

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NİKELİN İYON DEĞİŞİMİ PROSESİ İLE METAL İÇEREN
ÇÖZELTİLERDEN GERİ KAZANIMI**

Elif ÜNAL

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2021**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NİKELİN İYON DEĞİŞİMİ PROSESİ İLE METAL İÇEREN ÇÖZELTİLERDEN GERİ KAZANIMI

Elif ÜNAL

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Afife GÜVENÇ

Nikel, giderek gelişen teknolojide gerekli en önemli hammaddelerden biri olarak görülmektedir. Özellikle paslanmaz çelik, batarya ve enerji endüstrisinde, ürünlerde kullanılan nikel yüzdesi günden güne artmaktadır. Malzemelerin daha dayanıklı olması için nikel ihtiyacı vardır. Nikel, birçok pil teknolojisindeki varlığı, sera gazı emisyonlarını azaltmaya yardımcı olması ve temiz enerji çözümleri sunarak küresel ısınmayla mücadele etmesi açısından hem bugünün hem de geleceğin en kıymetli metallerindendir.

Nikelin kazanımı için en uygun kaynaklardan biri lateritik cevherlerdir. Ancak ülkemizde direkt cevherden nikel uç ürünü üretimi yapılmamaktadır. Çıkarılan nikel cevheri doğrudan yurtdışına ihraç edilmekte veya nikelce zengin ara ürün elde edilmekte ve ara ürün de yurtdışına satılmaktadır. Cevherden veya ara ürünlerden; nikel sülfat, metalik nikel gibi katma değeri daha yüksek ürünlerin üretilmesi için belirli saflaştırma yöntemlerine ihtiyaç vardır. Yürütülen tez çalışmasında iyon değiştirme yöntemi ile nikelin saflaştırılması ve kazanımı amaçlanmıştır. Çalışmalarda ülkemizde bulunan lateritik nikel yataklarından Manisa Gördes bölgesinde bulunan Meta Nikel Kobalt Madencilik tesisinin proses çözeltilerinden yararlanılmıştır.

Pek çok farklı iyon değiştirici reçineler ile denemeler yapılmış ve nikelin geri kazanımı için uygun reçine ve koşullar belirlenmiştir. Bu amaçla Lewatit MDS TP 220 reçinesi nikel kazanımında en seçici reçine (% 99 geri kazanım) olarak belirlenmiştir. Tez çalışmaları kapsamında kesikli ve sürekli testler yapılmıştır. Reçinenin denge süresi kesikli sistemde 24 saat ve bir litre reçine başına nikel kapasitesi 24 g olarak belirlenmiştir. Ayrıca MDS TP 220 iyon değiştiricisinin yalancı ikinci mertebeden hız modeline ve Freundlich denge modeline uyduğu tespit edilmiştir. Ek olarak besleme çözeltisindeki nikel derişimi ile kazanımın ters orantılı, reçineden nikelin geri kazanımında, H_2SO_4 derişimi ve hacmi ile doğru orantılı olduğu belirlenmiştir. Besleme çözeltisinde 5300 ppm Ni içeriği optimum değer olarak bulunmuş ve %96 nikel kazanımı gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda 2 M H_2SO_4 ile yapılan elüsyon çalışmalarıyla da %85 nikel geri kazanımı gerçekleştirilmiştir.

Ocak 2021, 92 sayfa

Anahtar Kelimeler: iyon değişimi, reçine, Lewatit MDS TP 220, sülfürik asit, nikel, geri kazanım, metal yüklü çözelti.

ABSTRACT

Master's Thesis

RECOVERY OF NICKEL FROM METAL CHARGED SOLUTIONS BY ION EXCHANGE PROCESS

Elif ÜNAL

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Afife GÜVENÇ

Nickel is seen as one of the most important raw materials required in the ever-developing technology. The percentage of nickel used in products is increasing day by day, especially in the stainless steel, battery and energy industry. Nickel is needed for materials to be more durable. Nickel is one of the most precious metals both today and in the future in terms of its presence in many battery technologies, helping to reduce greenhouse gas emissions and combating global warming by providing clean energy solutions.

Lateritic ores are one of the most suitable sources for nickel recovery. However, nickel end products are not produced directly from ore in our country. The nickel ore is exported directly or nickel-rich intermediates are obtained and the intermediate product is also sold abroad. Certain purification methods are needed for production of pure nickel sulphate, nickel metal product with higher added value from ore or intermediate product. In the thesis study, it is aimed to purify and recover nickel by ion exchange method. For experiments, the process solutions of the Meta Nickel Cobalt Mining Plant were used. The mining plant in Gördes, Manisa, produces nickel intermediate products from lateritic nickel deposits.

Experiments have been carried out with many different ion exchange resins and suitable resin and conditions have been determined for the recovery of nickel. For this purpose, Lewatit MDS TP 220 resin has been determined as the most selective resin (99% recovery) in nickel recovery. Batch and continuous tests were conducted within the scope of thesis studies. The equilibrium time of the resin was determined as 24 hours in the batch system and the nickel capacity per liter of resin was determined as 24 g. In addition, it has been specified that the MDS TP 220 ion exchanger fits the pseudo second order velocity model and the Freundlich equilibrium model. In addition, it was remarked that the recovery of nickel in the feed solution is inversely proportional and directly proportional to the H_2SO_4 concentration and volume in the recovery of nickel from the resin. 5300 ppm Ni content in the feed solution was found to be the optimum value and 96% nickel recovery was achieved. At the same time, 85% nickel recovery was achieved by elution studies with 2 M H_2SO_4 .

January 2021, 92 pages

Key Words: Ion exchange, resin, Lewatit MDS TP 220, sulphuric acid, nickel, recovery, metal charged solutions

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1 Değerli Metaller	2
2.2 Nikel Sülfatın Stratejik Önemi	4
2.3 Türkiye’de Nikel	5
2.4 Doğada Nikel	6
2.5 Nikel Sülfat Eldesinde Kullanılan Yöntemler	6
2.5.1 Solvent ekstraksiyonu	7
2.5.2 İyon değiştirici sistemler.....	7
2.5.3 Adsorpsiyon	8
2.6 İyon Değişimi Yöntemi	9
2.6.1 İyon değişimi prosesinin tarihçesi	9
2.6.2 İyon değiştiricilerin çalışma prensibi	10
2.6.3 İyon değiştirici reçineler.....	15
2.7 İyon değişimi kinetiği.....	21
2.8 İyon Değişiminde Kinetik Modeller	22
2.9 İyon Değişiminde Denge İzoterm Modelleri.....	22
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	25
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	42
4.1 Materyal.....	42
4.1.1 Kullanılan çözeltiler	42
4.1.2 Kullanılan sentetik iyon değiştirici reçineler	44
4.2 Yöntem	45
4.2.1 Kesikli sistemde reçine seçimi çalışmaları	47
4.2.2 Kinetik verilerin elde edilmesi ve denge süresinin belirlenmesi	48
4.2.3 Kinetik çalışma yöntemi ve koşulları	49

4.2.4 İzoterm eğrilerinin çizilmesi ve denge modellerinin belirlenmesi	49
4.2.5 Reçine kapasitesinin belirlenmesi ve kırılma noktasının bulunması.....	50
4.2.6 Başlangıç nikel derişiminin reçinenin nikel kazanımına etkisi.....	50
4.2.7 Asit derişiminin elüsyonla geri kazanım verimine etkisi.....	51
4.2.8 Elüsyon hacminin nikel geri kazanımına etkisi.....	51
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	53
5.1 Kesikli Sistemde Reçine Seçimi Çalışmaları	53
5.2 Nikel İyonları Değişiminde Denge Süresinin Belirlenmesi.....	55
5.2.1 Lewatit MDS TP 220 reçinesinin denge süresinin belirlenmesi.....	56
5.2.2 Lewatit MonoPlus TP 220 reçinesinin denge süresinin belirlenmesi	57
5.2.3 AmberSep M4195 reçinesinin denge süresinin belirlenmesi.....	58
5.3 İyon Değişiminde Kinetik Modellerin Belirlenmesi.....	58
5.3.1 Lewatit MDS TP 220 reçinesi için kinetik modelin belirlenmesi.....	59
5.3.2 Lewatit MonoPlus TP 220 reçinesi için kinetik modelin belirlenmesi	62
5.3.3 AmberSep M4195 reçinesi için kinetik modelin belirlenmesi.....	65
5.4 İzoterm Eğrilerinin Çizilmesi ve Denge Modellerinin Belirlenmesi.....	69
5.5 Nikel İyonu Değişimi için MDS TP 220 Reçinesinin Kırılma Noktasının Tespiti	71
5.6 Başlangıç Nikel Derişiminin Reçinenin Nikel Kazanımına Etkisi	73
5.7 Asit Derişiminin Elüsyonla Geri Kazanım Verimine Etkisi	74
5.8 Elüsyon Hacminin Nikel Geri Kazanımına Etkisi	77
6. SONUÇ VE YORUM	79
7. ÖNERİLER	82
KAYNAKLAR	83
EK 1 Deneylere Ait Analiz Sonuçları ve Hesaplamalar	86
ÖZGEÇMİŞ.....	92

TEŞEKÜR

Lisans ve yüksek lisans hayatımda üzerimde en az akademik anlamda olduğu kadar manevi anlamda da çok büyük emeği olan sayın danışmanım Prof. Dr. Afife GÜVENÇ'e bana olan bütün inancı ve desteği için çok teşekkür ederim.

Her anımda elimden tutan beni bugünlere getiren sevgili annem Gülten, sevgili babam Selahattin ve canım kardeşim Ayça Ünal'a minnetlerimi sunarım.

Bu çalışmayı yürütmemde desteğini esirgemeyen sayın müdürüm Nuray Demirel'e bizleri kendimizi geliştirmek konusunda sürekli teşvik eden sayın sektör başkanımız Dr.Orhan Yılmaz ve genel müdürümüz Yücel Yalçınoglu'na teşekkürü bir borç bilirim.

Kıymetli hocam Prof. Dr. Yavuz Topkaya'ya tüm desteği, zamanı ve emekleri için çok teşekkür ederim. Ayrıca çalışmama değerli yorumlarıyla katkıda bulunan, yardımlarını eksik etmeyen canım çalışma arkadaşlarım Ümit Öztürk, Melih Özdoğan, Duygu Öztürk Pamir ve Emre Kaçaner'e çok teşekkür ederim.

Elif ÜNAL

Ankara, Ocak 2021

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

C_0	Çözeltinin başlangıçtaki nikel derişimi (mg/L)
C_e	Çözeltideki nikel denge derişimi (mg/L)
C_t	Çözeltinin t anındaki nikel derişimi (mg/L)
h	Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g) ² /min
k_1	Hız sabiti (min ⁻¹)
k_2	İkinci dereceden hız sabiti (g katı/mg boya. min)
K_F	Freundlich sabiti (mg/g) (L/mg)
K_L	Denge sabiti (Langmuir sabiti) L/g
n	Adsorpsiyon yoğunluğu
q_e	Dengedeki iyon değişim kapasitesi (mg boya/g katı)
q_t	t anındaki iyon değişim kapasitesi (mg boya/g katı)
Q^0	Adsorplayıcının tek tabaka doygunluk kapasitesi (mg boya/g katı)
V_t	t anındaki çözelti hacmi (L)
$w_{katı}$	Reçine miktarı (g)
BV	Yatak Hacmi, reçinenin kolonda kapladığı hacim (mL)
MHP	Mixed Hydroxide Precipitate, Karışık hidroksit çökeleği
2410 O/F	Meta Nikel Tesisinde 2410 bölgesinin üst akımı (2410 Over-flow)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Nikelin kullanım alanlarının dağılım grafiği	3
Şekil 2.2 Solvent ekstraksiyonu yönteminde rafinat ve organik faz akışları	7
Şekil 2.3 Adsorpsiyon işleminin şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.4 İyon değiştirici reçinelerin temel çalışma prensibi	10
Şekil 2.5 İyon değişim reaksiyonları genel gösterimi	11
Şekil 2.6 İyon değiştiricilerde kırılma noktası eğrisi	12
Şekil 2.7 İyon değiştirici kinetiğini belirleyen adımların şematik gösterimi. Adım 1, iyonların yüzey filmi boyunca difüzyonu. Adım 2, reçine boyunca difüzyon. Adım 3, şelat bağlarının oluşması.....	21
Şekil 3.1 Nikel yüklü TP220 reçinesinin amonyak ve sülfürik asitle elüsyon yapıldığında zamana karşı geri kazanım verileri	32
Şekil 3.2 Amonyum hidroksit çözeltisi (%6,8 w/w NH ₄ OH) ile yapılan elüsyon ile elde edilen nikel değerlerinin yatak hacmi boyunca değişimi	33
Şekil 3.3 (a) H formundaki reçine ilk defa çözeltiyle temas ettirildi (b) ilk temastan sonra amonyakla elüsyonu yapılan reçinelere tekrar yükleme yapıldı.....	34
Şekil 3.4 Sentetik çözeltilerle kolonda yürütülen sürekli deneylerin elüsyon sonuçları. %6,8 w/w NH ₄ OH, 10 BV/h, 25°C.....	35
Şekil 3.5 Kullanılan iyon değiştiricilerin moleküler yapısı (a) ve bakır ile yaptığı kompleks form (b)	35
Şekil 3.6 pH'ın (a) ve beslenen reçine miktarının Dowex M 4195 ve Lewatit MonoPlus TP 220 reçineleri için bakır iyonu kazanımına etkisi	36
Şekil 3.7 Farklı başlangıç derişimlerinde (a) Klorür ortamında (b) sülfat ortamında temas süresinin etkisinin incelenmesi	37
Şekil 3.8 (a ve c) Klorür ortamında (b ve d) sülfat ortamında çözelti konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi	40
Şekil 4.1 Besleme çözeltisi üretim adımları şematik gösterimi	44
Şekil 4.2 Sürekli deneylerde kullanılan 3 cm ve 6 cm çapa sahip cam kolonlar	46
Şekil 5.1 Kesikli reçine seçimi çalışmaları (kullanılan reçineler; MDS TP 220, MonoPlus TP 220, M 4195)	54
Şekil 5.2 Lewatit MDS TP 220 reçinesi için 2410 O/F çözeltisindeki nikel derişiminin zamanla değişimi (Çözelti/ reçine oranı: 9/1, 25°C, 24 saat).....	56
Şekil 5.3 Lewatit MonoPlus TP 220 reçinesi için 2410 O/F çözeltisindeki nikel derişiminin zamanla değişimi (Çözelti/ reçine oranı: 9/1, 25°C, 24 saat)	57
Şekil 5.4 AmberSep M4195 reçinesi için 2410 O/F çözeltisindeki nikel derişiminin zamanla değişimi (Çözelti/ reçine oranı: 9/1, 25°C, 24 saat).....	58
Şekil 5.5 MDS TP 220 reçinesinin, 2410 O/F çözeltisindeki nikel iyonlarının değişimi için hız modelleri.....	61
Şekil 5.6 MonoPlus TP 220 reçinesinin, 2410 O/F çözeltisindeki nikel iyonlarının değişimi için hız modelleri	64
Şekil 5.7 AmberSep M4195 reçinesinin, 2410 O/F çözeltisindeki nikel iyonlarının değişimi için hız modelleri	67
Şekil 5.8 MDS TP 220 reçinesine ait izoterm.....	69
Şekil 5.9 MDS TP 220 reçinesinin nikel kazanımı için Langmuir denge modelinin doğrusallaştırılmış çizimi	70

Şekil 5.10 MDS TP 220 reçinesinin nikel kazanımı için Freundlich denge modelinin doğrusallaştırılmış çizimi	71
Şekil 5.11 Yükleme işlemi sırasında MDS TP 220 reçinesinin yatak hacmi boyunca nikel iyonu derişiminin değışimi	72
Şekil 5.12 Artan nikel derişimlerine karşılık gelen, reçinenin nikel kazanım verimleri (Spesifik Hız:1 BV/h, pH 4,5)	73
Şekil 5.13 Elüsyonda kullanılan asit derişimlerine karşılık geri kazanılan nikel yüzdesi	76
Şekil 5.14 Elüsyon çözeltisinin (2 M H ₂ SO ₄) artan hacmine göre % Ni kazanım verimleri	77



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Nikelin fiziksel özellikleri (Eroğlu 2018).	3
Çizelge 2.2 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Fiziksel Özellikleri (Perry 2008).	4
Çizelge 2.3 Türkiye'nin yıllara göre nikel üretimi (Eroğlu 2018).	6
Çizelge 2.4 İyon değiştiricilerle saflaştırılabilen ve geri kazanılabilen metaller (Dyer 2013).	13
Çizelge 2.5 Reçine tiplerinin kullanım alanları (Harland 1994).	14
Çizelge 2.6 Şelatlaştırıcı iyon değiştiricilerin seçici fonksiyonel grupları (Zagorodni 2006).	20
Çizelge 3.1 Literatürde yer alan çalışmalar	25
Çizelge 3.2 Yüklü TP 220 reçinesinin elüsyonu sonucu geri kazanım verileri (Littlejohn vd, 2013).	33
Çizelge 3.3 Dowex M4195 ve Lewatit MonoPlus TP 220 reçineleri için bakır iyonu adsorpsiyon kinetik parametreleri (Kołodzyńska vd, 2014).	38
Çizelge 3.4 Klorür ve sülfat ortamlarında, Dowex M 4195 ve Lewatit MonoPlus TP 220 reçineleri için bakır iyonu adsorpsiyon parametreleri (Kołodzyńska vd, 2014).	40
Çizelge 4.1 Deneylerde kullanılan çözeltilere ait analiz sonuçları	43
Çizelge 4.2 Deneme yapılan reçineler ve başlıca özellikleri	45
Çizelge 4.3 Reçine seçimi için çalışma koşulları.	48
Çizelge 4.4 Denge süresinin belirlenmesi için çalışma koşulları.	48
Çizelge 4.5 İzoterm çizimi ve denge modellerinin belirlenmesi çalışmaları için deney koşulları	49
Çizelge 4.6 Reçine kapasitesinin belirlenmesi ve kırılma noktasının bulunması için deney koşulları	50
Çizelge 4.7 Başlangıç nikel derişiminin reçinenin nikel kazanımına etkisi için deney verileri.	51
Çizelge 4.8 Asit derişiminin elüsyonla geri kazanım verimine etkisi için deney verileri.	51
Çizelge 4.9 Elüsyon hacminin nikel geri kazanımına etkisi deney koşulları.	52
Çizelge 5.1 En yüksek iyon değişimini gerçekleştiren ve nikel seçici olan reçinenin belirlenmesi çalışmaları analiz sonuçları (Çözelti/ reçine oranı: 9/1, 25°C, 24 saat)	53
Çizelge 5.2 Kesikli testler kapsamında, her bir reçine için, zamana karşı, yükleme sonu çözeltilerinin nikel derişimleri.	55
Çizelge 5.3 Reçinelerin saat bazında zamana göre yüzdece nikel iyonu değişimi verimleri.	56
Çizelge 5.4 Lewatit MDS TP 220 reçinesi ve 2410 O/F çözeltisi ile zamana karşı yapılan kesikli iyon değiştirici testlerine ait deney verileri	59
Çizelge 5.5 Lewatit MDS TP 220 reçinesinin hız modelinin belirlenmesi için gerekli veri ve hesaplamalar	60
Çizelge 5.6 Lewatit MonoPlus TP 220 ve 2410 O/F çözeltisi ile zamana karşı yapılan kesikli iyon değiştirici testlerine ait deney verileri	62
Çizelge 5.7 Lewatit MonoPlus TP 220 reçinesinin hız modelinin belirlenmesi için gerekli veri ve hesaplamalar	63
Çizelge 5.8 AmberSep M4195 ve 2410 O/F çözeltisi ile zamana karşı yapılan kesikli iyon değiştirici testlerine ait deney verileri	65
Çizelge 5.9 AmberSep M4195 reçinesinin hız modelinin belirlenmesi için gerekli veri ve hesaplamalar	66

Çizelge 5.10 MDS TP 220, MonoPlus TP 220, M4195 Reçineleri için hesaplanan, Yalancı Birinci Mertebe, Yalancı İkinci Mertebe ve Partikül İçi Difüzyon modeli denklemlerinin hız sabitleri	68
Çizelge 5.11 MDS TP 220 reçinesi için denge modelleri	70
Çizelge 5.12 Tam yükleme çalışmasında reçinenin nikel tutma kapasitesi ve yüzde verim hesabı	73
Çizelge 5.13 MDS TP 220 reçinesinin 4M H ₂ SO ₄ çözeltisiyle elüsyonundan elde edilen metal geri kazanım verimleri	75
Çizelge 5.14 MDS TP220 reçinesinin 3M H ₂ SO ₄ çözeltisiyle elüsyonundan elde edilen metal geri kazanım verimleri	76
Çizelge 5.15 MDS TP 220 reçinesinin 2M H ₂ SO ₄ çözeltisiyle elüsyonundan elde edilen metal geri kazanım verimleri	76



1. GİRİŞ

Yeryüzündeki sınırlı kaynaklardan olan madenler, yıllar geçtikçe tükenmektedir. Yüzyıllar önce toprakta zengin halde bulunan metal madenleri artık fakirleşmiştir ve giderek daha düşük tenörlü (daha düşük metal oranına sahip) cevherleri işleme ihtiyacı doğmuştur. Fakat zamanla teknoloji gelişmiş ve metaller, batarya endüstrisinde katot aktif madde, yakıt hücreleri, su arıtım sistemleri gibi daha spesifik alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Böylece piyasada mümkün olduğunca saf metal veya metal tuzlarının üretimine olan ihtiyaç artmıştır. Ancak doğal kaynakların tükenmesiyle düşen tenörlerden safiyeti yüksek bir malzeme üretmek, son ürünü diğer tüm safsızlıklardan arındırmak demek olacağından bunun için özel yöntemler geliştirilmesi gerekmiştir. İyon değiştirici sistemler ile değerli metallerin geri kazanımı da bu yöntemlerden biridir.

Dünyada stratejik öneme sahip metallerden olan nikel de Türkiye’de tenörü giderek düşen fakat hemen hemen her sektörde kullanılan değerli bir metaldir. Nikel çok yüksek ve çok düşük ısılarda gösterdiği dayanıklılık nedeniyle özellikle paslanmaz çelik üretimi başta olmak üzere, motor parçalarının (gaz türbinleri, jet motorları vb.) yapımında kullanılır. Günümüzde nikel; ulaştırma, havacılık, denizcilik ve inşaat sektörlerinde, mimari uygulamalarda, tıbbi cihazlar ve madeni para yapımı gibi yaklaşık 300 bin çeşit üründe kullanılmaktadır. Aynı zamanda nikelin birçok pil teknolojisindeki varlığı sera gazı emisyonlarını azaltmaya yardımcı olmakta ve temiz enerji çözümlerinin küresel ısınmayla baş etmesinde merkezi bir rol oynamaktadır (Richardson 2019).

Bu tez kapsamında nikelin önemi, Türkiye’deki üretiminden bahsedilmiş, saflaştırma yöntemlerinin en önemlilerinden solvent ekstraksiyonu ve iyon değişimi ile ilgili genel bilgiler verilmiş ve iyon değişimi yöntemi ile nikelin geri kazanımı çalışmaları anlatılmıştır. Nikelin geri kazanımı için uygun reçine ve koşullar belirlenmiştir. Bu amaçla Lewatit MDS TP 220 reçinesi nikel kazanımında en seçici reçine olarak belirlenmiştir. Tez çalışmaları kapsamında kesikli ve sürekli testler yapılmıştır. Çalışmalar reçine seçiminin yapılması ile başlamıştır. Daha sonra; reçinenin denge süresi, nikel kapasitesi, kinetik modeli ve denge modeli belirlenmiştir. Ek olarak besleme çözeltisindeki nikel derişiminin kazanıma etkisi, reçineden nikelin geri kazanımında asit çözeltisinin derişim ve hacminin etkisi incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Değerli Metaller

Değerli metaller, literatürde genellikle altın, gümüş, platin olarak geçmekle birlikte nikel ve krom da stratejik olarak değerli metallere dendir.

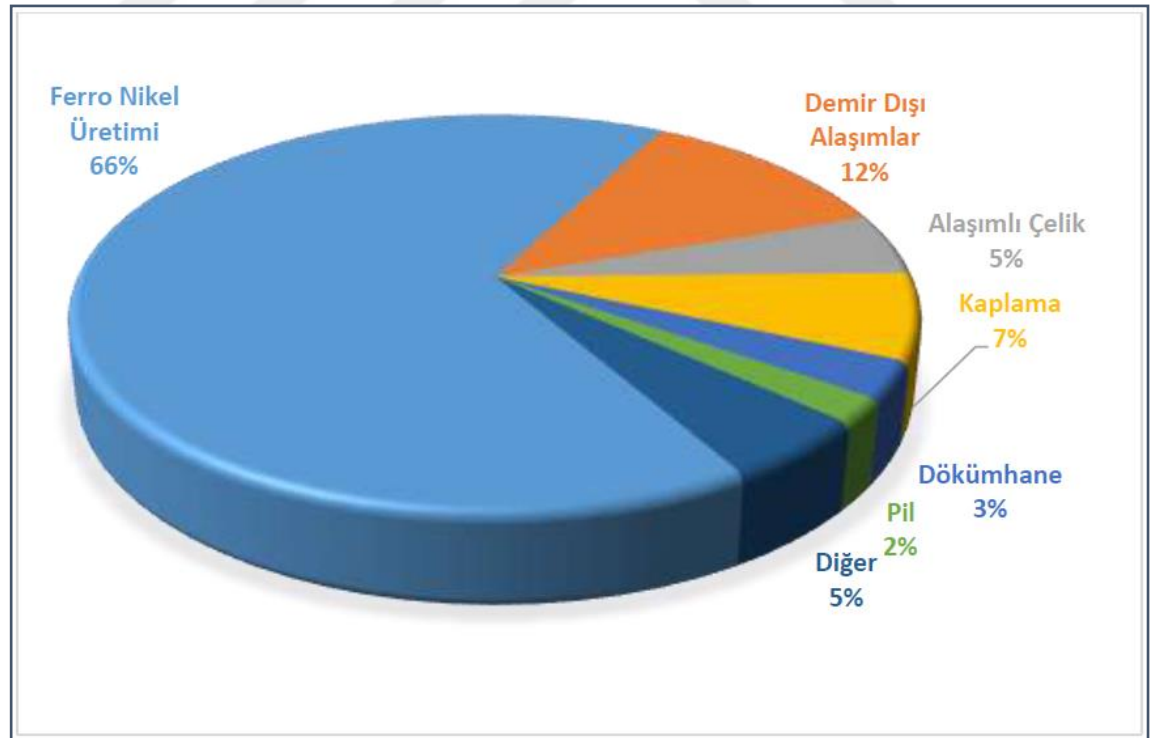
Nikel, atom numarası 28 olan bir alaşım metalidir. Nikelin fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir. Dünya Nikel Enstitüsü’ne göre; üretilen nikelin yaklaşık %66’sı paslanmaz çelik üretiminde olmak üzere, korozyona dirençli alaşımların yapımında kullanılmaktadır. Bakır, krom, alüminyum, kurşun, kobalt, gümüş ve altın ile yapılan alaşımları mevcuttur. Nikel çok yüksek ve çok düşük ısılarda gösterdiği dayanıklılık nedeniyle, motor parçalarının (gaz türbinleri, jet motorları vb.) yapımında kullanılır. Günümüzde nikel; ulaştırma, havacılık, denizcilik ve inşaat sektörlerinde, mimari uygulamalar, tıbbi cihazlar ve madeni para yapımı gibi yaklaşık 300 bin çeşit üründe kullanılmaktadır. İnşaat, otomobil, uçak ve gemi endüstrisinden başka; elektronik ürünlerde, bilgisayar ve cep telefonu yapımında, bilgi depolamak için kullanılan CD ve DVD’lerde, nikel-kadmiyum pillerin ve zırh kaplamalarının yapımında, batarya ve yakıt hücrelerinde, atık su arıtma tesislerinde, mutfak eşyalarında, sıvı yağların ve sabunun katılaştırılmasında, su armatürlerinde, seramik malzemelerde emaye ile demir arasında bağlayıcı olarak, madeni paraların yapımında, toplu taşıma araçlarında, top ve mermi yapımında, deniz suyu taşıma borularında, metro durakları, terminaller, hava alanları gibi yerlerde hayatımızı kolaylaştıran ürünlerde kullanılmaktadır.

Nikel, tıp sektöründe insan hayatı için vazgeçilmez bir metaldir. Kalp damar hastalıklarında stent yapımında kullanılmaktadır. “Akıllı metaller” olarak isimlendirilen ve deformasyona uğrasa bile eski haline kolaylıkla geri dönebilen bu özel alaşımlar, özelliklerini nikel borçludur. Genel olarak bakıldığında üretilen nikelin büyük miktarı paslanmaz çelikte ferronikel (FeNi) olarak, kalan kısmı ise demir dışı alaşımlar, alaşımlı çelik, kaplama, dökümhane ve pil üretiminde kullanılmaktadır (Eroğlu 2018, Caner 1970, Richardson 2017).

Çizelge 2.1 Nikelin fiziksel özellikleri (Eroğlu 2018).

Atom Sayısı	28
Sembolü	Ni
Atom Ağırlığı (g/mol)	58,69
Element Sınıflaması	Geçiş Metali
Yoğunluk (g/mL)	8,9
Erime Noktası (K)	1726
Kaynama Noktası (K)	3005
Görünüş	Sert, yumuşak, gümüşü beyaz metal

Nikel pek çok sektörde kullanılmaktadır. Dünyada nikel Şekil 2.1’de görüldüğü gibi en çok ferro nikel üretiminde, ardından da demir dışı alaşımlarda kullanılmaktadır. Aynı zamanda nikel kaplama ülkemizde de ciddi bir sektörel hacme sahiptir. Bunların yanında pil sektöründe gelecekte daha fazla ihtiyaç duyulan metallerden birisinin de nikel olması beklenmektedir. Bataryalarda katot aktif madde olarak nikel katkısı pil performansına ve ömrüne önemli bir katkı sağladığı bilinmektedir.



Şekil 2.1 Nikelin kullanım alanlarının dağılım grafiği (Eroğlu 2018).

2.2 Nikel Sülfatın Stratejik Önemi

Nikel sülfatın günümüzde talep görmesinin en önemli sebebi çevre dostu elektrikli araçların bataryalarında kullanılmasıdır.

Çizelge 2.2 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fiziksel özellikleri (Perry 2008).

Erime Noktası (°C)	1453
Kaynama Noktası (°C)	2732
Yoğunluk (g/cm ³)	2,07
Çözünürlük	Suda çözünür
Spesifik Gravite	2,07
Renk	Yeşil
pH (100g/l, H ₂ O, 20°C)	4,3-4,7
Suda Çözünürlük (g/L, 20 °C)	625

İklim değişikliği konusunda endişe, enerji verimliliğine yönelme ve hükümetlerce karbondioksit emisyonu hedeflerinin benimsenmesi, batarya ve enerji depolamayı içeren yenilenebilir enerji teknolojilerine olan ilginin artmasına yardımcı olmaktadır. Nikelin birçok pil teknolojisindeki varlığı sera gazı emisyonlarını azaltmaya yardımcı olmakta ve temiz enerji çözümlerinin, küresel ısınmayla baş etme çabalarının merkezi bir parçası olmasını sağlamaktadır. Nikel, elektrikli araçlarda, medikal cihazlarda ve elektrikli aletlerde kullanılan lityum-iyon bataryalar için yenilenebilir enerji açısından olduğu gibi kritik bir role sahiptir. Nikel içeren lityum iyon bataryalar, iki genel kimyasal yapıya sahiptir. Bu bataryaların katot aktif maddelerinde %80 veya %33 oranında nikel sülfat bulunabilmektedir. Nikel içeren bataryaların daha az yer kaplaması, daha hafif olması, uzun ömürlü olması gibi avantajları vardır (Dunn 2010, Waters 2004).

