

Çinko İçeren Liç Edilmiş Malahit Cevherinden Çinko İyonlarının D2EHPA Ekstraktantı İle Kazanılmasının İncelenmesi

Mehmet Kayra KARACAHAN^{1*}

¹Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Tunceli MYO, Munzur Üniversitesi, Tunceli

*¹ mtanaydin@munzur.edu.tr

(Geliş/Received: 05/01/2023;

Kabul/Accepted: 11/03/2023)

Öz: Bu çalışmada, smithsonit cevherinin sülfürik asit çözeltilerinde liç edilmesinden sonra elde edilen gerçek liç çözeltilisinden Zn²⁺'nin kazanımı solvent ekstraksiyon yöntemi uygulanarak incelenmiştir. Organik faz, D2EHPA ve kerosen kullanılarak hazırlanmıştır. Çözeltinin başlangıç pH'nın, ekstraktan derişiminin, karıştırma süresinin ve karıştırma hızının ekstraksiyon işlemi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ekstraktan derişimi, sulu çözeltinin başlangıç pH'ı, karıştırma hızı ve karıştırma süresindeki artışla ekstraksiyon veriminin arttığı belirlenmiştir. Sulu fazdan organik faza Zn²⁺ transferini seçimli olarak artmasını sağlamak için sulu fazın başlangıç pH'ı, ekstraktan derişimi, karıştırma süresi ve karıştırma hızı için optimum değerler sırasıyla 3.5, 0.1 mol/L, 10 dk ve ve 500 rpm olarak tespit edilmiştir. Denge eğim analiz yöntemi uygulanarak ekstraksiyon işleminin stokiyometrisi ve mekanizması belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Çinko, Smithsonit, Solvent ekstraksiyonu, D2EHPA.

Investigation of Recovery of Zinc Ions from Zinc-Containing Leached Malachite Ore by D2EHPA Extractant

Abstract: In this study, the recovery of Zn²⁺ from the actual leach solution obtained after leaching smithsonite ore in sulfuric acid solutions was investigated by applying the solvent extraction method. The organic phase was prepared using D2EHPA and kerosene. The effects of the initial pH of the solution, extractant concentration, stirring time, and stirring speed on the extraction process were investigated. It was determined that the extraction efficiency increased with the increase in the extractant concentration, the initial pH of the aqueous solution, the stirring speed, and the stirring time. In order to selectively increase the transfer of Zn²⁺ from the aqueous phase to the organic phase, the optimal values for the initial pH of the aqueous phase, extractant concentration, stirring time, and stirring speed were determined as 3.5, 0.1 mol/L, 10 min, and 500 rpm, respectively. The stoichiometry and mechanism of the extraction process were determined by applying the equilibrium slope method.

Key words: Zinc, Smithsonite, solvent extraction, D2EHPA.

1. Giriş

Metaller, endüstriyel gelişmede ve yaşam standartlarının iyileştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu metaller arasında çinko boya, kozmetik, gıda, inşaat, otomobil, ilaç, deterjan, tekstil, deri, elektrikli ekipman veya korozyon koruması için metalik kaplamalarda uygulama bulan ve en yaygın kullanılan metallere biridir. Çinko, çoğunlukla sülfürlü cevherlerinden üretilmektedir, çünkü sülfürlü minerallerin gang minerallerinden ayrılması ve geleneksel flotasyon teknikleri ile konsantre edilmesi daha kolaydır [1]. Sülfürlü cevherlerinden, geleneksel kavurma-liç-elektrokazanma proseslerinin uygulanmasıyla çinko üretimi gerçekleştirilmektedir. Bununla birlikte, çinko sülfürlü cevherler çinko metal üretiminin birincil kaynağıdır ve tükenmesi söz konusudur, bu nedenle smithsonit (ZnCO₃), zinkit (ZnO), willemite (Zn₂SiO₄), hemimorfite (Zn₄Si₂O₄(OH)₂.H₂O) ve hidrozinsit (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆) gibi oksitli çinko mineralleri de son yıllarda önemli bir çinko cevheri kaynağı haline gelmiştir. Günümüzde karbonat cevherleri, silikat cevherleri ve ikincil kaynaklar gibi sülfürlü olmayan cevherlerden çinko kazanımı araştırılmaktadır. Çinkoyu kazanmak için yaygın olarak hidrometalurjik prosesler uygulanmaktadır. Metallerin hidrometalurjik ekstraksiyonu genellikle daha az maliyetlidir ve SO₂ ve diğer bazı tehlikeli gazları yaymadığı için çevreye daha az zararlıdır [2]. Liç işlemleri, hidrometalurjik yöntemlerin ilk adımını oluşturur ve metallerin ekonomik bir şekilde ekstraksiyonunda önemli bir rol oynamaktadır [3]. HCl [4], HNO₃ [5], ve H₂SO₄ [6] gibi mineral asitler, liç reaktifleri olarak yaygın olarak kullanılır ve bunlardan en çok H₂SO₄ tercih edilmektedir [3]. Üretim maliyetlerini azaltmak ve çevre kirliliğini önlemek için metal geri dönüşümüne ve sülfürlü olmayan

* Sorumlu yazar: mtanaydin@munzur.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0003-1696-0754

çinko cevherlerinden metalik çinko kazanımı için yeni prosesler araştırılmaktadır [3,7]. 2021'deki tahmini küresel çinko madeni üretimi, hükümetlerin zorunlu kıldığı karantinalar ve küresel COVID-19 pandemisinin başlamasının ardından çinko fiyatlarındaki düşüş nedeniyle bazı ülkelerde maden üretiminin kısıtlandığı 2020 yılına göre, artış göstermiştir. Uluslararası kurşun ve çinko çalışma grubu'na (International Lead and Zinc Study Group) göre, 2021'de tahmini küresel rafine çinko üretiminin bir miktar artarak 14.13 milyon tona, metal tüketiminin ise %6 artarak 14.09 milyon tona yükseleceği tahmin edilmektedir [8].

