temel prensip, metal içerikli çözeltinin onla karışmayan bir organik çözelti ile temas ettirilerek ayırma veya geri kazanım yapmaktır. Metal iyonları organik çözeltiye göç ettirilerek, sulu çözeltiden

ayrılır. Daha sonra metal yine bir sulu çözeltiyle sıyrılır. Böylelikle metal iyonları kirli ve seyreltik bir çözeltiden, daha temiz ve konsantrasyonca zengin bir çözeltiye aktarılmış olur. Solvent ekstraksiyon rafinasyonda genellikle kullanılan bir yöntemdir [36].

Selektif Oksidasyonla Rafinasyon Yöntemi: Bu metodun temel prensibi oksijenin, sıvı metal üzerine verilerek altından daha bazik olan empüritelerin oksidasyona uğratılmasıdır. Sisteme curuflaştırıcı ilavesi ekleyip, sıcaklığın 1100°C'nin üstüne ısıtılarak ergitilmesiyle, bazik bir curuf elde edilir ve Ellingham diyagramı esas alınarak bakıra kadar olan bazik metallerin büyük kısmı uzaklaştırılır [37].

Kral Suyu Prosesi: Bilindiği üzere altının çözümlendirilmesinde en eski yöntem, hacimce 3'e 1 oranında hidroklorik asit ve nitrik asit karışımı olan kral suyu kullanımıdır. Bu işlem 3.6 ve 3.7 no'lu reaksiyonlar temelinde gerçekleşir;



Ana reaksiyonda görülen azot oksit oluşumunu önlemek için nitrik asit yerine başka oksidanlar kullanılabilir. Bunlara en iyi örnek, 3.8 ve 3.9 no'lu reaksiyonlarda da görüldüğü gibi klor gazı ve hidrojen peroksittir.



Kral suyunda hurdanın çözümlendirilmesiyle altın, platin, paladyum, bakır, kurşun ve kalay gibi metaller çözünürler. Diğer yandan gümüş klorür, rodyum, rutenyum, iridyum ve osmiyum çözünmeden, bileşik oluşturarak çökerler.

Klorürlü çözeltilerden altını çöktürmek için sülfür dioksit, sodyum sülfid veya sodyum meta bisülfid gibi sülfid esaslı redükthanlar kullanılır. Redüksiyon için kullanımının en kolay olanı sodyum bisülfid olarak belirlenmiştir. Ancak çöktürme işleminde alınan altının safiyeti her zaman %99,9 olmaz. Çünkü altınla beraber başka metallerde çökebilir ve bu maddeler çözeltiyi kirletebilir. Özellikle de çözeltide yüksek miktarda gümüş bulunursa, gümüş klorür oluşturarak suda çözünmez bir hal alır [34, 35].

3.4.2 Gümüş rafinasyonu

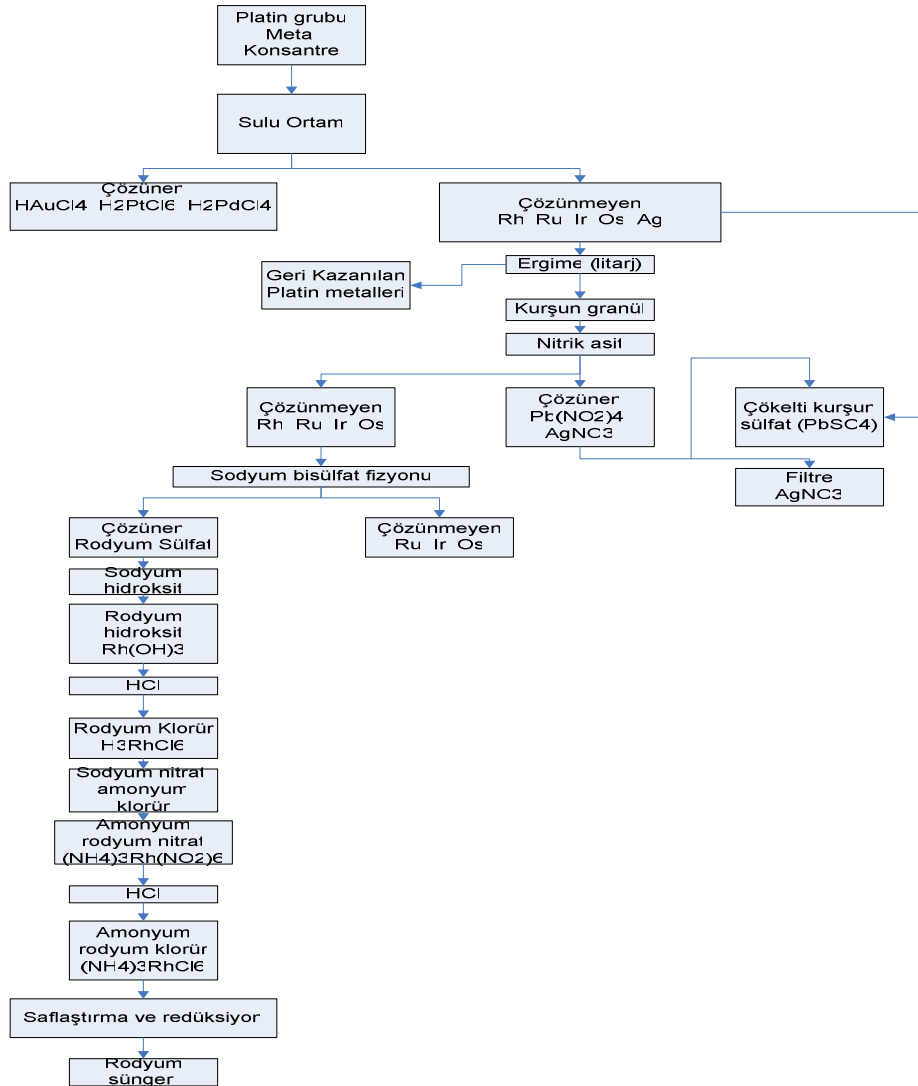
Gümüş Rafinasyonunun iki bilinen yöntemi vardır ve her ikisi de elektrolitik yöntemlerdir. Birinci yöntem gümüşün selektif olarak katodik redüksiyonun yapıldığı “Moebius” yöntemidir. Bu yöntemde öncelikli olarak anot külçesinde bulunan gümüş ve bakır anodik olarak oksitlenmeye tabi tutulur, seyreltik nitrik asit, gümüş nitrat, sodyum nitrat elektroliti içinde çözünür. Katotta sadece gümüş elde etmek istediğimiz için; akım yoğunluğu ve katot potansiyel değeri çok negatif seçilmelidir ki, diğer empüriteler ve bakır gümüşle beraber redüklenmesin. Bu elektrolizde katotta sadece gümüş toplandığı için elektrolitin içindeki gümüş konsantrasyonu düşerken, bakır konsantrasyonu giderek artar. Elektroliz esnasında oluşan altın çamurunun kaybolmaması için anotların etrafına keten torbalar asılır. Daha sonra toplanan çamur yıkanır, kurutulup, saflaştırılmak üzere Wohlwill elektrolizine tabi tutulur. Nitrat banyosunda redüklenen gümüş ise, dendritik kristaller şeklinde büyür. Bu kristaller ara sıra kırılıp, hücre dibine dökülür. Dökülen kristaller yıkanıp grafit potalarda ergitilir ve anot şeklinde dökülür [35].

Gümüş rafinasyonunda ikinci yöntem “Balbach Thum” elektrolizidir. Bu elektroliz de Moebius ile aynı koşullar altında çalışır. Fakat düzeneğin geometrisi daha farklıdır. Banyo içinde aside dayanaklı refrakter malzeme kullanılır. Katot, hücre dibinde yer alır ve genellikle grafit ya da paslanmaz çelikten yapılmıştır. Balbach elektrolizinin Moebius’tan farkı ve aynı zamanda avantaj sağladığı yanı, anotların yerleştirildiği ızgara dizaynıdır. Izgara üzerinde yatar vaziyette bulunan anotların tamamı çözününceye kadar elektroliz devam eder. Bu sayede daha önceden sorun yaratan anot artığının yeniden ergitilmesinin önüne geçilir. Ayrıca Balbach’ın diğer bir üstünlüğü de anodun külçe halinde kullanılma zorunluluğunun olmamasıdır [2,38].

3.4.3 Rodyum rafinasyonu

Rutenyum, rodyum ve iridyum metalleri sulu ortamda çözünmezler, bu çözünmeyen metaller platin üretilirken açığa çıkan iridyum ve rutenyumca zengin çözeltiyle karıştırılır. Bu karışımı ergitmek için bir potaya kurşun karbonat ve karbon içeren flaks katılır ve yüksek derecelere kadar ısıtılır. Daha sonra ergimiş olan şarj kalıplara dökülür, üzerinden curuf alınarak, kurşunun içinde yer alan Rh, Ir, Ru, Os ile beraber ergitilir, granül haline getirilir ve nitrik asit (HNO_3) ile işleme tabi tutulur. Bu sırada

kurşun ve gümüş çözünür, bu solüsyon sistemden uzaklaştırılır, diğer çözünmeyen bölüm platin grubu metalleri içerir. Nitrik asit içinde çözünmeyenler, sodyumbisülfatla (NaHSO_4) karıştırılarak 500°C de fizyona uğratılır. Netice olarak rodyum sülfat kompleksi elde edilir. Daha sonra bu eriyik su ile ekstrakte edilir ve filtrasyondan sonra NaOH eklenerek $\text{Rh}(\text{OH})_3$ oluşumu sağlanır. $\text{Rh}(\text{OH})_3$, HCl içinde çözündürülerek, rodyum H_3RhCl_6 'ya dönüştürülür. NaNO_2 ve NH_4Cl alkalilerin eklenmesiyle, H_3RhCl_6 'dan $(\text{NH}_4)_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$ formu elde edilir. HCl asidiyle sindirme ile rodyum, $(\text{RhCl}_6)^{3-}$ anyonuna dönüşmüştür. Empüriteler katyonik dönüşümle uzaklaştırılır ve formik asit ilave edilerek, rodyum anyon halinden metal durumuna geçirilir. Hidrojen içeren atmosferde 1000°C 'ye ısıtılarak rodyum süngeri elde edilir. Şekil 3.1'de yer alan akım şemasında da rodyum rafinasyonu detaylı olarak verilmiştir [2, 39].



Şekil 3.1: Rodyum Rafinasyonu.

4. KONUYLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

4.1 Altın İçeren Çözeltilerden Geri Kazanım

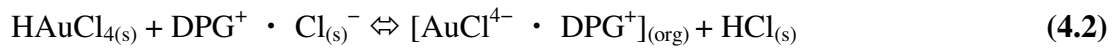
X.P. Luo ve arkadaşları [40], Au(I)'i polisulfitli çözeltilerden ekstrakte edebilmek için TBP'yi, amin alkil grubu ayırıcılarını (N_{1923} , TOA) ve bunların karışımlarını çalışmışlardır. Deneylerin sonucunda ise Au(I)'in hem TBP, hem de alkil aminlerle aynı koşullarda geri kazanılabildiği belirlenmiştir. Seyreltici olarak deneylerde kimyasal saflıkta kerosen ve n-octane kullanılmış. Çalışmada kullanılan polisulfitli altın çözeltisi, altın standart çözeltisine alkali bir çözeltiyi karıştırıp, $AuSx$ formunu elde edebilmek için polisulfitin eklenmesiyle hazırlanmıştır. Sulu fazın denge pH değeri, pH kağıtlarıyla ölçülmüş, sulu fazdaki altın konsantrasyonu spektrofotometre ile ölçülmüş, organik fazdaki altın miktarı da aradaki farktan hesaplanmıştır. Bazı numuneler atomik absorpsiyon cihazı ile analiz edilmiştir. Yapılan deneylerde görülmüştür ki; ne başlangıç konsantrasyonunun ne de sıcaklığın ($15-45^{\circ}C$) ekstraksiyon üzerinde büyük etkisi yoktur. Bu çalışmada incelenen etken parametreler, sulu fazın pH değeri, seyreltici konsantrasyonu ve çeşidi, ve amonyum konsantrasyonudur. Deneysel verilerin sonucu, TBP'nin n-octane seyrelticisiyle beraber kullanıldığında, altını polisulfit çözeltisinden pH değeri 11 ve 12'de geri kazanabildiğini, sulu fazdaki polisulfit konsantrasyonunun artışının yararlı bir etki sağladığını, TBP konsantrasyonundaki artışın verimi arttırdığını, amin grubu ayırıcıların artan pH değeriyle geri kazanabilme yeteneğinin düştüğünü, başlangıç çözeltisi konsantrasyonunun ve sıcaklığın proseste çok az etkisinin olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra sulu çözeltideki amonyum konsantrasyonunun prosesi etkilemediği, fakat organik faz konsantrasyonunun doğrudan etkili olduğu anlaşılmıştır. TBP ve N_{1923} 'ün ekstraksiyonda sinerjistik etkisi olduğu gözlenmiş, pH değeri 8 ve 11'de altınla bakırın birbirlerinden ayrılabilirdiği ve ekstraksiyonun TBP için adaptasyonunun daha iyi olduğu yargısına varılmıştır.

M. S. El Shahawi ve arkadaşları [41], sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle Au(III)'ün pH değeri 5 ile 9 aralığında kazanımını çalışmışlardır. Metodun amacı, sarı renkli üçlü kompleks ($Au(III)$) iyon çiftini barındıran $AuCl_4^{-}$ 'ü, kimyasal adı 1-(3,5-

diamino-6-chloropyrazinecarboxyl), diğ er bir adı da $DPG^+.Cl^-$ olan iyon çifti ayırıcı ile kazanmak üzerine kurulmuştur. Yapılan deneylerde pH, solvent ve karıştırma zamanı gibi parametreler incelenmiştir. Organik faz içerisindeki $DPG^+.Cl^-$ ile $AuCl_4^{4-}$ iyon bileşiğinin kimyasal kompozisyonu Job'un yöntemiyle belirlenmiştir. Tek valanslı altın iyonları hidroklorik asit içerisindeki bromürlü su ile altın(III)'e yükseltgendikten sonra geliştirilmiş proses ile sulu çözeltiden geri kazanılabilmektedir. Bu metot aynı zamanda metalik iyonlardan ve gümüşten, Au(I) ve Au(III)'ün ayrımı için de uygulanmıştır. Spektrofotometre, organik ayırıcının absorpsiyonunu ölçmek için kullanılmış ve Atomik absorpsiyon spektrometresi ile de Au, Ag, Fe, Ni ve Cu konsantrasyonları ölçülmüştür. Ç eştirli solventlerle karşılaştırma amaçlı testler yapılmıştır. Bunlar, n-hegzan, diklorometan, karbon tetraklorür, toluen, kloroform, dietil eter, metil etil ester, 4-methyl pentan-2-one'dır. En iyi ekstraksiyon kabiliyeti olan solventler büyükten küçüğ e göre şöyle sıralanabilirler; 4-methyl pentan-2-one > cyclohexanone > ester > ether > diklorometan > kloroform > toluen > karbon tetraklorür ve n-hegzan. Oda sıcaklığ ında yapılan deneylerde ekstraksiyon 2 dakikadan daha az bir sürede gerçekleşmektedir. Ç alkalama süresi deneylerinde 5 ile 10 dak. aralığ ında optimum 2 dakika olarak seçilmiştir. Diğ er bir parametre olan sulu/organik faz oranında, optimum değ er 20:1 olarak bulunmuştur. Maksimum iyon absorpsiyonu pH değ eri 5-9 aralığ ında elde edilmiştir. Sulu çözeltinin pH değ eri 5'ten küçük olduğ u durumlarda, $DPG^+.Cl^-$ iyon çifti az disosiy e olur ve Au(III), $HAuCl_4$ şeklinde bulunmuştur.