Nikel, günümüzde piyasada bulunan ve hayatı kolaylaştıran ve enerjinin depolanmasını sağlayan birçok pil sisteminde önemli bir rol oynamaktadır. Katot aktif maddelerdeki yerinden farklı olarak, nikelin daha az bilinen bir başka rolü daha vardır. Nikel, pilin içini koruyan silindirik kutular ve kapaklardaki çelikle birlikte kullanıldığında pil üretiminde önemli bir role sahiptir. Bu nikel kaplı çelik yapı, pillerdeki gücün, ihtiyaç duyulduğunda cihaza verimli bir şekilde aktarılmasını sağlar. Silindirik bir kutu, hücre bütünlüğünü

garanti etmek için sağlam bir tasarım sağlar. Şarj (boşaltma) sırasındaki hacim genişlemesi ve daralması, çeliğin mukavemeti ile karşılanabilir ve bu silindirik nikel kaplı çelik kutular, tek kullanımlık ve şarj edilebilir sistemlerde yaygın uygulama alanı bulmuştur. Nikel, elektriksel özelliklerin yanı sıra, hücrenin içindeki kostiğe karşı mükemmel bir korozyon koruması sağlar. Bu, yapıyı kullanım ömrü boyunca önemli bir baskı altına sokan gazlanma potansiyelini sınırlar (Waters 2004).

2.3 Türkiye’de Nikel

Ekonomik ve işletilebilir olan nikel oluşumları Manisa-Çaldağ, Manisa-Gördes ve Eskişehir-Mihalıççık-Yunus Emre madenleridir. Diğer bölgelerdeki cevherler düşük tenörlü olduklarından işletilmeleri şu an için ekonomik olmamaktadır.

Türkiye'nin en büyük nikel rezervine sahip olan Çaldağ yöresinde 29,7 milyon ton ham cevher mevcuttur. Çaldağ Nikel A.Ş. tarafından açık ocak işletimi uygulanan ve üretim faaliyetlerinin 20 yıl sürmesi planlanan bu sahada; ortalama %1,16 tenörlü nikel, %0,07 tenörlü kobalt ve %21,66 tenörlü demir rezervi bulunmaktadır. Sahanın toplam metal nikel rezervi yaklaşık 400 bin tondur. Ancak Çaldağ Nikel A.Ş. gerekli çevre izinlerini alamadığından günümüzde kapalıdır (Aslaner 1979).

Gördes yöresindeki lateritik tipteki ortalama %1 tenörlü nikel içeren sahada yaklaşık 300 bin ton metal nikel rezervi bulunmaktadır. Meta Nikel Kobalt A.Ş. tarafından işletilen bu sahada kurulan zenginleştirme tesislerinde hidrometalurjik yöntemler (yüksek basınç altında liç) kullanılarak nikel-kobalt ara ürün üretimi yapılmaktadır (Eroğlu 2018).

Meta Nikel Kobalt A.Ş. 2000 yılında bir madencilik firması olarak hayata geçmiştir, 2007 yılında Zorlu Holding bünyesine katılmıştır. 2011 yılında ise Meta Nikel olarak konsantre üretim tesisi olarak kurulmuş olup 2014 yılında devreye alma faaliyetleri başlamıştır. 2015 yılında ilk ürün sevkiyatı gerçekleştirilmiştir ve 2016 yılından beri de ticari üretime geçilerek ihracat faaliyetleri gerçekleştirilmektedir. Aynı şirketin, Eskişehir ve Uşak'ta nikel-kobalt yatırım projelerinin yanı sıra farklı bölgelerde de arama ve rezerv geliştirme ön çalışmaları devam etmektedir. Yürütülen bu yüksek lisans tez çalışmasında Meta Nikel Kobalt A.Ş. tarafından temin edilen, nikel yüklü, prosesin belirli bir basamağından alınan çözeltiler kullanılmıştır.

Eskişehir-Mihalıççık-Yunus Emre beldesi sınırları içerisinde bulunan maden sahasında tenörü ortalama %1 olan nikel cevheri, Fe-Ni Madencilik Limited Şirketi tarafından işletilmekte olup, üretilen cevher yurtdışına ham cevher olarak ihraç edilmektedir (Eroğlu 2018, Aslaner 1979).

Çizelge 2.3 Türkiye'nin yıllara göre nikel üretimi (Eroğlu 2018)

Yıllar	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Nikel (ton)	75,018	337,530	95,187	268,545	764,346	826,285

2.4 Doğada Nikel

Yer kabuğunun %0,008 kadarını oluşturan nikel, çekirdeğin derin kısımlarında demir, oksijen, silis ve magnezyumdan sonra en bol bulunan beşinci elementtir. Doğada saf olarak bulunmaz, çoğunlukla demir ve kobalt ile birlikte oksitler, sülfidler ve silikatlar şeklinde oluşur. En önemli nikel mineralleri; nikelin (NiAs), kloantit (NiAs₂), pentlandit [(FeNi)S], millerit (NiS), anaberjit [(Ni)₃(AsO₄)₂.8H₂O]'dir. İki tür maden yatağından elde edilir. Bunlardan birincisi; lateritik yataklar, ikincisi ise; sülfidik yataklardır. Dünya nikel rezervinin yaklaşık %60'ı lateritik yataklarda, %40'ı ise sülfidik yataklarda bulunur (Eroğlu 2018, Aslaner 1979).

2.5 Nikel Sülfat Eldesinde Kullanılan Yöntemler

Cevherden yola çıkarak saf nikel sülfat uç ürününe gitmek için çeşitli yöntemleri bir arada kullanmak gerekmektedir. Ülkemizde faaliyet gösteren Manisa Gördes bölgesindeki madende lateritik cevher üretilmekte ve işlenerek nikelce zengin, hidroksit formunda bir ara ürün üretilmektedir. MHP (mixed hydroxide precipitate) ismindeki bu ara ürün, cevherin yüksek basınç altında, sülfürik asit ile katı-sıvı ekstraksiyonu sonucu elde edilen çözeltiden üretilmektedir. Bu işlem ile cevherdeki değerli metaller sıvı faza alınmakta ve devamında asitli çözelti nötralize edilmektedir. Bu sırada bazı metaller katı faza geçmekte ve böylece çözelti saflaştırılmaktadır. Son basamak olarak MHP ürünü elde edilmektedir. Buraya kadar gerçekleştirilen saflaştırma basamakları ile yaklaşık %38 nikel içeren

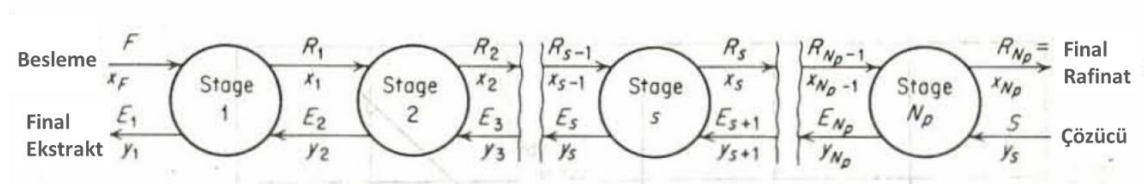
karışık hidroksit çökeleği elde edilmektedir. Fakat nikel sülfat üretimi için daha hassas ve seçimli saflaştırma yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Literatürde en çok çalışıma yapılan ve endüstride de uygulanan iki en önemli yöntem; Solvent ekstraksiyonu ve iyon değişimidir. Bu tezin konusu iyon değiştirme metodunu kapsamakla birlikte kısaca solvent ekstraksiyonundan da aşağıda bahsedilmiştir.

2.5.1 Solvent ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu olarak da bilinen solvent ekstraksiyonu, kimya proses endüstrisinin en önemli temel birim işlemlerinden biridir. Solvent ekstraksiyonu, bir maddenin birbiriyle karışmayan iki sıvı arasında belirli oranda dağılması esasına dayanır (Treybal 1981, Kislik 2012).

Burada çözücü genellikle organik bir solvent olmakta ve besleme akımının içerisindeki bir metali seçimli olarak bünyesine almaktadır. Belirli durumlarda ekstrakte edilen maddenin hemen hemen tamamı organik faza aktarılabilir. Her ölçekteki saflaştırma, zenginleştirme, ayırma ve analiz işlemlerinde bu teknikten yararlanılabilir. Şekil 2.2’de şematik olarak verilen solvent ekstraksiyonu ile genellikle ters akımla temas eden rafinat ve ekstrakt akımları her bir kademeden geçerek, R_{NP} ve E_1 ürünleri oluşmaktadır (Geankoplis 1993, Treybal 1981).



Şekil 2.2. Solvent ekstraksiyonu yönteminde rafinat ve organik faz akışları (Geankoplis 1993).

2.5.2 İyon değiştirici sistemler

Doğada da pek çok örneğine rastlanabilen iyon değiştirme süreçleri temel olarak çözelti içindeki iyonlar ile çözünmeyen katı fazdaki iyonlar arasındaki kimyasal reaksiyonlardır. İyon değişiminde kullanılan teknikler, adsorpsiyonda kullanılanlara çok

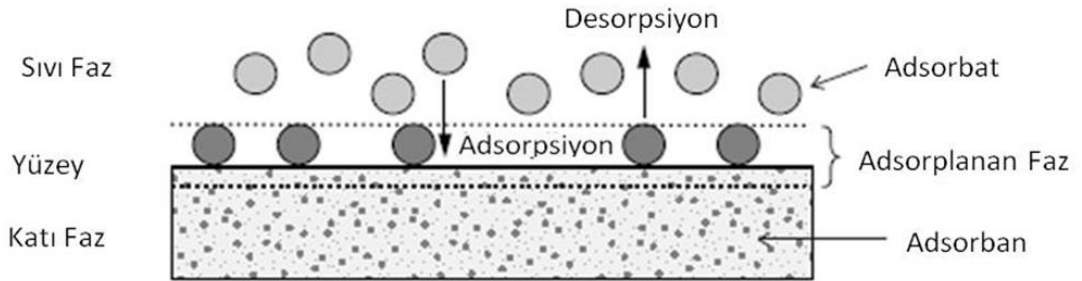
benzemektedir. Mühendislik amaçları için iyon değişimi özel bir adsorpsiyon durumu olarak düşünülebilir (Geankoplis 1993, Dyer 1997).

Adsorpsiyon ve iyon değişimi; kesikli ve sabit yataklı proseslerdeki uygulamaları temel alındığında, ikisi birden sorpsiyon adı altında birleştirilebilen uygulamalardır. Bu işlemler, bir ya da birden fazla çözünen maddenin bir akışkan ve katı parçacıklar arasındaki aktarımını içerir ve sonuçta bir denge dağılımı meydana gelir. Tek bir çözünen madde, sıvı ve katı parçacık fazları arasında bölünebilmekte veya bir sorbentin çok sayıda çözünen maddeye karşı seçiciliği olabilmektedir. Bu sayede, çözeltide bulunan çözünen maddelerin, sıvı fazdan veya birbirlerinden ayrılması mümkün hale gelir (Kammerer 2019, Couper 2005).

2.5.3 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işlemlerinde, bir gaz veya sıvı akımının bir veya daha fazla bileşeni katı bir adsorbanın yüzeyinde tutulur ve bir ayırma gerçekleştirilir. Ticari işlemlerde, adsorban genellikle sabit bir yatakta küçük parçacıklar şeklindedir. Sıvı yataktan geçirilir ve katı parçacıklar akışkandan bileşenleri ayırmış olur.

Yatak neredeyse doygun olduğunda, bu yataktaki akış durdurulur ve yatak termal olarak ya da başka yöntemlerle ilk haline döndürülür (rejenere edilir), böylece desorpsiyon meydana gelir. Böylece adsorbe edilmiş materyal (adsorbat) geri kazanılır ve katı adsorban diğer bir adsorpsiyon döngüsü için hazırdır.



Şekil 2.3 Adsorpsiyon işleminin şematik gösterimi.

Adsorpsiyon, adsorbe edilenin (adsorbat) yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonda etkileşim zayıf bağlar ve çekim kuvvetleri vasıtasıyla gerçekleşir ve Van Der Waals kuvvetleri etkilidir. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorbat (tutunan) ile absorbent (tutunulan yüzey) arasında kimyasal reaksiyon ve elektron alışverişi sonucu meydana gelmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda bağ kuvvetleri moleküller arasında olurken kimyasal adsorpsiyonda moleküller içindedir. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbe olan moleküller yüzeyde valans kuvvetleri tarafından tutulduğundan, fiziksel adsorpsiyona göre daha güçlü bir tutunma söz konusudur. (Kammerer 2019, LeVan 1997).

Yaygın olarak adsorban olarak kullanılan malzemeler; aktif karbon, silika jel, aktif alümina, moleküler elek zeolitler ve sentetik reçinelerdir.

2.6 İyon Değişimi Yöntemi

2.6.1 İyon değişimi prosesinin tarihçesi

İyon değişimi insanlığın bilinen en eski bilimsel olgusu olarak nitelendirilebilir. Bu düşünce Aristo'nun yazılarındaki tanımlamalara dayandırılmakla birlikte, ilk bilimsel çalışma, tarımsal kimya ile uğraşan iki İngiliz tarafından 1850 yılında gerçekleştirilmiştir. J. T. Way ve H. S. Thompson isimli kimyagerler, birbirlerinden bağımsız olarak, topraktaki kalsiyumun, amonyum iyonlarıyla yer değiştirdiğini gözlemlemişlerdir.

Bu keşiften hareketle, 1858'de C. H. Eichorn doğal zeolit minerallerinin geri dönüşümlü olarak katyon değiş tokuş edebileceğini göstermiştir. Bu özelliğin su yumuşatmasındaki önemini kabul eden H. Gans, 1900'lerin başında sentetik amorf alüminosilikatlar kullanarak endüstriyel ve evsel su kaynaklarını yumuşatmanın yanı sıra nükleer atık arıtımını gerçekleştirdi. Permutitler olarak adlandırılan bu sentetik malzemeler düşük iyon değişim kapasitelerine sahipti ve hem kimyasal hem de mekanik olarak kararsızdılar.

Bu gelişmelere verilen önem 1930'larda Permutit Şirketi'nin yaklaşık 1900'den beri bilinen ve sülfonatlı kömür bazlı organik iyon değişim malzemeleri pazarlamasıyla değişmeye başladı. Bunlar 'Zeo-Karb' değiştiricileri olarak satıldı ve düşük kapasiteleri ve istikrarsızlıklarına rağmen hala 1970'lerde mevcuttular.

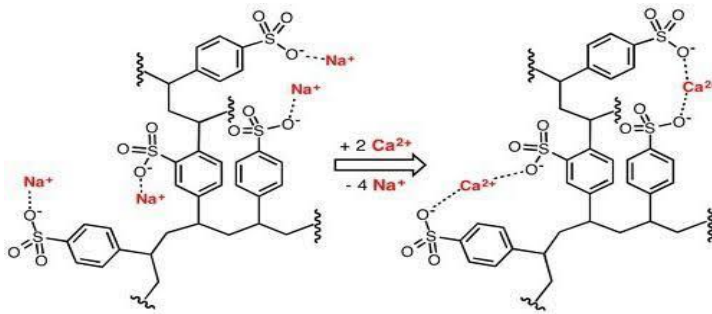
İyon değiştirici üretimi, 1935 yılında B.A. Adams ve E.L. Holmes tarafından sentetik reçine değiştiricilerin keşfi ile kökten değiştirilmiştir. Kolonlarda kullanılabilen granül bir malzeme oluşturmak için yoğunlaşma polimerizasyon reaksiyonu kullanılarak günümüze kadar gelen iyon değişiminin büyük bir kısmı reçine bazlı malzemeler üzerinden gerçekleştirilir. Reinelerdeki ve ticari ürünlerdeki çok yönlü gelişimlerle, iyon değişimi bugün bilinen geniş kullanım alanına sahip olmuştur.

Kullanılan prosesler arasında, analitik teknikler, büyük ölçekli endüstriyel su arıtımı, farmasötik üretim, protein kimyası, atık su arıtımı (nükleer atık dahil) ve metal geri kazanımı (hidrometalurji) için önemli olan iyon ayırım işlemleri sayılabilir. Ayrıca iyon değişimi, yaşam süreçleri, toprak kimyası, şeker yenileme, kataliz ve membran teknolojilerinde kritik bir role sahiptir (Dyer 2000).

2.6.2 İyon değiştiricilerin çalışma prensibi

İyon değişirme süreçleri temel olarak çözelti içindeki iyonlar ile çözünmeyen katı fazdaki iyonlar arasındaki kimyasal reaksiyonlardır. İyon değişiminde kullanılan teknikler, adsorpsiyonda kullanılanlara çok benzemektedir. Mühendislik amaçları için iyon değişimi özel bir adsorpsiyon durumu olarak düşünölebilir.

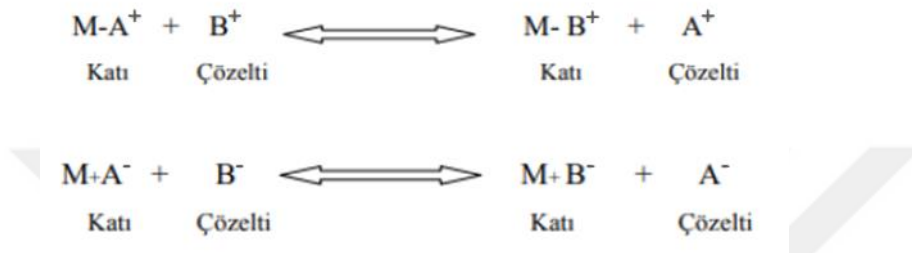
İyon değiştiriciler, sabit bir fonksiyonel grup içeren polimerik jel tipi katılardır ve fonksiyonel gruplara bağlı yer değiştirebilen iyonlar içerirler. Fonksiyonel gruplar ise, kütle aktarımının gerçekleştiği gözeneklere sahip olan yapılardır (Geankoplis 1993).



şekil 2.4 İyon değiştirici reçinelerin temel çalışma prensibi (Geankoplis 1993)

Katı faz ile sıvı faz arasındaki sınır yüzeyden, iyonların geçişi tersinir bir olaydır. İyon değişimi tepkimesi stokiyometrik oranlarda gerçekleşip, katı fazdan çözeltiye ve

çözeltiden de katı faza geçen iyonların toplam yükleri birbirine eşittir ve her zaman için sistem elektriksel bakımdan nötrdür. Örneğin, katı fazdaki üç adet Ca^{++} iyonu çözeltiye geçtiğinde, çözelti eğer Na^+ iyonu içeriyor ise altı adet Na^+ iyonu katı faza geçer. Yani iki değerlikli üç Ca^{++} iyonu tek değerlikli altı Na^+ iyonu ile yer değiştirerek her bir fazdan diğerine geçen iyonların toplam değerlik sayılarının eşit olması sağlanır. İyon değişimi işleminin özellikle saf su arıtmada, sertlik giderme gibi düşük iyon derişimine sahip çözeltiler için kullanıldığı bilinmektedir (Neumann).



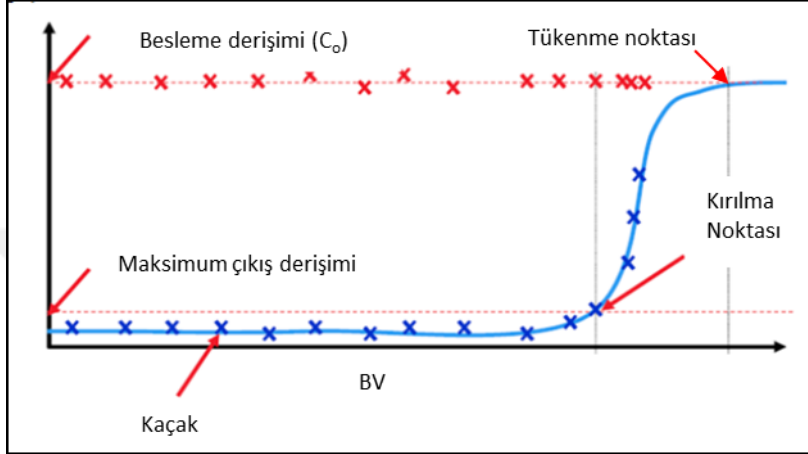
Şekil 2.5 İyon değişim reaksiyonları genel gösterimi (Dyer 2000)

İyon değişiminde, pozitif yüklü (katyonlar) veya negatif yüklü iyonlar (anyonlar), başlangıçta katıda bulunan, aynı yükün farklı iyonlarının yerini alır. İyon değiştirici, zıt yük tipinde kalıcı olarak bağlı işlevsel gruplar içerir (veya özel durumlarda; bilhassa zayıf bazik reçineler zıt yüklü grup görevi görebilirler). Katyon değiştirme reçineleri genellikle sülfonik asit fonksiyonel gruplarını içerir; daha az yaygın olarak, karboksilik, fosfonik, fosfinik asit ve benzeri gruplar da içerirler. Anyonik reçineler, kuaterner amonyum gruplarını (kuvvetli bazik) veya diğer amino gruplarını (zayıf bazik) içerirler. Büyük ölçekli kullanımdaki çoğu iyon değiştirici sentetik reçinelere dayanmaktadır. Sentetik reçineler önceden oluşturulup, sonra kimyasal olarak reaksiyona sokulmuş olabileceği gibi (polistiren), aktif monomerlerden de (olefinik asitler, aminler veya fenoller) meydana getirilmiş olabilirler.

Adsorpsiyon ve tamamen iyonize reçinelerle iyon değişimi arasındaki fark, sistemlerin yük dağılımında görülür. Adsorpsiyonda, katı yüzeyin veya gözenek hacminin bir kısmı boştur. Bu boşluklar, çözünen maddenin akışkan fazdaki derişimi arttıkça azalır. Tersine, iyon değişimi için sorbent sabit bir toplam kapasiteye sahiptir ve yükü korurken yalnızca çözünenleri değiştirir (Perry 1997).

İyon değiştirici sistemlerdeki en önemli parametreler aşağıdaki gibidir;

- Kırılma (sıçrama) noktası
- Besleme derişimi
- pH
- Yatak hacmi
- Kolon akış hızı
- Besleme çözeltisindeki diğer bileşenler



şekil 2.6 İyon değiştiricilerde kırılma noktası eğrisi (Neumann)

İyon değişimi prosesleri aşağıdaki özel amaşlar için kullanılabilir (Harland 1994, Dyer 2013);

- ❖ Su arıtımı: Suların yumuşatılması, deiyonizasyonu, proses sularının arıtımı, içme suyu arıtımı, atık ve atık su arıtma, dem suyu arıtımı, çeşitli endüstriyel atıklardan altın, gümüş, platin, krom, uranyum gibi değerli metallerin geri kazanımı gibi işlemler için kullanılır.
- ❖ Hidrometalurji: İyon değiştiriciler genellikle hem cevher işlemenin hem de proses atıklarından metal geri kazanım süreçlerinin bir parçasını oluşturmaktadırlar. Bunlardan ikincisi, günümüzde ekonomik önemi artan, düşük dereceli cevherlerden, atıklardan ve maden atık sularından verimli metal geri kazanımı gerçekleştirme ihtiyacından kaynaklanmaktadır. Bu doğrultuda iyon değiştiriciler, değerli metallerin geri kazanımı ve deşişik hale getirilmesi, seyreltik metal içerikli çözeltilerden uranyumun ve nikelin ekstraksiyonu ve deşişik hale getirilmesi, ağır metaller ve nadir toprak elementlerinin ayrıştırılması,

plütonyumun saflaştırılması amaçlarıyla kullanılırlar. İyon değişimi, bu alanlarda sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile rekabet etmekte ve bazı durumlarda iki yöntem kombinasyon halinde kullanılabilir. Bu uygulamalar için büyük gözenekli reçineler kullanılmaktadır. İyon değiştiricilerle ticari anlamda geri kazanılabilen metallerin listesi Çizelge 2.4 ile verilmiştir (Dyer 2013).

Çizelge 2.4 İyon değiştiricilerle saflaştırılabilen ve geri kazanılabilen metaller (Dyer 2013)

Uranyum
Toryum
Nadir toprak elementleri
Plütonyum (ve neptün ve amerikyum gibi diğer trans-uranyum elementleri)
Altın
Gümüş
Platin grubu metaller
Bakır
Kobalt
Nikel
Çinko
Krom
Renyum
Molibden

- ❖ Gıda Endüstrisi: Şeker ve tatlandırıcılar, şarap yapımı, meyve suları, asit ve aminoasitlerin ayrıştırılması, proteinlerin geri kazanımı, sorbitol deiyonizasyonunda kullanılabilir.
- ❖ Süt Ürünleri Endüstrisi: Peynir altı suyunun demineralizasyonu, laktozun saflaştırılması, süttten kalsiyum ve sodyumun uzaklaştırılması, saf kazein kazanımı amaçlarıyla kullanılır.
- ❖ Tıp: Serum kolesterolünün azaltılması için, kanın korunması için ise bipolar reçineler kullanılmaktadır.
- ❖ Biyokimya ve biyoteknoloji: Tutuklanmış enzimler, tutuklanmış mikroorganizmalar, virüs ve protein emilimi, biyolojik olarak aktif maddelerin hazırlanması alanlarında kullanılır.

- ❖ Analitik Kimya: İyon değişim kromatografisi, İyon kromatografisinde kullanılır.
- ❖ Elektronik Endüstri: Elektronik malzemeler için ultra saf su üretiminde kullanılır.
- ❖ Fotoğrafçılık: Fotoğraf banyolarından gümüşün ayrılması, renk geliştiricilerin geri kazanımı, hekzasiyanoferratin uzaklaştırılması amaçlarıyla kullanılır.
- ❖ Kirlilik Kontrolü: Detoksifikasyon, toksik gazların giderilmesi, endüstriyel atıklarda metalik kirleticinin stabilizasyonu, atık gazların ve atık suların arıtılması için kullanılır.

Aşağıda Çizelge 2.5 ile reçine tiplerinin genel kullanım alanları verilmiştir.

Çizelge 2.5 Reçine tiplerinin kullanım alanları (Harland 1994)

Proses	Reçine tipi
Yumuşatma	Güçlü asidik katyon giderici Zayıf asidik katyon giderici Şelatlaştırıcı
Dealkalizasyon	Zayıf asidik katyon giderici Güçlü bazik anyon giderici
Demineralizasyon	Güçlü asidik katyon giderici Zayıf asidik katyon giderici Güçlü bazik anyon giderici Zayıf bazik anyon giderici
Organik giderimi	Güçlü bazik anyon giderici Zayıf bazik anyon giderici
Nitrat giderimi	Güçlü bazik anyon giderici
Oksijen giderimi	Güçlü bazik anyon giderici

İyon değiştirici eşitleri aşağıdaki özelliklere göre gruplandırılabilir;

- İçeriğindeki fonksiyonel grubun türü
- Porların büyüklüğü ve dağılımı
- Polimerin türü ve çapraz bağlarının derecesi.

2.6.3 İyon değiştirici reçineler

Doğal su kaynakları, iyon adı verilen yüklü partiküllerden oluşan çözünmüş tuzlar içerir. Bu iyonlar genellikle düşük derişimlerde bulunur ve suyun elektriği iletmesini sağlarlar. Bu iyonik safsızlıklar ısıtma, soğutma, buhar üretimi gibi sistemlerde problemlere yol açar. Sularda en çok karşılaşılan iyonlar, suya sertlik veren, pozitif yüklü kalsiyum, magnezyum katyonlarıdır. Negatif yüklü anyonlar genellikle alkalilik içeren sülfat, klorür ve silistir.

İyon değişim reçineleri iyonik safsızlıkların giderimi için oldukça uygundur. Reçineler, sıvı fazda düşük derişimlerde bulunan iyonları tutmak için yüksek kapasiteye sahiptirler, stabildirler ve kolayca rejenere edilebilirler. Sıcaklık etkisi çoğu reçine için ihmal edilebilir düzeydedir. Prosesi, evlerdeki su arıtımından, büyük fabrikalara kadar hem büyük hem küçük ölçek için uygundur (Desilva 1999).

Bazı tanımlar:

Yatak hacmi: Yatak hacmi, iyon değiştiricinin kolonu doldurduğu ve kapladığı net hacimdir.

Spesifik hız: Özgül hız, iyon değiştirici filtre yatağından akan hidrolik yüklemedir ve birimi BV/h'dir. Örneğin; 2 L reçine içeren bir kolona, saatte 18 L su beslenirse; SV, 9 BV/h olarak bulunur. Özgül hız, temas süresi ile ters orantılıdır. rnek: Özgül hızın 20 BV/h olduğu durumda, boş filte yatağındaki temas süresi 3 dakikadır (= 60 dakika / 20). İyon değiştirici yatak hacminin %66'sı reçine ile dolu olup sadece %33'lk kısmı hareketli faz içindir, temas süresi ise aslında sadece 1 dakikadır. Özgül hız arttıkça temas süresi azalmaktadır. Özgül hız, kinetik koşulları yansıttığı için kolon tasarımında en önemli parametrelerden biridir. Buna karşılık, lineer hız sadece hidrodinamik ile ilgilidir.

İyon değişimi üzerine yapılan son çalışmalara göre iyon değişim kapasitesinin, kuru reçine gramı başına, iyonize edilebilir grupların derişimlerine veya değişim gerçekleştirilen alanlara göre ifade edilmesi önerilmiştir (Dyer 2013).

Atölye ve işletmeler, belirli deneysel koşullar altında, iyonların reçineye alımı aşamasında deneyimlenen kapasiteyi tanımlamak için ‘yükleme’ terimini tercih eder. Bu teorik kapasiteden daha yüksek veya daha düşük olabilir.

Önerilen yükleme tanımı, açıkça tanımlanmış deneysel koşullar altında eşanjörün birim kütlesi veya birim hacmi başına alınan toplam iyon miktarıdır. Derişimler yine milimol veya mili eşdeğeri cinsinden verilmelidir, ancak bunu kütle veya hacimle ilişkilendirmek gerekmektedir.

Bunun 1972 IUPAC önerilerinden farklı yeni bir yaklaşım olduğu ve özellikleri IUPAC konseptlerine uymayan inorganik değıştiricilere olan yeni ilgi nedeniyle bu tarz terimlerin gerekli görüldüğü unutulmamalıdır.

Kolon kullanımıyla ilişkili kapasite tanımı değışmemiştir. Bir kolonun "Kırılma noktası", IUPAC tanımına göre, belirli deneysel koşullar altında bir iyon değıştirici yatağının pratik kapasitesi olarak hala en iyi şekilde tanımlanmaktadır. Kapasite, hedef iyonu içeren bir çözeltinin, kolondan geçirildiğinde bu iyonun kolon (yatak) çıkış sıvısındaki ilk görünümüne göre veya hedef iyonun atık sudaki derişimi uygun bir değere ulaştığı andaki reçineye alınan miktara göre belirlenebilir. Kırılma noktası, uygun hacim veya kütle kullanılarak ıslak veya kuru reçine miktarına göre, milimol veya mili eşdeğeri birimleri cinsinden ifade edilebilir.

İdeal bir iyon değıştirme ortamı, aşağıdaki kriterleri karşılamalıdır;

- Düzenli ve tekrarlanabilir bir yapı ve bileşim
- Yüksek değışim kapasitesi
- Hızlı bir değışim oranı (yani açık gözenekli bir yapı);
- Kimyasal ve termal kararlılık ve nükleer endüstride kullanıldığında radyasyon kararlılığı
- Mekanik mukavemet kararlılığı ve aşınma direnci;
- Partikül boyutunda tutarlılık ve endüstride büyük kolon kullanımında talebe uygunluk (Bauman 1949, Dyer 2013).

2.6.3.1 Katyon değişim reçineleri

Katyon giderme reçineleri, çözeltide bulunan katyonların (Ca, Mg, Na, vs.) özeltiden alınması esasına dayanır. Genellikle katyon değişim reçineleri bu işlem sırasında H^+ açığa çıkarırlar (Desilva 1999).

2.6.3.2 Güçlü asidik reçineler

En önemli katyon değişim reçineleridir. Asit, nötr veya alkali çözeltelerde kullanılan sülfonik asit tipi ($-SO_3H$) reçinelerdir. Amfolitik maddelerin, örneğin amino asitlerin alımı ve kromatografik ayrılması için yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.6.3.3 Zayıf asidik reçineler

Zayıf asidik reçineler, karboksilik gruplar içerirler. Bu tip reçineler güçlü asidik reçinelere kıyasla rejenerasyon için daha az aside gereksinim duyarlar. Güçlü asit katyonları için stokiyometrik asit miktarının %200-300'ü gerekirken zayıf asidik reçineler için neredeyse %100'ü kadar yeterli olmaktadır. Zayıf asidik reçineler; yüksek akış hızında, düşük sıcaklıkta ve 1,0'in altındaki sertlik-alkalinite oranında çalıştırıldığından daha düşük kapasiteye sahiptirler. Hidrojen formunda çalışan güçlü bir asit katyon reçinesi ile birlikte, ayrı bir yatakta veya katmanlı yatak konfigürasyonunda çok etkili bir şekilde kullanılırlar. Her iki durumda da içeri giren su ilk önce zayıf asit reçinesi ile temas eder ve burada alkalilik veren katyonlar giderilir. Kalan katyonlar, güçlü asit katyon reçinesiyle giderilir. Zayıf asit katyon reçinesi, güçlü asit ünitesinden gelen atık asit ile rejenere edilir ve çok ekonomik bir düzenleme sağlar. (Desilva 1999)

2.6.3.4 Anyon değişim reçineleri

Anyon değiştirme reçineleri, çözeltide bulunan anyonların (Cl^- , SO_4^{2-} , OH^-) özeltiden alınması esasına dayanır.

