

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

**ASİDİK ALÜMİNYUM KLORÜR ÇÖZELTİSİNDEN DEMİRİN SOLVENT
EKSTRAKSİYONLA UZAKLAŞTIRILMASI**

MÜCEVHER TURAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

HAZİRAN 2022

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

**ASİDİK ALÜMİNYUM KLORÜR ÇÖZELTİSİNDEN DEMİRİN SOLVENT
EKSTRAKSİYONLA UZAKLAŞTIRILMASI**

**MÜCEVHER TURAN
(36183616036)**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU**

HAZİRAN 2022



TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın seçiminde, planlanmasında ve yürütülmesinde öneri ve desteğini esirgmeden beni yönlendiren, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana ışık tutan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU' na,

Bu çalışmayı FYL-2176 nolu araştırma projesiyle maddi olarak destekleyen İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

AAS analizi için laboratuvarlarını açan değerli hocam Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU'na,

AAS analizi konusundaki yardımlarından dolayı Maden Yük. Müh. Kürşat AYDEMİR'e, doktora öğrencisi Hasan NİZAMOĞLU'na ve Muhterem YILDIZ'a,

Tezimle ilgili bir konuda kendisine danıştığım hoşgörölü ve sabırlı yaklaşımları ile her anlamda destek olan, değerli vaktini ayırarak yol gösteren Sayın Hocam Doç. Dr. Özlem KAYA'ya

Tez çalışması boyunca bana laboratuvarlarını açan, rahat bir çalışma ortamı hazırlayarak tüm imkân ve kolaylıkları sağlayan, ufuk açıcı fikirleriyle deneysel ve teorik açılardan bana yol gösteren sevgili eşim aynı zamanda saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mehmet Deniz TURAN'a,

Hayatım boyunca beni destekleyen, cesaretlendiren, sonsuz özveri ve sabır gösteren annem, babam ve kız kardeşlerime,

Gerek deneysel çalışmalarım esnasında gerekse tez yazım aşamasında istemeden de olsa ihmal ettiğim fakat her şeye rağmen sabır ve sevgiyle yanımda olan canım oğlum Yiğit ve biricik kızım İdil'e

en içten ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



Rahmetli Babam İbrahim Kırmaz'ın Aziz Hatırasına,

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**Asidik Alüminyum Klorür Çözeltilisinden Demirin Solvent Ekstraksiyonla Uzaklaştırılması**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynaklar bölümünde yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Mücevher TURAN

İÇİNDEKİLER

ONAY SAYFASI.....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ONUR SÖZÜ.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ÇİZELGELER LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
ÖZET.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1.GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Solvent Ekstraksiyon	4
2.1.1. Solvent ekstraksiyondaki adımlar.....	6
2.1.2. Solvent ekstraksiyonda dağılım ve sıyırma katsayıları	8
2.1.3. Solvent ekstraksiyonda ayırma katsayısı.....	8
2.1.4. Solvent ekstraksiyonda yükleme veriminin hesaplanması (% E)	9
2.1.5. Solvent ekstraksiyonda faz oranı.....	9
2.1.6. Solvent ekstraksiyonda denge pH'ı.....	10
2.1.7. Solvent ekstraksiyonda dağılım eğrileri	10
2.2. McCabe-Thiele Diyagramları	12
2.2.1. Yükleme adımlarının belirlenmesi	12
2.2.2. Sıyırma adımlarının belirlenmesi.....	12
2.3. Solvent Ekstraksiyonda Kullanılan Organikler ve Özellikleri.....	14
2.3.1. Organik ekstrantlar	14
2.3.2. Seyrelticiler	18
2.3.3. Değiştiriciler (Modifiers)	18
2.4. Solvent Ekstraksiyonda Operasyon Kademeleri.....	19
2.5. Solvent Ekstraksiyonu Uygulamada Kullanılan Makineler.....	20
2.5.1. Mikser setler.....	20
2.5.2. Kolonlar.....	21
2.6. Literatür Özeti	24

3. MATERYAL VE METOT	30
3.1. Materyal	30
3.2. Metot	31
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	37
4.1. Asit Konsantrasyonu Etkisinin İncelenmesi	37
4.2. Karıştırma Süresi ve D2EHPA Konsantrasyonu Etkisinin İncelenmesi	40
4.3. Organik-Sulu Faz Oranı Etkisinin İncelenmesi	44
4.4. Demir Konsantrasyonu Etkisinin İncelenmesi	45
4.5. Alüminyum Konsantrasyonu Etkisinin İncelenmesi	46
4.6. Potasyum Konsantrasyonu Etkisinin İncelenmesi	47
4.7. Sodyum Konsantrasyonu Etkisinin İncelenmesi	48
4.8. Gerçek Çözeltiyi Temsil Eden Yapay Çözeltiler	48
4.9. Gerçek Çözeltilerle Solvent Ekstraksiyon Deneyleri	51
4.9.1. FT-IR analizi bulguları	54
4.10. Yükleme Kapasitesi Deneyleri	57
4.11. Ekstraksiyon Basamak Sayısının Belirlenmesi	59
4.12. Yüklü Organikten Demirin Sıyırılması	61
4.12.1. Asit konsantrasyonunun sıyırma verimine etkisi	61
4.12.2. Karıştırma süresinin sıyırma verimine etkisi	63
4.12.3. Organik-sulu faz oranının sıyırma verimine etkisi	63
5. SONUÇLAR	65
6. KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	74

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1. Organofosfor asit grubunun yapısal görünümleri	15
Çizelge 3.1. D2EHPA'nın özellikleri.	31
Çizelge 3.2. Gerçek çözeltilerin Al ve Fe konsantrasyonları	32
Çizelge 4.1. Ekstraksiyon süresine göre Fe uzaklaştırma ve Al kaybı verileri ([Fe]=0,06 g/L, [Al]=4 g/L, % 20 D2EHPA, O/S=1/1 (15 mL/15 mL), Karıştırma hızı:600 dev/dk,.	43
Çizelge 4.2. Profillit cevherinin-hesaplamalarda temel alınan- ortalama kimyasal içeriği..	49
Çizelge 4.3. Yapay çözelti-1 ve Yapay çözelti-2'nin içeriği.....	49
Çizelge 4.4. Gerçek çözeltilerin solvent ekstraksiyon sonuçları.....	53
Çizelge 4.5. 2 M HCl çözeltilerinde solvent ekstraksiyon sonuçları.	54
Çizelge 4.6. Saf D2EHPA, kerosen, kerosen+D2EHPA, yüklü D2EHPA için cm^{-1} cinsinden karakteristik FT-IR spektral bağ konumu.....	57
Çizelge 4.7. Hacimce % 20 D2EHPA çözeltisi ile yüklü liç çözeltisinden (MS2) Fe yükleme verileri.	58
Çizelge 4.8. Fe uzaklaştırmaya ait McCabe-Thiele diyagram verileri.....	59
Çizelge 4.9. D2EHPA'dan demirin sıyrılması verileri.	64

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil.1.1. (a) Boksit cevheri, (b) Alümina, (c) Alüminyum.....	1
Şekil 2.1. Solvent ekstraksiyonun şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.2. Solvent ekstraksiyonda faz ayırma balonunun şematik gösterimi.	5
Şekil 2.3. Hidrometalurjik yöntemle metallerin kazanım süreci	6
Şekil 2.4. % E'ye karşı denge pH'nın değişimi	11
Şekil 2.5. Yükleme izotermi 11	11
Şekil 2.6. Yükleme için McCabe-Thiele diyagramı	13
Şekil 2.7. Sıyırma işlemi için McCabe–Thiele diyagramı.	13
Şekil 2.8. Sulu faz ve organik fazın ayrımı	14
Şekil 2.9. Metal iyonu ile şelat ekstraktantı arasındaki kompleks oluşum mekanizması ...	16
Şekil 2.10. Tri Butil Fosfat (TBP)'ın kimyasal formülü.	17
Şekil 2.11. Metil İso Butil Ketone (MIBK)'nin kimyasal formülü	17
Şekil 2.12. Ters akımla çalışan çok kademeli bir solvent ekstraksiyon sistemi	19
Şekil 2.13. Ters akım prensibiyle çalışan solvent ekstraksiyon proses şeması	20
Şekil 2.14. Mikser – setler.....	21
Şekil 2.15. (a)Sıkıştırılmış kolon (b)Titreşimli kolon.	22
Şekil 2.16. Dönen disk kolonu.	22
Şekil 3.1. D2EHPA'nın kapalı şematik gösterimi.....	31
Şekil 3.2. Solvent ekstraksiyon için karıştırma düzeneği.....	35
Şekil 3.3. Solvent ekstraksiyon için dinlendirme-faz ayırma düzeneği.	35
Şekil 3.4. Solvent ekstraksiyon deneysel akım şeması.....	36
Şekil 4.1. Hidroklorik asit konsantrasyonunun demir uzaklaştırılmasına etkisi (4 g/L Al^{3+} , 0,06 g/L Fe^{3+} , % 2 D2EHPA (v/v), Karıştırma süresi:2 dk. Elle çalkalama, Dinlendirme süresi:1 saat, O/S Oranı:1/1 (15 mL/15 mL) Sıcaklık: Oda sıcaklığı).....	38
Şekil 4.2. Sulu faz ve organik fazın şematik gösterimi.	38
Şekil 4.3. Ferrik iyonun klor kompleksleri arasında çeşitli klorür iyon aktivitelerine göre dağılımı.....	39
Şekil 4.4. Karıştırma süresinin demir uzaklaştırılmasına etkisi (4 g/L Al^{3+} , 0,06 g/L Fe^{3+} , 2 M HCl, %5 D2EHPA, Karıştırma hızı:600 dev/dk., Mekanik çalkalama, Dinlendirme süresi:1 saat, O/S Oranı:1/1 (15 mL/15 mL) Sıcaklık: Oda sıcaklığı).....	41

Şekil 4.5. Karıştırma süresinin demir uzaklaştırılmasına etkisi (4 g/L Al^{3+} , 0,06 g/L Fe^{3+} , 2 M HCl, % 10 D2EHPA, Karıştırma hızı:600 dev/dk., Mekanik çalkalama, Dinlendirme süresi:1 saat, O/S Oranı:1/1 (15 mL/15 mL) Sıcaklık: Oda sıcaklığı).....	42
Şekil 4.6. Karıştırma süresinin demir uzaklaştırılmasına etkisi (4 g/L Al^{3+} , 0,06 g/L Fe^{3+} , 2 M HCl, % 20 D2EHPA, Karıştırma hızı:600 dev/dk., Mekanik çalkalama, Dinlendirme süresi:1 saat, O/S Oranı:1/1 (15 mL/15 mL) Sıcaklık: Oda sıcaklığı).....	42
Şekil 4.7. Karıştırma süresinin demir uzaklaştırılmasına etkisi (4 g/L Al^{3+} , 0,06 g/L Fe^{3+} , 2 M HCl, % 5, % 10 ve % 20 D2EHPA, O/S Oranı:1/1 (15 mL/15 mL), Karıştırma hızı:600 dev/dk., Mekanik çalkalama, Dinlendirme süresi:1 saat, Sıcaklık: Oda sıcaklığı).....	43
Şekil 4.8. Organik-sulu faz oranının demir uzaklaştırılmasına etkisi (4 g/L Al^{3+} , 0,06 g/L Fe^{3+} , 2 M HCl, % 20 D2EHPA, Karıştırma süresi:30 dk. Manyetik karıştırma).....	44
Şekil 4.9. Fe konsantrasyonunun demir uzaklaştırılmasına etkisi (4 g/L Al^{3+} , 2 M HCl, %20 D2EHPA, Karıştırma süresi:30 dk. Manyetik karıştırma).....	45
Şekil 4.10. Al konsantrasyonunun demir uzaklaştırılmasına etkisi (0,06 g/L Fe^{3+} , 2 M HCl, % 20 D2EHPA, Karıştırma süresi:30 dk. Manyetik karıştırma).	46
Şekil 4.11. K konsantrasyonunun demir uzaklaştırılmasına etkisi (4 g/L Al^{3+} , 0,06 g/L Fe^{3+} , 2 M HCl, % 20 D2EHPA, Karıştırma süresi:30 dk. Manyetik karıştırma).	47
Şekil 4.12. Na konsantrasyonunun demir uzaklaştırılmasına etkisi (4 g/L Al^{3+} , 0,06 g/L Fe^{3+} , 2 M HCl, % 20 D2EHPA, Karıştırma süresi:30 dk. Manyetik karıştırma).....	48
Şekil 4.13. Yapay çözelti-1'de demir uzaklaştırma.	50
Şekil 4.14. Yapay çözelti-2'de demir uzaklaştırma.	51
Şekil 4.15. 25 °C'de artan [Cl] ile demir türlerinin oranı (toplam Fe konsantrasyonu 50 mM).....	51
Şekil 4.16. Gerçek çözeltilerde demir uzaklaştırma (MS2, MS3, MS4).....	53
Şekil 4.17. Yapay çözeltiler ve gerçek çözeltilerde demir uzaklaştırma.....	53
Şekil 4.18. FT-IR spektrumları (Kerosen, D2EHPA, Kerosen+D2EHPA).	55
Şekil 4.19. FT-IR spektrumları (D2EHPA, Kerosen+D2EHPA, Kerosen+D2EHPA+ Fe^{3+})	56
Şekil 4.20. D2EHPA'nın kimyasal yapısı (a) D2EHPA dimerik form (b) D2EHPA monomerik form	56
Şekil 4.21. Solvent ekstraksiyon yükleme kapasitesi deney akış şeması.	58
Şekil 4.22. D2EHPA'nın demir yükleme kapasitesi (0,0575 g/L Fe^{3+} , % 20 D2EHPA, Karıştırma süresi:30 dk., Karıştırma hızı:600 dev/dk)	58
Şekil 4.23. Fe uzaklaştırmaya ait McCabe – Thiele grafiği.	60

Şekil 4.24. D2EHPA ile liç çözeltisinin (MS2) iki kademeli sürekli karşıt akışlı ekstraksiyonu.....	60
Şekil 4.25. HCl konsantrasyonunun sıyırma verimine etkisi.	62
Şekil 4.26. Asit konsantrasyonunun artmasıyla organik fazdaki renk değişimi.	62
Şekil 4.27. Karıştırma süresinin sıyırma verimine etkisi.	63
Şekil 4.28. Organik-sulu faz oranının sıyırma verimine etkisi.	64



SİMGELER VE KISALTMALAR

SX	Solvent Ekstraksiyon
AAS	Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
FTIR	Fouirer Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometre
D2EHPA	Di 2-etilhekzil fosforik asit
D2EHDTPA	Di (2-etilhekzil) ditiyofosforik asit
TOMA	Tri oktil metil amonyum
TBP	Tri- n-butil fosfat
TOPO	Tri Oktil Fosfin Oksit
MIBK	Metil İso Butil Keton
DEE	Dietil eter
İAA	İzo Amil Asetat
MS2	2 M HCl Yüklü gerçek liç çözeltisi
MS3	3 M HCl Yüklü gerçek liç çözeltisi
MS4	4 M HCl Yüklü gerçek liç çözeltisi
g	Gram
mg	Miligram
L	Litre
mL	Mililitre
g/L	Gram/Litre
mg/L	Miligram/Litre
M	Molar
V/V	Hacim/Hacim
dk	dakika
dev/dk	devir/dakika
ve diğ.	ve diğerleri

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ASİDİK ALÜMİNYUM KLORÜR ÇÖZELTİSİNDEN DEMİRİN SOLVENT EKSTRAKSİYONLA UZAKLAŞTIRILMASI

Mücevher TURAN

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalı

74 + xiii sayfa

2022

Danışman: Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU

Yüksek asit konsantrasyonlu çözeltilerde demirin seçici olarak uzaklaştırılması, endüstriyel üretimde önemli bir role sahiptir. Bu tez çalışmasında, asidik alüminyum klorür çözeltisinden demirin solvent ekstraksiyonla uzaklaştırılması araştırılmıştır.

Organik faz olarak kerosen içerisinde di 2-etilhekzil fosforik asit (D2EHPA) kullanılmıştır. Yapay çözeltilerde reaksiyon süresi, organik/sulu faz oranı (O/S) hidroklorik asit, D2EHPA, demir, alüminyum, potasyum ve sodyum konsantrasyonlarının demir uzaklaştırma üzerindeki etkileri incelenmiştir. Hidroklorik asit ve D2EHPA konsantrasyonlarının artmasıyla demir uzaklaştırma verimi artmıştır. Yapay çözeltilerde yapılan çalışmalar, klorür konsantrasyonunun demir uzaklaştırma üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. Ekstraksiyon adımlarının sayısını belirlemek için yapılan çalışmalar sonucunda McCabe-Thiele diyagramı elde edilmiştir. McCabe-Thiele diyagramına göre; organik/sulu faz oranı (O/S) 1/1 iken, >91% verimle demiri uzaklaştırmak için iki aşamanın gerekli olduğu belirlenmiştir. 2 M HCl yüklü liç çözeltisinde hacimce % 20 D2EHPA konsantrasyonu ve 1/1 organik/sulu faz oranı ile 30 dakika oda sıcaklığında gerçekleştirilen çalışmalarda demir uzaklaştırma % 95,58'e ulaşmıştır. FT-IR spektrumu Fe (III)'ün D2EHPA ile kompleks oluşturduğunu ve sulu fazdan organik faza geçtiğini göstermiştir.

Sonuçlar asidik alüminyum klorür çözeltisinden yüksek seçiciliğe sahip D2EHPA kullanımıyla, % 2'den daha az alüminyum kaybı ile demirin başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELE: Asidik alüminyum klorür çözeltisi, Demir uzaklaştırma, Solvent ekstraksiyon, D2EHPA

ABSTRACT

Master Thesis

REMOVAL OF IRON FROM ACIDIC ALUMINUM CHLORIDE SOLUTION BY SOLVENT EXTRACTION

Mücevher TURAN

İnönü University

Graduate School of Naturel and Applied Science

Department of Mining Engineering

74+ xiii pages

2022

Supervisor: Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU

The selective removal of iron in high acid concentration solutions has an important role in industrial production. In this thesis, the removal of iron from acidic aluminum chloride solution by solvent extraction was investigated.

Di 2-ethylhexyl phosphoric acid (D2EHPA) in kerosene was used as the organic phase. The effects of reaction time, organic/aqueous phase ratio (O/S), hydrochloric acid, D2EHPA, iron, aluminum, potassium and sodium concentrations on iron removal were investigated in artificial solutions. The iron removal efficiency increased with increasing hydrochloric acid and D2EHPA concentrations. Studies in artificial solutions show that the chloride concentration has an effect on iron removal. As a result of the studies carried out to determine the number of extraction steps, the McCabe-Thiele diagram was obtained. According to the McCabe-Thiele diagram; While the organic/aqueous phase ratio (O/S) is 1/1, it has been determined that two stages are required theoretically to remove iron with >91% efficiency. Iron removal reached 95.58% in studies carried out at room temperature for 30 minutes with 20% vol. D2EHPA concentration and 1/1 organic/aqueous phase ratio in 2 M HCl pregnant leaching solution (real solution). The FT-IR spectrum reveals that Fe(III) forms a complex with D2EHPA and passes from the aqueous phase to the organic phase.

The results showed that with the use of high selectivity D2EHPA from the acidic aluminum chloride solution successfully removal of iron with less than 2% aluminum loss.

KEYWORDS: Acidic aluminum chloride solution, Iron removal, Solvent extraction, D2EHPA

1. GİRİŞ

Alüminyum hafif olması ve farklı özellikler sergileyen alaşımlar oluşturabilmesi sebebi ile hayatın pek çok aşamasında insanlığa hizmet etmektedir. Alüminyum, demir ve bakır gibi madenlerin aksine yoğun kullanım şansını yakalayabilmek için teknolojinin gelişmesini beklemek zorunda kalmıştır. Farklı alüminyum türevlerinin piyasaya arzı ile tüketim sürekli artış göstermiştir ve alüminyum günümüzde çelikten sonra en çok kullanılan metalik malzeme olarak yerini almıştır (Rhamdhani ve diğ., 2013; Çakanyıldırım ve Gürü, 2021). Oksijenle bileşik yapma isteği çok fazla olduğu için alüminyum tabiatta daima oksitler halinde bulunur, elementel halde bulunmaz. Doğada 270’den fazla alüminyum minerali mevcuttur. Bunların % 40’ını alüminyum silikatlar oluşturmaktadır (Etibank, 1992; Ashkenazi, 2019).

Dünyanın üst kabuğunda bulunan boksit cevherinin işlenmesi ile alüminyum üretimi başlar. Boksit, başta demir ve silika olmak üzere çeşitli safsızlıklar içeren bir cevherdir. Boksit cevherinden saf alüminyum elde edilmesi için çeşitli yöntemler (Bayer, sinterleme) bulunur. Bu yöntemler arasında Carl Bayer tarafından geliştirilen Bayer metodu, dünyada halen en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Cevherden saf alüminyum üretiminin ilk aşamasında; Bayer metodu ile boksit cevherinden alümina (Al_2O_3), ikinci aşamasında alüminadan elektroliz yöntemi (Hall-Herault metodu) ile saf alüminyum elde edilir. Alüminyumun çeşitli formları Şekil 1.1’de görülmektedir. Genel olarak ağırlıkça 4 birim boksitten, 2 birim alümina, 1 birim metal alüminyum elde edilebilmektedir (URL 1).



Şekil.1.1. (a) Boksit cevheri, (b) Alümina, (c) Alüminyum.

Üstün özellikleri sayesinde en az alüminyum kadar değerli olan alümina; aşındırıcılar, biyomedikal malzemeler, boya, dolgu maddesi, katalizör, refrakter malzeme, saflaştırma sistemi, yalıtım malzemesi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Erdemoğlu ve diğ., 2018a).

Bayer prosesi ile alümina üretimi, boksit cevherinin basınçlı bir reaktör sisteminde yüksek sıcaklıkta kostik soda ile muamele edilmesi şeklinde yürütülmektedir. Bayer prosesinde kostik soda ile liç esnasında boksitte bulunan demir katıda kalmakta ve kırmızı çamur adı ile anılmaktadır. Kırmızı çamur, alüminyum üreten tesislerde oldukça fazla miktarda elde edildiğinden dolayı zamanla atık yönetimi gibi çevresel sorunları da beraberinde getirmektedir. Alüminyum, günümüzde üstün özellikleri sayesinde dünyada en fazla kullanım alanı çeşitliliğine sahip metal konumuna gelmiştir. Alüminyum talebi küresel ısınma, nüfus, gelir ve şehirleşme artışının etkileri ile her geçen gün artmaktadır. Alüminyum talebinin giderek artmasıyla birlikte boksit rezervleri de giderek artan hızda tükenmeye devam edecektir. Gerek Bayer yöntemine uygun kalitedeki boksit rezervlerinin hızla tükenmesi gerek her bir ton alümina üretimi için 1-1,5 ton arasında kırmızı çamur oluşması (Paspaliaris ve Karalis, 1993; Li, 2001), alümina üretimi için boksit dışında kaynak aranmasına neden olmaktadır.

Alümina üretimi için boksit dışı kaynak olarak; kömür şeylleri (Miao ve diğ., 2011), alunit (Özdemir ve Çetişli, 2005; Aliyev ve diğ., 2016; Li ve diğ., 2018), nefelinli siyenit (Aryluk ve diğ., 1992; Jorjani ve Amirhosseini, 2007), kyanit (Kustov ve diğ., 2014), termik santrali artığı uçucu küller (Shemi ve diğ., 2014; Sen ve diğ., 2016; Ding ve diğ., 2016; Xu ve diğ., 2016; Guo ve diğ., 2017; Tripathy ve diğ., 2019), başta kaolinit (Al-Zahrani ve Abdul-Majid, 2009; Hosseini ve diğ., 2011; Kyriakogona ve diğ., 2017; İbrahim ve diğ., 2018; ElDeeb ve diğ., 2019) olmak üzere, pirofillit (Erdemoğlu ve diğ., 2017, 2018b; Birinci ve diğ., 2017; Uysal, 2018), illit (Bazin ve diğ., 2007), muskovit (Mirzoev ve diğ., 2014) gibi yüksek alümina içerikli kil mineralleri ve ayrıca asidik pomza (Aydemir, 2020) araştırılmıştır.

Kil minerallerinden alümina üretimi için genellikle asit liçi uygulanmaktadır. Liç verimini ve hızını artırmak için uygulanan aktivasyon işlemi genellikle termal (Al-Ajeel ve Al-Sindy, 2006; Numluk ve Chaisena, 2012; Birinci ve diğ., 2017) ya da mekanik (Temuujin ve diğ., 2003; Erdemoğlu ve diğ., 2016, 2017, 2018b; Uysal ve diğ., 2015) olarak yapılmaktadır. Aktifleştirilmiş olan cevher ise uygun bir asitle çözeltiye alınmaktadır. Liç işlemi ile elde edilen alüminyum içerikli çözeltiden evaporasyon

işlemleriyle alüminyum klorür tuzu çöktürüldükten sonra, kalsinasyon yapılarak alüminaya dönüştürülmektedir (Uysal, 2018).

Alümina üretimi için kil minerallerinin liç işlemi ile elde edilen yüklü liç çözeltisi orjinal cevherden özellikle demir ve silika gibi safsızlıklar içerebilir. Liç sırasında alüminyum yanında bu safsızlıklar da çözünerek çözeltinin kirlenmesine, daha sonra çöktürülen alüminyum tuzunun ve son ürün olan alüminanın saflığının düşük olmasına sebep olmaktadır.

Bu tez çalışmasında, asidik alüminyum içerikli çözeltiilerden liç esnasında çözeltiye geçen demirin solvent ekstraksiyon yöntemi ile seçimli olarak uzaklaştırılması hedeflenmiştir.

Yapılan tez çalışması solvent ekstraksiyon işlemlerini kapsamaktadır. Yüklü liç çözeltiilerinden demirin seçimli olarak organik faza alınması ve daha sonra organik fazdan demirin sıyrılması koşulları belirlenmiştir. Hidroklorik asitli çözeltiilerden demir (III) ekstraksiyonu için etkili bir reaktif olan di 2-etilhekzil fosforik asit (D2EHPA) kerosen içerisinde kullanılmıştır. Demir uzaklaştırma verimine etki edecek bazı parametrelerin (asit konsantrasyonu, karıştırma süresi, D2EHPA konsantrasyonu, demir konsantrasyonu, alüminyum konsantrasyonu, organik/sulu faz oranı) etkisi incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Solvent Ekstraksiyon

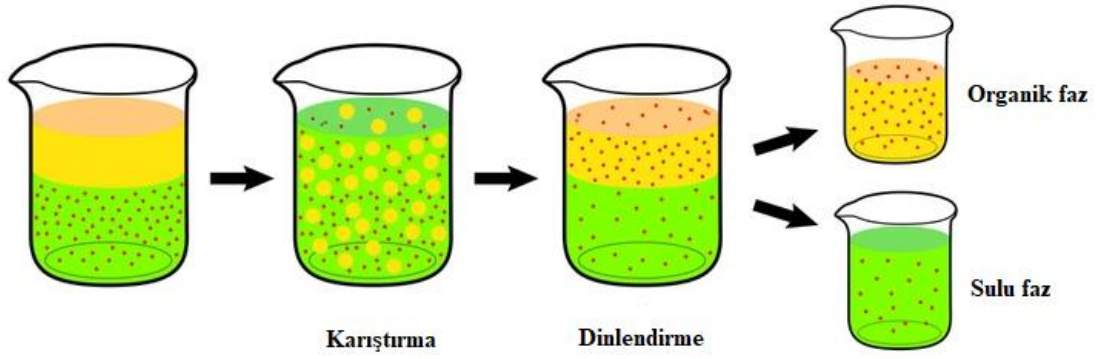
20. yüzyılda, çeşitli metallerin gereksinimlerinde belirgin bir şekilde artış görülmüş ve küresel ihtiyaç hızla artmış durumdadır. Çin ve Hindistan gibi ülkelerin gelişimi ile birlikte metal uygulama teknolojilerindeki ilerlemeler, metallere olan talebi artırmıştır. Modern toplumun genel olarak metallere, özellikle daha yüksek saflıktaki metallere yönelik ihtiyaçlarını karşılamak için madencilik endüstrisi, azalan cevher kaliteleri ve giderek daha katı hale gelen zorlukların üstesinden gelmek için cevherleri işleyerek metal değerlerini geri kazanmak için daha etkili ve verimli yöntemler bulmak zorunda kalmıştır. Çevresel düzenlemeler, hidrometalurjik işlemlerin geliştirilmesinde, önemli bir role sahiptir. Solvent ekstraksiyon teknolojisi bu yeni işlemlerin çoğunda önemli bir rol oynamaktadır.

İlk olarak uranyumun değerlendirilmesi, elde edilmesi için kullanılan ve geliştirilen metot, kazanımı göz önünde tutulduğunda diğer elementler için de kullanılması düşünülmüş ve uygulanmıştır (Yemel'Yanov ve Yevstyukhin, 2013). Günümüzde periyodik tablodaki metallerin büyük çoğunluğu sulu çözeltilerden solvent ekstraksiyon yöntemiyle geri kazanılabilmektedir. Uygulama ve araştırma alanının büyük çoğunluğu sülfatlı çözeltilerden oluşmakta, sülfatlı ortamları da klorürlü sistemler takip etmektedir (Rydberg ve diğ., 2004; Ritcey, 2006).