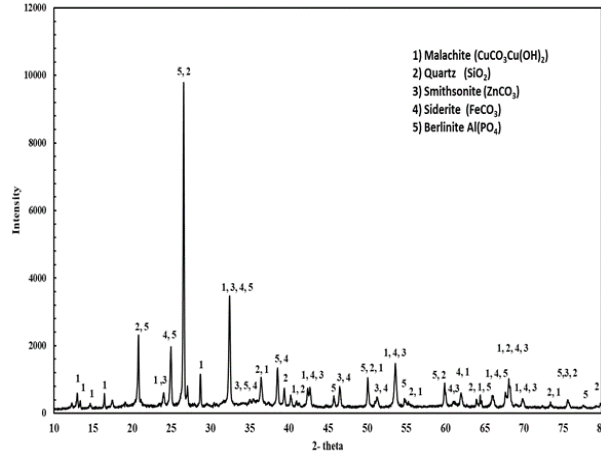
Hem birincil hem de ikincil çinko kaynaklarının işlenmesi için uygulanan proseslerin geliştirilmesi, sülfatlı ortamdan çinkonun elektrokazanımı, eser miktardaki safsızlıkların varlığına karşı son derece hassastır ve yüksek oranda saflaştırılmış bir elektrolit gerektirmektedir [9]. Elektrolitin saflığı, hem yüksek dereceli bir katot çinko tortusu elde edilmesini, hem de çinko üretim maliyetini ve tüketilen enerji miktarını önemli ölçüde azaltmaktadır. Elektroliz için beslenen çinko sülfat çözeltisinin saflığı, katot çinkonun saflığı ve yapısı buna bağlı olduğundan, akım kullanım katsayısı, güç tüketimi, tankların voltajı ve çinko maliyet fiyatını belirleyen diğer parametreler olarak bilinmektedir [10]. Bu nedenle saflığı artırılmış bir çinko elektrolit çözeltisi hazırlamak için bu safsızlıkların giderilmesi gerekmektedir. Hidrometalurjik proseslerden biri olan solvent ekstraksiyon yöntemi uygulanarak bu safsızlıklar uzaklaştırılabilir. Solvent ekstraksiyonu, hidrometalurjide en önemli ayırma ve saflaştırma işlemlerinden biri olmuştur. Özellikle fosfor bazlı ticari bir ekstraktant olan di(2-etilhekzil) fosforik asit'in (D2EHPA), geniş bir ekstraksiyon yeteneğinin yanı sıra demir, bakır, gümüş, kadmiyum, kobalt gibi metal iyonlarını ayırma ve saflaştırma işlemleri için özel bir önemi olduğu kanıtlanmıştır. Farklı asidik çözeltilerden nikel, manganez, magnezyum, kalsiyum, sodyum, potasyum, arsenik ve antimon gibi değerlerinde ayrılmasında kullanılmıştır [11].

Bu çalışmada, çinko içeren malahit cevherinin sülfürik asit ile liç edilmesinden elde edilmiş sulu çözeltiden çinko iyonlarının solvent ekstraksiyonu ile kazanımı incelenmiştir. Solvent ekstraksiyon verimine etki eden pH, ekstraktant konsantrasyonu, karıştırma hızı ve karıştırma süresi gibi parametrelerin etkileri araştırılmış ve optimum değerlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

Solvent ekstraksiyon deneyleri, malahit cevherinin sülfürik asit çözeltilerinde liç edildikten sonra hazırlanan stok liç çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan cevher örneği Türkiye'nin Tunceli ili Ovacık bölgesinden temin edilmiştir. Mineral kırılıp, öğütülmüş ve farklı partikül boyutlarına sahip numuneler elde etmek için standard eleklerden geçirilmiştir. Liç deneyleri için ortalama boyutu 115, 137, 164, 214 ve 335 µm olan partiküller elde edilmiştir. Cevher numunesinin mineralojik analizi X-ışını-difraktometre (XRD), (Rigaku-RadB-DMX-II model, TX) kullanılarak yapılmıştır. Malahit mineralinin XRD analiz sonucu Şekil 1'de gösterilmiştir. XRD analizinin sonucu, numunenin kuvars (SiO₂), smithsonit (ZnCO₃), malahit (CuCO₃Cu(OH)₂), siderit (FeCO₃) ve berlinit Al(PO₄) içerdiği tespit edilmiştir. Numunenin X-ışınları floresans spektrometresi (XRF) (Rigaku ZSX Primus II model XRF) ile yapılabimsyasal analiz sonucu Tablo 1'de verilmiştir. Cevherin kızdırma kaybı 800°C'de %10.25 olarak belirlenmiştir.