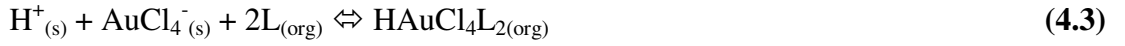


Asidik pH'da reaksiyon yönü sola doğru kayarak, $DPG^+.Cl^-$ ile iyon çifti yapma olasılığ ı azalmıştır. Diğ er yandan pH 9'dan büyük olduğ unda organik fazın absorpsiyonu azalarak, Altın(III)'ün hidroksil grupları oluş ur ve bu da iyon çifti oluş umunu engeller. pH değ eri 6-7 aralığ ında $DPG^+.Cl^-$ ile $HAuCl_4$ arasındaki reaksiyon şöyledir.



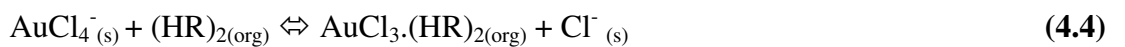
M. A Barosso ve arkadaşları [42], hidroklorik asit çözeltisinde bulunan Au(III)'ün, ticari adı Cyanex 925 olan ayırıcı ile ekstraksiyonunu, denge zamanı, sıcaklık, organik seyreltici, altın konsantrasyonu ve HCl gibi değ iş kenlere bağı lı olarak çalış mışlardır. Au(III) yükleme izotermi 20°C'de elde edilmiştir. Deneylerde

gerçekleşen reaksiyonlar, olduğu varsayılan HAuCl_4L_2 bileşiği üzerinden yorumlanmıştır. Bileşikteki L, ayırıcıyı temsil etmektedir. Ekstraksiyonu yapabilmek için ayırma hunileri kullanılmış, ayrıca organik/sulu faz oranı 1, denge süresi 10 dakika ve çalışılan sıcaklık 20°C olarak seçilmiştir. Sulu ve organik fazın asiditesi, asit-baz titrasyonunda kullanılan bromotimol mavi indikatörü kullanılarak belirlenmiştir. Metallerin analizi ise; platin hariç atomik absorpsiyon spektrometresinde yapılmıştır, platine ICP-MS ile bakılmıştır. Seyreltici altın kazanımı üzerindeki etkisini görebilmek için 4 tip seyreltici kullanılmıştır. Bunlardan Solvesso 100, toluen ve ksilen ile karşılaştırıldığında metal ekstraksiyonunu düşürdüğü görülmüştür. Alifatik seyreltici olan Exxsol D-100'de ise; üçüncü bir faz ortaya çıkmıştır. Altın ekstraksiyonun en yüksek olduğu HCl konsantrasyonu 6 M'dır, ortam daha asidik olmaya başladığında ise, altın ekstraksiyonu düşmektedir. 6 M HCl içeren ortamda LiCl ve Li_2SO_4 tuzları bulunduğu ekstraksiyon verimi artmıştır. Cyanex 925 ile yapılan ekstraksiyon Denklem 4.3 ile özetlenmiştir;



Sıyırma deneyleri, su kullanılarak yapılmış ve sıcaklık arttıkça sıyırma veriminin düştüğü gözlenmiştir. Bu çalışmada uygulanan ekstraksiyon reaksiyonu ekzotermik olarak gerçekleşmektedir.

Sunil G. Sarkar ve arkadaşları [43], hidroklorik asit içeren ortamda Au(III) ekstraksiyonu yapabilmek için toluen içerisinde Cyanex 302'yi çözerek kullanmışlardır. Sıyırma aşaması için ise 0,1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kullanılmıştır. Bu metot aynı zamanda Au(III)'ü, Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(IV) ve Fe(III)'den ayırmak için de uygun bulunmuştur. İncelenen parametreler, asidite, ayırıcı konsantrasyonu, çalkalama süresi, seyreltici çeşidi, sıyırıcının etkisi, yabancı iyonların etkisidir. Yapılan bu çalışmada, Spektrofotometre ve pH metre kullanılmıştır. Au(III) stok çözeltisini hazırlayabilmek için 1 g AuCl_4 , 5ml HCl içeren saf suda çözölmüştür. Au(III)'ü belirleyebilmek için %10'luk kalay klorür çözeltisi, 2M HCl için kullanılmıştır. AuCl_4 'ün Cyanex 302 ile olan ekstraksiyonunu özetleyen reaksiyon şöyledir;

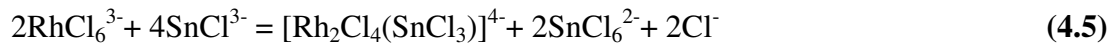


Reaksiyondaki HR, Cyanex 302'yi temsil etmektedir. Seyreltici ajanların verimini görebilmek için, toluen, benzen, ksilen ve karbon tetraklorür kullanılmış ve her

birindeki verimin yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Diğer yandan kloroform, hegzan, siklohegzan ve diklorometan kullanarak da altın ekstraksiyonunun tamamlanmadığı görülmüştür. Sıyırma ajanı olarak su, seyreltilmiş NH₃, amonyumpersülfat ve sodyum tiosülfat denenmiştir. Sonuç olarak 0,1-0,25M konsantrasyonundaki sodyum tiosülfatın kuantatif olarak altını kazanabildiği ortaya çıkmıştır.

4.2 Rodyum İçeren Çözeltilerden Geri Kazanım

Rodyumun solvent ekstraksiyonu ile ilgili yapılmış çalışmalardan örneklerine bakılırsa, genellikle klorürlü ortamdan geri kazanım yapmaya çalışıldığı görülecektir. Linhua Zou ve arkadaşlarının [44], TBP solventiyle hidroklorik asit içeren ortamdan solvent ekstraksiyon yöntemiyle geri kazanım çalışması da bu örneklerden birini teşkil etmektedir. Bu çalışmada kalay klorür takviyesi ile Rh ekstraksiyon veriminin optimum olduğu sıcaklığı, sulu-organik faz oranını, karıştırma süresini ve yaşlandırma süresini belirlemek hedeflenmiştir. Kalay klorür katılmasıyla gerçekleşen reaksiyon şöyledir;



Deneyler sonucunda kalay klorür ilavesiyle, TBP'nin çok iyi ekstraksiyon verimi sağladığı görülmüştür. İlk yüklemede %99 ekstraksiyon verimi alınmış, ayrıca HCl ve NaClO çözeltisi ile %100 sıyırma verimi sağlanmıştır. Organik fazda kalan Sn(IV)'ün, sodyum hidroksit çözeltisiyle sıyrılabilirdiği de belirlenmiştir. Bulunan optimum koşullar ise şöyledir; kalay klorürün mol olarak Rh'un 4 katı kadar eklenmesi, reaksiyon sıcaklığının 60°C olması, yaşlandırma süresinin 2 saat seçilmesi, organik/sulu faz oranının 1 seçilmesi ve temas süresinin 5 dakika olmasıdır.

Prosesi özetleyen temel reaksiyon ise 4.6 no'lu reaksiyondur.



Ayrıca bu çalışma göstermiştir ki, ekstraksiyon mekanizması iyon çifti oluşturarak gerçekleşmiştir. Katyonu, TBP molekülü oluştururken, anyon görevinde olan köprü oluşturmuş $[\text{Rh}_2\text{Cl}_{6-n}(\text{SnCl}_3)_n]^{4-}$ kompleksidir.

Klasik metal ekstraksiyonundan farklı olarak uygulanan diğer bir çalışma da Seyed N. Ashrafizadeh & George P. Demopoulos [45], SLM (supported liquid membrane)

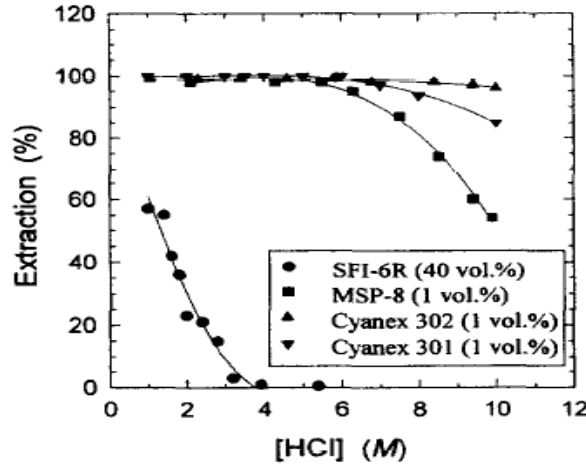
yani desteklenmiş sıvı membran ve TOA (triostilamin) kullanarak Rh(III) içeren ortamdan HCl ekstraksiyonu sağlamışlardır.

Kazi Zakir Hossain ve Takaharu Hojo [46], 2000 yılında yaptıkları çalışmada, rodyum(III)'ü nitrik asit ve sodyum trikloroasetat içeren ortamdan ayırmaya çalışmışlardır. Ayırmanın temel prensibi iyon birleşimiyle kompleks oluşturma prensibine dayanmaktadır. Organik olarak tri-n-butil fosfat seçilmiş, katyonu $Rh(H_2O)_6^{3+}$ oluştururken, TCA anyon rolünde yer almıştır. Bu çalışmada solvent, pH, sodyum tri-kloroasetat, karıştırma süresi, organik-sulu faz oranı, ekstrakte olmuş komplekslerin kompozisyonu, yabancı iyonlar, rodyumun klorlu bileşiklerinin hegzahidrat katyonlarına dönüşüm değişkenleri incelenmiştir. Deneylerde $Rh(NO_3)_3$ stok çözeltisi kullanılmış, sıyırma çözeltisi olarak ise 8 M'lık perklorik asit ($HClO_4$) çözeltisi seçilmiştir. pH değeri 3'te yapılan deneylerde benzen, toluen, kloroform, TBP gibi solventlerle ekstraksiyon denenmiş. Çıkan sonuca göre; sadece oksijen barındıran solventler ekstraksiyon yapabilmişlerdir. Bunların içinde en iyi sonucu TCA bulunan ortamda 30 saniyelik ekstraksiyon süresi ve %100 verimle TBP sağlamıştır. pH değeri olarak ise; 2,6'da TBP'nin en yüksek verimi sağladığı tespit edilmiştir. TCA konsantrasyonu açısından ise; pH değeri 3'te 0,4 mol/L konsantrasyon en ideali olarak belirlenmiştir. Diğer bir değişken olan zaman, için en yüksek verim 30 saniyede alınmıştır. A/O oranı için 10/1 ideal olarak bulunmuştur.

4.3 Gümüş İçeren Çözeltilerden Geri Kazanım

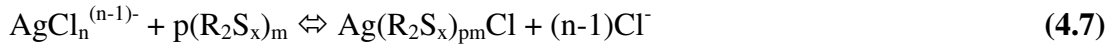
M. A. Shafiqul Alam ve arkadaşları [47], gümüşü, klorürlü ortamdan çeşitli sülfür içeren ekstraktantlarla (SFG6R, MSP-8, Cyanex 302, Cyanex 301) kazanmaya çalışmışlardır. Deneylerde kullanılan besleme çözeltisi gümüş nitrati hidroklorik asit içinde çözerek hazırlanmıştır. Sulu ve organik faz arasındaki dağılımı görebilmek için sulu ve organik fazlardan eşit hacimce alınmış ve mekanik bir karıştırıcı yardımıyla 24 saat boyunca sıcaklığı 30°C'de tutan bir banyoda karıştırılmıştır. Her iki faz ayrıldıktan sonra sulu faz içindeki gümüş konsantrasyonu atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçülmüştür. Organik fazdaki konsantrasyon ise gümüşün ekstraksiyon öncesi ve sonrası değerleri esas alınarak kütle balansından hesaplanmış ve yapılan deneysel çalışmalarda gümüşün en iyi çözünürlüğünün 4 M'lık HCl çözeltisinde olduğu görülmüştür. Şekil 4.1'de değişen HCl konsantrasyonu ile gümüşün dört farklı solventle olan ekstraksiyonu gösterilmiştir. Bu diyagramdan $P=S$

grubunun veya P(S)SH'nin klorürlü ortamda bile gümüşe afinitesinin yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.1: Değişen HCl konsantrasyonlarında, gümüşün farklı ekstraktantlarla olan ekstraksiyonu [47].

Gümüş, sulu klorürlü ortamda katyonik veya nötral bir durumda olmadığından anyonik klor kompleksi (AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} , AgCl_4^{3-}) halinde bulunur. Sülfür içerikli solventlerle genel reaksiyon 4.7’de gösterilmiştir.



“ $\text{AgCl}_n^{(n-1)-}$ ” gümüşün n. Klorürlü bileşiği, “p” stekiometrik oran, “m” birleşim derecesi, “x” ekstraktanttaki sülfür atomlarının sayısını temsil etmektedir.

Nitratlı çözeltilerden gümüş geri kazanımına örnek teşkil eden bir çalışma da FZ El Aamrani ve arkadaşlarının [48], 2000 yılında yayınladığı, Ag(I)’i ekstrakte edebilmek için N-(N’, N’-diethyl thiocarbamoyl)-N’’-phenylbenzamidine (TCBA) ve 1-6,-diethylcarbamoylimino-1,6-diphenyl-2,5 dithiahexane (TCTH) solventlerini, cumene(izopropilbenzen) içerisinde çözerek yaptıkları çalışmadır. Çalışmada incelenen değişkenler; karıştırma süresi, organik faz seyreltici, sulu fazın pH değeri, Ag(I) ve NO_3^- konsantrasyonları, TCBA ve TCTH konsantrasyonlarıdır.

Ag(I)’in ekstraksiyon davranışını görebilmek için TCBA ve TCTH, cumene, kerosen ve toluen olmak üzere üç çeşit seyrelticiyle karıştırılmıştır. Bunun sonucunda cumene ve kerosenin TCBA için, Ag(I)’ye ait log D değerleri yüksek çıkarken, toluen için daha düşük bulunmuştur. Diğer yandan TCTH için, cumene ve toluende de log D değerleri yüksek çıkmıştır. Netice olarak cumene her iki ekstraktant için de uygun seyreltici olarak seçilmiştir. Literatürde belirtildiği ve reaksiyonda da

görüldüğü üzere 1mol.dm^{-3} 'lük nitrat içerikli sulu fazda, denklem 4.8'de de görüldüğü üzere Ag(I), pH değeri < 2 olduğu durumlarda mevcuttur.



TCBA (HL) ve TCTH (S) için Ag^+ ile olan ekstraksiyon reaksiyonları 4.9 ve 4.10 no'lu reaksiyonlarda gösterilmiştir.



Bu çalışmanın sonucunda TCBA ve TCTH, Ag(I) ekstraksiyonunu nitratlı ortamda verimli bir şekilde gerçekleştirmiştir. TCBA için pH değerine bağımlılık, verimi değiştirirken, TCTH için önemli bir etken olmadığı tespit edilmiştir. Yüklü organik çözeltiler $0,5\text{ mol.dm}^{-3}$ NaSCN çözeltisiyle sıyrılmıştır. TCBA için metal iyonlarının %95'ten fazlası sıyrılmış, TCTH için ise %65-70 arasında kalınmıştır.

Gümüş barındıran atıklardan olan, fotografik atıklar genellikle gümüş, sodyum, potasyum ve demir iyonlarını içerirler. Norasikin Othman ve arkadaşları [49], yaptıkları çalışmada farklı tip ekstraktantlarla fotografik atıklardaki metallerin kazanımını incelemişlerdir. Fotografik atıktaki metal içeriği Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edilmiş, anyon içerikleri ise iyon kromatografisiyle tespit edilmiştir. Deneyler eşit hacimde atık çözelti ve organik alınıp, 1 gün boyunca mekanik karıştırıcıda karıştırılarak yapılmıştır. Daha sonra yüklü olan organik çözelti sıyırıcıyla 1:1 oranında karıştırılmıştır. 18 saat sonunda fazlar ayrılmış ve konsantrasyon AAS ile belirlenmiştir. $0,05\text{M}$ 'lık Cyanex 302, TBP, TOMAC, ditizon, tetrametiluram disulfit ve cis Disiklohegzan 18 Crown 6 kullanılarak, gümüş seçtif oldukları tespit edilmiştir. Ancak içlerinde en yüksek oranda gümüş ekstraksiyonu sağlayanlar Cyanex 302, ditizon ve tetrametiluram disulfit'tir. Diğer yandan D2EHPA solventi de nerdeyse sodyum, potasyum ve demirin yarısını, gümüşten ayırmıştır. Deneyler sonucunda Cyanex 302'nin pH değeri 6-9 aralığında iyi gümüş ekstraksiyonu sağladığı , özellikle de pH değeri 8,3'te selektivitesinin gümüşe çok yüksek olduğu tespit edilmiştir. Öte yandan D2EHPA da gümüş harici diğer metallere pH değeri 8,3'de yüksek selektivite göstermiştir. Yüklü Cyanex 302'yi sıyırmak için farklı konsantrasyonlarda HCl, H_2SO_4 ve HNO_3 denenmiştir. İçlerinden en iyi verimi sağlayan her konsantrasyonda sıyırma sağlayabilen H_2SO_4 olmuştur.