Metallerin solvent ekstraksiyonu

Sıvı sıvı ekstraksiyonu olarak da bilinen solvent ekstraksiyonu, metal iyonlarını içeren bir sulu çözelti ile suyla karışmayan organik fazın teması sonucu metal iyonlarının organik faza alınması işlemidir (Rydberg ve diğ., 2004; Kislik 2012). Bu işlemin şematik gösterimi Şekil 2.1 'de verilmiştir.

Sıvı sıvı ekstraksiyonu iki kademede gerçekleştirilir. Birinci kademe (yükleme), sulu faz ve organik faz temas ettirilir ve metal iyonu sulu fazdan organik faza geçer.



Şekil 2.1. Solvent ekstraksiyonun şematik gösterimi.

İkinci kademe (sıyırma), yüklenmiş organik faz asidik bir çözelti ile temas ettirilerek metal iyonları organik fazdan sulu faza alınır. Şekil 2.2’de solvent ekstraksiyonda fazları ayırma balonunun şematik gösterimi verilmiştir. Solvent ekstraksiyon prosesinde organik faz solvent yoğunluğuna bağlı olarak sulu fazın altında veya üzerinde olabilir.



Şekil 2.2. Solvent ekstraksiyonda faz ayırma balonunun şematik gösterimi.

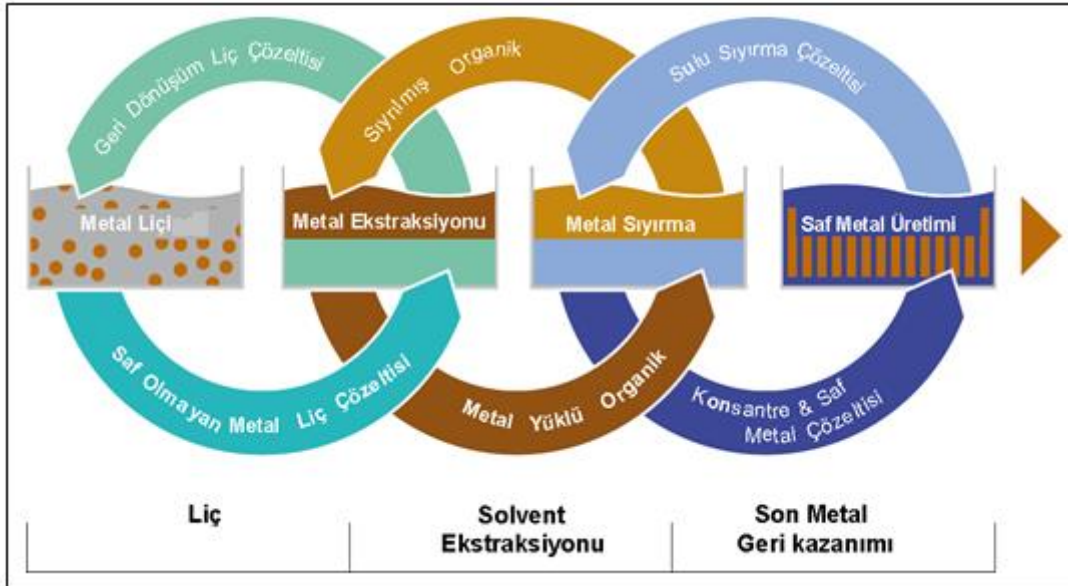
Endüstriyel bazı uygulamalarda yükleme adımı ile sıyırma adımı arasında yüklü organığe yıkama işlemi uygulanır. Bu işlemin amacı yükleme sırasında organik faza geçen safsızlıkların sıyırma çözeltisine geçmesini engellemektir.

Metal geri kazanım sürecinin bir parçası olarak, sıvı sıvı ekstraksiyonunun üç temel amacı vardır:

- İstenilen metallerin seçimli olarak ayrılması.

- İşleme maliyetlerini azaltmak için metal konsantrasyonunun artırılması.
- Metal değerlerinin nihai geri kazanımı için basitleştiren bir forma dönüştürülmesi

Herhangi bir solvent ekstraksiyon işleminde yukarıda belirtilen, bir, iki veya üç hedefin tümü gerekli olabilir. Solvent ekstraksiyon, metal içeren cevherden nihai metal ürüne geçişte bir ara kademedir. Liç işlemi ile elektrolitik kazanım/veya çöktürme olarak geri kazanımları arasında yer alır. Şekil 2.3’de karşı akım ekstraksiyon aşamasından ve karşı akım sıyırma aşamasından oluşan bir bakır solvent ekstraksiyon şeması görülmektedir.



Şekil 2.3. Hidrometalurjik yöntemle metallerin kazanım süreci (URL 2).

2.1.1. Solvent ekstraksiyondaki adımlar

Solvent ekstraksiyon işlemi, temel olarak iki kademeli bir işlemdir. Bu işlem öncelikle metallerin organik çözeltiliyle kompleks oluşturdıkları yükleme adımı, ikincisi de bu adımın tam tersi olan ve sıyırma işlemi olarak adlandırılan, metal iyonlarının serbest bırakılma işlemidir.

Yükleme (ekstraksiyon) adımı

Solvent ekstraksiyon işleminde metalin organik faza alınması işlemine yükleme (ekstraksiyon) adı verilmektedir. Solvent ekstraksiyonda yükleme genel olarak (2.1) nolu reaksiyonla ifade edilir. Burada RH organik fazı, $M^{n+}(s)$ ise sulu fazdaki metal iyonlarını

ifade eder (Kurşunoğlu, 2006).



Yükleme adımı, metal iyonlarını içeren sulu faz ile içinde metal iyonlarını yükleme özelliğine sahip ekstrantın olduğu organik faz karıştırılır. Genel solvent ekstraksiyon denklemi (reaksiyon 2.1) gereğince metal iyonları organik faz ile çözelti pH değerine bağlı olarak geçici bağ yapmış olduklarından sulu fazdan ayrılarak organik faza geçerler. Karıştırma işleminden sonra dinlendirme aşamasında yoğunluk farkından dolayı sulu ve organik fazlar birbirinden ayrılır. Bu karıştırma işleminden sonra sulu fazın içinde ince organik taneciklerinin kalmasına bağlı olarak organik çözeltide bazı kayıplar oluşabilir. Solvent ekstraksiyon prosesinde karşılaşılan en önemli sorun solvent kaybıdır. Proses sırasında solventin buharlaşması, sulu fazda çözünmesi ve karıştırma sonrası sulu fazdan iyi ayrılamaması durumunda kayıplar meydana gelmektedir. Hem ekonomik hem de çevresel olarak solvent kaybı istenen bir durum değildir. Bu sorun kimyasal katkılarla veya proses dizaynında yapılan iyileştirmelerle çözülebilmektedir (Ritcey, 1984; Yılmaz, 2005; Aguilar ve diğ., 2008).

Yükleme verimine etki eden faktörler ise; ekstraksiyon katsayısı, organik solvent konsantrasyonu, çözeltinin pH değeri, sıvı faz kompozisyonu, metal iyonu konsantrasyonu, solvent yükleme kapasitesi, sıyırma çözeltisi kompozisyonudur (Sumer, 2009).

Sıyırma adımı

Solvent ekstraksiyon işleminde organik faza alınan metalin sulu faza tekrar alınması işlemine de sıyırma adı verilmektedir.



Yükleme adımı, metal iyonları ile kompleks oluşturmuş organik, sıyırma adımı, H^+ iyonu açısından zengin bir çözeltiyle karıştırılarak, organik fazın hidrojene olan afinitesi nedeni ile metal iyonundan vazgeçerek hidrojeni bünyesine alması ve dolayısı ile metal iyonunun sulu çözeltiye geçmesi ile sağlanır. Sıyırma adımı için en önemli parametre sıyırma çözeltisinin asit konsantrasyonudur. Metal iyonlarının yüklü organikten tekrar sulu faza geçebilmeleri için ortama hidronyum iyonu (H^+) gerekmektedir. Bir metalin ekstraksiyonu ne kadar yüksek asidik ortamda yapılmışsa, o metalin yüklü olduğu solventin sıyırılması için o kadar yüksek asit konsantrasyonu gerekmektedir.

Metallerin organikle oluşturduğu metal kompleksinin çok kararlı olması durumu bazı uygulamalarda yüksek asit konsantrasyonlarında bile sıyırma işleminin başarısız olmasına yol açmaktadır (Ashbrook ve Ritcey 1984).

Organik birçok metal ile kompleks oluşturmuşsa sıyırma çözeltisindeki pH değişiklikleriyle organiğin metallere olan selektivite farkından yararlanılarak, farklı metaller de birbirinden ayrılarak serbest hale getirilebilir. Bu işlemde sonra organik temizlenip, tekrar solvent ekstraksiyon devresine geri gönderilir (Yılmaz, 2005; Ritcey, 1984).

2.1.2. Solvent ekstraksiyonda dağılım ve sıyırma katsayıları

Solvent ekstraksiyon işlemlerinin etkinliğinin takibinde dağılım ve sıyırma katsayıları önemlidir. Organik fazdaki metal iyonları konsantrasyonunun sıvı fazdaki metal iyonları konsantrasyonuna oranına “dağılım katsayısı” denir. D, ile gösterilir;

$$D = \frac{\text{Organik fazdaki metal iyonları konsantrasyonu}}{\text{Sıvı fazdaki metal iyonları konsantrasyonu}} \quad (2.3)$$

Sıvı fazdan organik faza metal iyonlarının yüklenmesi D değerinin artmasıyla artar.

Diğer taraftan; sıvı fazdaki metal iyonları konsantrasyonunun organik fazdaki metal iyonları konsantrasyonuna oranına “sıyırma katsayısı” denir. D', ile gösterilir;

$$D' = \frac{\text{Sıvı fazdaki metal iyonları konsantrasyonu}}{\text{Organik fazdaki metal iyonları konsantrasyonu}} \quad (2.4)$$

Organik fazdan sıvı faza metal iyonlarının sıyırılması D' değerinin artmasıyla artar.

Sıyırma işlemi iki amaçla yapılmaktadır. Birincisi organik fazdaki metalleri sıvı faza, seçimli olarak almak, ikincisi ise metalden sıyrılmış organiği yeniden yükleme devresinde kullanılabilir hale getirmektir (Serin, 2011).

2.1.3. Solvent ekstraksiyonda ayırma katsayısı

Liç çözeltileri genellikle birden fazla metal iyonu içerir. Solvent ekstraksiyon birden fazla değerli metal iyonu içeren çözeltilerden bu metallerin ayrı ayrı kazanılması için de uygulanmaktadır.

Aynı sulu çözeltiden iki farklı metalin solvent ekstraksiyon yöntemi ile birbirinden ayrılabilmesini görmek için ayrılma faktörüne bakılabilir. Ayrılma faktörü aynı koşullar altındaki iki metalin ekstraksiyon katsayılarının birbirine oranıdır.

$$S = \frac{Dx}{Dy} \quad (2.5)$$

Eğer iki ayrı metal birbirinden ayrılmak isteniyorsa (2.5) numaralı denklemde verilen ayrılma faktörü (S) 1'den büyük olmalıdır. Ayrılma faktörü 1'den büyük ise bu iki metalin birbirlerinden solvent ekstraksiyonu ile ayrılması mümkündür. Ayırma katsayısı değeri ne kadar yüksek olursa seçimli olarak ayırma işleminin o kadar iyi olduğu anlaşılmalıdır (Ashbrook ve Ritcey, 1984).

2.1.4. Solvent ekstraksiyonda yükleme veriminin hesaplanması (% E)

E ile ifade edilen yükleme verimi organik faza transfer edilen metal iyonlarının yüzdesini ifade etmektedir. Yükleme yüzdesi (2.6)'da verilen denklemdeki gibi hesaplanabilir.

$$\% \text{ Yüklenen} = \frac{W - W_l}{W} * 100 \quad (2.6)$$

W_l = Yükleme sonucu sıvı fazda kalan metal içeriği

W = Başlangıçtaki sıvı fazdaki metal içeriği

2.1.5. Solvent ekstraksiyonda faz oranı

Solvent ekstraksiyon işlemlerinde organik-sıvı faz oranları çok önemli olmaktadır. İki fazın hacim oranı denilen faz oranı solvent ekstraksiyonda önemli rol oynar. Düşük organik / sıvı faz oranı avantajlı gibi görünse de yüksek miktarda organik kaybına sebep olduğu için istenmez. Yüksek organik / sıvı faz oranı ise ekonomik olarak sıkıntı yaratır. Yükleme süresince iki fazın hacmi de transfer edilen metallerden ve birbirleri içinde çözünmelerinden dolayı değişir. Bu değişme dağılım katsayısı hesaplanırken göz önünde tutulmalıdır. Diğer taraftan, solvent ekstraksiyon işleminde kullanılan cihaz tipi de bu oranın belirlenmesinde önemli olmaktadır.

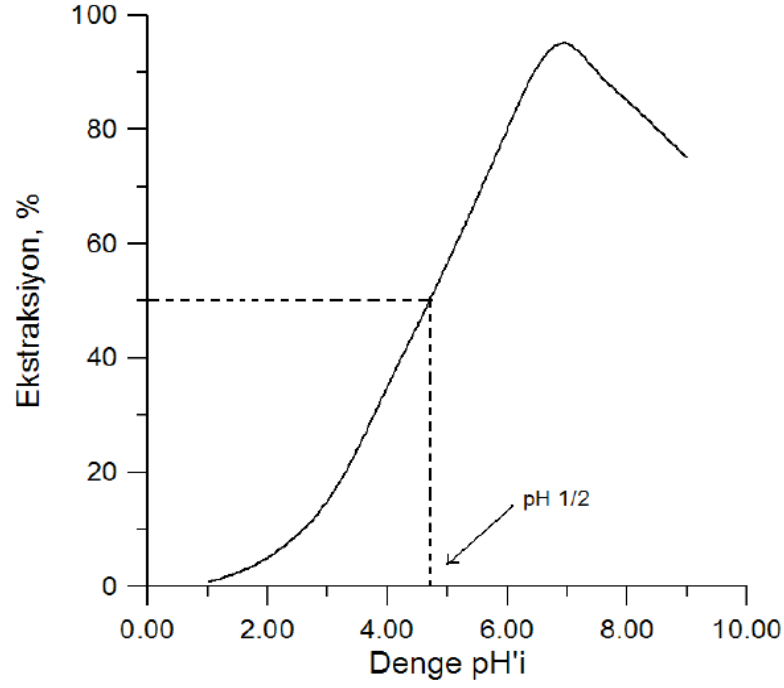
2.1.6. Solvent ekstraksiyonda denge pH'ı

Solvent ekstraksiyonun yükleme aşamasında geçerli olan denge pH'ı sulu faz ile organik fazın karıştırılması sonucu elde edilen pH'dır. Daha önce verilen (2.1) nolu reaksiyonda sulu fazdaki metal iyonları ve organik fazdaki hidrojen iyonlarının yer değiştirmesiyle değişir. Denge pH'ı yüklenmek istenen her metal ve kullanılan organik için farklıdır. Denge pH'ı kullanılarak organiğe yüklenmesi istenen metal organiğe optimum denge pH'ın da yüklenir. Karmaşık çözeltilerden selektif bir kazanım yapmak için her elementin denge pH'ı yapılan çalışmalarla belirlenir (Canbazoglu ve diğ., 2008; Serin, 2011).

2.1.7. Solvent ekstraksiyonda dağılım eğrileri

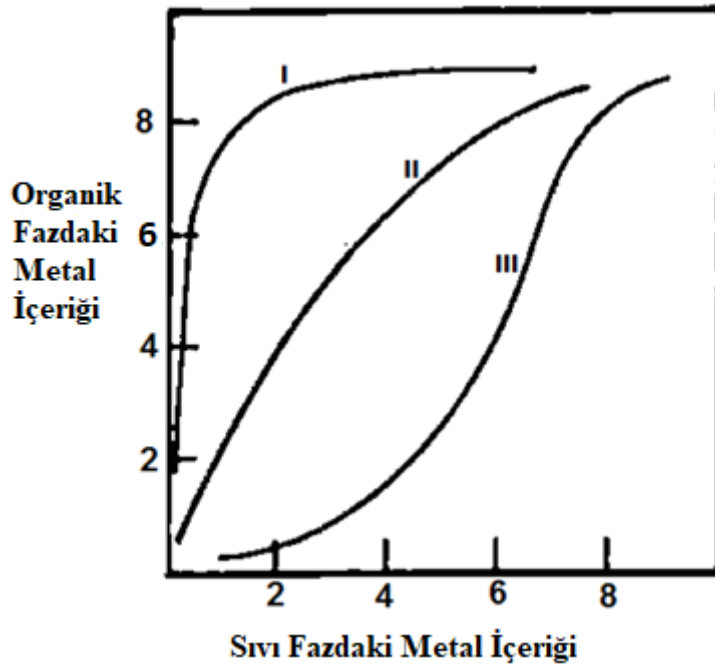
Solvent ekstraksiyonda iki farklı amaçla kullanılan izotermeler söz konusudur. Birincisi, denge pH'sına göre ekstraksiyon izotermeleri ki bu izotermelere göre ekstraksiyon işlemi planlanır ve gerçekleştirilir.

% metal verimi (E) yükleme değerlerine karşı denge pH'ı Şekil 2.4'de görülmektedir. Denge pH'ı, iki fazın teması sonucu sistemin ekstraksiyon sonunda ulaştığı denge pH'ı olarak bilinir. Başlangıç pH'ı, yükleme süresince belirgin şekilde değişir. Özellikle kısıpçayıcı veya asidik organikler kullanıldığında ve organik faza yüksek konsantrasyonda metal iyonları yüklendiğinde pH değişimi büyük olur. Bu değişimi daha önce verilen (2.1) nolu yükleme reaksiyonu sonucu ortaya çıkan H^+ iyonları ile açıklamak mümkündür.



Şekil 2.4. % E'ye karşı denge pH'nın değişimi (Ritcey, 1979).

Şekil 2.5'de görülen 1. eğri yüksek yükleme katsayısının olduğunu işaret eder. 2. eğri ise normal bir yüklemeyi temsil eder ve en çok karşılaşılan eğri türüdür. 3. eğri ise 'S' eğrisi olarak bilinir ve vanadyum ve molibdenin yüklenmesinde karşılaşılr (Ritcey, 1979).



Şekil 2.5. Yükleme izotermi (Ritcey, 1979).

2.2. McCabe-Thiele Diyagramları

Bu diyagramlar solvent ekstraksiyon işleminde yükleme veya sıyırma işlemlerinin çözeltiden kaç adımda yapılacağını belirlemek amacıyla oluşturulur. McCabe-Thiele diyagramını çizmek için yapılan ilk işlem sabit pH'da farklı organik/sulu faz oranlarında (örneğin O/S: 1/1, 10/1, 5/1, 2/1, 1/2, 1/5, 1/10) yükleme ve sıyırma çalışmalarının yapılmasıdır. Yükleme ve sıyırma işlemlerinden sonra yapılan analizlerle organik ve sulu fazdaki metal konsantrasyonları g/L olarak belirlendikten sonra grafik üzerine yerleştirilir.

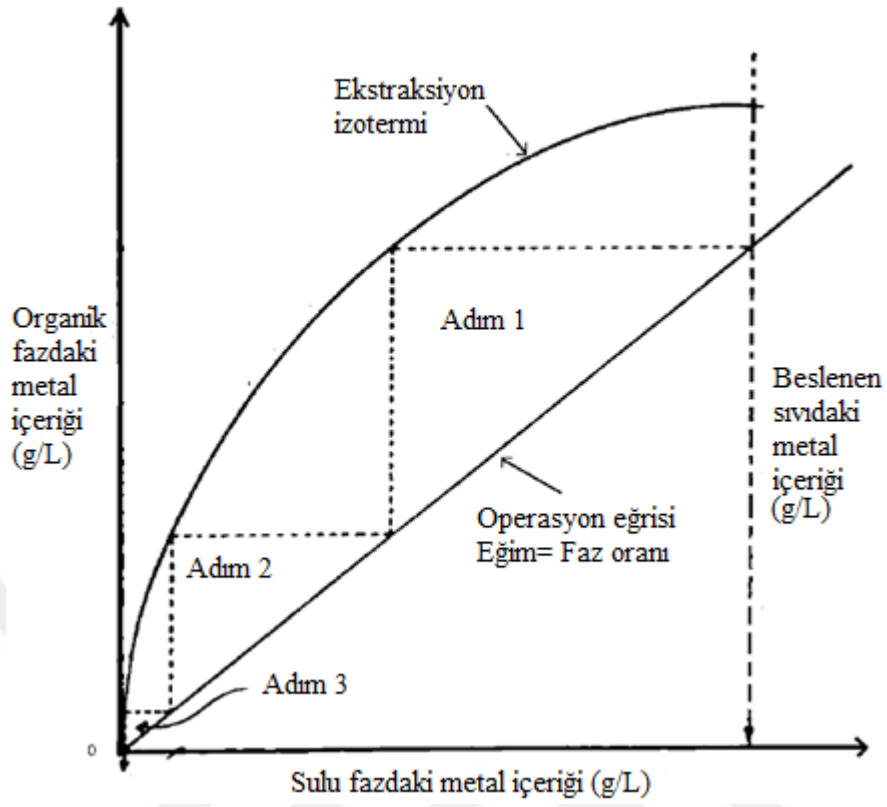
2.2.1. Yükleme adımlarının belirlenmesi

Metal yüklemesinin başarılı bir şekilde kaç adımda yapılacağını belirlemek için McCabe- Thiele diyagramları kullanılır. Buna göre, önce yükleme izotermi çizilir. X eksenini sulu fazdaki metal içeriğini, y eksenini ise organik fazdaki metal içeriğini gösterir. Beslemedeki metal konsantrasyon miktarından x eksenine dik bir çizgi çizilir. Orijinden geçen operasyon çizgisinin eğimi faz oranına eşittir. Rafinatta kalması istenen metal konsantrasyonu ne ise operasyon çizgisi oradan başlatılır, bu nedenle her zaman orjinden geçmemektedir. Bu çizgi yükleme basamaklarında organik fazda artan metal konsantrasyonunun sıvı fazdaki metal konsantrasyonuna eşit olduğunu gösterir. Operasyon çizgisi de yükleme izotermiyle aynı grafikte gösterilir. Sonuçta teorik yükleme adımları çizgileri çizilir. Başlangıç noktası operasyon çizgisiyle besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonundan çizilen dikey çizgiyle kesiştiği noktadır.

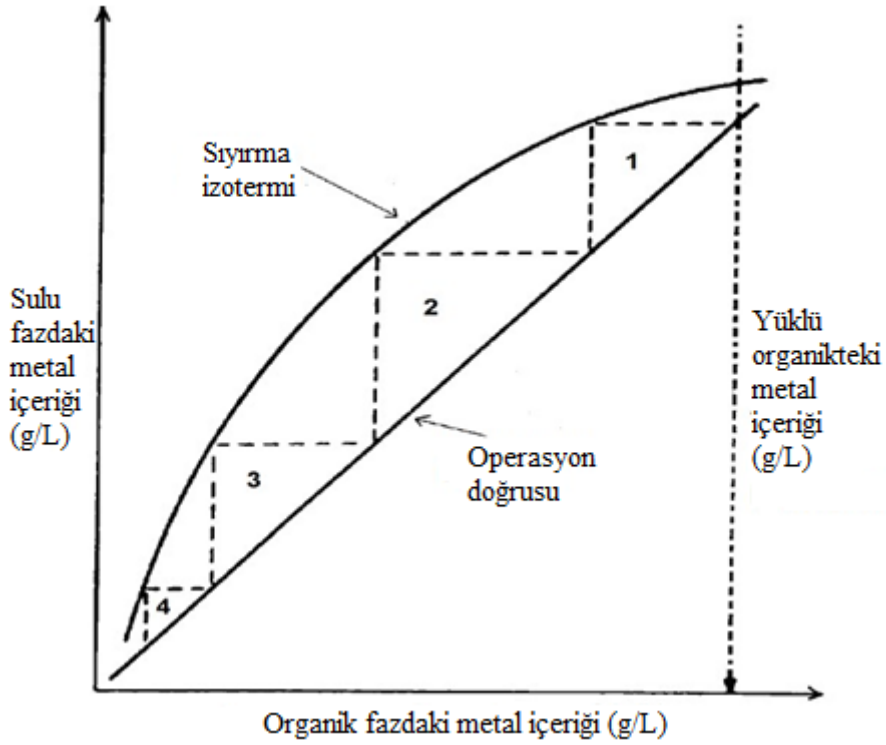
Kesişen bu noktadan başlayarak yatay olarak yükleme izotermiyle kesişecek şekilde çizgiler çizilir. Yatay olarak çizilen çizgilerin yükleme izotermiyle kesiştiği noktadan operasyon çizgisiyle kesişecek şekilde tekrar dikey çizgilerin çizilmesiyle basamak şeklinde bir grafik karşımıza çıkar. Basamaklar yükleme adımlarını gösterir. Örnek bir McCabe -Thiele diyagramı Şekil 2.6' da görülmektedir (Ritcey, 1979; Yılmaz, 2005).

2.2.2. Sıyırma adımlarının belirlenmesi

Aynı şekilde başarılı bir sıyırma işlemi için kaç adım gerektiği de görülebilir. Örnek olarak; Şekil 2.7'de verilen McCabe-Thiele diyagramı incelendiğinde sıyırma işleminin 4 adımda yapılacağı sonucu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.6. Yükleme için McCabe-Thiele diyagramı (Ritcey, 1979).



Şekil 2.7. Sıyırma işlemi için McCabe-Thiele diyagramı (Ritcey, 1979).

2.3. Solvent Ekstraksiyonda Kullanılan Organikler ve Özellikleri

İdeal bir organikte aranan özellikler;

- Organik faza geçecek olan metal için seçimli olmalıdır.
- Suda çözünürlüğü az olmalıdır.
- Stabilitesi iyi olmalıdır.
- Su ile stabil emülsiyon vermemeli, kolay ayrılabilmelidir.
- Uçucu, parlayıcı, yanıcı ve toksik olmamalıdır.
- Metal yükleme kapasitesi büyük olmalıdır.
- Tekrar kullanılabilme özelliğine sahip olmalıdır.
- İyi bir ekstraksiyon kinetiğine sahip olmalıdır.
- Geriye rahatça ekstrakte edilebilmelidir.
- Ucuz olmalıdır.

Organik ekstrantlar, seyrelticiler ve değiştiriciler organik fazı oluşturan temel bileşenlerdir.

2.3.1. Organik ekstrantlar

Organik ekstraktantlar, Şekil 2.8'deki gibi görünen organik fazın içinde yer alırlar ve ana fazın en önemli kısmını oluştururlar.



Şekil 2.8. Sulu faz ve organik fazın ayrımı

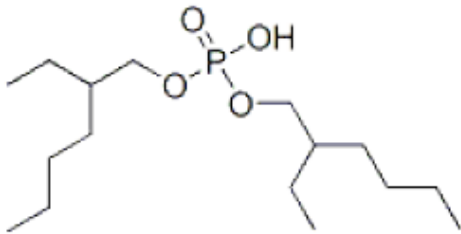
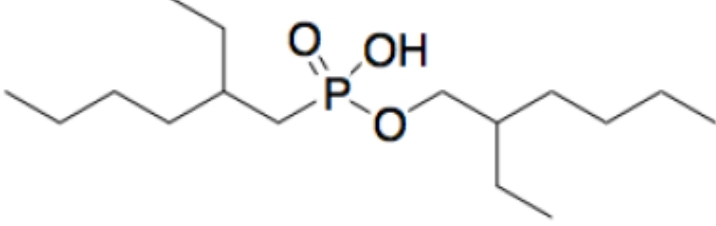
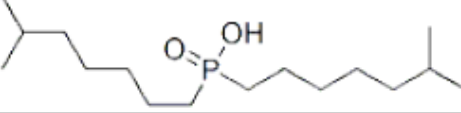
Ekstrantları, ekstraksiyon mekanizmalarına göre üç ana gruba ayırmak mümkündür. Bunlar, bileşik oluşumuyla, iyon bileşimiyle ve metal iyonunun çözünmesi ile ekstraksiyon sağlayanlar şeklindedir.

Bileşik oluşturan ekstrantlar kendi içlerinde asidik ve şelatlayıcı ekstrant olmak üzere iki ana alt gruba ayrılır. Asidik ekstrantlar kendi bünyelerinde içerdikleri hidrojenle metal iyonunu yer değiştirerek yani katyon değiştirme mekanizması ile metali bünyelerine alırlar. Temel reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Asidik ekstrantlar, ticari anlamda kullanım alanlarına göre fosforik asit türevleri ve monokarboksilik asit türevleri olmak üzere iki temel yapıdan oluşmaktadır. Fosforik asitlerden en çok kullanılanları D2EHPA ve Cyanex 272'dir. Bileşimlerindeki asidik hidrojenle metal katyonu yer değiştirerek yükleme işlemi gerçekleşir. Organofosfor asit grubunun yapısal görünüşleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2. 1. Organofosfor asit grubunun yapısal görünüşleri (Kurşunoğlu, 2006).

