

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AMONYAKLI ÇÖZELTİLERDEN KOBALTIN SIVI
MEMBRAN PROSESİYLE SELEKTİF OLARAK
AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim ŞAHİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Y.Doç. Dr. Recep Ali KUMBASAR

Mayıs 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


**AMONYAKLI ÇÖZELTİLERDEN KOBALTIN SIVI
MEMBRAN PROSESİYLE SELEKTİF OLARAK
AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**


YÜKSEK LİSANS TEZİ

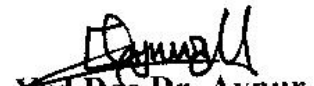
İbrahim ŞAHİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 13 / 05 /2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


**Yrd.Doç.Dr. R.Ali
KUMBASAR
Jüri Başkanı**


**Prof.Dr. İ. Ayhan
ŞENGİL
Üye**


**Yrd.Doç.Dr. Aynur
MANZAK
Üye**

Bu alışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma projesi Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2007.50.01.062).

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu çalıőmamda bana yardımcı olan, beni yönlendiren, bilgi ve becerilerini benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Recep Ali KUMBASAR'a, Yüksek lisans süresince ilgi ve alakalarını esirgemeyen ana bilim dalı başkanımız Sayın Prof. Dr. Osman TUTKUN, bölüm başkanımız, Prof. Dr. Ali Osman Aydın ve tüm öğretim görevlilerine,
Bana, her türlü maddi ve manevi desteğini veren, her zaman yanımda olan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen eőime sonsuz teőekkürlerimi ve Őukranlarımı sunarım.

İbrahim ŞAHİN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
KOBALT.....	5
2.1. Tarihçesi.....	5
2.2. Bulunuşu ve Kaynakları.....	5
2.2.1. Kobalt yataklarının temel jeokimyasal özellikleri.....	6
2.2.2. Önemli cevher mineralleri.....	6
2.3. Önemli Yatak Tipleri Ve Oluşum Süreçleri.....	6
2.3.1. Ultramafik ve mafik kayalarla ilişkili silikatlara bağlı Ni – Co zenginleşmeleri.....	6
2.3.2. Ultramafik ve mafik kayalarla ilişkili sülfürlü Ni – Co yatakları	7
2.3.2.1. Sınıflandırma.....	7
2.3.2.2. Hidrotermal Ni – Co yatakları.....	7

2.3.2.3. Kimyasal kalıntı tipi (Lateritik) Ni – Co yatakları...	7
2.3.2.4. Denizel sedimanlar içindeki Ni – Co yatakları.....	7
2.4. Fiziksel Özellikleri.....	8
2.5. Kimyasal Özellikleri.....	8
2.6. Kullanım Alanları.....	10
2.6.1. Alaşım teknolojisinde kullanımı.....	10
2.6.1.1. Vidiya alaşımı.....	10
2.6.1.2. Stellit alaşımı.....	10
2.6.1.3. Kobalt – krom alaşımları	10
2.6.1.4. Kobalt – platin alaşımları.....	11
2.6.2. Tıp alanında kobaltın kullanımı.....	11
2.6.2.1. Kobaltın faydaları.....	11
2.6.2.2. Kobaltın zararlı etkileri.....	12
2.6.3. Kobaltın boya endüstrisinde kullanımı.....	13
2.7. Kobaltın Çözeltilerden Zenginleştirilerek Ayrılması.....	13
2.7.1. Sıvı – sıvı ekstraksiyonu	13
2.7.2. Elektrodializ.....	14
2.7.3. Ters osmoz.....	14
2.7.4. Sıvı membran prosesleri.....	14
2.7.5. Evaporasyon.....	15

BÖLÜM 3

SIVI MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ	16
3.1. Sıvı Membranlar.....	16
3.2. Sıvı Membran Sistemlerinde Transfer Mekanizmaları.....	17
3.3. Sıvı Membran Teknikleri.....	19
3.3.1. Bulk tipi sıvı membranlar.....	20
3.3.2. Destekli sıvı membranlar.....	21

3.3.2.1. Düz levhalı destekli sıvı membran.....	22
3.3.2.2. Boşluklu fiber destekli sıvı membran.....	22
3.3.3. Elektrostatik yalancı sıvı membran.....	22
3.3.4. Emülsiyon tipi sıvı membrane.....	24
3.3.4.1. Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinde emülsiyonun hazırlanması	24
3.3.4.2. Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinde transfer mekanizmaları.....	25
3.3.4.3. Emülsiyon tipi sıvı membranlarda emülsiyonun parçalanması.....	26
3.3.4.4. Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinin avantaj ve dezavantajları	27
3.3.5. Sıvı membran sistemlerinin uygulama alanları	27
3.3.5.1. Metal ekstraksiyonu	27
3.3.5.2. Atık su arıtma	28
3.3.5.3. Biyokimya ve biyotıp uygulamaları.....	28
3.3.5.4. Kanın oksijenlendirmesi ve suni alyuvar eldesi.....	28
3.3.5.5. Kandan toksinlerin giderilmesi.....	28
3.3.5.6. Aşırı dozda alınan ilaçların acil tedavisi	29
3.3.5.7. Kronik üre tedavisi.....	29
3.3.6. Sıvı membran prosesinin ekonomisi.....	29

BÖLÜM 4.

MALZEME VE METOD.....	30
4.1. Malzeme.....	30
4.2. Metod.....	31
4.2.1. Besleme çözeltisi.....	31
4.2.2. Membran çözeltisinin hazırlanması	31
4.2.3. Sıyırma çözeltisinin hazırlanması	31
4.2.4. W/O emülsiyonun hazırlanması.....	31

4.2.5. Emülsiyonun besleme çözeltisi içindeki dağılması ve numune alınması.....	32
4.2.6. Analizler.....	32

BÖLÜM 5.

DENEYSEL BULGULAR.....	33
5.1. Kobaltın Ekstraksiyon Mekanizmaları.....	33
5.2. Besleme Çözeltisi NH ₃ Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	34
5.3. Besleme Çözeltisi pH'sının Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	36
5.4. Sıyırma Çözeltisi EDTA Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	38
5.5. Sıyırma Çözeltisi pH'sının Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	40
5.6. Sıyırma Çözeltisi Tipinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	42
5.7. Sıyırma Çözeltisi Hacminin (Faz Oranı) Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	44
5.8. Muamele Oranının (V _{BESLEME} /V _{EMÜLSİYON}) Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	46
5.9. Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	48
5.10. Ekstraktant Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	50
5.11. Tributülfosfat Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	52
5.12. Besleme Çözeltisi Karıştırma Hızının Ekstraksiyon Hızına Etkisi	54
5.13. Emülsiyon Karıştırma Hızının Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	56
5.14. Emülsiyon Karıştırma Süresinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	58
5.15. Optimum Şartlarda Besleme Çözeltisinde Co-Ni Konsantrasyonlarının (Eşit Molar) Ekstraksiyon Hızına Etkisi....	60
5.16. Optimum Şartlarda Besleme Çözeltisinde Değişen Kobalt Konsantrasyonlarının (Nikel Konsantrasyonu sabit) Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	63

BÖLÜM 6.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	65
6.1. Sonuçlar.....	65
6.2. Öneriler.....	66
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	71

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ETSMP	: Emülsiyon tipi sıvı membran prosesi
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
C/C ₀	: Metal iyonlarının herhangi bir andaki konsantrasyonunun başlangıç konsantrasyonuna oranı
dev/dak	: Devir/dakika
mg/ton	: Milligram/ton
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişimi eksi logaritması
mL	: Mili litre (litrenin binde biri)
mm	: milimetre
µm	: Mikro metre
nm	: Nano metre
ppm	: Milyonda bir kısım, mg/L
Co	: Kobalt
Ni	: Nikel
Cu	: Bakır
Fe	: Demir
Mg	: Magnezyum
O/W	: Organik(yağ)/Su
W/O	: Su/yağ
W/O/W	: Yağ/su/yağ
O/W/O	: Su/yağ/su
EDTA	: Etilen diamin tetra tri asetikasit
ECA 4360	: Non-iyonik yüzey aktif madde cinsi

8-HQx	: 8-hidroksikinolin
DBHQ	: 5-7-dibromo-8-hidroksikinolin
TBF	: Tributülfosfat
SPAN 80	: Sorbitan mono oleat
C_f	: Besleme fazı konsantrasyonu
C_s	: Sıyırma fazı konsantrasyonu
V_B	: Besleme fazın hacmi
V_E	: Emülsiyon fazın hacmi
V_S	: Sıyırma fazın hacmi
V_M	: Membran fazın hacmi
V_M/V_S	: Faz oranı (Membran fazın sıyırma fazına oranı)
V_B/V_E	: Muamele oranı (Besleme fazı hacminin emülsiyon fazı hacmine oranı)
Bf	: Besleme fazı
Sf	: Sıyırma fazı
Mf	: Membran fazı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	Sıvı membran teknolojisindeki tipik taşınım mekanizmaları.....	21
Şekil 3.2.	Farklı destekli sıvı membran sistemlerinin şematik gösterimi.....	24
Şekil 3.3.	Elektrostatik yalancı sıvı membran prosesinin şematik gösterimi.	26
Şekil 3.4.	Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinin şematik gösterimi.....	28
Şekil 3.5.	İki hızlandırılmış mekanizmanın şematik gösterimi	29
Şekil 5.1.	Besleme çözeltisi NH_3 konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	38
Şekil 5.2.	Besleme çözeltisi pH sınırının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	40
Şekil 5.3.	Sıyırma Çözeltisi EDTA konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi.....	42
Şekil 5.4.	Sıyırma çözeltisi pH sınırının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	44
Şekil 5.5.	Sıyırma Çözeltisi Tipinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	46
Şekil 5.6.	Faz oranının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	48
Şekil 5.7.	Muamele oranının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	50
Şekil 5.8.	Yüzey aktif madde konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	52
Şekil 5.9.	Ekstraktant tipinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi.....	54
Şekil 5.10.	Modifier (Tributil fosfat-TBP) konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	56
Şekil 5.11.	Besleme çözeltisi karıştırma hızının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	58
Şekil 5.12.	Emülsiyonun karıştırma hızının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi.....	60
Şekil 5.13.	Emülsiyonun karıştırma süresinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	62
Şekil 5.14.	Optimum Şartlarda Co-Ni konsantrasyonlarının (eşit molar) Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	65