5. DENEYLERDE KULLANILAN ORGANİK EKSTRAKTANTLAR

Deneylelerde literatür verileri incelenerek amaca uygun olarak ticari uygulamaları da olan ekstraktantlar (Ionquest 801, Cyanex 471X, DEHPA ve Dibutil Karbitoldür (Butex)) kullanılmıştır. Bu ekstraktantların kimyasal özellikleri sırasıyla aşağıda ele alınmıştır.

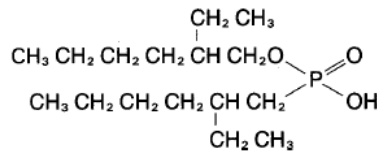
5.1 Ionquest 801'in Özellikleri

Ionquest 801 sulu çözeltilerden metal katyonlarını selektif olarak ekstrakte edebilen bir organiklerdir. Fosforik ve fosfinik esaslı ekstraktantlar arasında orta kuvvette bir ekstraktant olarak kabul edilir. En sık kullanıldığı yerler, toprak metallerin ve nikel kobalt ayırımının yapıldığı sistemlerdir. Kolay sıyrılabilmesi, demir zehirlenmesinin olmaması, metallerle arasında olan yüksek ayrılma faktörü, mükemmel ekstraksiyon kinetiği ve yüksek fiziksel performansı en önemli avantajlarıdır. Çizelge 5.1'de Ionquest 801'in tipik özellikleri görülmektedir [50].

Çizelge 5.1: Ionquest 801'in Tipik Özellikleri [50].

Yoğunluk(g/cc)	0,952	Hassas (assay) ağırlık %	96,5
Donma nok., °C	-60	Görünüş	sıvı
Fosfor, Ağırlık %, %	10,1	Kaynama nok., °C	Bozuluyor
Viskozite,cps,25°C	35	Renk	Açık sarı
Suda çözünürlük,25oC	3,1x10 ⁻⁴ M	Asit No.	185 mg KOH/g

Ionquest 801 kimyasal olarak ise [50].



formundadır

5.2 Cyanex 471X'in Özellikleri

Cyanex 471X fosfin esaslı bir ekstraktanttır ve Cyanamid firması tarafından hidrometalurji alanında kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Diğer bir adı da

Tributilfosfin sülfid (TIBPS) olan bu ekstraktant genellikle selektif gümüş kazanımında ve paladyumun platinden ayrımında kullanılır. Cyanex 471X'in genel özellikleri çizelge 5.2'de görülmektedir.

Çizelge 5.2: Cyanex 471X'in Tipik Özellikleri [51].

Görünüş	Beyaz Kristal Katı
Yoğunluk (g/cc)	0,91
Erime noktası (°C)	58-59°C
Saf Suda Çözünürlük	43µg/mL, 24°C

Kimyasal yapısı $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_3 \text{P=S}$ formundadır. Genellikle gümüş ve paladyum kazanımlarında kullanıldığından, sıyırma adımı tiosülfat veya sodyum tiosülfat çözeltileri kullanılır [51].

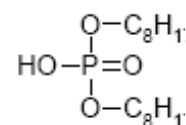
5.3 DEHPA'nın Özellikleri

DEHPA çok yönlü kullanılan bir ekstraktandır ve kimyasal adı di etilhegzil fosforik asit olarak bilinir. Solvent ekstraksiyon, saflaştırma, zenginleştirme, ayırım ve metal tuzlarını geri kazanma işlemlerinde sıkça kullanılır. DEHPA, uygulamalarda sıkça kullanılan alifatik, aromatik organik solventlerin içinde çözünmediği gibi alkol içerisinde de çözünürlüğe sahiptir. Genellikle DEHPA için kullanılan solventler, kerosen veya Shellsol D70'dir. DEHPA'nın solvent ekstraksiyonda kullanıldığı ve ayırım yapabildiği diğer metaller; Lantanit (HCl ortamında), Uranyum(6) (H₃PO₄ ortamında), Çinko(II) (klorürlü ortamlardan), Demir(III) (Mg²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, SO₄²⁻ ortamında). Ayrıca Çizelge 5.3'de DEHPA'nın tipik özellikleri görülmektedir.

Çizelge 5.3: DEHPA'nın Tipik Özellikleri [52].

Moleküler ağırlık	322,43 g/mol
Viskozite 20°C, mPa s	40
Yoğunluk, g/cc	0,96
Asit değeri, mgKOH/g	171
DEHPA içeriği, %ağ	97
Su içeriği, %ağ	0,08
Görünüş	Renksiz sıvı

DEHPA'nın empirik formülü C₁₆H₃₅O₄P, yapısal formülü de



şeklinde [52].

5.4 Dibutyl Carbitol'ün Özellikleri

Dibutyl carbitol'ün pek çok farklı adı bulunmaktadır. En çok kullanılanlar Bis(2-butoxyethyl)ether; Butyl diglyme; 2,2'-Dibutoxyethyl ether; Dibutyl carbitol; 5,8,11-Trioxapentadecane, Diethylene glycol dibutyl ether, Butex'dir [68]. Çizelge 5.4'de Dibutyl Carbitol'ün tipik özellikleri görülmektedir.

Çizelge 5.4: Dibutyl Carbitol'ün Tipik Özellikleri [53].

Moleküler formülü	C ₁₂ H ₂₆ O ₃
Mol ağırlığı (g/mol)	218,34
Yoğunluk (g/cm ³)	0,88
Viskozite (cp, 20°C)	2,39
Kaynama noktası (°C, @ 760 mm Hg)	256
Ergime/Donma noktası (°C)	- 60
Bozulma sıcaklığı	Belli değil
Buharlaşma oranı	Belli değil
Buhar basıncı (mm Hg, 20°C)	< 0,01
Buhar yoğunluğu	7,53 (Hava =1)
Çözünürlük (20°C)	% 0,3
Görünüş	Renksiz sıvı

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Seçilen Başlangıç Çözeltileri ve Konsantrasyonları

Deneysel çalışmalarda kullanılan organik ekstraktantlardan DEHPA, Ionquest801 Rhodia-ABD firmasından tedarik edilmiştir. Cyanex 471X Cytec Kanada'dan ve Butex (dibutyl carbitol) Çin'de bulunan, Shuyan Hengrun Fine Chemical firmasından sağlanmıştır.

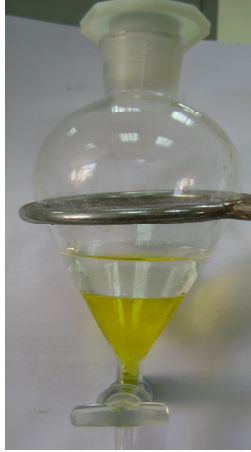
Organğin ekstrakte edeceği metalin, sulu çözeltisiyle yapılan ön deneyler sonucunda elde edilen verimler dikkate alınarak rafinata bulunan metal konsantrasyonu baz alınmış ve farklı konsantrasyonlu organik çözeltiler hazırlanmasına karar verilmiştir. Organiklerin yapılarının da farklı olması nedeni ile farklı konsantrasyonlarda kerosen seyrelticiyi kullanılarak çözeltiler hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda tercih edilen organik konsantrasyonları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 6.1: Hazırlanan organiklerin konsantrasyonları.

Ionquest 801	0,1 M
DEHPA	0,1 M
Cyanex 471X	0,3 M
Butex	0,3 M

Kullanılan sulu çözeltiler ise sentetik olarak hazırlanmış rodyum sülfat ($Rh_2(SO_4)_3$), gümüş nitrat ($Ag(NO)_3$) ve altın klorür ($HAuCl_4$) çözeltileridir. Hazırlanan ana çözeltiler, endüstriyel atık ve ara ürünlerde soy metal konsantrasyonlarının düşük seviyelerde olduğu dikkate alınarak 20 ppm gümüş, rodyum ve altın iyonu içerecek şekilde saf suyla seyreltilmiştir. Hazırlanan çözeltilerde hidroksit oluşumuna neden olmamak ve tüm deneyler süresince bileşimde istenmeyen değişimler olmasını engellemek için asidik pH'da hazırlanmışlardır. Asitlendirme işlemlerinde metalin yapısına bağlı olarak aynı anyona sahip inorganik asitler kullanılmıştır.

6.2 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler



(a)



(b)

Şekil 6.1: (a) Deneylerde Kullanılan Ayırma Hunisi (b) Mekanik Çalkalayıcı.

Şekil 6.1’den de görüldüğü üzere deneylerde sulu ve organik fazlar, 250 ve 500 ml’lik cam ayırma hunilerine konulmuştur. Organik ve sulu faz arasında yeterli ve tekrarlanabilir temas sağlamak üzere mekanik karıştırma işlemi için; Janke&Kunkel IKA Labortechnik HS 500 marka çalkalayıcı kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar esnasında en olarak 3 cm genlik aralığında çalışılmıştır.

pH değerini asidik seviyeye getirebilmek için analitik kalitede , HCl, HNO₃, H₂SO₄ asitleri kullanılmıştır. pH ölçümlerinde hem pH metre hem de pH kağıdı kullanılmıştır. Tartımlar Sartorius marka hassas elektronik terazide $\pm 0,0001$ g hassasiyette yapılmıştır. Süzme, katı-sıvı ayırma işlemleri için Schleicher&Schuler marka filtre kağıtları ve 50ml’lik nüçe erleni ile su trombu kullanılmıştır. pH değerini ayarlamak için analitik kalitede NaOH kullanılmış ve kimyasal analizler Perkin Elmer marka Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde gerçekleştirilmiştir, ayrıca Spectro marka ICP OES cihazıyla daha hassas ölçümler yapabilmek için analizler tekrarlanmıştır. Sıyırma işlemlerinde iyonları geri kazanma verimlerini inceleyebilmek adına Na₂S₂O₃(sodyum tiosülfat), HCl, H₂SO₄, HNO₃ ve okzalit asit (H₂C₂O₄) kullanılmıştır. Ayrıca seyreltici olarak kerosen, hegzan ve toluen kullanılmıştır.

6.3 Deneylerin Yapılışı

Deneyssel çalışmalarda pH değeri, A/O oranı ve karıştırma süresi değiştirilerek seçilen organiklerin Au, Ag ve Rh ekstraksiyonları üzerindeki etkisi incelenmiştir. Her bir parametrenin etkisi incelenirken, diğer parametreler sabit tutulmuştur. Deneylerdeki diğer bir hiç değişmeyen unsur, solvent konsantrasyonlarıdır. Yapılan ön deneylerde bulunan sonuçlardan. 0,1 M Ionquest 801, 0,1 M DEHPA, 0,3 M Butex, 0,3 M Cyanex 471 X hazırlanması uygun görülmüştür. Bu solventlerin mol ağırlıkları sırasıyla $M_{DEHPA}=322\text{g/mol}$, $M_{Ionquest\ 801}=306\text{ g/mol}$, $M_{Cyanex471X}=237\text{ g/mol}$, $M_{Butex}=218,34\text{ g/mol}$ 'dür. Yoğunlukları da 5. bölümde verilmiştir. Sahip olduğumuz bu verilerden yola çıkıp molarite hesabı yapıldığında 1'er litrelik balon jojelere ekstraktantlar sırasıyla konsantrasyonlar tutacak şekilde ölçülüp konulmuş daha sonra kerosenle 1 litreye tamamlanmıştır. Cyanex 471X hariç diğer solventlerimiz sıvı halde olduğu için direkt kerosenle karıştırılarak hazırlanmışlardır. Fakat Cyanex katı olduğundan öncelikle gerekli konsantrasyondaki malzeme hassas terazide tartılmış, sonrasında bir beher içinde kerosen katılarak manyetik karıştırıcıda karıştırılarak tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Çözeltinin içinde gözle görünür kristal kalmayınca kadar uygulanan karıştırma işlemi sonrasında homojen çözelti, 1 litrelik balon jojeye stoklanmıştır.

Deneylerde kullandığımız sentetik çözeltilerin metal konsantrasyonları 20 ppm olduğundan, solventlerin yükleme kapasitesi hesabı Rh, Ag ve Au için 20 ppm esas alınarak yapılmıştır. Deneyssel çalışmalarda kullanılan çözelti konsantrasyonu ve tercih edilen organiklerin molariteleri dikkate alındığında farklı organiklerin yükleyebileceği mol metal miktarı çizelge 6.2 de verilmiştir.

Çizelge 6.2: Solventlerin Yükleyebilecekleri Mol Cinsinden Metal İyonları.

Metaller	Solventler ve molariteleri	Yüklenen Metal Miktarı (mol)
Rh	0,1 M Ionquest ve DEHPA	0,033 mol
Au	0,3 M Cyanex 471X ve Butex	0,1 mol
Ag	0,3 M Cyanex 471X	0,3 mol

Çizelge 6.2 de verilen metal iyonunun 1 mol için solvent ile yüklenebileceği metal miktarının hesabında standart stokiometrik oranlar kullanılmıştır. Örneğin 1 mol Au^{3+} iyonu 3 mol solventle yüklenmektedir. 20 ppm Au ($1,015 \times 10^{-4}$ mol) $3,04 \times 10^{-4}$ mol solventle yüklenecektir. Benzer şekilde 1 mol Rh^{3+} iyonu 3 mol solventle yüklendiğine göre 20 ppm Rh ($1,94 \times 10^{-4}$ mol) $5,82 \times 10^{-4}$ mol solventle yüklenecektir.

Buna karşın 1 mol Ag^+ iyonu 1 mol solventle yüklendiğine göre, 20 ppm Ag ($1,85 \times 10^{-4}$ mol) $1,85 \times 10^{-4}$ mol solventle yüklenecektir.

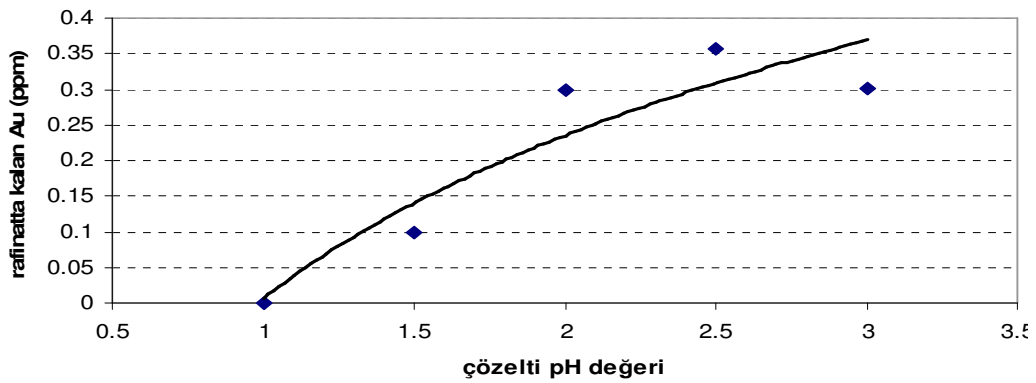
7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

7.1 Optimum pH Belirleme Deneyleri Sonuçları

Bu tez kapsamında kullanılan çözeltilerde Au, Ag ve Rh için başlangıç konsantrasyonları endüstriyel atık çözeltiler dikkate alınarak 20 ppm olarak seçilmiştir. Optimum pH belirleme deneylerinde, başlangıç çözeltisinin uygun asit ve baz kullanılarak çözelti pH değeri değiştirilerek solventin hangi aralıkta daha iyi yükleme yapabildiği gözlemlenmiştir. Deneylerde A/O oranı 1, çalkalama genliği 180 dev/dak ve çalkalama süresi 20 dakika olarak sabit tutulmuştur. Bu bölümde çizilen grafiklerde çözelti pH değerlerine karşılık, yükleme sonucu rafinatta kalan metal konsantrasyonları ppm cinsinden verilmiştir. Rafinatta kalan metal konsantrasyonunun düşük olduğu bölgeler, solventin yükleme kapasitesinin yüksek olduğu koşulları temsil etmektedir.