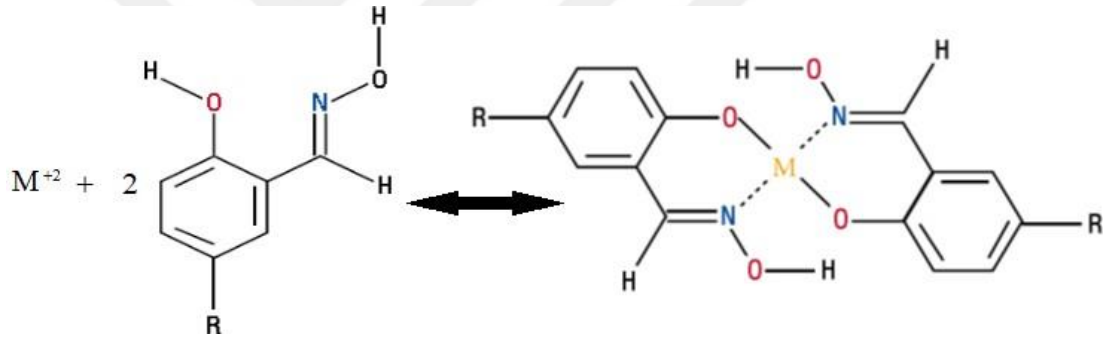
Grup	Yapı	İsim
Fosforik		D2EHPA
Fosfonik		PC 88A
Fosfirik		Cyanex® 272

Çizelge 2.1'de verilen üç organik malzemenin en büyük farkı; hidrokarbon (R) grubu atomlar Cyanex® 272 içerisinde bulunan fosforlu atomlara direk olarak bağlanmasıdır. D2EHPA'da iki hidrokarbon atomu direk olarak oksijen atomlarına bağlanmıştır. PC

88A'da ise hidrokarbon atomlarının biri R-O-P ile bağ yaparken diğeri R-P bağı yapmaktadır (Kurşunoğlu, 2006).

Karboksil asitlerde en çok bilinenleri ise Shell kimya tarafından üretilen versatic ve naphthenic asitlerdir. Asidik hidrojenleri ile metal katyonları yer değiştirerek yükleme işlemi gerçekleşir.

Diğer grup olan şelatlayıcı ekstrantlar ise metal iyonları ile iki dişli donör gruplara sahiptir (Flett, 2004). Ekstraktant, sulu faz içerisindeki metal iyonunu şelat oluşturarak bünyesinde toplar. Şelat, organik ekstraktın metal iyonunu bağlama biçiminin grafiksel bir açıklaması olan 'pençe' anlamına gelir. Ekstrakt, metale kimyasal olarak metalin iki yerinde, bir nesnenin uçları başparmak ve işaret parmağı arasında tutmaya benzer bir şekilde bağlanır. İki değerlikli metal ile şelat ekstraktantı arasında kompleks oluşturma reaksiyonunun şematize edilmiş hali Şekil 2.9'da verilmiştir. LIX 63, LIX 860, LIX 864, Kelex, Acargo, Shell bu gruba ait ticari ürünlerdir.

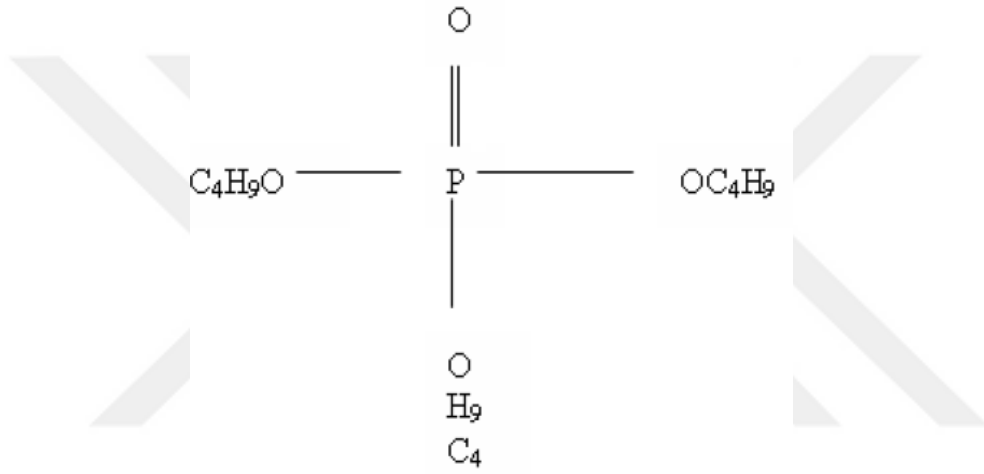


Şekil 2.9. Metal iyonu ile şelat ekstraktantı arasındaki kompleks oluşum mekanizması

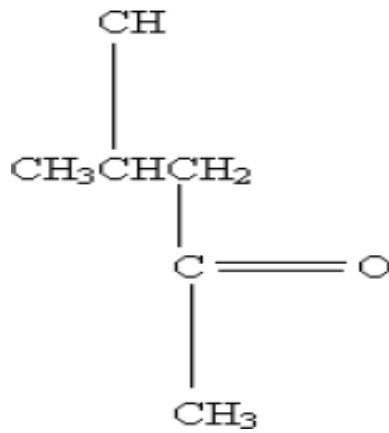
İkinci ana ekstraktant grubu olan, iyon birleşimi mekanizmasıyla çalışan ekstraktantlara baktığımızda, bu grubun ticari anlamda en çok kullanılan temel ekstraktantları, aminler ve kuarterner amonyum halojenürlerdir. Bu tip ekstrantlarda metali organik fazda toplama anyonik değişim mekanizmasına göre gerçekleşir. Temel reaksiyonlar (2.8) ve (2.9)'da verilmiştir. Örnekte A⁻ anyonu Cl⁻ anyonu ile yer değiştirmiştir. Bu gruba dâhil en yaygın kullanılan ürün ticari adıyla Alemine 336 olarak bilinen ekstrantdır.



Üçüncü ana grup olan çözünme mekanizmasıyla ekstraksiyon yapan ekstraktantlar, nötr inorganik molekülleri veya bileşiklerin çözünmesini sağlarlar. Bu gruba ait iki tür vardır, biri oksijene bağlı karbon türevleri, diğeri de fosfora bağlanmış sülfür veya oksijen içeren yapılardır. Metalurjik olarak kullanılan en önemlileri Tri Butil Fosfat (TBP), Tri Octil Fosfin Oksit (TOPO) ve Metil Iso Butil Ketonlar (MIBK) dır. Şekil 2.10’da Tri Butil Fosfat ve Şekil 2.11’de de Metil İso Butil Ketone organiklerinin kimyasal formülleri verilmiştir. TBP nötr organofosfor bileşiklerinden en iyi bilineni ve en geniş alanda kullanılanıdır. TBP ve MIBK çift bağlı oksijenini vererek nötr metal iyon çiftlerini bünyesine alırlar.



Şekil 2.10. Tri Butil Fosfat (TBP)’ın kimyasal formülü (Çokgör, 1991).



Şekil 2.11. Metil İso Butil Ketone (MIBK)’nin kimyasal formülü (Çokgör, 1991).

2.3.2. Seyrelticiler

Seyreltici, solventi oluşturabilmek için organik fazın içinde ekstraktantla beraber kullanılan sıvılardır. Solventin hacimce büyük kısmını seyrelticiler oluşturur. Seyrelticinin görevi, ekstrantın çok yüksek olan viskozitesini düşürmek, işlem sırasında akışını ve hareketliliğini kolaylaştırmaktır. Seyrelticiden beklenen özellikler; sulu fazdaki kararlılığının yüksek, buhar basıncının, tutuşma sıcaklığının, toksik özelliklerinin ve maliyetinin düşük olmasıdır. Ayrıca organik ekstraktant içinde çözünürlüğünün yüksek ve kararlı olması da istenir. Seyrelticinin düşük tutuşma sıcaklığına sahip olması, yüksek sıcaklıkta çalışan solvent ekstraksiyon sistemlerinde önemli bir özelliktir.

Seyrelticilerin karbon tetraklorür veya kloroform gibi tam alifatik bileşikler olduğu gibi, ksilen ve toluen gibi aromatik tipleri de mevcuttur. Ticari olarak kullanılan seyrelticiler genellikle bu iki tipten karıştırılarak kullanılır (Gupta, 2004). Genellikle aromatik bileşikler, alifatiklerden daha yüksek yoğunluğa sahiptirler ve bu da solventin dispersiyon özelliğini bozabilir (Yılmaz, 2005). Bu nedenle de seyrelticiyi oluşturan aromatik-alifatik bileşiklerin oranı önemli bir parametredir (Gupta, 2004). Toluene, kerosene, etil eter, kloroform, karbon tetraklorür ticari olarak kullanılan seyrelticilere örnektir. Kerosene ve CCl₄ katyon değiştirme mekanizmasında en iyi sonuçları verirler. Çünkü bu seyrelticiler organik fazdaki hidrojen bağlarını polimerizasyona uğratmazlar (Habashi, 1993).

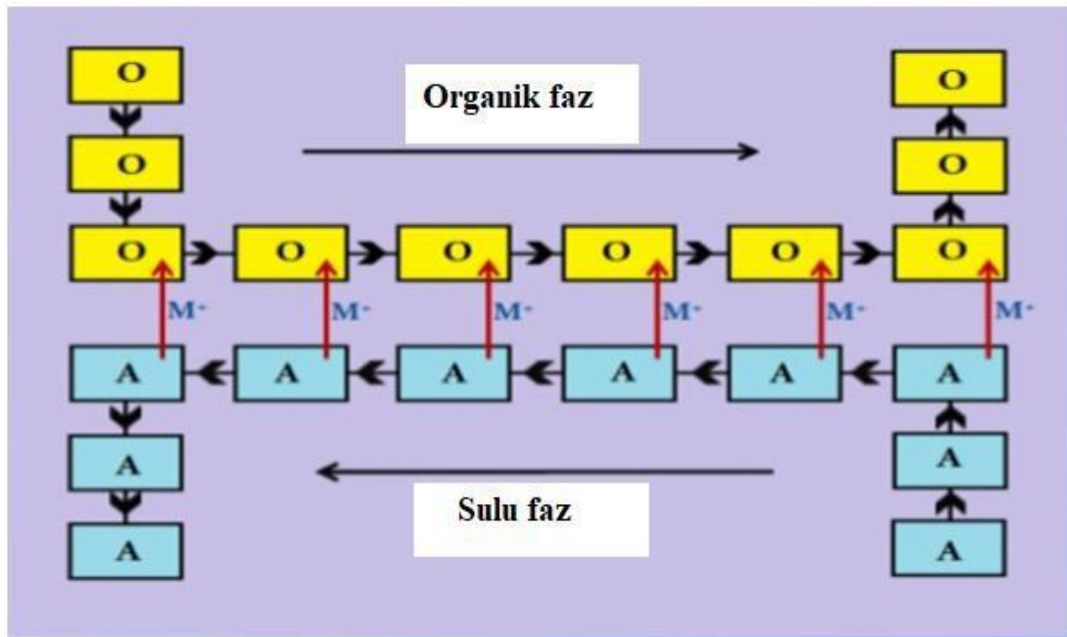
2.3.3. Değiştiriciler (Modifiers)

Değiştiriciler organik fazı oluşturan temel bileşenlerden biridir. SX işlemi sırasında oluşabilecek istenmeyen üçüncü fazın veya emülsiyonun oluşumunu engellemek amacıyla solvente ilave edilirler. Organik ekstraktantın seyrelticideki çözünürlüğü aşıldığında metal kompleksleri yüklü organik fazdan ayrılarak üçüncü bir faz oluşturabilir. Organik kaybına yol açan bu sorun da proses içinde istenmeyen bir durumdur. Yaşanan bu sorun proseslerde faz düzenleyici katkıları (modifier) kullanılarak aşmaya çalışılmaktadır (Aguilar ve Cortina; 2008). Değiştiriciler organik ekstrantın içinde çok iyi çözünürlüğe sahip iken sulu fazda hiç çözünmezler. Değiştiriciler hacimce % 2-5 arasında kullanılırlar, fakat bazı sistemlerde % 20'nin üzerinde de ihtiyaç duyulabilir. Bazı solvent sistemlerinde de değiştiricilere ihtiyaç duyulmaz. Örneğin; karboksilik asit ve kerosene bileşiminde veya şelatlayıcı ekstraktantlarla, seyrelticilerin bir arada kullanıldığı sistemlerde olduğu gibi

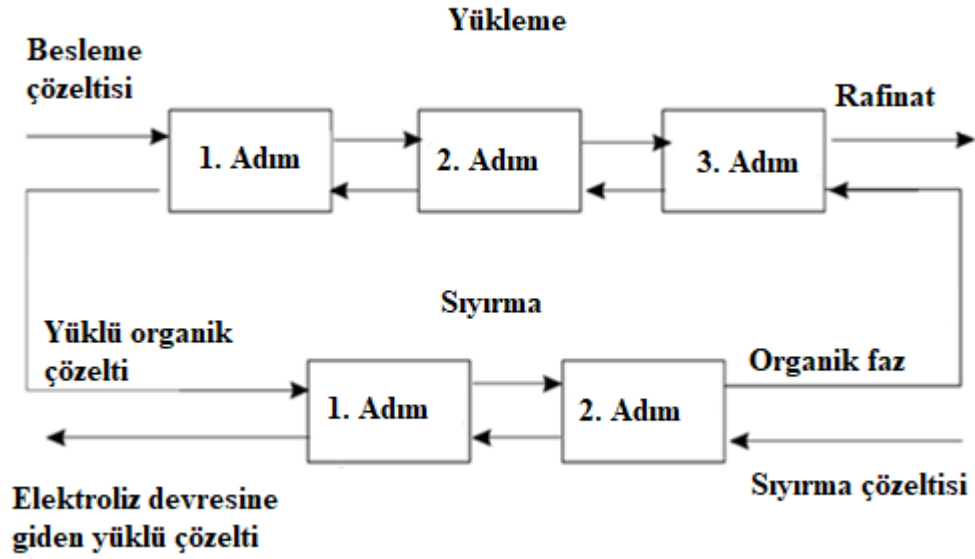
(Sumer, 2009). Ticari olarak en çok kullanılan değiştiricilere örnek olarak; di- etilhegzanol, izodekanol, tri-nbutil fosfat, p-nonil fenol verilebilir.

2.4. Solvent Ekstraksiyonda Operasyon Kademeleri

Reaksiyonun gerçekleşmesi, iyonların çarpışma hızına bağlıdır. Bu nedenle yükleme kademesinde organik-sulu faz teması gerçekleştikçe sulu fazdaki metal iyonu konsantrasyonu azaldığı için stokiyometrik dengeye ulaşma zamanı logaritmik olarak artmaktadır. Bunu engellemek için solvent ekstraksiyon kademeli olarak uygulanmaktadır. şekil 2.12’de ters akımla çalışan çok kademeli bir solvent ekstraksiyon sistemi görülmektedir. Bir ekstraksiyon ünitesinden gelen sulu rafinat, sulu besleme olarak bir sonraki üniteye beslenir, organik çözücü ters yönde akar, böylece art arda temaslarda daha fazla metal iyonu toplar. Bu yöntemde faz hacimleri sabit kalmakta, yükleme adımıının itici gücü olan konsantrasyon farkı maksimuma ulaştırılmaktadır. Organik fazı küçük parçalara bölmek ve çoklu temaslار yapmak en etkili ayıklama yöntemidir. şekil 2.13’te ters akım prensibiyle çalışan solvent ekstraksiyon proses şeması görülmektedir.



şekil 2.12. Ters akımla çalışan çok kademeli bir solvent ekstraksiyon sistemi (URL3).

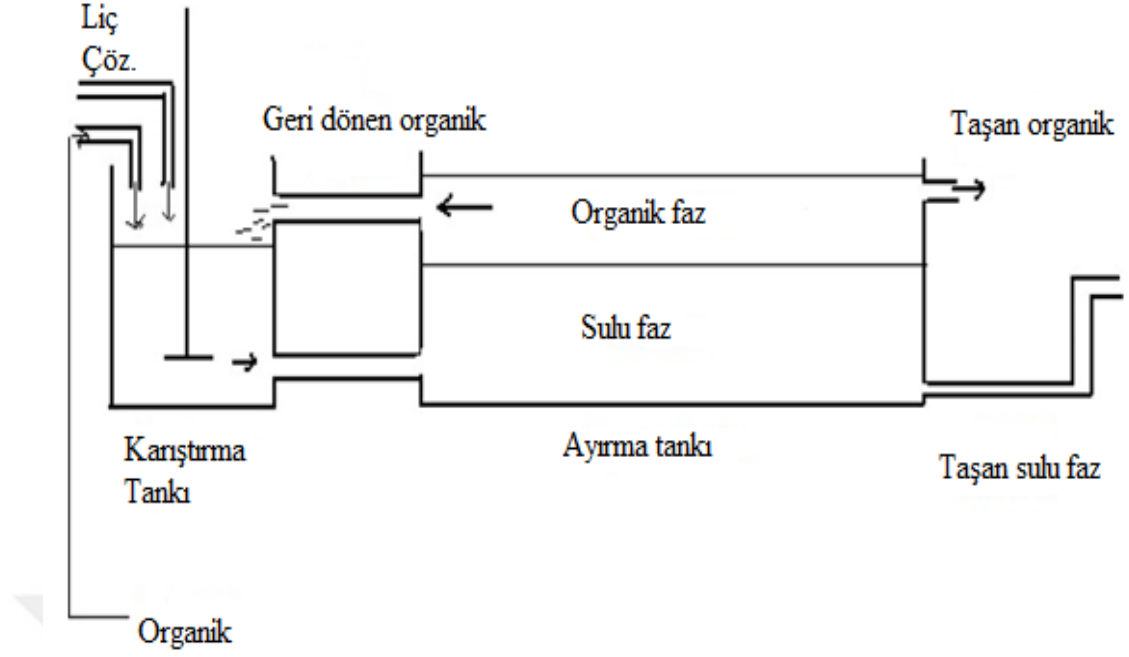


Şekil 2.13. Ters akım prensibiyle çalışan solvent ekstraksiyon proses şeması (Rydberg ve diğ., 2004; Sumer, 2009).

2.5. Solvent Ekstraksiyonu Uygulamada Kullanılan Makineler

2.5.1. Mikser setler

Sıvı ve organik fazın bir arada belirli bir zaman pervane ile karıştırıldığı karıştırma odasından ve karışan iki fazın birbirinden ayrılması için beklenen ayrılma odasından oluşur. Karıştırma tankında liç çözeltisi ve organik bir arada karıştırılır ve alt kısımdan karışan kısım ayırma tankına geçer. Ayırma tankında liç çözeltisi ile organik faz birbirinden ayrılır. Üst kısımdan yüklü organik alınırken alt kısımdan ise sulu faz alınır. Endüstride bu cihazlar arka arkaya bağlanarak ters akımla daha verimli olarak kullanılırlar. Bu cihazların verimleri yüksektir fakat en büyük dezavantajları büyük alanlar kaplamalarıdır. Mikser-setlerin şematik görünümü Şekil 2.14'te verilmiştir.



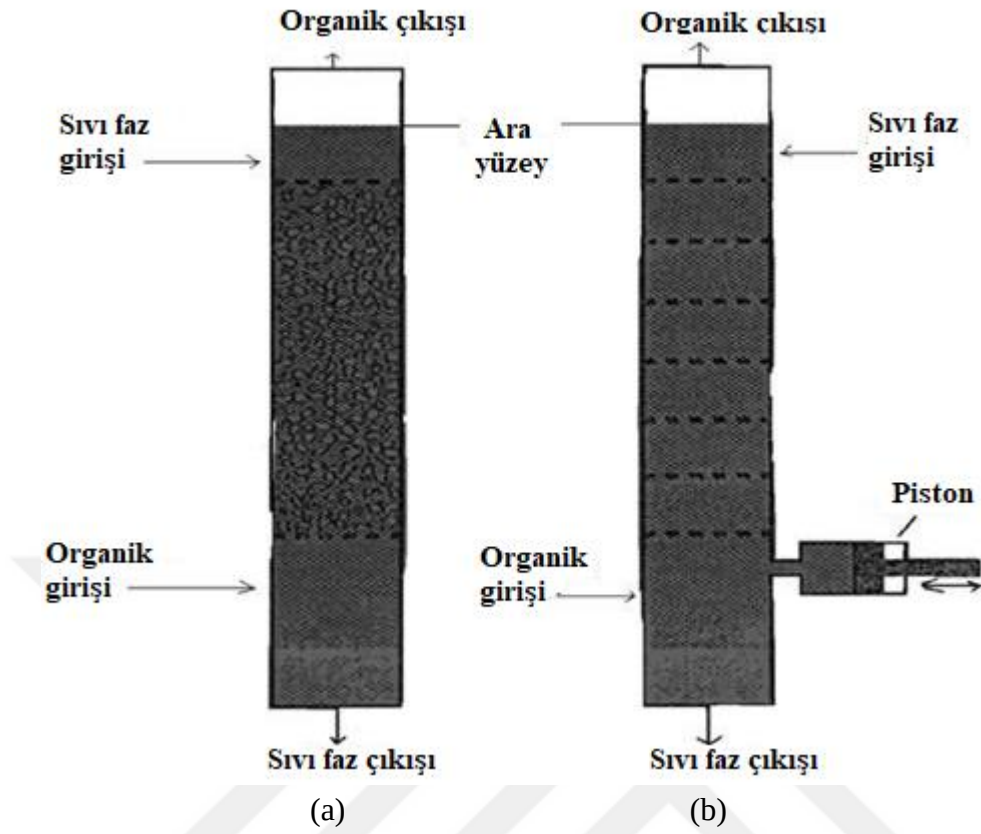
Şekil 2.14. Mikser – setler (Ritcey, 1979).

2.5.2. Kolonlar

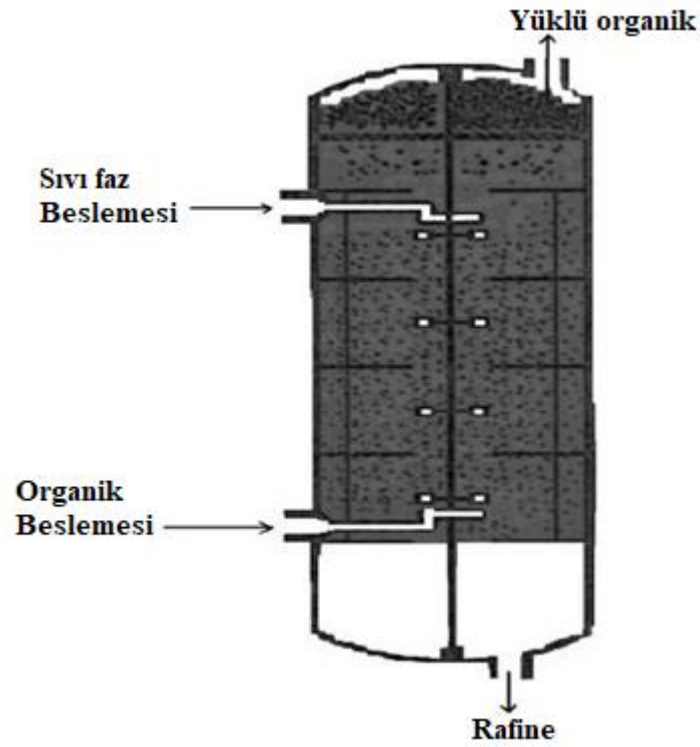
Sıkıştırılmış Kolon: Basit bir dizayna sahiptir. Dik bir kuleden ve seramik veya plastik yüzüklerden sıkıştırılarak yapılan kolondur. Sıvı ve organik faz içerde birbirine temas eder. Organik faz alttan, sıvı faz üstten beslenir. Organik faz yukarı çıkarken sıvı fazla temas eder ve metal transferi gerçekleşir. Sıkıştırılmış kolonun şematik görünümü Şekil 2.15 (a)'da görülmektedir.

Titreşimli Kolon: Sıkıştırılmalı kolonun aynısıdır. İçinde sıralı elekler bulunmaktadır. Verimi arttırmak için kolona pistonla basınç kuvveti verilir ve organik fazla sıvı fazın eleklerden geçerken temas yüzeylerinin genişletilmesi sağlanır (Habashi, 1993). Titreşimli kolonun şematik görünümü Şekil 2.15 (b)'de verilmiştir.

Dönen Disk Kolon: Dik bir kuleden ve içinde organikle sıvı faz arasındaki teması arttırmak için kullanılan bir rotordan oluşur. Şekil 2.16'da dönen disk kolonu görülmektedir.



Şekil 2.15. (a)Sıkıştırılmış kolon (b)Titreşimli kolon (Habashi, 1993).



Şekil 2.16. Dönen disk kolonu (Habashi, 1993).

Solvent Ekstraksiyon Yönteminin Avantajları

- Düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesinde ekonomiktir.
- Tesis, cevherin çıkarıldığı yerde kısa sürede kurulabilir ve rezervin sona ermesi halinde başka bir yere nakledilebilir.
- Bir sistemde tek işlemle birden fazla metal zenginleştirilebilir.
- Organik geri kazanılabilir.
- Pirometalurjik yöntemlere göre daha ucuzdur.
- Çevre ve atmosfer kirlenmesi yok denilecek kadar azdır.

Solvent Ekstraksiyon Yönteminin Dezavantajları

- Toksik ve yanıcı organik seyrelticilerin kullanımı.
- Bazen çözücü sistemin maliyeti çok pahalı hale gelir.
- İşlemde organik çözücü kaybı olabilir.
- Solvent ekstraksiyon havayı diğer pirometalurjik süreçler kadar kirlitemeyebilir, ancak toksik kimyasallar yeraltı sularını kirlendirir.

Solvent Ekstraksiyonun Uygulama Alanları

Solvent ekstraksiyon bilim ve teknolojinin çeşitli alanlarında yaygın olarak uygulanmaktadır.

- Analitik Kimya
- Nadir topraklar ve platin grubu metallerin (PGM) ekstraksiyonu
- Atık su arıtma
- Mineral yağ arıtma
- Gıda endüstrisi (uçucu yağ çıkarma)
- Parfüm endüstrisi (koku ekstraksiyonu)
- İlaç endüstrisi

2.6. Literatür Özeti

Gelişen teknoloji ile birlikte solvent ekstraksiyon yönteminin kimyası ve mühendisliğe uygulanması adına birçok çalışma yapılarak önemli aşamalar kaydedilmiştir. Yıllar içinde birçok metal için ekstraktantlar geliştirilmiş ve bu ekstraktantların performanslarını inceleyen çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Saji ve diğ. (1998), hidroklorik asit çözeltilerinden Fe (III) ekstraksiyonunu ksilen içinde Cyanex 923 (TRPO) kullanarak araştırmıştır. Fe (III) ekstraksiyonunun hidroklorik asit ve ekstrant konsantrasyonunun artmasıyla arttığını ve organik faza ekstrakte edilen türlerin HFeCl_4 formunda görüldüğünü belirtmişlerdir. Yüklenen Cyanex 923'ten hidroklorik asit ile Fe (III)'ün sıyırma yüzdesinin asit konsantrasyonunun artmasıyla azaldığını tespit etmişler ve Fe (III)'ün % 100 sıyırma verimliliğinin 0,4 M hidroklorik asit ile iki karşı akım aşamasında 3:1 sulu organik faz oranında gerçekleştiğini bildirmişlerdir.

Biswas ve Begum (1998), kerosen içerisinde di 2-etilhekzil fosforik asit (D2EHPA, HA) kullanarak klorür çözeltilerinden Fe^{3+} ekstraksiyonu üzerinde çalışmışlardır. Geniş bir sulu asitlik aralığında sulu çözeltilerde nicel olarak çeşitli (Fe^{3+}) (Cl^-) kompleks türlerin olduğunu ortaya koymuşlardır. Maksimum yüklü 0,05 ve 1,0 M sulu HCl konsantrasyonlarında elde edilen ekstrakte edilmiş türlerin sırasıyla $[\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})\text{A}_2]$ ve $[\text{FeCl}_2\text{A}(\text{HA})_2(\text{HA HCl})_2]$ olduğunu belirtmişlerdir.

Voorde ve diğ. (2007), Biswas ve Begum ile aynı konu üzerinde çalışmışlar ancak sonuçlar sulu çözeltilerde klor kompleks türlerinin olmadığını göstermiştir. Sulu fazdan organik faza aktarılan ve çıkarılan türlerin yapısının $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{A}]$ olduğu öne sürülmüştür.