2.6.3.5 Güçlü bazik reçineler

Güçlü bazik reçineler işlevselliklerini dört bileşenli (quaternary) amonyum değişim bölgelerinden alırlar. Güçlü bazik anyon değişim reçinelerinin iki ana grubu, kimyasal aktivasyon işlemi sırasında kullanılan amin tipine bağlı olarak Tip 1 ve Tip 2'dir. Bu iki tipin kimyasal olarak farkı; quaternary amonyum değişim bölgelerinin özellikleridir. Tip ikide metil gruplarından birinin yerine bir etanol grubu geçmektedir.

Tip 1 reçineler tüm sularda tam anyon giderimi için uygundur. Tip 2'ye göre rejenere olmaları daha zordur ve daha fazla şişerler. Yüksek sıcaklıklara daha dayanıklıdır ve yüksek alkali ve yüksek silisli sularda kullanılmalıdır.

Tip 2 reçineler de tüm anyonların gideriminde kullanılmakla birlikte silika ve karbon dioksitin gideriminde, özellikle eğer bu zayıf asitlik veren iyonlar toplam iyonların %30'undan fazlasını oluşturuyorsa, daha az etkilidir. Serbest mineral asitler içeren (klorürler ve sülfatlar) sularda tip 2 reçineler en iyi sonucu verirler. Klorür formunda çalışan tip 2 anyon reçineleri tipik olarak alkali gidericilerde kullanılır (Desilva 1999).

2.6.3.6 Zayıf bazik reçineler

Tipik zayıf bazik anyon değişim reçineleri, koordinasyon kompleksi oluşturmak için nötr veya alkali pH'ta azot atomunun bir çift elektronunu metal iyonuna verebilen birincil ikincil veya üçüncül amin gruplarına sahiptir. Bu özellikleri onların, bir iyon değişim mekanizması olmaksızın, sudan geçiş metallerini uzaklaştırmalarını sağlar. Bu durumda rejenerasyon için asitler kullanılır ve asidin yapısındaki hidrojen, fonksiyonel grubun azotuna bağlı olan metal ile yer değiştirir.

2.6.3.7 Şelatlaştırıcı reçineler

Şelatlaştırıcı reçineler seçimliliği yüksek reçinelerdir. Özellikle geçiş metallerinin gideriminde kullanılırlar.

Pek çok iyon (genellikle geçiş metali iyonları), kendilerini eşleşmemiş elektron çiftine sahip moleküller veya iyonlarla çevreleme eğilimindedir. Çevreleyen bu molekül/iyonlar (ligandlar), elektron çiftlerini, koordinasyon bağları adı verilen kovalent benzeri bağlar kurarak merkezi iyonla verirler. Oluşan moleküller koordinasyon bileşikleridir. Elektron

çifti bağışlayabilen atomlar arasında nitrojen, sülfür ve oksijen vardır. Bu atomları içeren moleküller veya iyonlar ligand görevi görebilir. Amonyum ve su molekülleri buna iyi örneklerdir (Zagorodni 2006, Harland 1994).

Merkez atom etrafında koordine edilen ligandların sayısı, merkezi iyonun bir özelliği olan koordinasyon numarası veya koordinasyon değeri adı verilen koordinasyon bağlarının sayısı ile tanımlanır. En yaygın sayı altı iken, aynı merkezi atom ligandlara ve koşullara bağlı olarak birden fazla koordinasyon numarası gösterebilir. Bir ligand, elektron çifti veren atom sayesinde koordinasyon değerini doldurabilir. Eğer bir ligand birden fazla böyle atom içeriyorsa, birden fazla koordinasyon valansı gerçekleştirebilir. Ligand tarafından oluşturulabilen koordinasyon bağlarının sayısına bağlı olarak, ligand monodentat, bidentat veya polidentat olarak adlandırılır. Koordinasyon etkileşimleri oldukça özgündür. Özgünlük burada, koordinasyon kabuğundaki her elektron verici atomun, merkezi iyonla göre belirli bir konumda bulunmasıyla ilişkilidir.

Komplekslerin tipik yapıları; oktahedral (koordinasyon numarası 6), tetrahedral (koordinasyon numarası 4) veya kare düzlemdir (koordinasyon numarası 4). Bu koordinasyon yapılarındaki tüm mesafeler birincil öneme sahiptir ve her koordinasyon bileşiği için özeldir (Zagorodni 2006, Harland 1994).

Fonksiyonel grupların organik yapıları genellikle elektron verici elementler olan nitrojen, oksijen ve / veya sülfür atomları içerir. Bu tür gruplar, belirli karşı iyonlarla şelat yapıları oluşturabilir. Kompleks oluşum sayesinde, şelatlaştırıcı reçineler, bu karşı iyonlara karşı yüksek seçiciliğe sahiptir.

Elektron verici elementlerin ve organik yapıların farklı kombinasyonları, çok çeşitli koordinasyon gruplarının tasarlanmasını sağlar. Bununla birlikte, pazarlanan sadece sınırlı sayıda şelatlama malzemesi vardır. Bu, bazı grupların düşük stabilitesiyle ve ayrıca çoğu durumda ticari nedenlerle, örneğin yüksek sentezleme maliyeti ve ticari uygulamaların gerektirdiği küçük miktarlar ile açıklanmaktadır. Çizelge 2.6, şelatlama fonksiyonel grupların örneklerini ve belirli iyon tiplerine seçiciliğini gösterir. Bu grupların seçiciliği şelatlama yetenekleriyle, yani iyon değiştirici fazında koordinasyon bağlarının oluşumu ile tanımlanır (Zagorodni 2006, Harland 1994).

Çizelge 2.6 Şelatlaştırıcı iyon değıştircilerin seçici fonksiyonel grupları (Zagorodni 2006)

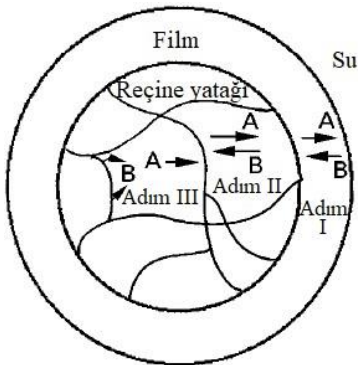
Grup	Yapı	Seçicilik
Amidoksim		Ağır metaller, Au ⁺³
Aminometil fosfat		Toprak alkali iyonları, nikel, çinko, bakır
İmidazol ve karboksilik kombinasyonu		Kromun tüm formları
İminodiasetik asit		Ağır metaller
Lizin- α , α -diasetik asit		Üç değerlikli "sert" metal iyonları
Pikolinik		Bakır
Tiyoüre		Altın, gümüş, cıva , bakır
1,3,4-tiyadizol-2-ditiol		Au(III), Pd(II)
sülfaguanidin		Paladyum
		Borat
		Cıva

Fakat tablodaki “Seçimlilik” sütununda yer alan bilgiler, tartışılmaz bir değer olarak anlaşılmaması gerekir. Birçoğu için tabloda belirtilen iyonlara karşı en seçimli grup verilmiştir. Ancak bu grupların daha seçimli olduğu başka iyonlar da olabilmektedir. Örneğin, aminofosfonat reçineleri, çinko iyonlarının seçici olarak alınması için en iyi malzemeler arasındadır. Bununla birlikte, bu reçineler, Cu^{2+} + 'ya karşı daha seçicidir. Zn^{2+} 'ya atanmasının nedeni, çinkoya daha seçici bir malzeme olmaması ve dolayısıyla bu reçinenin bakır iyonlarının yokluğunda çinkonun şelatlanması için iyi bir seçim olabilmesidir (Zagorodni 2006).

2.7 İyon Değişimi Kinetiği

Bir iyon değiştirici, çözelti ile temas ettiğinde, değişim mekanizması aşağıdaki şekilde yürümektedir (Bauman 1949).

- I. Film difüzyon: karşı iyonların dış çözeltiye difüzyonu/ taşınması veya iyon değiştiricinin dış yüzeyinde ince bir durgun sıvı film (Nernst tabakası) boyunca difüzyonudur.
- II. Partikül difüzyon: İyonların reçine içindeki difüzyonu/ taşınmasıdır.
- III. Kimyasal reaksiyon: Bağ oluşumu ile kontrol edilir. İyon değişiminin gerçekleştiği basamaktır. Örneğin, bir iyon değişimli organik reçinede bulunan fonksiyonel gruplar geçiş metalleri ile şelat yapıları oluşturarak çok güçlü bağlar oluşturabilirler.



Şekil 2.7 İyon değiştirici kinetiğini belirleyen adımların şematik gösterimi. Adım 1, iyonların yüzey filmi boyunca difüzyonu. Adım 2, reçine boyunca difüzyon. Adım 3, şelat bağlarının oluşması.

Film ve partikül difüzyonları arasındaki fark şu şekildedir;

Film difüzyonu kesikli uygulamalarda karıştırma hızından, kolon uygulamalarında ise sıvının reçineden geçirilme hızından etkilenmektedir. Difüzyon hızı direkt olarak dış çözeltinin derişimine bağlıdır.

Partikül difüzyonunda ise hız partikül boyutuna bağlıdır ve karıştırma hızı ve çözelti derişiminden bağımsızdır (Dyer 2000, Nesterenko 2019).

2.8 İyon Değişiminde Kinetik Modeller

İyon değişimi sürecinin kinetik modellenmesinde adsorpsiyon prensibiyle paralellik gösteren denklemler kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın olanları şu şekildedir; yalancı-birinci-mertebe hız denklemi, yalancı-ikinci merteb hız denklemi ve partikül içi difüzyon modeli. Bu çalışmada verilen üç model de kullanılmıştır. Bu modellere ait denklemler aşağıdaki gibidir.

Pseudo-birinci merteb hız denklemi/ Lagergren denklemi (Kołodyszka vd. 2014):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.1)$$

Pseudo- ikinci - merteb hız denklemi/ Ho Denklemi (Kołodyszka vd. 2014):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.2)$$

Partikül içi difüzyon denklemi/Weber ve Morris Denklemi (Kołodyszka vd. 2014):

$$q_t = k_t \sqrt{t} + c \quad (2.3)$$

2.9 İyon Değişiminde Denge İzoterm Modelleri

İyon değişimi ve adsorpsiyon prosesleri bir bütün gibi değerlendirilmektedir. Çünkü temel çalışma prensibi, tasarım konsepti ve bazı durumlarda operasyon şekli de dâhil olmak üzere pek çok ortak özellikleri vardır. İyon değişiminde, çözeltide bulunan iyonlar,

reçinedeki iyonların eşdeğer miktarları kadar onların yerlerini alırlar. Burada katıların gözenekli olması gerekmez, iyonlar katı malzeme içinde yayınabilir. Tipik iyon değişimine örnek olarak, çözeltideki Ca^{+2} veya SO_4^{-2} gibi istenmeyen iyonların reçinedeki H^+ veya OH^- iyonlarıyla değişimi verilebilir. Yeterli temas sonunda reçinedeki tüm iyonlar çözeltidekilerle değiştirilir. Reçinenin tekrar aktif olabilmesi için, örneğin hidrojen iyonu değişimi sağlayan bir reçinenin güçlü bir asitle temas ettirilmesi gerekir. İyon değiştirici reçinelerde de adsorpsiyonda olduğu gibi, reçineye yüklenme oranının çözeltideki iyon derişimi ile ilişkisi, izoterm eğrileri ile ifade edilir (Couper 2009).

Langmuir Denklemi

Langmuir adsorpsiyon izotermi, adsorbat ve adsorban sistemi arasındaki dengeyi tanımlamak için kullanılır. İlk olarak 1918'de Langmuir tarafından önerilen izoterm, genellikle adsorban ve adsorbat arasında kimyasal bağlar oluştuğunda kemisorpsiyon sürecini açıklamak için uygun olsa da, denklem birçok sistem için uygundur. Langmuir denklemi eşitlik 2.4 ile verilmiştir (Liu at al, 2019).

$$q_e = \frac{Q^0 K_c c_e}{1 + K_c c_e} \quad (2.4)$$

Langmuir denkleminin lineerleştirilmiş ifadesi:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 K_L} + \frac{c_e}{Q^0} \quad (2.5)$$

Şeklindedir.

c_e : Adsorplanan bileşenin denge derişimi (mg/L)

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg boy/g katı),

Q^0 : Adsorplayıcının tek tabaka doygunluk kapasitesi (mg boy/g katı),

K_L : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg).

Q^0 ve K değerleri; c_e -(c_e/q_e) grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından hesaplanabilir (Sarıkaya 2007, Kołodzyńska vd. 2014).

Freundlich Denklemi

Freundlich adsorpsiyon izotermi, 1906'da Freundlich tarafından olarak önerilmiştir ve heterojen adsorpsiyonun termodinamiğiyle tutarlı ampirik bir denklemdir (Liu at al, 2019).

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (2.6)$$

Freundlich denkleminin her iki tarafının logaritması alınarak doğrusallaştırılırsa, elde edilen lineer denklem:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e \quad (2.7)$$

Halini alır.

c_e : Boya çözeltisindeki denge derişimi (mg/L),

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg boya/g katı),

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg/g) (L/mg),

$1/n$: Adsorpsiyon yoğunluğu (şiddeti) ile ilgili bir sabit

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

İyon değişimi yöntemi ile metal kazanımı konusunda literatürde bulunan bilgiler, dünya genelinde yürütülen çalışmalar derlenmiş ve Çizelge 3.1’de kısaca özetlenmiştir.

Çizelge 3.1 Literatürde yer alan çalışmalar

Makale	Kullanılan Reçine	Reçinenin fonksiyonel grubu	Hedef metal	İncelenen Parametreler	Sonuç
Mendes (2004)	Dowex M4195R Amberlite IRC748R Ionac SR-5R Purolite S930R	Bis-picolylamine iminodiacetic acid	Nikel, kobalt	-Nikel ve kobaltın iyon değiştiricilerle kazanımı -Kalma süresi -Başlangıç metal derişimi -Ni/Co derişim oranı -Sulu çözeltinin pH'ı açısından reçineler karşılaştırılmıştır.	Çözeltinin pH'ını arttırmak nikel ve kobalt kazanımı üzerine pozitif etki yapmaktadır. Ni/Co derişimi 1'den 10'a doğru arttığında nikel kazanım veriminin de arttığı görülmüştür. Kobalt kazanımı zamanla azalmaktadır. Dowex M4195R reçinesi pH 1 'de bile diğerlerine göre yüksek performans göstermiştir.
Zainol (2009)	Lewatit Monoplus TP 207 Amberlite IRC 748	İminodiacetic acid	Nikel, kobalt	-Yükleme verimi -H formunda yükleme -Amonyum formunda yükleme -Elüsyon verimi	TP 207 Nikel yüklemede en başarılı reçine seçilmiş ve amonyum formunda yükleme yapıldığında yükleme kinetiğinin daha fazla olduğu sonucuna ulaşılmıştır.
Wolowicz (2012)	Lewatit Monoplus TP 220	Bis-picolylamine	Pd, Pt, Au, Cu, Co, Ni, Zn	-Metal iyonlarının, iyon değişim kinetiği -TP 220 reçinesinin yeniden kullanılabilirliği	İkinci dereceden Pseudo kinetik modele uyumlu bulunmuştur. Hızlı iyon değişimi gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Yeniden kullanıldığında reçinenin kapasitesindeki düşüşün küçük olduğu görülmüştür.

Çizelge 3.1 Literatürde yer alan çalışmalar (devam)

Makale	Kullanılan Reçine	Reçinenin fonksiyonel grubu	Hedef metal	İncelenen Parametreler	Sonuç
Littlejohn (2013)	Lewatit Monoplus TP 220	Bis-picolylamine	Nikel, kobalt	-Amonyakla elüsyon verimi	2-4 yatak hacminde %6,8'lik NH ₄ OH çözeltisiyle %90-95 elüsyon verimi elde edilmiştir.
Kolodyńska (2014)	Lewatit Monoplus TP 220 Dowex M 4195	Bis-picolylamine	Bakır	-Çözeltilinin bakır derişimi -pH değerinin etkisi -Kalma süresinin etkisi	Özellikle seyreltik derişimlerde TP 220 reçinesinin iyon değışimi performansının daha yüksek olduğu saptanmıştır. İyon değışimi kinetiğinin pseudo ikinci dereceden denkleme uygun olduğu saptanmıştır ve R2 değeri 0,99 bulunmuştur.
Botelho Jr. (2019)	Lewatit Monoplus TP 207	İminodiacetic acid	Nikel	-pH değerinin Reçine seçiciliğİ üzerine etkisi -Sodyumdiitanyonit varlığında reçine yükleme verimlerinin incelenmesi	Lewatit 207'nin pH 2'de magnezyuma daha selektif olduğu fakat pH 2,5'da nikel seçiciliğinin arttığını gözlemiştir (%13,65). Nikel için seçiciliğın en yüksek olduğu pH 3,5 olarak saptanmıştır. Sonuçlar göstermiş ki sodyumdiitanyonit ile demir indirgeme işlemi metal kazanımını olumlu etkilemiş.
Ma (2019)	Suqing D401	İminodiacetic acid	Nikel	-Reçinenin Na ve H formu karıştırılarak çalışılmış ve bu iki farklı formdaki reçinenin oranı bir parametre olarak incelenmiştir. Aynı zamanda yükleme pH'ının da etkisi araştırılmıştır.	Homojen, yüzey difüzyon modelini (HSDM) kullanarak iyon değışimi eğrisindeki kırılma noktası belirlenmiş ve deneysel verilerle çok uyumlu bulunmuştur. pH'ın 4,5 ile 7 arasında olması gerektiğİ bulunmuştur. Bu yöntemle reçineye %91 verimle nikel kazanımı gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.1 Literatürde yer alan çalışmalar (devam)

Makale	Kullanılan Reçine	Reçinenin fonksiyonel grubu	Hedef metal	İncelenen Parametreler	Sonuç
Laatikainen (2019)	Lewatit Monoplus TP 207	iminodiacetic acid	Nikel	-Amonyum sülfat ortamından nikelin kazanımı -Amonyum ve sülfat kompleksleşmesini n iyon değişimine olan etkisi	• SO_4^{2-} ve NH_3 ile yapılan kompleksleşme nikel alımını dolaylı olarak arttırdığı bulunmuştur. • $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-NH}_3$ çözeltisinde, düşük proton derişiminden dolayı nikel alımının yüksek olduğu ortaya konmuştur. • 80°C'deki asidik çözeltelerde protonları bisülfat olarak maskelenmesi nikel değişimini kolaylaştırmıştır.

Zainol vd. (2009) yaptıkları çalışmada; laterit liç atıklarından, kobalt ve nikelin geri kazanılması için şelat iyon değişim reçineleri ile çalışmıştır. Amberlite IRC 748 ve TP 207 MonoPlus reçinelerinin, nikelin iyon değişimi kinetiği için yükleme kapasitesi açısından en uygun reçineler olduğu belirlenmiştir. En yüksek nominal kapasiteye sahip olan reçinenin, daha fazla miktarda safsızlık iyonlarının yüklenmesi sonucunda daha az nikeli kazanabildiği ettiği gözlenmiştir. İyon değişimi için optimum pH 4 ila 5 aralığında bulunmuştur, çünkü bu pH, hem nikel ve kobaltın kazanımını maksimize etmek için yeterli hem de nikel ve kobaltın çökmesini önleyecek bir değerdedir. Çalışmanın ilk laboratuvar aşamasında, pülp (çamur) içinde bulunan demir (III) ve krom (III) gibi daha kuvvetli yüklü iyonların rekabetini en aza indirmek için bir yöntem de geliştirilmiştir. Tüm heterodispers hale getirilmiş reçine numuneleri için, reçinenin amonyum formunun daha hızlı kinetik sergilediği, ancak protonlanmış formdaki reçineye benzer denge yüklemesi sergilediği görülmüştür. MonoPlus TP 207 reçinesinin, nikel için yükleme kapasitesi ve ayrıca iyon değişim kinetiği bakımından, geleneksel heterodispers reçine tiplerinden daha üstün olduğu kanıtlanmıştır.

Botelho Jr. vd (2019) çalışmalarında nikel lateritik cevherinin liç çözeltisinden nikel kazanımı gerçekleştirmişlerdir. Ancak lateritik nikelin asitle katı sıvı ekstraksiyonu sonucu elde edilen çözeltinin yüksek miktarda demir içermesi iyon değişimi sürecinde nikel alımını zorlaştırdığından demir +3'ü demir +2'ye indirmek için 1 M sodyumditiyonit kullanılmış ve bunun reçineye etkisi gözlemlenmiştir. Sodyum dithiyonit kullanımına ihtiyaç duyulmasının temel sebebi reçinenin seçicilik sıralamasıdır. Reçinenin seçicilik sıralaması; Fe(III) > Cu > Ni > Zn > Fe(II) > Mn > Mg şeklindedir. Bütün bu demirin +3 formunda olması reçineyi, daha çok demire seçici yaparken, +2 formunda olması nikelde daha seçici hale getirecektir. Bu yüzden indirgeme işlemi yapılmıştır. Reçine olarak Lewatit MonoPlus TP 207 kullanılmış ve nikel lateritik liç çözeltisini temsil edebilmesi için 3 tane sentetik çözelti hazırlanmıştır. Kesikli sistemde çalışılmıştır. Kesikli çalışmalar, 250 mL'lik cam erlenlerde 200 rpm karıştırma hızında 180 dk süreyle 25 °C'de yürütülmüştür. Elde ettikleri sonuçlara göre pH ile reçine seçiciliği de değişmektedir. Nikel kazanımı çalışmaları pH 0,5 -3 aralığında gerçekleştirilmiştir. pH 2'de Lewatit 207'nin magnezyuma daha seçici olduğu fakat pH 2,5'da nikelde seçiciliğinin arttığını gözlemiştir (%13,65). Nikel için seçiciliğin en yüksek olduğu pH 3,5 olarak saptanmıştır (%18,72).

Littlejohn vd (2013) Bu çalışmada bis-picolylamin fonksiyonel grubuna sahip bir reçinenin laterite cevher atıklarından nikel ve kobaltı temizlenmesi ve amonyaklı çözeltiyle elüsyon edildiğinde seçimli bir kazanımın gerçekleşebilme olasılığı araştırılmıştır.

BPA fonksiyonel grubuna sahip reçinelerden Lewatit Monoplus TP 220 kullanılmış ve nikel ve kobaltın kazanımı için uygun bulunmuştur. Reçinenin nikel ve kobalta diğer safsızlıklara nazaran yüksek seçiciliği sayesinde reçine kapasitesinin %75-90'ı kullanılabilmiştir. Bu oran iminodiacetic acid fonksiyonel grubuna sahip reçinelere göre daha yüksektir. Demir +3 iyonu reçinenin tuttuğu en büyük safsızlık olarak göze çarpmakla birlikte reçinenin nikelde olan afinitesi daha fazla olduğundan, daha fazla nikel beslendiğinde reçine demiri kademeli olarak bıraktığı belirlenmiştir. Seçimli elüsyon işlemi de başarılı olmuş %6,8 w/w NH₄OH çözeltisiyle 2-4 kat yatak hacminde elüsyon yapıldığında %90-95 nikel ve %75-85 kobalt kazanımı gerçekleştirilmiştir. Metaller

büyük oranda 0,5-1 yatak hacmindeyken elüsyon çözeltisine gelmiş yani elüsyon hızlı gerçekleştiği görülmüştür.

Kolodyńska vd (2014) Bu çalışmada Dowex M 4195 ve Lewatit Monoplus TP 220 reçineleri sülfatlı ortamdan bakırın giderim verimleri üzerinden karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda reçinelerin çalışma koşulları, çözeltinin bakır derişimi, pH, kalma süresi bakımından incelenmiştir. Tüm çalışmalar 180 rpm karıştırma hızında 298 K sıcaklıkta yapılmıştır. Bakır giderimi için en uygun reçinenin özellikle düşük derişimlerde TP 220 olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmanın amacı, asidik bir çözeltiden bakır iyonlarını uzaklaştırmak için kullanılan Dowex M 4195 ve Lewatit MonoPlus TP 220 reçinelerinin kıyaslanmasıdır. Çalışma farklı çalışma koşullarında gerçekleştirilmiştir. İyon değişimi işleminde incelenen parametreler reçinelerin detaylı mikroskobik karakteristikleri ile ilişkilendirilmiştir. İlk defa bir reçinenin iç kısmı iyon değişiminden sonra gösterilmiş ve iyon değişim kapasitesiyle ilişkilendirilmiştir.

Laatikainen vd (2019) Çalışmanın amacı amonyaklı amonyum hidroksit çözeltisinden nikelin iminodiasetat fonksiyonel grubuna sahip TP 207 reçinesine yüklenmesinin incelenmesidir. Özellikle sülfat iyonlarının varlığında amonyaklı çözeltiden nikelin yüklenmesinde sinerjik bir etki olup olmadığı görülmek istenmiştir. Çalışmalar karıştırmalı tanklarda ve dolgulu kolonda yürütülmüştür. 25°C ve 80°C'de çalışılmıştır. Deney verileri, yaklaşık olarak Nernst-Planck difüzyon modeli ile ilişkilendirilmiştir. Amonyum sülfat ortamından nikelin kazanımı ve amonyum ve sülfat kompleksleşmesinin yüklemeye olan etkisi incelenmiştir. SO_4^{2-} ve NH_3 ile yapılan kompleksleşmenin nikel alımını dolaylı olarak arttırdığı bulunmuştur. $(NH_4)_2SO_4-NH_3$ çözeltisinde, düşük proton derişiminden dolayı nikel alımının yüksek olduğu ortaya konmuştur. 80°C'deki asidik çözeltilerde protonların bisülfat olarak maskelenmesinin nikel değişimini kolaylaştırdığı görülmüştür.

Anthony Ma vd (2019) yaptıkları çalışmada bir dizi sabit yatak deneyi ve bir iminodiasetat iyon değişim reçinesi kullanarak nikel iyonlarının atık sudan uzaklaştırılmasını araştırmıştır. Ana tasarım parametrelerini optimize ederek deneysel kırılma eğrilerini simüle etmek için homojen bir yüzey difüzyon modeli geliştirilmiştir.

Ayrıca dış difüzyon katsayısı, yüzey difüzivitesi ve izoterm denge sabiti gibi parametreleri tanımlayarak daha sonra bu reçineyi kullanan sistemler için bir ön tasarım yapmıştır. Nikel iyonlarının atık sudan uzaklaştırılması için iminodiasetat (İDA) reçinesi Suqing D401 kullanılmış. Başlangıçta reçinenin tam sodyum formu kullanılmış ve kolon çıkışının aşırı alkali olması nikeli hidroksit formunda çöktürmüştür. Bu sebeple aynı reçinenin H formu ve Na formu karıştırılarak yükleme gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, sabit yataklı sütun iyon değiştiricideki atık sudan nikel iyonlarını uzaklaştırmak için çift değişimli (Na^+/H^+) şelatlayıcı reçinenin iyon değişim potansiyelini araştırılmıştır. Reçine, pH durumu ve Na^+/H^+ iyonları oranının uygun olması şartıyla ağır metal iyonlarının yakalanmasına yol açabilen iminodiasetik asit (IDA) fonksiyonel grupları içermektedir. Çok fazla sodyum iyonu, nikel hidroksitin çökmesine ve iyon değişim kolonlarının tıkanmasına neden olmaktadır. Çözelti içerisinde çok fazla hidrojen iyonu ise rekabetçi protonasyona neden olarak nikel iyonlarının alımını azaltmaktadır. Deneysel çalışma, iki değişim işlemi için sabit yatak atılım eğrilerini simüle etmek için yeni bir film homojen yüzey difüzyon modelini (HSDM) kullanarak sonuçları modelleme yoluyla desteklenmiştir. En uygun model simülasyon eğrileri optimize edilerek elde edilmiştir.

Mendes vd (2004) Sentetik asit liç çözeltilerinden nikel ve kobaltın uzaklaştırılması için 4 tane polimerik iyon değiştirici reçine denenmiştir. Bu çalışmanın amacı, yüksek seçiciliği olan nikel ve kobaltı uzaklaştırabilen bir ticari reçine seçmektir. Reçinelerin nikel ve kobalt emilimi ve desorpsiyonu ile ilgili davranışları açıklanmış ve bazı parametreler tartışılmıştır. Nikel ve kobalt sorpsiyonu, zaman, başlangıç metal derişimi, Ni/Co derişim oranı ve sulu çözeltinin pH'ı gibi bazı deneysel parametrelere göre çalışılmıştır. Ön bazda değerlendirilen nikel ve kobalt kazanımı sonuçları oldukça ümit verici bulunmuştur. Ticari olarak temin edilebilen dört iyon değişim polimerik reçinesi olan Dowex M4195R, Amberlite IRC748R, Ionac SR-5R ve Purolite S930R, seçiciliğe ilişkin çok özel özellikler sunmuş ve bunların her biri, belirli deneysel koşullar altında nikel ve kobalt sorpsiyonu üzerinde etkili görünmüştür. Dowex M4195R, asit likörlerinden nikel ve kobalt seçici emilim için en iyi sonuçları göstermiştir, çünkü nikel ve kobalt tüm pH değerlerinde eşit şekilde geri kazanılmıştır ve diğer elementlere etkisi çok azdır. pH 1 gibi düşük pH değerlerinde bile, Dowex M4195 R nikel ve kobalt kazanımında en iyi performansa sahiptir. Tüm reçineler bakır için yüksek seçicilik

göstermiştir. Nikel, pH, zaman, metal başlangıç derişimi ve Ni/Co derişim oranı gibi bazı parametrelerin optimize edilmesi durumunda çözeltiden en çok çıkan metaldir. Çözeltinin pH değerini ve ilk nikel derişimini $[Ni]/[Co] = 1/1$ 'den $[Ni]/[Co] = 10/1$ 'e arttırmak nikel alımı üzerinde belirgin bir pozitif etkiye sahip olduğu görülmüştür. Diğer taraftan, çözelti içindeki başlangıç nikel derişiminin arttırılması (daha yüksek Ni/Co oranları), kobalt emiliminin azalmasına neden olmaktadır. Kobalt kazanımı zamanla düşme eğilimindedir ve çözeltinin pH'ı kobalt kazanımı üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir. Dowex M4195R, nikel ve kobaltın seçici yüklenmesi için en iyi seçenek gibi görünmektedir. Nikel ve kobalt geri kazanımları sırasıyla %30 ve %15'tir.

Wołowicz vd (2012) Lewatit MonoPlus TP-220, bis-picoliyamin fonksiyonel grubuna sahip yeni jenerasyon şelatlama reçnesi, paladyum (II), platin (IV), altın (III), bakır metallerinin geri kazanımı için kullanılmıştır. Co (II), Ni (II) ve Zn (II). H, C ve N atomlarını içeren iyon değıştiricinin ve fonksiyonel grupların karakterizasyonu, temel analiz ve FT-IR yöntemleri kullanılarak gerçekleştirildi. Piyasada satılan Lewatit MonoPlus TP-220 reçnesinin yüzey morfolojisi (AFM ve SEM resimleri) sunuldu. Kesikli çalışmalara göre, Lewatit MonoPlus TP-220'nin asidik çözeltiilerde, paladyum (II), platin (IV), altın (III) ve bakır (II) çok etkili bir şekilde yüklediğı, çinko (II), nikel (II) ve kobalt (II) 'a daha az seçicilik gösterdiği görülmüştür. Ancak Pd iyonlarına olan seçiciliğın yanında diğer elementler ihmal edilebilir konumda olduğu belirlenmiştir. Seçicilik sırası şu şekildedir: Pd (II)> Au (III)> Pt (IV)> Cu (II)> Zn (II)> Co (II)> Ni (II). Bu nedenle, Lewatit MonoPlus TP-220'nin Pd (II) yüklemesinden sonra FT-IR spektrumunun yüzey morfolojisi de sunulmuştur ve paladyum (II) için iyon değışim kapasitelerini bulmak amacıyla kolon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada metal hiyonlarının, iyon değışimi kinetiğı ve TP 220 reçnesinin yeniden kullanılabilirliğı araştırılmıştır.