Şekil 5.15. Optimum Şartlarda işlem Süresinin ve değişen kobalt konsantrasyonunun (nikel konsantrasyonu sabit) Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi 67

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	Sıvı membranları oluşturan kimyasal maddeler.....	20
Tablo 4.1.	Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinde kullanılan kimyasallar...	33
Tablo 5.1.	Besleme çözeltisi NH_3 konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	37
Tablo 5.2.	Besleme çözeltisi pH sınırın Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	39
Tablo 5.3.	Sıyırma Çözeltisi EDTA konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi.....	41
Tablo 5.4.	Sıyırma çözeltisi pH sınırın Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	43
Tablo 5.5.	Sıyırma Çözeltisi Tipinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	45
Tablo 5.6.	Faz oranının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	47
Tablo 5.7.	Muamele oranının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	49
Tablo 5.8.	Yüzey aktif madde konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi.....	51
Tablo 5.9.	Ekstraktant tipinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	53
Tablo 5.10	Modifier (Tributil fosfat-TBP) konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	55
Tablo 5.11	Besleme çözeltisi karıştırma hızının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi.....	57
Tablo 5.12	Emülsiyonun karıştırma hızının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	59
Tablo 5.13	Emülsiyonun karıştırma süresinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	61
Tablo 5.14	Optimum Şartlarda Emülsiyon Tipi Sıvı Membran prosesiyle Co/Ni ayrılması.....	63
Tablo 5.15	Optimum Şartlarda Co-Ni konsantrasyonlarının (eşit molar) Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	64
Tablo 5.16	Optimum Şartlarda işlem Süresinin ve değişen kobalt konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi	66

ÖZET

Anahtar kelimeler: Kobalt, emülsiyon tipi sıvı membran (ETSMP), kobaltın ayrılması ve konsantre edilmesi, ekstraksiyon, sıyırma, 5-7-dibromo-8-hidroksikinolin(DBHQ), emülsiyon parçalama.

Kobalt, dünyada yer kabuğundaki 25 mg/ton luk ortalama miktarı ile elementler arasındaki bolluk bakımından son sıralarda yer almaktadır. Kobalt, sahip olduğu üstün nitelikler nedeniyle endüstride en çok kullanılan metallere biridir. Gerek metal ve alaşımları, gerekse paslanmaz çelik olarak geniş kullanım alanlarına sahiptir.

Kobalta ve değerli metallere duyulan ihtiyacın sürekli artmasından ve yüksek tenörlü cevherlerin gittikçe azalmasından dolayı çok düşük oranda değerli metal veya metaller içeren katı atıkların ve atık çözeltilerin değerlendirilmesi gerekmektedir. Bundan dolayı, problemin çözümüne katkıda bulunacak yeni proseslerin geliştirilmesi her geçen gün artan bir önem kazanmaktadır. Sıvı membran prosesi yeni bir ayırma işlemi olup, düşük konsantrasyonda değerli metal veya metaller içeren atık çözeltilerden değerli metal veya metalleri selektif olarak ve zenginleştirilerek ayırma potansiyeline sahip olduğu için, önemi gün geçtikçe artmaktadır.

Bu çalışmada, amonyaklı çözeltilerden kobaltın emülsiyon tipi sıvı membran prosesiyle selektif olarak ve zenginleştirilerek ayrılma potansiyeli araştırılmıştır. Ayrıca, sıvı membran prosesinin etkinliğine ve verimine etki eden parametreler incelenmiş ve optimum şartlar belirlenmiştir. Sonuçlar, düşük konsantrasyonda kobalt içeren amonyaklı çözeltilerden; kobaltın emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile (8-HQx ekstraktantı kullanılarak) selektif olarak ve zenginleştirilerek ayrılabilceğini göstermiştir.

SEPERATION AND CONCENTRATION OF COBALT FROM AMMONIAC SOLUTIONS BY LIQUID MEMBRANES

SUMMARY

Key Words: Cobalt, emulsion type liquid membrane, seperation and concentration of cobalt, extraction, stripping, 5-7-dibromo-8-hydroxquinoline(DBHQ), demulsification.

Cobalt stands at one of the last ranks among the elements with respect to abundancy with an average amount of 25 mg/ton in earth crust. Cobalt is one of the most widely used metals in metal industry due to the superior properties it posseses. It is widely used in the form of metal and its alloys or in the form of stainless steel.

Recovery of precious metals found in little concentration in waste solutions is important. Since requirements for cobalt and other precious metals are continually increasing and also ores with high concentrations of precious metals are in decrease, recovery of precious metals in low concentrations in solid or liquid waste is becoming significant. Therefore new methods that contribute to the recovery and seperation of precious metals from dilute aqueous solutions have recieved much attention in recent years. Liquid membrane is a significant seperation process which has a potential application for selective recovery of such precious metals.

In this study, a selective and enriched seperation capability of cobalt from ammoniac solutions by means of an emulsion type liquid membrane process was investigated. Also, the parameters affecting liquid membrane process were examined and optimum conditions were determined. In conclusion, it was shown that cobalt from ammoniac solutions can be recovered selectively by liquid membrane process using 8-HQx extractant.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Kobalt adını ortaçağ Avrupa madencilerinin kurşun ve kalay madenlerinin üretimi esnasında oluşan, ergimeyen ve metalin kullanılmasını engelleyen katı yapı nedeniyle maden ruhu, şeytan anlamına gelen “ kobold ” tanımlamasından almıştır. M.Ö. 2000’li yıllardan beri kobalt bileşikleri cam ve emayede mavi boya olarak kullanılmasına rağmen, element olarak 1742 yılında İsveçli araştırmacı G. Brant tarafından yeni bir metal olarak ve 1780’de Torbem Bergman tarafından element olarak tanımlanmıştır[1].

Yeryüzünde 25 mg/ton ortalama ile kobalt en az sıklıkta bulunan elementler grubundadır. Okyanus diplerinde bulunan mangan yumruları (%0,25 Co) dışında, tahmini rezerv $5,7 \times 10^6$ ton olarak tahmin edilmektedir[2].

Kobalt stratejik ve endüstriyel uygulamalarda ve askeri alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Kobalt en çok süper alaşım olarak jet motor türbinlerinde kullanılırken, malzemelere manyetiklik özelliği kazandırma, korozyondan korunma ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla alaşımlarda, yüksek hız çeliklerinde, elmas takımlarında ve kesici uçlarda alaşım elementi olarakta kullanılır. Bileşikleri ise petrol ve seramik endüstrisinde katalizör ve boyalarda pigment, mürekkep ve verniklerde kurutma maddesi olarak kullanılır. Ayrıca pil elektrotlarında, her tip manyetik malzemelerde ve kayıt cihazlarında kullanılmaktadır. Günümüzde kobaltın en büyük maden üretici ülkesi Zaire(%52) ve en büyük metal kullanıcısı ise Amerika Birleşik Devletleri’dir[3].

Havada bulunan toz halindeki kobaltın solunması ve kobalt tuzlarına deri teması neticesinde kobalt zehirlenmesi gerçekleşir. Toz halinde alınan element kobalt

akciğerlerde çözünerek kana ve idrara karışır. Hayvanlarda yapılan deneylerde ince partiküllerin (20 nm) yarım saatte, kaba partiküllerin (11 µm) 3-4 günde yarı yarıya çözüldüğü ortaya konulmuştur. Suda çözünürlüğü olmayan (Co₃O₄) solunum yolu ile alındığında vücut tarafından çok iyi emilmekte ve hücrelerde birkaç günde çözünerek kana karışmaktadır. Suda çözünür kobalt bileşikleri ağız yolu ile alındığında %75'i tekrar atılırken geriye kalan kobalt kan, karaciğer, akciğer, böbrek testisler ve bağırsaklarda toplanmaktadır.

Uzun süre kobalt tozuna maruz kalındığında, alerjik tepkilere ve kronik bronşite neden olmasına rağmen kobalt kaynaklı deri tahrişi ve hastalıklar çok nadir gözlenir ve etki iki gruba ayrılabilir. Birinci grup; vücudun bazı bölgelerinde meydana gelen kızarıklıklar (eritem) şeklinde, özellikle sıcak havalarda, ellerde kobalt temasından kısa süre sonra oluşur. İkinci grup; uzun yıllar kobalt bileşikleriyle temas sonucunda ortaya çıkan egzamadır[1,4].

Kobalt vücutta yapı taşı olarak bulunur ve anemiyi engeller, Ayrıca B12 vitamininin yorgunluk, sindirim kolaylığı ve kas problemlerinin giderilmesine faydası vardır. Yetersiz kobalt alımının pemisyöz (zararlı) anemi ve sinirlerde bozukluk gibi pek çok problemler ve semptomlar ortaya çıkar ancak yeterli B12 vitamini alınarak etkiler ortadan kaldırılabılır[5]

Kobaltın yukarıda sayılan kullanım alanlarından başka bir çok kullanım alanları vardır.

1. Alnico adı verilen alüminyum, nikel ve kobalt alaşımı manyetik direnç ve dayanıklılığı artırdığı için bir çok üretimde
2. Mıknatıs çeliği ve paslanmaz çelik üretiminde
3. Petrol ve kimya endüstrisinde katalizör olarak
4. Oksitlenmeye karşı dirençli olduğu ve sert olduğu için galvanik kaplamacılıkta
5. Yüksek hızlı tekerleklerde

6. Tuzları, emaye, porselen, cam boyamak amacı ile
7. Bileşikleri boyacılıkta pigment olarak
8. Co₆₀ izotopu kanser tedavisinde kullanılır[6].