Stok liç çözeltisinin hazırlanması için belirlenen optimum liç koşulları sırasıyla sülfürik asit konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, ortalama partikül boyutu ve reaksiyon süresi 0,05 M, 20°C, 400 rpm, 2 g/500 mL, 115 µm ve 90 dakika olduğu belirlenmiştir. Liç deneyleri, mekanik karıştırıcı, termostat ve geri soğutucu ile donatılmış 1 L'lik ceketli cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Aynı koşullarda birkaç liç deneyi yapılmış ve elde edilen çözeltiler bir kaptaki stoklanmıştır. Bu stok çözelti, solvent ekstraksiyon deneylerinde kullanılmıştır. Stok liç çözeltisinin 160 mg/L bakır iyonları, 205 mg/L çinko iyonları ve 45 mg/L demir iyonları içerdiği belirlenmiştir. Bakır, çinko ve demir gibi çözünmüş metal türlerinin miktarı, titrant olarak EDTA çözeltisi kullanılarak kompleksometrik olarak hesaplanmıştır. Puffer tablet, 5-sülfosalisilik asit, mureksit sırasıyla çinko, demir ve bakır iyonlarının tayininde indikatör olarak kullanılmıştır [12]



Şekil 1. Çalışmada kullanılan cevhere ait XRD spektrumu

Tablo 1. Çalışmada kullanılan malahit mineralinin XRF analizi

Bileşenler	SiO ₂	ZnO	CuO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Kızdırma kaybı	Diğer oksitler
%	45.62	21.27	6.3	12.05	3.42	10.25	1.09

2.1. Solvent ekstraksiyon deneyleri

Stok liç çözeltisinden çinko iyonlarını ayırmak için solvent ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Solvent ekstraksiyon deneylerinde kullanılan organik faz, farklı derişimlerde ekstraktan (D2EHPA) içeren kerosen içerisinde karıştırılarak hazırlanmıştır. Kerosen, seyreltici/taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Çinko iyonları içeren sulu fazın başlangıç pH'ı, sülfürik asit ve sodyum karbonat çözeltileri ilave edilerek ayarlanmıştır. Solvent ekstraksiyon deneyleri, manyetik bir karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş 150 mL'lik ceketli cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. 25 mL/25 mL organik ve sulu çözelti oranı cam reaktöre ilave edildikten sonra belirli karıştırma hızında karıştırılmıştır. Ekstraktant olarak kullanılan D2EHPA'ya (Sigma-Aldrich, %97) herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır. Seyreltici olarak kullanılan Kerosen Petrol Ofisinden satın alınmış ve herhangi bir işlem uygulanmamıştır. D2EHPA'nın 1 molar stok çözeltisi 1 L'lik bir balon jodede kerosen kullanılarak hazırlanmış ve stok olarak saklanmıştır. Farklı D2EHPA derişimleri için bu stok çözelti kullanılmıştır.

Ekstrakte edilen metal fraksiyonları Eşitlik (1) ile hesaplanmıştır. Burada M, çinko, demir ve bakır gibi türleri temsil etmektedir.

$$\text{Ekstrakte edilen metal verimliliği} = \frac{\text{Sulu fazdaki başlangıç metal miktarı} - \text{Sulu fazda kalan metal miktarı}}{\text{Sulu fazdaki başlangıç metal miktarı}} * 100 \quad (1)$$

Sulu fazdan organik faza metal iyonun taşınım eğiliminin değerini ölçen metal iyonunun dağılım katsayısı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D_M = \frac{\text{Organik fazdaki metal iyonu miktarı}}{\text{Sulu fazdaki metal iyonu miktarı}} \quad (2)$$

Ayrıca, aşağıdaki formül kullanılarak Cu ve Fe'den Zn için seçimlilik faktörü aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır. M çözelti içerisinde yer alan herhangi bir metali temsil etmektedir.

$$\beta_{Zn} = \frac{D_{Zn}}{D_M} \quad (3)$$

Burada D_{Zn} çinkonun dağılım katsayısıdır.

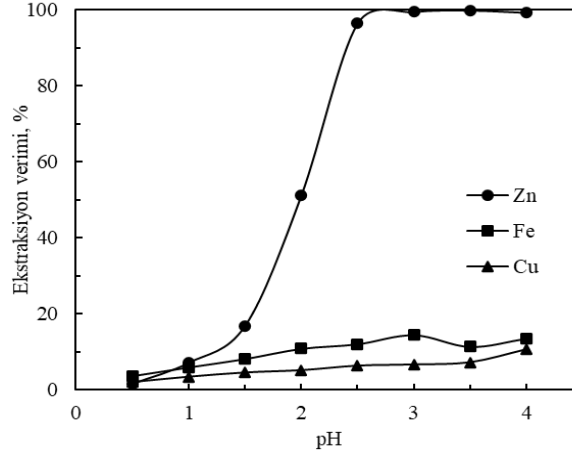
3. Deneysel Bulgular ve Tartışma

Liç reaktifi olarak kullanılan ve kuvvetli bir asit olan sülfürik asit (H_2SO_4) suda çözündüğünde tamamen iyonlaşır. Bazı karaktere sahip olan malahit cevheri sulu çözeltideki H_3O^+ iyonu ile reaksiyon vererek çözünür ve cevherdeki çinko, demir ve bakır katı fazdan çözelti ortamına geçer. Cevherdeki smithsonit minerali ile sülfürik asit arasındaki reaksiyon Eşitlik (4)'de, D2EHPA ile yapılan çinko ekstraksiyonu temsili olarak Eşitlik (5)'teki yazılabilir.