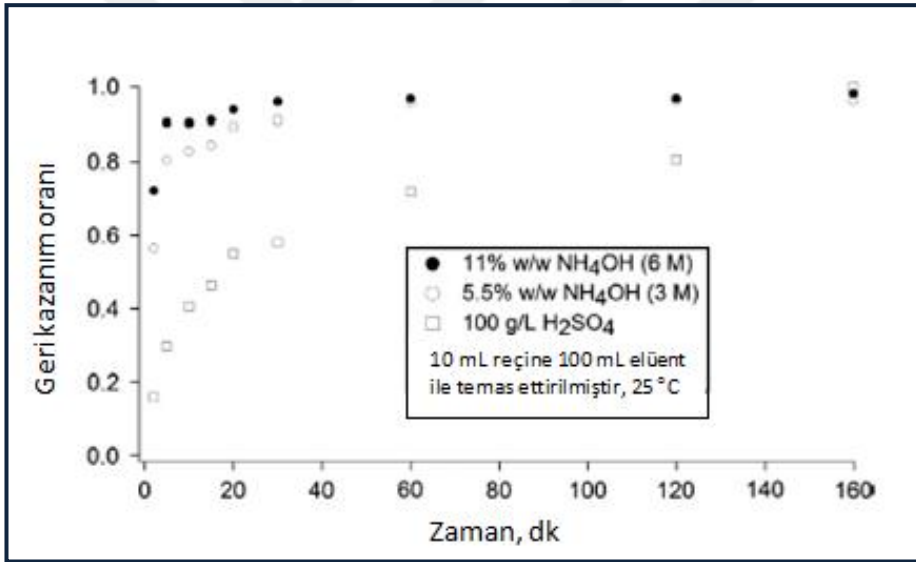
Yapılan kaynak araştırması sonucunda; Kullanılan iyon değıştirici malzemelerin aynı olması, benzer parametrelerin detaylı bir şekilde incelenmesi sebebiyle, Littlejohn vd. (2013) ve Kołodyńska vd. (2014)'nın araştırmaları ayrıntılı olarak aşağıda verilmektedir:

Littlejohn vd. (2013); Bis-picolylamin fonksiyonel grubuna sahip Lewatit Monoplus TP 220 reçinesinin laterit cevher atıklarından nikel ve kobaltın temizlenmesi ve amonyaklı çözeltilerle elüsyon edildiğinde desorpsiyonunun seçiciliği araştırılmıştır. Reçinenin seçicilik sıralaması aşağıda verilmiştir;

$\text{Cu} \gg \text{Ni} > \text{Fe (III)} > \text{Co} > \text{Mn} \gg \text{K} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Al}$

İki farklı set deney yürütülmüştür; “Resin in pulp” (çamur ile reçine arasında iyon değişimi yaptırılması) metoduyla kesikli çalışmalar ve sentetik çözeltilerle kolonda sürekli çalışmalar.

Kesikli çalışmalarda yükleme ve elüsyon parametreleri incelenmiştir. Çalışmalar pH 4, 60°C sıcaklıkta 3saat boyunca çalkalayıcı düzenekte erlenlerde kesikli testler şeklinde gerçekleştirilmiştir. Aşağıda kesikli testler kapsamında elde edilen sonuçlar verilmiştir.



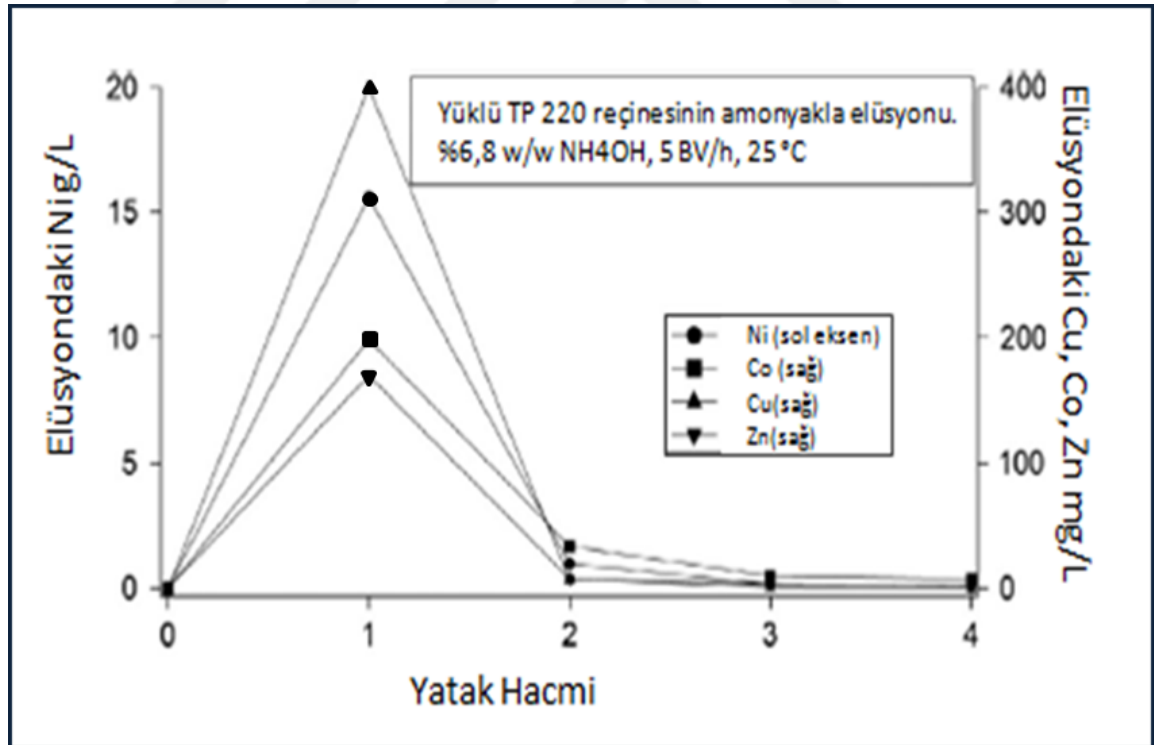
Şekil 3.1 Nikel yüklü TP220 reçinesinin amonyak ve sülfürik asitle elüsyon yapıldığında zamana karşı geri kazanım verileri (Littlejohn vd, 2013)

Elüsyon çözeltisi olarak kütlece %11’lik amonyum hidroksit çözeltisinin daha kısa sürede daha yüksek geri kazanım verdiği görülmüştür. Bununla birlikte kütlece %5,5’lik amonyum hidroksit çözeltisinin de sülfürik asit çözeltisine göre hem geri kazanımının daha yüksek hem de geri kazanım süresinin daha kısa olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3.2 Yüklü TP 220 reçinesinin elüsyonu sonucu geri kazanım verileri (Littlejohn vd, 2013)

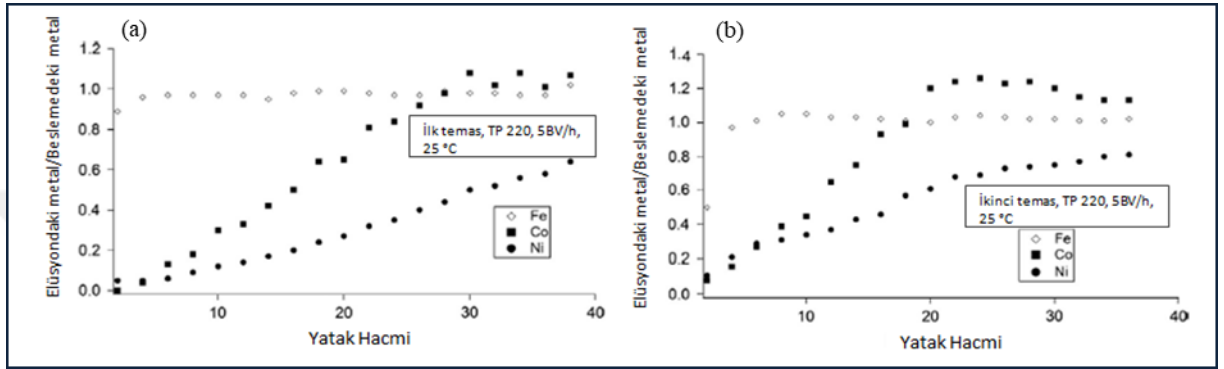
Test	NH ₄ OH (%w/w)	(NH ₄) ₂ SO ₄ (g/L)	(NH ₄) ₂ CO ₃ (g/L)	[Ni] (mg/L)	%Ni kazanımı
1	2,80	-	-	890	75
2	5,60	-	-	1027	84
3	8,43	-	-	1132	92
4	11,24	-	-	1187	99
5	5,60	289	-	1089	91
6	5,60	198	-	1091	89
7	5,60	99	-	1097	90
8	5,60	-	218	1073	85
9	5,60	-	152	1083	86
10	5,60	-	76	1128	91

Çizelge 3.2’de görüldüğü üzere %11 amonyum hidroksit çözeltisi %99 nikel kazanımına ulaşmış ve ilave başka bir reaktife ihtiyaç duymamıştır (Littlejohn vd, 2013)



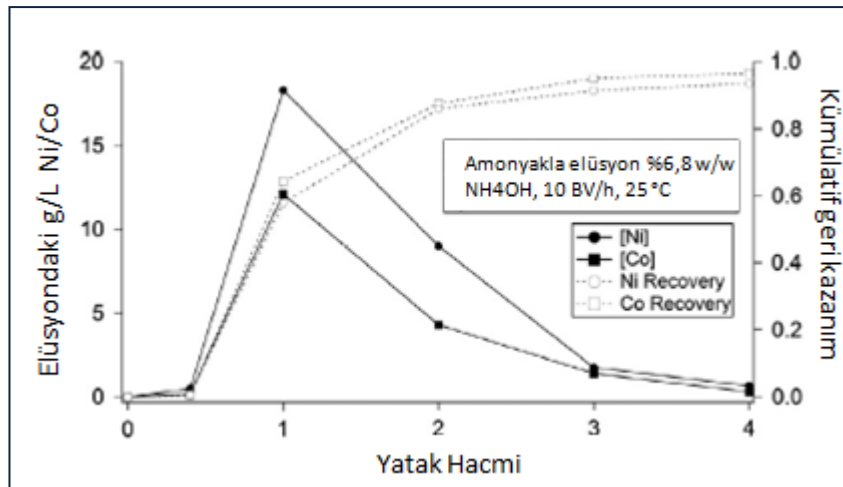
Şekil 3.2 Amonyum hidroksit çözeltisi (%6,8 w/w NH₄OH) ile yapılan elüsyon ile elde edilen nikel değerlerinin yatak hacmi boyunca değişimi (Littlejohn vd, 2013)

Elüsyon çözeltisi için gerekli yatak hacminin belirlenmesi için Şekil 3.2’de verileri bulunan çalışma yürütülmüştür. Yatak hacminin artması, reçine ile temas ettirilen çözeltinin artması demek olacaktır ve çözelti miktarı arttıkça elüsyondaki nikel miktarının düşmesi de beklenen bir durumdur. Reçine ile temas eden çözelti hacmi arttıkça iyon değişim performansı da düşmektedir. Dolayısıyla en yüksek geri kazanımın gerçekleştiği yatak hacmi 1 BV olmuştur.



Şekil 3.3 (a) H formundaki reçine ilk defa çözeltiyle temas ettirildi (b) ilk temastan sonra amonyakla elüsyonu yapılan reçinelere tekrar yükleme yapıldı (Littlejohn vd, 2013)

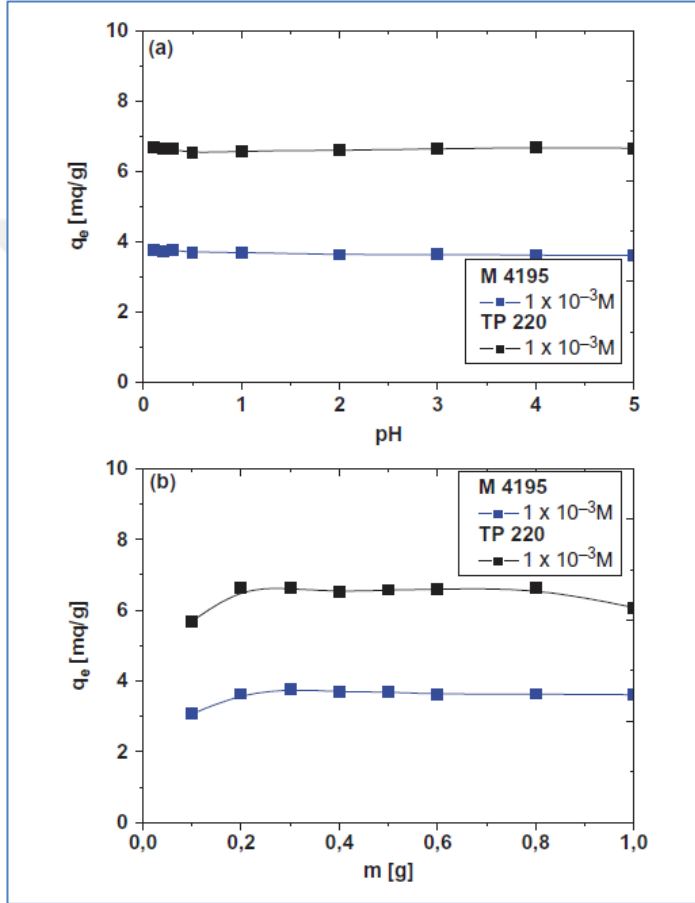
Sürekli testler ile demir nikel ve kobaltın elüsyon verimleri incelenmiştir. Amonyakla elüsyon yapılan kolona tekrar yükleme yapıldığında, yani ikinci temasta elüsyon verimlerinin arttığı saptanmıştır.



Yine sürekli testlerle elüsyon ile elde edilen nikel miktarlarına karşılık yatak hacmi verileri belirlenmiştir. Bu testlerde de kesikli testleri destekleyen sonuçlara ulaşılmıştır. 1 BV en ideal yatak hacmi olarak belirlenmiştir.

Dowex M 4195'in ve Lewatit® MonoPlus TP 220'nin fonksiyonel grupları, üç azot donör atomuna sahiptir ve bunlardan ikisi aromatik piridil gruplarındadır (üçüncül amin) (Şekil 3.5). Aromatik grubun elektron çekme etkisinden ötürü, pKa (asit ayrışma sabitinin negatif logaritması) değerleri oldukça düşüktür ve bu azot atomları 1,5 pH'da bile deprotonlanmış halde kalır. Bu nedenle, metal iyonlarıyla bir bidentat kompleksi oluşturmak için asidik pH'da bulunurlar. Ek olarak, bis (2-piridilmetil) aminin pKa değerlerinin yanı sıra klorid ve sülfat çözeltilerindeki değerlerine dayanarak, İncelenen

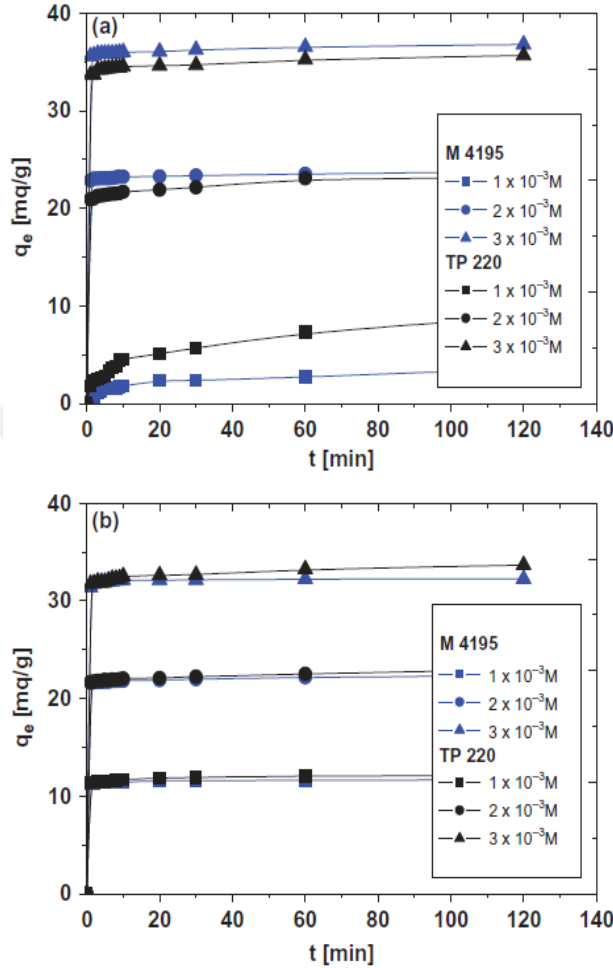
şelatlayıcı iyon değıştiricilerin bis (2-piridilmetil) amin fonksiyonel gruplarının protonasyonunun, pH değeriine bağılı olarak değıştiğı saptanmıştır. Piridil azot atomları, klorür içerisinde sülfat ortamından daha kolayca çıkarılır. Bu nedenle, en düşük pH değeriinde üç azot atomu protonlanır. Orta pH'da sadece bir piridin azot atomu protonlanır, oysa hiçbirisi 3,5'in üzerindeki pH değeriinde protonlanmaz ve metal iyonlarını bağılar.



Şekil 3.6 pH'ın (a) ve beslenen reçine miktarının Dowex M 4195 ve Lewatit MonoPlus TP 220 reçineleri için bakır iyonu kazanımına etkisi (Kołodyska vd, 2014)

Şekil 3.6'da pH ve reçine miktarının, bakır iyonlarının reçineye yüklenmesine etkisi görülmektedir. pH 1 ve 5 aralığında yüklenen bakır iyonu miktarının çok değışmediğı saptanmıştır. İyon değıştirici miktarının incelendiğı çalışmada da $1 \times 10^{-3} M$ çözelti ile çalışılmıştır. Beslenen reçine miktarı arttıkça reçineye bağılanan bakır iyonu miktarının da başlangıçta arttığı gözlemlenmiş sonra sabit kalmıştır. 0,1 ve 0,3 g aralığında hem TP 220 hem de M 4195 reçineleri için bakır kazanımı artmıştır. Fakat daha sonra çok bir

değişme olmamıştır. 0,8 ve 1,0 g reçine beslendiği çalışmalarda TP 220'nin kazanımında bir düşüş görülmüştür.



Şekil 3.7 Farklı başlangıç derişimlerinde (a) Klorür ortamında (b) sülfat ortamında temas süresinin etkisinin incelenmesi (Kołodzyńska vd, 2014)

Temas süresinin Dowex M 4195 ve Lewatit® MonoPlus TP 220 kullanılarak Cu (II) iyonlarının uzaklaştırılması üzerindeki etkileri Şekil 3.7'de gösterilmektedir. Her iki iyon değiştirici için, yükleme işlemleri ilk 10-20 dakikalık temas süresi boyunca hızlıdır ve daha sonra 1 saat içinde dengeyi sağlar. İlk aşamadaki hızlı emme işlemi, bakır iyonlarının aktif bölgelerle kolayca etkileşime girebilmesi ve sonraki aşamadaki yavaş emme oranı, çözünen maddenin iyon değiştiricinin içine daha yavaş yayılmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, iyon değişim kinetiği, özellikle Lewatit® MonoPlus TP 220 için sülfat sisteminde daha hızlıdır. $1 \times 10^{-3} M$ başlangıç derişimindeki

çözeltilinin iyon değişim kapasitesi; sülfat iyonları varlığında klorüre göre, M 4195 reçinesinde 3 kat, TP 220 reçinesinde 2 kat daha fazladır.

Cl^- ve SO_4^{2-} iyonlarının Dowex M 4195 ve Lewatit® MonoPlus TP 220 üzerindeki Cu (II) emilimine etkisi de 2×10^{-3} M ve 3×10^{-3} M derişimleri için çalışılmıştır. Yalancı ikinci mertebeden modelin, yukarıda belirtilen reçinelerdeki Cu (II) iyonlarının deneysel kinetik verilerini yeterince temsil ettiği bulunmuştur. Çizelge 3.3'de sunulan veriler, yalancı birinci mertebeden kinetik model (PF sırası) için korelasyon katsayılarının (R^2) Yalancı ikinci mertebeden modeline göre çok daha düşük olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yalancı birinci mertebeden modeli kullanılarak hesaplanan denge değişim kapasitelerinin (q_1) değerleri deneysellere (q_{exp}) yakın değildir. Yalancı ikinci mertebeden modelinde teorik olarak öngörülen denge emme kapasiteleri (q_2) q_{exp} değerlerine daha yakındır. Bu, incelenen reçineler üzerinde emilim ile Cu (II) uzaklaştırmasının kinetiğinin Yalancı ikinci mertebeden ifadesi ile açıklandığını göstermektedir. Bu aynı zamanda, hız belirleme aşamasının kemisorpsiyon olabileceğini göstermektedir (kimyasal bağ kurarak). Adsorpsiyon oranı kinetik sabitinin Cu (II) iyonlarının konsantrasyonundaki artışla azaldığı da fark edilebilir.

Çizelge 3.3 Dowex M4195 ve Lewatit MonoPlus TP 220 reçineleri için bakır iyonu adsorpsiyon kinetik parametreleri (Kołodnyńska vd, 2014)

İyon Değiştirici	q_{exp}	Başl. Kons.	Pseudo birinci derece			Pseudo ikinci derece		
			q_1 [mg g ⁻¹]	k_1 [min ⁻¹]	R^2	q_2 [mg g ⁻¹]	k_2 [mg min ⁻¹]	R^2
Cl ⁻ sisteminde Dowex M 4195	3,58	1×10^{-3} M	1,05	0,044	0,8785	3,49	0,584	0,9926
	23,76	2×10^{-3} M	1,20	0,029	0,8114	23,54	0,111	0,9898
	36,76	3×10^{-3} M	2,53	0,020	0,8026	35,72	0,032	0,9895
Lewatit® MonoPlus TP 220	6,65	1×10^{-3} M	0,85	0,026	0,9596	7,82	0,172	0,9801
	23,09	2×10^{-3} M	2,01	0,024	0,9451	23,04	0,092	0,9995
	35,66	3×10^{-3} M	3,58	0,021	0,9167	35,21	0,017	0,9999
SO_4^{2-} sisteminde								
	11,65	1×10^{-3} M	0,89	0,052	0,9015	11,62	0,804	1,0000
Dowex M 4195	22,33	2×10^{-3} M	1,48	0,041	0,8593	21,35	0,739	0,9989
	32,25	3×10^{-3} M	3,24	0,022	0,9321	32,28	0,052	1,0000
Lewatit® MonoPlus TP 220	12,11	1×10^{-3} M	1,32	0,126	0,9906	12,09	0,391	0,9999
	22,97	2×10^{-3} M	1,91	0,058	0,9716	22,53	0,314	0,9999
	32,10	3×10^{-3} M	2,47	0,016	0,8311	32,05	0,256	1,0000

Maksimum spesifik adsorpsiyon, başlangıç Cu (II) iyonları konsantrasyonundaki artışla artmış ve daha yüksek denge konsantrasyonlarında (1×10^{-2} M) sabit değere ulaşmıştır.

Adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmeye çalışılırken 0,001 ve 0,01 M çözeltilerle çalışılmıştır (pH 2-2,66) denge verileri Langmuir ve Freundlich isotermleri ve her bir izotermin karakteristik parametreleri belirlenmiştir.

Langmuir modelinin lineer formu aşağıdaki gibidir.

$$c_e/q_e = c_e/q_m + 1/K_L q_m$$

c_e : Denge durumunda bakır iyonlarının derişimi mg/L,

q_e : Denge durumunda iyon değiştiriciye yüklenen bakır iyonu miktarı mg/g,

q_m : Adsorpsiyon kapasitesi (Langmuir sabiti) mg/g,

K_L : Denge sabiti (Langmuir sabiti) L/g.

Uygulanan Freundlich modeli aşağıdaki gibidir;

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log c_e$$

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi Freundlich sabiti)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

Lagergren tarafından önerilen Pseudo (yalancı) birinci dereceden denklem aşağıdaki gibidir;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.203)t$$

q_t : t zamanda iyon değiştiriciye adsorplanan bakır iyonu miktarı (mg/g),

k_1 : hız sabiti (min^{-1}),

Hız sabiti k_1 , $\log (q_e - q_t)$ 'ye karşılık t'nin lineer grafiğinin eğiminden hesaplanabilir.

Adsorpsiyon verileri aynı zamanda pseudo (yalancı) ikinci mertebeden denkleme göre de incelenmiştir.

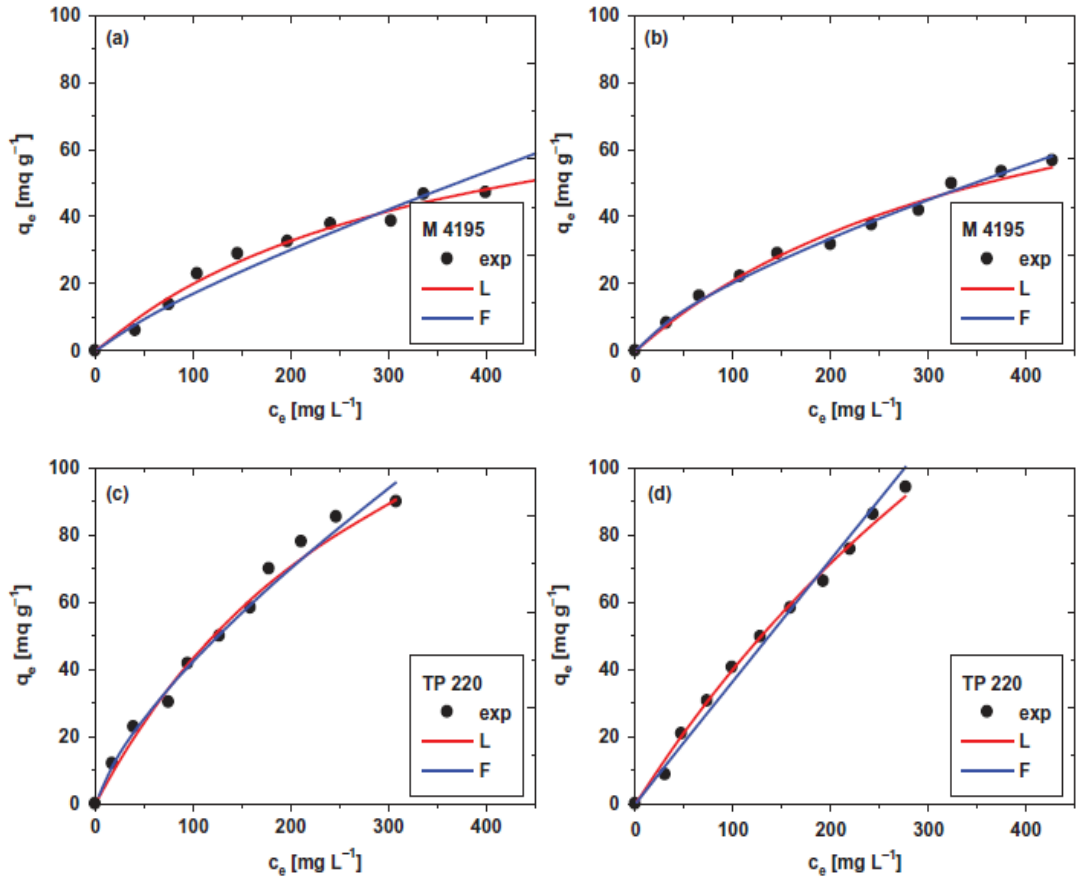
$$t/q_t = (1/h) + (1/q_e)_t$$

Başlangıç adsorpsiyon hızı h ise şu şekilde tanımlanır.

$$h = k_2 q_e^2$$

k_2 : İkinci dereceden hız sabiti (min^{-1}),

q_e , h ve k_2 t'ye karşı çizdirilen q_t grafiğinden bulunabilir.



Şekil 3.8 (a ve c) Klorür ortamında (b ve d) sülfat ortamında çözelti konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi (Kołodnyńska vd, 2014)

Çizelge 3.4 Klorür ve sülfat ortamlarında, Dowex M 4195 ve Lewatit MonoPlus TP 220 reçineleri için bakır iyonu adsorpsiyon parametreleri (Kołodnyńska vd, 2014)

Ion exchanger	Sistem		Langmuir modeli				Freundlich modeli			
	Ion	q_{exp} [mg g ⁻¹]	q_0 [mg g ⁻¹]	K_L [L g ⁻¹]	R^2	Δq (%)	K_F	n [-]	R^2	Δq (%)
Dowex M 4195	Cl ⁻	50,69	50,38	0,002	0,999	0,61	0,73	1,39	0,921	4,34
	SO ₄ ⁻²	56,66	57,09	0,003	0,996	0,77	0,39	1,22	0,934	1,62
Δq_m (%)						0,69	Δq_m (%)			2,98
Lewatit [®] MonoPlus TP220	Cl ⁻	86,44	86,33	0,001	0,984	0,10	0,38	1,01	0,970	3,99
	SO ₄ ⁻²	94,20	94,68	0,003	0,992	0,52	1,53	1,38	0,988	2,34
Δq_m (%)						0,31	Δq_m (%)			3,66

Langmuir modelinde C_e/q_e ye karşı çizilen C_e grafiğinin kesişim ve eğim değerlerinden, K_L ve q_0 hesaplanabilir. Benzer şekilde, Freundlich modelinin K_F ve $1/n$ sabitleri $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiğinin, sırasıyla, kesişimi ve eğiminden bulunabilir. Langmuir ve Freundlich sabitleri, Şekil 3.8 ve Çizelge 3.4'te sunulmaktadır. Langmuir izoterm modeline dayanarak, Cu (II) iyonları için Dowex M 4195 ve Lewatit® MonoPlus TP 220'nin maksimum iyon değişimi kapasitesi $50,69 \text{ mg g}^{-1}$ ve Klorür sisteminde $86,44 \text{ mg g}^{-1}$ iken sülfat iyonları varlığında daha büyük ve $56,66 \text{ mg g}^{-1}$ ve $94,20 \text{ mg g}^{-1}$ 'e eşittir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Materyal

4.1.1 Kullanılan çözeltiler

Yapılan çalışmalarda, nikel yüklü besleme çözeltisi olarak, Meta Nikel Kobalt A.Ş. üretim prosesinin belli bir basamağından alınan çözelti kullanılmıştır. Meta Nikel Kobalt, Zorlu Holding'in Maden alanındaki şirketidir ve Manisa/ Gördes'te konumlanmaktadır. Manisa/ Gördes, Eskişehir ve Uşak'ta maden sahaları bulunmaktadır. Bu bölgelerden ilk ikisinden çıkarılan cevherler ile Gördes tesisinde, MHP (mixed hydroxide precipitate) üretimi yapılmaktadır. Bir ara ürün olan MHP yurt dışına satılarak genellikle batarya üreticileri tarafından hammadde olarak kullanılmaktadır. MHP eldesi için takip edilen adımlar aşağıda Şekil 4.1'de özetlenmiştir. Kısaca bahsetmek gerekirse; Bir açık işletme olan Gördes madeninden çıkarılan tüvenan cevher, fiziksel zenginleştirme işlemlerine tabi tutulmaktadır (kıрма, eleme vs). Daha sonra bir piston akışlı reaktör olan ve altı kompartımandan oluşan otoklavda HPAL (high pressure acid leach) işlemine tabi tutulur. Otoklavda; 46 bar basınç altında 255 °C'ta, sülfürik asit ilavesiyle katı-sıvı ekstraksiyonu (liç) gerçekleşmektedir. Böylece cevherdeki metal iyonları, sülfat formunda, sıvı faza geçmektedir. Bu işlem sonunda oluşan çamur, içerdiği serbest asitten faydalanabilmek için prosesin çeşitli noktalarından geri beslemelerin de yapıldığı yeniden özütleme tankına (Releach) geçerek, birinci adımla sıvı faza alınamayan metallerin kazanımı sağlanır. Bu aşamadan sonra sistemde dolaşan çamur nötralize edilir. Nötralizasyon işlemi sırasında pH yükselirken MHP üretimi için safsızlık oluşturan bazı metaller çökerek katı faza geçer. Dolayısıyla bu basamaklar, aynı zamanda da bir saflaştırma işlemi görevi görmektedir. Nötralizasyon işlemleri sonunda elde edilen çözeltinin pH'ı 4-4,5 civarına gelir ve sonrasında MHP ürününü elde etmek adına çöktürme tanklarına alınır.