7.1.1 Çözelti pH değerinin altın ekstraksiyon verimine etkisi

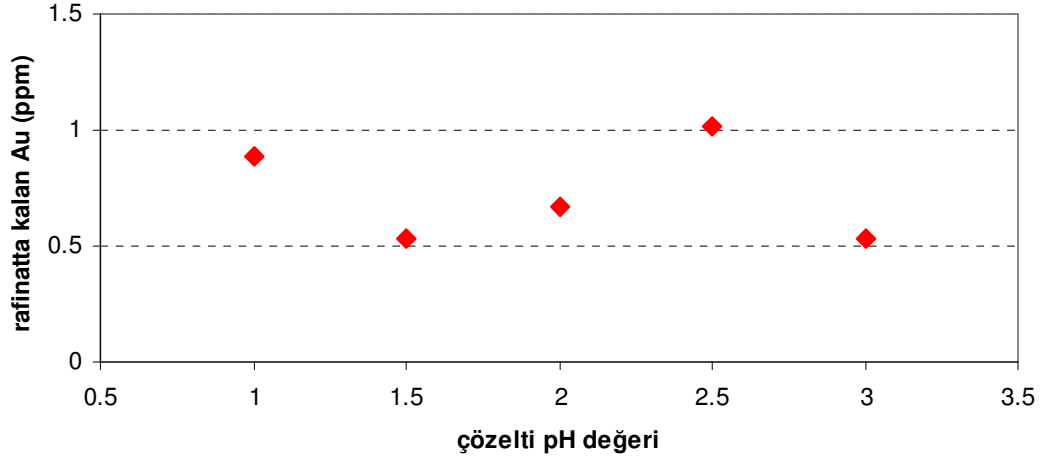
Altın için Cyanex 471X ve Butex organikleri kerosen içinde çözülüp, solvent ekstraksiyon sonucunda çözelti pH değerine bağlı olarak rafinattaki metal konsantrasyonlarının değişimi belirlenmiştir. Çözelti pH değeri 1-3 aralığında çalışılmıştır. Şekil 7.1’de 0,3 M’lık Cyanex 471X solventinin pH değişimine karşılık rafinatta kalan metal değişimi gösterilmiştir.



Şekil 7.1: Farklı pH değerine sahip çözeltilerden 0,3 M Cyanex 471X ile altın ekstraksiyonunun değişimi (A/O=1, 20 dak., 25°C, 20 ppm Au³⁺ 180 dev/dak).

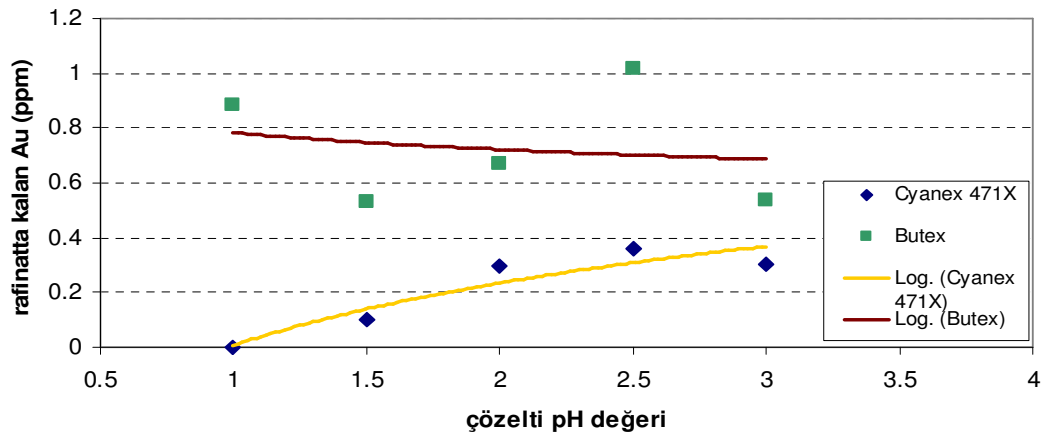
pH 1-1,5-2 bölgesinde rafinatta hiç altın kalmadığı yani solventin, başlangıçta bulunan altının tamamını yüklediği ve çözelti pH değerinin 2'nin üzerinde olması koşullarında ise yükleme verimin düştüğü gözlemlenmiştir.

Şekil 7.2'de 0,3 M'lık Butex solventinin pH değişimiyle beraber rafinatta kalan metal değişimi gösterilmiştir. Rafinatta kalan Au konsantrasyonunun en düşük çıktığı yer, pH=1,5'a karşılık gelmektedir.



Şekil 7.2: Farklı pH değerine sahip çözeltilerden 0,3 M Butex ile altın ekstraksiyonunun değişimi (A/O=1, 20 dak., 25°C, 20 ppm Au³⁺ 180 dev/dak).

Şekil 7.3'te aynı pH aralığında çalışıldığında her iki solventin de altını efektif olarak yükleyebildiği gözlemlenmiştir; Fakat Cyanex 471X, bütün pH değerlerinde, Butex'e göre daha iyi yükleme özelliği göstermektedir. Ayrıca Cyanex 471X'in pH değişimine karşılık daha kararlı bir yükleme gösterdiği söylenebilir.

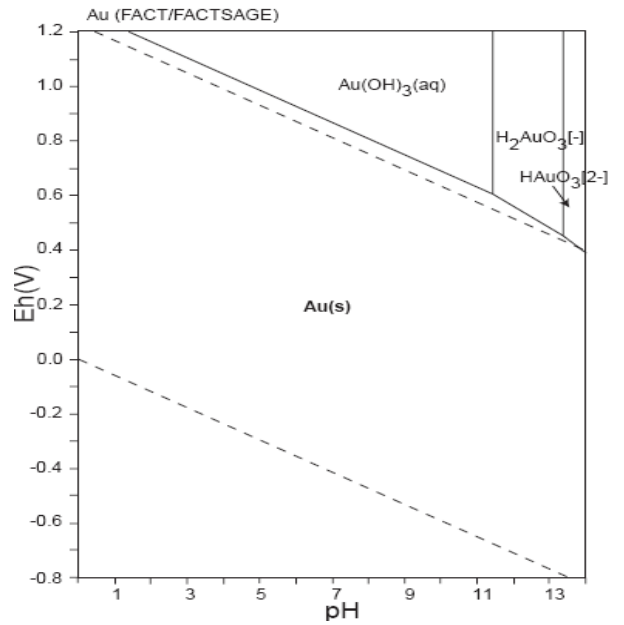


Şekil 7.3: Farklı pH değerine sahip çözeltilerden Butex ve Cyanex 471X ile altın rafinasyonunda rafinatta kalan altın miktarı (A/O=1, 20 dak., 25°C, 20 ppm Au³⁺ 180 dev/dak).

Yapılan deneylerde, Şekil 7.4 te verilen altına ait Eh-pH diyagramından da açıkça görüleceği üzere, altının iyon halinde çözeltide kalması ancak sistemde serbest asit varlığında mümkündür. Bu nedenle farklı pH değerine sahip çözeltilerle yapılmak istenilen deneylerde çözelti pH değeri bazikleştikçe Au(OH)_3 oluşumuyla çökeltiler meydana gelmektedir. Şekil 7.4'te de görüldüğü üzere deneme amaçlı daha yüksek konsantrasyonlu çözeltilerin yüksek pH değerlerinde örneğin pH değeri 2,5'un üzerinde altının Au(OH)_3 şeklinde çöktüğü gözlemlenmektedir. Bu hidroksit oluşumu muhtemelen düşük konsantrasyonlu çözeltilerde de gerçekleşmekte ancak oluşan hidroksit jelleri gözle görülemediğinden hatalı sonuçlar elde edilmesine neden olabilmektedir. Bu riski minimize etmek adına çözelti pH değeri maksimum 3 olarak çalışılmıştır.



(a)



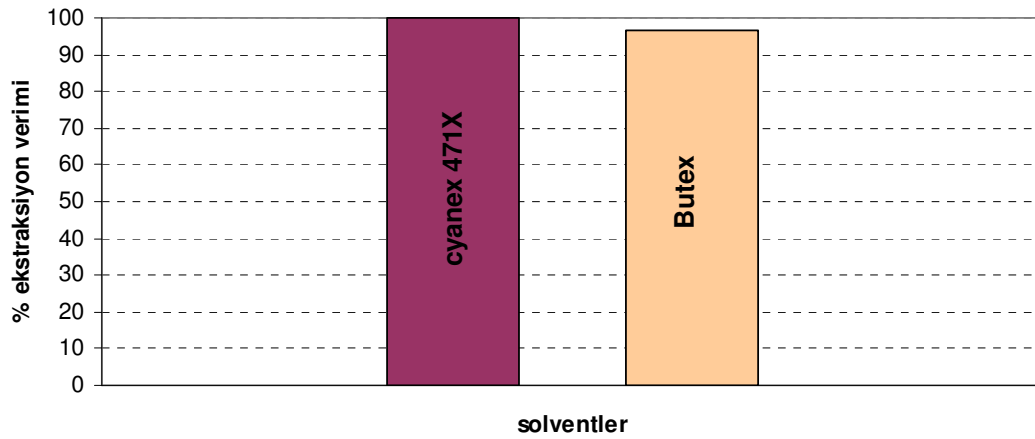
(b)

Şekil 7.4: (a) Altın klorür çözeltisinin pH değerini ayarlamak için NaOH çözeltisi eklerken pH 2,5'un üstüne çıktığında oluşan Au(OH)_3 çökeltilisi. (b) Altın'a ait Eh-pH diyagramı [54].

Deneysel çalışmalarda tercih edilen düşük ppm seviyelerinde çalışıldığında, gözle görülmeyen iğnesel veya jel yapılı hidroksit bileşikler oluştuğundan çözelti pH değeri 3 ün üzerine çıkmaya başladığında elde edilmiş gibi yüksek ekstraksiyon verimleri gerçeği yansıtmamaktadır. Bu verimler çözeltide hidroksit olarak çöken altının sanki organik faz tarafından ekstrakte edildiği gibi algılanmaya neden

olduğundan, bu tez kapsamında yüksek pH değerliklerinde de deneyler gerçekleştirilmiş olmakla beraber pH değeri 3'ün üzerindeki sonuçlar dikkate alınmamıştır ve her iki solvent için de optimal pH değeri olarak 1, 5 - 2 aralığı seçilmiştir.

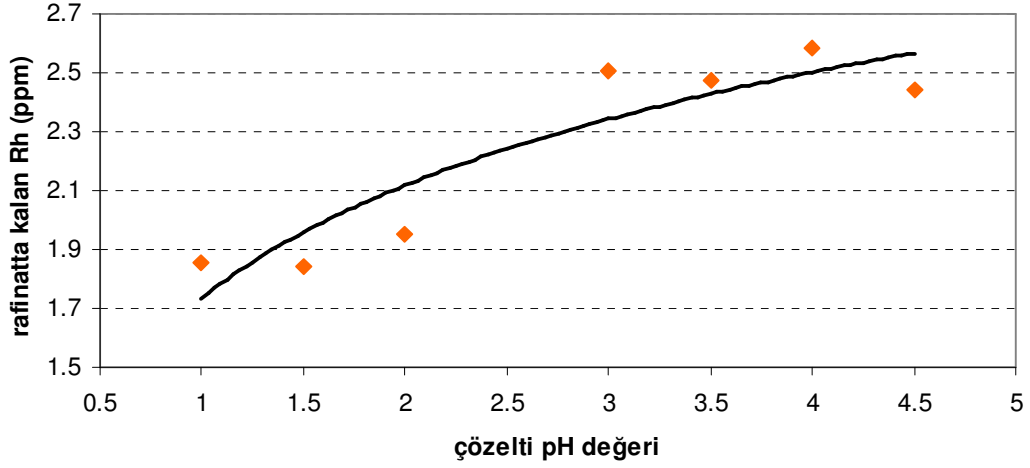
Şekil 7.5'de sınır pH değeri olarak seçilen 2'de her iki solvent için ekstraksiyon verimleri karşılaştırılmıştır. pH değeri 2 olduğunda Cyanex 471X ile yüklenen altın çözeltisinin rafinatında hiç altın kalmadığı buna karşın Butex için bulunan verimin ise % 96,65 olduğu ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla küçük bir farkla da olsa Cyanex 471X, Butex'e göre daha verimli bir solventtir sonucuna ulaşılabileceği ve bulunan % verimler dikkate alındığında, her iki solventin de altın geri kazanımında etkin olarak kullanılabileceği ve endüstriyel uygulamalarda yüksek verimle çalışılabileceği açıkça ortadadır.



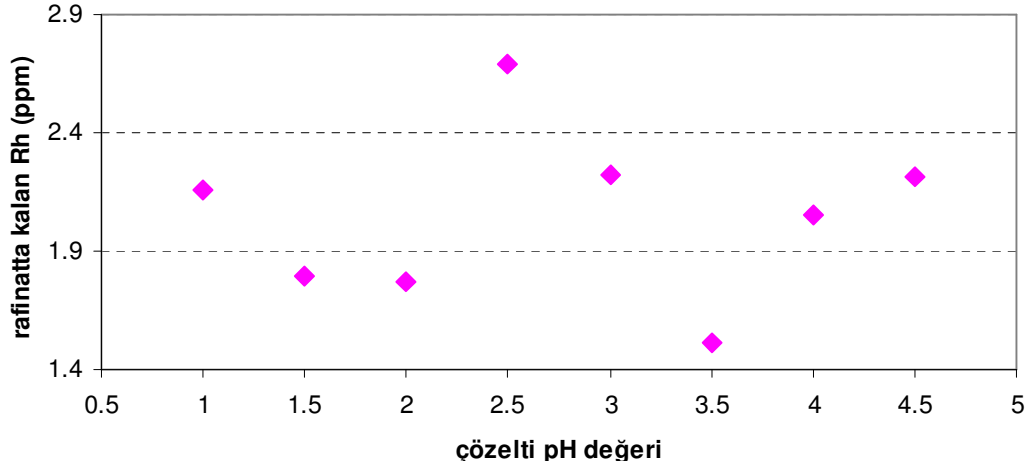
Şekil 7.5: Cyanex 471X ve Butex'in % Ekstraksiyon Verimlerinin Karşılaştırılması
(pH = 2, 20 ppm Au³⁺, 180 dev/dak, A/O=1 25°C, 20 dak)

7.1.2 Çözelti pH değerinin rodyum ekstraksiyon verimine etkisi

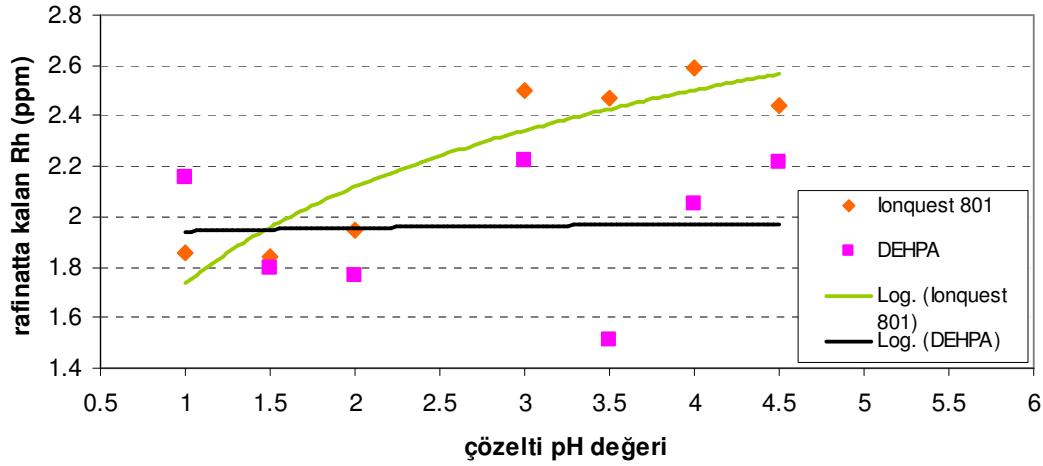
Rodyum için pH 1- 4,5 aralığında optimum pH değeri belirlenmeye çalışılmıştır. DEHPA ve Ionquest 801 organikleri kerosen içinde çözülüp, çözelti pH değerine karşılık ekstarksiyon sonrası rafinattaki metal konsantrasyonları belirlenmiştir. Şekil 7.6'da 0,1 M'lık Ionquest 801 solventinin ve Şekil 7.7 de ise DEHPA kullanımında çözelti pH değişimine karşılık rafinatta kalan metal konsantrasyonu gösterilmiştir.