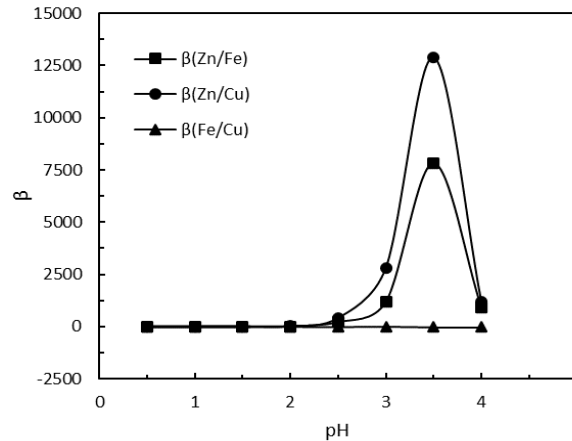


3.1. Başlangıç pH değerinin D2EHPA ile çinko, demir ve bakır iyonlarının ekstraksiyonları üzerine etkisi

Liç çözeltisinin başlangıç pH'ının metal iyonları ekstraksiyonu üzerindeki etkisi pH 0.5-4 aralığında incelenmiştir. Sulu fazın metal iyonlarının ekstraksiyonunda bazı başlangıç pH değerlerinin etkisiyle elde edilen ekstraksiyon verimleri ve seçimlilik faktörü değerlerinin sonuçları Şekil 2 ve 3'te grafiklerde verilmiştir. Bu deneylerde karıştırma süresi, karıştırma hızı, organik faz/sulu faz oranı (O/S), D2EHPA ekstraktant konsantrasyonu, dinlendirme süresi ve sıcaklık sırasıyla 10 dk, 500 rpm, 25/25 mL/mL, 0.1 mol/L, 10 dk, 20°C'de sabit tutulmuştur.



Şekil 2. Farklı pH değerlerinde D2EHPA ekstraktantı ile çinko, bakır ve demir ekstraksiyon kesirindeki değişimleri.



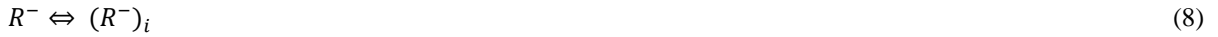
Şekil 3. Farklı pH değerlerinde çinko, demir ve bakır değerleri için seçimlilik faktörleri.

Şekil 2'de, pH aralığı 0.5-4 olduğunda çinko ve demir ekstraksiyon verimleri verilmiştir. pH 0.5-4 aralığında çinko iyonları için sırasıyla %1.4 - %99.3, demir iyonları için sırasıyla %3.6 - %13.5 ve bakır için sırasıyla %2 - %10.6 arasında elde edilmiştir. pH 1.5 değerinde %16.7 çinko ekstrakte edilirken pH:3.5 değerinde %99.9 çinko ekstraksiyonu gerçekleşmiştir. Şekil 2'den pH değerinin artmasıyla çinko ve bakır ekstraksiyon veriminin arttığı tespit edilmiştir.

D2EHPA molekülleri, aromatik seyrelticilerde monomerler olarak ve alifatik olanlarda çözündüklerinde dimerler olarak baskındır [13]. Alifatik seyrelticiler, daha düşük toksisiteleri nedeniyle ekstraksiyon işlemlerinde tercih edilir. Çinko kompleks oluşumunun ekstraksiyon aşaması için farklı mekanizmalar önerilmektedir [14], ilk olarak heterojen bir kimyasal reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibi verilmiştir. Burada D2EHPA, RH terimi ile gösterilmiştir.



Adsorptif reaksiyon ile Eşitlik (8) yazılabilir.



Ve ikinci olarak sulu fazda meydana gelen bir homojen reaksiyon ile Eşitlik (9) yazılabilir.



Eşitlik (9)'dan sonra adsorpsiyon ile Eşitlik (10) yazılabilir.



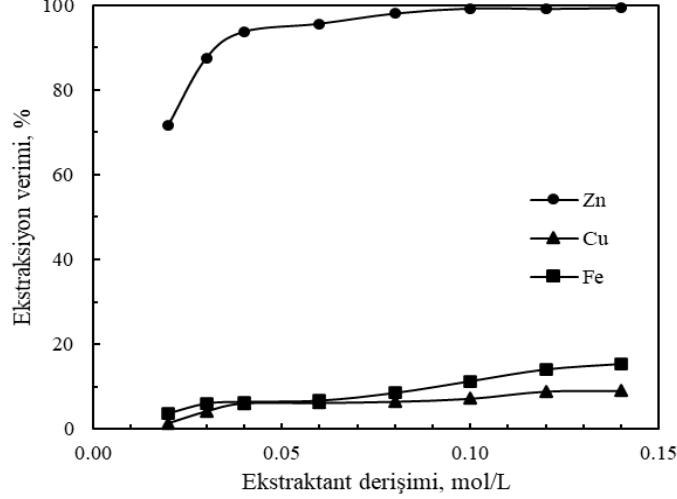
Çinko iyonları ve monomerler arasındaki heterojen reaksiyonun neden olduğu çinko kompleksi oluşumu (Eşitlik (7)) monomer adsorpsiyonunun önemi nedeniyle kuvvetli asit çözeltilerinde baskın iken, katyon değiştiricinin anyonik tortusunun neden olduğu kompleks oluşumu (Eşitlik (8)) artan pH ile daha önemlidir. Çinko iyonlarının konsantrasyonu azaldıkça, bazik çözeltilerin ekstraksiyonu sırasında reaksiyon bölgesi sulu faza geçer. Reaksiyon sadece sulu fazda gerçekleşirse, o zaman Eşitlik (10)'daki gibi homojen bir reaksiyona sahip bir reaktif sınır tabakası vardır ve uzaysal boyutu reaktanların transferine bağlıdır. Bu sınır tabakası içinde, bir reaktanın bileşiminin yitirilmesi tamamlanmamışsa, Eşitlik (8)'teki heterojen reaksiyon ayrıca arayüzeyde meydana gelir [14].