Sahu ve Das (2000), konsantre demir (III)'ün asit klorür çözeltilerinden ekstraksiyonu metil izobütil keton (MIBK), tri-n-butil fosfat (TBP), di 2-etilhekzil fosforik asit (D2EHPA) ve karışımları farklı asit konsantrasyonlarında çeşitli oranlarda araştırmıştır. Demir (III) ekstraksiyonunun karışık ve bireysel ekstraktan ile karşılaştırılmasında, hem D2EHPA-MIBK hem de D2EHPA-TBP karışımlarının sinerji sergilediği, ikincisinin daha iyi ekstraksiyon yeteneğine sahip olduğu belirtilmiştir..

Saji ve Reddy (2001), titanyum atık klorür çözeltilerinden demir (III)'ün ekstraksiyonunu, hacimce % 70 TBP ve % 30 MIBK içeren karışık bir solvent kullanılarak incelemişlerdir. Solvent ekstraksiyon işlemi sonucunda yüksek saflıkta (% 99,99) demir (III) klorürün seçimli olarak yeniden kullanılabilir olduğunu belirtmişlerdir.

Aktaş ve İbar (2002), demir (III) 'ün MIBK, DEE ve İAA içinde HDEHP ile hidroklorik asitten ekstraksiyonu ve geri ekstraksiyonu karşılaştırmalı olarak incelemiştir. Kuvvetli asidik ortamda Fe (III) ekstraksiyonunun arttığı tespit edilmiş, İAA ve HDEHP karışımının olduğu 8M HCl'li ortamda demirin ekstraksiyonunun % 100 olduğu belirtilmiştir.

Lee ve diğ. (2004), hidroklorik asit çözeltilerinden FeCl₃'ün solvent ekstraksiyon dengesini Alamine 336 kullanarak araştırmıştır. Sulu fazda çözünen maddelerin aktivite katsayılarını Bromley denklemi kullanarak hesaplamışlar ve demirin tahmin edilen dağılım katsayılarının, ölçülenlerle uyumlu olduğunu belirtmişlerdir.

Lee ve diğ. (2005), FeCl₃ aşındırma çözeltilisinden demir (III) ve nikel (II)'nin ayrılmasını Alamine 336, MIBK ve PC 88A ekstrantlarını kullanarak solvent ekstraksiyon çalışmaları yapmışlardır. En yüksek demir ekstraksiyon yüzdesinin Alamine 336 ile elde edildiğini ve aşındırma çözeltilisinden demir ve nikeli ayırmanın mümkün olduğunu belirtmişlerdir.

Sarangi ve diğ. (2007), 11,8 kg / m³ demir, 24,8 kg / m³ bakır, 0,23 kg / m³ çinko, 3,8 kg/m³ kobalt, 35,2 kg/ m³ nikel taşıyan karışık bir sülfat / klorür çözeltilisinden demir (III), bakır (II) ve çinko (II) 'nin ayrılmasını araştırmışlardır. Demir, bakır ve çinko ekstraksiyon çalışmalarının, sırasıyla gazyağı içinde TBP, LIX 84I ve Cyanex 923 kullanılarak gerçekleştirildiği görülmüştür. Metal iyonlarının ekstraksiyonu ve sıyrılması McCabe – Thiele grafiğinden belirlenmiş, demir yüklü TBP, bakır yüklü LIX 84I ve çinko yüklü Cyanex 923 sırasıyla su, H₂SO₄ ve su ile sıyrıldığı belirtilmektedir.

Mishra ve diğ. (2010), Tri-n-butil fosfat (TBP), Cyanex 921 ve Cyanex 923 kullanarak düşük tenörlü demir cevheri atıklarının HCl çözeltilisinden Fe (III) ekstraksiyonu üzerine karşılaştırmalı bir analizini gerçekleştirmişlerdir. Çözücü olarak damıtılmış kerosen değiştirici olarak 2-etilheksanol kullanılmıştır. Bu çalışmada demir ekstraksiyon yüzdesinin, artan HCl ve ekstraktan konsantrasyonları ile arttığı belirtilmiş, Cyanex 923'ün en iyi ekstrant olduğu bulunmasına rağmen, yüklenen Cyanex 923'ten Fe'nin sıyrma yüzdesinin en az olduğu belirtilmiştir. Demir (III) ekstraksiyonunun TBP < Cyanex 921 < Cyanex 923 sırasına göre arttığı bildirilmiştir.

Mishra ve diğ. (2011), düşük tenörlü demir cevheri atıklarının HCl çözeltilerinden demir (III)'ün solvent ekstraksiyonunu gazyağı içindeki bir kuaterner amin olan Aliquat 336 ile çalışmışlar, demir ekstraksiyonu üzerine benzen, toluen, difenil eter, dietil eter,

sikloheksan, heksanol, sikloheksanol ve butanol, ksilen gibi farklı seyrelticilerin ve NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, NaOOCCH₃ gibi çeşitli tuzların etkisini incelemişler. Üçüncü faz oluşumunu önlemek için p-nonil fenol kullanılmış, demir ekstraksiyonunun % 51,82'den % 97,52'ye ve % 8,94'den % 97,19'a yükseldiği belirtilmiştir.

Mao ve Liu (2013), asidik klorür çözeltilerinden kalsiyum (II), magnezyum (II), alüminyum (III), titanyum (IV) ve demir (III)'ün solvent ekstraksiyonunu kerosen içerisinde trioktil fosfin oksit (TOPO) kullanarak araştırmışlar. Sulu fazın hidroklorik asit konsantrasyonunun artmasıyla titanyum (IV) ve demir (III)'ün ekstraksiyonunun arttığını ve öte yandan bu deneysel koşullar altında alüminyum (III), kalsiyum (II) ve magnezyum (II)'nin ekstrakte edilmediğini belirtmişlerdir. Tek bir solvent kullanarak iki metali birlikte ekstrakte edip, titanyum ve demirin sıyırma işleminde sıyırma çözeltilisinin asitliğini kontrol ederek yüklü organik fazdan seçici olarak geri kazanılabildiğini rapor etmişlerdir.

Jin ve diğ. (2014), gazyağı içinde D2EHPA ile HCl kullanarak fosforik asitten Fe³⁺ ekstraksiyonunu araştırmışlar. Ekstraksiyon mekanizması açıklanmış ve çıkarılan türlerin FeClA₂.4HA olduğu gösterilmiştir. D2EHPA'nın, % 98,61 ve % 96,50 ekstraksiyon yüzdesi ile HCl kullanarak fosforik asitten, Fe³⁺ ekstraksiyonu için yüksek verimliliğe sahip olduğunu ve ayrıca yüklenen organik fazın 6 mol/L hidroklorik asit kullanılarak etkili bir şekilde (% 99,9) sıyrıldığını rapor etmişlerdir.

Mao (2015), model klorür çözeltilerinden demir (III) ekstraksiyonu için kerosen içinde dekanolün ekstraksiyon kabiliyetini inceledi. Sulu fazın hidroklorik asit konsantrasyonunun artmasıyla demir (III) ekstraksiyonunun arttığını ve öte yandan bu deneysel koşullar altında titanyum (IV) alüminyum (III), kalsiyum (II) ve magnezyum (II)'nin ekstrakte edilmediğini belirtmiştir. Raporda ekstraksiyon sırasında fazlar arasında demir (III)'ün denge dağılımının min 5 dakikada elde edildiği ve sıyırma için en uygun reaktifin 0,5 M HCl olduğu bildirilmiştir.

Zhang ve diğ. (2015), simüle edilmiş liç çözeltilerinden hacimce % 70 TBP ve hacimce % 30 MIBK karışımı kullanarak demir (III) ekstraksiyonunu araştırmıştır. Demir ekstraksiyonu, HCl konsantrasyonundaki artışla 4,22 mol/L'den 7,74 mol /L'ye yükselmiştir. Bir aşamada demir ekstraksiyonu ve sıyırma yüzdesinin sırasıyla % 91 ve % 89'un üzerinde olduğunu belirtmişlerdir.

Wang ve diğ. (2016), simüle edilmiş bir ilmenit hidroklorik asit sızıntı suyunda demirli titanyumdan (IV) demirin eş zamanlı oksidasyon ve 2-oktanol ekstraksiyonu ile

ayrılmasını araştırdı. Ekstraksiyon süresinin etkileri, organik/sulu (O/A) faz oranı, sıcaklık ve hidroklorik asit konsantrasyonu incelenmiş ve 1:3 O/A oranı ile 30 dakika boyunca 35°C'de 9,35 M hidroklorik asit konsantrasyonunda çapraz akım çalışmasının iki aşaması boyunca titanyum ortak ekstraksiyonu olmadan toplam demir ekstraksiyonunun % 99,6'ya ulaştığı bildirilmiştir.

Azizitorghabeh ve diğ. (2016), klorür çözeltilerinden Zn (II) ve Fe (III)' ün ekstraksiyon dengesini seyreltilmiş kerosen içerisinde 0,15 M D2EHPA, 0,55 M TBP karışımı kullanarak araştırmıştır. Raporda Fe (III) ve Zn (II), sırasıyla % 99 ve % 80'lik ekstraksiyon yüzdesi ile ayrı ayrı ekstrakte edildiği bildirilmiştir.

Voshkin ve diğ. (2018), klorür çözeltilerinden demir (III) ekstraksiyonunu di 2-etilhekzil ditiyofosforik asit (D2EHDTA) ve tri oktil metil amonyum (TOMA) karışımlarını kullanarak incelemişler ve demir (III) sıyrmanın 0,1 M H₂SO₄'te % 99'a ulaştığını belirtmişler.

Sokolov ve diğerlerinin (2021), boksit HCl liçinin alüminyum klorür çözeltisinden demir (III) ekstraksiyonuna yönelik araştırmaları nötr oksijen içeren ekstrantlar ve bunların karışımları ile yapılmıştır. Alkoller kullanılarak demir (III)'ün klorür çözeltilerinden ekstraksiyon derecesi sunulmaktadır. Karşı akımlı aspiratörler kullanılarak, 90,5 g/L demir(III) içeriği ve toplam 50 mg/L'den daha az kirlilik içeren bir FeCl₃ çözeltisi elde etmenin mümkün olduğunu belirtmişlerdir.

Hidrometalurji çalışmalarında genellikle demir çözeltide istenmeyen metaldir. Asidik ortamda yapılan liç işlemlerinde ise çözeltiye demirin geçmemesi neredeyse imkânsızdır. Bundan dolayı çözeltide bulunan demir iyonlarının elektro kazanıma gitmeden bertaraf edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla yapılmış ve solvent ekstraksiyonu ile çözeltilerden demir uzaklaştırma çalışmalarına da literatürde rastlanmaktadır.

Pospiech ve Walkowiak (2010), D2EHPA ile polimer içeriği membranlar üzerinden solvent ekstraksiyon ile asidik klorür çözeltilerinden demir (III)'ün uzaklaştırılması üzerinde çalışmışlardır. Fe (III), Mn (II), Ni (II), Cu (II) ve Co (II)'ın 0,5 M D2EHPA ile ekstraksiyonunun sırasıyla % 73,4, % 11,2, % 15,3, % 7,8 ve % 23,9 olduğunu ve seçicilik katsayısının organik fazdaki ekstrant konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Li ve diğ. (2011), birincil amin ekstraksiyon sistemi ile alüminyum sülfattan demirin uzaklaştırılması için ekstrant olarak birincil amin N-1923, değiştirici olarak n-oktanol ve seyreltici olarak keroseni incelemişlerdir. Sonuç olarak hacimce % 25 N-1923, hacimce %

25 n-oktanol ve hacimce % 50 kerosenden oluşan organik faz ile endüstriyel alüminyum sülfat çözeltisinden 1:2 faz oranında 6 dakika temas süresi sonunda demirin % 99,99 verimle uzaklaştırıldığını belirtmişlerdir.

Cui ve diğ. (2016), kömür madenciliği atıklarından yüksek saflıkta $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ kristallerinin hazırlanması için seyreltilmemiş Aliquat 336 kullanarak demir ekstraksiyonunun hızlı, verimli ve son derece seçici olduğunu ayrıca daha düşük maliyet, daha yüksek yükleme kapasitesi, daha etkili sıyırma ve geri dönüşümü olduğunu belirtmişlerdir.

Sun ve diğ. (2016), alüminyum kaynaklarının kömürden geri kazanılmasına yönelik temel verileri araştırmak için ferrik iyonların alüminyum çözeltilerinden uzaklaştırılmasını araştırmıştır. Bu araştırmada seyreltici olarak gazyağı ile di 2-etilhekzil fosforik asit (P204) ve üçüncül aminden (N235) oluşan yeni bir sinerjik çıkarıcı (karışık solvent) benimsenmiştir. Reaksiyon süresi, pH, sıcaklık ve faz oranının ekstraksiyon süreçleri üzerindeki etkileri sistematik olarak araştırılmış ve optimum koşullar altında sadece bir temasta % 97'den fazla Fe uzaklaştırıldığı rapor edilmiştir.

Zhang ve diğ. (2019), kırmızı çamurdan Fe'nin seçici olarak uzaklaştırılmasını Aliquat 336 kullanarak incelemiştir. Bu çalışmada; teorik hesaplama göre, Fe (III)'ün esas olarak geniş bir klorür konsantrasyonları aralığında $FeCl_3$ türleri olarak mevcut olduğunu ve klorür fazlası ile $FeCl_4^-$ kompleks türünün önemli ölçüde arttığını belirtmişlerdir. Ekstraksiyon çalışmaları, klorür konsantrasyonunun Fe'nin ekstraksiyonunu güçlü bir şekilde etkilediğini göstermektedir.

Yi ve diğ. (2020), Ni-Co-Fe içeren klorür çözeltilerinden demir (III)'ün uzaklaştırılmasını araştırmıştır. Fe (III), Ni (II) ve Co (II)'nin ekstraksiyonunu, hacimce % 50 TBP, hacimce % 20 2-oktanol ve hacimce % 30 kerosenden oluşan karışık bir solventle incelemişler. Nikel (II) iyonlarının TBP tarafından saptanabilir şekilde ekstrakte edilmediğini ve Fe (III) ile karşılaştırıldığında, TBP'nin sadece az miktarda Co (II) ekstrakte ettiğini belirtmişler. Co (II) ve Fe (III)'ün ayrılmasını sağlamak için iki aşamalı ekstraksiyondan oluşan bir işlem tasarlamışlardır.

Zhou ve diğ. (2021), uçucu kül hidroklorik asit liç çözeltisinden metallerin kapsamlı geri kazanım sürecinde tribütil fosfat ve 2-oktanol ile Fe (III) ve Al'un ayrılmasını araştırmıştır. % 25 (v/v) TBP, % 35 (v/v) 2-oktanol ve % 40 (v/v) kerosen kullanarak O/S=2/1, 25 °C'de 5 dk. temas süresinde 3,66 mol/L HCl ile beş aşamalı ters akımlı kesikli

simülasyon sonucunda Fe (III)'ün ekstraksiyon verimini % 99,86 olarak belirtmişlerdir. Ayrıca 0,1 mol/L HCl kullanarak altı aşamalı karşı akım toplu simülasyon testinde Fe (III)'ün % 99,9 verimle sıyrılabildiğini rapor etmişlerdir.



3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada asidik alüminyum klorür varlığında yüklü liç çözeltisinden demirin solvent ekstraksiyonla uzaklaştırılması çalışılmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmaları iki ana grupta toplamak mümkündür. İlk grupta yapılan çalışmalar yapay olarak hazırlanmış demir içeren asidik çözeltilerin solvent ekstraksiyonunu, ikinci grup deneysel çalışmalar ise gerçek liç çözeltilerinden demirin solvent ekstraksiyonla uzaklaştırılmasını kapsamaktadır.

3.1. Materyal

Yapay olarak hazırlanmış çözeltilerden demirin uzaklaştırılması çalışmasında kullanılan kimyasalların tamamı analitik saflıktadır. Bunlar FeCl_3 , HCl , D2EHPA , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgCl_2 , KCl , NaCl ve kerosendir.

FeCl_3 : Deneysel çalışmalarda demir kaynağı olarak kullanılan FeCl_3 , AFG Bioscience marka (Cas No: 7705-08-0) olup % 99 saflıktadır.

HCl : Yapay çözeltilerde asidik bir ortam oluşturmak için kullanılan HCl , ISOLAB marka (Cas No: 932.103.2501) olup % 37 saflıktadır.

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Yapay çözelti ile gerçekleştirilen çalışmalarda alüminyum içeren gerçek liç çözeltisinin temsil edilmesi amacıyla alüminyum kaynağı olarak kullanılmıştır. Carlo Erba marka (Cas No: 7784-13-6) olup % 99 saflıktadır.

KCl : Potasyum klorür gerçek liç çözeltisini temsil etmek için yapay çözeltilerde ilave olarak kullanılmıştır. ISOLAB marka (Cas No: 7447-40-7) olup % 99 saflıktadır.

NaCl : Gerçek çözeltilerde demir ve alüminyum dışında bulunan katyonlardan biri olan Na^+ 'un varlığını temsil etmek için NaCl tuzu kullanılmıştır. ISOLAB marka (Cas No: 7647-14-5) olup % 99,5 saflıktadır.

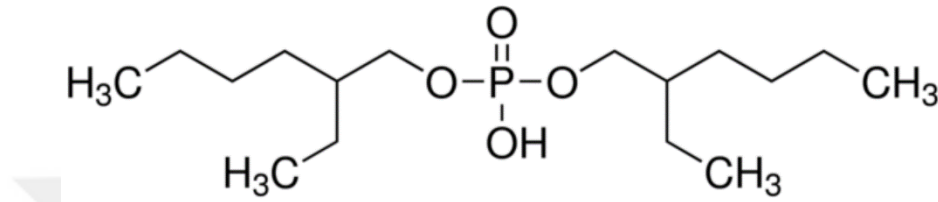
MgCl_2 : Magnezyum klorür gerçek liç çözeltisini temsil etmek için yapay çözeltilere ilave olarak kullanılmıştır. Merck marka (Cas No: 7786-30-3) olup % 98,5 saflıktadır.

Kerosen: Organik fazın bileşenlerinden biri olan kerosen yerel pazardan temin edilmiştir.

D2EHPA: Kimyasal adı di 2- etilhekzil fosforik asit olan D2EHPA TCI markadır ve diğer özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. D2EHPA'nın kapalı formül şeması Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3. 1. D2EHPA'nın özellikleri.

Molekül formülü	C ₆ H ₃₅ O ₄ P
Moleküler ağırlık	322,43 g/mol
Yoğunluk	0,98 g/ml
Safılık	% 95
Görünüş	Renksiz sıvı
CAS No	298-07-7
Ürün No	P0811



Şekil 3.1. D2EHPA'nın kapalı şematik gösterimi.

Sulu çözeltilerde metal analizi için *Thermo ICE 3000* model AAS cihazı (İnönü Üniversitesi, Fen Fakültesi) kullanılmıştır.

Organik sıvıların FTIR analizi için *Perkin-Elmer Spectrum One* model ATR-FTIR spektroskopisi cihazı (İnönü Üniversitesi İBTAM) kullanılmıştır.

3.2. Metot

Bu tez kapsamında kullanılan yapay çözeltilerde demir (Fe³⁺) ve alüminyum (Al³⁺) için başlangıç konsantrasyonları optimum şartlarda elde edilmiş gerçek çözeltilerin analiz sonuçlarına göre belirlenmiştir. Söz konusu olan gerçek çözeltiler daha önce Uysal (2018) tarafından yapılan doktora çalışmasında profilit cevherinin 2, 3 ve 4 M HCl çözeltisinde liç edilmesiyle elde edilen yüklü liç çözeltileridir. Bu çözeltilerin Al ve Fe konsantrasyonları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3. 2. Gerçek çözeltilerin Al ve Fe konsantrasyonları.

	*MS2	**MS3	***MS4
Fe (g/L)	0,057	0,058	0,064
Al (g/L)	4,065	4,085	4,295

*:2M HCl yüklü gerçek liç çözeltisi

**:3M HCl yüklü gerçek liç çözeltisi

***:4M HCl yüklü gerçek liç çözeltisi

Yapay çözeltiler ile yapılan deneysel çalışmalar, gerçek çözeltideki metal konsantrasyonunu temsil etmesi amacıyla hesaplı miktarda hassas terazide FeCl_3 ve $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nin tartılması ve HCl ilavesi ile elde edilen çözeltilerle gerçekleştirilmiştir. Buna göre 0,06 g/L Fe^{3+} ve 4 g/L Al^{3+} konsantrasyonunda yapay çözelti hazırlanmıştır. Organik çözelti olarak kerosen içerisinde D2EHPA kullanılmıştır. Organik faza yükleme işlemi deneyleri, sulu ve organik çözeltilerin belirli oranlarda (15 mL/15 mL) kullanılarak belirli bir süre karıştırılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan sulu çözeltiler bir ayırma hunisine alınmış ve üzerine organik çözelti ilave edilerek huninin dolum ve boşaltım ağızları tamamen kapatılmış, oda sıcaklığında manyetik balıkla (2-60 dk.) süre aralığında karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda ayırma hunileri ayaklı sporlara alınarak 1 saat dinlendirilmiştir. Bütün deneylerde dinlendirme süresi sabit tutulmuştur. Dinlendirme süresi sonunda farklı yoğunluğa sahip fazlar ayrı ayrı alınarak faz ayrımı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sulu faz çözeltileri daha sonra atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) kullanılarak sulu fazda kalan (organiğe yüklenememiş olan) Fe konsantrasyonunu belirlemek üzere analiz edilmiştir. Kalibrasyon eğrisi oluşturmak üzere 1-5 mg/L aralığındaki konsantrasyonlarda Fe çözeltileri hazırlanmış ve seyreltilmiş sulu çözeltilerinin her biri üç kere analiz edilerek, analiz edilen sulu çözelti için ortalama demir konsantrasyonu belirlenmiştir. Başlangıç sulu çözeltisindeki Fe miktarı ile yükleme sonunda sulu fazda geriye kalan Fe miktarı farkı organiğe yüklenen Fe miktarını oluşturmaktadır. Optimum şartlarda yapılan deneylerde D2EHPA'nın Al üzerindeki etkisini ortaya koymak için ayrılan sulu faz çözeltilerinde demirin yanı sıra alüminyum da analiz edilmiştir.

Demir uzaklaştırma veriminin hesaplanması (%E)

% E ile ifade edilen demir uzaklaştırma verimi organik faza transfer edilen demirin yüzdesini ifade etmektedir. Deneylerde elde edilen sonuçlar (3.1) nolu formülle hesaplanmıştır.

$$\% E = \frac{W-W_1}{W} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Burada;

W: Başlangıç sulu fazdaki Fe içeriği (mg)

W1: Uzaklaştırma sonucu sulu fazda kalan Fe içeriği (mg)

Deneyisel çalışmalarda incelenen bağımsız değişkenler ve inceleme aralıkları şunlardır:

- HCl konsantrasyonu (0-4 M),
- D2EHPA konsantrasyonu (% 2-20 (v/v)),
- Karıştırma süresi (2-60 dk),
- Organik-sulu faz oranı (1/5-5/1 mL/mL)
- Demir konsantrasyonu etkisi (0,06-0,1 g/L)
- Alüminyum konsantrasyonu etkisi (0-8 g/L),
- Potasyum konsantrasyonu etkisi (0,5-6 g/L),
- Sodyum konsantrasyonu etkisi (0,1-4 g/L)

Demir uzaklaştırma üzerine etkisi araştırılacak bağımsız değişkenler belirledikten sonra gerçek çözeltiyi temsil etmek üzere iki farklı yapay çözelti hazırlanmıştır. Demir ve alüminyum konsantrasyonları farklı olan bu yapay çözeltiler YÇ-1 ve YÇ-2 olarak isimlendirilmiştir. Her iki yapay çözelti için de geçerli olmak üzere 2-3-4 M HCl konsantrasyonunda çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerle organik-sulu çözelti oranı 1/1 (15 mL/15 mL) olacak şekilde hacimce % 20 D2EHPA kullanılarak, oda sıcaklığında manyetik balıkla 30 dk boyunca (600 dev/dk.) karıştırılarak solvent ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır. Gerçek liç çözeltileri ile yapılan deneysel çalışmalar da aynı metotla gerçekleştirilmiştir.

Farklı organik-sulu faz oranlarında yapılan çalışmalar sonucu elde edilen verilerden McCabe-Thiele diyagramı çizilmiştir. Yapılan analizlerle organik ve sulu fazdaki demir konsantrasyonları (3.2), (3.3) ve (3.4) nolu formül kullanılarak g/L olarak hesaplanmıştır.

$$W - W1 = OW \quad (3.2)$$

$$\text{Organik fazdaki demir konsantrasyonu } \frac{g}{L} \text{ olarak } = \frac{OW}{OV} * 1000 \quad (3.3)$$

$$\text{Sıyırma çözeltisindeki demir konsantrasyonu } \frac{g}{L} \text{ olarak } = \frac{S\dot{C}W}{S\dot{C}V} * 1000 \quad (3.4)$$

Burada;

W: Başlangıç sulu fazdaki demir miktarı (mg)

W1: Uzaklaştırma sonucu sulu fazda kalan demir miktarı (mg)

OW: Uzaklaştırma sonucu organik faza geçen demir miktarı (mg)

SV: Sulu çözelti hacmi (mL)

OV: Organik çözelti hacmi (mL)

S $\dot{C}$ W: Sıyırma çözeltisindeki demir miktarı (mg)

S $\dot{C}$ V: Sıyırma çözeltisi hacmi (mL)

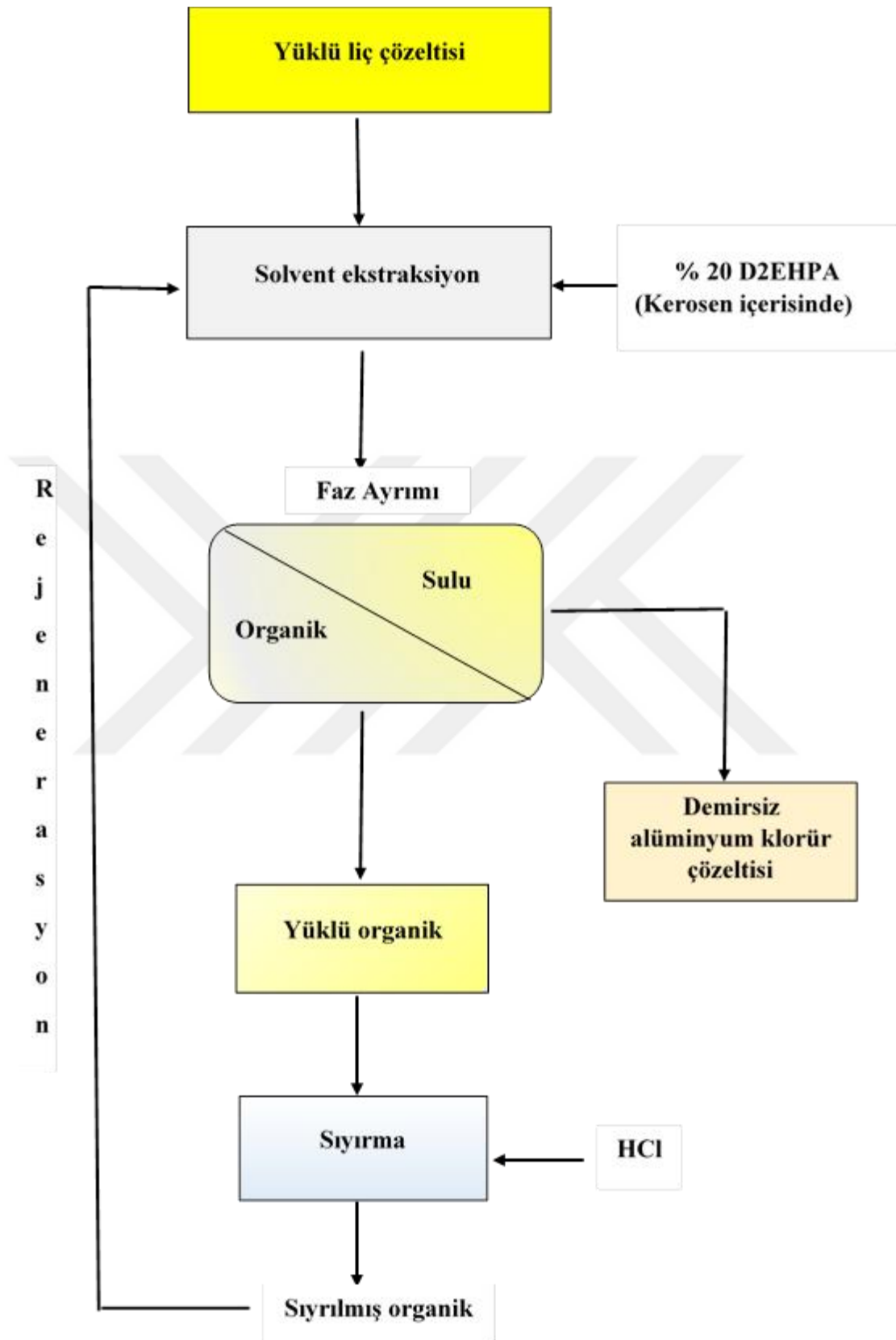
Solvent ekstraksiyon deneylerinin yapılışında kullanılan düzenekler Şekil 3.2 ve Şekil 3.3 'de verilmiştir. Şekil 3.4'de ise solvent ekstraksiyon deneysel akım şeması görölmektedir.