Şekil 7.6: Farklı pH değerine sahip çözeltilerden 0,1 M Ionquest 801 ile rodyum ekstraksiyonunun değişimi (A/O=1, 20 dak., 25°C, 20 ppm Rh³⁺ 180 dev/dak).

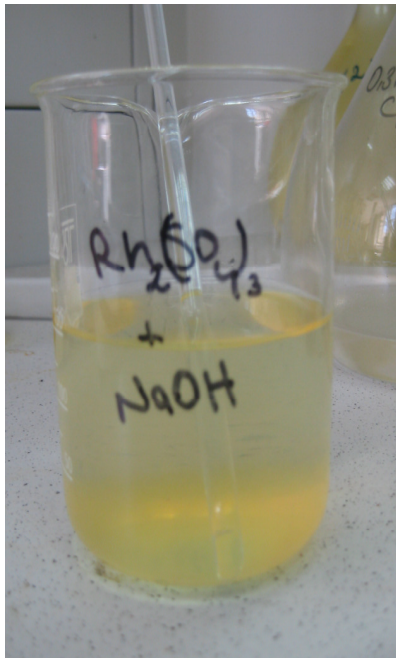


Şekil 7.7: Farklı pH değerine sahip çözeltilerden 0,1 M DEHPA , ile rodyum ekstraksiyonunun değişimi (A/O=1, 20 dak., 25°C, 20 ppm Rh³⁺, 180 dev/dak).

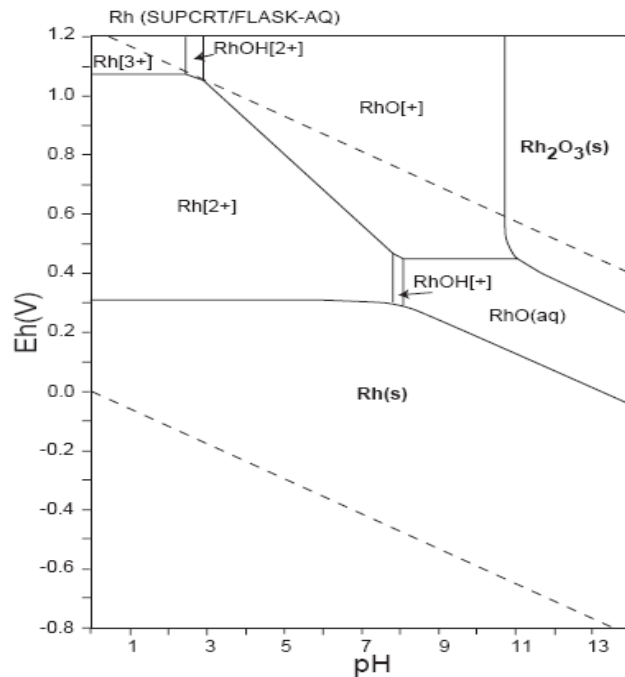


Şekil 7.8: Farklı pH değerine sahip çözeltilerden DEHPA ve Ionquest 801 kullanılarak rodyum geri kazanımında rafinata kalan rodyum miktarının Karşılaştırılması (A/O=1, 20 dak., 25°C, 20 ppm Rh³⁺, 180 dev/dak).

Bilindiği üzere, rodyum asidik çözeltilerde ancak serbest asit varlığında stabil olarak kalabilmektedir. Şekil 7. 9 da verilen rodyuma ait Eh-pH diyagramı incelendiğinde Rh³⁺ iyonunun pH= 2,5'tan sonraki değerlerde yükleme işlemi teorik olarak verimli gözükse de, daha yüksek konsantrasyonlarda, çözelti asiditesinin pH değeri $\geq 2,5$ koşullarında rodyumun Rh(OH)₃ şeklinde çöktüğü gözlemlenmiştir.



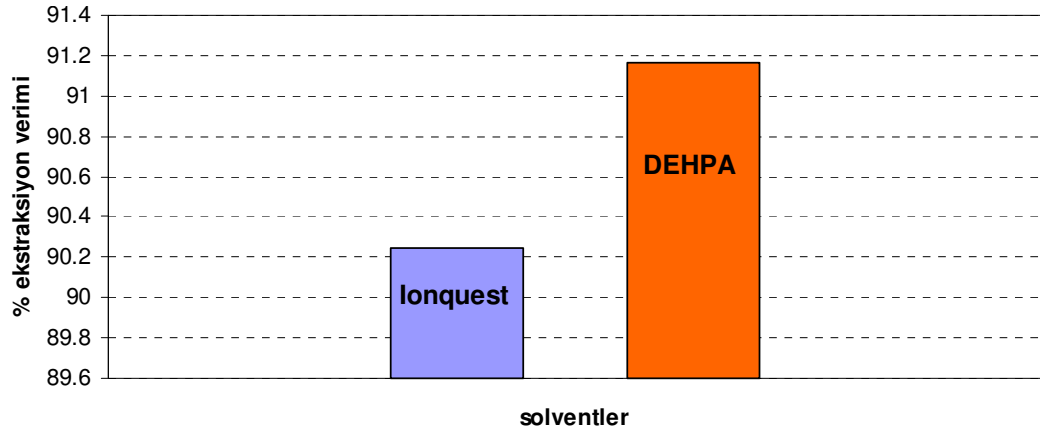
(a)



(b)

Şekil 7.9: (a) Rodyum sülfat çözeltisinin pH değerini ayarlamak için NaOH çözeltisi eklerken pH 2,5'un üzerine çıktığında oluşan Rh(OH)₃ çökeltisi. (b) Rodyum'a ait Eh-pH diyagramı [54].

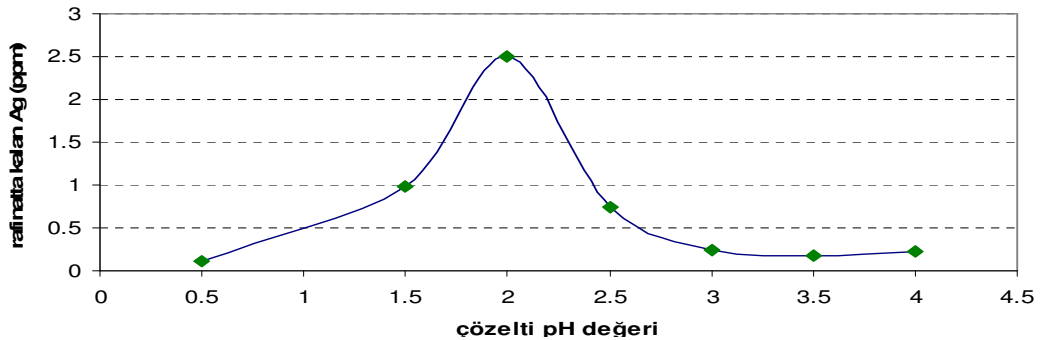
Ancak düşük ppm seviyelerinde çalışıldığında benzer koşullarda çözelti içinde kolaylıkla gözle görülmeyen iğnesel çökeltiler oluşmaktadır. Ardından yapılan analiz işlemlerinde uygulanan filtrasyon nedeni ile çözeltide rodyum tespit edilememiş ve dolayısıyla hidroksit oluşumuna bağlı olarak değişen konsantrasyon değerleri ekstraksiyon verimi gibi algılanabilmektedir. Bu nedenle 2'nin üzerinde çalışılan pH değerlerinde elde edilen verim sonuçları efektif yükleme verimini yansıtmamaktadır. Meydana gelebilecek hataların önlenmesi ve hatalı yorumların engellenmesi açısından rodyum geri kazanımında çözelti sınır pH değeri olarak 2 seçilmelidir. Şekil 7.10'da ise her iki solventin pH değeri 2'de ekstraksiyon verimleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 7.10: Ionquest ve DEHPA'nın % Ekstraksiyon Verimlerinin Karşılaştırılması (pH=2, A/O=1, 20 dak., 25°C, 20 ppm Rh³⁺, 180 dev/dak).

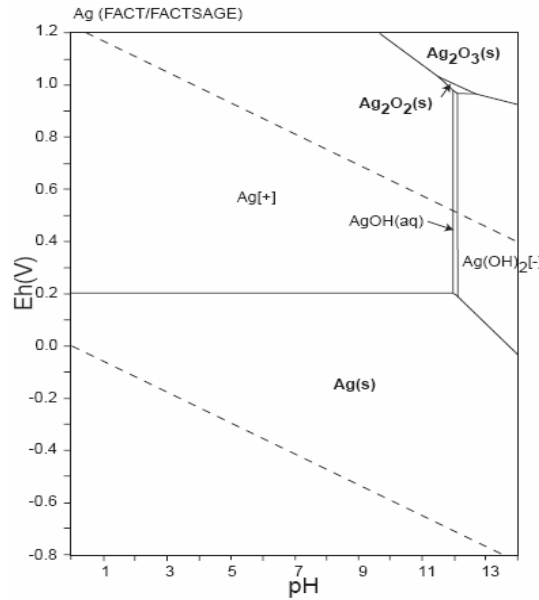
7.1.3 Çözelti pH değerinin gümüş ekstraksiyon verimine etkisi

Gümüş geri kazanımına yönelik olarak çalışılan solvent ekstraksiyon deneylerinde başlangıç konsantrasyonu 20 ppm seçilmiştir, Çözelti başlangıç pH değerine bağlı olarak yükleme işleminden sonra rafinatta kalan miktar değişimleri Şekil 7.11 de verilmiştir.



Şekil 7.11: 0,3 M Cyanex 471X'in Gümüş için pH Değişimi. (A/O=1, 20 dak., 25°C, 20 ppm Ag⁺, 180 dev/dak).

Yapılan yükleme deneyleri sonucunda $1 \leq \text{pH} \leq 2.5$ aralığında rafinatta kalan gümüş miktarı yüksek iken, diğer pH aralıklarında elde edilen veriler daha efektif bir yüklemeyi işaret etmektedir. Ancak diğer metaller için söz konusu olan yüksek pH değerlerinde olası hidroksit çökeltme riski, gümüşe ait Eh-pH diyagramı incelendiğinde söz konusu olmadığı ve çok geniş bir aralıkta gümüş iyonlarının çözelti içinde sabit kalabildiği açıkça görülmektedir. Ancak yine de nötralizasyon amaçlı olarak ilave edilen bazik çözeltilerin bölgesel olarak aşırı pH yükselmesine neden olarak gümüşün hidroksit halinde çökmesine yol açabileceği asla göz ardı edilmemelidir. Yüksek verimlere rağmen yine de gümüş ekstraksiyonunda pH değeri 3 civarında çalışılması optimal görünmektedir.



Şekil 7.12: Gümüş'e ait Eh-pH diyagramı [54].

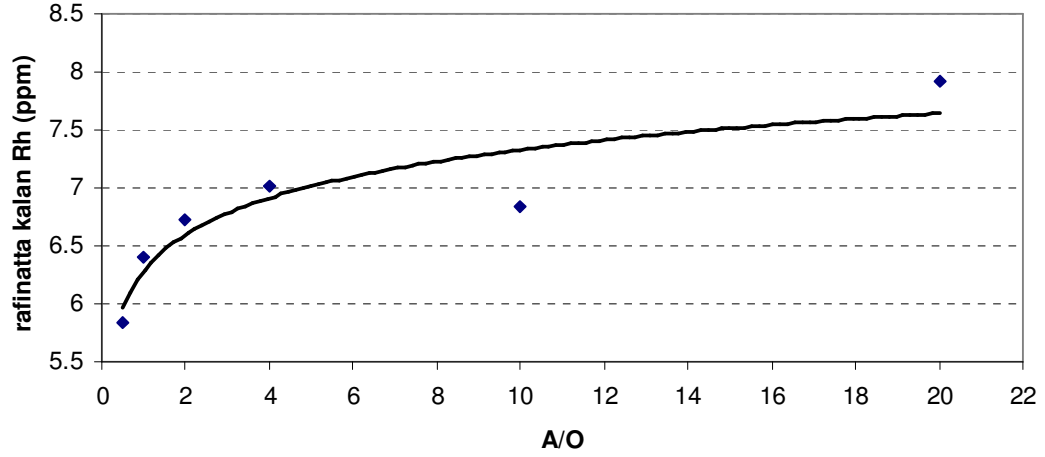
7.2 Optimum A/O oranı belirleme deneyleri sonuçları

Solvent ekstraksiyon uygulamalarında endüstriyel uygulama açısından önemli parametrelerden bir tanesi de sulu fazın organik faza olan oranıdır (A/O). A/O deneylerinde A sulu fazı içeren çözeltinin hacmini, O ise organik çözeltinin hacmini teslim etmektedir. A/O deneyleri rodyum ve altın için pH 2 değerinde, gümüş için ise pH 3 değerinde, 180 dev./dak çalkalama genliğinde, 20 dakika boyunca uygulanmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda A/O değerine karşılık gelen rafinatta kalan Rh , Au ve Ag konsantrasyonunu belirlemek amaçlanmıştır. Bu nedenle diğer parametreler sabit

tutulurken, A/O oranları bütün çözeltilerde 100/5, 100/10, 100/25, 100/50, 100/100, 100/200 olarak seçilmiştir.

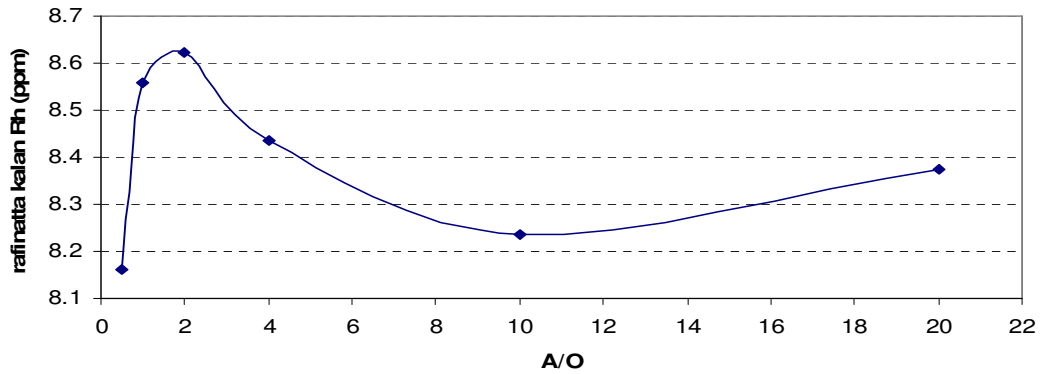
7.2.1 A/O oranının rodyumun ekstraksiyon verimine etkisi



Şekil 7.13: Farklı A/O oranlarında 0,1 M Ionquest 801 ile rodyum ekstraksiyonunda rafinatta kalan rodyum konsantrasyonunun değişimi (20 ppm Rh³⁺, 25°C, 20 dak., 180dev/dak, pH=2)

Şekil 7.13 den görüldüğü üzere, A/O oranının değişimine bağlı olarak rodyumun ekstraksiyon verimi önemli oranda değişim göstermektedir. Rodyumun fiyatının yüksekliği dikkate alındığında, uygulamada kullanılacak hacimlerin büyümesine yol açsa dahi Ionquest ile ekstraksiyonda düşük A/O oranları ile çalışılması gerekliliği açıkça görülmektedir.