Ayrıca Şekil 3'den çinkonun bakır ve demire göre seçicilik faktörlerinin farklı pH değerlerinde değiştiği görülmektedir. Çinkoya göre demir için en yüksek seçicilik faktörü pH 3.5 değerinde belirlenmiştir. Seçimli bir çinko kazanımı sağlamak için bundan sonraki çalışmalarda pH değeri 3.5 olarak ayarlanmıştır. Martins ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada [15] bakır, nikel ve klorür üzerinden çinkoyu seçimli olarak ekstrakte etmek için pH 4 değeri optimum koşul iken, demire göre çinko seçiciliğinin düşük olduğu görülmüştür; florür içermeyen çinko seçiciliği, yüksek seviyede kirletici ekstraksiyonu nedeniyle pH 5'te düştüğü belirlenmiştir. Çinko, mangan ve kadmiyum içeren klorürlü bir ortamda D2EHPA ile yapılan solvent ekstraksiyon işleminde çinkodan kadmiyum ayrımı mangan ayrımından daha fazla olduğu, seçicilik faktörü hesaplamaları ile ayrıca her bir pH değeri için kadmiyumdan çinko seçicilik faktörünün mangandan çinko ayırmasından daha büyük olduğu Jafari ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada tespit edilmiştir [16].

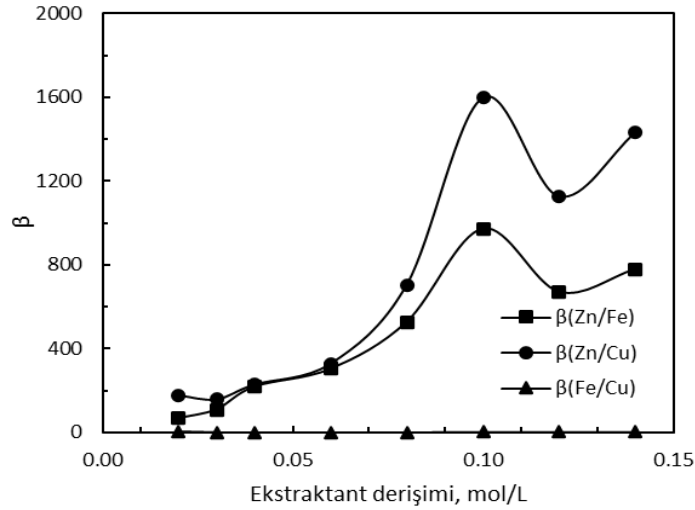
3.2. Ekstraktan konsantrasyonunun ekstraksiyon üzerine etkisi

Organik fazdaki D2EHPA derişiminin ekstraksiyon işlemi üzerindeki etkisini gözlemlemek için deneyler, 0.02-0.14 mol/L aralığında farklı derişimlerde ekstraktan kullanılarak yapılmıştır. Bu deneylerden elde edilen bulgular Şekil 4'te verilmiştir. Organik fazda D2EHPA derişiminin artmasıyla Zn^{2+} ekstraksiyon yüzdesinin arttığı görülmüştür. Organik fazdaki ekstraktant derişimi 0.02'den 0.14'e yükseldiğinde Zn^{2+} 'nın ekstraksiyon veriminin %71.6'dan %99.3'e yükseldiği belirlenmiştir. D2EHPA'nın derişimi arttıkça, organik fazdaki ekstraktan maddenin miktarı artar. Böylece, şelatlama maddesi ile Zn^{2+} arasındaki metal-organik kompleksi oluşturmak için bağlayıcı veya aktif merkezin miktarı artar. D2EHPA derişiminin çinko için bakır ve demirden daha iyi bir seçiciliğe sahip

olduğu Şekil 5’de verilen grafikte gösterilmiştir. Şekil 5’ten görüldüğü üzere 0.1 mol/L’lik D2EHPA derişiminde çinkonun bakıra göre seçimlilik faktörü 1598 iken, bu değer demire göre 973 olarak belirlenmiştir. Seçimlilik faktörünün en yüksek bulunduğu 0.1 mol/L’lik derişim uygun değer olarak seçilmiş ve diğer deneyler D2EHPA derişimi 0.1 mol/L olarak alınmıştır.



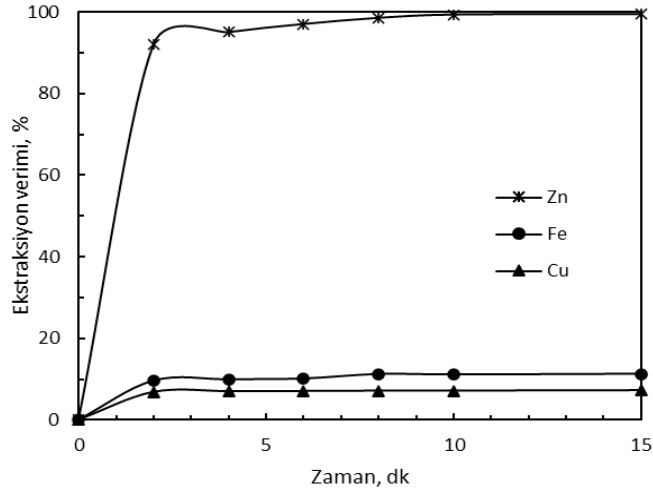
Şekil 4. Ekstraktan derişiminin D2EHPA ile çinkonun ekstraksiyonuna etkisi



Şekil 5. Çeşitli ekstraktan derişimlerinde çinko, demir ve bakır değerleri için seçimlilik faktörleri.