Tez çalışması için kullanılan çözelti yukarıda bahsedilen nötralizasyon sonu çözetlisidir. Başka bir deyişle, proste işlenerek bir miktar saflaştırılmış, pH'ı iyon değişim işlemleri için en uygun değere getirilmiş, ürün eldesinin gerçekleştirildiği çözeltidir. Bu besleme

çözeltilerinden bundan sonra Meta Nikel Kobalt tesisindeki ismiyle, yani 2410 O/F olarak bahsedilecektir.

Meta Nikel üretim prosesi pH kontrollü bir sistemdir ve zaman zaman farklı maden sahalarından gelen cevherlerle çalışıldığından çözeltilerin kompozisyonları değişkenlik gösterebilmektedir. Örneğin 2410 O/F çözeltisi genellikle 1000-1400 ppm aralığında Ni içermektedir.

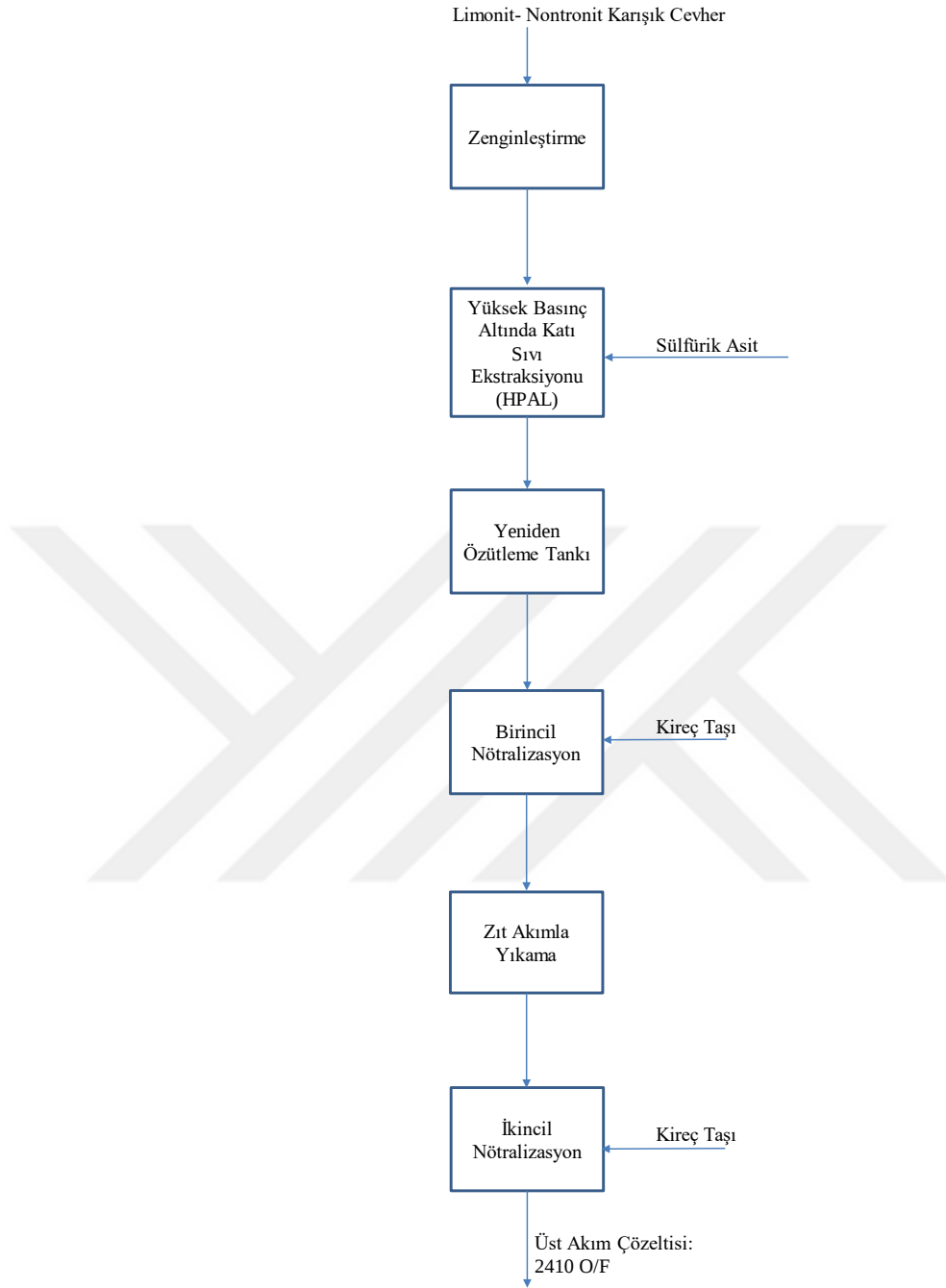
İyon değiştirici reçinenin yıkanması için saf su, elüsyon ve rejenerasyonu için ise çeşitli derişimlerde sülfürik asit çözeltileri kullanılmıştır. Kullanılan tüm çözeltilerin ICP OES analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Deneylerde kullanılan çözeltilere ait analiz sonuçları

AÇIKLAMA	ICP-OES ANALİZ SONUÇLARI, ppm												
	Al	As	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Si	Zn
2410 Üst Akımı*	9	0	554	48	0	4	1	10568	445	120	1018	7	11
Saf Su	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	4	0
Teknik Saflıkta sülfürik asit	0	0	3	0	0	0	3	0	0	1	0	1	0

* Yukarıda belirtildiği gibi 2410 O/F çözeltisi zaman zaman değişiklik göstermiştir. Yaklaşık olarak çözelti bileşimi bu şekildedir.

Çalışma boyunca yürütülen deneyler, ICP-OES cihazıyla analiz edilmiştir. Zaman zaman özellikle kalsiyum, sodyum, magnezyum gibi elementlerin analizlerinde tutarsızlıklar görülmüştür. Bunun sebebi, saf suların, Meta Nikel Kobalt prosesinin bir parçası olan demineralizasyon tesisinden alınmasıdır. Proseste meydana gelen küçük bir aksaklık bile saf su analizlerinde farklılıklara sebep olabilmektedir. Kullanılan saf sudan dolayı başlangıçta görünmeyen iyonlar sonradan yapılan bir analizde ortaya çıkabilmektedir. Bu iyonların saf su kaynaklı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ICP-OES cihazı ppm mertebesinde tayin yapmaktadır. Analiz sonuçları cihazın dedeksiyon limitinin altında ise sonuçlarda bazı sapmalar görülebilmektedir.



Şekil 4.1 Besleme çözeltisi üretim adımları şematik gösterimi

4.1.2 Kullanılan sentetik iyon değiştirici reçineler

En uygun reçineyi tayin edebilmek için çeşitli reçineler ile denemeler yapılmıştır. Çizelge 4.2’de bu sentetik reçineler verilmiştir. Aralarından nikel seçimlilik gösteren ve en yüksek kazanımı veren reçineler seçilmiştir.

Çizelge 4.2 Deneme yapılan reçineler ve başlıca özellikleri

Reçine Ticari İsmi	Fonksiyonel grup	İyonik form	Tip	Form	Yapı
Lewatit CNP-80	Karboksilik asit	H ⁺	Katyon değişim reçinesi	Zayıf asidik	Büyük gözenekli
Lewatit S-100	Sülfonik asit	Na ⁺	Katyon değişim reçinesi	Güçlü asidik	Jel tipi tanecikli
Lewatit MP-64	Üçüncül / kuaterner amin	Cl ⁻	Anyon değişim reçinesi	Zayıf bazik	Büyük gözenekli
Lewatit S-6328	Kuaterner amin tip 1	Cl ⁻	Anyon değişim reçinesi	Güçlü bazik	Büyük gözenekli
Lewatit M-500	Kuaterner amin tip 1	Cl ⁻	Anyon değişim reçinesi	Güçlü bazik	Jel tipi tanecikli
Lewatit IN 42	Yok	İnert	-	-	-
Lewatit MDS TP 220	Bis-picolylamine	H ⁺	Şelatlaştırıcı reçine	Zayıf bazik	Büyük gözenekli
Lewatit MonoPlus TP 220	Bis-picolylamine	H ⁺	Şelatlaştırıcı reçine	Zayıf bazik	Büyük gözenekli
AmberSep M4195	Bis-picolylamine	H ⁺	Şelatlaştırıcı reçine	Zayıf bazik	Büyük gözenekli
Puromet MTS 9600	Bis-picolylamine	FB/SO ₄ ⁻²	Şelatlaştırıcı reçine	Zayıf bazik	Büyük gözenekli

4.2 Yöntem

Kesikli çalışmalar 100 mL’lik cam erlenlerde yürütülmüştür. Deneyler, Memmert marka su banyolu orbital çalkalayıcı kullanılarak yapılmıştır. Su banyosunun sıcaklığı 20°C’de sabit tutulmuştur. Kesikli deneylerde zamana bağlı olarak numuneler alınarak çözelti derişimleri Agilent 750, ICP-OES cihazında analiz edilmiştir. Cihaz bir analizde 18 elementin numune içerisindeki derişimini ppm olarak vermektedir. Bu analizlere göre denge süresi belirlenmiş, denge izoterm eğrileri çizilmiş, kinetik modeller belirlenmiştir.



Şekil 4.2 Sürekli deneylerde kullanılan 3 cm ve 6 cm çapa sahip cam kolonlar

Sürekli çalışmalarda ise cam reçine kolonları kullanılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan reçine kolonları Şekil 4.2 ile verilmiştir. Büyük kolon 6 cm çap 85 cm uzunluğa; küçük kolon ise 3 cm çap ve 48 cm uzunluğa sahiptir. Sürekli çalışmalar yürütülürken, saf su ile yıkanmış reçine bir huni yardımıyla kolona alınır. Daha sonra üzerine çözelti ilavesi yapılır. Bu sırada, reçinenin kolonda kapladığı hacmin yarısı kadar, reçinenin üzerinde sıvı kalmalıdır. Kolonun altındaki musluk açılıp belli bir akış hızına ayarlandığında kolonun üstünden de peristaltik pompa ile çözelti beslemesi yapılır. Böylece sıvı yüksekliği korunmuş olur. Çözeltinin akış hızını ayarlayabilmek için kolonun en altında bir musluk bulunmaktadır. Bir kronometre ve mezür yardımıyla dakikada kolondan geçen çözeltinin hacmi belirlenir ve istenilen değere ayarlanır. Zamanla kolondan geçen çözeltiden numuneler alınır ve gerekli hesaplamalar buna göre yapılır.

Deneyler yürütülürken farklı yatak hacimlerinde ve kolonlarda çalışılmıştır. Fakat aynı oranda ölçek de değiştirilmiştir. Yani, yatak hacmine uygun ölçüde çözelti ile uygun akış hızında çalışmalar yürütüldüğünden, tüm çalışmalarda nikel kazanımı anlamında tutarlılık sağlanmıştır. Bu sebeple ayrı bir parametre olarak değerlendirilmemiştir.

Reçinenin, t sürede gerçekleştirdiği iyon değişimi yüzdesi Denklem 4.1 ile hesaplanmaktadır.

$$\% \text{İyon değişimi} = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100 \quad (4.1)$$

c_0 : Yüklü besleme çözeltisinin başlangıç nikel derişimi (mg/L),

c_t : t anında alınan numunenin nikel derişimi (mg/L),

% İyon Değişimi: Reçine bünyesine alınan % nikel miktarı.

Reçinenin nikel iyonu değişim kapasitesi Denklem 4.2’de verilen şekilde hesaplanmaktadır.

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{w_{\text{katı}}} \times V_t \quad (4.2)$$

q_t : t anındaki iyon değişim kapasitesi (mg boya/g katı),

c_0 : Çözeltinin başlangıçtaki nikel derişimi (mg/L),

c_t : Çözeltinin t anındaki nikel derişimi (mg/L),

V_t : t anındaki çözelti hacmi (L),

$w_{\text{katı}}$: Reçine miktarı (g).

4.2.1 Kesikli sistemde reçine seçimi çalışmaları

İyon değiştirme yöntemi ile seçimli bir ayırım yapılması amaçlandığından öncelikle reçine türleri denenmiştir. Reçine seçimi noktasında ilk denemeler, erlenler içerisinde su banyolu çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Nikelin seçimli olarak ayrılmak istendiği çözelti, yani 2410 O/F çözeltisi, bu reçineli erlen içerisine alınmıştır. Erlenler, 24 saat boyunca 20°C’deki su banyolu çalkalayıcıda kalmıştır. Reçine seçimi noktasında, deneme yapılan reçinenin nikel kazanımında etkili olup olmadığını belirlemek adına maksimum süre ve çalkalama hızında çalışılmıştır.

İyon değiştirici yatak hacmi 10 mL’dir. Yani reçine miktarı mezür ile ölçülmüş ve her bir erlene 10’ar mL alınmıştır. Erlen içine iyon değiştiriciler konulduktan sonra 9 yatak hacmi kadar yani 90 mL 2410 O/F çözeltisi alınmış ve çalkalama işlemi başlatılmıştır.

Çizelge 4.3 Reçine seçimi için çalışma koşulları

Kullanılan çözelti	2410 OF
Çözeltinin nikel derişimi	1018 ppm
Çözelti başlangıç pH'ı	4,3
İyon değıştirici yatak hacmi (BV)	10 mL
Su Banyosunun Sıcaklığı	20°C
Çalkalama Hızı	160 rpm
Çalkalama Süresi	24 saat

4.2.2 Kinetik verilerin elde edilmesi ve denge süresinin belirlenmesi

Nikel iyonlarının değışimi için gerekli süreyi belirlemek amacıyla zamana karşı, 2 saatte bir numunelerin alındığı kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. Lewatit MDS TP220, Lewatit MonoPlus TP220, AmperSep M4195 isimli ticari reçinelerle çalışılmıştır. Yaklaşık 1000 ppm nikel içeren 225 mL çözelti, 25'er mL seçilen reçineler ile su banyolu orbital çalkalayıcıda 250 mL'lik erlenlerde, 20°C'de, 24 saat çalkalanması sağlanmıştır. Kesikli deneylerde çözelti/ reçine oranı hacimce 9 olacak şekilde çalışılmıştır. Nikel derişiminin zamanla değışimi izlenerek denge süresi belirlenmiştir. Çözeltideki nikel iyonu değışimi ihmal edilebilir düzeye ulaştığında geçen süre denge süresi olarak tespit edilmiştir. Analizler ICP-OES cihazında yapılarak sonuçlar yorumlanmıştır.

Çizelge 4.4 Denge süresinin belirlenmesi için çalışma koşulları

Kullanılan çözelti	2410 O/F
Çözeltinin nikel derişimi	1066 ppm
Çözelti başlangıç pH'ı	4,2
İyon değıştirici miktarı	18,125 g
İyon değıştirici yatak hacmi (BV)	25 mL
Su Banyosunun Sıcaklığı	20°C
Çalkalama Hızı	160 rpm
Çalkalama Süresi	24 sa

- İyon değıştirici miktarı hem hacimce hem kütlece verilmiştir. Bu iki değerde kuru haldeki reçineye aittir. Yatak hacmini net bir şekilde ifade etmek amacıyla verilmiştir.

4.2.3 Kinetik çalışma yöntemi ve koşulları

Bölüm 4.2.2’de ifade edilen, zamana karşı numunelerin alındığı kesikli deneyler ile elde edilen verilerin kinetik modellere uygunluğu araştırılmıştır. Bu amaçla yukarıda da anlatıldığı gibi 3 farklı reçineyle deneyler yapılmıştır; Lewatit MDS TP220, Lewatit MonoPlus TP220, AmperSep M4195. Çalışma kapsamında tesisten alınan 1066 ppm nikel derişimine sahip 2410 O/F çözeltisi ile kesikli çalışmalar yürütülmüştür. Su banyolu çalkalayıcıda 24 saat nikelin reçineye yüklenmesi için çalkalama yapılmıştır. Reçine yatak hacmi 25 mL’dir. Numuneler 2 saatte bir alınmıştır. Analizler ICP-OES cihazında yapılarak sonuçlar yorumlanmıştır. Çalışma koşulları Çizelge 4.4’te verilenlerle aynıdır.

4.2.4 İzoterm eğrilerinin çizilmesi ve denge modellerinin belirlenmesi

Lewatit MDS TP220 iyon değıştirici reçinesinin izoterm eğrilerini çizerek denge modelinin belirlenmesi çalışması kapsamında tesisten alınan 1426 ppm nikel derişimine sahip 2410 O/F çözeltisi ile farklı derişimlerde nikel çözeltileri hazırlayarak kesikli deneyler yürütülmüştür. Su banyolu orbital çalkalayıcıda erlenlerde sabit sıcaklıkta denge süresi boyunca çalkalama yapılmıştır. Başlangıçta ve deney sonunda reçineden ayrılan çözelti ICP-OES cihazı ile analiz edilmiştir ve Mettler Toledo pH metre cihazıyla, pH değerleri ölçülmüştür. Elde edilen veriler ile denge izotermi çizilmiş ve denge modellerinin uygunluğu incelenmiştir. Çalışma koşulları aşağıda Çizelge 4.6 ile verilmiştir.

Çizelge 4.5 İzoterm çizimi ve denge modellerinin belirlenmesi çalışmaları için deney koşulları

Kullanılan çözelti	2410 OF
Çözeltinin nikel derişimi	200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400 ppm
Çözelti başlangıç pH’ı	5,76-5,90
Çözelti Çıkış pH’ı	2,25-2,54
İyon değıştirici miktarı	7,25 g
İyon değıştirici yatak hacmi (BV)	10 mL
Su Banyosunun Sıcaklığı	20°C
Çalkalama Hızı	160 rpm
Çalkalama Süresi	24 saat

4.2.5 Reçine kapasitesinin belirlenmesi ve kırılma noktasının bulunması

MDS TP220 reçinesinin nikel tutma kapasitesini ve kolon çalışmalarında belli bir miktar reçineden geçirilecek optimum çözelti miktarını belirlemek amaçlanmıştır. Bu amaçla kolonda sürekli deneyler gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar 3 cm çapında cam reçine kolonunda gerçekleştirilmiştir. Reçine hacmi başına bir saatte kolona beslenen çözelti hacmi, yani spesifik hız 10 BV/h (yatak hacmi/ saat) alınmış ve testler buna göre yapılmıştır. Kolona öncelikle 50 mL reçine konulmuştur. Reçine saf suyla iyice durulandıktan sonra içerisindeki su vakum ile tamamen çekilip üzerine çözelti beslenmiştir ve kolondan akışı sağlanmıştır. Akış hızı 500 mL/sa olacak şekilde ayarlanmıştır.

Çizelge 4.6 Reçine kapasitesinin belirlenmesi ve kırılma noktasının bulunması için deney koşulları

Kullanılan çözelti	2410 OF
Çözeltinin nikel derişimi	641 ppm
Çözelti başlangıç pH'ı	4,4
İyon değıştirici miktarı	36,25 g
İyon değıştirici yatak hacmi (BV)	50 mL
Spesifik hız, BV/h	10
Çalışma süresi	10 saat

4.2.6 Başlangıç nikel derişiminin reçinenin nikel kazanımına etkisi

Cam kolonlarda yürütölen sürekli çalışmalarla nikel derişiminin reçineye yüklenme verimlerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla yine proses çözeltilerinden yararlanılmıştır. Derişimi yüksek çözeltilerin elde edilebilmesi için, çözeltilerin buharlaştırılarak konsantre edilmesi, çöktürölüp tekrar istenen derişimde çözölmesi gibi yöntemlere başvurulmuştur. Böylece yine proseste bulunan metalleri içeren, derişik çözeltiler ile çalışılabilmiştir. Çözeltiler, MDS TP 220 reçinesinin olduğu cam kolona beslenmiştir. Çalışma şartları Çizelge 4.8 ile aşağıda verilmiştir. Besleme çözeltilerinin nikel derişimleri büyükten küçöğe sırasıyla; 14500,10000, 5500, 3300, 2700, 1400 ppm Ni şeklindedir. Reçinenin kapasitesi daha önceki deneylerle belirlendiğinden, bu çalışmada 500 mL reçinenin yaklaşık 12 g nikel yükleme kapasitesi olduğu bilinmektedir. Çalışma yapılırken besleme

çözeltilerinin hacimleri, nikel kapasiteleri göz önüne alınarak belirlenmiştir. Her çalışmada reçine kolonuna, toplamda 10'ar g nikel içeren çözeltiler beslenmiştir.

Çizelge 4.7 Başlangıç nikel derişiminin reçinenin nikel kazanımına etkisi için deney verileri

Başlangıç nikel derişimi	14500-10000-5500-3300-2700-1400 ppm
Çözelti başlangıç pH'ı	4,5
İyon değıştirici miktarı	362,5 g
İyon değıştirici yatak hacmi (BV)	500 mL
Spesifik hız, BV/h	1 BV/h

4.2.7 Asit derişiminin elüsyonla geri kazanım verimine etkisi

Nikel yüklü MDS TP 220 reçinesinden nikelin başarılı bir şekilde geri kazanılabilmesi için 2M, 3M, 4M H₂SO₄ çözeltileriyle elüsyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bunun için, öncelikle kolonda bulunan reçinelere yükleme yapılmıştır. Hazırlanan asit çözeltilerinden 100'er mL kolona beslenmiş ve nikel kazanımı gerçekleştirilmiştir. Elüsyon işlemi 1,67 mL/dk akış hızında gerçekleştirilmiş ve 1 saat sürmüştür.

Çizelge 4.8 Asit derişiminin elüsyonla geri kazanım verimine etkisi için deney verileri

Kullanılan H ₂ SO ₄ çözelti derişimleri	2-3-4 M H ₂ SO ₄ çözeltisi
İyon değıştirici miktarı	36,25 g
İyon değıştirici yatak hacmi (BV)	50 mL
Asit Çözeltisi Hacmi	100 mL
Çalışma süresi	1 saat
Spesifik hız, BV/h	10

4.2.8 Elüsyon hacminin nikel geri kazanımına etkisi

MDS TP 220 reçinesinin elüsyonu için hazırlanmış olan 2 M H₂SO₄ çözeltisinin hacmi değıştirilerek nikel kazanım verimleri incelenmiştir. Bu amaçla kolona 362,5 g (500 mL) reçine alınmıştır. Tüm elüsyon çalışmalarından önce reçine kolonlarında yükleme işlemi gerçekleştirilmiş ve eşit nikel içeriklerine sahip olması sağlanmıştır. Bu amaçla her bir reçine kolonuna toplam 10'ar gr nikel yüklenmiştir. Ardından 800-1000-1200-1500-2000 mL'lik 2 M H₂SO₄ çözeltileriyle elüsyon gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada toplam

elüsyon süresi sabit tutulmuştur. Buna göre akış hızlarının değişmesi gerektiğinden; belirlenen akış hızları sırasıyla 4,44; 5,56; 6,67; 8,33; 11,11 mL/dk şeklindedir.

Çizelge 4.9 Elüsyon hacminin nikel geri kazanımına etkisi deney koşulları

Kullanılan çözelti	2 M H ₂ SO ₄
İyon değiştirici miktarı	362,5 g
İyon değiştirici yatak hacmi (BV)	500 mL
Asit Çözeltisi Hacmi	800-1000-1200-1500-2000
Çalışma süresi	3 sa

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Kesikli Sistemde Reçine Seçimi Çalışmaları

Yapılan çalışmalarda 8 çeşit reçine denenmiştir. Sıcaklık kontrollü su banyolu orbital çalkalayıcı ve 100 mL'lik erlenler kullanılmıştır. Bir erlen içerisine 10'ar mL reçine 90 mL çözelti konularak, 25°C'de, 24 saat iyon değişimi yapılmıştır. Sonuç olarak yükleme çıkışından numuneler alınıp nikel derişimlerine ve reçinenin seçimliliğine bakılmıştır. Daha çok hidrometalurji alanında kullanılan MDS TP 220 reçinesi bu denen en reçineler arasında en başarılı olan olarak karşımıza çıkmıştır.

Çizelge 5.1 En yüksek iyon değişimini gerçekleştiren ve nikle seçici olan reçinenin belirlenmesi çalışmaları analiz sonuçları (Çözelti/ reçine oranı: 9/1, 25°C, 24 saat)

AÇIKLAMA	Al ppm	As ppm	Ca ppm	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	Fe ppm	Mg ppm	Mn ppm	Na ppm	Ni ppm	Si ppm	Zn ppm
Besleme çözeltisi- 2410 Üst Akımı	9	0	554	48	0	4	1	10568	445	120	1018	7	11
Lewatit CNP-80	8	0	509	46	0	4	1	10138	427	98	954	7	10
Lewatit S-100	7	0	515	47	0	3	1	10249	430	100	957	4	10
Lewatit MP-64	1	3	539	8	1	0	2	10433	350	107	280	2	1
Lewatit S-6328	1	0	543	46	1	1	3	10309	436	109	974	5	9
Lewatit M-500	8	0	545	46	0	3	1	10451	440	108	993	5	11
Lewatit IN 42	7	0	548	49	1	4	1	10597	454	108	1021	7	11
Lewatit MDS TP 220	0	1	513	1	0	0	9	6849	532	131	2	4	1
Lewatit MonoPlus TP 220	2	6	523	9	1	0	0	9567	533	65	84	5	5
AmberSep M4195	2	0	237	2	0	0	0	4568	231	33	42	3	0
Puromet MTS 9600	0	0	501	19	0	0	9	6752	525	124	10	6	3

İyon değişimi işlemi sonrası cözeltide nikel derişiminin azalması, reçinenin nikelde olan hassasiyetini göstermektedir. Çizelge 5.1’de görölen besleme cözeltisinde 1018 ppm nikel bulunmaktadır. MDS TP 220 reçinesi ile yürütölen calışmada 24 saatlik, iyon değişimi sonucunda cözeltide sadece 2 ppm nikel kalmıştır. Cözeltideki nikelin %99,8’inin MDS TP 220 reçinesine yüklendiği görölmektedir. Bu reçinenin en yüksek nikel iyonu kazanımını gerçekleştirdiği saptanmıştır. Bunun yanında seğimliliği de yüksektir. Diğer metalleri bünyesine almayıp daha cök nikel tercih etmiştir. Başlangıç cözeltisinde en yüksek derişime sahip olan magnezyumun yalnızca %35’ini yüklediği görölmektedir. Sodyum, kalsiyum ve mangani neredeyse hiç yüklememiştir. Analiz sonuçlarında bazı sapmalar meydana geldiği belirlenmiştir. Kalsiyum ve sodyum için bu durumun kullanılan saf sudan kaynaklandığı düşünölmektedir.

Bu reçinelerin arasından MDS TP 220 seğilmiştir. Ayrıca analiz sonuçları incelendiğinde Puromet MTS 9600 iyon değiştirici reçinesinin de nikel açısından başarılı olduğu görölmüştür. Ancak MTS 9600 reçinesine kıyasla, MDS TP 220 reçinesinin nikelde daha selektif olduğu belirlenmiştir. Nikeli daha cök ve magnezyumu daha az bünyesine yüklemiş olduğu için MDS TP 220 reçinesi seğilmiştir. Kesikli calışmalar sırasında, yine yüksek seçimlilik gösteren ve literatürde MDS TP220 ile kıyaslanan; MonoPlus TP 220 ve M 4195 reçineleri ile de denemeler yapılmıştır.



şekil 5.1 Kesikli reçine seçimi calışmaları (kullanılan reçineler; MDS TP 220, MonoPlus TP 220, M 4195)

5.2 Nikel İyonları Değişiminde Denge Süresinin Belirlenmesi

Çalışmalar kapsamında, Meta Nikel işletmesinden temin edilen 1066 ppm nikel iyonu içeren 2410 O/F çözeltisi kullanılarak; Lewatit MDS TP220, Lewatit MonoPlus TP220, AmperSep M4195 reçinelerinin denge süreleri belirlenmiştir. Aynı fonksiyonel gruba sahip olan bu reçinelerin benzer karakterde olduğu ve denge süresinin üçü için de 24 saat olduğu yapılan deneylerle tespit edilmiştir.

M 4195 reçinesi diğerlerine nazaran biraz daha hızlı iyon değişimi yapsa da iyon değişim süreci sonundaki derişimlere bakıldığında, 24 saatin sonunda, (Kołodysńska ve ark. 2014), bulgularına paralel olarak; MDS TP 220 reçinesinin en başarılı iyon değişimi işlemini gerçekleştirdiği tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalara dair analiz sonuçları ve grafikler aşağıda verilmiştir.

Çizelge 5.2 Kesikli testler kapsamında, her bir reçine için, zamana karşı, yükleme sonu çözeltilerinin nikel derişimleri.

Zaman, saat	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
MDS TP 220 için Ni, ppm	1066	585	434	326	281	225	183	158	121	97	69	41	11
MonoPlus TP 220 için Ni, ppm	1066	700	623	551	510	387	358	330	269	171	134	101	81
AmberSep M 4194 için Ni, ppm	1066	504	375	238	168	121	71	48	38	24	15	24	42

Reçinelerin iyon değişim hızları değerlendirilirken, kısa süre içerisinde en fazla iyon değişimini gerçekleştirebilmek temel alınmıştır. Çizelge 5.2 ile verilen analiz sonuçları incelendiğinde, 2 saatin sonunda alınan ilk numune ile 1066 ppm olan başlangıç nikel derişimi, MonoPlus TP 220 ile yürütülen çalışmada 700 ppm'e düştüğü görülmektedir. Aynı şekilde MDS TP 220 ve M 4195 reçinelerinde sırasıyla 585 ppm ve 504 ppm'e düşmüştür. Buradan en yavaş iyon değişimi işlemini gerçekleştiren reçinenin MonoPlus TP 220 ve en hızlısının ise AmberSep M 4195 olduğu sonucuna varılmaktadır. Fakat MDS TP 220 en fazla nikel iyonu değişimini gerçekleştiren reçinedir ve literatürde de nikel proseslerinde en işlevli reçine olduğu belirlenmiştir Wołowicz (2012), Kołodysńska (2014). Çizelge 5.3 ile verilen verimler incelendiğinde görülmektedir ki, nikel derişimlerindeki değişim %1-3 aralığına kadar düşmüştür. Nikel iyonlarının reçineye yüklenme oranı 22. saatte MDS TP 220, MonoPlus TP 220 ve M4195 için sırasıyla; %96, %91, %98 iken 24. saatte sırasıyla %99, %92, %96 olmuştur. Burada AmberSep M4195 reçinesinin 24. saat numunesinin analiz sonuçlarında bir yanlışlık olduğu açıktır. EK 1'de

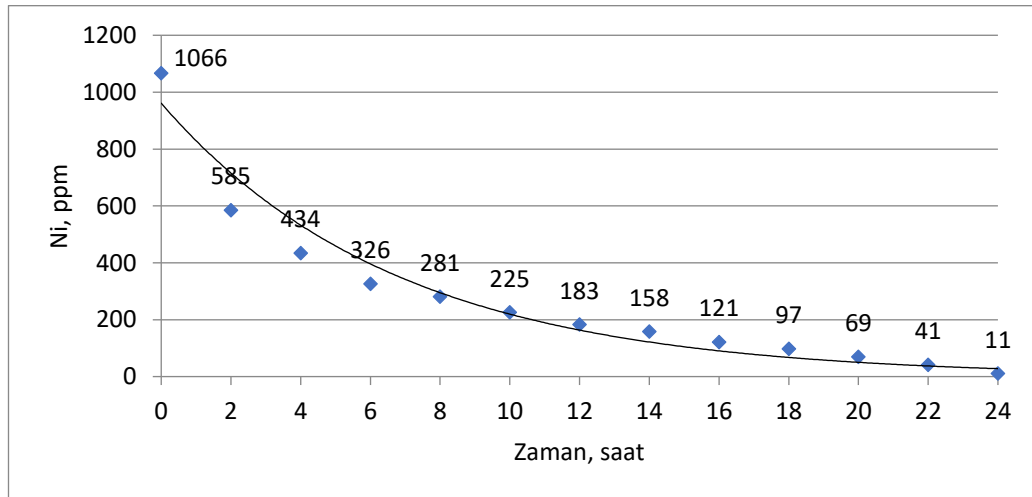
tüm ICP sonuçları bulunmaktadır. Burada da görülmektedir ki, diğer tüm metallerin derişiminde bir artış görülmüştür, ki bu mümkün değildir. Cihaz kaynaklı bir sıkıntı olabileceği düşünölmektedir.