1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon tipi sıvı membran, ayırma sistemi üç fazdan oluşan bir prostestir. Bu fazlar dış faz, membran ve iç fazlardır[7]. Dış faz (besleme, sürekli veya kaynak faz) ekstrakte edilecek olan çözülmüş maddeyi içerir. Membran faz. Fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon stabilitesini korumak için yüzey aktif madde içermektedir[7]. Emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su-yağ-su (W/O/W) veya yağ-su-yağ (O/W/O) şeklinde dizayn edilmektedirler. Su-yağ-su sisteminde iki sulu fazı birbirinden ayıran yağ fazı sıvı membran görevini üstlenirken, yağ-su-yağ sisteminde iki yağ fazı ayıran sulu faz membran görevini üstlenmektedir. Su-yağ-su çoklu emülsiyonlarında, yağ kürecikleri küçük su küreciklerini içermekte ve yağ kürecikleri kendi başlarına sürekli su fazında disperse olmaktadır. Yağ-su-yağ çoklu emülsiyonlarında ise büyük su kürecikleri içerisinde tutulmuş küçük yağ küreciklerinden meydana gelmekte olup sürekli bir yağ fazına disperse olmaktadır. Uygulamalarda genellikle su-yağ-su emülsiyon sistemi tercih edilmektedir[7].

Bir emülsiyon tipi sıvı membran sistemi, birbirine karışmayan iki faz arasında su-yağ emülsiyonu gibi stabil bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonrasında bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü bir sürekli faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır[7]. Atık su ve emülsiyon arasındaki temas sırasında, çözülmüş madde taşınımı membran fazdan konsantre edildiği iç alıcı faza doğru meydana gelir. Böylece ekstraksiyon ve tekrar ekstraksiyon (sıyırma) tek bir adımda yürütülmüş olunur. Emülsiyondan çıkan suyun yer çekimi etkisiyle köktürülmesinden sonra, çözülmüş maddenin geriye kazanımı için emülsiyonun kırılması işlemi (demülsifikasyon) yürütülür. Emülsiyonu kırmak suretiyle iç fazda konsantre edilen madde geriye kazanılır[7].

Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinin avantajlarını şu şekilde sıralamak mümkündür:

1. Ekstraksiyon için büyük spesifik yüzey alanı (10^6 metrekare/metreküp) [7]
2. Çok hızlı ekstraksiyon[7]
3. Düşük konsantrasyonlu akışlardan çözünmüş maddelerin hızlı ve verimli bir şekilde geriye kazanımı[7]
4. Düşük ilk yatırım ve işletme maliyetleri[7]
5. Membranın ince olmasından dolayı kısa difüzyon mesafeleri[7]

Emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri bütün bu avantajlarına karşı bazı dezavantajlara da sahiptir. Bu dezavantajlar şöyle sıralanabilir:

1. Membranın kırılması
2. Membranın şişmesi

Özellikle yapılmış çalışmalarda membran stabilitesinin tam olarak sağlanamamasından ve kullanılan membran maddelerinin özelliklerinden dolayı bir miktar organik maddenin, arıtılmakta olan çözeltiliye geçtiği saptanmıştır. Böyle bir durum emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri için büyük bir dezavantaj yaratmaktadır[8].

Bu çalışmada, amonyaklı çözeltilerden kobaltın emülsiyon tipi sıvı membran prosesiyle selektif olarak ve zenginleştirilerek ayrılma potansiyeli araştırılmıştır. Ayrıca, sıvı membran prosesinin etkinliğine ve verimine etki eden çözücü cinsi, ekstraktant cinsi ve konsantrasyonu, yüzey aktif madde cinsi ve konsantrasyonu, besleme çözeltisi karıştırma hızı, faz oranı, sıyırma çözeltisi hacmi ve pH'si, besleme çözeltisi karıştırma hızı ve muamele oranı gibi parametreler incelenmiş ve optimum çalışma şartları belirlenmiştir. Sonuçlar, düşük konsantrasyonda kobalt içeren amonyaklı çözeltilerden; kobaltın emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile (DBHQ ekstraktantı kullanılarak) selektif olarak ve zenginleştirilerek ayrılabilceğini göstermiştir.

BÖLÜM 2. KOBALT

2.1. Tarihçesi

Kobalt adını ortaçağ Avrupa madencilerinin kurşun ve kalay madenlerinin üretimi esnasında oluşan, ergimeyen ve metalin kullanılmasını engelleyen katı yapı nedeniyle maden ruhu, şeytan anlamına gelen “ kobold ” tanımlamasından almıştır. M.Ö. 2000’li yıllardan beri kobalt bileşikleri cam ve emayede mavi boya olarak kullanılmasına rağmen, element olarak 1742 yılında İsveçli araştırmacı G. Brant tarafından yeni bir metal olarak ve 1780’de Torbem Bergman tarafından element olarak tanımlanmıştır[1].

Kobalt ilk defa Mezopotamya da M.Ö. 2000’li yıllarda cam eşyaların renklendirilmesinde, daha sonra ise porselenlerin sırüstü tekniği ile özellikle Çin topraklarında yaygın bir şekilde kullanılmıştır.

Kobalt madeni günümüzde ise metalürjiden endüstriye, askeri alandan sağlık alanına kadar bir çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır[11].

2.2. Bulunuşu ve Kaynakları

Yeryüzünde 25 mg/ton ortalama ile kobalt en az sıklıkta bulunan elementler grubundadır. Okyanus diplerinde bulunan mangan yumruları (%0,25 Co) dışında, tahmini rezerv $5,7 \times 10^6$ ton olarak tahmin edilmektedir[2].

Yerkabuğu kayalarında yaygın biçimde dağılmamış olmakla birlikte, kobalt, her zaman nikel filizleriyle (oran 1/15) ve bazen de bakır filizleriyle birlikte bulunur. Arsenik ve kükürtle de yaygın olarak birleşmiştir. Kobaltın, doğada kendisinden çok daha yaygın dağılmış olan ve çok daha bol bulunan arsenik ve sülfürün işlenmesinde

yan ürün olarak elde edilmesi, çıkarma işlemini kolaylaştırır. Kobalt ayrıca sideritlerde (çoğunlukla demirden oluşan göktaşları) de bulunur. Sideritlerde kobalt oranı, nikel oranla yer kabuğundakinden biraz yüksektir. Kobalt kapsayan filizler arasında smaltit (kobalt arseniyür, CoAs_2) ve kobaltit (kobalt arsenik sülfür, CoAsS) gibi bileşikler vardır[10,11].

2.2.1. Kobalt yataklarının temel jeokimyasal özellikleri

Ni ve Co her ikisi de siderofil elementlerdir. Ancak sülfürlü minerallerinin yaygınlığı nedeniyle kalkofil elementler olduğu söylenebilir.

Yüzeysel koşullarda ise, Ni ve Co'nun hareketliliği Fe'ye göre biraz daha yüksek, Mg'ye göre ise daha düşüktür. Bu nedenle ultramafik kayaların bozunması sırasında demirce zengin kimyasal kalıntı tipi oluşumların taban seviyelerinde zenginleşmektedirler[9].

2.2.2. Önemli cevher mineralleri

Kobalt içeren önemli cevher mineralleri;

1. Garsdorfit (Ni, Fe, Co)AsS
2. Kobaltit CoAsS
3. Skutterudit $(\text{Ni, Co, Fe})\text{As}_3$
4. Linneit Co_3S_4
5. Asbolan $\text{Mn}(\text{Co, Ni})(\text{OH})_2$

Şeklinde sıralanabilir[9].

2.3. Önemli Yatak Tipleri Ve Oluşum Süreçleri

2.3.1. Ultramafik ve mafik kayalarla ilişkili silikatlara bağlı Ni – Co zenginleşmeleri

Yukarıda belirtildiği gibi ultramafik kayaların ortalama Ni içerikleri 2000 ppm kadar olup diğer kayaç türlerine göre oldukça yüksektir. Bu kayaçlar içinde nikel olivin ve piroksenlerin yapısında Mg⁺² iyonunun yerini alarak tutuklanmaktadır[9].

2.3.2. Ultramafik ve mafik kayaçlarla ilişkili sülfürlü Ni – Co yatakları

2.3.2.1. Sınıflandırma

Bu tip yataklar Ni-Co yatakları içinde en yaygın olarak gözlenen ve üretim yapılan yatak tipidir. Sülfürce zengin magmatik eriyikler içinde sülfürlü minerallerin sıvı ayrışım süreçleri ile silikatlı kısımdan ayrılarak zenginleşmesi şeklinde oluşmuş sıvı ayrışım tipi maden yataklarıdır[9].

2.3.2.2. Hidrotermal Ni – Co yatakları

Bu yataklar, ultramafik kayaçları kesen genç plütonik ve volkanik kayaçlar çevresinde gözlenen, genelde damar tipi, rezervleri küçük fakat tenörleri yüksek yataklardır[9].

2.3.2.3. Kimyasal kalıntı tipi (Lateritik) Ni – Co yatakları

Ultramafik kayaların yüzeysel koşullarda bozunması sırasında minerallerin yapısında bulunan elementler iyonlar şeklinde serbestleşir[9].

Bu yatakların tip kesitlerinde en üstte demirce zengin bir örtü, aşağıya doğru ise gözenekli laterit, kısmen bozulmuş peridodit ve bozunmamış peridodit zonlarının bulunduğu, nikelin ise özellikle peridodit zonu içinde zenginleştiği görülmektedir[9].

2.3.2.4. Denizel sedimanlar içindeki Ni – Co yatakları

Denizel sedimanlar içindeki Ni – Co zenginleşmeleri özellikle okyanus tabanlarındaki mangan yumruları ile ilişkilidirler[9].

2.4. Fiziksel Özellikleri

Kobalt sert, gümüş renginde, özellik bakımından demir ve nikel benzeyen bir elementtir. Erime noktası $1495\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1768 K) ve kaynama noktası da $2927\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3200K) civarındadır. Yoğunluğu (273 K) $8,90\text{ g/ml}$ olan kobaltın mineral sertliği 5'tir, çekme direnci ise 25kg/mm^2 'dir. Molar hacmi $6,67\text{ ml/mol}$, özgül ısı $0,42\text{ j/gK}$, ısı iletkenliği 1 W/cmK 'dir. Kobaltın buharlaşma entalpisi 375 kJ/mol , atomlaşma entalpisi ise 426 kJ/mol 'dür[10,11].

Kobalt, bilhassa elektrolizle, diğer metallerin kaplanmasında kullanılır. Kobalt kaplama, çok parlak ve sert olduğu için nikelajdan daha iyidir. Fakat nikelaj daha ucuz olduğu için kobalt kaplama fazla kullanılmamaktadır[10,11].