3.3. Karıştırma süresinin ekstraksiyon üzerine etkisi

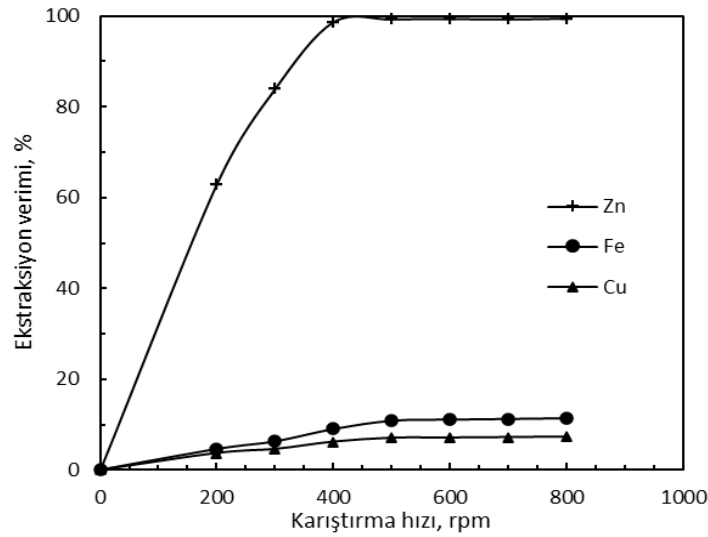
Karıştırma süresinin ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisini görmek için deneyler 2-15 dk zaman aralığında gerçekleştirilmiştir. Karıştırma süresi için elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 6’da verilmiştir. Bu sonuçlardan, Zn^{2+} ’nın ekstraksiyon yüzdesi, karıştırma süresinde bir artışla artmaktadır 2 dakikalık karıştırma süresinde sulu çözeltildeki %92 Zn^{2+} ekstrakte edilirken 10 dakikalık karıştırma süresinde %99.3 Zn^{2+} ekstrakte edilmiştir. Karıştırma süresi arttıkça iki fazın temas süresi uzar ve dolayısıyla organik faza aktarılan Zn^{2+} miktarı artmakta ve 10 dakikalık bir karıştırma süresinin yeterli olduğu görülmüştür.



Şekil 6. Karıştırma süresinin D2EHPA ile bazı metallerin ekstraksiyonu üzerine etkisi

3.4. Karıştırma hızının ekstraksiyon üzerindeki etkisi

Solvent ekstraksiyon işleminde, organik ve sulu fazlar birbiriyle karışmadığından, iki faz arasındaki kütle transferini kolaylaştırmak için kuvvetli bir karıştırma işlemi uygulanmalıdır. Böylece sulu fazdan organik faza ekstraksiyon verimi konvektif kütle transferi vasıtasıyla artırılabilir. Karıştırma hızının çinko ekstraksiyonu üzerindeki etkisi 200-800 rpm aralığında incelenmiştir. Şekil 7'de verilen sonuçlar, karıştırma hızı 200'den 500 rpm'ye yükseldiğinde sulu fazdan organik faza Zn^{2+} ekstraksiyon yüzdesinin önemli ölçüde arttığını gösterir. 200 rpm karıştırma hızında, liç çözeltisindeki %63 Zn^{2+} organik faza aktarılırken, 500 rpm karıştırma hızında %99.3 Zn^{2+} ekstrakte edilmiştir. Şekil 7'den Zn^{2+} 'nın neredeyse tamamının ekstrakte edilmesinden dolayı 500 rpm'nin üzerindeki karıştırma hızının artmasının, ekstraksiyon kapsamında büyük bir değişiklik sağlamadığı görülmektedir.



Şekil 7. Karıştırma hızının ekstraksiyon üzerine etkisi

Martins ve ark. yaptığı bir çalışmada pirinç külünün H_2SO_4 ile liç edilmesinden elde edilen çözeltinin 28.6 g/L Zn, 1.5 g/L Cu, 433.4 mg/L Fe, 451.7 mg/L Ca, 7.3 mg/L ve diğer bileşenlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu çözelti D2EHPA ile solvent ekstraksiyon işlemine uygulanmıştır. Sulu faz/Organik faz oranı 1, D2EHPA %30 (v/v), pH 3.5 değerinde yaklaşık %94 Zn(II) ve %21 Cu(II) iyonlarının ekstrakte edildiği tespit edilmiştir. pH 2 değerinde 10 dakikalık bir karıştırma süresi sonunda %71 Zn ve %9 Cu iyonlarının D2EHPA %30 (v/v), sulu faz/organik faz oranı 1) ile ekstrakte edildiği belirlenmiştir [15].

Mehdiabad madeninden çinko oksit cevheri H₂SO₄ çözeltisi ile liç edilmiştir. Elde edilen liç çözeltisi D2EHPA ekstraktantı ile çinko iyonları ekstrakte edilmiştir. Çinko kazanım miktarı optimum koşullarda %52.66, demir ve manganez kazanımı %66.52 ve %2.63 olarak bulunmuştur. D2EHPA, pH 2.5 değerinde hem çinko hem de demiri ekstrakte etmiştir. Ancak sıyırma işleminde demir organik fazda kaldığı için bu sorun çözülmüştür. Ekstraksiyon izotermi, 0.2-5, başlangıç pH'ı 2.5 ve %30 (v/v) D2EHPA konsantrasyonunda farklı organik faz: sulu çözelti oranlarında nötrale edilmiş çözelti ve organik fazın bir kombinasyonu ile belirlenmiştir. D2EHPA seçicilik sırasının Fe(III) < Zn(II) < Ca(II) < Al(III) < Mn(II) < Cd(II) ~ Cu(II) < Mg(II) < Co(II) < Ni(II) şeklinde olduğu bildirilmiştir [17].