Çizelge 5.3 Reçinelerin saat bazında zamana göre yüzde nikel iyonu değışimi verimleri.

Zaman, saat	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
MDS TP 220	45%	59%	69%	74%	79%	83%	85%	89%	91%	94%	96%	99%
MonoPlus TP 220	34%	42%	48%	52%	64%	66%	69%	75%	84%	87%	91%	92%
Ambersep M4195	53%	65%	78%	84%	89%	93%	95%	96%	98%	99%	98%	96%

5.2.1 Lewatit MDS TP 220 reçinesinin denge süresinin belirlenmesi

Başlangıçta 1066 ppm nikel içeren çözelti MDS TP 220 reçinesi ile 24 saat boyunca erlenlerde çalkalanmıştır. Çözeltideki nikel ve reçinedeki hidrojen iyonlarının yer değıştirmesi sonucu çözeltinin nikel derişimi zamanla düşmektedir. Bu düşüşün yeterli olduğu noktaya kadar geçen süre denge süresidir ve bu çalışmalarla 24 saat olarak belirlenmiştir. Zamana karşı nikel derişiminin değışimini veren ve MDS TP 220 reçinesi için çizilmiş olan grafik Şekil 5.2 ile aşağıda verilmiştir.



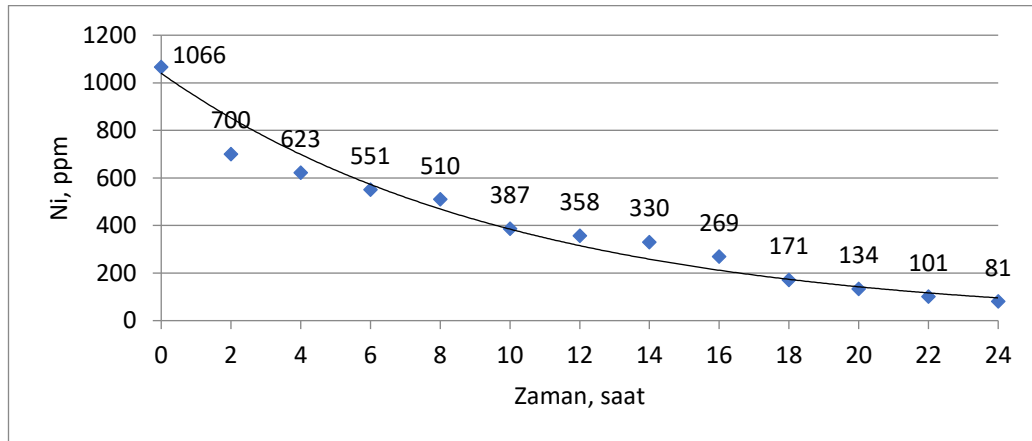
Şekil 5.2 Lewatit MDS TP 220 reçinesi için 2410 O/F çözeltisindeki nikel derişiminin zamanla değışimi (Çözelti/ reçine oranı: 9/1, 25°C, 24 saat)

Reçinenin makul bir hızla nikel iyonlarının değışimini sağladığı görölmektedir. 24 saatin sonunda alınan numunedeki nikel derişimi 11 ppm'dir. Bu değerin karşılığı %99 nikel

kazanımıdır. Bu yüksek verim deneylerde görüldüğü gibi, literatürde karşılaşılan araştırmalarla da desteklenmektedir. Ayrıca, reçine üreticilerince piyasadaki en yüksek kazanımı veren reçine olarak belirlenmiştir.

5.2.2 Lewatit MonoPlus TP 220 reçinesinin denge süresinin belirlenmesi

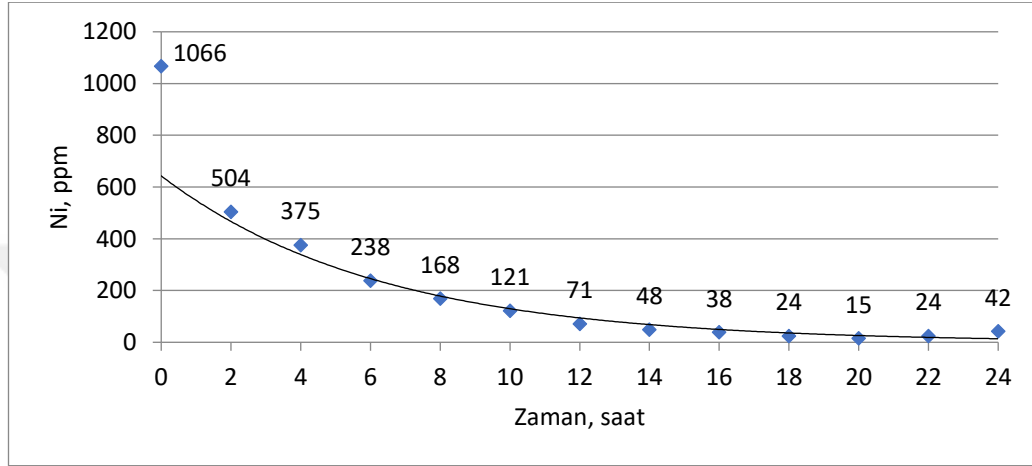
Kesikli çalışmalarla MonoPlus TP 220 reçinesi için elde edilen zamana karşı nikel derişimini veren grafik aşağıda Şekil 5.3 ile verilmiştir. Lewatit MonoPlus TP 220 reçinesinin dengeye gelme süresinin de 24 saat olduğu belirlenmiştir. Kazanım oranı hesaplamaları başlangıç çözeltisine göre yapılmıştır ve 24. saatin sonunda 22. saate göre %1 değişim görülmüştür. Denge süresi sonunda çözeltide 81 ppm nikel iyonu kalmıştır. Nispeten yüksek bir değer olmasına rağmen yine de %92 nikel kazanımı sağlanmıştır. Lewatit MonoPlus TP 220 ve Lewatit MDS TP 220 reçineleri aynı üreticinin aynı fonksiyonel gruba sahip reçineleridir. Ancak MDS TP 220 daha küçük tanecikli bir reçinedir. Nikel seçimliliğinin de uzun vadede daha yüksek olması sebebiyle üretilmektedir. Lewatit firmasının önerdiği reçine de MDS TP 220'dir.



Şekil 5.3 Lewatit MonoPlus TP 220 reçinesi için 2410 O/F çözeltisindeki nikel derişiminin zamanla değişimi (Çözelti/ reçine oranı: 9/1, 25°C, 24 saat)

5.2.3 AmberSep M4195 reçinesinin denge süresinin belirlenmesi

Kesikli deneylerle M4195 reçinesi için elde edilen zamana karşı nikel derişimini veren grafik aşağıda Şekil 5.4 ile verilmiştir. AmberSep M4195 reçinesinin dengeye gelme süresinin 24 saat olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.4 AmberSep M4195 reçinesi için 2410 O/F çözeltisindeki nikel derişiminin zamanla değişimi (Çözelti/ reçine oranı: 9/1, 25°C, 24 saat)

Analiz sonuçları incelendiğinde 20. saatten sonra nikel derişiminde bir artış olduğu görülmektedir. Böyle bir şey olamayacağından analiz sonuçlarında cihazdan kaynaklı bir hata olduğu düşünülmektedir. Çalışma sonunda %98 nikel kazanım verimi elde edildiği görülmüştür. AmberSerp M 4195 reçinesinin diğer iki reçineye göre daha hızlı olduğu belirlenmiştir.

5.3 İyon Değişiminde Kinetik Modellerin Belirlenmesi

Yürütülen çalkalama testleriyle denge süresi 24 saat olarak tespit edilmiştir. Kinetik modelleri belirleyebilmek için, yukarda belirtilen kesikli deneylerde elde edilen veriler kullanılmıştır. Reçinelerin iyon değiştirme kapasiteleri hesaplanarak, yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve partikül içi difüzyon hız modellerinden hangisine uygun oldukları tespit edilmiştir.

5.3.1 Lewatit MDS TP 220 reçinesi için kinetik modelin belirlenmesi

Lewatit MDS TP 220 Reçinesi için Kinetik modelin belirlenmesi amacıyla kullanılan deney verileri ve yapılan hesaplamalar aşağıda Çizelge 5.4 ve 5.5 ile özetlenmiştir.

Lewatit MDS TP 220 reçinesi ile yürütülen hız modelinin belirlenmesi çalışmasında, zamana karşı alınan numunelerin analiz sonuçlarına göre yapılan hesaplamalar neticesinde hız modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Bu kapsamda, yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve partikül içi difüzyon modelleri grafiğe geçirilmiştir. Modelin, deneysel verilere uygunluğu, grafikte görülen doğru denkleminin R^2 değeri temel alınarak değerlendirilmiştir.

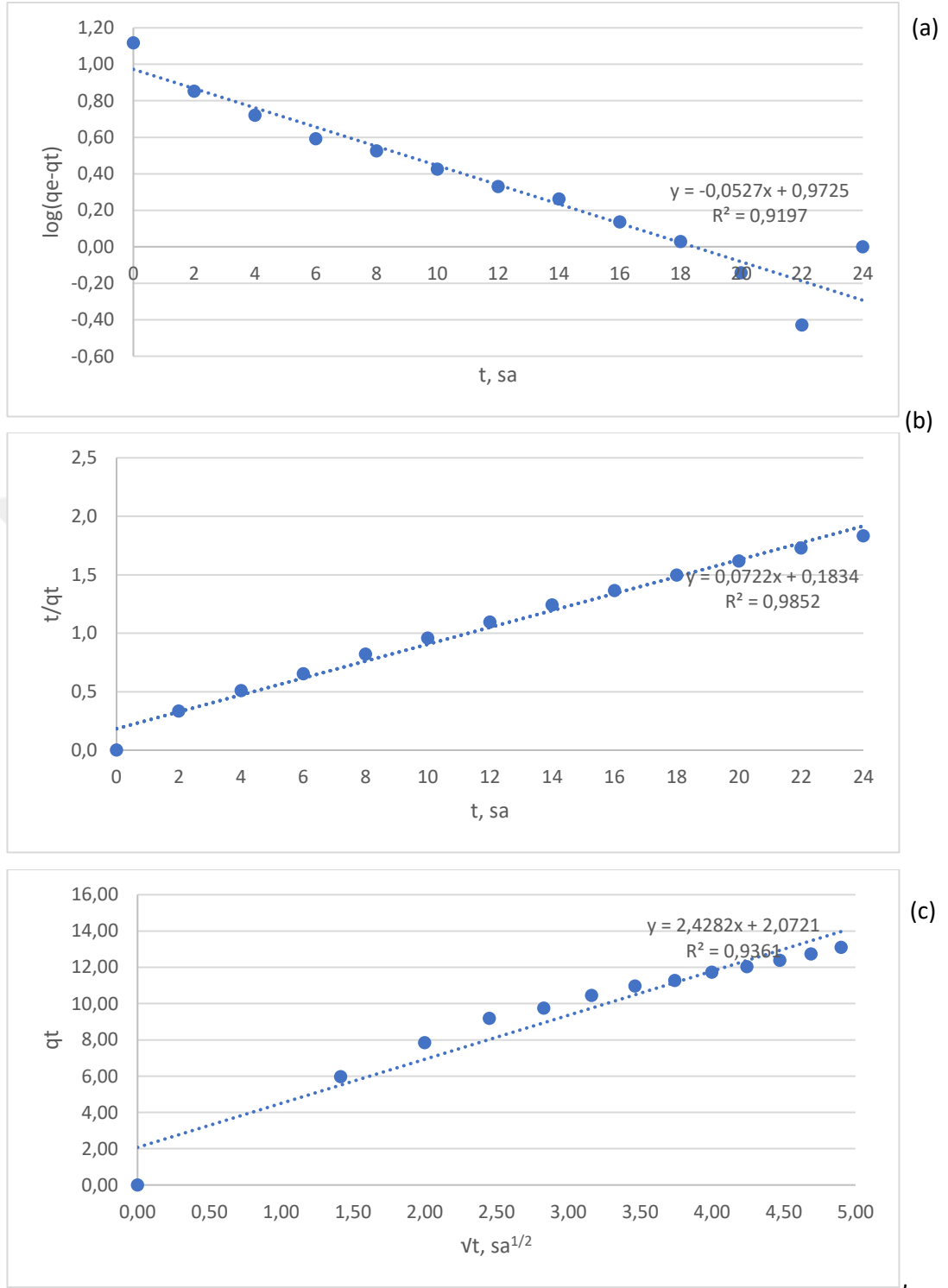
Sonuç olarak R^2 değeri en yüksek olan yalancı ikinci mertebeden hız modelidir. Grafikler Şekil 5.5'te sırasıyla (a), (b), (c) şeklinde verilmiştir.

Çizelge 5.4 Lewatit MDS TP 220 reçinesi ve 2410 O/F çözeltisi ile zamana karşı yapılan kesikli iyon değiştirici testlerine ait deney verileri

Lewatit MDS TP 220				
Zaman, sa	Çözelti Hacmi, mL	Derişim Ct, mg/L	İyon Değişirme Kapasitesi (qt), mg/g	%Yükleme Verimi
0	225	1066	0	0,0%
2	225	585	6,0	45,1%
4	225	434	7,8	59,3%
6	225	326	9,2	69,4%
8	225	281	9,7	73,6%
10	225	225	10,4	78,9%
12	225	183	11,0	82,8%
14	225	158	11,3	85,2%
16	225	121	11,7	88,6%
18	225	97	12,0	90,9%
20	225	69	12,4	93,5%
22	225	41	12,7	96,2%
24	225	11	13,1	99,0%

Çizelge 5.5 Lewatit MDS TP 220 reçinesinin hız modelinin belirlenmesi için gerekli veri ve hesaplamalar

Lewatit MDS TP 220							
Yalancı Birinci Mertebe Hız Modeli			Yalancı İkinci Mertebe Hız Modeli			Partikül İçi Difüzyon Modeli	
t (saat)	(qe-qt)	log(qe-qt)	t (saat)	qt	t/qt	$\sqrt{t}$	qt
0	13,1	1,1	0	0,0	-	0,0	0,0
2	7,1	0,9	2	6,0	0,33	1,4	6,0
4	5,3	0,7	4	7,8	0,51	2,0	7,8
6	3,9	0,6	6	9,2	0,65	2,4	9,2
8	3,4	0,5	8	9,7	0,82	2,8	9,7
10	2,7	0,4	10	10,4	0,96	3,2	10,4
12	2,1	0,3	12	11,0	1,09	3,5	11,0
14	1,8	0,3	14	11,3	1,24	3,7	11,3
16	1,4	0,1	16	11,7	1,36	4,0	11,7
18	1,1	0,0	18	12,0	1,50	4,2	12,0
20	0,7	-0,1	20	12,4	1,62	4,5	12,4
22	0,4	-0,4	22	12,7	1,73	4,7	12,7
24	0,0	-	24	13,1	1,83	4,9	13,1



Şekil 5.5 MDS TP 220 reçinesinin, 2410 O/F çözeltisindeki nikel iyonlarının değişimi için hız modelleri

(a): Yalancı birinci mertebe hız modeli

(b): Yalancı ikinci mertebe hız modeli

(c): Partikül içi difüzyon modeli

Lewatit MDS TP 220 reçinesi ile yürütülen hız modelinin belirlenmesi çalışmasında, yalancı ikinci mertebeden hız modeli uygun bulunmuş ve R^2 değeri 0,9852 olarak saptanmıştır. Literatürde MDS TP 220 ile ilgili yürütülen çalışmalarda kinetik incelemeye rastlanmamakla birlikte; MonoPlus TP 220 ve MDS TP 220 reçinelerin tanecik büyüklüğü dışında, gerek fonksiyonel grup gerek kullanım amacı anlamında belirgin bir fark olmadığı düşünüldüğünde kinetik modelin ikinci mertebeden hız modeline uygun bulunması beklenen bir sonuçtur.

5.3.2 Lewatit MonoPlus TP 220 reçinesi için kinetik modelin belirlenmesi

Lewatit MonoPlus TP 220 Reçinesi için Kinetik modelin belirlenmesi için kullanılan deney verileri ve yapılan hesaplamalar aşağıda Çizelge 5.6 ve 5.7 ile özetlenmiştir.

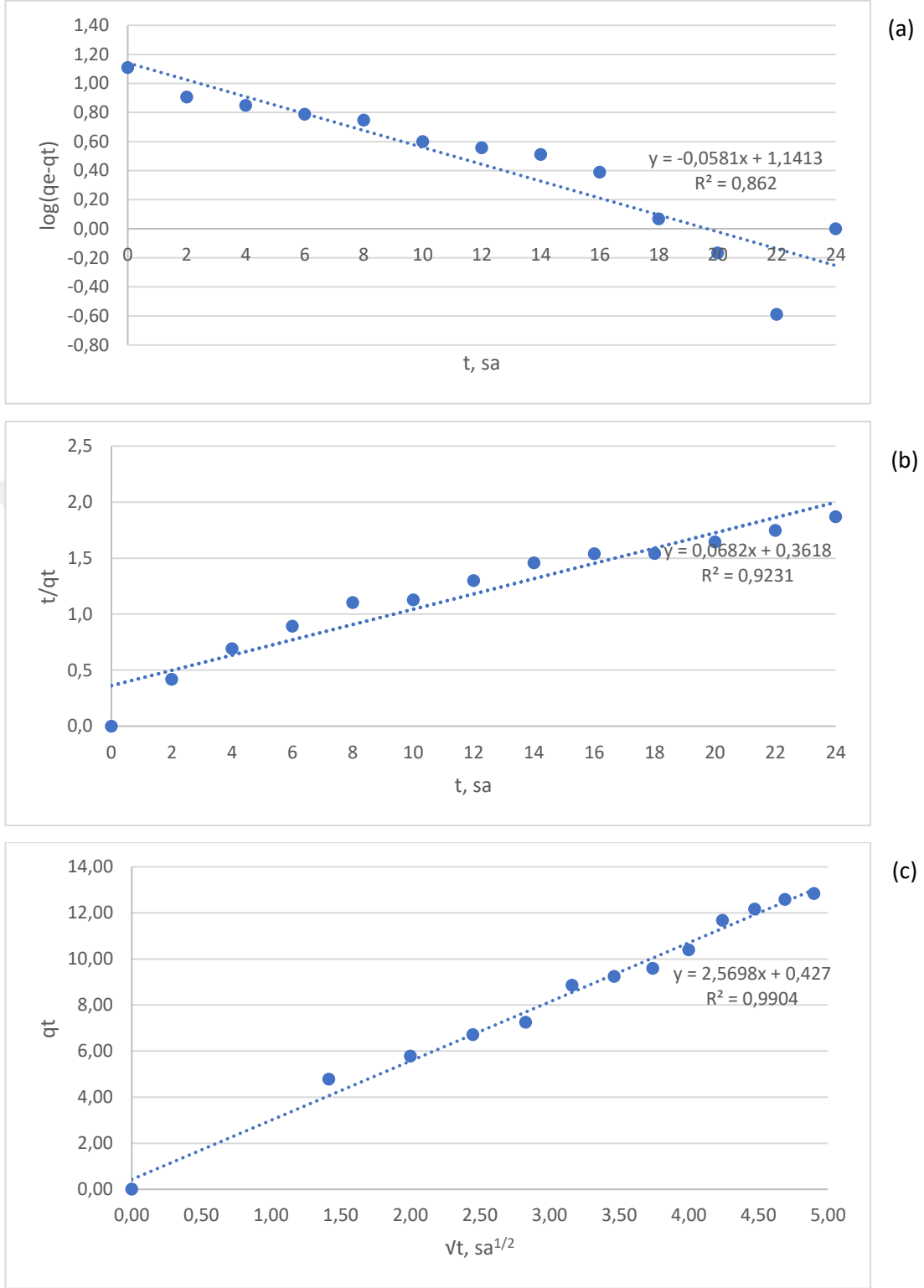
Çizelge 5.6 Lewatit MonoPlus TP 220 ve 2410 O/F çözeltisi ile zamana karşı yapılan kesikli iyon değiştirici testlerine ait deney verileri

Lewatit MonoPlus TP 220				
Zaman, sa	Çözelti Hacmi, mL	Derişim Ct, mg/L	İyon Değişirme Kapasitesi (qt), mg/g	% Yükleme Verimi
0	225	1066	0,00	0,0%
2	225	700	4,77	34,3%
4	225	623	5,78	41,6%
6	225	551	6,71	48,3%
8	225	510	7,25	52,1%
10	225	387	8,86	63,7%
12	225	358	9,23	66,4%
14	225	330	9,59	69,0%
16	225	269	10,39	74,7%
18	225	171	11,67	83,9%
20	225	134	12,16	87,5%
22	225	101	12,58	90,5%
24	225	81	12,84	92,4%

Çizelge 5.7 Lewatit MonoPlus TP 220 reçinesinin hız modelinin belirlenmesi için gerekli veri ve hesaplamalar

Lewatit MonoPlus TP 220							
Yalancı Birinci Mertebe Hız Modeli			Yalancı İkinci Mertebe Hız Modeli			Partikül İçi Difüzyon Modeli	
t (saat)	(qe-qt)	log(qe-qt)	t (saat)	qt	t/qt	$\sqrt{t}$	qt
0	12,84	1,11	0	0,00	-	0,00	0,00
2	8,07	0,91	2	4,77	0,42	1,41	4,77
4	7,06	0,85	4	5,78	0,69	2,00	5,78
6	6,13	0,79	6	6,71	0,89	2,45	6,71
8	5,59	0,75	8	7,25	1,10	2,83	7,25
10	3,98	0,60	10	8,86	1,13	3,16	8,86
12	3,61	0,56	12	9,23	1,30	3,46	9,23
14	3,25	0,51	14	9,59	1,46	3,74	9,59
16	2,45	0,39	16	10,39	1,54	4,00	10,39
18	1,17	0,07	18	11,67	1,54	4,24	11,67
20	0,68	-0,17	20	12,16	1,64	4,47	12,16
22	0,26	-0,59	22	12,58	1,75	4,69	12,58
24	0,00	-	24	12,84	1,87	4,90	12,84

Lewatit MonoPlus TP 220 reçinesi ile yürütülen hız modelinin belirlenmesi çalışmasında, zamana karşı alınan numunelerin analiz sonuçlarına göre yapılan hesaplamalar neticesinde hız modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Bu kapsamda, yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve partikül içi difüzyon modelleri grafiğe geçirilmiştir. R^2 değerinin az bir farkla partikül içi difüzyon modelinde en yüksek olduğu görülmüştür. Şekil 5.6’da sırasıyla (a), (b), (c) şeklinde verilmiştir.



Şekil 5.6 MonoPlus TP 220 reçinesinin, 2410 O/F çözeltisindeki nikel iyonlarının değişimi için hız modelleri
(a): Yalancı birinci mertbe hız modeli
(b): Yalancı ikinci mertbe hız modeli
(c): Partikül içi difüzyon modeli

Bulunan R^2 değerleri incelendiğinde reçinenin partikül içi difüzyon modeline daha uygun olduğu görülse de yalancı ikinci mertebeden modele göre çizilen doğrunun da R^2 değeri 0,92 olduğu için iki model için de uygundur denebilir. Literatür incelemesinde de Wołowicz vd. (2012) yaptıkları çalışmada yalancı ikinci mertebeden hız modelinin bu reçine için uygun olduğunu belirtmişlerdir. Kołodyńska vd. (2014) de çalışmalarında benzer bir sonuç bularak MonoPlus TP 220 reçinesinin yalancı ikinci mertebeden hız modeline uygun olduğunu ifade etmişlerdir. Çalışmalarında R^2 değerini temel almış ve 0,99 değeri ile en yüksek uyumu yakalamışlardır.

5.3.3 AmberSep M4195 reçinesi için kinetik modelin belirlenmesi

AmberSep M4195 Reçinesi için Kinetik modelin belirlenmesi için kullanılan deney verileri ve yapılan hesaplamalar aşağıda Çizelge 5.8 ve 5.9 ile özetlenmiştir.

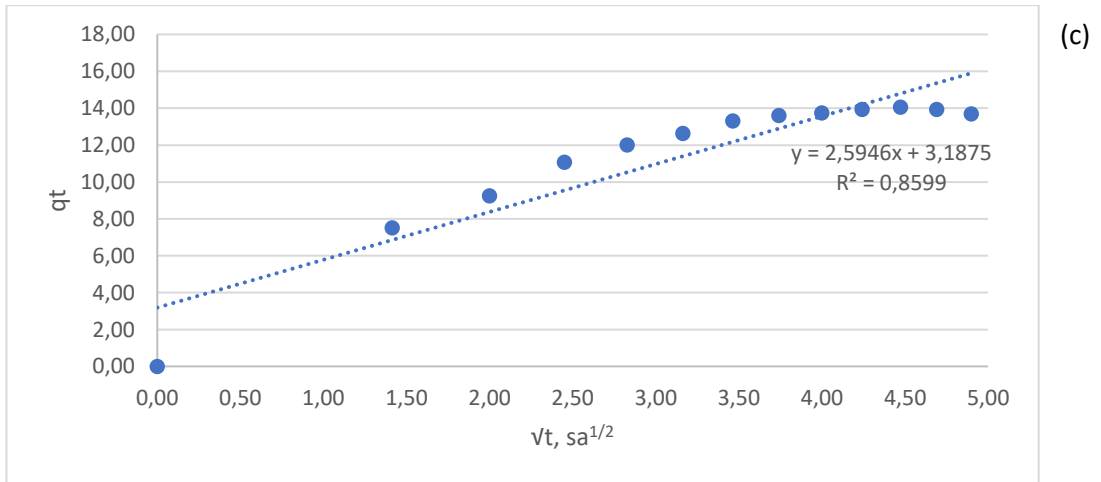
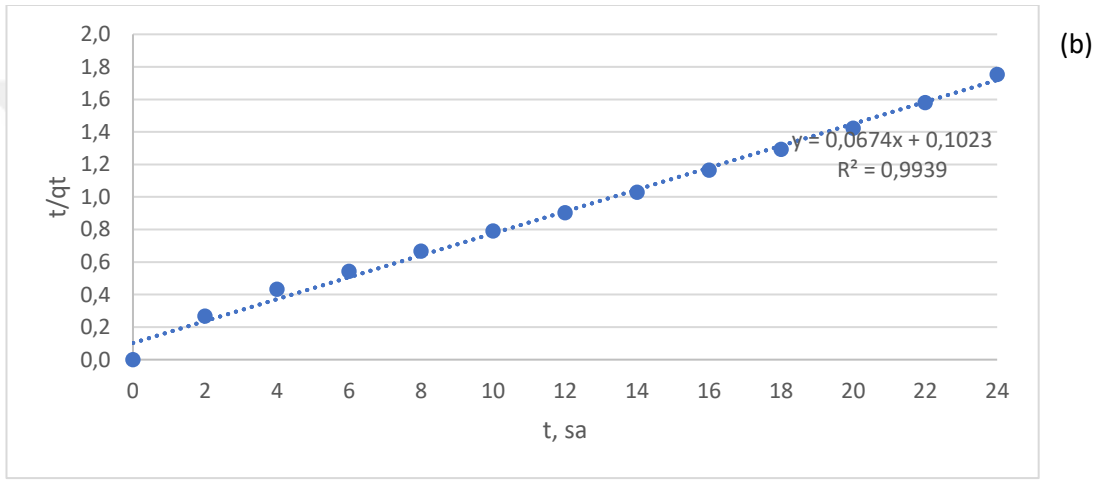
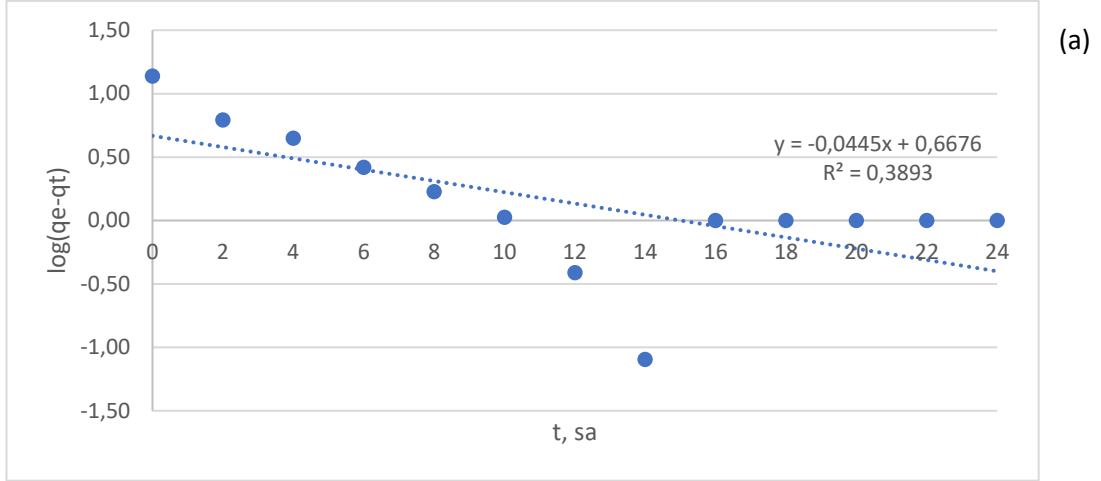
Çizelge 5.8 AmberSep M4195 ve 2410 O/F çözeltisi ile zamana karşı yapılan kesikli iyon değiştirici testlerine ait deney verileri

AmberSep M4195				
Zaman, sa	Çözelti Hacmi, mL	Derişim Ct, mg/L	İyon Değişirme Kapasitesi (qt), mg/g	% Yükleme Verimi
0	225	1066	0,00	0,0%
2	225	504	7,52	52,7%
4	225	375	9,24	64,8%
6	225	238	11,07	77,7%
8	225	168	12,01	84,2%
10	225	121	12,64	88,6%
12	225	71	13,31	93,3%
14	225	48	13,61	95,5%
16	225	38	13,75	96,4%
18	225	24	13,93	97,7%
20	225	15	14,05	98,6%
22	225	24	13,93	97,7%
24	225	42	13,69	96,1%

Çizelge 5.9 AmberSep M4195 reçinesinin hız modelinin belirlenmesi için gerekli veri ve hesaplamalar

AmberSep M4195							
Yalancı Birinci Mertebe Hız Modeli			Yalancı İkinci Mertebe Hız Modeli			Partikül İçi Difüzyon Modeli	
t	(qe-qt)	log(qe-qt)	t	qt	t/qt	$\sqrt{t}$	qt
0	13,69	1,14	0	0,00	-	0,00	0,00
2	6,18	0,79	2	7,52	0,27	1,41	7,52
4	4,45	0,65	4	9,24	0,43	2,00	9,24
6	2,62	0,42	6	11,07	0,54	2,45	11,07
8	1,68	0,23	8	12,01	0,67	2,83	12,01
10	1,06	0,02	10	12,64	0,79	3,16	12,64
12	0,39	-0,41	12	13,31	0,90	3,46	13,31
14	0,08	-1,10	14	13,61	1,03	3,74	13,61
16	-0,05	-	16	13,75	1,16	4,00	13,75
18	-0,24	-	18	13,93	1,29	4,24	13,93
20	-0,36	-	20	14,05	1,42	4,47	14,05
22	-0,24	-	22	13,93	1,58	4,69	13,93
24	0,00	-	24	13,69	1,75	4,90	13,69

AmberSep M4195 reçinesi ile yürütülen hız modelinin belirlenmesi çalışmasında, zamana karşı alınan numunelerin analiz sonuçlarına göre yapılan hesaplamalar neticesinde hız modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Bu kapsamda, yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve partikül içi difüzyon modelleri grafiğe geçirilmiştir. R2 değerinin 0,99 değeri ile yalancı ikinci mertebe hız modeline uyduğu görülmüştür. Şekil 5.7’de sırasıyla (a), (b), (c) şeklinde verilmiştir.