Hava çelikleri içinde % 5 ile 12 arasında kobalt bulunur, kobalt, çeliklere % 40 kadar ilave edildiği zaman mıknatıslanma özelliğini iyileştirir. Bu sebepten dolayı kobalt, mıknatısların vazgeçilmez bir alaşım elementidir. Genel olarak kobalt, cam ve metal birleştirmelerinde yüksek sıcaklığa, oksitlenme ve korozyon dayanımı gereken yerlerde, gaz türbinleri motorlarında, türbin paletlerinde, vida, cıvata, egzost çıkış kanalları ve benzeri yerlerde kullanılır. İçerisinde % 20 – 65 arasında kobalt bulunan alaşımlar şiddetli korozif etkilere, aşınmaya ve oksitlenmeye direnç gösterirler. Bu bakımdan dişçilik ve cerrahi takımları, bıçak, pens, neşterler ile aydınlatma reflektörlerinde kobaltlı çelikler kullanılır. Bu çelikler genel olarak kobalt yanında krom, volfram veya nikel ihtiva ederler[11].

Kobalt, B12 vitaminiyle birlikte kobalamin bileşimini meydana getiren bir elementtir. İnsülin ve bazı enzimlerin sentezlerinde kullanılır. Ayrıca kobalt elementi, kobalt mavisi yada tenard mavisi denilen en önemli boyar maddenin yapısında bulunur. Esası kobalt alüminat olup, zehirsizdir ve asit yada alkali maddelere karşı dayanıklıdır[10,11].

2.5. Kimyasal Özellikleri

Atom numarası 27, atom ağırlığı 58,93 olan kobalt bir geçiş metali olup, periyodik cetvelin 4. sırası 8-B grubunda yer alır. Kobalt izotoplarının yarılanma süresi sırasıyla ^{56}Co izotopu 77,27 gün, ^{57}Co izotopu 271,29 gün, ^{58}Co izotopu 70,86 gün, ^{59}Co izotopu kararlı, ^{60}Co izotopu 5,27 yıl ve ^{61}Co izotopu 1,650 saattir[10,12].

Kobaltın elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7 4s^2$ şeklinde olup kabuk yapısı 2.8.15.2'dir. Elektronegatifliği Pauling birimine göre 1,88 ve Sanderson birimine göre 2,56'dır. Elektron ilgisi 63,7 kJ/mol, atomik yarıçapı 135 pm (hesaplanan 152 pm) yada $1,67 \text{ \AA}$ 'dur. Atomik hacmi $6,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$, kovalent yarıçapı $1,16 \text{ \AA}$, Kesit alanı 37,5 barns, kristal yapısı ise heksagonaldır. Kobaltın iyonik yarıçapı $0,745 \text{ \AA}$ ve iyonizasyon potansiyeli ise sırasıyla 7,86 (I. iyonizasyon potansiyeli), 17,06 (II. iyonizasyon potansiyeli) ve 33,5 (III. iyonizasyon potansiyeli) dir[10,12].

Kobaltın asidik ortamda indirgenme potansiyeli sırasıyla 1,42 (+4'ten +3'e), 1,92 (+3'ten +2'ye) ve -0,28 (+2'den 0'a), bazık ortamdaki indirgenme potansiyeli ise sırasıyla 0,7 (+4'ten +3'e), 0,42 (+3'ten +2'ye) ve -0,73 (+2'den 0'a) dir. Kobaltın iyonlaşma enerjileri ise sırasıyla $760,4 \text{ kJ/mol}$ (1. iyonlaşma enerjisi), 1648 kJ/mol (2. iyonlaşma enerjisi), 3232 kJ/mol (3. iyonlaşma enerjisi), 4950 kJ/mol (4. iyonlaşma enerjisi) dür[10,11,12].

Kobalt, çoğunlukla bileşiklerinde +2 yada +3 değerlidir, ama +4, +1, 0 ve -1 değerlikli olduğu bileşiklerde vardır. Kobalt +2 ve +3 değerlikli olduğu durumlarda çok sayıda kompleksler oluştururlar. Üç değerlikli kobaltın oluşturduğu kompleksler platin dışındaki öbür metallerin oluşturduklarından daha fazladır ve komplekslerin sayısı çoğunlukla altıdır. Kobalt (II) oksit (CoO) ve tri kobalt tetra oksit (Co_3O_4) kobaltın oksijenle oluşturduğu ikili bileşiklerdir. Hem +2 hem de +3 değerlikli kobalt içeren tri kobalt tetra oksit seramik, cam, emaye, kobalt metali tozu ve katalizörlerin hazırlanmasında kullanılır. Kobalt (II) sülfat (CoSO_4) önemli bir kobalt tuzudur ve elektrikli kaplamada, kurutma maddelerinin hazırlanmasında ve tarımda büyüme sırasında otlaklara serpilerek gübre olarak kullanılır. Öbür kobalt II tuzları da katalizörlerin, kurutucuların, kobalt metal tozların ve başka tuzların üretiminde kullanılır. Piyasada $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ biçiminde satılan ve suyunu kaybettikçe maviye

dönen pembe renkli bir sıvı olan kobalt (II) klorürden katalizörlerin hazırlanmasında ve nem belirteci olarak; kobalt (II) fosfattan ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ise porselenlerin boyanmasında ve cama renk vermede yararlanır[12].

2.6. Kullanım Alanları

2.6.1. Alaşım teknolojisinde kullanımı

2.6.1.1. Vidiya alaşımı

Vidiya olarak adlandırılan kobalt ve tungsten alaşımları % 90 tungsten karbür (W_2C) ve % 10 kobalt içeren bir alaşımdır. Vidiya alaşımı, metal kesici aygıtların yapımında kullanılır. Vidiya alaşımı son derece sert bir alaşımdır. Cam gibi son derece kırılğan malzemeleri çok rahatlıkla ve zarar vermeden kesebilir. Bu alaşım diğer alaşımlar da olduğu gibi yüksek sıcaklıklarda keskinliğini yitirmez. Vidiya “elmas gibi sert” anlamına gelir[13].

2.6.1.2. Stellite alaşımı

Stellite alaşımı kobalt, krom ve tungsten üçlüsünden oluşan özel bir alaşımdır. Vidiya alaşımına göre daha az olmakla birlikte diğer bir çok alaşıma göre yine de sert bir alaşım sayılır. Stellite alaşımları bu özelliğinden dolayı preslerde, makaslarda ve boyar maddelerde çok rahatlıkla kullanılabilir. Stellite alaşımların bir diğer önemli özelliği ise aşınmaya dayanıklı olmasıdır. Bu özelliğinden dolayı da bir çok kimyasal donanımın yapında yaygın olarak kullanılır. Özel ayna yüzeylerinin yapımında da kullanıldığı için, bir başka uygulama alanı da optiktir. Bu aynalar, radyoaktif elementlerden gelen ışının yoğun olduğu aygıtlarda kullanılır[13,14].

2.6.1.3. Kobalt – krom alaşımları

İki temel kobalt – krom alaşımı vardır. Döküm olarak üretilen CoCrMo (F75) (vitalium) alaşımı ve sıcak dövmeyle üretilen CoNiCrMo (F562) alaşımı uzun süreden beri dişçilikte ve son zamanlarda yapay bağlantıların yapımında

kullanılmaktadır. Dövme CoNiCrMo alaşımı diz ve kalça gibi ağır yüklere maruz kalan bağlantı protezlerin gövdesinin yapımında yeni yeni kullanılmaya başlanmıştır. Kobalt alaşımları korozyona özellikle çatlaktaki klorür saldırısına karşı oldukça dirençlidir. Vücut ortamında tüm yüksek alaşımlı metallerde olduğu gibi, galvanik korozyon meydana gelir, ancak demir esaslı alaşımlara göre daha az hassastır. Hem döküm hem de dövme türleri pitting göstermez ancak aralık korozyonuna hassasiyet gösterebilirler. Bu tür alaşımlar kırılma eğilimindedir ve minimum % 8 uzamaya sahiptirler[13,14].

2.6.1.4. Kobalt – platin alaşımları

Kobalt – platin alaşımları güçlü manyetik özellik gösterirler. Kobalt – platin alaşımları rezistans telleri, çok yüksek sıcaklıklarda çalışan elektrikli fırınların yapımında kullanılır. Arabalarda hava kirliliğini önleyici donanımların yapımında, füzelerin uç konilerinin ve jet motorlarının ağızlıklarını kaplamasında, büyük gemilerin, denizaltı boru hatlarının ve çelik desteklerin katodik koruma sistemlerinde de kobalt – platin alaşımlarından yararlanılır[13,14].

2.6.2. Tıp alanında kobaltın kullanımı

2.6.2.1. Kobaltın faydaları

Günlük besin ihtiyacımızda çok küçük bir yer teşkil eden kobalt, kırmızı kan hücreleri üretiminin ve sinir düzenlenmesinde kullanılan B12 vitamininin bileşenidir[5,15,16]. İnsan vücudunda düşük konsantrasyonda bulunan. Kobaltın vücuttaki normal miktarı 80-300 µg'dır ve kırmızı kan hücrelerinde, karaciğerde, dalakta, böbrekte, pankreasta depolanır. Et, karaciğer, böbrek, midye, istiridye, süt, balık ve deniz yosunları ve daha düşük miktarda olmakla beraber kara sebzeleri (bakla tohumu, ıspanak, lahana, pancar, incir) de kobalt içerir. Diğer taraftan sigara dumanında da kobalt bulunmaktadır[4,5].

Kobalt vücutta yapı taşı olarak bulunur ve anemiyi engeller, ayrıca B12 vitamininin yorgunluk, sindirim kolaylığı ve kas problemlerinin giderilmesine faydası vardır. Yetersiz kobalt alınımında pernisiyöz (zararlı) anemi ve sinirde bozukluk gibi pek çok

problemler ve semtomlar ortaya çıkar ancak yeterli B12 vitamini alınarak etkiler ortadan kaldırılabılır. Vejetaryen insanların yeterli B12 ve kobalt alıp almadıklarına ve yaşanan bölgede toprak seviyesindeki kobalt miktarına bağlı olarak bitkilerde bulunan kobalt miktarının azaldığına özellikle dikkat edilmelidir[5].