Şekil 3.2. Solvent ekstraksiyon için karıştırma düzeneği.



Şekil 3.3. Solvent ekstraksiyon için dinlendirme-faz ayırma düzeneği.



Şekil 3.4. Solvent ekstraksiyon deneysel akım şeması.

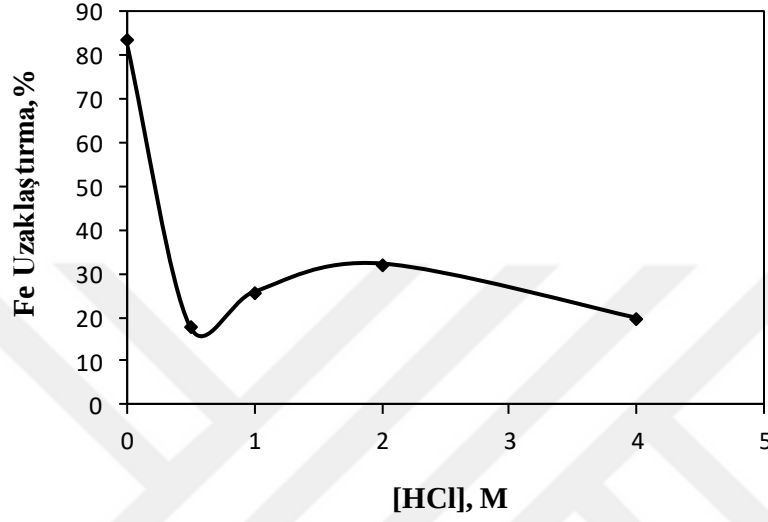
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Yapılan çalışmanın amacı solvent ekstraksiyon yöntemiyle alüminyum silikatlı kil minerallerinin HCl liçiyile elde edilen alüminyum klorür çözeltilerinden demirin uzaklaştırılmasıdır.

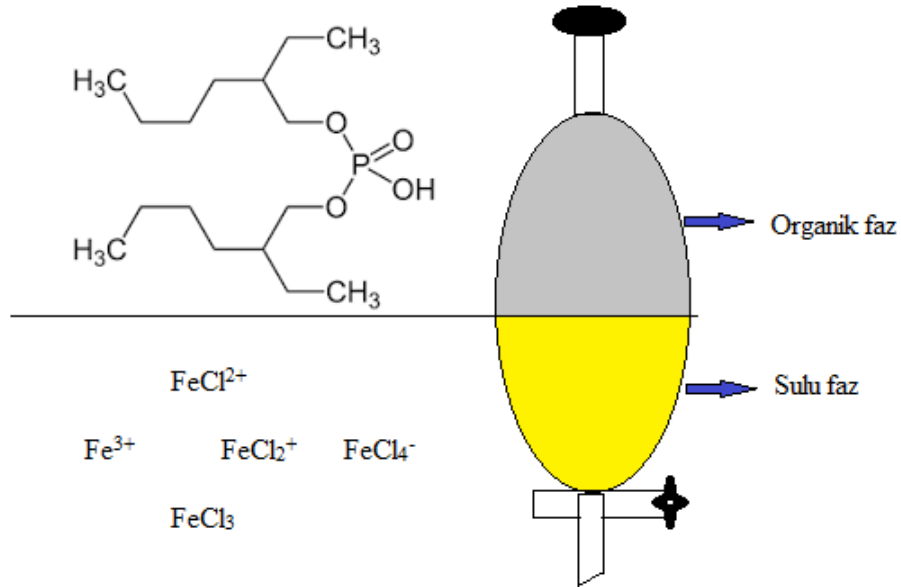
Bu bağlamda deney tasarımı asidik alüminyum klorür çözeltilerinden solvent ekstraksiyonla demirin uzaklaştırılması üzerine çeşitli bağımsız parametrelerin (asit konsantrasyonu, D2EHPA konsantrasyonu, karıştırma süresi, organik-sulu faz oranı, demir konsantrasyonu, alüminyum konsantrasyonu, potasyum konsantrasyonu, sodyum konsantrasyonu) etkisini ortaya çıkaracak deneyler gerçekleştirilmiştir ve en yüksek demir uzaklaştırmanın sağlandığı deneysel çalışma koşulları belirlenmiştir.

4.1. Asit Konsantrasyonu Etkisinin İncelenmesi

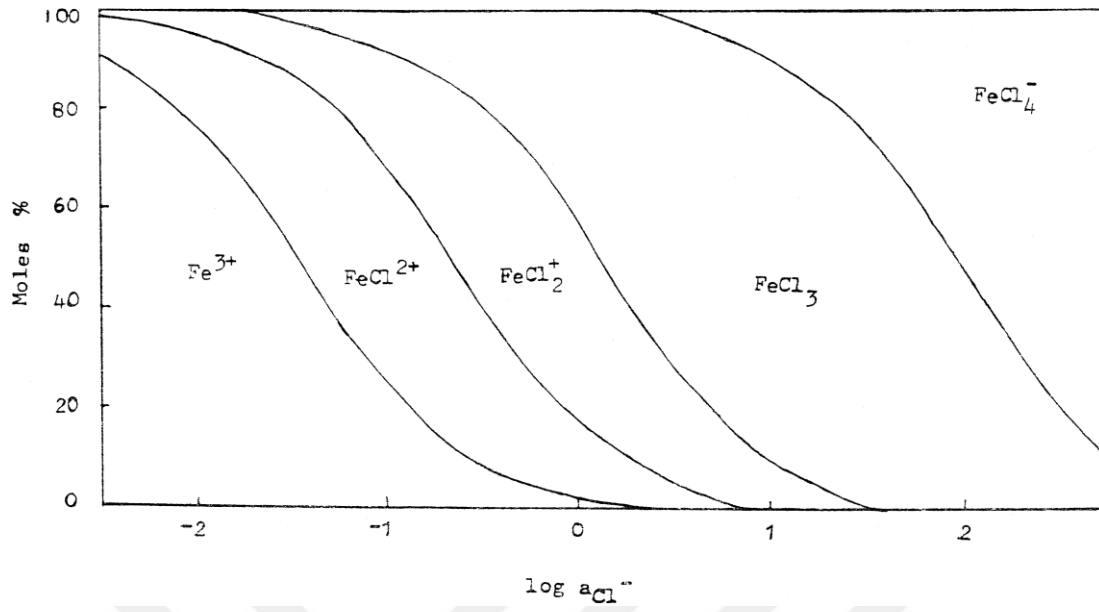
Asit konsantrasyonunun demir uzaklaştırılmasına etkisini ortaya koymak için diğer parametreler sabit tutularak HCl konsantrasyonu 0-4 M aralığında değiştirilmiştir. Şekil 4.1’de görüldüğü üzere ortamda HCl bulunmadığı durumda % 83,2 olarak uzaklaştırılan demir 0,5 M HCl konsantrasyonunda dramatik olarak % 17,3’ e düşmektedir. Artan HCl konsantrasyonu ile birlikte uzaklaştırılan demir yüzdesi de yükselmekte ancak HCl konsantrasyonu 4 M olduğunda tekrar düşme eğilimi göstermektedir. Ortamda HCl bulunmadığı durumda D2EHPA’nın sadece demiri tuttuğu düşünülmektedir (Biswas ve Begum,1998). HCl konsantrasyonu arttıkça H^+ ve Cl^- konsantrasyonu da artmaktadır. Klorür konsantrasyonunun artmasıyla Şekil 4.2’de gösterildiği gibi Fe^{3+} iyonu sulu fazda farklı (Fe^{3+}) (Cl^-) kompleksleri oluşturmaktadır (Pospiech ve Walkowiak; 2010). Bu kompleks türleri (4.1), (4.2), (4.3) ve (4.4) ‘de verilen reaksiyonlardaki gibidir (Lee ve diğ.,2004; Jin ve diğ., 2013). Dolayısıyla bu durumun sistemin ekstraksiyonunu etkileyebildiği literatürde bildirilmiştir. Şekil 4.3 ‘de ferrik iyonun klor kompleksleri arasında çeşitli klorür iyon aktivitelere göre dağılımı verilmiştir. Buna göre yaklaşık 0,003 M klorür konsantrasyonunda esas olarak Fe^{3+} iyonu bulunur. HCl veya Cl^- konsantrasyonunun artmasıyla kademeli olarak $FeCl^{2+}$, $FeCl_2^+$, $FeCl_3$, $FeCl_4^-$ kompleks türleri oluşur. 1 M Cl^- veya HCl konsantrasyonları civarında $FeCl^{2+}$, $FeCl_2^+$, $FeCl_3$ türleri bulunur. $FeCl_4^-$ türü 3 M ve daha yüksek HCl konsantrasyonunda görünür (Biswas ve Begum,1998; Zhang ve diğ., 2019).



Şekil 4.1. Hidroklorik asit konsantrasyonunun demir uzaklaştırılmasına etkisi (4 g/L Al^{3+} , 0,06 g/L Fe^{3+} , %2 D2EHPA (v/v), Karıştırma süresi:2 dk. Elle çalkalama, Dinlendirme süresi:1 saat, O/S Oranı:1/1 (15 mL/15 mL) Sıcaklık: Oda sıcaklığı).

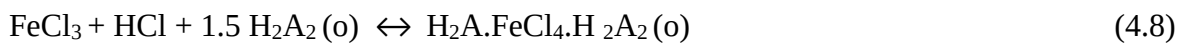
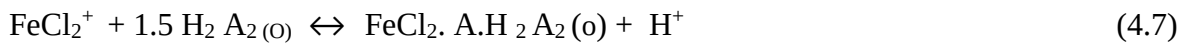
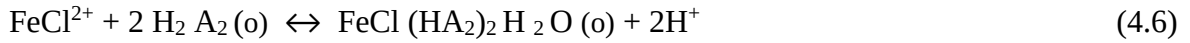


Şekil 4.2. Sulu faz ve organik fazın şematik gösterimi.



Şekil 4.3. Ferrik iyonun klor kompleksleri arasında çeşitli klorür iyon aktivitelere göre dağılımı (Biswas ve Begum,1998).

Literatürde D2EHPA'nın polar olmayan çözücülerde çoğunlukla dimerik olduğu bildirilmektedir. D2EHPA ile HCl çözeltisinden Fe^{3+} ekstraksiyonunun (4.5), (4.6), (4.7), ve (4.8) nolu reaksiyonlar yoluyla gerçekleştiği belirtilmiştir (Biswas ve Begum,1998).

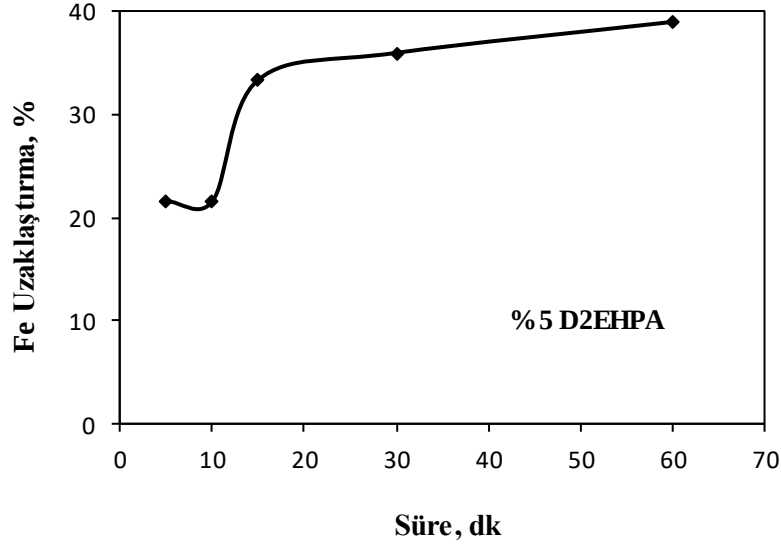


Şekil 4.1'de görüldüğü üzere en yüksek demir uzaklaştırma yüzdesinin ortamda HCl bulunmadığı durumda olmasına rağmen bu çalışmanın amacı asidik alüminyum klorür çözeltilerinden solvent ekstraksiyonla demirin uzaklaştırılması olduğundan 2 M HCl konsantrasyonu seçilerek diğer parametrelerin araştırılması deneylerinde sabit tutulmuştur.

4.2. Karıştırma Süresi ve D2EHPA Konsantrasyonu Etkisinin İncelenmesi

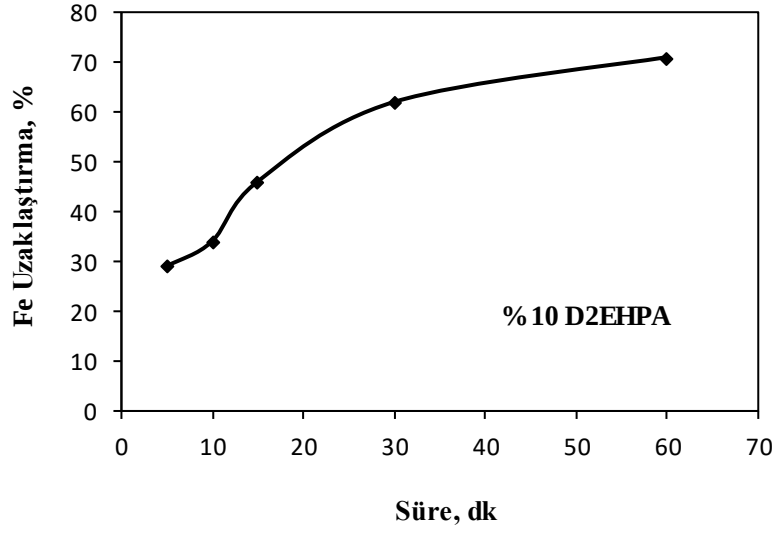
Solvent ekstraksiyon çalışmalarında karıştırma şekli ve karıştırma süresinin etkin parametreler olduğu bilinmektedir (Hıdato ve diğ., 1991). Solvent ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan çözeltiler yoğunluk farkından dolayı birbirine karışmayan fazlar şeklinde sınıflanmaktadır. Ekstraksiyon sırasında D2EHPA'nın sulu çözeltide bulunan demir ile temas ederek kendi bünyesinde toplaması ancak etkin bir karıştırma yöntemi ve bunun için gerekli olan sürenin tanınması ile mümkün olmaktadır. Ancak yeterli karıştırmanın sağlandığı bir karıştırma hızının üzerine çıkılmasının yükleme ve sıyırma işlemlerine olumlu bir etkisi olmayacağı öngörüldüğünden bu çalışmada karıştırma hızı 600 dev/dk olarak sabit tutulmuştur. Artan karıştırma süresi ile birlikte, D2EHPA ile demir iyonları ve/veya demir klorür komplekslerinin tutunma ihtimallerinin arttığı düşünülmektedir. Çünkü karıştırma işlemi organik fazı sulu fazda küçük damlacıklar halinde dağıtarak ekstraksiyon kinetiğini geliştirmektedir (Free, 2013). Buna göre Şekil 4.4'de solvent ekstraksiyonda karıştırma süresinin etkili bir parametre olduğu görülmektedir. Genel olarak artan karıştırma süresi ile demir uzaklaştırma değerlerinin arttığı söylenebilir. Diğer taraftan demir uzaklaştırma üzerinde karıştırma süresi ile birlikte D2EHPA konsantrasyonunun da önemli bir etken olduğu Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da görülmektedir.

Şekil 4.4'de karıştırma süresinin 5. ve 10. dakikasında demir uzaklaştırma yüzdesi sabit iken, karıştırma süresi 10 dakikadan 15 dakikaya arttırıldığında demir uzaklaştırma yüzdesinin de hızla arttığı görülmektedir. Karıştırma süresi arttığında sulu fazdaki demir iyonlarının D2EHPA organik ekstrantına bağlanma olasılığı da artmaktadır. Ancak 15 dakikadan sonra sürenin artmasına rağmen demir uzaklaştırma yüzdesinin çok az arttığı görülmektedir. Bunun nedeninin ortamda yeterli D2EHPA'nın olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü organik fazın ekstrant konsantrasyonu, metal iyonunun ekstraksiyon sürecinin tamamında hayati rol oynamaktadır. Organik faza ekstrakte olan komplekslerin oluşabilmesi için ekstrant konsantrasyonunun yeterli düzeyde olması gerekir. Seyreltici olarak kullanılan kerosen kendi başına sulu fazdan metal türlerini ekstrakte etme yeteneğine sahip değildir. Seyreltici organik fazın viskozite ve yüzey gerilimi özelliklerini modifiye eder. Bu özelliği daha iyi faz ayırımına ve ihmal edilebilir sürüklenmelere neden olur (Cepa ve Alguacil, 2004; Free, 2013). Bu yüzden ekstrakte edilen metal yüzdesinin çözelti içerisindeki aktif ekstrant yüzdesine bağlı olduğu düşünülebilir (Saji ve diğ.,1998; Mishra ve diğ., 2010).

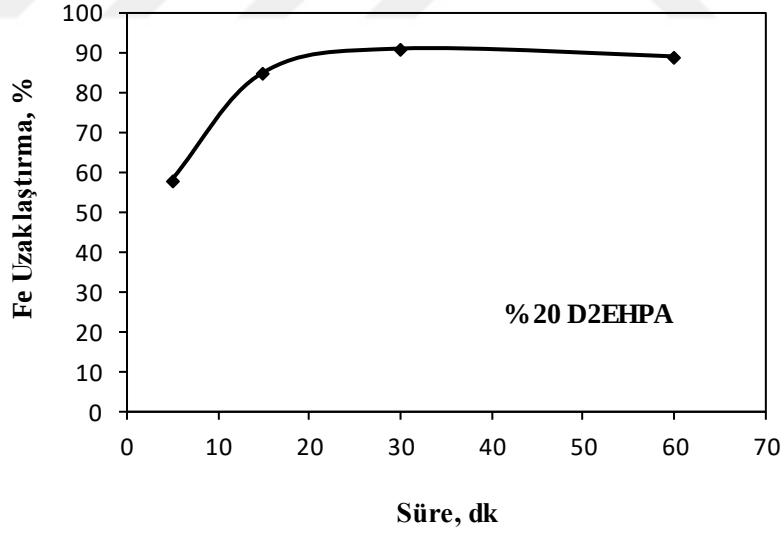


Şekil 4.4. Karıştırma süresinin demir uzaklaştırılmasına etkisi (4 g/L Al^{3+} , 0,06 g/L Fe^{3+} , 2 M HCl, % 5 D2EHPA, Karıştırma hızı: 600 dev/dk., Mekanik çalkalama, Dinlendirme süresi: 1 saat, O/S Oranı: 1/1 (15 mL/15 mL) Sıcaklık: Oda sıcaklığı).

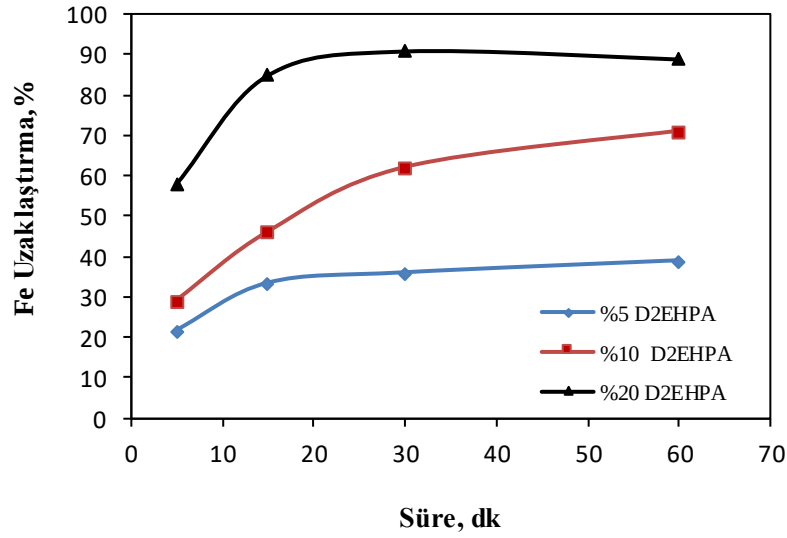
Şekil 4.5’de ise hacimce % 10 D2EHPA kullanılan ekstraksiyonda karıştırma süresinin artmasıyla birlikte demir uzaklaştırma değerlerinin de arttığı görülmektedir. Ancak 60 dakika karıştırma süresi sonunda % 71 demir uzaklaştırıldığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.6’da hacimce % 20 D2EHPA kullanılan solvent ekstraksiyon sonuçları görülmektedir. % 20 D2EHPA kullanılan çalışmada 5 dakika karıştırma süresinde % 58 olan demir uzaklaştırma yüzdesinin 30 dakikaya kadar arttığı ve daha sonra artan süre ile demir uzaklaştırma yüzdesinin değişmediği görülmektedir. Bu ekstraksiyonun elde edilmesinin 30 dakika sürdüğü anlamına gelir. Buna göre 30 dakika karıştırma süresi sonunda % 91 demir uzaklaştırıldığı anlaşılmaktadır. Artan D2EHPA konsantrasyonu ile demir uzaklaştırma değerlerinin de arttığı görülmektedir. Literatür demir (III) ekstraksiyonunun ekstrant konsantrasyonunun artmasıyla arttığını bildirmektedir (Saji ve diğ., 1998; Mishra ve diğ., 2010; Pospiech ve Walkowiak, 2010). Demir uzaklaştırma üzerinde karıştırma süresi ve D2EHPA konsantrasyonunun birlikte etkisi toplu olarak Şekil 4.7’de görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, ortamda yeterli miktarda D2EHPA bulunması halinde çözeltilerde bulunan demirin tatminkâr miktarda uzaklaştırıldığı görülmektedir. Deneysel incelemeler sonucunda en uygun D2EHPA konsantrasyonunun % 20 (v/v) ve ekstraksiyon süresinin 30 dakika olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.5. Karıştırma süresinin demir uzaklaştırılmasına etkisi (4 g/L Al^{3+} , 0,06 g/L Fe^{3+} , 2 M HCl, % 10 D2EHPA, Karıştırma hızı: 600 dev/dk., Mekanik çalkalama, Dinlendirme süresi: 1 saat, O/S Oranı: 1/1 (15 mL/15 mL) Sıcaklık: Oda sıcaklığı).



Şekil 4.6. Karıştırma süresinin demir uzaklaştırılmasına etkisi (4 g/L Al^{3+} , 0,06 g/L Fe^{3+} , 2 M HCl, % 20 D2EHPA, Karıştırma hızı: 600 dev/dk., Mekanik çalkalama, Dinlendirme süresi: 1 saat, O/S Oranı: 1/1 (15 mL/15 mL) Sıcaklık: Oda sıcaklığı).



Şekil 4.7. Karıştırma süresinin demir uzaklaştırılmasına etkisi (4 g/L Al^{3+} , 0,06 g/L Fe^{3+} , 2 M HCl, % 5,% 10 ve % 20 D2EHPA, O/S Oranı:1/1 (15 mL/15 mL), Karıştırma hızı: 600 dev/dk., Mekanik çalkalama, Dinlendirme süresi:1 saat, Sıcaklık: Oda sıcaklığı).

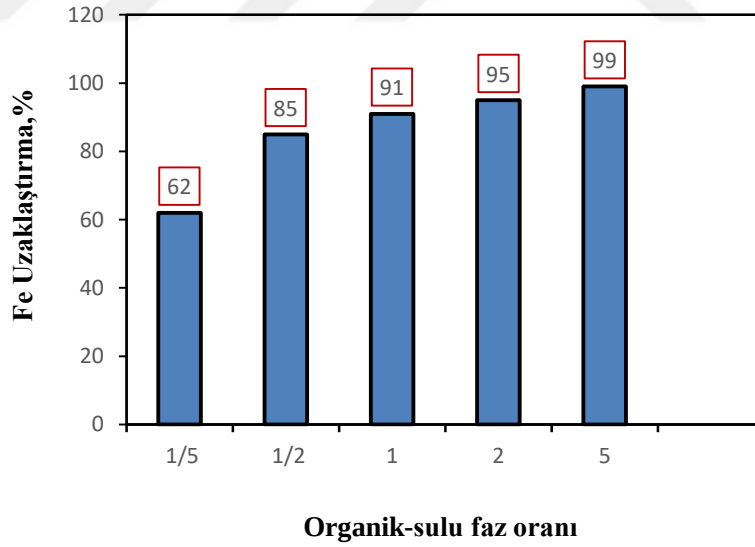
Demir uzaklaştırma ile birlikte alüminyum kaybının olup olmadığını tespit etmek için % 20 D2EHPA konsantrasyonunda yapılan deneylerin sulu çözeltilerinde alüminyum analizi de yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir. Buna göre; 5 dk temas süresinde gerçekleştirilen deneyde alüminyum kaybı %1,68 iken 15, 30 ve 60 dk temas sürelerindeki deneylerde alüminyum kaybının olmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. Ekstraksiyon süresine göre Fe uzaklaştırma ve Al kaybı verileri ([Fe]=0,06 g/L, [Al]=4 g/L, %20 D2EHPA, O/S=1/1 (15 mL/15 mL), Karıştırma hızı:600 dev/dk).

Süre, dk	Fe uzaklaştırma,%	Al Kaybı,%
5	58	1,68
15	85	0
30	91	0
60	89	0,4

4.3. Organik-Sulu Faz Oranı Etkisinin İncelenmesi

Deneylerde % 20 D2EHPA konsantrasyonu seçilmiş ve toplam hacim (30 mL) değişmemek kaydı ile (O/S:1/5, 1/2, 1/1, 2/1, 5/1) organik-sulu faz oranlarında ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında, 600 dev/dk. karıştırma hızında ve 30 dakikalık temas süresinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen verilerden izoterm eğrileri çizilmiştir. Şekil 4.8’de organik –sulu faz oranının demir uzaklaştırılmasına etkisi görülmektedir. Buna göre; organik –sulu faz oranı arttıkça ekstraksiyon yüzdesi artmaktadır. En yüksek demir ekstraksiyonu % 99 olarak 5/1 organik –sulu faz oranında olmasına rağmen fazla organik solvent tüketildiğinden bunun ekonomik olmadığını söyleyebiliriz. Daha büyük O/S faz oranlı gerçekleştirilecek çalışmalar organik solvent tüketimini artırmaktadır. Bu durum hem endüstriyel işletim maliyetlerini artırmakta hem de çevre üzerinde olumsuz etkiler bırakabilmektedir. Faz oranındaki değişim fazların birbirleri içerisindeki dağılımını ve dolayısıyla karıştırma esnasında sulu fazda oluşacak küçük damlacık büyüklüklerini de değiştirmektedir. Bu durum ekstraksiyon taşınım prosesini doğrudan etkilemektedir (Sengupta ve diğ.,1998). Bu nedenle organik-sulu faz oranı 1/1 seçilerek çalışmalara devam edilmiştir.



Şekil 4.8. Organik-sulu faz oranının demir uzaklaştırmasına etkisi (4 g/L Al^{3+} , 0,06 g/L Fe^{3+} , 2 M HCl, % 20 D2EHPA, Karıştırma süresi: 30 dk. Manyetik karıştırma).

4.4. Demir Konsantrasyonu Etkisinin İncelenmesi

4 g/L Al^{3+} , 2 M HCl, % 20 D2EHPA, 600 dev/dk. karıştırma hızında, O/S faz oranı 1/1 olacak şekilde oda sıcaklığı şartlarında değişen demir konsantrasyonunun (0,06-0,1 g/L) etkisi incelenmiştir. Şekil 4.9’da görüldüğü üzere çözeltinin demir konsantrasyonunun artmasıyla demir uzaklaştırma değerleri azalmıştır. Çözeltinin demir konsantrasyonu 0,06 g/L iken uzaklaştırılan demir % 91, çözeltideki demir konsantrasyonu 0,1 g/L olduğunda uzaklaştırılan demir % 74,63’e düşmektedir. Metal iyon konsantrasyonu, solvent ekstraksiyonda % E’yi doğrudan etkileyen önemli bir parametredir.