Şekil 5.7 AmberSep M4195 reçinesinin, 2410 O/F çözeltisindeki nikel iyonlarının değişimi için hız modelleri

- (a): Yalancı birinci mertebe hız modeli
(b): Yalancı ikinci mertebe hız modeli
(c): Partikül içi difüzyon modeli

AmberSep M4195 reçinesi ile yürütülen hız modelinin belirlenmesi çalışmasında, zamana karşı alınan numunelerin analiz sonuçlarına göre yapılan hesaplamalar neticesinde hız modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Diğer iki reçineler gibi M4195 reçinesi de aynı fonksiyonel gruba ve yakın karakterlere sahip olduğundan yalancı ikinci mertebe hız modeline R^2 değeri 0,99 ile daha çok uyduğu görülmektedir. Yine literatürde Kołodzyńska vd. (2014) de çalışmalarında benzer bir sonuç bulmuşlardır. AmberSep M4195 reçinesinin yalancı ikinci mertebeden hız modeline uygun olduğunu ve R^2 değerinin 0,99 olduğunu belirtmişlerdir.

Çizelge 5.10 MDS TP 220, MonoPlus TP 220, M4195 Reçineleri için hesaplanan, Yalancı Birinci Mertebe, Yalancı İkinci Mertebe ve Partikül İçi Difüzyon modeli denklemlerinin hız sabitleri

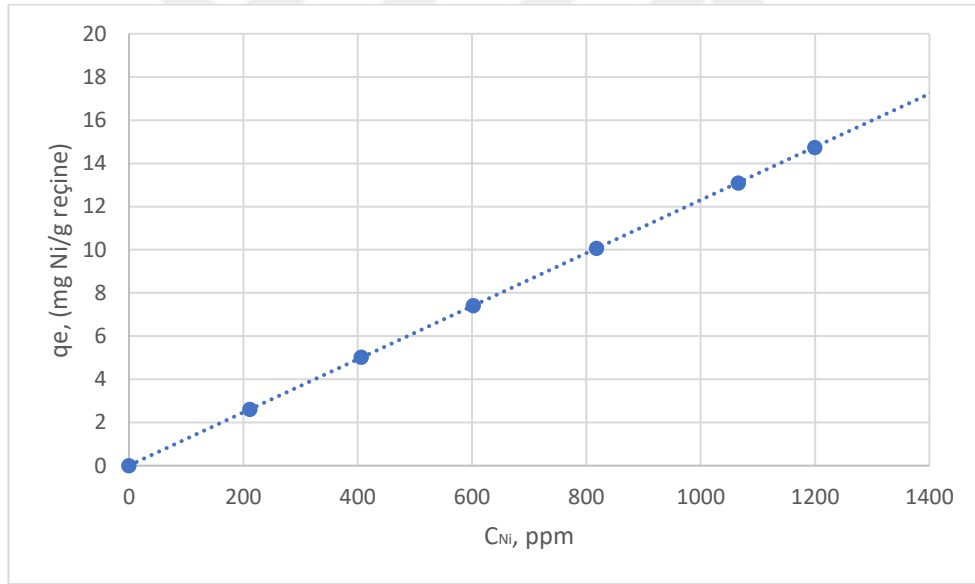
Reçine Ticari İsmi	q_e , mg/g (den.)	Yalancı Birinci Mertebe Hız Modeli			Yalancı İkinci Mertebe Hız Modeli			Partikül İçi Difüzyon Modeli	
		k_1 , dk ⁻¹	q_e , mg/g (hes.)	R^2	k_2 , g/mg dk	q_e , mg/g (hes.)	R^2	k_1 , mg/g ^{1/2} dk	R^2
MDS TP 220	13,10	0,1161	9,39	0,9197	0,0284	13,85	0,9852	2,4282	0,9361
MonoPlus TP 220	12,84	0,1280	13,85	0,8620	0,0129	14,66	0,9231	2,5698	0,9904
M4195	13,69	0,0980	4,65	0,3893	0,0444	14,84	0,9939	2,5946	0,8599

Kinetik Modellerin belirlenmesi çalışmaları; MDS TP 220 ve M4195 reçinelerinin yalancı ikinci mertebe hız modeline, MonoPlus TP 220 reçinesinin ise partikül içi difüzyon modeline daha uyumlu olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte MDS TP 220'nin partikül içi difüzyon modeline uyumluluğunu gösteren R^2 değeri 0,9361; MonoPlus TP 220'nin yalancı ikinci mertebe hız modeline uyumluluğunu gösteren R^2 değeri ise 0,9231 bulunmuştur. Bunlar yapı olarak da birbirine çok benzer reçineler olup MDS TP 220'nin nikel kazanma performansının daha iyi olduğu bilinmektedir. Kołodzyńska (2014) yaptığı çalışmada M4195 ve MonoPlus TP 220 için yalancı ikinci mertebeden hız denkleminin uygun olduğunu saptamıştır. Wołowicz (2012) ise yine MonoPlus TP 220 için yalancı ikinci mertebeden hız modelini uygun bulmuştur. Deney sonuçlarına bakıldığında R^2 değeri de MonoPlus için tamamen uyumsuz gibi görünmemektedir.

5.4 İzoterm Eğrilerinin Çizilmesi ve Denge Modellerinin Belirlenmesi

Farklı nikel bileşimlerinde yürütülen kesikli deneyler sonucu elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich denge modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Çalışmalar Lewatit MDS TP 220 reçinesi ile yürütülmüştür.

Reçinenin iyon değişim kapasitesine karşı, denge süresi sonunda çözeltide bulunan nikel iyonu derişimini veren, izoterm Şekil 5.8 ile verilmiştir. Bu tür bir izoterm Abbasi ve arkadaşları (2018) tarafından yapılan çalışmada da görülmektedir. Abbasi çalışmasında Lanxess Lewatit MonoPlus TP207XL reçinesi kullanmıştır. Bu reçinenin TP 220 ile oldukça benzer işlevde olduğu bilinmektedir ve ikisi de nikel geri kazanımı için kullanılmaktadır. Abbasi ve ark. yayınladıkları makalede, kendi sistemleri için, doğrusal nikel izotermine, bu aralıktaki verilerle mükemmel bir uyum sağladığını belirtmiştir.



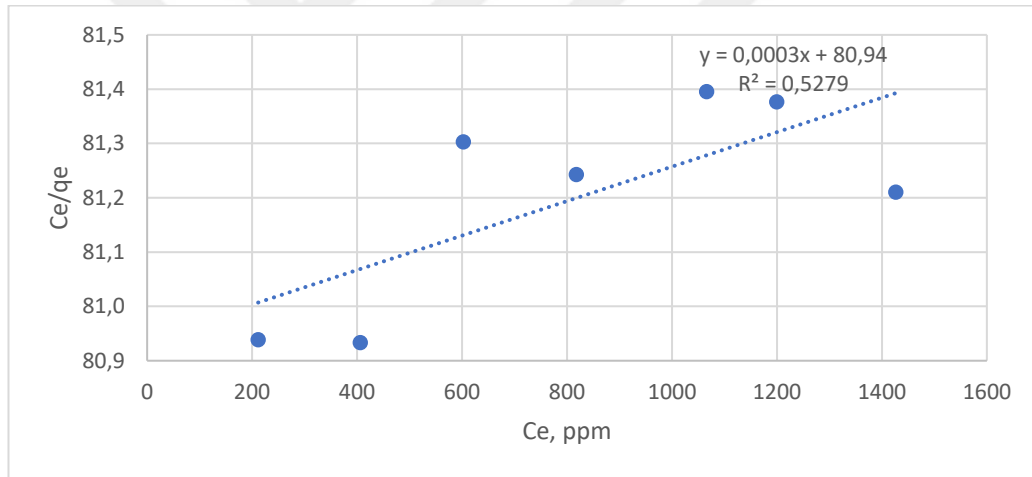
Şekil 5.8 MDS TP 220 reçinesine ait izoterm

200-1400 ppm aralığında nikel derişimine sahip çözeltiler ile çalışarak elde edilen veriler, reçinenin nikel tutma kapasitesi ve Langmuir ve Freundlich denklemleri için gereken hesaplamalar aşağıda Çizelge 5.11 ile verilmiştir.

Çizelge 5.11 MDS TP 220 reçinesi için denge modelleri

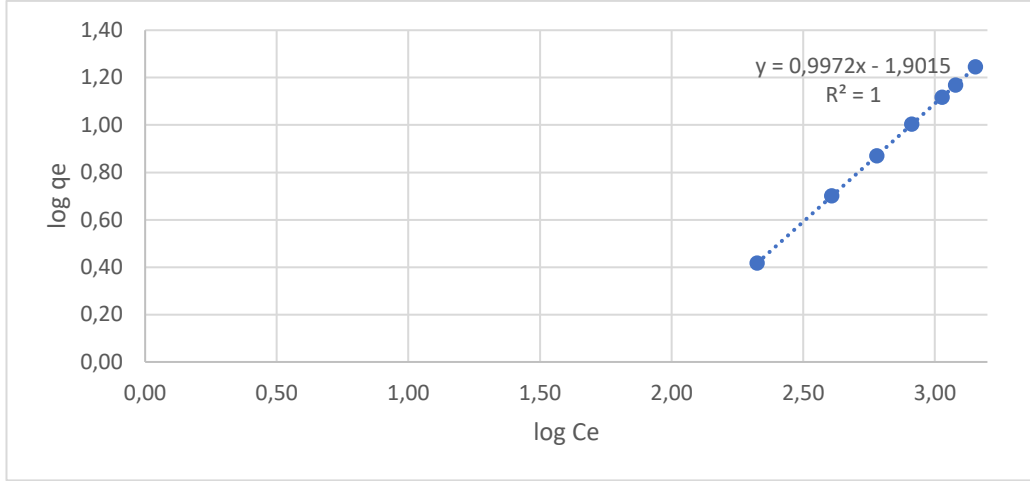
Başlangıç Ni derişimi C_0 , ppm	q_e , mg/g	Langmuir için		Freundlich için	
		C_e , ppm	C_e/q_e	$\log C_e$	$\log q_e$
211	2,61	211	80,9	2,33	0,42
406	5,02	406	80,9	2,61	0,70
602	7,41	602	81,3	2,78	0,87
818	10,07	818	81,2	2,91	1,00
1066	13,10	1066	81,4	3,03	1,12
1199	14,74	1199	81,4	3,08	1,17
1426	17,56	1426	81,2	3,15	1,24

Elde edilen veriler MDS TP 220 reçinesinin Langmuir modeline uymadığını göstermektedir. Lineerleştirilmiş denklemden yararlanarak çizilen doğrunun, R^2 değeri 0,5279 bulunmuştur. Langmuir modelinin doğrusallaştırılmış çizimi şekil 5.9 ile verilmiştir.



Şekil 5.9 MDS TP 220 reçinesinin nikel kazanımı için Langmuir denge modelinin doğrusallaştırılmış çizimi

Farklı nikel derişimlerinde gerçekleştirilen kesikli deneylerden elde edilen verilerin doğrusallaştırılmış Freundlich modeline tam uyumluluk gösterdiği tespit edilmiştir. Çizilen doğrunun R^2 değeri 1'e eşittir ve Şekil 5.10 ile verilmiştir.



Şekil 5.10 MDS TP 220 reçinesinin nikel kazanımı için Freundlich denge modelinin doğrusallaştırılmış çizimi

Bulgulara göre MDS TP 220 reçinesi Freundlich denge modeline uymaktadır. Çizilen grafiğe göre R^2 değeri 1'e eşit bulunmuştur.

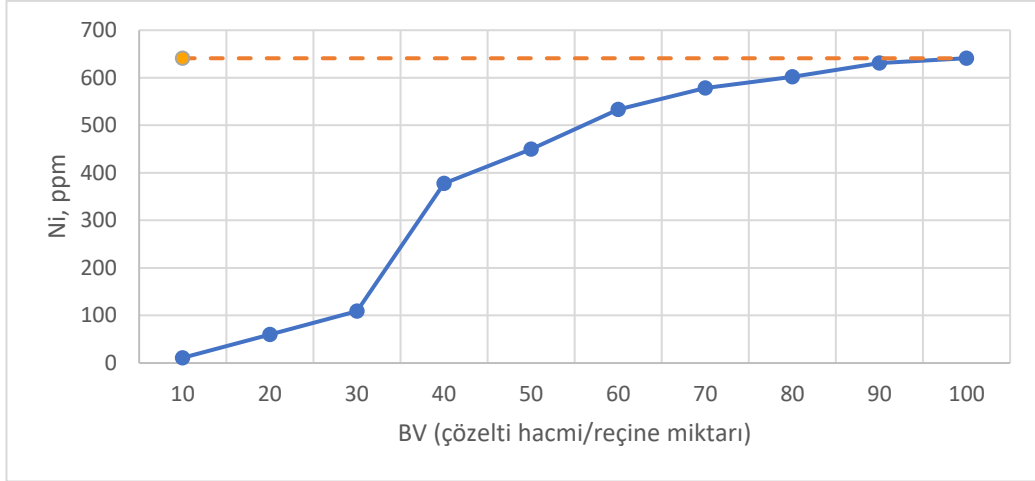
Freundlich modeli, Şekil 5.10 ile verilen grafiğin eğim ve kaymasından,

$$q_e = 0,01255 \times c_e^{0,9972}$$

bulunmuştur.

5.5 Nikel İyonu Değişimi için MDS TP 220 Reçinesinin Kırılma Noktasının Tespiti

Yürütülen sürekli deneylerde 36,25 g (50 mL) reçineden saatte 500 mL 2410 O/F çözeltisi geçirilmiştir. Başlangıçta kolona beslenen çözelti derişimi çıkışta da aynı olana kadar sürekli sistemde çalışılmaya devam edilmiştir. Başlangıç çözeltisi 641 ppm nikel derişimine sahiptir. 10 saatin sonunda kolon çıkışından alınan numunede 661 ppm nikel tespit edilmiştir. Toplamda 5000 mL 2410 çözeltisi kolona beslenmiştir. Spesifik hız 10 BV/h'tir. Çalışmaların neticesinde kırılma (kırılma noktası) noktası bu başlangıç derişimi için 30 BV (yatak hacminin 30 katı) olarak bulunmuştur.



Şekil 5.11 Yükleme işlemi sırasında MDS TP 220 reçinesinin yatak hacmi boyunca nikel iyonu derişiminin değişimi

Başlangıç çözeltisinin nikel derişimi düşükken yani, tesis 6 aylığına durdurulduğunda bu çalışmalar yapıldığından çözelti hacmi fazla çıkmıştır. Burada dikkate alınması gereken nokta reçinenin nikel yükleme kapasitesinin belirlenmesidir.

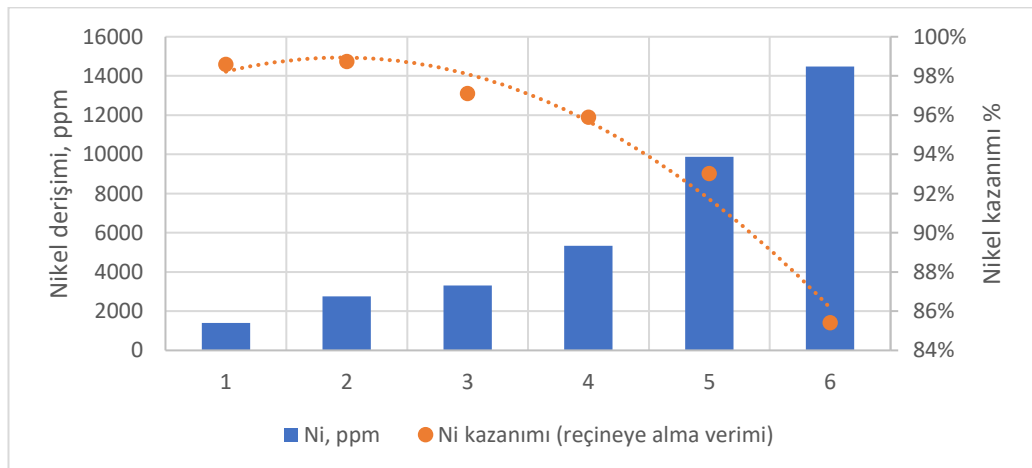
Bu çalışmayla 36,25 g (50 mL) reçinenin kapasitesi de belirlenmiştir. MDS TP 220 reçinesinin litresinde yaklaşık 24 g nikel tuttuğu bu çalışmalarla tespit edilmiştir. Bu bilgi farklı nikel derişimlerindeki besleme çözeltileriyle çalışıldığında da, en uygun koşulların belirlenebilmesi için, önem arz etmektedir. Çizelge 5.12’de yapılan sürekli çalışmaya ait kütleli veriler yer almaktadır. Buna göre, başlangıçta çözeltide 3,207 g nikel bulunmaktadır. Reçinenin kazandığı nikel iyonu miktarı ise 1,210 g olmuştur. Çizelge 5.12’de saat başı alınan numunelere yüklenme verimleri de yer almaktadır. İlk 3 saat verimler sırasıyla %98, %91, %83 olmuştur. İlk bir saatte reçine boş ve nikel iyonlarına aç olarak düşünülebilir. Zamanla bünyesindeki hidrojen iyonlarıyla nikel iyonlarını yer değiştirdiğı için, nikel değişimini yapabilecek alan azalmakta ve performans giderek düşmektedir. Son saatte sadece 0,2 mg nikel reçine bünyesine dahil olabilmıştır yani reçine tam olarak doymuştur denebilir.

Çizelge 5.12 Tam yükleme çalışmasında reçinenin nikel tutma kapasitesi ve yüzde verim hesabı

Yüklenme Süresi, sa	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Toplam
Çözeltildeki Nikel Miktarı (mg)	320,7	320,7	320,7	320,7	320,7	320,7	320,7	320,7	320,7	320,7	3207,4
Reçinenin Tuttuğu Nikel Miktarı (mg)	315,2	290,7	266,2	132,0	95,8	54,2	31,4	19,8	5,2	0,2	1210,9
% Ni Yükleme verimi	98,29	90,65	83,01	41,15	29,88	16,91	9,80	6,18	1,63	0,05	

5.6 Başlangıç Nikel Derişiminin Reçinenin Nikel Kazanımına Etkisi

Yaklaşık 10 g nikel içeren farklı nikel derişiminde çözeltilerin MDS TP 220 reçinesine beslenerek reçinenin nikel kazanımı incelenmiştir. Çözeltilerin nikel derişimleri; 14500, 10000, 5500, 3300, 2700, 1400 ppm'dir. Bulgulara göre yaklaşık 2700 ppm'in üzerinde nikel içeren çözeltiler ile çalışıldığında nikel kazanım verimi %99'un altına düşmektedir. Eğer nikel derişimi 5500'ün üzerine çıkarsa nikel kazanım verimleri %96'nın altına düşmektedir. Nikel kazanımı için 2700-3000 ppm Ni derişimlerinin üzerine çıkmanın nikel kaybına sebep olduğu görülmüştür.



Şekil 5.12 Artan nikel derişimlerine karşılık gelen, reçinenin nikel kazanım verimleri (Spesifik Hız: 1 BV/h, pH 4,5)

Derişim 5300 ppm'lere çıktığında nikel kazanımı %96 iken; 3300 ppm'lerde kazanım %97 olmaktadır. Dolayısıyla optimum değer 5300 ppm civarı olarak belirlenebilir.

Metal kazanımı için başlangıç derişiminin önemi Şekil 5.12'de görülmektedir. İyon değıştirici sistemlerde metal derişiminin artması, kazanım verimini azaltmaktadır. Bu durum adsorpsiyonda da benzer şekildedir. Metal derişiminin artması, adsorpsiyon verimini (mg/g) azaltmaktadır. Başka bir deyişle, çözeltide metal derişiminin azalması ile katı yüzeyinde adsorplanan metal miktarı artmaktadır. Reçine/ adsorban, bağlayabileceğinden/ adsorplayabileceğinden daha yüksek derişimde metal çözeltisi ile karşılaştırıldığında, kendi kapasitesinin üzerinde olan metal miktarı kazanılamamış olarak kalmaktadır. Dolayısıyla başlangıçtaki metal miktarı ile kazanılan metal miktarı arasındaki fark artmakta ve verim düşmektedir. Literatürde de başlangıç derişimi önemli bir parametre olarak araştırılmış ve Kołodzyńska vd. (2014), Ma vd. (2019) çalışmalarında daha düşük metal derişimlerinde daha yüksek verimlerin elde edildiğini göstermişlerdir.

5.7 Asit Derişiminin Elüsyonla Geri Kazanım Verimine Etkisi

Elüsyon, yani nikel ike yüklü reçinenin H_2SO_4 ile rejenerasyonu ve nikelin yüklü reçineden geri kazanımında gerekli sülfürik asit derişimini saptamak amaçlanmıştır. Cam kolonda sürekli çalışma yapılmıştır.

Hesaplamalar yapılırken, reçineye yüklenme verimlerinde görülen küçük farklılıkların elüsyon verimlerini etkilememesi için nikel geri kazanım verimleri hesaplanırken aşağıdaki adımlar izlenmiştir:

- Reçineye yüklenen nikel kütlesi (o andaki nikel kapasitesi) denklem (4.2) ile hesaplanmıştır.
- Asit çözeltisi ile elüsyon sonucu kazanılan nikel kütlesi hesaplanmıştır.
- Elüsyon ile kazanılan nikel kütlesi, reçinenin o andaki nikel kapasitesine oranlanarak yüz ile çarpılmıştır.

Böylece nikel geri kazanım verimi, reçineye yüklenme veriminden etkilenmemektedir. Çizelgelerde yer alan “toplam verim” ise, reçinenin boşaltım adımlarından elüsyon ve

rejenerasyon ile geri kazanılan nikelin başlangıçta çözeltide olan nikel kütesine oranını ifade etmektedir.

Kolon çalışmalarında elde edilen metal kazanım verimleri Çizelge 5.13, 5.14 ve 5.15 ile verilmiştir. Burada dikkat edilmesi gereken nikel ve kobalt iyonlarına ait verimlerdir. Çünkü bakır, demir gibi verimlerde tutarsızlık gösteren iyonlar zaten çözeltide çok az bulunduğundan ICP-OES dedeksiyon limitinin altında kalabilmekte ve analizlerde sapmalar görülebilmektedir.

Asit çözeltilerinin hacmi sabit tutularak yapılan parametrik çalışmalarda 4M H₂SO₄ çözeltisi ile elde edilen verimlerin en yüksek olduğu Çizelge 5.13'te görülmektedir. Burada nikelin %98'inin geri kazanımı söz konusudur. Oldukça başarılı bir sonuç elde edilmiştir. Ancak 4M yüksek bir derişimdir. Hem reçinenin uzun ömürlü olması hem de ileride, buradan kazanılan çözeltiden nikel sülfat ürününe gidilebilmesi açısından daha düşük asit derişimleri tercih edilmektedir.

Çizelge 5.13 MDS TP 220 reçinesinin 4M H₂SO₄ çözeltisiyle elüsyonundan elde edilen metal geri kazanım verimleri.

MDS TP 220	%Al	%Co	%Cr	%Cu	%Fe	%Mg	%Mn	%Ni	%Sc	%Zn
Nikel yüklenme verimi	0	93	0	100	9	1	1	100	0	85
Saf su ile yıkama	0	1	0	1	52	90	95	0	0	3
Magnezyum giderme	0	1	0	0	12	8	4	0	0	4
Elüsyon - Geri kazanım	0	100	0	96	44	1	0	98	0	89
Rejenerasyon	0	2	0	120	26	0	0	2	0	2
Toplam Geri kazanım verimi	0	94	0	100	4	0	0	100	0	76

Farklı derişimlerde asit çözeltileriyle yürütülen nikelin geri kazanım çalışmalarında 3M H₂SO₄ çözeltisiyle de testler gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.14'te reçineye yüklü nikel iyonlarının %88'inin, kobalt iyonlarının ise %78'inin geri kazanılabildiği görülmektedir.

Çizelge 5.14 MDS TP220 reçinesinin 3M H₂SO₄ çözeltisiyle elüsyonundan elde edilen metal geri kazanım verimleri.

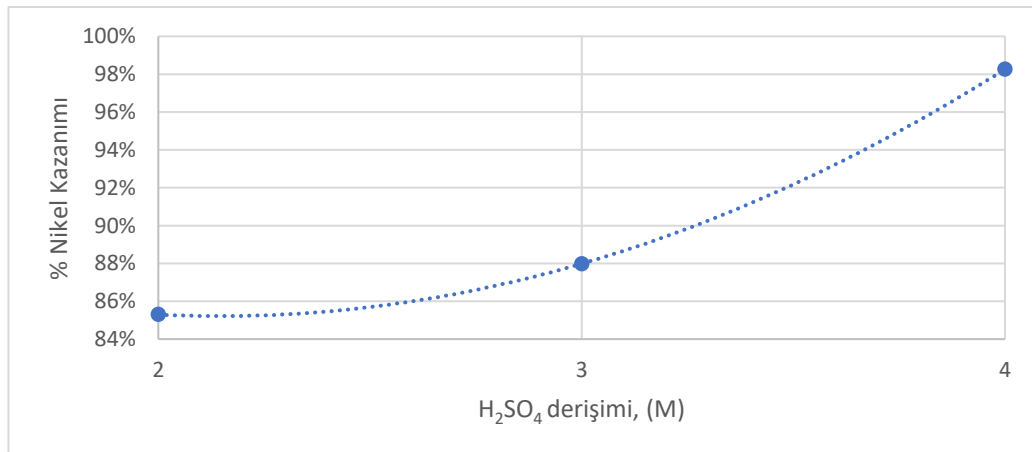
MDS TP 220	%Al	%Co	%Cr	%Cu	%Fe	%Mg	%Mn	%Ni	%Sc	%Zn
Nikel yüklenme verimi	92	79	94	100	39	7	7	97	0	72
Saf su ile yıkama	1	3	2	0	101	89	33	0	0	7
Magnezyum giderme	0	3	3	0	71	1	1	0	0	8
Elüsyon - Geri kazanım	0	78	60	26	100	0	0	88	0	78
Rejenerasyon	0	2	24	48	100	0	0	5	0	2
Toplam Geri kazanım verimi	0	62	56	27	100	0	0	86	0	56

Yürütülen nikelin geri kazanım çalışmalarında son olarak 2M H₂SO₄ çözeltisi ile testler gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.15 ile verilen sonuçlar incelendiğinde 3M ile yapılan çalışmalara kıyasla büyük bir düşüş olmadığı görülmüştür. Daha az asit harcanmasının avantajları göz önünde bulundurulduğunda sonuçların başarılı olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 5.15 MDS TP 220 reçinesinin 2M H₂SO₄ çözeltisiyle elüsyonundan elde edilen metal geri kazanım verimleri.

MDS TP 220	%Al	%Co	%Cr	%Cu	%Fe	%Mg	%Mn	%Ni	%Sc	%Zn
Nikel yüklenme verimi	17	71	95	100	47	6	4	95	0	65
Saf su ile yıkama	13	7	1	0	4	90	71	0	0	10
Magnezyum giderme	0	3	0	0	2	1	1	0	0	6
Elüsyon - Geri kazanım	11	80	24	2	23	0	0	85	0	85
Rejenerasyon	0	3	21	13	16	0	0	9	0	4
Toplam Geri kazanım verimi	2	56	23	2	11	0	0	81	0	56

Sonuçlar, nikel kazanımı ve kullanılan asit derişimi açısından Şekil 5.13'te görselleştirilmiştir.

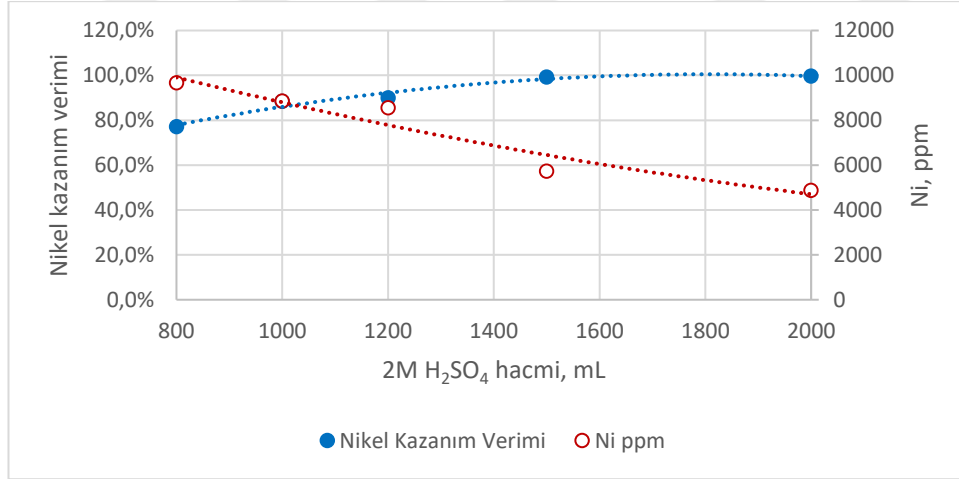


Şekil 5.13 Elüsyonda kullanılan asit derişimlerine karşılık geri kazanılan nikel yüzdesi

MDS TP 220 reçinesi nikel selektif bir reçinedir, fakat az da olsa magnezyum ve mangan da reçineye yüklenmektedir. Elüsyon aşamasında bu istenmeyen metallerin çözeltiye gelmesinin önüne geçebilmek için, yükleme basamağından sonra iki aşamalı yıkama gerçekleştirilmiştir. İlk yıkama saf suyla; ikinci yıkama ise 0,05 M H_2SO_4 çözeltisiyle gerçekleştirilmiştir. Bu sayede magnezyum ve mangan, nikel yüklenmiş reçineden uzaklaştırılmaktadır. Sonuç olarak elüsyon basamağına geçildiğinde reçinede magnezyum ve mangan kalmamaktadır. Dolayısıyla bu safsızlıklar, elüsyon çözeltisine ulaşmadan uzaklaştırılmıştır. Tüm elüsyon çalışmalarından önce yıkamalar gerçekleştirilmiştir.

5.8 Elüsyon Hacminin Nikel Geri Kazanımına Etkisi

Elüsyon aşamasında reçinenin nikelden ayrılması söz konusu olduğundan çözelti hacmi artırıldığında temas yüzeyi artacağı için % Ni kazanım veriminin de artacağı öngörülmüştür. Çalışmalarda kolondaki yatak hacmi 500 mL'dir.



Şekil 5.14 Elüsyon çözeltisinin (2 M H_2SO_4) artan hacmine göre % Ni kazanım verimleri

Şekil 5.14'de de görüldüğü gibi hacim arttığında daha seyreltik çözeltiler elde edilmekte, dolayısı ile Ni ppm'i düşmektedir. Daha seyreltik bir nikel içeriğine sahip elüsyon sıvısı elde edilmektedir. Ancak aynı zamanda hacim artışı verim artışı da getirmektedir. Burada

karar verilmesi gereken nokta, prosesin devamı kurgulandığında yüksek verimin mi yoksa derişik çözelti eldesinin mi daha önemli olacaktır.

Şekil 5.14'ten iki eğrinin kesim noktası olan 1000 mL, 2M H_2SO_4 çözeltisi kullanılmasıyla %90 nikel geri kazanımı sağlanacağı ve elde edilen çözeltinin 9000 ppm nikel içereceğı görölmektedir.



6. SONUÇ VE YORUM

Tez çalışmasında nikelin Meta Nikel Kobalt A.Ş. prosesinde, lateritik cevherden elde edilen, metal yüklü çözeltiden nikelin iyon değişimi yöntemiyle geri kazanılması amaçlanmıştır. Çalışmalara ilk olarak nikel için en seçici ve yüksek kazanım sağlayan reçinenin belirlenmesi ile başlanmıştır. İyon değiştirici reçine belirlendikten sonra, denge süresi ve uygun olduğu kinetik model ve denge modeli saptanmıştır. Reçinenin nikel kapasitesi bulunmuştur. Ek olarak besleme çözeltisindeki nikel derişiminin kazanıma etkisi, reçineden nikelin geri kazanımında (elüsyon aşaması), H_2SO_4 çözeltisinin derişim ve hacminin etkisi incelenmiştir.

Lewatit MDS TP 220 reçinesinin en yüksek nikel iyonu kazanımını gerçekleştirdiği saptanmıştır. Analiz sonuçları incelendiğinde nikel yükleme kapasitesi ve seçiciliği yüksek bir reçine olduğu görülmüş ve çalışmalarda MDS TP 220 reçinesine odaklanılmıştır. Literatürde MDS TP220 ile kıyaslanan reçinelerden; MonoPlus TP 220, AmberSep M 4195 ile de çalışmalar yürütülmüştür.