0,1 M DEHPA ile yükleme yapılan pH değeri 2 deki Rh çözeltisinin A/O değerlerine karşılık gelen, rafinatta kalan Rh konsantrasyonlarının değişimi Şekil 7.14’de verilmiştir.

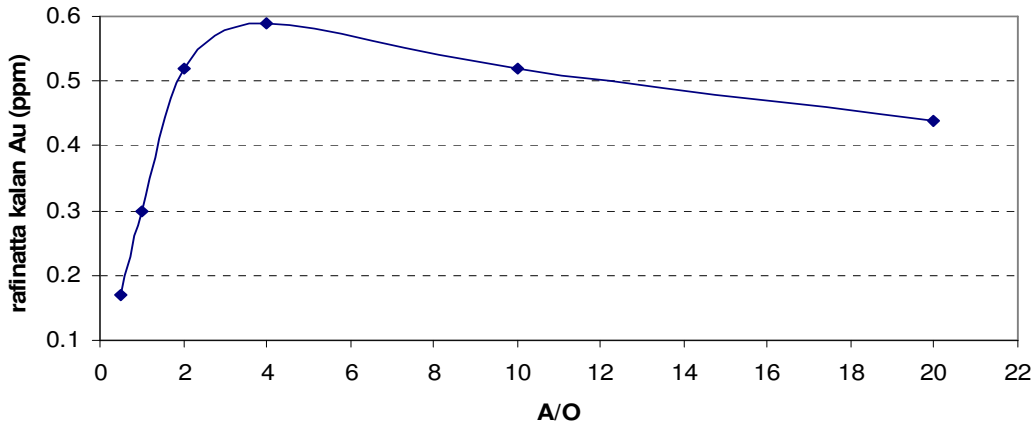


Şekil 7.14: Farklı A/O oranlarında 0,1 M DEHPA ile rodyum ekstraksiyonunda rafinatta kalan rodyum konsantrasyonunun değişimi (20 ppm Rh³⁺, 25°C, 20 dak., 180dev/dak, pH=2).

DEHPA ile yapılan çalışmalarda, rodyumun rafinatta kalan miktarının A/O oranı ile önemli değişimler göstermediği ve farklı A/O oranlarında rafinatta kalan metal miktarının $\pm 0,2$ mg/L değişim ile 8 ppm aralığında kaldığı tespit edilmiştir. Ancak bu veriye karşın, DEHPA ile ekstraksiyon uygulamalarında $0,5 \leq A/O \leq 2$ oranı uygulanması tercih edilmelidir.

7.2.2 A/O oranının altının ekstraksiyon verimine etkisi

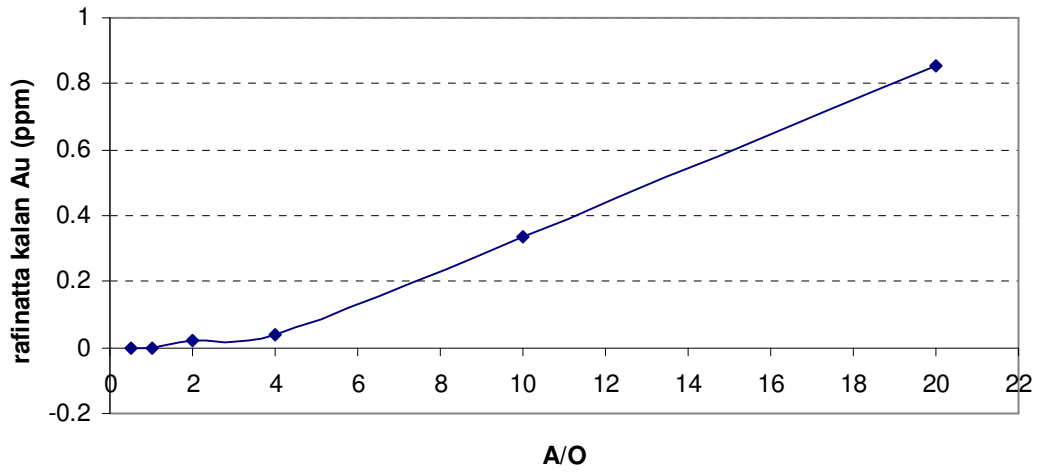
0,3 M Butex ile gerçekleştirilen altın ekstraksiyon deneylerinde elde edilen verimler çok yüksektir. Buna karşın farklı A/O oranları ile gerçekleştirilen ekstraksiyon uygulamalarında rafinatta kalan Au konsantrasyonlarının değişimi şekil 7.15 de verilmiştir.



Şekil 7.15: Farklı A/O oranlarında 0,3 M Butex ile Altın ekstraksiyonunda rafinatta kalan altın konsantrasyonunun değişimi (20 ppm Au³⁺, 25°C, 20 dak., 180dev/dak, pH=2).

A/O oranının 0,5 – 4 aralığında değişimine bağlı olarak rafinatta kalan altın miktarında artış yaşanırken daha yüksek A/O değerlerinde rafinatta kalan miktarda azalma gözlenmektedir. Bu azalmanın muhtemel nedeni, azalan organik faz miktarı nedeni ile deneyler esnasında oluşan organik habbelerin iyice küçülerek sulu faz ile temasının daha az etkin olmasından kaynaklanmaktadır. Bilindiği gibi Butex ile altın ekstraksiyonu klasik solvent ekstraksiyon uygulamalarından özellikle redüksiyon adımının da gerçekleştirilmesi nedeni ile farklılıklar göstermektedir. Butex kullanımı ile ekstraksiyonda prosesin çalışma koşullarına bağlı olarak çok farklı A/O oranları ile çalışılabilir. Bu A/O oranının belirlenmesinde SX in uygulandığı çözeltinin proses içi veya atık çözelti olmasına bağlı olarak tercih yapılması uygun olacaktır.

0,3 M Cyanex 471X ile yükleme yapılan, pH değeri 2 deki Au çözeltisinin A/O değerlerine karşılık gelen, rafinatta kalan Au konsantrasyonlarının değişimi Şekil 7.16 da verilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda $A/O \leq 4$ oranının ktrik olduğu tespit edilmiş ve. A/O oranı 4 sınır değerini aştığında rafinatta kalan altın miktarında önemli artışlar gerçekleştiği ortaya çıkmıştır. Altın ekstraksiyonunda yüksek verimle kullanılan Cyanex 471X'in A/O oranına bağlı olarak kritik bir dönüşüm noktasına sahip olması birim mol Cyanex için çözeltide bulunan birim mol altın oranının endüstriyel uygulamalarda mutlaka dikkate alınması gerekliliğini açıkça ortaya koymaktadır.

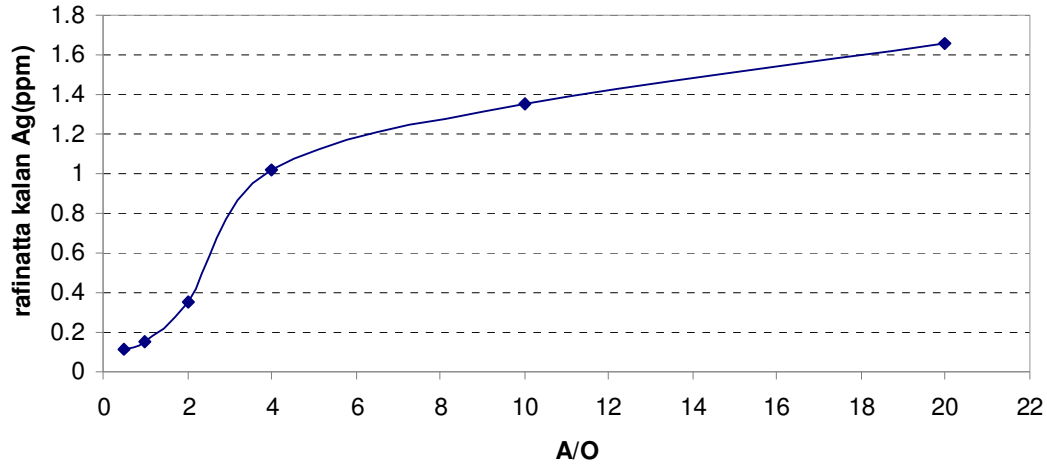


Şekil 7.16: Farklı A/O oranlarında 0,3 M Cyanex 471X ile altın ekstraksiyonunda rafinatta kalan altın konsantrasyonunun değişimi (20 ppm Au³⁺, 25°C, 20 dak., 180dev/dak, pH=2).

7.2.3 A/O oranının gümüşün ekstraksiyon verimine etkisi

Cyanex 471X ile yükleme yapılan gümüş çözeltisinin A/O değerlerine bağlı değişimi Şekil 7.17 de verilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda gümüş geri kazanımında kullanılacak A/O oranının önemli bir faktör olduğu açıkça görülmektedir. A/O oranı arttıkça rafinatta kalan gümüş miktarınca da önemli artışlar gözlenmektedir.

Farklı A/O oranları dikkate alındığında işletme içinde mevcut hacim ve uygulanacak kademeli ekstraksiyon işlemleri dikkate alınarak $1 \leq A/O \leq 2$ aralığında kalınması verim açısından uygun olacaktır.

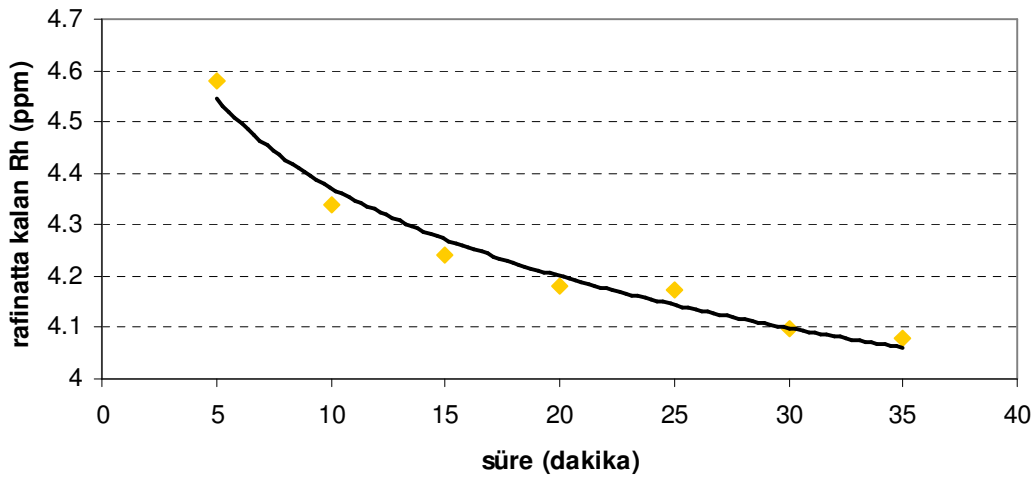


Şekil 7.17: Farklı A/O oranlarında 0,3 M Cyanex 471X ile gümüş ekstraksiyonunda rafinata kalan gümüş konsantrasyonunun değişimi (20 ppm Ag^+ , 25°C, 20 dak., 180dev/dak, pH=3) .

7.3 Optimum Yükleme Süresi Belirleme Deneyleri

Yükleme süresi belirleme deneylerinde Au, Rh ve Ag çözeltilerinin pH, A/O oranı parametreleri sabit tutularak sadece süre parametresi değiştirilmiştir. Süre 5-10-15-20-25-30-35-40 dakika şeklinde değiştirilmiş ve her bir süre sonunda rafinata kalan metal konsantrasyonu belirlenmiştir.

7.3.1 Yükleme süresinin rodyumun ekstraksiyon verimine etkisi

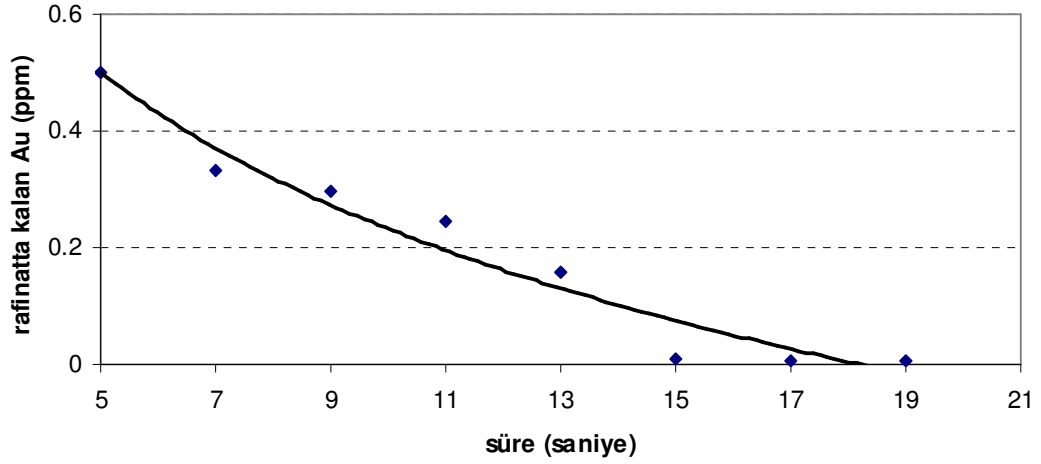


Şekil 7.18: Ekstraksiyon süresine bağlı olarak 0,1M DEHPA kullanımında rafinata kalan Rh konsantrasyonu değişimi (20 ppm Rh^{3+} , 25°C, A/O=1, 180dev/dak, pH=2) .

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda Şekil 7.18'den de görüldüğü üzere, artan ekstraksiyon süresine bağlı olarak rafinata kalan rodyum miktarının azaldığı tespit

edilmiştir. Yalnız meydana gelen bu azalma çok büyük bir fark yaratmamaktadır. Dolayısıyla bu verilerden hareketle ve endüstriyel olarak sx in kademeli olarak uygulanabileceği de dikkate alınarak ideal temas süresi 15-35 dakika aralığı olarak belirlenmiştir.