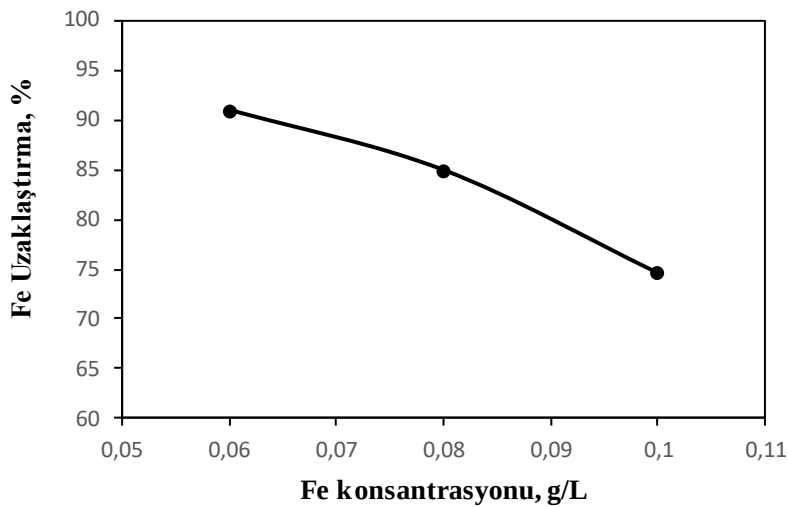
$$(HA)_F = (HA)_T - (M.nA) \quad (4.9)$$

$(HA)_F$: Serbest organik konsantrasyonu

$(HA)_T$: Toplam organik konsantrasyonu

$(M.nA)$: Organik faza geçen metal konsantrasyonu

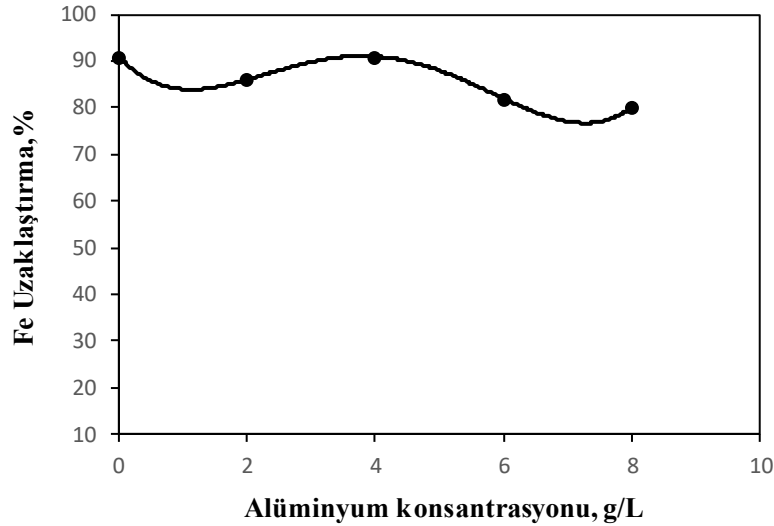
Eşitlik (4.9)’da görüldüğü üzere toplam organik konsantrasyonu sabit iken, sulu fazdaki metal konsantrasyonun artması serbest organik konsantrasyonunun azalması anlamına gelmektedir. Bir solvent ekstraksiyon sisteminde bütün diğer koşullar sabit iken sulu fazdaki metal konsantrasyonunun artması sonucunda organik faza geçen metal konsantrasyonu artar. Ancak buna bağlı olarak serbest organik konsantrasyonu ve % E azalır (Ashbrook ve Ritcey, 1984).



Şekil 4.9. Fe konsantrasyonunun demir uzaklaştırılmasına etkisi (4 g/L Al^{3+} , 2 M HCl, %20 D2EHPA, Karıştırma süresi: 30 dk. Manyetik karıştırma).

4.5. Alüminyum Konsantrasyonu Etkisinin İncelenmesi

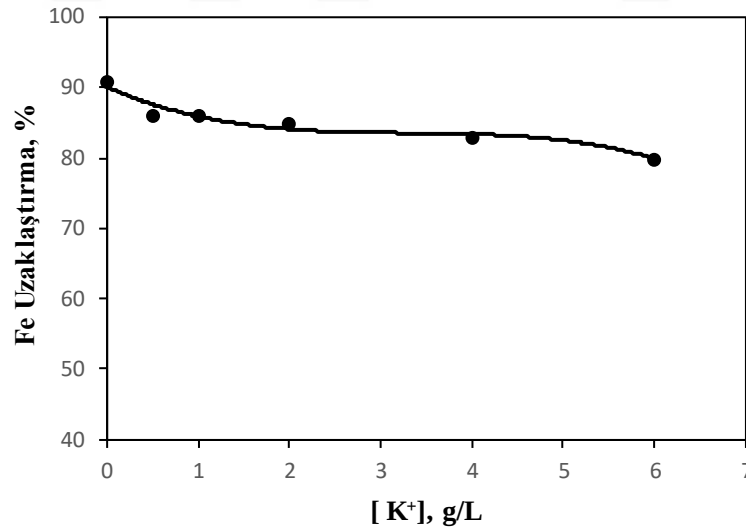
Bu tez çalışmasının esas amacı profillit cevherinden HCl liçi ile elde edilen ve başta alüminyum olmak üzere çeşitli metal iyonları varlığında alüminanın üretilmesi için safsızlık olarak görülen demirin uzaklaştırılma şartlarının belirlenmesidir. Bu amaçla gerçek liç çözeltisinde alüminyumun da olacağı gerçeğinden yola çıkarak 0,06 g/L Fe^{3+} , 2 M HCl, % 20 D2EHPA, 600 dev/dk. karıştırma hızında, O/S faz oranı 1/1 olacak şekilde oda sıcaklığı şartlarında değişen alüminyum konsantrasyonunun (0-8 g/L) etkisi incelenmiştir. Şekil 4.10'da görüldüğü üzere söz konusu çözeltiden D2EHPA kullanılarak elde edilen demir uzaklaştırma değerlerinin alüminyum varlığında çok değişmediği anlaşılmaktadır. Bu sonuçlara göre demir ekstraksiyonunda D2EHPA'nın büyük oranda seçimli davrandığı söylenebilir (Boudreault ve diğ., 2012). Diğer taraftan Şekil 4.10'da görülen grafikteki küçük dalgalanmaların ($\pm$ % 5) ortamda bulunan klor konsantrasyonundaki değişime bağlı olduğu düşünülmektedir. Çözeltide alüminyum esasen alüminyum klorür ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) tuzundan hazırlandığından dolayı alüminyum konsantrasyonu arttığında çözeltinin klor konsantrasyonu da artmaktadır. Artan klor konsantrasyonu ise çözeltide bulunan demir ile farklı türde kompleks yapıların oluşmasını sağlamaktadır (Biswas ve Begum, 1998; Zhang ve diğ., 2019).



Şekil 4.10. Alüminyum konsantrasyonunun demir uzaklaştırılmasına etkisi (0,06 g/L Fe^{3+} , 2 M HCl, % 20 D2EHPA, Karıştırma süresi: 30 dk. Manyetik karıştırma).

4.6. Potasyum Konsantrasyonu Etkisinin İncelenmesi

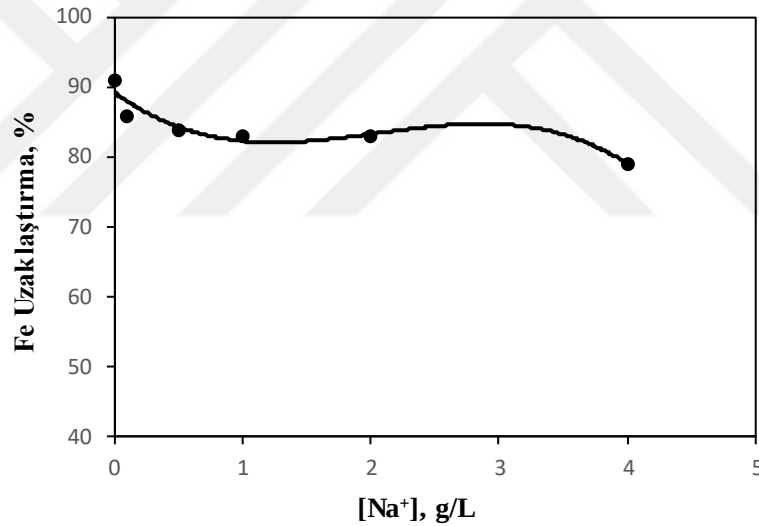
4 g/L Al^{3+} , 0,06 g/L Fe^{3+} , 2 M HCl, % 20 D2EHPA, 600 dev/dk. karıştırma hızında, O/S faz oranı 1/1 olacak şekilde oda sıcaklığı şartlarında değişen potasyum konsantrasyonunun (0,5-6 g/L) etkisi incelenmiştir. Çözeltiye potasyum ilavesi KCl tuzu kullanılarak hazırlanmıştır. Şekil 4.11’de çözeltiden demir uzaklaştırma üzerinde potasyum varlığının etkisi görülmektedir. Buna göre artan potasyum konsantrasyonu ile birlikte uzaklaştırılan demir değerlerinin bir miktar düştüğü görülmektedir. Potasyumun ortamda olmadığı şartlarda uzaklaştırılan demir % 91 iken 6 g/L K^+ varlığında % 80’e düşmektedir. Eğer sulu fazın içerisinde anyonik bileşenler varsa bunlar metallerin ekstraksiyonunu olumsuz etkileyebilir (Ashbrook ve Ritcey, 1984). Artan potasyum konsantrasyonu ile birlikte uzaklaştırılan demir değerlerinde görülen azalma, önceki bölümde de vurgulandığı üzere benzer şekilde ortamdaki artan klor konsantrasyonu ile meydana gelen farklı kompleks türlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Biswas ve Begum, 1998; Zhang ve diğ., 2019). Sulu fazdaki metal kompleksin kararlılığı organik fazdaki metal-organik kompleksinin kararlılığından daha fazla ise o zaman metal organik faza geçip ekstrakte olmayacaktır (Ashbrook ve Ritcey, 1984).



Şekil 4.11. Potasyum konsantrasyonunun demir uzaklaştırılmasına etkisi (4 g/L Al^{3+} , 0,06 g/L Fe^{3+} , 2M HCl, % 20 D2EHPA, Karıştırma süresi: 30 dk. Manyetik karıştırma).

4.7. Sodyum Konsantrasyonu Etkisinin İncelenmesi

4 g/L Al^{3+} , 0,06 g/L Fe^{3+} , 2 M HCl, % 20 D2EHPA, 600 dev/dk. karıştırma hızında, O/S faz oranı 1/1 olacak şekilde oda sıcaklığı şartlarında değişen sodyum konsantrasyonunun (0,5-4 g/L) etkisi incelenmiştir. Şekil 4.12’de sodyum varlığının demir uzaklaştırma üzerindeki etkisi görülmektedir. Alüminyum ve demir içeren çözeltiye sodyum ilavesi NaCl tuzunun çözündürülmesi ile sağlanmıştır. Görüldüğü üzere çözelti ortamında bulunması muhtemel metal iyonlarının liç çözeltisinde farklı bir anyonun girmesine izin vermemek için klorlu tuzlarından hazırlanmıştır. Ancak bu durum çözeltide klor konsantrasyonunun artmasına ve dolayısıyla solvent ekstraksiyonda kullanılan D2EHPA’nın demir klorür kompleks türlerine hassas olmasından dolayı (Fe^{3+} , (FeCl^{++}) , (FeCl_2^+) , (FeCl_3) , (FeCl_4^-) ; Biswas ve Begum, 1998; Zhang ve diğ.,2019) demir ekstraksiyonunu etkilediği görülmektedir.



Şekil 4.12. Sodyum konsantrasyonunun demir uzaklaştırılmasına etkisi (4 g/L Al^{3+} , 0,06 g/L Fe^{3+} , 2M HCl, % 20 D2EHPA, Karıştırma süresi: 30 dk. Manyetik karıştırma).

4.8. Gerçek Çözeltiyi Temsil Eden Yapay Çözeltiler

Profilit cevherinden HCl liçi ile elde edilen çözeltiden demir uzaklaştırmak için şimdiye kadar yapılan ve çözeltide bulunması muhtemel çeşitli katyonların (Al^{3+} , Na^+ , ve K^+) varlığı ve çözeltideki davranışları incelenmiştir. Çalışmanın bu bölümünde gerçek çözeltiyi temsil etmek üzere demir ve alüminyum konsantrasyonları farklı olan iki yapay çözelti hazırlanmıştır. Birinci çözelti YÇ-1 ikinci çözelti YÇ-2 olarak isimlendirilmiştir. Yapay çözelti-1 (YÇ-1) Çizelge 3.2 ‘deki demir ve alüminyum konsantrasyonları baz

alınarak hazırlanmıştır. Yapay çözelti-2 ise Çizelge 4.2’den yararlanılarak 10 g cevherdeki tüm alüminyum ve demirin 200 mL HCl çözeltisinde liç edilmesi sonucunda (% 100 çözünme düşünüldüğünde) çözeltinin Al ve Fe konsantrasyonları hesaplanarak hazırlanmıştır. Yapay çözelti-1 ve Yapay çözelti-2’nin içerikleri Çizelge 4.3’de verilmiştir. Her bir çözelti 2 M HCl, 3 M HCl ve 4 M HCl konsantrasyonlarında hazırlanarak solvent ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4. 2. Profillit cevherinin-hesaplamalarda temel alınan- ortalama kimyasal içeriği (Uysal, 2018).

İçerik, %											
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	A.K.
68,70 ±0,06	23,60 ±0,20	0,25 ±0,06	0,12 ±0,00	0,08 ±0,00	0,48 ±0,00	1,61 ±0,02	0,58 ±0,00	0,02 ±0,00	<0,01 -	0,005 ±0,00	4,5 ±0,2
A.K.: Ateşte Kayıp (1000 °C)											

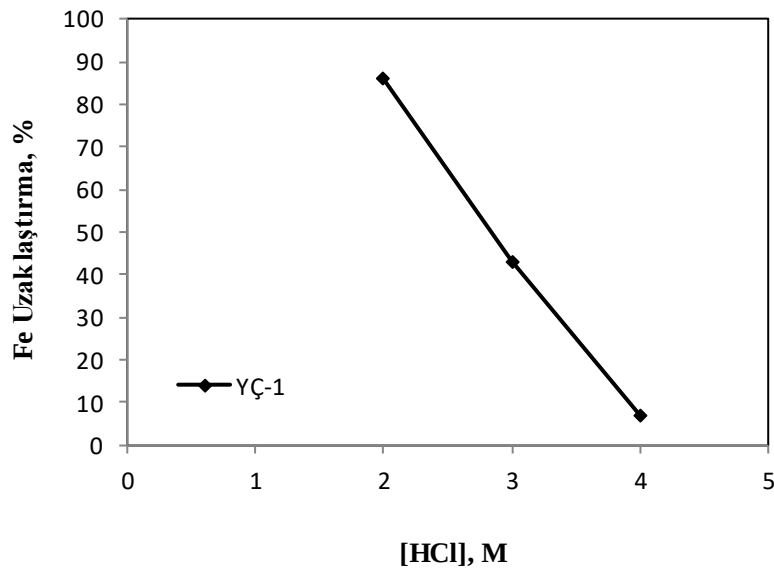
Çizelge 4.3. Yapay çözelti-1 ve Yapay çözelti-2’nin içeriği

İçerik, g/L					
	Al ³⁺	Fe ³⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺
YÇ-1	4	0,06	0,67	0,215	0,035
YÇ-2	6,245	0,0875	0,67	0,215	0,035

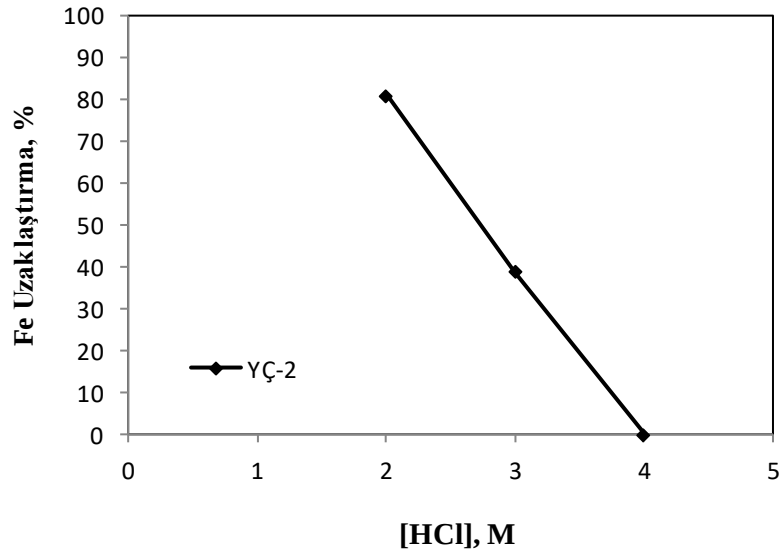
Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de görüldüğü üzere hem YÇ-1’in hem de YÇ-2’nin 2 M HCl konsantrasyonunda yapılan çalışmalarda demir uzaklaştırmanın en yüksek olduğu görülmektedir. HCl konsantrasyonu arttıkça demir uzaklaştırma değerleri de azalmaktadır. Bu sonuçların muhtemel sebebi HCl konsantrasyonunun artması ile birlikte ortamda H⁺ ve Cl⁻ konsantrasyonun da artmasına ve oluşan (Fe³⁺)(Cl⁻) kompleks iyonlarının D2EHPA tarafından tutulamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 2 M, 3 M ve 4 M HCl konsantrasyon aralığındaki sulu fazdaki Fe³⁺ iyonunun baskın türü FeCl₃ kompleksidir. 3 M HCl konsantrasyonundan itibaren sulu fazda FeCl₄⁻ kompleks türü oluşmaya başlar (Biswas ve Begum, 1998; Zhang ve diğ., 2019). 3 M ve 4 M HCl konsantrasyonlarındaki demir uzaklaştırma değerlerinin giderek düşmesinin sebebi oluşan bu klor kompleksinin D2EHPA tarafından tutunamaması olabilir. Şekil 4.15’de 25 °C’de klor

konsantrasyonunun artmasıyla birlikte çözeltide oluşan demir kompleks türlerinin oranı görülmektedir (Zhang ve diğ., 2019).

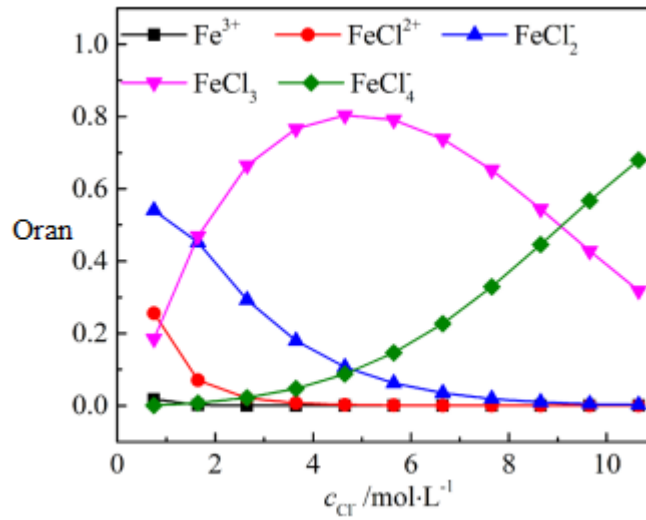
Ayrıca 2 M HCl konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerin demir ve alüminyum konsantrasyonları birbirinden farklı olduğundan dolayı demir uzaklaştırma değerlerinde farklılık görülmektedir. Burada 2 M HCl çözeltisinde YÇ-1 ile elde edilen demir uzaklaştırma % 86 iken YÇ-2 çözeltisinde % 81 olmasının sebebi başlangıç demir konsantrasyonlarının farklı olmasındandır. YÇ-1 çözeltisinde, başlangıç demir konsantrasyonu 0,06 g/L iken uzaklaştırılan demir % 86 olduğunda çözeltiden uzaklaştırılan demir miktarı 0,0516 g/L olarak hesaplanmaktadır. Diğer taraftan YÇ-2 çözeltisinde başlangıç demir konsantrasyonu 0,0875 g/L iken uzaklaştırılan demir % 81 olduğunda uzaklaştırılan demir miktarı 0,0709 g/L olarak hesaplanmaktadır. Sulu fazdaki metal iyon konsantrasyonu, % E'yi doğrudan etkileyen önemli bir parametredir. Bir solvent ekstraksiyon sisteminde sulu fazdaki metal iyon konsantrasyonu artması sonucunda organik faza geçen metal konsantrasyonu artar. Buna bağlı olarak % E azalır (Ashbrook ve Ritcey, 1984). Görüldüğü üzere YÇ-2 ile yapılan deneysel çalışmalarda demir uzaklaştırma değerinin (% E) daha düşük olmasına rağmen D2EHPA'nın yükleme kapasitesine bağlı olarak daha fazla demir uzaklaştırılabileceği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.13. Yapay çözelti-1’de demir uzaklaştırma.



Şekil 4.14. Yapay çözelti-2’de demir uzaklaştırma.



Şekil 4.15. 25 °C’de artan [Cl] ile demir türlerinin oranı (toplam Fe konsantrasyonu 50 mM) (Zhang ve diğ.,2019).

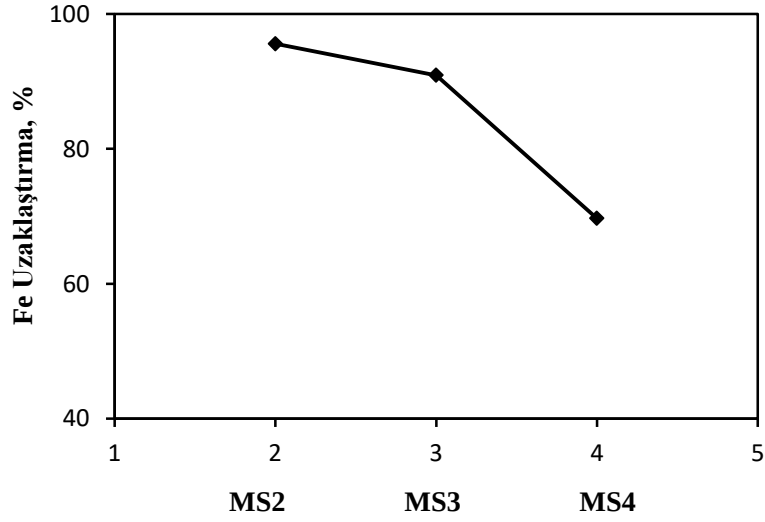
4.9. Gerçek Çözeltilerle Solvent Ekstraksiyon Deneyleri

Şekil 4.16’da görüldüğü üzere MS2 yüklü liç çözeltisiyle yapılan çalışmalarda demir uzaklaştırmanın % 95,58 olarak en yüksek olduğu görülmektedir. HCl konsantrasyonu arttıkça demir uzaklaştırma değerleri azalmaktadır. Bu sonuçların muhtemel sebebi HCl konsantrasyonunun artması ile birlikte ortamda H^+ ve Cl^- konsantrasyonunun da artmasına ve oluşan $(Fe^{3+})(Cl^-)$ kompleks iyonlarının D2EHPA tarafından tutulamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 2 M, 3 M ve 4 M HCl konsantrasyon aralığındaki sulu fazdaki Fe^{3+} iyonunun baskın türü $FeCl_3$ kompleksidir. 3 M HCl konsantrasyonundan

itibaren sulu fazda FeCl_4^- kompleks türü oluşmaya başlar (Biswas ve Begum, 1998; Cui ve diğ., 2016; Zhang ve diğ., 2019). 3 M ve 4 M HCl konsantrasyonlarındaki demir uzaklaştırma değerlerinin giderek düşmesinin sebebi oluşan bu klor kompleksinin D2EHPA tarafından tutunamaması olabilir.

Ayrıca MS2, MS3 ve MS4 yüklü liç (gerçek) çözeltilerinin demir ve alüminyum konsantrasyonları birbirinden farklı olduğundan dolayı demir uzaklaştırma değerleri değişiklik göstermektedir. Burada MS2, MS3 ve MS4 çözeltilerinden elde edilen demir uzaklaştırma değerlerinin birbirinden farklı olmasının sebebi başlangıç demir konsantrasyonlarının da farklı olmasındandır. Çözeltilerin başlangıç demir konsantrasyonları Çizelge 4.4’de verilmiştir. MS2 yüklü liç çözeltisinde başlangıç demir konsantrasyonu 0,0575 g/L ve demir uzaklaştırma % 95,58 olduğunda çözeltiden uzaklaştırılan demir miktarı 0,0549 g/L olarak hesaplanmaktadır. MS3 yüklü liç çözeltisinde başlangıç demir konsantrasyonu 0,0582 g/L ve demir uzaklaştırma % 90,91 olduğunda uzaklaştırılan demir miktarı 0,0529 g/L olarak hesaplanmaktadır. Diğer taraftan MS4 yüklü liç çözeltisinde başlangıç demir konsantrasyonu 0,0649 g/L ve demir uzaklaştırma % 69,69 olduğunda uzaklaştırılan demir miktarı 0,0452 g/L olmaktadır. Görüldüğü üzere; gerçek çözeltilerle yapılan çalışmalarda başlangıç demir konsantrasyonları arttığında demir uzaklaştırma değerleri azalmaktadır.

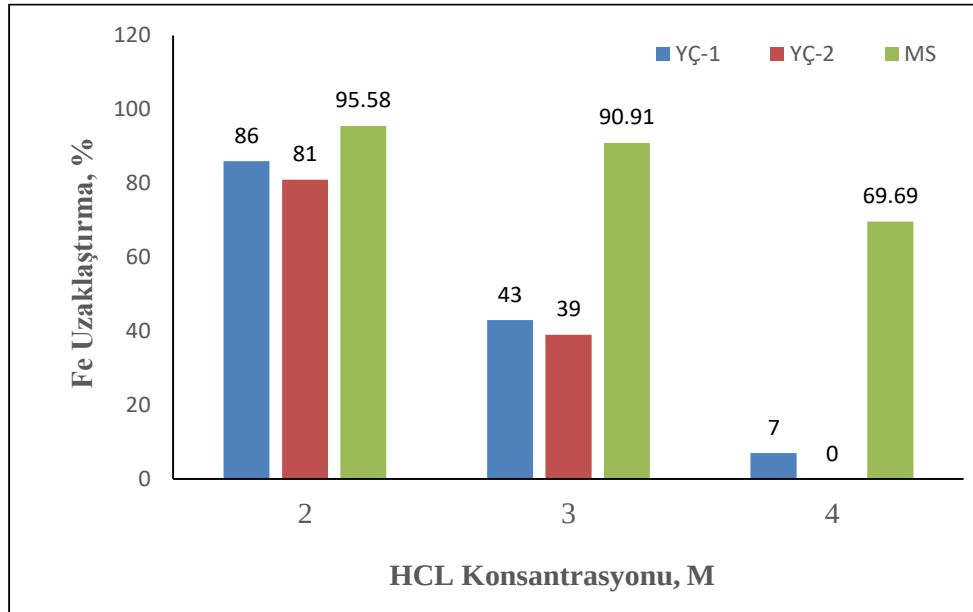
Şekil 4.17’de yapay çözeltiler ile gerçek çözeltilerin demir uzaklaştırma değerleri birlikte verilmiştir. Buna göre; hem yapay çözeltilerde hem de gerçek çözeltilerde HCl konsantrasyonu artıkça demir uzaklaştırma değerleri azalmaktadır. Ancak gerçek çözeltilerde demir uzaklaştırma değerleri yapay çözeltilerdeki demir uzaklaştırma değerlerinden daha az düşmektedir. Bunun sebebi gerçek çözeltilerdeki demir ve alüminyum kaynağının cevher olmasındandır. Profilit cevherinin 2 M HCl’de liç edilmesi sonucu oluşan MS2 yüklü liç çözeltisinin pH’ı 0,41 olarak ölçülmüştür. Ancak 2 M HCl’de hazırlanan yapay çözeltilerin (YÇ-1 ve YÇ-2) pH’larının negatif olduğu yani ortamın daha asidik olduğu görülmüştür. Gerçek liç çözeltilerinde demir uzaklaştırma veriminin yapay çözeltilere göre yüksek olmasında çözelti pH’sının etkili olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.16. Gerçek çözeltilerde demir uzaklaştırma (MS2, MS3, MS4).

Çizelge 4. 4. Gerçek çözeltilerin solvent ekstraksiyon sonuçları.

Gerçek çözeltilerle SX	[Fe] g/L	[Al] g/L	Fe Uzaklaştırma, %
MS2	0,0575	4,065	95,58
MS3	0,0582	4,085	90,91
MS4	0,0649	4,295	69,69



Şekil 4.17. Yapay çözeltiler ve gerçek çözeltilerde demir uzaklaştırma.

Hem yapay çözeltilerin hem de gerçek çözeltilerin 2 M HCl konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda demir uzaklaştırmanın en yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle bu çözeltilerde alüminyum kaybının olup olmadığını belirlemek için alüminyum analizi de yapılmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.5’de verilmiştir. Buna göre; Yapay çözelti-2 ‘de (YÇ-2) alüminyum kaybı % 1,73 iken, yapay çözelti-1 (YÇ-1) ve gerçek çözeltide (MS2) alüminyum kaybının olmadığı görülmüştür. Sonuçlar alüminyum demir karışımli asidik bir çözeltiden % 2’den az alüminyum kaybı ile demirin seçimli bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermektedir.