MDS TP220, MonoPlus TP 220, AmberSep M 4195 reçinelerinin denge sürelerinin aynı ve 24 saat olduğu belirlenmiştir. Aralarından en yavaş iyon değişimi işlemini gerçekleştiren reçinenin MonoPlus TP 220 olduğu ve en hızlısının ise AmberSep M 4195 olduğu saptanmıştır. Bunlara ek olarak; MDS TP 220, %99 oranında nikel kazanımı sağlayarak en fazla nikel iyonu değişimini gerçekleştiren reçine olmuştur. Bu sebeple nikel kazanımı için en başarılı reçinenin MDS TP 220 olduğu belirlenmiştir.

Kinetik Modellerin belirlenmesi çalışmaları ile MDS TP 220 ve M4195 reçinelerinin yalancı ikinci mertebe hız modeline, MonoPlus TP 220 reçinesinin ise partikül içi difüzyon modeline daha uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte MDS TP 220'nin partikül içi difüzyon modeline uyumluluğunu gösteren R^2 değeri 0,9361; MonoPlus TP 220'nin yalancı ikinci mertebe hız modeline uyumluluğunu gösteren R^2 değerinin ise 0,9231 olduğu bulunmuştur. Bunlar yapı olarak da birbirine çok benzer reçineler olup MDS TP 220'nin nikel kazanma performansının daha iyidir. Kołodyńska (2014) yaptığı çalışmada M4195 ve MonoPlus TP 220 için yalancı ikinci mertebeden hız denkleminin uygun olduğunu saptamıştır. Wołowicz (2012) ise yine MonoPlus TP 220 için yalancı

ikinci mertebeden hız modelini uygun bulmuştur. Dolayısıyla üç reçinenin de yalancı ikinci mertebeden hız modeline uygun olduğu söylenebilir.

Lewatit MDS TP 220 reçinesine ait izotermin çizilmesi ve denge modelinin belirlenmesi üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Abbasi ve arkadaşları (2018) tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde doğrusal bir izoterm bulunmuştur. Bununla birlikte MDS TP220 reçinesinin Freundlich denge modeline uyduğu ve R^2 değerinin 1,00'e eşit olduğu yapılan çalışmalarla belirlenmiştir.

Kesikli çalışmalardan sonra sürekli kolon çalışmalarına geçilmiştir. Laboratuvar ölçekli cam kolonlarda kırılma noktasının ve reçine kapasitesinin tespiti, nikel derişiminin kazanıma etkisi, asit derişiminin elüsyon ile geri kazanıma etkisi, elüsyon hacminin geri kazanıma etkisi çalışılmıştır. Bu çalışmalar esnasında seçilecek en uygun süre de belirlenmiştir.

Kırılma noktasının tespiti için yapılan çalışmalarda 10 BV/h spesifik hızla çalışılmıştır ve 3 saat yükleme sonunda kolondan çıkan çözeltinin nikel derişiminin hızla arttığı görülmüştür. Dolayısıyla reçine kolonundan yatak hacminin 30 katı kadar çözelti geçirilebileceği ve optimum operasyon süresinin de 3 saat olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda MDS TP 220 reçinesinin nikel kazanım kapasitesi, litresinde yaklaşık 24 g nikel olarak saptanmıştır. Bu bilgi farklı nikel derişimlerindeki besleme çözeltileriyle çalışıldığında da en uygun koşulların belirlenebilmesi için önem arz etmektedir.

Yaklaşık 10 g nikel içeren, farklı derişimlerdeki çözeltiler, MDS TP 220 reçinesine beslenmiş ve reçinenin nikel kazanımına etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar ile nikel derişimi arttıkça, reçineye bağlanabilen miktarın azaldığı, yani nikel kazanım veriminin düştüğü tespit edilmiştir. Reçine, bağlayabileceğinden daha yüksek derişimde metal çözeltisi ile muamele edildiğinde, kendi kapasitesinin üzerinde olan metal miktarı kazanılamamış olarak kalmaktadır. Dolayısıyla başlangıçtaki metal miktarı ile kazanılan metal miktarı arasındaki fark artmakta ve verim düşmektedir. Nikel kazanımı sırasında derişim değeri, 2700-3000 ppm'in üzerine çıktığında kayıpların arttığı görülmüştür. Örneğin, nikel derişimi 5300 ppm'lere çıktığında nikel kazanımı %96 iken; 3300 ppm'lerde kazanım %97 olmaktadır. Dolayısıyla optimum nikel derişimi değeri 5300 ppm civarı olarak belirlenmiştir. Literatürde de başlangıç derişimi önemli bir parametre

olarak araştırılmış ve Kołodyńska vd. (2014), Ma vd. (2019) çalışmalarında daha düşük metal derişimlerinde daha yüksek verimlerin elde edildiğini göstermişlerdir.

Nikel iyonları reçinelere yüklendikten sonra geri kazanım yapabilmek için asit çözeltileriyle elüsyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Hacimler sabit tutularak farklı derişimlerde asit çözeltileri hazırlanmış ve nikel geri kazanımına etkisi incelenmiştir. 2-3-4 M H₂SO₄ çözeltileri ile elüsyon işlemi sonucu nikel geri kazanım verimleri sırasıyla; %98, %88, %85 olmuştur. Geri kazanım işleminden sonra nikel iyonları asitli çözeltiye alındığından buradan kristalizasyonla, çöktürme işlemleriyle veya elektrolizle ürün eldesi oldukça zordur. Bu yüzden asit derişiminin mümkün olduğunca düşük olması istenir. Yapılan çalışmalar sonucunda 2M veya 3M asit derişiminin uygun olduğu bulunmuştur. Çalışmaların devamında 2M H₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır.

Nikelin reçineden geri kazanımında elüsyon için kullanılan asit çözeltisinin hacminin artırılmasının da oldukça önemli olduğu saptanmıştır. Yüksek hacimde asidik çözelti ile elüsyon yapıldığında, nikel kazanım oranı yüksek, fakat nikelce seyreltik çözeltiler elde edilmektedir. Burada nikel kazanımının mı yoksa çözelti derişiminin mi daha önemli olacağına prosesin bir sonraki adımındaki şartlara göre karar verilmesi gerekmektedir. Ancak etkili bir şekilde nikel iyonlarını geri kazanabilmek için belirlenen optimum değerin 1000 mL yani yatak hacminin (500 mL reçine) 2 katı olarak belirlendiği söylenebilir. Bu durumda çözeltideki nikel derişimi de yaklaşık 9000 ppm olmaktadır.

7. ÖNERİLER

Lanxess Lewatit MDS TP 220 nikel kazanımı için çok verimli bir reçinedir. Hidrometalürji alanı için özel üretilmiş bir reçine olduğu için fiyatı yüksektir. Bu sebeple endüstriyel uygulamalar için tek başına kullanımı ekonomik bulunmamaktadır. Lanxess firması tarafından, daha düşük maliyetli, Lewatit MonoPlus TP 207 isimli iminodiasetik asit fonksiyonel grubuna sahip reçine ile birlikte kullanımı önerilmektedir. Bu reçine yine nikel afinitesi yüksek bir malzeme olmakla birlikte, seçimliliği MDS TP 220 kadar yüksek değildir. Tasarlanacak prosesin şu şekilde olabileceği düşünülmektedir; İlk olarak TP 207 ile temas ettirilen çözeltideki nikel iyonları, elüsyon aşamasında iyon değiştiriciden geri kazanılırken düşük hacimde ve daha konsantre bir şekilde alınmalıdır. TP 207 reçinesi ile saflaştırılan nikel yüklü çözelti TP 220 reçinesine beslenerek daha seçimli bir şekilde nikel iyonlarını kazanabilir ve daha saf ve nikelce zengin bir çözelti elde edilebilir. Bunun amacı; TP 220 reçinesi bulunan kolona beslenecek çözeltinin hacminin azalmasına bağlı olarak, gerekli reçine miktarını da azaltmak ve maliyeti düşürmektir.

Tesisten alınan 2410 O/F çözeltisinden kobaltın tamamı alınamamaktadır. Kobalta seçimlilik gösteren başka bir reçine ile tekrar kobalt kazanımı yapılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca çözeltide yaklaşık 10 g/L magnezyum bulunmaktadır. İyon değiştirici çıkış çözeltisinden (nikeli ayrılmış atık çözeltiden) magnezyum kazanımının da yapılabileceği düşünülmektedir. Aynı şekilde mangan da özellikle batarya sektöründe nikel ve kobalt ile birlikte önemli bir yere sahiptir. Nikeli ve kobaltı alınmış atık çözeltiden manganın çöktürülerek veya tekrar iyon değiştirme prosesiyle ayrılması mümkündür.

KAYNAKLAR

- Abbasi, P., McKevitt, B., & Dreisinger, D. B. (2018). The kinetics of nickel recovery from ferrous containing solutions using an iminodiacetic acid ion exchange resin. *Hydrometallurgy*, 175, 333-339.
- Aslaner, M. (1979). Nikel Yatakları ve Türkiye Nikel Olanaklarına Toplu ve Yeni Bir Bakış. *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 8(1), 25-36.
- Bauman, W. C. (1949). *Fundamental Properties of Ion Exchange Resins*, İçinde: *Ion Exchange* (ss. 45-75). Elsevier.
- Botelho Junior, A. B., Vicente, A. de A., Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. A. S. (2019). Recovery of metals by ion exchange process using chelating resin and sodium dithionite. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(5), 4464-4469.
- Caner, G. (1970). Nikel. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 9(5), 35-49.
- Couper, J.R., Penney, W.R. ve Walas, S.M. 2005. *Chemical Process Equipment Selection and Design*, In: *Adsorption and Ion Exchange*, Gulf Professional Publishing 523-543, Arkansas.
- Desilva, J. (1999). *Essentials of ion exchange*. Presented at 25th W.Q.A. Annual Conference.
- Dunn, S. (2010). Knowing Ni: Enabling Essential Battery Technologies. *Nickel*, 25(1), 16-17.
- Dyer A. Hudson MJ and Williams PA (eds) (1997) *Progress in Ion Exchange: Advances and Applications*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.)
- Dyer, A. *Encyclopedia of Separation Science I/ Ion Exchange*, Academic Press, Salford (2000), p.156.
- Dyer, A. (2013). *Ion Exchange*. İçinde *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering* (s. B9780124095472044000). Elsevier.
- Eroğlu G., Gök Y.Z., ‘Dünyada ve Türkiye’de Nikel ‘Maden Tetkik Ve Arama Genel Müdürlüğü, Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, Ankara, Ekim 2018
- Geankoplis, C.J. 1993. *Transport Processes and Unit Operations*. Prentice-Hall International Inc., p.708
- Green, D. W., Perry, R. H. *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*, The McGraw-Hill Companies, Inc, Newyork (1997), p. 2-20
- Harland, C. E. 1994. *Ion Exchange Theory and Practice*. Royal Society of Chemistry, 306, UK.

- Kammerer, D. R., Kammerer, J., & Carle, R. (2019). Adsorption and Ion Exchange for the Recovery and Fractionation of Polyphenols: Principles and Applications. *İçinde Polyphenols in Plants* (ss. 327-339). Elsevier.
- Kołodzyńska, D., Sofińska-Chmiel, W., Mendyk, E., & Hubicki, Z. (2014). DOWEX M 4195 and LEWATIT® MonoPlus TP 220 in Heavy Metal Ions Removal from Acidic Streams. *Separation Science and Technology*, 49(13), 2003-2015.
- Kislik, V. S. (2012). Modern (Classical) Fundamental Principles of Solvent Extraction. In: *Solvent Extraction*, Elsevier, 3-67, İsrail.
- Laatikainen, M., & Sainio, T. (2019). Ion exchange in complexing media – Nickel removal from ammoniacal ammonium sulfate solutions. *Chemical Engineering Journal*, 373, 831-839.
- LeVan, M. D., Carta, G., & Yon, C. M. 1997. Adsorption and Ion Exchange, In: *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. Perry R. H., Green, D. W., Maloney, J. O., McGraw-Hill, 16-1;16-66, USA.
- Littlejohn, P., & Vaughan, J. (2013). Recovery of nickel and cobalt from laterite leach tailings through resin-in-pulp scavenging and selective ammoniacal elution. *Minerals Engineering*, 54, 14-20.
- Liu, L., Luo, X. B., Ding, L., Luo, S. L., (2019) Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water, In: *Nanomaterials Fort He Removal of Pollutants and Resource Reutilization*. Luo, C., Deng, F. Elsevier, 83-143, Nanchang, China.
- Ma, A., Abushaikh, A., Allen, S. J., & McKay, G. (2019). Ion exchange homogeneous surface diffusion modelling by binary site resin for the removal of nickel ions from wastewater in fixed beds. *Chemical Engineering Journal*, 358, 1-10.
- Mendes, F. D., & Martins, A. H. (2004). Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins. *International Journal of Mineral Processing*, 74(1-4), 359-371.
- Nesterenko, P. N. (2018). Ion Exchange—Overview. *İçinde Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering* (s. B9780124095472144000). Elsevier.
- Neumann, S. İyon Değiştiricilerle Çalışmak İçin Pratik Rehber, Lanxess, Lewatit.
- Richardson, C. (2017). Importance of nickel. *Nickel*, 32(1), 5-11.
- Richardson, C., Coates, G., Huza, R., Martin, L., Matheson, R., McKean, B., Moe, G., Oakes, K., Ziezold, O. (2019). Today and tomorrow Nickel in life and science. *Nickel*, 34(2), 5-15.

- Sarıkaya, Y. 2003. Fizikokimya, 4. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 633-659.
- Treybal, R.E. 1981. Mass-Transfer Operations. McGraw-Hill International Edition, 799, Singapur.
- Waters, B. (2004). NiMH Batteries Tops in Hybrids. Nickel, 19(2), 8-9.
- Wołowicz, A., & Hubicki, Z. (2012). The use of the chelating resin of a new generation Lewatit MonoPlus TP-220 with the bis-picolylamine functional groups in the removal of selected metal ions from acidic solutions. Chemical Engineering Journal, 197, 493-508.
- Zagorodni, A. 2006. Ion Exchange Materials: Properties and Applications. Elsevier Science, 496, USA.
- Zainol, Z., & Nicol, M. J. (2009). Comparative study of chelating ion exchange resins for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach tailings. Hydrometallurgy, 96(4), 283-287.

EK 1 Deneylere Ait Analiz Sonuçları ve Hesaplamalar

İzotermilerin Çizilmesi ve Denge Modellerinin Belirlenmesi

MDS TP 220 reçinesi ile denge modelinin belirlenmesi amacıyla farklı nikel derişimlerinde yürütülen çalışmalara ait ICP-OES analiz sonuçları

	Açıklama	ICP-OES ANALİZ SONUÇLARI, ppm																
		Ag	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sc	Zn	Si
BAŞLANGIÇ	IX besleme 1	0	1	0	83	1	9	0	0	1	1414	111	15	211	3	0	2	5
	IX besleme 2	0	2	0	164	0	19	0	0	1	2655	203	29	406	12	0	4	1
	IX besleme 3	0	1	1	232	0	30	0	1	0	3959	312	44	602	8	1	6	3
	IX besleme 4	0	1	0	313	0	39	0	1	0	5389	420	60	818	4	0	7	2
	IX besleme 5	0	1	1	461	0	58	1	1	0	7912	619	88	1199	0	0	11	6
	IX besleme 6	0	2	1	551	0	69	1	1	1	9360	728	103	1426	9	0	12	6
BİTİŞ	IX çıkış 1	0	1	7	76	0	0	0	0	1	1263	97	13	1	0	0	0	13
	IX çıkış 2	0	2	5	146	0	0	0	0	2	2457	181	26	2	0	0	0	13
	IX çıkış 3	0	2	5	275	0	1	0	0	1	4602	340	46	6	1	0	1	12
	IX çıkış 4	0	5	20	385	0	2	0	0	6	6373	474	67	7	0	0	1	14
	IX çıkış 5	0	2	8	576	0	2	0	0	1	9625	725	99	12	0	0	1	16
	IX çıkış 6	0	4	3	734	0	5	0	0	3	12179	920	126	11	0	0	3	18

Nikel iyonu değişimi için MDS TP 220 reçinesinin kırılma noktasının tespiti

Reçinenin kırılma noktasının tespiti için yapılan çalışmaların ICP-OES analiz sonuçları

Açıklama	ICP-OES ANALİZ SONUÇLARI, ppm																	
	Si	Ag	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sc	Zn	
2410 O/F Başlangıç Numunesi	0	0	0	0	468	0	28	3	0	0	11097	456	112	641	0	0	2	
1. sa	0	0	6	0	478	0	3	1	0	6	10982	453	210	11	0	0	2	
2. sa	0	0	7	0	483	0	9	1	0	7	10673	450	217	60	0	0	2	
3. sa	0	0	7	0	488	0	11	1	0	8	10973	461	225	109	0	0	3	
4. sa	0	0	8	5	518	0	24	1	0	8	11043	465	223	378	0	0	4	
5. sa	0	0	7	4	487	0	29	0	0	6	10802	454	221	450	0	0	5	
6. sa	0	0	9	9	496	0	33	0	0	5	10969	464	225	533	0	0	5	
7. sa	0	0	9	1	490	0	33	0	0	2	11082	457	216	579	0	0	6	
8. sa	1	0	7	9	469	0	34	1	0	2	10904	448	206	552	0	0	6	
9. sa	0	0	8	6	462	0	35	0	0	1	10877	453	218	591	0	0	8	
10. sa	0	0	8	0	486	0	32	0	0	3	11354	476	246	661	0	0	7	

Nikel derişiminin reşinenin nikel kazanımına etkisi

MDS TP 220 reşinesi ve 14500 ppm nikel derişimine sahip çözelti ile yürütölen çalışmaya ait analiz sonuçları

Açıklama	ICP-OES ANALİZ SONUÇLARI, ppm																
	Si	Ag	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sc	Zn
Ni Yüklü Başlangıç Çözeltisi	2	0	0	7	39	0	385	1	1	0	1176	25	2043	14480	0	0	34
Nikel yükleme 1-2. sa	2	0	0	9	21	0	193	0	0	1	700	15	806	2216	0	0	5

MDS TP 220 reşinesi ve 10000 ppm nikel derişimine sahip çözelti ile yürütölen çalışmaya ait analiz sonuçları

Açıklama	ICP-OES ANALİZ SONUÇLARI, ppm																
	Si	Ag	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sc	Zn
Ni Yüklü Başlangıç Çözeltisi	0	0	0	3	0	0	5	0	0	3	13	0	428	9872	0	0	22
Nikel yükleme 1-2. sa	0	0	0	17	0	0	2	0	0	1	7	0	713	755	0	0	1

MDS TP 220 reşinesi ve 5500 ppm nikel derişimine sahip çözelti ile yürütölen çalışmaya ait analiz sonuçları

Açıklama	ICP-OES ANALİZ SONUÇLARI, ppm																
	Si	Ag	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sc	Zn
Ni Yüklü Başlangıç Çözeltisi	75	0	4	0	153	0	0	0	0	1	173	0	1032	5344	0	0	12
Nikel yükleme 1-2-3. sa	75	0	8	4	153	0	1	0	0	4	173	0	937	194	0	0	1

MDS TP 220 reşinesi ve 3300 ppm nikel derişimine sahip çözelti ile yürütölen çalışmaya ait analiz sonuçları

Açıklama	ICP-OES ANALİZ SONUÇLARI, ppm																
	Si	Ag	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sc	Zn
Ni Yüklü Başlangıç Çözeltisi	1	0	0	2	9	0	1	0	0	0	13	0	318	3306	0	0	8
Nikel yükleme 1. sa	3	0	0	6	4	0	1	1	0	3	14	1	170	97	0	0	0

MDS TP 220 reşinesi ve 2700 ppm nikel derişimine sahip çözelti ile yürütölen çalışmaya ait analiz sonuçları

Açıklama	ICP-OES ANALİZ SONUÇLARI, ppm																
	Si	Ag	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sc	Zn
Ni Yüklü Başlangıç Çözeltisi	42	0	0	4	14	0	2	1	0	1	17	0	131	2753	0	0	12
Nikel yükleme 1. sa	4	0	0	0	4	0	0	0	0	0	6	0	175	34	0	0	0

MDS TP 220 reçinesi ve 1400 ppm nikel derişimine sahip çözelti ile yürütölen çalışmaya ait analiz sonuçları

Açıklama	ICP-OES ANALİZ SONUÇLARI, ppm																
	Si	Ag	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sc	Zn
Ni Yüklü Başlangıç Çözeltisi	0	0	0	12	553	0	44	0	0	0	11200	524	142	1403	0	0	6
Nikel yükleme	4	0	0	4	568	0	5	0	0	0	11326	530	151	21	0	0	1

Elüsyon Hacminin Nikel Geri Kazanımına Etkisi

Elüsyon işleminde hacmin etkisi çalışmaları kapsamında; 2 M, 800 mL H₂SO₄ çözeltisi ile yürütölen çalışmaya ait yükleme yıkama elüsyon ve rejenerasyon adımları ICP-OES analiz sonuçları

Açıklama	ICP-OES ANALİZ SONUÇLARI, ppm																
	Ag	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sc	Zn	Si
2410 OF- Başlangıç	0	0	1	572	0	56	1	1	0	11109	533	205	1101	0	0	7	6
Nikel yükleme 1-2-3-4	0	0	0	549	0	18	0	0	0	10923	516	189	62	0	0	2	0
Saf su ile yıkama	0	0	0	46	0	21	0	0	0	1621	66	24	33	0	0	3	1
Elüsyon - Geri kazanım	0	0	1	0	0	363	5	0	1	2	0	0	9661	0	0	47	2
Rejenerasyon	0	0	6	0	0	43	2	4	5	20	1	0	1973	0	0	7	1

- 2410 O/F reçineye beslenen çözeltinin hacmi: 10000 mL
- Yükleme akış hızı: 2500 mL/sa
- Reçineye yüklenen nikel miktarı: 10394 mg Ni
- Saf su ile yıkama: 2000 mL saf su
- Elüsyon: 800 mL 2M H₂SO₄
- Rejenerasyon: 800 mL 4M H₂SO₄

Elüsyon işleminde hacmin etkisi çalışmaları kapsamında; 2 M, 1000 mL H₂SO₄ çözeltisi ile yürütölen çalışmaya ait yükleme yıkama elüsyon ve rejenerasyon adımları ICP-OES analiz sonuçları

Açıklama	ICP-OES ANALİZ SONUÇLARI, ppm																
	Ag	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sc	Zn	Si
2410 OF- Başlangıç	0	0	1	572	0	56	1	1	0	11109	533	205	1101	0	0	7	6
Nikel yükleme 1-2-3-4	0	0	0	556	0	19	2	0	0	11047	527	197	149	0	0	2	4
Saf su ile yıkama	0	0	0	42	0	16	0	0	0	1342	54	26	38	0	0	1	0
Elüsyon - Geri kazanım	0	0	5	0	0	309	5	0	1	19	0	10	8851	0	0	47	1
Rejenerasyon	0	0	11	0	0	18	4	5	5	2	0	0	926	0	0	3	0

- 2410 O/F reçineye beslenen çözeltinin hacmi: 10000 mL
- Yükleme akış hızı: 2500 mL/sa
- Reçineye yüklenen nikel miktarı: 9529 mg Ni

- Saf su ile yıkama: 2000 mL saf su
- Elüsyon: 1000 mL 2M H₂SO₄
- Rejenerasyon: 1000 mL 4M H₂SO₄

Elüsyon işleminde hacmin etkisi çalışmaları kapsamında; 2 M, 1200 mL H₂SO₄ çözeltisi ile yürütülen çalışmaya ait yükleme yıkama elüsyon ve rejenerasyon adımları ICP-OES analiz sonuçları

Açıklama	ICP-OES ANALİZ SONUÇLARI, ppm																
	Ag	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sc	Zn	Si
2410 OF- Başlangıç	0	0	0	441	0	51	1	2	0	9500	656	108	1043	0	0	8	0
Nikel yükleme 1-2-3	0	0	0	442	0	18	0	0	0	9462	653	100	56	0	0	1	4
Saf su ile yıkama	0	0	1	0	0	20	0	0	0	730	44	0	19	0	0	3	0
Elüsyon - Geri kazanım	0	0	0	0	0	205	1	1	0	0	0	0	8551	0	0	36	0
Rejenerasyon	0	0	0	0	0	32	0	0	0	0	0	3	1724	0	0	3	0

- 2410 O/F reçineye beslenen çözeltinin hacmi: 10000 mL
- Yükleme akış hızı: 3300 mL/sa
- Reçineye yüklenen nikel miktarı: 9864 mg Ni
- Saf su ile yıkama: 2000 mL saf su
- Elüsyon: 1200 mL 2M H₂SO₄
- Rejenerasyon: 1000 mL 4M H₂SO₄

Elüsyon işleminde hacmin etkisi çalışmaları kapsamında; 2 M, 1500 mL H₂SO₄ çözeltisi ile yürütülen çalışmaya ait yükleme yıkama elüsyon ve rejenerasyon adımları ICP-OES analiz sonuçları

Açıklama	ICP-OES ANALİZ SONUÇLARI, ppm																
	Ag	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sc	Zn	Si
2410 OF- Başlangıç	0	0	0	441	0	51	1	2	0	9500	656	108	1043	0	0	8	0
Nikel yükleme 1-2-3	0	0	0	445	0	15	0	0	0	9353	639	181	41	0	0	0	2
Saf su ile yıkama	0	0	0	0	0	14	0	0	0	1219	73	7	31	0	0	0	0
Elüsyon - Geri kazanım	0	0	0	0	0	176	3	2	0	41	2	0	5722	0	0	30	0
Rejenerasyon	0	0	0	0	0	15	1	0	0	15	1	0	813	0	0	0	0

- 2410 O/F reçineye beslenen çözeltinin hacmi: 8000 mL
- Yükleme akış hızı: 3300 mL/sa
- Reçineye yüklenen nikel miktarı: 8016 mg Ni
- Saf su ile yıkama: 2000 mL saf su
- Elüsyon: 1500 mL 2M H₂SO₄
- Rejenerasyon: 1000 mL 4M H₂SO₄

Elüsyon işleminde hacmin etkisi çalışmaları kapsamında; 2 M, 1500 mL H₂SO₄ çözeltisi ile yürütülen çalışmaya ait yükleme yıkama elüsyon ve rejenerasyon adımları ICP-OES analiz sonuçları

Açıklama	ICP-OES ANALİZ SONUÇLARI, ppm																
	Ag	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sc	Zn	Si
2410 OF- Başlangıç	0	0	0	468	0	28	3	0	0	11097	456	112	641	0	0	2	0
Nikel yükleme 1-2-3	0	0	5	489	0	2	0	0	0	11189	465	124	25	0	0	0	1
Saf su ile yıkama	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1695	60	5	5	0	1	0	0
Elüsyon - Geri kazanım	0	0	0	0	0	184	15	3	0	32	1	1	4866	0	0	33	1
Rejenerasyon	0	0	5	0	0	13	4	1	0	30	0	2	718	0	0	2	4

- 2410 O/F reçineye beslenen çözeltinin hacmi: 12000 mL
- Yükleme akış hızı: 3300 mL/sa
- Reçineye yüklenen nikel miktarı: 7399 mg Ni
- Saf su ile yıkama: 2000 mL saf su
- Elüsyon: 2000 mL 2M H₂SO₄
- Rejenerasyon: 1000 mL 4M H₂SO₄

Asit konsantrasyonunun nikel geri kazanım verimine etkisi

MDS TP 220 reçinesinin 4M H₂SO₄ çözeltisiyle elüsyonundan elde edilen metallerin analiz sonuçları

Açıklama	ICP-OES ANALİZ SONUÇLARI, ppm																
	Si	Ag	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sc	Zn
2410 O/F Başlangıç	6	0	4	5	534	0	52	0	3	14	9815	513	34	1070	0	0	12
Nikel yükleme 1. sa	5	0	4	3	511	0	2	0	0	12	9509	491	33	4	0	0	1
Nikel yükleme 2. sa	5	0	4	8	531	0	3	1	0	14	9751	509	34	0	0	0	1
Nikel yükleme 3. sa	2	0	5	8	556	0	7	0	0	14	10173	532	38	4	0	0	3
Saf su ile yıkama	3	0	1	3	214	0	5	0	0	11	4223	216	13	3	0	0	6
Magnezyum giderme	0	0	0	10	7	0	5	0	0	3	106	5	1	1	0	0	6
Elüsyon - Geri kazanım	0	0	0	0	2	0	385	1	20	5	4	0	1	8191	0	0	72
Rejenerasyon	1	0	0	7	2	0	16	2	48	5	3	0	3	1019	0	0	3

- 2410 O/F reçineye beslenen çözeltinin hacmi: 750 mL
- Yükleme akış hızı: 250 mL/sa
- Reçineye yüklenen nikel miktarı: 800 mg Ni
- Saf su ile yıkama: 50 mL saf su
- Magnezyum giderme: 50 mL 0,05 M H₂SO₄
- Rejenerasyon: 50 mL 4M H₂SO₄

MDS TP 220 reçinesinin 3M H₂SO₄ çözeltisiyle elüsyonundan elde edilen metallerin analiz sonuçları

Açıklama	ICP-OES ANALİZ SONUÇLARI, ppm																
	Si	Ag	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sc	Zn
2410 O/F Başlangıç	5	0	18	1	584	0	61	7	5	0	11759	632	98	1455	0	0	16
Nikel yükleme 1. sa	5	0	0	2	530	0	3	1	0	0	10519	548	96	8	0	0	2
Nikel yükleme 2. sa	7	0	0	0	563	0	5	0	0	0	11226	607	94	7	0	1	4
Nikel yükleme 3. sa	8	0	0	1	554	0	17	0	0	0	11033	597	92	44	0	1	6
Nikel yükleme 4. sa	5	0	0	2	587	0	37	0	0	1	11562	633	103	141	0	1	9
Saf su ile yıkama	5	0	4	0	246	0	27	2	0	4	5173	268	42	15	0	0	12
Magnezyum giderme	0	0	0	0	10	0	29	3	0	1	143	9	3	8	0	0	15
Elüsyon - Geri kazanım	0	0	0	0	4	0	271	28	12	8	8	1	0	9404	0	1	61
Rejenerasyon	1	0	53	12	4	0	28	36	40	7	4	1	0	1701	0	0	7

- 2410 O/F reçineye beslenen çözeltinin hacmi: 750 mL
- Yükleme akış hızı: 187 mL/sa
- Reçineye yüklenen nikel miktarı: 1061 mg Ni
- Saf su ile yıkama: 50 mL saf su
- Magnezyum giderme: 50 mL 0,05 M H₂SO₄
- Rejenerasyon: 50 mL 4M H₂SO₄

MDS TP 220 reçinesinin 2M H₂SO₄ çözeltisiyle elüsyonundan elde edilen metallerin analiz sonuçları

Açıklama	ICP-OES ANALİZ SONUÇLARI																
	Si	Ag	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sc	Zn
2410 O/F Başlangıç	8	0	18	0	542	0	59	8	6	5	11390	611	110	1416	0	1	16
Nikel yükleme 1. sa	6	0	14	0	503	0	3	0	0	0	10427	561	101	20	0	1	2
Nikel yükleme 2. sa	6	0	16	0	545	0	15	0	0	1	11105	610	110	66	0	0	5
Nikel yükleme 3. sa	7	0	16	9	541	0	38	1	0	8	11103	610	107	131	0	1	10
Saf su ile yıkama	4	0	6	3	239	0	42	1	0	1	5282	268	46	55	0	0	14
Magnezyum giderme	4	0	0	0	9	0	26	1	0	1	144	7	2	112	0	1	11
Elüsyon - Geri kazanım	3	0	3	5	4	0	254	14	1	4	6	0	2	8811	0	0	67
Rejenerasyon	1	0	0	4	3	0	18	22	11	5	5	0	3	1656	0	0	5

- 2410 O/F reçineye beslenen çözeltinin hacmi: 750 mL
- Yükleme akış hızı: 250 mL/sa
- Reçineye yüklenen nikel miktarı: 1012 mg Ni
- Saf su ile yıkama: 50 mL saf su
- Magnezyum giderme: 50 mL 0,05 M H₂SO₄
- Rejenerasyon: 50 mL 4M H₂SO₄

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Elif ÜNAL
Doğum Yeri : Altındağ
Doğum Tarihi : 17/07/1992
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Alparslan Anadolu Lisesi (2010)
Lisans : Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği (2016)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2017 – Ocak 2021)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Kurum :Meta Nikel Kobalt A.Ş.
Ar-Ge Müdürlüğü- Ar-Ge Mühendisi (2018- 2020)
Ar-Ge Müdürlüğü- Uzman Ar-Ge Mühendisi (2020- devam ediyor)