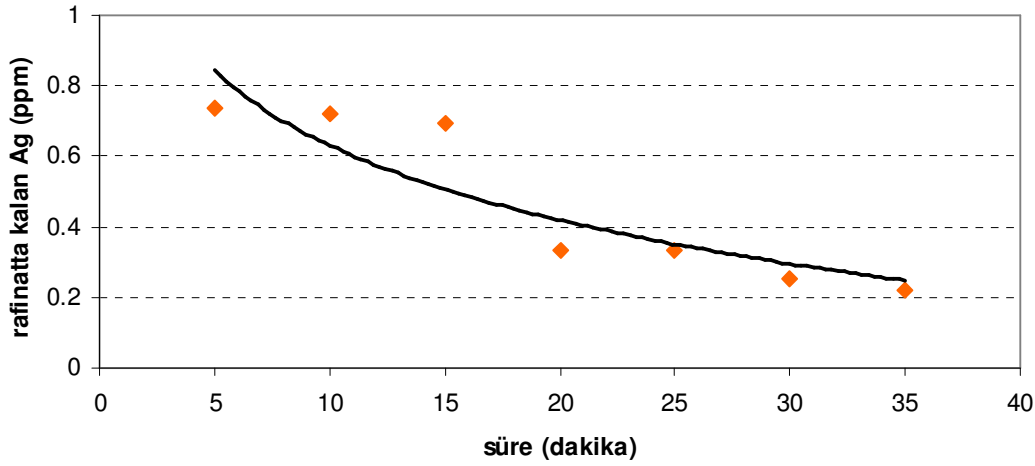
7.3.2 Yükleme süresinin altın ekstraksiyon verimine etkisi



Şekil 7.19: Ekstraksiyon süresine bağlı olarak 0,3 M Cyanex 471X kullanımında rafinata kalan altın konsantrasyonu arasındaki ilişki. (20 ppm Au³⁺, 25°C, A/O=1, 180dev/dak, pH=2)

Rodyum süre belirleme deneylerinde kullanılan 5-35 dakika zaman aralığı, altının Cyanex 471X solventiyle yüklenmesinde kullanıldığında, her bir periyodun sonunda alınan rafinat örneklerinde hiç altın bulunmadığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla dakika bazından ziyade saniye bazında çalışılarak Şekil 7.19'dan da görülebileceği üzere her 2 saniyede bir rafinattan örnek alınarak analize gönderilmiş ve artan zamanla beraber rafinattaki altın miktarının azaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak endüstride uygulandığında Cyanex 471X'in altın için son derece verimli bir solvent olduğu ve beşinci dakikada dahi çözeltideki 20 ppm'lik altını yükleyebildiği görülmüştür.

7.3.3 Yükleme süresinin gümüş ekstraksiyon verimine etkisi



Şekil 7.20: Ekstraksiyon süresine bağlı olarak 0,3 M Cyanex 471X kullanımında rafinatta kalan gümüş konsantrasyonu arasındaki ilişki (20 ppm Ag^+ , 25°C, A/O=1, 180dev/dak, pH=3)

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda artan ekstraksiyon süresine bağlı olarak rafinatta kalan gümüş iyonu miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Yalnız meydana gelen bu azalma çok büyük bir fark yaratmamaktadır Dolayısıyla bu verilerden hareketle ve endüstriyel olarak sx in kademeli olarak uygulanabileceği de dikkate alınarak ideal temas süresi 20-25 dakika aralığı olarak belirlenmiştir.

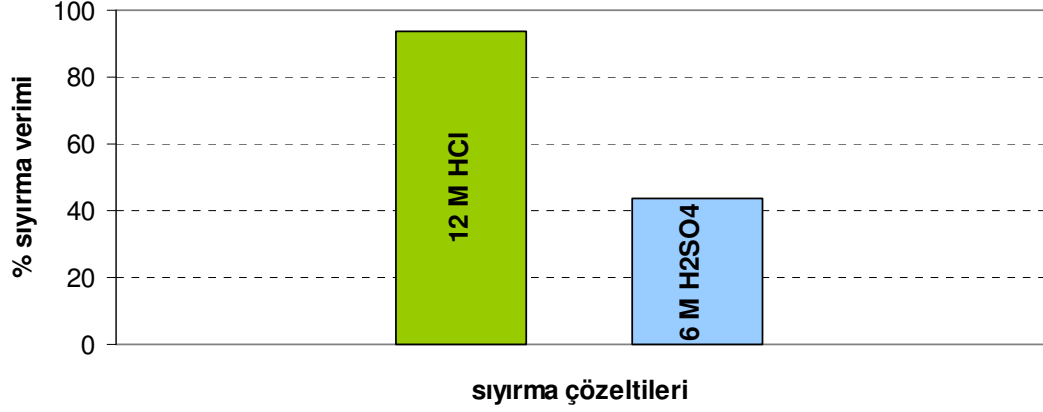
7.4 Sıyırma Deneyleri ve Sonuçları

Sıyırma deneylerinde her metal için farklı asidik çözeltiler kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan sıyırma çözeltileri 0,5 M sodyum tiosülfat ($Na_2S_2O_3$), 12 M HCl, 6 M H_2SO_4 ve 0,8 M okzalik asit ($H_2C_2O_4$) çözeltisidir. Sıyırma deneylerinde amaçlanan, organğin yüklediği metal iyonlarını en yüksek verimle sıyırma çözeltisine aktarabilmektir. Bütün deneyler pH 2 değerinde yüklenen solventler için uygulanmıştır. Seçilen konsantrasyonlar veya asit türü sıyırmak istenilen metalin kompleks yapmasına veya stabil çözelti oluşturmaya dikkat edilerek seçilmiştir. Bu amaçlar dışında oksalik asit çözeltisi ise direkt olarak organik fazdan redüksiyon ile metal geri kazanım amaçlı tercih edilmiştir.

7.4.1 Rodyum için sıyırma deneyleri

Rodyum yükleme deneylerinde 0,1 M'lık Ionquest 801 ve DEHPA solventleri kullanılmıştır. Yapılan deneylerin sonucunda, DEHPA'da daha iyi yükleme verimi tespit edilmiştir. Dolayısıyla sıyırma deneylerinde optimum noktalar olarak bulunan

pH değeri 2’de 20 dakika boyunca yüklenmiş DEHPA çözeltisini sıyırmak üzere 6M H_2SO_4 ve 12 M HCl kullanılmıştır. Şekil 7.21’de de görüldüğü gibi HCl çözeltisi daha yüksek % sıyırma verimi sağlamıştır.

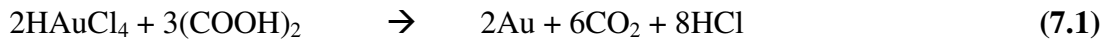


Şekil 7.21: pH=2’de Rh^{3+} iyonlarını yükleyen 0,1 M DEHPA solventinin farklı sıyırma çözeltilerine karşı alınan sıyırma verimleri

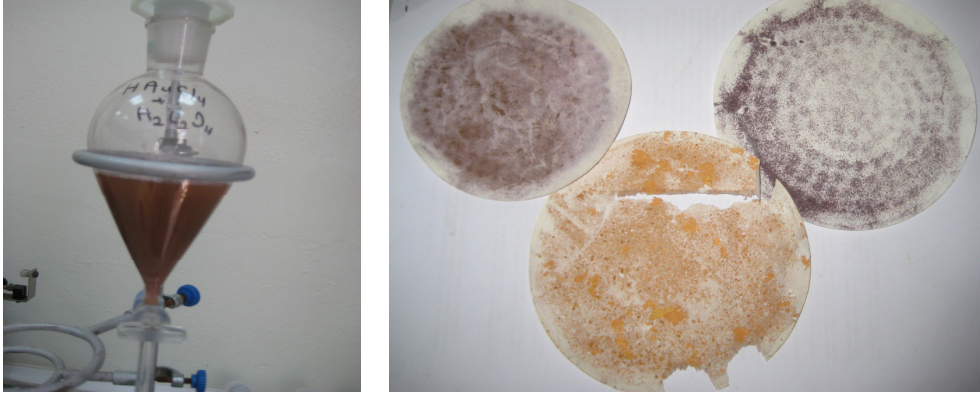
7.4.2 Altın için sıyırma deneyleri

Altın yükleme deneylerinde 0,3 M’lık Butex ve Cyanex 471X solventleri kullanılmıştır. Yapılan deneylerin sonucunda Cyanex 471X daha yüksek yükleme verimine sahip olsa da, Butex ile de redüktif sıyırma yöntemi denenmek üzere her iki solvent için de sıyırma deneyleri uygulanmıştır.

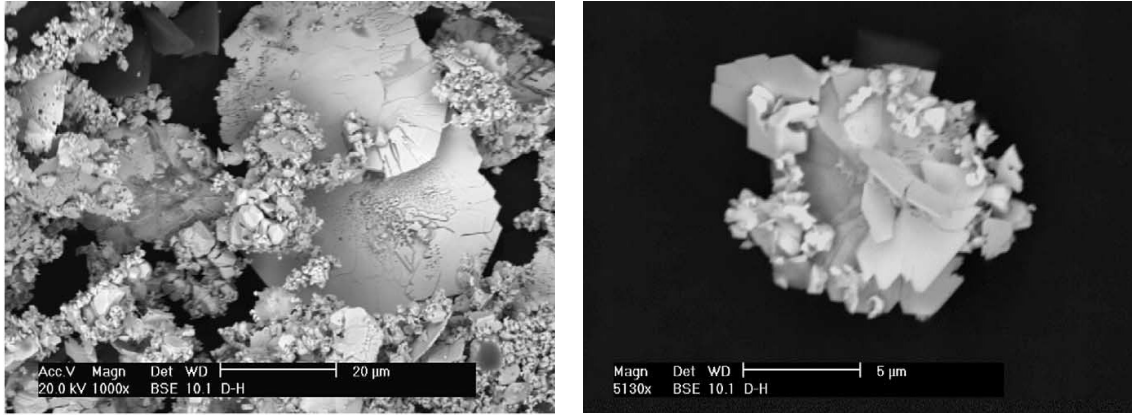
Öncelikle pH değeri 2’de altınla yüklenen Butex (DBC) organiğini sıyrabilmek için 0,8 M okzalik asit ($H_2C_2O_4$) çözeltisi kullanılmıştır. Bunun sonucunda altın direk redüklenerek çözelti içinde dibe çökmüştür. Gerçekleşen reaksiyon ise 7.1’de verilmiştir.



Şekil 7.22: Butexle yüklenen altın çözeltisinin okzalik asitle sıyırılması ve redüklenen altın iyonları.

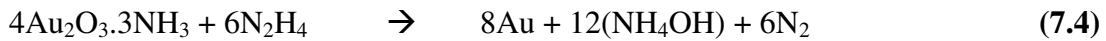
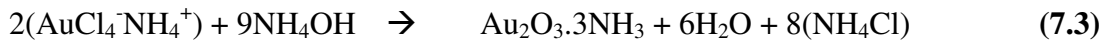


Şekil 7.23: Altın klorür çözeltisinin okzalik asit katılmasıyla beraber başlayan redüksiyon ve filtrelenen altın partikülleri.



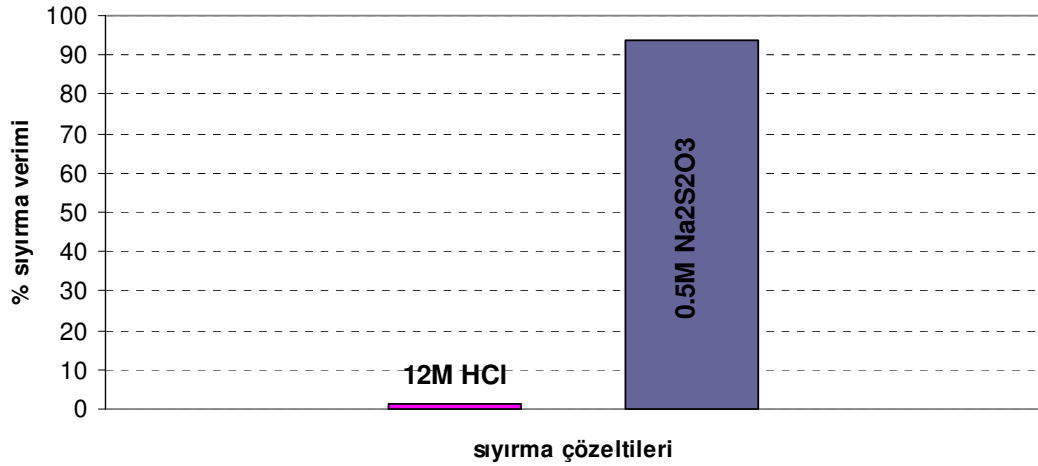
Şekil 7.24: Literatürde bulunan okzalik asitle sıyırma sonrasında elde edilen altın kristallerinin SEM fotoğrafları [55].

Butex için literatürde kullanılan diğer bir sıyırma çözeltisi de amonyaktır. Amonyak da okzalik asit gibi altını redükleyip çöktürerek sıyırma sağlar. Gerçekleşen reaksiyonlar ise; 7.2, 7.3 ve 7.4'deki gibidir [56].



Yaptığımız deneylerde altın yüklenmiş organik fazdan direkt redüksiyon yolu ile metal geri kazanımına yönelik bu yöntem tercih edilmemiştir. Deneysel çalışmalarda amonyak kullanmamamızın sebebi; soy metallerin aminli bileşiklerinin patlayıcı özelliğe sahip olmasındandır.

pH 2 değerinde Cyanex 471X ile yüklenen altın çözeltisi daha önce yapılan çalışmalardan bulunan verilerle 0,5 M sodyum tiosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ile sıyırılmış ve sıyırma verimi % 93,6 olarak bulunmuştur. Öte yandan, 12 M HCl çözeltisi ile sıyırma işlemi denendiğinde, HCl'nin altının çok küçük bir kısmını sıyırabildiği fakat endüstride kullanılacak kadar verimli olmadığı belirlenmiştir. Şekil 7.25'de de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 'ün HCl'ye göre çok yüksek sıyırma verimine sahip olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 7.25: pH=2'de Au^{3+} iyonlarının yükleyen 0,3 M Cyanex 471X solventinin farklı sıyırma çözeltilerine karşı alınan sıyırma verimleri.

7.4.3 Gümüş için sıyırma deneyleri

Gümüş yükleme deneylerinde, pH=3'te 0,3 M'lık Cyanex 471X solventi Ag^+ iyonlarını yüksek verimle yüklemiştir. Dolayısıyla sıyırma deneylerinde bu koşullarda yüklenmiş organiği sıyırabilmek için 0,5 M'lık $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ve 6 M'lık HNO_3 çözeltileri kullanılmıştır. Analizler sonucunda sodyum tiosülfat çözeltisi % 93,7'lik verim sağlarken, 6 M'lık nitrik asit çözeltisi % 0,213 verimle dikkate alınmayacak derecede az miktarda sıyırma yapabirmiştir. Sonuç olarak nitrik asit çözeltisi endüstriyel uygulamalar için uygun değildir sonucuna varılmıştır. Nitrik asit ile elde edilen bu düşük sıyırma verimi muhtemelen, oluşan kompleks yapının kırılması için yeterli asidite sağlanamamasıdır.

8. GENEL SONUÇLAR

1. Altın yüklemesi için 0,3 M'lık Butex ve Cyanex 471X olmak üzere iki tip organik yüksek verimle kullanılmıştır.
2. Altın içeren çözeltilerde pH değeri 2,5'un üzerinde hidroksit olarak çöktüğü gözlemlenmiştir.
3. Altın geri kazanımında pH=1-3 aralığında, A/O 1 olduğunda, 180 dev./dak. çalkalama genliğinde, 20 dakika altının ekstraksiyon süresinde 0,3 M'lık Cyanex 471X % 100'e yakın verimle, % 96,65 verimle altın yükleyebilen 0,3 M'lık Butex'e göre daha verimli yükleme yaptığı tespit edilmiştir.
4. Rodyum yüklemesi için 0,1 M'lık Ionquest 801 ve DEHPA olmak üzere iki tip organik kullanılmıştır.
5. Rodyum geri kazanımında, A/O 1 olduğunda, 180 dev./dak. çalkalama genliğinde, 20 dakika ekstraksiyon süresinde optimum pH değeri olarak 1,5- bulunmuştur.
6. Rodyum geri kazanımında 0,1 M'lık DEHPA % 91,16'lık yükleme verimiyle Ionquest 801'e göre daha verimli yükleme kapasitesine sahiptir.
7. Gümüş yüklemesi için 0,3 M'lık Cyanex 471X kullanılmış ve pH 0,5-4 aralığında, A/O 1 olduğunda, 180 dev./dak. çalkalama genliğinde, 20 dakika yükleme süresi ideal koşullar olarak tespit edilmiştir. Gümüşte hidroksit oluşturma riski olmadığından ideal çalışma pH değeri 3 olarak bulunmuştur.
8. Çözelti pH değerine bağlı olarak diğer metallere (altın ve rodyum) nazaran gümüş ekstraksiyonunda asidik bölgede gümüş hidroksit oluşumu söz konusu değildir.
9. Cyanex 471X 'ün % 98,765'lik ekstraksiyon verimiyle endüstriyel anlamda çözeltiden gümüş kazanımı için uygun olduğu tespit edilmiştir.
10. Rodyum için yapılan A/O deneylerinde optimum pH olan 2 değerinde, 180 dev./dak. çalkalama genliğinde, 20 dakika boyunca çalışılmıştır. Deneyler

Ionquest 801 ve DEHPA solventleri ile gerçekleştirilmiş ve Ionquest için A/O oranının rodyum ekstraksiyon veriminde önemli rol oynadığı tespit edilmiş ve düşük A/O oranları ile çalışılması gerektiği görülmüştür.