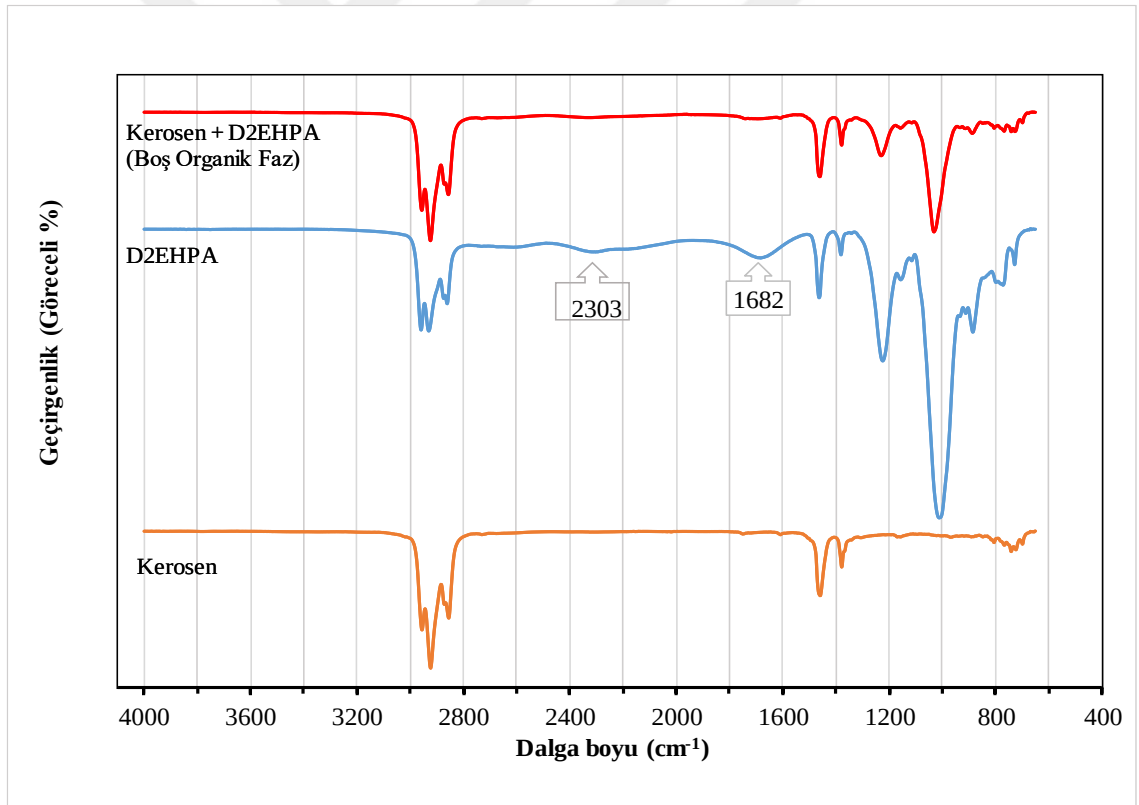
Çizelge 4.5. 2 M HCl çözeltilerinde solvent ekstraksiyon sonuçları.

Çözeltiler 2M HCl	[Fe] g/L	[Al] g/L	Fe Uzaklaştırma, %	Al Kaybı, %
YÇ-1	0,06	4	86	0
YÇ-2	0,0875	6,245	81	1,73
MS2	0,0575	4,065	95,58	0

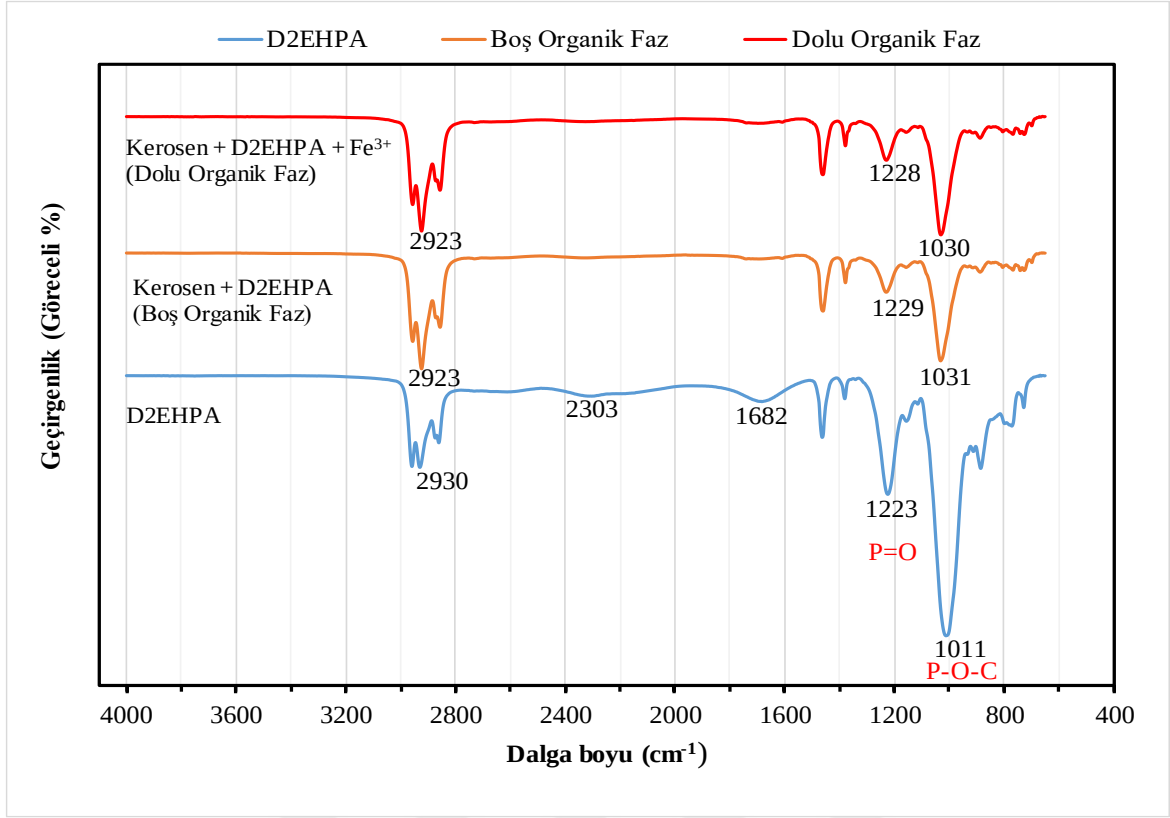
4.9.1. FT-IR analizi bulguları

D2EHPA ve Fe (III) arasındaki etkileşimi ortaya çıkarmak için saf D2EHPA, kerosen, kerosen+D2EHPA ve yüklü D2EHPA’nın FT-IR spektrumları Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da verilmiştir. Şekil 4.19’da verilen saf D2EHPA, boş D2EHPA ve yüklü D2EHPA’nın FT-IR spektrumları P=O bağının sırasıyla 1223 cm⁻¹, 1229 cm⁻¹, 1228 cm⁻¹’deki tepe noktalarında meydana geldiğini göstermektedir (Senthilnathan ve diğ., 2005; Jin ve diğ., 2014; Shi ve diğ., 2017; Zhang ve diğ., 2017; Zheng ve diğ., 2018). Şekil 4.20 D2EHPA’nın kimyasal yapısını temsil etmektedir. Şekil 4.20 (b)’de, fosfor (P) bir tarafta iki oksijen atomuna ve her oksijen atomu bir alkoksi grubuna bağlıdır. Öte yandan fosfor (P) bir oksijen atomuna çift bağlı ve bir hidroksil grubuna tek bağlıdır. Şekil 4.19’daki D2EHPA’nın temsili spektrumuna dayanarak 1228 cm⁻¹ civarındaki tepe noktası P=O grubuna atanabilir. Bu fosforil bağı (P=O) D2EHPA yapısındaki yüksek polar özellikleri gösterir (Azizitorghabeh ve diğ., 2016). D2EHPA herhangi bir metalle etkileşime girdiğinde fosforil bağı yüksek oranda etkilenir ve pik pozisyonunda bir değişiklik olarak görülebilir (Senthilnathan ve diğ., 2005; Morais ve Mansur, 2004). Saf D2EHPA, boş D2EHPA ve yüklü D2EHPA için Çizelge 4.6’da gösterilen diğer karakteristik titreşim bandı P-O-C ve P-O-H aynı frekansta örtüşebilir ve sırasıyla 1011 cm⁻¹, 1031 cm⁻¹, 1030 cm⁻¹ atanmıştır (Jin ve diğ., 2014; Shi ve diğ., 2017).

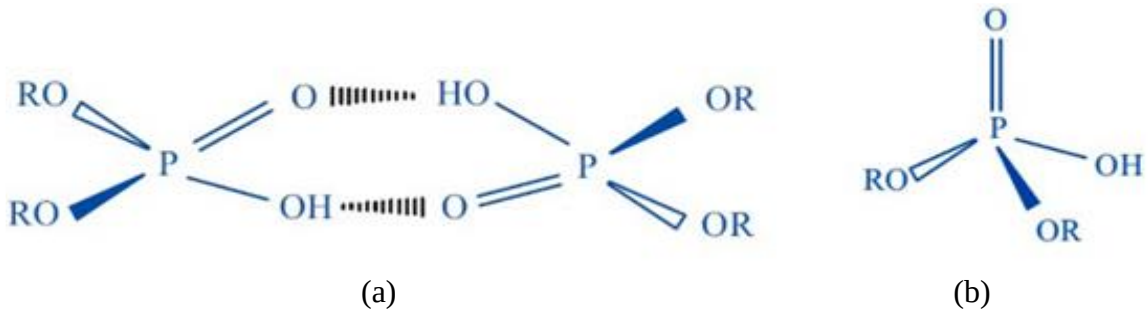
Saf D2EHPA spektrumundaki 2303 cm^{-1} tepe noktası P-OH titreşimine atanmıştır (Shi ve diğ., 2017). D2EHPA spektrumundaki 1682 cm^{-1} 'lik tepe noktası her iki D2EHPA molekülü arasındaki hidrojen bağınyı gösterir ve dimerik D2EHPA oluşumuna yol açar (Shi ve diğ., 2017; Mahmoudi ve diğ., 2022). Şekil 4.20'de D2EHPA'nın dimerik ve monomerik formları verilmiştir. Dimerik D2EHPA daha düşük ekstraksiyon kapasitesi gösterdiğinden, D2EHPA'nın kapasitesini artırmak için seyreltici olarak kerosen kullanılır. Şekil 4.18'de kerosen spektrumu ve D2EHPA ile karışımı da kerosenin bir seyreltici olarak rolünü doğrulamak için verilmiştir. Bu spektruma dayalı olarak yalnızca saf D2EHPA'da bulunan OH germe titreşimi, D2EHPA+kerosen karışımlarında gözlenmemektedir. Bu nedenle kerosen varlığında dimerik D2EHPA'nın iki D2EHPA molekülüne ayrıştığı ve ekstraksiyon kapasitesini artırdığı anlaşılabılır (Morais ve Mansur, 2004; Azizitorghabeh ve diğ., 2016; Mahmoudi ve diğ., 2022).



Şekil 4.18. FT-IR spektrumları (Kerosen, D2EHPA, Kerosen+D2EHPA).



Şekil 4.19. FT-IR spektrumları (D2EHPA, Kerosen+D2EHPA, Kerosen+D2EHPA+Fe³⁺)



Şekil 4.20. D2EHPA'nın kimyasal yapısı (a) D2EHPA dimerik form (b) D2EHPA monomerik form (Zheng ve diğ., 2018).

Çizelge 4. 6. Saf D2EHPA, kerosen, kerosen+D2EHPA, yüklü D2EHPA için cm^{-1} cinsinden karakteristik FT-IR spektral bağ konumu.

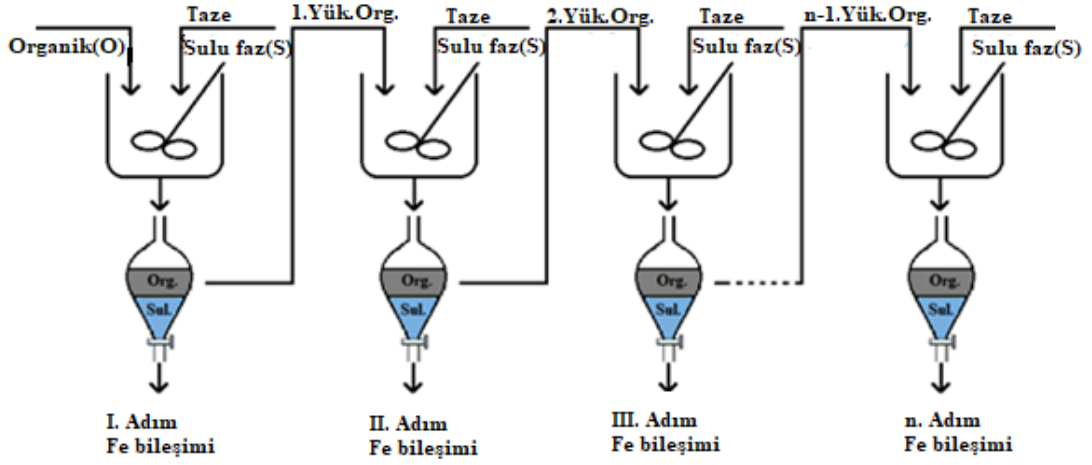
Karşılık gelen bağ	Saf D2EHPA	Kerosen	Kerosen+D2EHPA	Yüklü D2EHPA
P=O	1223	—	1229	1228
P-O-C	1011	—	1031	1030
P-OH	2303/1682	—	—	—
-CH₂ adv	1462	1458	1460	1460
-C-H asv	2958/2930	2955/2923	2956/2923	2956/2923
-C-H sv	2861	2855	2856	2856

adv: asimetrik deformasyon titreşimi; asv: asimetrik germe titreşimi; sv: germe titreşimi

4.10. Yükleme Kapasitesi Deneyleri

Yükleme kapasite deneyleri, solvent ekstraksiyon için sürekli karşıt akımlı bir simülasyon deneyinde yüklü liç çözeltisi içerisindeki demirin ne kadarının giderilebileceğini belirlemek için yapılmıştır. Deneyde organik faz olarak hacimce % 20 D2EHPA kullanılmıştır. Toplam 30 mL hacimde O/S faz oranı 1:1 (15 mL /15 mL) alınarak 600 dev/dk. karıştırma hızında 30 dakikalık temas süresinde yapılmıştır. Organik ve sulu faz ayırma hunisi ile ayrıldıktan sonra, organik faz taze sulu çözelti ile karıştırılmıştır. İşleme sulu fazın demir konsantrasyonu değişmeyinceye kadar tekrar edilmiştir. Deneye ait akış şeması Şekil 4.21’de verilmiştir.

Yüklü liç çözeltisindeki (MS2) demirin hacimce % 20 D2EHPA ile toplam üç kademedeki gerçekleştirilen yükleme kapasitesi deneylerine ait veriler Çizelge 4.7 verilmiştir.

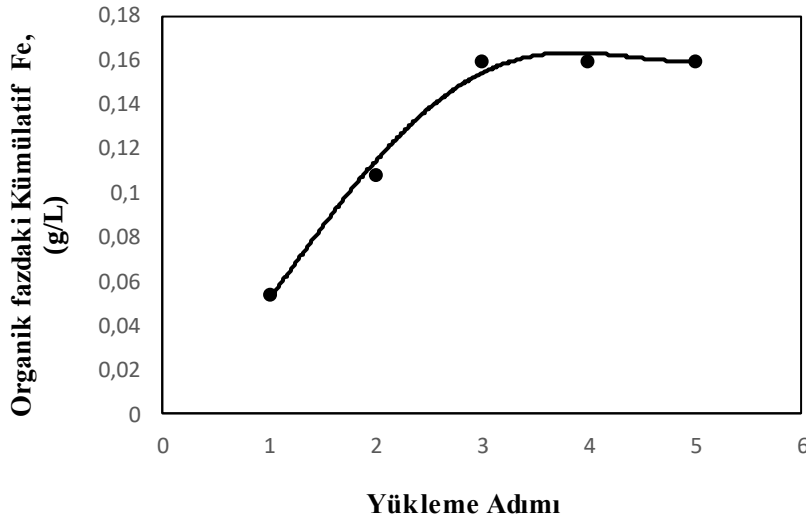


Şekil 4.21. Solvent ekstraksiyon yükleme kapasitesi deney akış şeması (Aral, 2021).

Çizelge 4.7. % 20 (v/v) D2EHPA ile yüklü liç çözeltisinden (MS2) Fe yükleme verileri.

	[Fe]org (g/L)	[Fe]sulu (g/L)
1. Adım	0,0549	0,0026
2. Adım	0,0536	0,0039
3. Adım	0,0519	0,0056

Yükleme kapasitesi deneyleri sonucunda D2EHPA'nın % 20'lik bir konsantrasyonunda üç kademede 0,16 g/L demir uzaklaştırdığı Şekil 4.22'de görülmektedir.



Şekil 4.22. D2EHPA'nın demir yükleme kapasitesi (0,0575 g/L Fe^{3+} , % 20 D2EHPA, Karıştırma süresi:30 dk., Karıştırma hızı:600 dev/dk).

4.11. Ekstraksiyon Basamak Sayısının Belirlenmesi

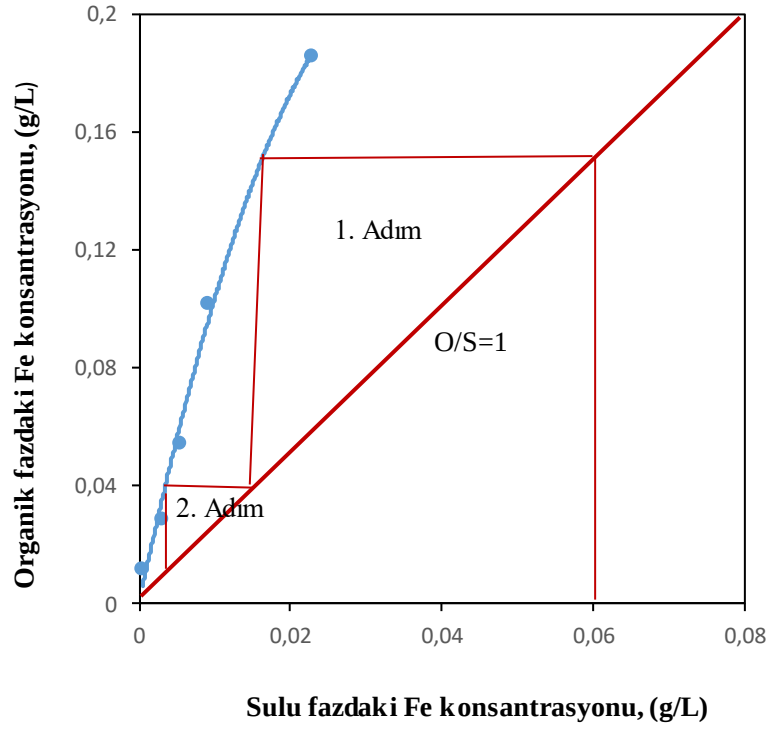
% 20 D2EHPA kullanılarak toplam hacim (30 mL) değişmemek kaydı ile (O/S:1/5, 1/2, 1/1, 2/1, 5/1) organik-sulu faz oranlarında ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında, 600 dev/dk karıştırma hızında ve 30 dakikalık temas süresinde gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon basamak sayısının belirlenmesi amacıyla optimum şartlar altında gerçekleştirilen deney sonuçlarından McCabe-Thiele diyagramı çizilmiştir. Demir ekstraksiyonuna ait McCabe –Thiele verileri Çizelge 4.8’de diyagram ise Şekil 4.23’de verilmiştir. McCabe- Thiele diyagramına göre O/S oranı 1/1 iken çözeltiden demirin uzaklaştırılması için teorik olarak iki kademe gerektiği sonucuna varılır.

Çizelge 4. 8. Fe uzaklaştırmaya ait McCabe-Thiele diyagram verileri.

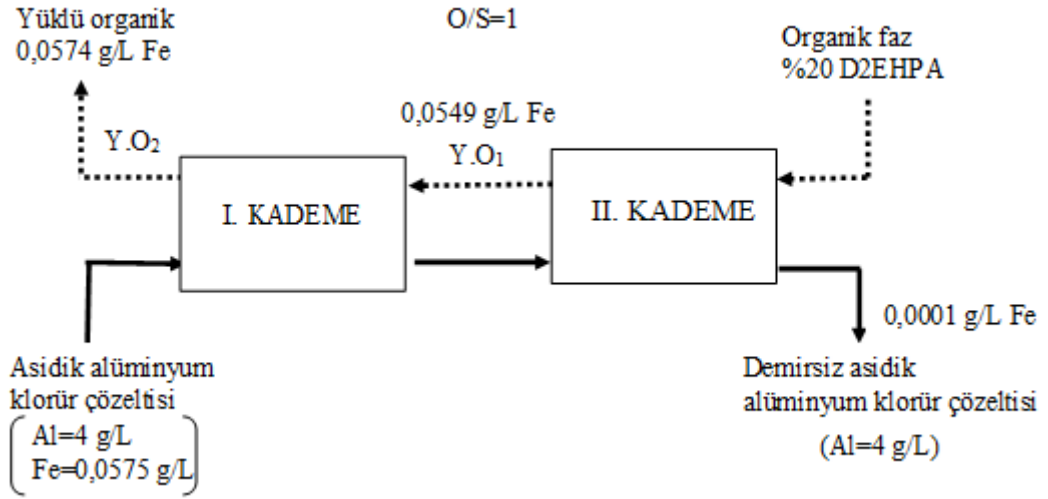
	O/S	1/5	1/2	1/1	2/1	5/1
Fe, (g/L)	[Fe]_{org}	0,1856	0,1019	0,0545	0,0285	0,0119
Fe, (g/L)	[Fe]_{sulu}	0,0228	0,009	0,0055	0,0029	0,0005

Çizelge 4.8 ‘deki McCabe –Thiele diyagram verileri incelendiğinde daha düşük O/S oranlarında organik faz miktarı az, sulu faz miktarı fazla olduğundan dolayı demir organiğe çok daha fazla yüklenmiş gibi gözükmemektedir. Daha düşük O/S oranlarında elde edilmiş olan organikteki bu demir değerleri gerçekçi değerler değildir. Her ne kadar analiz sonuçları organikteki g/L olarak yüklenebilecek demir miktarını daha yüksek olarak gösterse de, çözeltideki demir ve organik fazın mol değerleri dikkate alındığında, yüklenmiş görünen demirin daha yüksek değerlerde organik bünyesinde olamayacağını ancak iyonların organik fazda kısaçalanmış olabileceği düşünülmektedir. Uysal (2011) ve Serin (2011) tarafından yapılan tezlerde D2EHPA ile yaptıkları çalışmalarda benzer durumla karşılaşmıştır.

McCabe-Thiele diyagramına göre (Şekil 4.23); 1:1 O/S oranlarında hacimce % 20 D2EHPA ile asidik alüminyum klorür çözeltisindeki demirin iki kademedede uzaklaştırıldığı görülmüştür. McCabe-Thiele diyagramlarının sonuçlarına göre karşıt akışlı sürekli bir proses Şekil 4.24’de sunulmuştur.



Şekil 4.23. Fe uzaklaştırmaya ait McCabe – Thiele diyagramı.



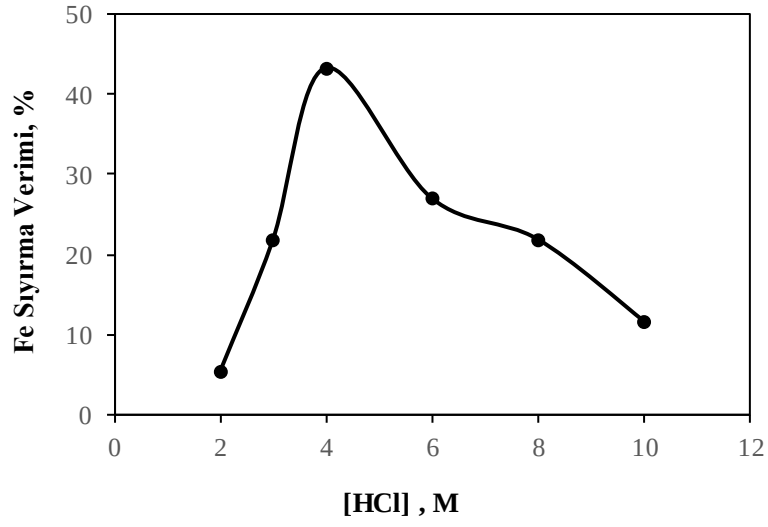
Şekil 4.24. D2EHPA ile liç çözeltisinin (MS2) iki kademeli sürekli karşıt akışlı ekstraksiyonu.

4.12. Yüklü Organikten Demirin Sıyırılması

Asidik alüminyum klorür çözeltilerinden demiri uzaklaştırma çalışması esasen çözelti saflaştırmak amacıyla yapıldığı için aslında sıyırma işlemine gerek yoktur. Ancak organik fazı tekrar kullanabilmek amacıyla organik fazdan demirin sıyırılması için sıyırmaya etki edebilecek bazı parametreler (HCl konsantrasyonu, karıştırma süresi, O/S faz oranı) incelenmiştir.

4.12.1. Asit konsantrasyonunun sıyırma verimine etkisi

Organik fazdan demirin sıyırılması işleminde öncelikle sıyırıcı olarak kullanılan HCl konsantrasyonunu belirleme çalışması yapılmıştır. Sıyırma deneylerinde, yüklü organik fazlar, 2, 3, 4, 6, 8, 10 M konsantrasyonlara sahip HCl çözeltileri ile oda sıcaklığında 600 dev/dk karıştırma hızında 30 dk. temas ettirilmiştir. Gerçekleştirilen deney sonuçlarına göre hesaplanan sıyırma verimleri Şekil 4.25'deki grafikte gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde HCl derişiminin 2 M 'dan 4 M 'a artmasıyla sıyırma veriminin de % 5,31'den % 43,29'a arttığı ancak daha sonraki asit derişimlerinin artmasıyla sıyırma veriminin giderek azaldığı görülmektedir. Sıyırma adımıyla şelatın bozunması yüksek asit konsantrasyonuna ihtiyaç duyar ancak yüksek asit konsantrasyonları organikte bozunmalara yol açabilir ya da yeni bir kompleksin oluşmasına neden olabilir. Literatürde çözeltinin klor konsantrasyonunun artmasıyla $FeCl_4^-$ kompleksi oluştuğunda çözelti renginin sarıdan kahverengimsi bir yapıya dönüştüğü belirtilmiştir (Hill ve diğ., 2010). Buna göre, 6, 8 ve 10 M HCl ile yapılan sıyırma deneylerinde yeni kompleks türün oluştuğu durumla karşılaşılmıştır. Şekil 4. 26'daki resimde 4 M HCl deneyinde herhangi bir renk değişimi yokken 8 ve 10 M HCl deneylerinde karıştırma esnasında renk değişiminin başladığı ve çözelti renginin sarıdan kahverengiye dönüştüğü görülmektedir. Diğer taraftan literatür bilgilerine dayanarak düşük asit konsantrasyonunda elde edilen demir klor komplekslerinin konsantre HCl çözeltisi ile sıyıramayacağını söylebiliriz. Çünkü sulu ortamda sıyırılmış Fe^{3+} türleri tekrar organik faza ekstrakte edebilen $FeCl_3$ veya H_xFeCl_{3+x} oluşturacaktır (Sokolov ve diğ.,2021; Biswas ve Begum, 1998). Şekil 4. 25'deki grafik incelendiğinde organik fazın sıyırma çözeltisinin en konsantre (10 M) hali ile temas ettiği durumda sıyırma veriminin düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca literatürde D2EHPA'dan demir sıyırmanın zor olduğu ve yaklaşık 4 M HCl konsantrasyonunda en yüksek demir sıyırma elde edildiği belirtilmiştir (Sun ve diğ., 2016). Sonuç olarak sıyırma çözeltisi 4 M HCl olarak belirlenmiştir.



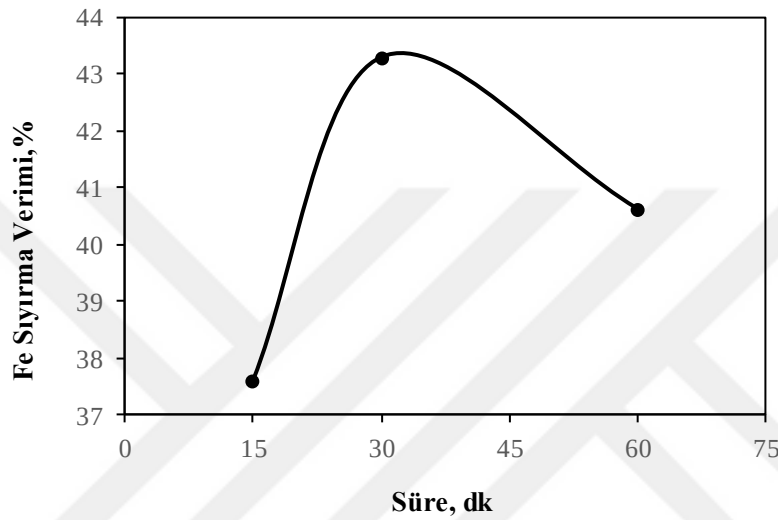
Şekil 4.25. HCl konsantrasyonunun sıyırma verimine etkisi.



Şekil 4.26. Asit konsantrasyonunun artmasıyla organik fazdaki renk değişimi.