2.6.2.2. Kobaltın zararlı etkileri

Havada bulunan toz halindeki kobaltın solunulması ve kobalt tuzlarına deri teması neticesinde kobalt zehirlenmesi gerçekleşir. Toz halinde alınan element kobalt akciğerlerde çözünerek kan ve idrara karışır. Hayvanlarda yapılan deneylerde ince partiküllerin (20nm) yarım saatte, kaba partiküllerin (11µm) 3 – 4 günde yarı yarıya çözüldüğü ortaya konulmuştur. Suda çözünürlüğü olmayan kobaltoksit (Co_3O_4) solunum yolu ile alındığında vücut tarafından çok iyi emilmekte ve hücrelerde birkaç günde çözünerek kana karışmaktadır. Suda çözünür kobalt bileşikleri ağız yolu ile alındığında % 75'i tekrar atılırken geriye kalan kobalt kan, karaciğer, akciğer, böbrek, testisler ve bağırsaklarda toplanmaktadır[1,4].

Uzun süre kobalt tozuna maruz kalındığında, alerjik tepkilere ve kronik bronşite neden olmasına rağmen kobalt kaynaklı deri tahrişi ve hastalıklar çok nadir gözlenir ve etki iki ayrı gruba ayrılabilir. Birinci grup: vücudun bazı bölgelerinde meydana gelen kızarıklar (eritem) şeklinde, özellikle sıcak havalarda, ellerde kobalt temasından kısa süre sonra oluşur. İkinci grup: uzun yıllar kobalt bileşikleri ile temas sonucunda ortaya çıkan egzamadır[1,4].

Kobalt ve kobalt bileşiklerinin insanlar üzerinde kansere neden olduğuna dair henüz kesin bulgular olmamasına rağmen, kobalt bileşikleri risk teşkil etmektedirler ve kanserojen madde gibi muamele görürler. Kobalt içeren implant takılan bölgelerde tümör oluşumuna da rastlanmış ve hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde, kobalt metalinin, suda çözünür kobalt bileşiklerinin kansere yol açtığı kanıtlanmıştır. Buna rağmen kobalt, krom ve molibden içeren alaşımların, kobalt (II) sülfat ve kobalt (III) klorürün, kobalt – alüminyum – krom spinel oksitin, kobalt (II,III) oksit, kobaltnaftanat ve kobalt (III) asetatın kansere sebep olduğunu gösteren kesin veriler mevcut değildir[4,17]. Kobalt – oksitler (CoO , Co_3O_4), kobaltkarbonat (CoCO_3),

kobaltklorürhegzahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kobaltnitrathegzahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) ve kobaltasetattetrahidrat ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) için akut oral zehirlenme sınırları sırasıyla; 1750, 630, 766, 691 ve 821 mg/kg'dır[1].

2.6.3. Kobaltın boya endüstrisinde kullanımı

Bir çok kobalt tuzu mavi renklidir ve çömlek kili ya da cama katıldıklarında sevr mavisi, tenart mavisi yada kobalt mavisi denen parlak bir mavi renk oluştururlar. Kobalt mavisi zehirsizdir ve aynı zamanda asit ve alkalilere karşı çok dayanıklı olması büyük avantajdır. Kobalt mavisi su ve yağa ilave edilerek kozmetikte kullanılır[14].

Kobalt çözelti halindeyken, görünmeyen mürekkep olarakta kullanılır. Kobalt II klorür susuzken mavi, suluyken pembe renklidir. Çözelti kurduğunda kağıtta kalan sulu tuz hemen hemen renksizdir, dolayısıyla da görünmez. Ancak kağıt ısıtılınca, tuz sulanma suyunu yitirir ve parlak mavi renge dönüşür[14].

2.7. Kobaltın Çözeltilerden Zenginleştirilerek Ayrılması

2.7.1. Sıvı – sıvı ekstraksiyonu

Sıvı – sıvı ekstraksiyonu, iki sıvıyı bir çözücü yardımıyla ayırmak için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde ayırma yapmak için iki faz oluşturmak gerektirmektedir. Özellikle distilasyon işleminin kullanılmadığı yerlerde sıvı – sıvı ekstraksiyonu önem kazanmaktadır[18]. Sıvı – sıvı ekstraksiyonu, elementlerin çözeltilerden geriye kazanılmasında da yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir[19]. Bu yöntemin, çözeltilerden krom ve nikel gibi iyonların geriye kazanılmasında iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir. Krom ve nikel iyonlarının sıvı – sıvı ekstraksiyonu ile çözeltilerden geriye kazanılması sırasında ekstraktant olarak, yüksek molekül ağırlıklı aminler ile (2-etilheksil) fosforik asit, bis(2-etilheksil) fosforik asit ve tri-n-oktilfosfin oksit gibi ekstraktantların kullanıldığı görülmektedir[20].

2.7.2. Elektrodializ

Elektrodializ, elektriksel yüklü membranlar ve bir elektriksel potansiyel farkının çözeltideki iyonik komponentleri diğer yüksüz komponentlerden ayırmak için kullanıldığı bir kimyasal ayırma yöntemidir[21].

2.7.3. Ters osmoz

Klasik arıtım sistemlerinin yetersiz kaldığı sularda (deniz suyu, iletkenliği yüksek olan kuyu suları vb.) uygulanan, suyun içindeki istenmeyen tüm mineralleri sudan ayıran, profesyonel su eldesine yönelik bir membran filtrasyon işlemidir. Ters osmoz işleminin çalışma prensibi, cihaz üzerinde buluna yarı – geçirgen membranlar sayesinde. Su membranlar üzerinde bulunan 2×10^{-6} mm çapındaki gözeneklerden, yüksek basınç altında geçmeye zorlanır. Bu işlem esnasında su molekülleri ve bazı inorganik moleküller bu gözeneklerden geçebilirken suyun içindeki maddelerin çoğu bu gözeneklerden geçemez ve konsantre su olarak dışarı atılır[22].

2.7.4. Sıvı membran prosesleri

Emülsiyon tipi sıvı membran prosesleri, metal iyonlarının geriye kazanılmasında ve karboksilik asitlerle amino asitlerin ayrılmasında kullanılan bir tekniktir[23]. Emülsiyon tipi sıvı membran teknikleri Co(II) ve Ni(II) iyonlarının sülfat çözeltilerinde ayrılmasında da kullanıldığı görülmektedir. Emülsiyon tipi sıvı membranlar kullanarak sülfat çözeltilerinden Co ve Ni iyonlarının ayrılması işlemi sırasında taşıyıcı olarak fosforik asit türevlerinin kullanıldığı görülmektedir[24].

Destekli sıvı membran prosesleri, ağır metal iyonlarının atık sulardan geriye kazanılmasında kullanılan bir tekniktir[25-26]. Destekli sıvı membran tekniğinin daha çok Co(II) ve Ni(II) iyonlarının klorit çözeltilerinden ayrılmasında daha çok kullanıldığı görülmektedir. Destekli sıvı membranlar kullanılarak klorit çözeltilerden Co ve Ni iyonlarının ayrılması işlemi sırasında taşıyıcı olarak amin türevlerinin kullanıldığı görülmektedir[24].

2.7.5. Evaporasyon

Evaporasyon, çözücünün kaynatılarak uzaklaştırılması yolu ile çözeltinin derişiklendirilmesi işlemidir. Distilasyondan farkı, buharın genelde tek bir bileşenden meydana gelmesi ve buharda birkaç bileşen bulunsa bile, bunları birbirinden ayırmak için buharın herhangi bir işlemde geçirilmesidir. Kurutmadan farkı ise, atığın katı değil sıvı olmasıdır.

Evaporasyona uğratılacak çözeltiler genelde seyrektiler ve avaporatöre derişimleri gittikçe artar. Çözeltide bulunan katı maddenin derişimi arttıkça çözeltinin viskozitesi ve yoğunluğu da artar. Bu, ısı transferi için uygun olmayan bir durum meydana getirir. Bazen doymuş hale gelen çözelti daha da buharlaştırılırsa kristal meydana getirebilir. Bu durumda, boru tıkanarak izole olur. Çözelti derişikleştikçe kaynama noktası da yükselir[27].

BÖLÜM 3. SIVI MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ

3.1. Sıvı Membranlar

Sıvı membran üzerine ilk araştırmalar Nenst ve Riesefelt tarafından 1902 yılında yapılmıştır. Bu iki araştırmacıdan önce Rosano sıvı membranlar üzerinde iyon aktarımını çalışmıştır. 1968'de N.N.Li sıvı membran prosesini kalitatif olarak formüle etmiştir [28]

Sıvı membran prosesleri; atık su arıtımında, kimya mühendisliğinde, hidrometalurjide, biyoteknolojik ve biyomedikal uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır [29]. Sıvı membran proseslerinin esasını şöyle açıklamak mümkündür; biri ayrılmak istenen komponentin içerisinde olduğu besleme fazı (Bf) diğeri bu komponentin besleme fazından ayrıldıktan sonra aktarılacağı sıyırma fazı (Sf) adı verilen iki homojen ve birbirini içerisinde tamamen karışabilen iki çözeltinin, bu iki çözelti içerisinde çözünmeyen ve adına membran fazı (Mf) denilen ayrıca içerisinde ayrılmak istenilen komponente karşı seçici özellik gösteren bir taşıyıcı içeren üçüncü bir çözeltiyle birbirlerinden ayrılmasıyla oluşan sistemdir [30-31-32].