3.5. Stokiyometri ve Ekstraksiyon İşlem Mekanizmasının Belirlenmesi

Organik fazda oluşan metal-organik kompleksin stokiyometrisi denge-eğimi yöntemi ile belirlenebilir [18,19] Eğim analiz yöntemi uygulanır ve dağılım oranına başvurulur. Eşitlik (5)'teki ekstraksiyon reaksiyonu için denge sabiti (K_e), Eşitlik (11)'daki gibi yazılabilir.

$$K_e = \frac{[R_nZn]_{(org)}[H^+]^n}{[Zn^{2+}]_{(aq)}[RH]^n} \quad (11)$$

Dağılım oranı Eşitlik (12) ile tanımlanabilir.

$$D = \frac{[R_nZn]_{(org)}}{[Zn^{2+}]_{(aq)}} = \frac{[Zn^{2+}]_{(org)}}{[Zn^{2+}]_{(aq)}} \quad (12)$$

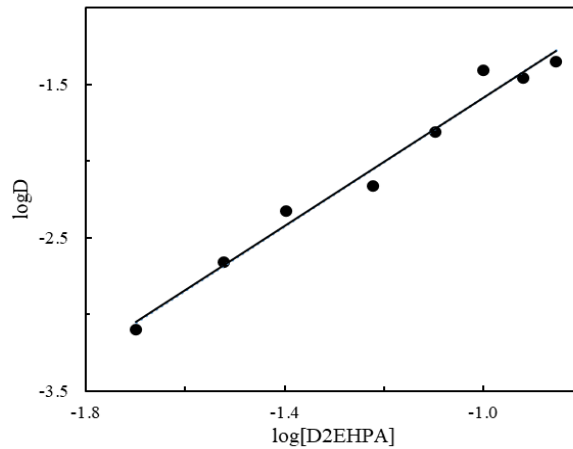
Burada [Zn²⁺]_(org) veya [R_nZn]_(org) organik faza aktarılan Zn²⁺ konsantrasyonudur ve [Zn²⁺]_(aq) sulu fazda kalan Zn²⁺ konsantrasyonudur. Eşitlik (11) ve Eşitlik (12) birleştirilip yeniden düzenlenerek, Eşitlik (13) elde edilir.

$$D = K_e \frac{[RH]^n}{[H^+]_{aq}^n} \quad (13)$$

Eşitlik (13)'in her iki tarafının logaritması alınır ve yeniden düzenlenirse Eşitlik (14) elde edilir.

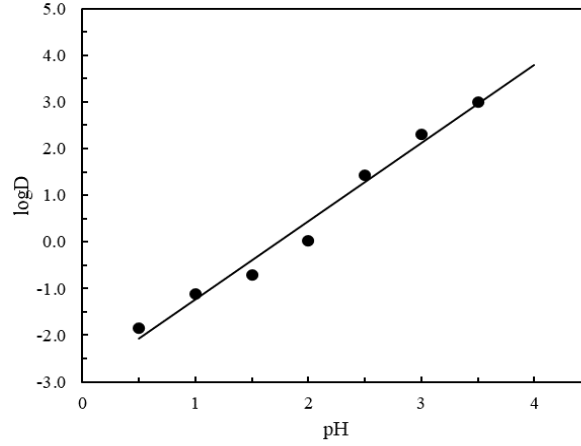
$$\log D = \log K_e + n \log [RH]_{(org)} - \log [H^+]^n \quad (14)$$

Böylece, ekstraksiyon reaksiyonunun stokiyometrisini belirlemek için gerekli eğim-analiz yöntemi Eşitlik 9'da gösterilmiştir. Sabit bir pH değerinde, logD'ye karşı log[RH]_(org) grafiği çizildiğinde, düz çizginin eğimi metal-organik kompleks oluşumuna katılan RH molekülü sayısını verir. logD ile log[RH]_(org) arasındaki ilişkiyi gösteren bir grafik Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8. logD'ye karşı log[D2EHPA] grafiği

Bu şekilde, eğimi 2.10 (≈ 2) olan düz bir çizginin oluştuğu görülebilir. Eğimin bu değeri, iki ekstraktant molekülü ve bir Zn^{2+} 'nın organik fazda bir kompleks molekül ($R_2Zn_{(org)}$) oluşturmak üzere birleştiğini göstermektedir. Buna ek olarak, Şekil 9'da sabit bir ekstraktan derişiminde logD'ye karşı pH grafiğı gösterilmiştir. Şekil 9'dan logD ile pH arasında eğimi yaklaşık 2 olan bir doğrunun elde edildiğı görülmüştür. Bu sonuç, ekstraksiyon işleminde ekstraktandan iki H^+ iyonunun salındığını göstermektedir.



Şekil 9. logD'ye karşı pH grafiğı

Diğer araştırmacılar tarafından D2EHPA ile Zn(II) ekstraksiyonundan da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ekstraksiyon sırasında bir mol Zn(II) başına iki mol H^+ 'nın serbest kaldığını göstermektedir [20, 21].

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, smithsonit cevherinin sülfürik asit çözeltilerinde liç edilmesinden sonra elde edilen gerçek liç çözeltisinden Zn^{2+} iyonlarını kazanmak için solvent ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Organik fazı hazırlamak için ekstraktan ve seyreltici olarak sırasıyla D2EHPA ve kerosen kullanılmıştır. Ekstraksiyon işleminde, sulu çözeltinin başlangıç pH'ının, ekstraktan konsantrasyonunun, karıştırma süresinin ve karıştırma hızının ekstraksiyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ekstraktan konsantrasyonu, sulu çözeltinin başlangıç pH'ı, karıştırma hızı ve karıştırma süresindeki artışla çinko ekstraksiyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Deneysel bulgulara denge-eğimi yöntemi uygulanarak ekstraksiyon işleminin stokiyometrisi ve mekanizması belirlenmiştir. Bu analiz sonucunda belirlenen stokiyometrik katsayılar, organik fazda iki D2EHPA molekülünün ve bir Zn^{2+} iyonunun birleşerek bir kompleks molekül oluşturduğunu göstermektedir. Çinko içeren bu çözeltinin saflaştırılması, bu prosesin endüstride teknolojik, ekonomik ve çevresel avantajlar açısından önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Bu proses, çinkonun elektrolizi gibi gelecekteki prosesler için dikkatle kontrol edilmesi gereken çok sayıda proses parametresine bağlıdır. Uygun teknik kontrol, çözeltinin kalitesi, reaktiflerin eklenmesi ve sürecin hızı, süresi ve sıcaklığı dahil olmak üzere tüm proses parametrelerini uygun şekilde kontrol ederek endüstriyel uygulamada bu prosesi tüm adımlarında daha verimli hale getirebilir. Sülfatlı bu çözelti yine solvent ekstraksiyonu yöntemi ile çözeltide bulunan Cu gibi değerli metalleri verimli bir şekilde ayırarak ekonomik faydaları en üst düzeye çıkarabilir.