11. DEHPA için A/O oranının çok fark yaratmadığı fakat $0,5 \leq A/O \leq 2$ oranının uygulanmada optimum olacağı öngörülmüştür.
12. Altın için yapılan A/O deneylerinde Butex için A/O oranının 0,5 – 4 aralığında değişimine bağlı olarak rafinatta kalan altın miktarında artış yaşanırken daha yüksek A/O değerlerinde rafinatta kalan miktarda azalma gözlenmektedir.
13. Cyanex 471X ile altın içeren çözeltilerden yükleme yapılan deneysel çalışmalar sonucunda $A/O \leq 4$ oranının etkili olduğu tespit edilmiş ve. A/O oranı 4 sınır değerini aştığında rafinatta kalan altın miktarında önemli artışlar gerçekleştiği ortaya çıkmıştır.
14. Gümüş için yapılan A/O deneylerinde optimum pH değeri 3 olmak üzere, 180 dev/dak çalkalama genliğinde, 20 dakikada Cyanex 41X solventi ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda gümüş geri kazanımında A/O oranının önemli bir faktör olduğu açıkça görülmüştür. A/O oranı arttıkça rafinatta kalan gümüş miktarında da önemli artışlar gözlenmiştir. Farklı A/O oranları dikkate alındığında işletme içinde mevcut hacim ve uygulanacak kademeli ekstraksiyon işlemleri dikkate alınarak $1 \leq A/O \leq 2$ aralığında kalınması verim açısından uygundur
15. Rodyum için yapılan yükleme süresi deneylerinde A/O oranı 1, pH değeri 2, 180 dev/dak. çalkalama genliğinde çalışılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda artan ekstraksiyon süresine bağlı olarak rafinatta kalan rodyum miktarının azaldığı tespit edilmiştir. İdeal işlem süresi 15-35 dakika aralığı olarak belirlenmiştir.
16. Altın için yapılan yükleme süresi deneylerinde A/O oranı 1, pH değeri 2, 180 dev./dak. çalkalama genliğinde çalışılmıştır. Rodyum süre belirleme deneylerinde kullanılan 5-35 dakika zaman aralığı, altın için denendiğinde Cyanex 471X solventiyle yüklenmesinde kullanıldığında her bir periyodun sonunda alınan rafinat örneklerinde hiç altın bulunmadığı tespit edilmiştir.

Dolayısıyla dakika bazından ziyade saniye bazında çalışılmıştır ve artan zamanla beraber rafinattaki altın miktarının azaldığı belirlenmiştir.

17. Gümüş için yapılan yükleme süresi deneylerinde A/O oranı 1, pH değeri 3, 180 dev./dak. çalkalama genliğinde çalışılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda artan ekstraksiyon süresine bağlı olarak rafinatta kalan gümüş iyonu miktarının azaldığı tespit edilmiştir. İdeal temas süresi 20-25 dakika aralığı olarak belirlenmiştir.
18. Rodyum sıyırma deneylerinde pH değeri 2’de, 20 dakika boyunca yüklenmiş olan 0,1 M’lık DEHPA solventi için;. 6M H₂SO₄ ve 12 M HCl kullanılmış ve 12 M HCl % 93,88’lik sıyırma verimiyle, % 43,79’luk verime sahip olan H₂SO₄’e göre çok daha efektif bir sıyırma çözeltisi olduğunu göstermiştir..
19. Altın sıyırma deneylerinde pH değeri 2’de 20 dakika boyunca yüklenmiş olan Butex için 0,8 M’lık okzalik asit ve Cyanex 471X için 12 M HCl ve 0,5 M Na₂S₂O₃ kullanılmıştır. Butex okzalik asitle sıyırma yapıldığında altın direk redüklenerek çözelti içinde dibe çökmektedir.
20. Cyanex 471X ile yüklenen altın çözeltisi 0,5 M sodyum tiosülfat (Na₂S₂O₃) ile sıyrılmış ve % sıyırma verimi %93,6 olarak bulunmuştur. Diğer yandan 12 M HCl için %1,212 gibi verim tespit edilmiştir ve endüstriyel anlamda kullanılamayacağı görülmüştür.
21. Gümüş sıyırma deneylerinde, pH değeri 3’te, 20 dakika boyunca yüklenmiş olan Cyanex 471X organikini sıyırabilmek için 0,5 M’lık Na₂S₂O₃ ve 6 M’lık HNO₃ çözeltileri kullanılmıştır. Analizler sonucunda sodyum tiosülfat çözeltisi % 93.7’lik verim sağlarken, 6 M’lık nitrik asit çözeltisi % 0,213 verimle dikkate alınmayacak derecede az miktarda sıyırma yapabilmıştır. Sonuç olarak nitrik asit çözeltisi endüstriyel uygulamalar için uygun değildir kanısına varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Grinwade, M.**, 1985. Introduction to Precious Metals, Newnes Technical Books, London.
- [2] **Duman, İ.**, 1999. Demirdışı Metaller Üretimi II, Ders Notları.
- [3] **Cortino, J.L., Meinhardt, E., Roijals, O., Marti, V.**, 1998. Modification and preparation of polymeric adsorbents for precious metal extraction in hydrometallurgical processes, *Reactive&Functional Polymers*, **36**, 149-165.
- [4] **Parajuli, D., Inoue, K., Kawakita, H., Ohto, K., Harada, H.**, 2007. Recovery of precious metals using lignophenol compounds, *Minerals Engineering*, **21**, 61-64.
- [5] **Background information on SX Mixer Settlers at Post Mixing**, <http://www.postmixing.com/mixing%20forum/Macro/Liq-Liq/Mixer-Settlers/cfd%20design/background.htm>, alındığı tarih 5.03.2009.
- [6] **Timur, S.**, 2008. Çevresel Atık ve Hurda Değerlendirmesi Prosesleri, Yüksek Lisans Ders Notları.
- [7] **Ritcey, G.M.**, 2006. Solvent Extraction in hydrometallurgy: Present and Future, *Tsinghua Science and Technology*, **11**, 137-152.
- [8] **Patterson, J.W., Passino, R.**, 1990. Metals Speciation, Separation and Recovery, Volume II, Lewis Publishers, Michigan.
- [9] **Yılmaz, G.M.**, 2005. Solvent Ekstraksiyon Yöntemi ile Soy Metallerin Geri Kazanımı, pp. 4, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] **Rydberg, J., Cox, M., Musikas, C., Choppin, G.R.**, 2004. Solvent Extraction Principles and Practice, Marcel Dekker, New York.
- [11] **Phase Transfer Catalysis Industrial Overview**, <http://www.phasetransfer.com/overview.htm>, alındığı tarih: 5.05.2009
- [12] **Ritcey, G.M.**, 1984. Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy, Elsevier, New York.
- [13] **Gupta, C.K., Mukherjee, T.K.**, 2000. Hydrometallurgy in Extraction Processes, CRC Press, Florida.
- [14] **Ritcey, G.M., Ashbrook, A.W., Lucas, B.H.**, 1975. Development of a Solvent Extraction Process for Separation of Cobalt from Nickel, In: Annual AIME Meeting, CIM Bulletin, San Francisco.

- [15] **Ashbrook, A.W.**, 1972. Extraction of Metals from ammonium sulphate solution using a carboxylic acid-III copper, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **34**, 11, 3523-3530.
- [16] **Marinsky, J.A., Marcus, Y.**, 1997. Ion Exchange and Solvent Extraction Volume 13, Marcel Dekker, New York.
- [17] **Solvent Extraction.** <http://unjobs.org/tags/solvent-extraction>, Solvent Extraction 3, Alındığı tarih: 7.04.2009.
- [18] **Douglas, S.F.**, 2004. Solvent Extraction in Hydrometallurgy: The role of Organoophosphorus Extractants, *Journal of Organometallic Chemistry*, **690**, 10, 2426-2438.
- [19] **Gupta, K.C.**, 2004. Chemical Metallurgy Principles and Practice, Wiley VCH.
- [20] **IUPAC Gold Book**, 1971, <http://goldbook.iupac.org/M03965.html>. Alındığı tarih: 8.04.2009.
- [21] **Aguilar, M., Cortina, J.L.**, 2008. Solvent Extraction and Liquid Membranes, CRC Press, Florida.
- [22] **Seader, J.D., Henley, J.E.**, 2006. Separation Process Principles Second Edition, Wiley.
- [23] **Planas, R.M.**, 2002. Development of techniques based on natural polymers for the recovery of precious metals, *Doktora Tezi*, Universitat Politècnica de Catalunya.
- [24] **Beauvais, R.A., Alexandratos, S.D.**, 1998. Review: Polymer-supported Reagents for Selective Complexation of Metal Ions: An Overview, *Reactive and Functional Polymers*, **36**, 113-123.
- [25] **Wiberg, E., Wiberg, N., Holleman, A.F.**, 2001. Inorganic chemistry, Academic Press.
- [26] **Demopoulos, G.P.**, 1995, A Review: The Solution Chemistry and Solvent Extracriion Behaviour of Cu, Fe, Ni, Zn, Pb, Sn, Ag, As, Sb, Bi, Se and Te in Acid Chloride Solutions Reviewed from the Standpoint of PGM Refining, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, **14**, 3&4, 143-167.
- [27] **Habashi, F.**, 1997. Handbook of Extractive Metallurgy, Volume 3. Wiley VCH, Heidelberg.
- [28] **Harris, G.B.**, 1993. A Review of Precious Metals Refining. In: Mishra, R., K. (ed.), *Precious Metals 1993*, Allentown, U.S.A, IPMI, 351-373.
- [29] **Tavlarides, L.L., Bae, J. H., Lee, C.K.**, 1987. Solvent Extraction, Membranes and Ion Exchange in Hydrometallurgical Dilute Metals Separation, *Separation Science and Technology*, **22**, 2&3, 581-617.
- [30] **Danesi, P.R.**, 1985. Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes, *Separation Science and Technology*, **19**, 11&12, 857-894.
- [31] **Akita, S., Hirono, K., Ohashi, Y.**, 1993. Equilibrium Distribution of Palladium(II) between hydrochloric acid solution and a

Macromolecular Resin Containing Tri-n-octylamine, *Solvent and Ion Exchange*, **11**, 5, 797-810.

- [32] **Villaescusa, I., Salvado, V., de Pablo, J.**, 1997. Solid Liquid Extraction of Au(III) from Aqueous Chloride Solutions by Tri-n-dodecylammonium Chloride Impregnated in Amberlite XAD-2 Resin, *Reactive & Functional Polymers*, **32**, 125-130.
- [33] **Metalurji Laboratuvarı-II, Demirdışı Metaller ve Ekstraktif Metalurji Grubu Deneyler**, Küpelasyon.
- [34] **Loewen, R.**, 1989. Small scale refining of Jewelers Wastes, *Precious Metals*, Las Vegas, Nevada, U.S.A, **89**, 443-464.
- [35] **Erdem, B.**, 2006. İkincil kaynaklardan altın geri kazanım ve rafinasyon projesinin optimizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [36] **Kinneberg, D.M., Mueller, W.**, 1996. Gold refining-Past, Present Future, *Proceeding of the 20th international precious metals conference*, California, U.S.A, June 1996, 433-445.
- [37] **Alacantara, M.A., Estrada, F., and Herrera, A., Castano, V.M.**, 2001. An Alternative Process for Refining Dore Liquid Metals, *Materials Research Innovations*, **4**, 237-240.
- [38] **Newton, J.**, 1942. Metallurgy of Copper, John Wiley & Sons, New York.
- [39] **Timur, S.**, 2008. Soy ve Nadir Metaller Metalurjisi, Doktora Dersi Notları.
- [40] **Luo, P.X., Yan, Q., Peng, Q.H.**, 2006. Solvent Extraction of Gold from Polysulfide Solution, *Hydrometallurgy*, **82**, 3-4, 144-149
- [41] **El Shahawi, M.S., Bashammakh, A.S., Bahaffi, S.O.**, 2007. Chemical speciation and recovery of gold(I,III) from waste water and silver by liquid liquid extraction with the ion pair reagent amiloride mono hydrochloride and AAS determination, *Talanta*, **72**, 1494-1499.
- [42] **Barroso, M.A., Lopez, F.A., Sastre, A., Alguacik, F.J.**, 1997. Study of the extraction of gold(III) in aqueous hydrochloric acid media by the phosphine oxide cyanex 925, *Hydrometallurgy*, **45**, 1-2, 199-209.
- [43] **Sarkar, S.G., Dhadke, P.M.**, 2000. Solvent Extraction Separation of Gold with Cyanex 302 as extractant, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **47**, No.4B.
- [44] **Zou, L., Chen, J., Pan, X.**, 1998. Solvent Extraction of Rhodium from aqueous solution of Rh(III)-Sn(II)-Cl⁻ system by TBP, *Hydrometallurgy*, **50**, 3, 193-2-3.
- [45] **Ashrafizadeh, S.N., Demopoulos, G.P.**, 1996. Extraction and Separation of HCl and Rh(III) with trioctylamine, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **67**, 367-375.
- [46] **Hossain, K.Z., Honjo, T.**, 2000. Separation of trace amounts of rhodium(III) with tri-n-butyl phosphate from nitric acid and sodium chloride media, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **368**, 480-483.

- [47] **Alam, M.S., Inoue, K.,** 1997. Solvent Extraction of Silver from chloride media with some commercial sulfur containing extractants, *Hydrometallurgy*, **44**, 1-2, 245-254.
- [48] **El Aamrahi, F.Z., Kumar, A., Beyer, L., Petrich, M., Sastre, A.M.,** 2000. Solvent Extraction of Silver(I) from nitrate media using thiourea derivatives, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **75**, 701-706.
- [49] **Othman, N., Tung, C., Hie, C., Mat, H., Goto, M.,** 2004. Silver Extraction from Photographic waste using solvent extraction process, *Proceedings of the 18th symposium of Malaysian Chemical Engineers*,.
- [50] **Ionquest 801, Rhodia Company product catalogue**
- [51] **Cyanex 471X, Cytec Company product catalogue**
- [52] **DEHPA, Rhodia Company product catalogue**
- [53] **Material Safety Data Sheet, Diethylene glycol dibutyl ether,**
<http://fscimage.fishersci.com/msds/60131.htm>, alındığı tarih 19.03.2009.
- [54] **Takeno, N.,** 2005. Atlas of Eh pH Diagrams, National Institute of Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments.
- [55] **Sanchez-Loredo, M.G., Robledo-Cabrera, A., Grote, M.,** 2002. Preparation of Gold Powders by means of Redox-Active Extractive Systems, *Materials Chemistry and Physics*, **76**, 279-284.
- [56] **Jung, B.H., Park, Y.Y., An, J.W., Kim, S.J., Tran, T., Kim, M.J.,** 2009. Processing High Purity Gold From Scraps Using Diethylene Glycol di-N-butyl ether (dibutyl carbitol), *Hydrometallurgy*, **95**, 3-4, 262-266.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad:	Pınar Sumer
Doğum Yeri ve Tarihi:	İstanbul, 14.03.1985
Adres:	İTÜ Maslak Kampüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
Lisans Üniversitesi:	Metalurji ve Malzeme Müh. İTÜ