Birkaç farklı durum dışında alıcı ve verici fazlar sulu çözeltilerdir. Uygun termodinamik koşullarda, verici fazla organik faz arasında bir ara yüzey (Bf / Mf) oluşur. Bu ara yüzeyden bazı bileşenler verici fazdan membran faz içerisine transfer olur. Aynı zamanda membranın diğeri tarafında ikinci bir organik faz ve alıcı faz ara yüzeyi (M/A) ara yüzeyinde verici fazdan organik faza geçen komponentin, (Mf/Sf) ara yüzeyinde organik fazdan alıcı faza geçerek burada birikmesi gerekmektedir. Sıvı membran sistemlerinde, sistemin bütün bileşenlerinin (alıcı-verici faz türleri ve derişimleri, sıcaklık, taşıyıcı türü ve derişimi, pH vb.) verimli bir taşınımı sağlayacak duruma getirilmesi, madde taşınımında istenilen seçicilik seviyesine

ulaşılmasını kolaylaştırır. Membran sistemlerinde varolan ara yüzey bölgelerinde, membran görevini kolaylıkla yerine getirir. Membran olarak kullanılan organik sıvı, çözünmeyen, bozunmayan ve zararsız olmalıdır. Bu amaçla özel taşıyıcılar sentezlenmektedir [32].

Sıvı membranlar çeşitlerine göre yüzey aktif, organik çözücü ve taşıyıcı maddelerin her üçünü içerebildikleri gibi bunların farklı kombinasyonlarına da sahip olabilmektedirler. Literatürde sıvı membranı oluşturmak için kullanılan bazı maddeler Tablo 3.1 de verilmiştir [29].

Tablo 3.1. Sıvı membranları oluşturan kimyasal maddeler [29]

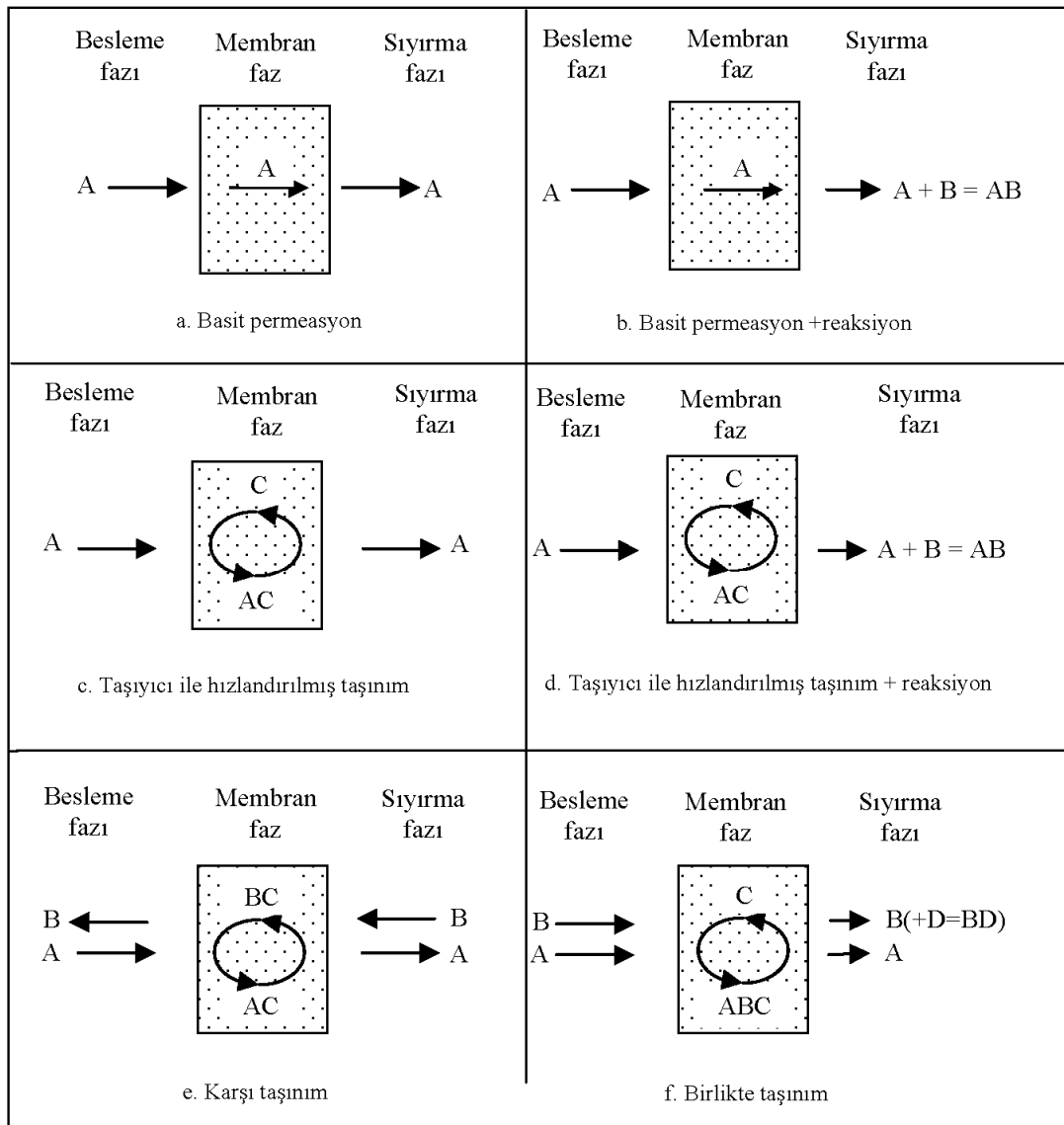
Organik Çözücü	Yüzey Aktif madde	Taşıyıcı
Kerosen	ECA 11522	Alamine 336
Ksilen	ECA 4360	Aliquat 336
LOPS	Lan 113-b	DC18C6
Mineral Yağ	LMS-2	DTPA
n-Dodekan	Rofetan OM	D ₂ EHPA
Parafin	SPAN 20	Ekstraktant M
S100N	SPAN 80	Karbiksilik saf eter
Siklohekzan	SPAN 85	LIX64N
Toluen	Tween 85	MTPA

3.2. Sıvı Membran Sistemlerinde Transfer Mekanizmaları

Sıvı Membran içerisinde taşınım mekanizmasının bir çok farklı çeşidi bulunmaktadır. Bunlardan en önemlileri Şekil 3.1de gösterilmiştir. Herhangi bir membran prosesindeki önemli hususlardan bir tanesi, membran içerisinde taşınım aracılık edecek olan sürücü kuvvetin varlığıdır.

Şekil 3.1 (a) ve (b), difüzyona yönelik taşınımı göstermektedir. Şekil 3.1 (a) dan nüfus eden A maddesi, membran sıvısındaki çözünürlüğün bir sonucu olarak

besleme fazından giderilmektedir. Başlangıçta nüfus eden sıvının alıcı fazdaki konsantrasyonu sıfırdır, daha sonra ise giderek bu değer artmaktadır. Membranın her iki tarafındaki konsantrasyonlar dengelenene kadar yani transfer olan bileşenin tamamı diğer tarafa geçene kadar bu proses devam eder. Taşınım işleminin en basit hali olan bu mekanizma, nüfuz eden maddenin makul bir şekilde geri kazanımına veya konsantre edilmesine izin vermez. Bu durumda ayırma işleminin seçiciliği, bileşenlerin farklı taşınım hızlarının bir fonksiyonudur, bu da öncelikle membranda nüfuz eden maddelerin çözünürlükleri arasındaki farka ve daha düşük oranda da difüzyon katsayıları arasındaki farka bağlıdır.



Şekil 3.1. Sıvı membran teknolojisindeki tipik taşınım mekanizmaları [29]

Şekil 3.1 (b) de , nüfuz eden A maddesi, membrandaki seçici çözünürlüğünden dolayı besleme fazından ekstrakte edilmektedir. B reaktifini içeren sıyırma fazı, A'nın her bir molekülünü eş zamanlı olarak AB bileşiği içerisine sıyırır ve tersinmez bir şekilde bağlar. Sonuçta elde edilen madde membran fazda çözünmez. Bu mekanizmada, A çözünmüş maddesi konsantrasyon gradiyentine karşılık besleme fazından sıyırma fazına aktarılır.

Şekil 3.1 (c) ve (d) de taşınma aracılık eden taşıyıcı gösterilmektedir ve basit permeasyon proseslerinden çok daha fazla seçicidir.

Şekil 3.1 (e), yaygın olarak bilinen karşı taşınım mekanizmasını göstermektedir. Bu mekanizma özellikle sulardan metal iyonların, karşı taşınım iyonları olan protonlarla (artı yüklü iyonlar) yer değiştirmek suretiyle giderimi için kullanılmaktadır.

Şekil 3.1 (f) de ifade edilen birlikte taşınım mekanizmasında ise, besleme fazında bulunan iki bileşen eş zamanlı olarak taşınır ve membran içinde sürücü kuvvetin korunabilmesi için sıyırma fazındaki bileşenlerden biri bu fazdaki reaktifle reaksiyona girer [29].

3.3. Sıvı Membran Teknikleri

Sıvı membran sistemlerinde iki sıvıyı birbirinden ayırmak için kullanılan membranın minimumu kalınlıkta olması, büyük yüzey alanı ihtiyacı ve kararlılığın sağlanmasında karşılaşılan zorluklar, sıvılar arasındaki ayırmayı güçleştirmektedir. Bu nedenle sıvı membranların büyük boyutta kullanımı oldukça zordur. Ancak bu olumsuzluklara rağmen son yirmi yıldır, sıvı membran tekniklerinin endüstriyel alanda kullanımını sağlamak için çabalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Bu amaçla bir çok teknik geliştirilmiştir [33].

Sıvı membranların dört çeşidinden söz etmek mümkündür. Bunlar;

1. Bulk tipi sıvı membranlar
2. Destekli sıvı membranlar
3. Elektrostatik yalancı (pseudo) sıvı membranlar
4. Emülsiyon tipi sıvı membranlardır [29].

3.3.1. Bulk tipi sıvı membranlar

Bulk tipi sıvı membranlar, sulu beslenme ve alıcı fazları birbirinden ayıran organik fazdan oluşmaktadırlar. Genellikle, sulu fazların organik faza oranı 2/1 dir ve taşınım mekanizması, çözücü ekstraksiyon işlemlerine benzerlik göstermektedir [29].