Kaynaklar

- [1] Ejtemaei M, Gharabaghi M, Irannajad M. A review of zinc oxide mineral beneficiation using flotation method. *Adv Colloid Interface Sci* 2014;206:68–78. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.02.003>.
- [2] Wu DD, Wen SM, Yang J, Deng JS. Investigation of dissolution kinetics of zinc from smithsonite in 5-sulphosalicylic acid solution. *Can Metall Q* 2015;54:51–7. <https://doi.org/10.1179/1879139514Y.0000000150>.
- [3] Ghasemi SMS, Azizi A. Investigation of leaching kinetics of zinc from a low-grade ore in organic and inorganic acids. *J Min Environ* 2017;8:579–91. <https://doi.org/10.22044/jme.2016.767>.

- [4] Dhawan N, Safarzadeh MS, Birinci M. Kinetics of hydrochloric acid leaching of smithsonite. *Russ J Non-Ferrous Met* 2011;52:209–16. <https://doi.org/10.3103/S1067821211030059>.
- [5] Tanaydın MK, Bakıcı Tanaydın Z, Demirkıran N. Determination of Optimum Process Conditions by Central Composite Design Method and Examination of Leaching Kinetics of Smithsonite Ore Using Nitric Acid Solution. *J Sustain Metall* 2021;7:178–91. <https://doi.org/10.1007/s40831-020-00333-z>.
- [6] Azizi A, Nozhati RA, Sillanpää M. Solvent Extraction of Copper and Zinc from Sulfate Leach Solution Derived from a Porcelain Stone Tailings Sample with Chemorex CP-150 and D2EHPA. *J Sustain Metall* 2020;6:250–8. <https://doi.org/10.1007/s40831-020-00271-w>.
- [7] Larba R, Boukerche I, Alane N, Habbache N, Djerad S, Tifouti L. Citric acid as an alternative lixiviant for zinc oxide dissolution. *Hydrometallurgy* 2013;134–135:117–23. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.02.002>.
- [8] USGS. Mineral Commodity Summaries 2022. 2022.
- [9] Cole PM, Sole KC. Zinc solvent extraction in the process industries. *Miner Process Extr Metall Rev* 2003;24:91–137. <https://doi.org/10.1080/08827500306897>.
- [10] Rizaj M, Deva N. Purification phases of zinc sulphate solution obtained from neutral leaching process of zinc calcine. *Selcuk Univ J Eng ,Science Technol* 2019;7:22–9. <https://doi.org/10.15317/Scitech.2019.179>.
- [11] Begum DA, Alauddin M, Islam MF, Rahman MS. Solvent extraction of Zn(II) from aqueous sulphate media by Di(2-Ethylhexyl) phosphoric acid in kerosene. *Pak J Sci Ind Res* 2009;52:173–9.
- [12] Gülensoy, H. Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar, İstanbul Üniv. Yayınları, İstanbul, 1977.
- [13] Morais, B. S., & Mansur, M. B. (2004). Characterisation of the reactive test system ZnSO₄/D2EHPA in n-heptane. *Hydrometallurgy*, 74(1-2), 11-18.
- [14] Raatz, S., & Klapper, P. Using interfacial tension measurements to analyze the mechanism of zinc extraction with D2EHPA. *Hydrometallurgy*, 2013, 134, 19-25.
- [15] Martins JM, Guimarães AS, Dutra AJB, Mansur MB. Hydrometallurgical separation of zinc and copper from waste brass ashes using solvent extraction with D2EHPA. *J Mater Res Technol* 2020;9:2319–30. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.063>.
- [16] Jafari H, Abdollahi H, Gharabaghi M, Balesini AA. Solvent extraction of zinc from synthetic Zn-Cd-Mn chloride solution using D2EHPA: Optimization and thermodynamic studies. *Sep Purif Technol* 2018;197:210–9. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.020>.
- [17] Soltani, F., Darabi, H., Aram, R., & Ghadiri, M. Leaching and solvent extraction purification of zinc from Mehdiabad complex oxide ore. *Scientific Reports*, 2021, 11(1), 1566
- [18] Demirkıran N, Tanaydın MK. Recovery of Cu(II) by Acorga M5640 After Leaching of Malachite Ore in Perchloric Acid Solutions. *J Sustain Metall* 2021;7:495–505. <https://doi.org/10.1007/s40831-021-00356-0>.
- [19] Tanaydın MK, Demirkıran N. Kinetic models for the extraction of copper by Acorga M5640 after leaching of malachite ore in perchloric acid solutions and the stripping of copper from loaded organic phase. *Brazilian J Chem Eng* 2020;37:399–414. <https://doi.org/10.1007/s43153-020-00032-y>.
- [20] Bart, H. J., Marr, R., Scheks, J., & Koncar, M. Modelling of solvent extraction equilibria of Zn (II) from sulfate solutions with bis-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid. *Hydrometallurgy*, 1992, 31(1-2), 13-28.
- [21] Svendsen, H. F., Schei, G., & Osman, M. Kinetics of extraction of zinc by di (2-ethylhexyl) phosphoric acid in cumene. *Hydrometallurgy*, 1990, 25(2), 197-212.