4.12.2. Karıştırma süresinin sıyırma verimine etkisi

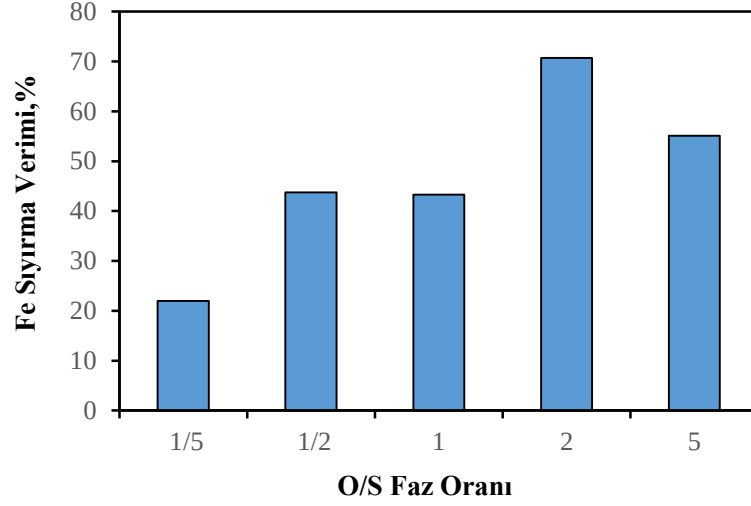
Sıyırma deneylerinde, yüklü organik fazlar, 4 M HCl çözeltileri ile oda sıcaklığında 600 dev/dk karıştırma hızında 15, 30 ve 60 dk temas ettirilmiştir. Gerçekleştirilen deney sonuçlarına göre hesaplanan sıyırma verimleri Şekil 4.27'deki grafikte gösterilmiştir. Grafikten de görüldüğü üzere sıyırma deneylerinde karıştırma süresi 30 dk olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.27. Karıştırma süresinin sıyırma verimine etkisi.

4.12.3. Organik-sulu faz oranının sıyırma verimine etkisi

Demir yüklü organik fazlar 4 M HCl sıyırma çözeltileri ile toplam hacim (30 mL) değişmemek kaydı ile (O/S:1/5, 1/2, 1/1, 2/1, 5/1) organik-sulu faz oranlarında sıyırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında, 600 dev/dk karıştırma hızında ve 30 dakikalık temas süresinde gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarına göre hesaplanan sıyırma verimleri Şekil 4.28'deki grafikte gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde organik sulu faz oranı 2 olduğunda demir yüklü organikten demirin % 70,71 verimle sıyrıldığı görülmektedir.



Şekil 4.28. Organik-sulu faz oranının sıyırma verimine etkisi.

Demir yüklü D2EHPA'dan sıyırma adımlarının belirlenmesi için elde edilen sonuçlar ile McCabe-Thiele diyagramı oluşturulmuş ancak sıyırma adımlarının düzgün olarak belirlenmesi mümkün olmamıştır. Uysal (2011) ve Serin (2011) tarafından yapılan tez çalışmalarında da benzer durumla karşılaşmıştır. Sıyırma ihtiyacı duyulabilecek adım sayısı McCabe- Thiele diyagramı ile belirlenememiş olsa da Çizelge 4.9'a göre 2/1 oranında bir kademe sıyırmanın yeterli olacağı düşünülmektedir.

Çizelge 4. 9. D2EHPA'dan demirin sıyırılması verileri.

	O/S	1/5	1/2	1/1	2/1	5/1
Fe, (g/L)	[Fe]_{org}	0,128	0,046	0,031	0,012	0,014
Fe, (g/L)	[Fe]_{sulu}	0,007	0,017	0,023	0,058	0,09

5. SONUÇLAR

Asidik alüminyum klorür çözeltilerinden solvent ekstraksiyon yöntemi ile demirin uzaklaştırılması için yapılan deneylerin sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- i. En uygun asit konsantrasyonunun % 32,3 demir uzaklaştırma ile 2 M HCl olduğu tespit edilmiştir.
- ii. En uygun D2EHPA konsantrasyonunun % 91 demir uzaklaştırma ile % 20 D2EHPA olduğu tespit edilmiştir.
- iii. En uygun ekstraksiyon süresinin % 91 demir uzaklaştırma ile 30 dk olduğu tespit edilmiştir.
- iv. En uygun faz oranının % 91 demir uzaklaştırma ile O/S =1 olduğu tespit edilmiştir.
- v. Ekstraksiyon basamak sayısının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deney sonuçlarından McCabe-Thiele diyagramı elde edilmiştir. McCabe-Thiele diyagramına göre; O/S faz oranı 1/1 iken demirin >91% verimle uzaklaştırılması için teorik olarak iki kademeye ihtiyaç olduğu tespit edilmiştir.
- vi. 4 M HCl konsantrasyonunda ve 30 dakikalık temas süresinde % 43,29 ile en iyi sıyırma verimi elde edilmiştir.
- vii. Organik –sulu faz oranı 2 olduğunda (O/S=2) yüklü organik fazdan demirin % 70,71 verimle sıyrıldığı tespit edilmiştir.

Çeşitli parametrelerin incelenmesi ile aşağıda verilen ekstraksiyon ve sıyırma şartları elde edilmiştir:

- Çözücü: Kerosen
- Ekstraktant konsantrasyonu (D2EHPA / Kerosen): % 20 (v/v)
- Besleme çözeltisi: 2M HCl
- Faz oranı: O/S= 1
- Karıştırma hızı: 600 dev/dk.
- Ekstraksiyon süresi: 30 dk.
- Dinlendirme süresi: 1 saat
- Sıcaklık: Oda sıcaklığı
- Sıyırma çözeltisi türü: HCl

- Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 4 M
 - Sıyırma faz oranı: O/S=2
- viii. Demir konsantrasyonu artıkça organik faza geçen demir miktarının arttığı ve buna bağlı olarak demir uzaklaştırma değerinin azaldığı tespit edilmiştir. Alüminyum konsantrasyonu artıkça demir uzaklaştırma değerlerinin çok değişmediği görülmüştür. Potasyum ve sodyum konsantrasyonu artıkça ortamdaki klor konsantrasyonunun artması sonucunda demir uzaklaştırma değerlerinin bir miktar azaldığı tespit edilmiştir.
- ix. Gerçek çözeltilerle yapılan çalışmalar sonucunda demir uzaklaştırma değerinin en yüksek olduğu MS2 çözeltisinden uzaklaştırılan demirin % 95,58 olduğu ve bu şartlar altında çözeltide alüminyum kaybının olmadığı tespit edilmiştir.
- x. FT-IR spektrumu Fe (III)'ün D2EHPA ile kompleks oluşturarak sulu fazdan organik faza geçtiğini ortaya koymaktadır.
- xi. Sonuçlar asidik alüminyum klorür çözeltilerinden yüksek seçiciliğe sahip D2EHPA kullanımı ile demirin başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığını ve alüminyum kaybının olmadığını göstermiştir.

6. KAYNAKLAR

- Aguilar, M., Cortina, J.L., Eds.** (2008). *Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials*, CRC Press.
- Aktaş, Y.K. ve İbar, H.** (2002). Metil izobütil keton, dietil eter ve izoamil asetat içinde di-2-etil hekzil fosforik asit ile hidroklorik asit çözeltisinden Fe (III)'ün ekstraksiyonu. *Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Dergisi. B Serisi*, Cilt 3, No1, 85-88.
- Al-Ajeel, A.W.A. ve Al-Sindy, S.I.** (2006). Alumina Recovery From Iraqi Kaolinitic Clay by Hydrochloric Acid Route. *Iraqi Bulletin of Geology and Mining*, 2(1), 67-76.
- Aliyev, F.Y., Sharifova, M.T., Ismailov, C.G., Budagli, B.A., Mammadova, A.T.** (2016). Combined Method for Processing Hydrochemical Alunite of Zaylık Ore Deposits. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 08(40), 19-22.
- Al-Zahrani, A.A. ve Abdul-Majid, M.H.** (2009). Extraction of Alumina From Local Clays by Hydrochloric Acid Process. *Journal of King Abdulaziz University: Engineering Sciences*, 20(2), 29-41.
- Aral, S.** (2021). Atıl Durumdaki Bilgisayar Anakartlarında Bulunan Metallerin Çok Aşamalı Hidrometalurjik Yöntem Kullanılarak Geri Kazanılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Arlyuk, B.I., So. D., Pivnev A.I.** (1992). *Efficiency of Nepheline Ore Processing for Alumina Production All-union Aluminum and Magnesium*, Leningrad, In: Peterson, W.S. (Ed.), *Light Metals*, Wiley-VCH.
- Ashbrook, A.W. ve Ritcey, G.M.** (1984). *Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy Part I*, Elsevier.
- Ashkenazi, D.** (2019). How Aluminum Changed the World: A Metallurgical Revolution Through Technological and Cultural Perspectives. *Technological Forecasting and Social Change*, 143, 101-113.
- Aydemir, M.K.** (2021). Pomzadan Alümina Üretiminin Hidrometalurjik Yöntemlerle Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Azizitorghabeh, A.; Rashchi, F.; Babakhani, A.** (2016). Stoichiometry and structural studies of Fe(III) and Zn(II) solvent extraction using D2EHPA/TBP. *Sep. Purif. Technol.* 171, 197–205.
- Bazin, C., El-Ouassiti, K., Ouellet, V.** (2007). Sequential Leaching for the Recovery of Alumina From a Canadian Clay. *Hydrometallurgy*, 88(1-4), 196-201.
- Birinci, M., Uysal, T., Erdemoğlu, M., Porgalı, E., ve Barry, T.S.** (2017). Acidic Leaching of Thermally Activated Pyrophyllite Ore From Pütürge (Malatya- Turkey) Deposit. *XVII. Balkan Mineral Processing Congress*, November 1-3, Antalya
- Biswas, R.K. ve Begum, D.A.** (1998). Solvent Extraction of Fe³⁺ from chloride solution by D2EHPA in kerosene. *Hydrometallurgy* 50, 153-168.

- Boudreault, R., Alex, S., Biasotto, F.** (2012). Processes for Extracting Aluminum and Iron from Aluminous Ores, US Patent, US 8241594 B2,
- Canbazoglu, M., Kaya, Ö., Ursavaş, C., Kulaksız, I., Kul, M.** (2008). Extraction of Zinc and Other Valuable Metals from Waelz Clinker. Proceedings of the 11th International Mineral Processing Symposium. Belek- Antalya.
- Cerpa, A. ve Alguacil, F.J.** (2004). Separation of cobalt and nickel from acidic sulfate solutions using mixtures of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DP-8R) and hydroxyoxime (ACORGA M5640), J. Chem. Technol. Biotechnol., 79, 455.
- Cui, L., Cheng, F., Zhou, J.** (2016). Preparation of high purity $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystals from coal mining waste based on iron (III) removal using undiluted ionic liquids. Separation and purification technology 167, 45-54.
- Çakanyıldırım Ç. ve Gürü M.** (2021). “Alüminyum Üretim Teknolojilerindeki Gelişmeler, Çevreye etkisi ve Uygulama alanları”, Politeknik Dergisi, 24(2): 585-592.
- Çokgör, O.** (1991). ‘Separation of Copper and Cobalt from Pyrite Leach Solution by Solvent Extraction’. Doktora Tezi, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ding, J., Ma, S., Zheng, S., Zhang, Y., Xie, Z., Shen, S., Liu, Z.** (2016). Study of Extracting Alumina From High-alumina PC Fly Ash by A Hydro-chemical Process. *Hydrometallurgy*, 161, 58–64.
- ElDeeb, A.B., Brichkin, V.H., Kurtenkov, R.V., Bormotov, I.S.** (2019). Extraction of Alumina From Kaolin by A Combination of Pyro- and Hydro-metallurgical Processes. *Applied Clay Science*, 172, 146-154.
- Erdemoğlu, M., Birinci, M., Uysal, T.** (2018a). Kil Minerallerinden Alümina Üretimi: Güncel Değerlendirmeler. *Politeknik Dergisi*, 21 (2), 387-396.
- Erdemoğlu, M., Birinci, M., Uysal, T., Porgalı, E., Yumuşak, S.** (2016). Characterization of Mechanically Activated Pyrophyllite Ore for Al_2O_3 Production by Acid Leaching. *15th International Mineral Processing Symposium, October 19-21, İstanbul*.
- Erdemoğlu, M., Birinci, M., Uysal, T., Tüzer, E. ve Barry, T.S.** (2017). Acid Leaching Performance of Mechanically Activated Pyrophyllite Ore for Al_2O_3 Extraction.9. *International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying*, September 3-7, Kosice.
- Erdemoğlu, M., Birinci, M., Uysal, T., Tüzer, E., Barry, T.S.** (2018b). Mechanical Activation of Pyrophyllite Ore for Aluminum Extraction by Acidic Leaching. *Journal of Material Science*, 53(19), 13801-13812.
- Etibank** (1992). “Eti Alüminyum A.Ş. Tesisleri Tanımı”, Etibank Yayınları, Seydişehir, 3–9.
- Flett, D.S.** (2004). Solvent Extraction in Hydrometallurgy: The role of Organo-phosphorus Extractants, *Journal of Organometallic Chemistry*, 690, 10, 2426- 2438.

- Free, M.L.** (2013). *Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications*, The minerals, Metals & Materials Society. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. ISBN 978-1-118-23077-0
- Guo, Y., Zhao, Z., Zhao, Q., Cheng, F.** (2017). Novel Process of Alumina Extraction From Coal Fly Ash by Pre-Desilicating— Na_2CO_3 Activation—Acid Leaching Technique. *Hydrometallurgy*, 169, 418-425.
- Gupta, K.C.** (2004). *Chemical Metallurgy Principles and Practice*, Wiley VCH.
- Habashi, F.** (1993). 'A Textbook of Hydrometallurgy', Department of Mining & Metallurgy Laval, University, Quebec City, Canada.
- Hirato, T., Kishigami, I., Awakura, Y., Majima, H.** (1991). Concentration of uranyl sulfate solution by an emulsion-type liquid membrane process, *Hydrometallurgy*, 26, 19-33.
- Hill, P.S., Schauble, E.A. ve Young E.D.** (2010). Effects of changing solution chemistry on $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ isotope fractionation in aqueous Fe-Cl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74.6669-6689.
- Hosseini, S.A., Niaei, A., Salari, D.** (2011). Production of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ from Kaolin. *Open Journal of Physical Chemistry*, 1, 23-27. *Hydrometallurgy* 108, 93-99
- Ibrahim, K.M., Moumani, K.M., Mohammad, K.S.** (2018). Extraction of γ -Alumina from Low-Cost Kaolin. *Resources*, 7, 12.
- Jin, Y., Ma, Y., Weng, Y., Jia, X., Li, J.** (2014). Solvent Extraction of Fe^{3+} from the hydrochloric acid route phosphoric acid by D2EHPA in kerosene. *Journal of industrial and engineering chemistry* 20 (2014) 3446-3452.
- Jorjani, E. ve Amirhosseini, M.** (2007). Alumina Production Process from Nepheline Ore in Razgah-Iran (pp: 111-115). *International Seminar on Mineral Processing Technology (MPT-2007)*, Indian Institute of Mineral Engineers, February 22-24, Mumbai.
- Kislik, V.S.** (2012). *Solvent extraction: Classical and novel approaches*. Elsevier, pp.
- Kurşunoğlu, S.** (2006). Çaldağ Lateritik Nikel Cevherinden Liç ve Solvent Ekstraksiyonile Nikel ve Kobalt Kazanımı, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Kustov, A.D., Parfenov, O.G., Solovyov, L.A., Vereshchagin, S.N.** (2014). Kyanite ore processing by carbochlorination. *International Journal of Mineral Processing*, 126, 70-75.
- Kyriakogona, K., Giannopoulou, I., Panias, D.** (2017). Extraction of Aluminium from Kaolin: A Comparative Study of Hydrometallurgical Processes (133: 1-6). *Proceedings of the 3rd World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering (MCM'17)*, June 8-10, Rome.
- Lee, M.S ve Lee K.J.** (2005). Separation of iron and nickel from a spent FeCl_3 etching solution by Solvent Extraction., *Hydrometallurgy* 80, 163.

- Lee, M.S.; Lee, K.J.; Oh, Y.J.** (2004). Solvent extraction equilibria of FeCl_3 from hydrochloric acid solution with Alamine 336. *Mater. Trans.* 45, 2364–2368.
- Li, D., Jiang, K., Jiang, X., Wang, S., Fan, Y., Liu, W.** (2018). The Recovery of Potassium Oxide and Alumina From Alunite Concentrate. *Hydrometallurgy*, 176, 1–8.
- Li, L.Y.** (2001). A Study of Iron Mineral Transformation to Reduce Red Mud Tailings. *Waste Management*, 21(6) 525–534.
- Li, M., He, Z., Zhou, L.** (2011). Removal of iron from industrial grade aluminum sulfate by primary amine extraction system. *Hydrometallurgy* 106, 170–174.
- Mahmoudi, S., Babakhani, A., Noori, M., Azizitorghabeh, A., ve Rashchi, F.** (2022). Synergistic Extraction and Separation of Cobalt and Lithium Using D2EHPA and CYANEX 272. *Mining, Metallurgy & Exploration*. 39:777–792.
- Mao, X.H.** (2015). Solvent extraction of iron (III) from chloride acid solutions by decanol. 3rd International Conference on Material, Mechanical and Manufacturing Engineering(IC3ME 2015), Atlantis Press: Beijing, China; pp.126–132.
- Mao, X.H. ve Liu, D.J.** (2013). Solvent Extraction Separation of Titanium(IV) and Iron (III) from Acid Chloride Solutions by Trioctylphosphine Oxide. *Asian Journal of Chemistry*, Vol.25, No. 9, 4753–4756.
- Miao, L., Ji, G., Gao, G., Li, G., Gan, S.** (2011). Extraction of Alumina Powders From the Oil Shale Ash by Hydrometallurgical Technology, *Powder Technology*, 207(1-3), 343–347.
- Mirzoev, P.B., Ibrohim, A., Mirzoev, B., Alimov, N.O., Bobonazarov, M.** (2014). Production of Alumina and by Products From The Mineral of Muscovite by Method of Sintering. *Asian American Physical Chemistry Research Journal*, 1(1), 1–7.
- Mishra, R.K., Rout, P.C., Sarangi, K., Nathsarma, K.C.** (2010). A comparative study on extraction of Fe (III) from chloride leach liquor using TBP, Cyanex 921 and Cyanex 923. *Hydrometallurgy* 104 (2), 298–303.
- Mishra, R.K., Rout, P.C., Sarangi, K., Nathsarma, K.C.** (2011). Solvent extraction of Fe(III) from the chloride leach liquor of low grade iron ore tailings using Aliquat 336.
- Morais, B.S. ve Mansur, M.B.** (2004). Characterization of the reactive test system ZnSO_4 in n-Heptane. *Hydrometallurgy*.74,11–18.
- Numluk, P. ve Chaisena, A.** (2012). Sulfuric Acid and Ammonium Sulfate Leaching of Alumina From Lampang Clay, *EJournal of Chemistry*, 9(3), 1364–1372.
- Özdemir, M. ve Çetişli, H.** (2005). Extraction Kinetics of Alunite in Sulphuric Acid and Hydrochloric Acid. *Hydrometallurgy*, 76, 217–224.
- Paspaliaris, I. ve Karalis, A.** (1993). The Effect of Various Additives on Diasporic Bauxite Leaching by the Bayer Process. *Light Metals*, 35–39.

- Pospiech, B. ve Walkowiak, W.** (2010). Studies on Iron(III) Removal from Chloride Aqueous Solutions by Solvent Extraction and Transport Through Polymer Inclusion Membranes with D2EHPA. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 44,195-204.
- Rhamdhani, M.A., Dewan, M.A., Brooks, G.A., Monaghan, B.J., Prentice, L.** (2013). Alternative Al Production Methods: Part 1 - A Review of Indirect Carbothermal Routes. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 122(2), 87-104.
- Ritcey, G.M.** (1979). 'Solvent Extraction; Part 1, Part 2, Part3', Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam – Oxford – New York.
- Ritcey, G.M.** (1984). *Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy*, Elsevier, New York.
- Ritcey, G.M.** (2006). Solvent Extraction in Hydrometallurgy: Present and Future, *Tsinghua Science and Technology*, 11, 137-152
- Rydberg, J., Choppin, G.R., Musikas, C. and Sekine, T.** (2004). Solvent Extraction equilibria. *Solvent extraction principles practice*, 109-201.
- Rydberg, J., Cox, M., Musikas, C., Choppin, G.R.** (2004). *Solvent Extraction Principles and Practice*, Marcel Dekker, New York.
- Sahu, K.K. ve Das, R.P.** (2000). Mixed solvent systems for the extraction and stripping of iron (III) from concentrated acid chloride solutions. *Metall. Mater. Trans. B*.31, 1169–1174.
- Saji, J. ve Reddy, M.L.P.** (2001). Liquid–liquid extraction separation of iron (III) from titania wastes using TBP-MIBK mixed solvent system. *Hydrometallurgy* 61 (2), 81–87.
- Saji, J., Rao, P.T., Iyer, C.S.P., Reddy, M.L.P.** (1998). Extraction of iron (III) from asidic chloride solutions by cyanex 923. *Hydrometallurgy* 49, 289-296.
- Sarangi, K., Parhi, P.K., Padhan, E., Palai, A.K., Nathsarma, K.C., Park, K.H.** (2007). Separation of iron (III), copper (II) and zinc (II) from a mixed sulphate/chloride solution using TBP, LIX 84I and Cyanex 923. *Separation and Purification Technology* 55, 44–49.
- Sen, S.K., Das, M.M., Bandyopadyay, P., Dash, R.R., Raut, S.** (2016). Green Process Using Hot Spring Bacterium to Concentrate Alumina in Coal Fly Ash. *Ecological Engineering*, 88, 10-19.
- Sengupta, A.K., Subramonian, S., Clifford, D.** (1998). More on mechanism and some important properties of chromate ion exchange, *J. Environ. Eng.*, 114, 137–153.
- Senthilnathan, J., Mohan, S., Palanivelu, K.** (2005). Recovery of Chromium from Electroplating Wastewater Using DI 2-(Ethylhexyl) Phosphoric Acid. *Separation Science and Technology*, 40: 2125–2137.

- Serin, F.** (2011). Hakkari-Üzümlü Çinko Oksit Cevherinin Sülfürik Asit Liçi ve Solvent Ekstraksiyonla Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Shemi A., Ndlovu S., Sibanda V., van Dyk L.D.** (2014). Extraction of Aluminium From Coal Fly Ash: Identification and Optimization of Influential Factors Using Statistical Design of Experiments. *International Journal of Mineral Processing*, 127, 10–15.
- Shi, Q.; Zhang, Y.; Huang, J.; Liu, T.; Liu, H.; Wang, L.** (2017). Synergistic solvent extraction of vanadium from leaching solution of stone coal using D2EHPA and PC88A. *Sep. Purif. Technol.* 181, 1–7.
- Sokolov, A., Valeev, D., Kasikov, A.** (2021). Solvent Extraction of Iron (III) from Al Chloride Solution of Bauxite HCl Leaching by Mixture of Aliphatic Alcohol and Ketone. *Metals* 2021,11,321.
- Sumer, P.** (2009). Düşük Konsantrasyonlu Çözeltilerden Solvent Ekstraksiyon Yöntemiyle Rodyum, Altın ve Gümüş Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, İstanbul.
- Sun, X., Sun Y., Yu, J.** (2016). Removal of ferric ions from aluminum solutions by solvent extraction, part I: Iron removal. *Separation and Purification Technology* 158,18-22.
- Temuujin, J., Okada, K., Jadambaa, T.S., MacKenzie, K.J.D., Amarsanaa, J.** (2003). Effect of Grinding on the Leaching Behaviour of Pyrophyllite, *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 1277–1282.
- Tripathy, B.K., Behera, B., Aishvarya, V., Sheik, A.R., Dash, B., Sarangi, C.K., Tripathy, B.C., Sanjay, K., Bhattacharya, I.K.** (2019). Sodium Fluoride Assisted Acid Leaching of Coal Fly Ash for the Extraction of Alumina. *Minerals Engineering*, 131, 140-145.
- URL 1**, 10Aluminyum.pdf Erişim tarihi: 13.10.2021
- URL 2**, <http://www.mining solutions.basf.com/>. Erişim tarihi: 10.11.2021
- URL 3**, <https://www.slideshare.net/DilipSaha1/solvent-extraction-51718683> Erişim Tarihi: 01.01.2020
- Uysal, G.** (2011). Niğde Öküzgönü Tepe Düşük Tenörlü Çinko Oksit Cevherinin Sülfürik Asit Liçi ve Solvent Ekstraksiyonla Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Uysal, T.** (2018). Asit Liç Yöntemi İle Pirofillit Cevherinden Alümina Üretiminde Aktifleştirme Koşullarının Araştırılması. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Uysal, T., Şener, M., Toptaş, H., Karamazı, Ş. S., Yazıcı, S., Eroğlu, Y., Erdemoğlu, M.** (2015). Mechanically Induced Changes on Crystal Structure and Thermal Behaviour of Industrial Minerals: Case Studies for Colemanite, Pyrophyllite and Quartz, *The Journal of Ore Dressing*, 17, 8-14.

- Voorde, I.V., Latruwe, K., Pinoy, L., Courtijn, E. ve Verpoort, F.** (2007). Solvent Extraction ion exch. 25, 809.
- Voshkin, A.A.; Belova, V.V.; Zakhodyaeva, Y.A.** (2018). Iron Extraction with Di(2-Ethylhexyl)dithiophosphoric Acid and a Binary Extractant Based on It. Russ. J. Inorg. Chem. 63, 387–390.
- Wang, X.; Liu, W.; Liang, B.; Lü, L.; Li, C.** (2016). Combined oxidation and 2-octanol extraction of iron from a synthetic ilmenite hydrochloric acid leachate. Sep. Purif. Technol. 158, 96–102.
- Xu, D., Li, H., Bao, W., Wang, C.** (2016). A New Process of Extracting Alumina From High-alumina Coal Fly Ash in $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ Mixed Solution. *Hydrometallurgy*, 165(2), 336-344.
- Yemel'Yanov, V. S., ve Yevstyukhin, A.I.** (2013). The Metallurgy of Nuclear Fuel: Properties and Principles of the Technology of Uranium, Thorium and Plutonium. Elsevier.
- Yılmaz, G.M.** (2005). Solvent Ekstraksiyon Yöntemi ile Soy Metallerin Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yi, X.; Huo, G.; Tang, W.** (2020). Removal of Fe(III) from Ni-Co-Fe chloride solutions using solvent extraction with TBP. *Hydrometallurgy*. 192, 105265.
- Zhang, F.; Dai, J.; Wang, A.; Wu, W.** (2017). Investigation of the synergistic extraction behavior between cerium (III) and two acidic organophosphorus extractants using FT-IR, NMR and mass spectrometry. *Inorg. Chim. Acta*. 466, 333–342.
- Zhang, G.; Chen, D.; Wei, G.; Zhao, H.; Wang, L.; Qi, T.; Meng, F.; Meng, L.** (2015). Extraction of iron (III) from chloride leaching liquor with high acidity using tri-n-butyl phosphate and synergistic extraction combined with methyl isobutyl ketone. Sep. Purif. Technol. 150, 132–138.
- Zhang, X.; Zhou, K.; Lei, Q.; Huang, Y.; Peng, C.; Chen, W.E.I.** (2019). Selective Removal of Iron from Acid Leachate of Red Mud by Aliquat 336. *JOM*. 71, 4608–4615.
- Zheng, R., Bou, S., Zhang, Y., ve Chen, B.** (2018). Synthesis of Di-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid (D2EHPA)-Tributyl Phosphate (TBP) Impregnated Resin and Application in Adsorption of Vanadium(IV). *Minerals* 8, 206.
- Zhou, X., Shen, Y., Peng, J., ve Liu, Q.** (2021). Separation of Fe(III) and Al via Tributyl Phosphate and 2-octanol in the Comprehensive Recovery Process of Metals from Hydrochloric Acid Leaching Solution of Fly Ash. *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, Vol. 28, No 1, 59-68.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı Mücevher TURAN

EĞİTİM BİLGİLERİ

Lise Sarıkaya Lisesi
Dönem 1994-1997
Lisans İnönü Üniversitesi-Maden Mühendisliği
Dönem 1997-2001
Yüksek Lisans İnönü Üniversitesi-Maden Mühendisliği Anabilim Dalı-Cevher Hazırlama
Dönem 2019-2022

MESLEKİ DENEYİM

Firma Birlik Beton İnş. Ve Malz. Üretim Sana. Ve Tic. A.Ş.
Görev Daimi Nezaretçi
Süre 6 Ay (Haziran 2017-Aralık 2017)
Firma Murat Hazır Beton Taahhüt İnş. Mad. Nak. Pet. San. Tic. Ltd. Şti.
Görev Daimi Nezaretçi
Süre 49 Ay (Şubat 2018-Nisan 2022)
Firma Birlik Tehlikeli Madde Güvenliği Danışmanlığı Sana. Ve Tic.
Görev Tehlikeli Madde Güvenlik Danışmanı
Süre Devam ediyor (Aralık 2019- Halen)