Sıyırma çözeltisinin hem altında hem de üstünde tabakalar halinde olan bulk tipi sıvı membranlar için laboratuvar donanımlarının çok değişik tipleri tasarlanmıştır. Genel olarak bulk (yığın) tipi membranlar difüzyon direncini azaltmak için karıştırılırlar [34]. Bulk tipi sıvı membranlar değişik geometrilere olabilir [35]. İlk bulk tipi sıvı membran, Schulman köprüsü olarak adlandırılan membran şeklindedir. Bu membran sistemi, merkezden düz bariyerlerle ayrılmış bir kuyu ve bir silindirik hücre içermekte ve bu bariyer sayesinde iki sulu faz birbirinden ayrılmaktadır. Membran, sistemin dip kısmında olup magnetik karıştırıcı ile; diğer iki sulu faz ise mekanik karıştırıcılar ile genellikle 300 devir / dakikadan daha yavaş karıştırılmaktadır [36-37]. Bir diğer bulk tipi membran sistemi, U tüpü hücresidir. Bu sistemde, organik faz U tüpünün dip kısmında, sulu fazlar ise ayrılmış kollarda bulunmaktadır. Bu sistemde de sulu fazlar mekanik, organik faz magnetik karıştırıcıyla karıştırılmakta ve maksimum karıştırma hızı ise 250 devir/ dakikaya kadar çıkmaktadır [38].

Bir başka bulk tipi membran sistemi de eş merkezli halka olarak adlandırılır. Bu yapıda iç faz iç halkada, dış faz ise dış halkada toplanmakta [39-40] ; organik faz ise 120 devir/dakika ile karıştırılmaktadır. Bu sistemde ara yüzey alanları farklı olup, sulu faz hacimleri de aynı değildir. Bu sistemde fazların yoğunluğu da önemlidir. Üç tabaka bir test tüpünün içerisine konular ve sistem değişik hızlarda karıştırılır [41-42]. Her üç tipte de, karıştırma hızı önemlidir. En iyi karıştırma hızı belli kurallara uyularak veya belli kurallar uygulamak suretiyle sağlanır. Bu yapılmadığı zaman, bariyer kayıpları kaçınılmaz olur [35]. Bulk sıvı membran transfer deneylerini taşıyan cihazların basitliği avantajlıdır. Bununla birlikte membranın kalınlığından dolayı, transfer edilen türlerin miktarı çok düşüktür. Bu yüzden, bulk sıvı membran transfer sistemleri transfer etkinliği ve seçicilik üzerine taşıyıcı yapının etkisi ve transfer mekanizmaları çalışmalarında faydalanılmaktadır, fakat potansiyel pratik uygulamalara sahip değildir [43].

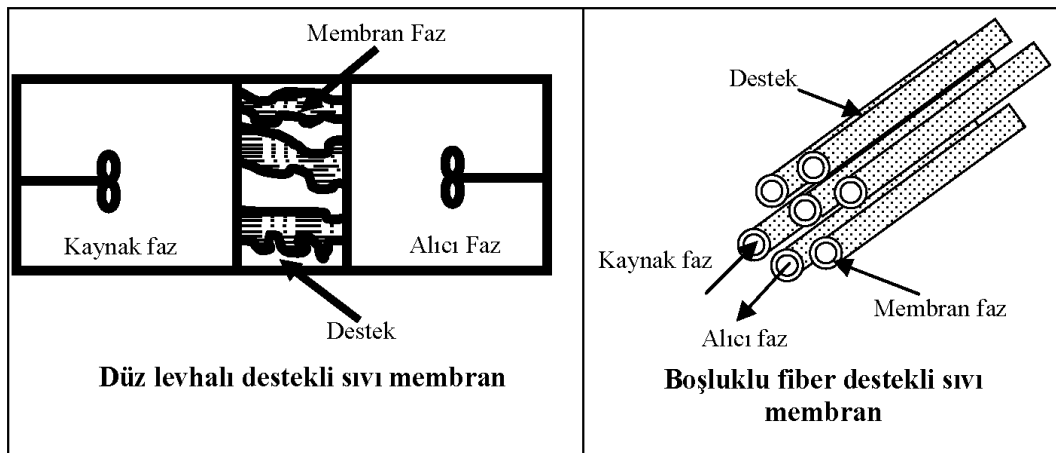
3.3.2. Destekli sıvı membranlar

Destekli sıvı membranlarda, membran faz mikro gözenekli desteğin (örneğin gözenekli polipropilen boşluklu fiberler) gözenekleri içerisine yerleştirilmiş organik sıvıdır. Bu tip membranlarda membran sıvısı, destek malzemesinin gözeneklerinde bulunur veya destek malzemesinin gözeneklerine tutulur. Bu tutulma; membran fazın, cam, kil veya kağıt gibi bir diyaframda adsorplanması ile mümkün olur. Bunun yanı sıra, 15 – 100 µm kalınlığındaki polimer filmler de nötron bombardımanı ile ince ve çok sık aralıklarla gözeneklendirilerek membran destek malzemesi olarak kullanılabilir [44-29]. Bu tip polimer filmde gözeneklilik % 40-80 arasında değişir ve hidrofobik özelliği sayesinde de organik sıvılarla ısıtılabilir. Bu tip polimerlerin gözenekleri organik sıvı ile doldurulur ve destekli sıvı membran olarak, ayırma yapmak üzere iki sulu fazın arasına yerleştirilir [45-46].

Destekli sıvı membranların yaygın olarak kullanılan iki konfigürasyonu bulunmaktadır. Bunlar:

1. Düz levhalı destekli sıvı membran
2. Boşluklu fiber destekli sıvı membrandır.

Bu membran konfigürasyonlarının şematik gösterimi Şekil 3.2’de yer almıştır[29].



Şekil 3.2. Farklı destekli sıvı membran sistemlerinin şematik gösterimi [29].

3.3.2.1. Düz levhalı destekli sıvı membran

Düz levhalı destekli sıvı membran, bir sulu solüsyonla ya da alıcı bir fazla doldurulmuş olan iki hücre arasına sıkıştırılmıştır. Basit oluşundan, az miktarlarda çözücü ve taşıyıcı madde gerektirdiğinden ve iyi tanımlanmış bir difüzyon tabakasından (membran kalınlığı ; 100 μm) dolayı mekanistik çalışmalar için elverişlidir. Bu avantajlarına karşın bu konfigürasyonun önemli bir dezavantajı stabilitesiz oluşudur [29].

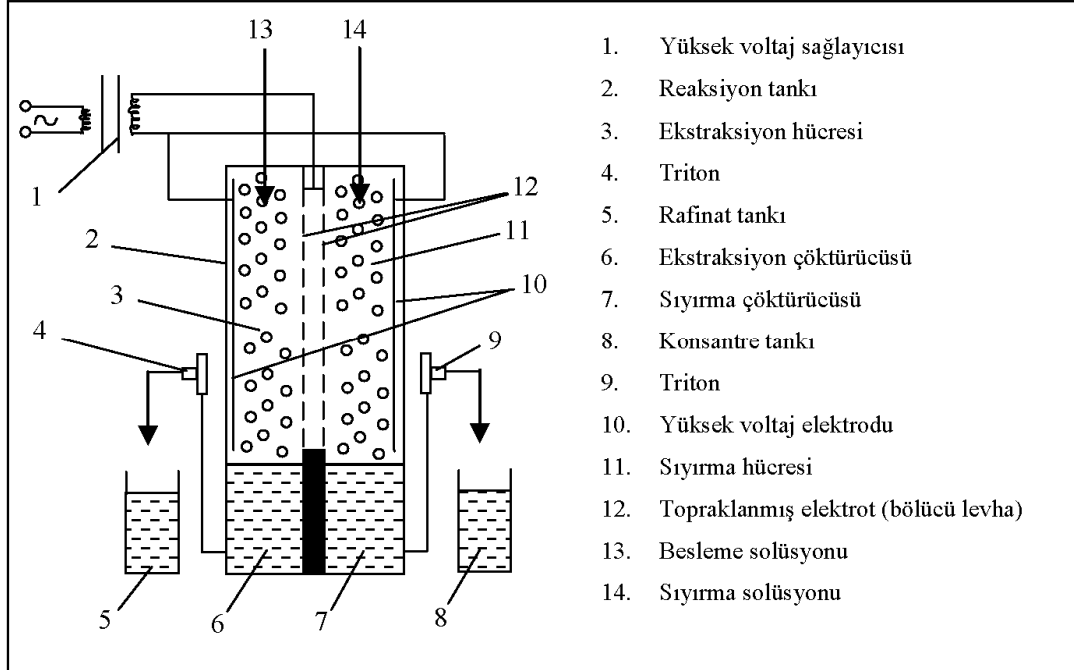
3.3.2.2. Boşluklu fiber destekli sıvı membran

Boşluklu fiber destekli sıvı membran silindirik geometriye sahiptir. Organik taşıyıcı solüsyonun durağanlaştığı birkaç yüz boşluklu fiberden oluşmaktadır. Bu sistem, iki setten oluşan mikro gözenekli fiber membranlar içermektedir. Bunlardan bir tanesi besleme fazını taşıırken diğeri ise sıyırıcı fazı taşımaktadır. Organik sıvı, bu iki setten oluşan fiberlerin arasında bulunmaktadır ve burada sulu fazın basıncı, organik fazın basıncından daha yüksek tutulur, ancak bu değer kırılma noktası değerini aşmamalıdır. Bu sistemlerde membran sıvısı bir rezervuar ile birleştirilmiş olup herhangi bir kayıp durumunda sisteme eksilen miktar geri verilmektedir. Böylelikle uzun süre stabilite sağlanmaktadır. Bunun yanı sıra her bir kademedeki ayırma faktörü, düşük ilk yatırım, işletme ve enerji maliyetleri; çok düşük miktarlarda ekstrakte edici madde (veya membran sıvısı) gereksinimleri; çözücü ekstraksiyonuna kıyasla yetersiz birleşmeden meydana gelen ekstrakte edici madde kayıplarının olmaması ve düşük bakım maliyetleriyle sonuçlanan daha az hareket eden parçalar bu sistemin avantajlarıdır. Buradaki en önemli dezavantaj ise düşük oranda sıvı membran kalınlığı elde etmek için iki fiber setin karıştırılmasında ortaya çıkan zorluklardır [29].

3.3.3. Elektrostatik yalancı sıvı membran

Elektrostatik yalancı sıvı membranlar, elektrostatik tekniğinin sıvı membran prensibiyle birleştirilmesiyle elde edilen bir prosesdir. Bu proses, bir reaksiyon

tankında ekstraksiyon ve sıyırmanın eş zamanlı olarak gerçekleştirildiği bir prosestir. Şekil 3.3’de bu prosesin şematik bir görünümü verilmiştir.



Şekil 3.3. Elektrostatik yalancı sıvı membran prosesinin şematik gösterimi [47].

Bu prosede reaksiyon tankı ekstrakte edici ve çözücü ile doldurulur ve reaksiyon tankının üst kısmı ayırıcı bir levha ile ekstraksiyon ve sıyırma hücrelerine ayrılır. İşletme sırasında, ekstraksiyon ve sıyırma hücrelerine ara yüzeyel gerilimi azaltmak için eş zamanlı olarak yüksek voltajlı elektrostatik bir alan uygulanır. Faz dispersiyonu için yeterli ölçüdeki elektriksel alan altında, ekstraksiyon hücresine eklenen besleme çözeltisi ve sıyırma hücresine eklenen sıyırma çözeltisi sürekli organik faz içerisindeki sayısız kürecikler halinde disperse edilir. Ekstraksiyon hücresinde, sulu küreciklerdeki çözünmüş madde organik faza ekstrakte edilir. Ekstraksiyon hücresinde oluşan kompleks kendi konsantrasyon gradiyentiyle hareket eder ve delikli ayırıcı levha içerisinden geçerek sıyırma hücresine difüze olur.

Bu prosede emülsifikasyon ve demülsifikasyon sistemine gerek yoktur. Sonuç olarak oldukça basit bir prosestir. Basit bir proses olduğundan, işletimi kolaydır ve yatırım maliyeti düşüktür. İşletme sırasında, çözelti reaksiyon tankında kalırken

sadece besleme ve sıyırma çözeltileri taşınır. Bu nedenle de organik reaktif maddelerinin kaybı en aza inmektedir. Bu prosesinde sızma, işletme sırasında sıyırıcı çözeltilerin sıyırma hücrelerinden ekstraksiyon hücresine sızması anlamına gelir. Sızma hızı, bölücü duvarın yapısına ve uygulanan voltaja göre değişmektedir. Yapılan çalışmalarda, maksimum sızma hızının emülsiyon tipi sıvı membranlarda bildirilenlerden daha düşük olduğu belirtilmiştir. Bunun anlamı da bu prosesin yüksek ekstraksiyon verimliliğine sahip olmasıdır. Bu prosesin bütün bu avantajlarına rağmen bazı olumsuz yanları da bulunmaktadır. Özellikle bu teknolojiye membran faz, düşük polariteli bir organik çözücüyle ve disperse edilen faz, sulu çözelti oluşturmadıkça etkili bir ayırmadan söz etmek mümkün değildir[47].

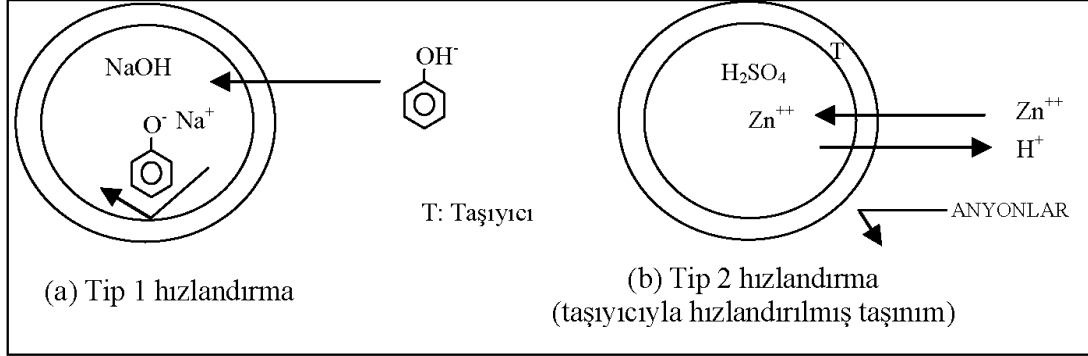
3.3.4. Emülsiyon tipi sıvı membran

1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon tipi sıvı membran, ayırma sistemi üç fazdan oluşan bir prosestir. Bu fazlar dış, membran ve iç fazlardır[48]. Dış faz (besleme, sürekli veya kaynak faz) ekstrakte edilecek olan çözünmüş maddeyi içerir. Membran faz, fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon stabilitesini korumak için yüzey aktif madde içermektedir[7].

3.3.4.1. Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinde emülsiyonun hazırlanması

Emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su-yağ-su (W/O/W) veya yağ-su-yağ (O/W/O) şeklinde dizayn edilmektedirler. Su-yağ-su sisteminde iki sulu fazı birbirinden ayıran yağ fazı sıvı membran görevini üstlenirken, yağ-su-yağ sisteminde iki yağ fazı ayıran sulu faz membran görevini üstlenmektedir. Su-yağ-su çoklu emülsiyonlarında, yağ kürecikleri küçük su küreciklerini içermekte ve yağ kürecikleri kendi başlarına sürekli su fazında disperse olmaktadır. Yağ-su-yağ çoklu emülsiyonlarında ise büyük su kürecikleri içerisinde tutulmuş küçük yağ küreciklerinden meydana gelmekte olup sürekli bir yağ fazına disperse olmaktadır. Uygulamalarda genellikle su-yağ-su emülsiyon sistemi tercih edilmektedir[7]. Bir emülsiyon tipi sıvı membran sistemi, birbirine karışmayan iki faz arasında su-yağ emülsiyonu gibi stabil bir emülsiyon oluşturmak

hızlandırma metodunda ise, faza dahil edilmiş bir iyon değiştirici madde difüze olan türleri membrandan alıcı faza taşır[7].



Şekil 3.5. İki hızlandırılmış mekanizmanın şematik gösterimi [29].

3.3.4.3. Emülsiyon tipi sıvı membranlarda emülsiyonun parçalanması

Çözünen madde veya metal ile yüklü sıvı membranın parçalanması, sıvı membran prosesinin önemli adımlarından biridir. Ekstraksiyon işleminden sonra, membran fazının sıyırma fazından ayrılması ve tekrar tekrar sisteme geri verilmesi gerekir. Bu nedenle, birkaç istisna dışında çözünen madde ile yüklü emülsiyonun parçalanması ve ayırma işlemi için tekrar sisteme verilmesi zorunludur.

Kimyasal ve fiziksel muamele ile çözünen madde yüklü emülsiyonların parçalanması, bu husustaki iki temel metod veya yaklaşımdır. Kimyasal metod ile emülsiyonların parçalanması için emülsiyona emülsiyon bozucu bir maddenin ilave edilmesi gerekir. Bununla beraber, ilave edilen emülsiyon bozucu madde membran fazın özelliklerini değiştirebilir ve onun yeniden kullanılmasını engelleyebilir. Bu nedenle, birkaç sıvı membran sistemi hariç, emülsiyonların parçalanması için bu metottan istifade edilmemektedir. Fiziksel yöntemler ile emülsiyonun parçalanması; ısıtma, santrifüjleme, ultrasonik çözücü ile çözme, yüksek kayma gerilmesiyle karıştırma ve yüksek voltajlı elektrostatik alanın etkisine maruz bırakma gibi metotlardan birisiyle olabilir. Hem O/W hem de W/O tipi emülsiyonlar, özel formüle edilmiş çözücü karışımları ve yüksek kayma gerilimini sağlayan karıştırma hızları ile etkili bir biçimde parçalanabilir. Özel formüle edilmiş çözücü karışımları, yüzey aktif maddeye zarar vermeksizin emülsiyonu parçalayabilir. Kullanılan çözücüler,

düşük kaynama noktasına sahiptirler ve daha sonra buharlaştırma ile tekrar geriye kazanılabilir. Emülsiyonları yüksek kaynama gerilmesi temin eden karıştırma ile parçalanması, ilk adımda emülsiyonun santrifüjlenmesini ve daha sonrada yarı parçalanmış emülsiyonun yüksek kayma gerilmesi sağlayan aygıtta parçalanması gerekir. W/O emülsiyonlarının elektrostatik alan etkisiyle parçalanması ise, çok ekonomik ve çok verimli bir yöntemdir[7].

3.3.4.4. Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinin avantaj ve dezavantajları

Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinin avantajlarını şu şekilde sıralamak mümkündür:

6. Ekstraksiyon için büyük spesifik yüzey alanı (10^6 metrekare/metreküp) [7]
7. Çok hızlı ekstraksiyon[7]
8. Düşük konsantrasyonlu akışlardan çözünmüş maddelerin hızlı ve verimli bir şekilde geriye kazanımı[7]
9. Düşük ilk yatırım ve işletme maliyetleri[7]
10. Membranın ince olmasından dolayı kısa difüzyon mesafeleri[7]

Emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri bütün bu avantajlarına karşı bazı dezavantajlara da sahiptir. Bu dezavantajlar şöyle sıralanabilir:

3. Membranın kırılması
4. Membranın şişmesi

Özellikle yapılmış çalışmalarda membran stabilitesinin tam olarak sağlanamamasından ve kullanılan membran maddelerinin özelliklerinden dolayı bir miktar organik maddenin, arıtılmakta olan çözeltiliye geçtiği saptanmıştır. Böyle bir durum emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri için büyük bir dezavantaj yaratmaktadır[7]

3.3.5. Sıvı membran sistemlerinin uygulama alanları

3.3.5.1. Metal ekstraksiyonu

Metallerin sıvı membran prosesi ile ekstraksiyonu konusunda çok sayıda araştırma yapılmıştır. Özellikle atık sulardan çeşitli metal iyonlarının giderilmesi ve çözeltilerden metallerin geriye kazanılması konularında çok iyi sonuçların elde edildiği bilinmektedir[7].

3.3.5.2. Atık su arıtma

Fenoller ve organik asitler gibi, hem organik hem de iyonik bileşiklerin uygun membran formülasyonları ile atık sulardan uzaklaştırıldığı bilinmektedir[7].

3.3.5.3. Biyokimya ve biyotıp uygulamaları

Sıvı membranlar; biyolojik sistemlerden toksinlerin giderilmesine kısmen izin veren esnekliği, enzim ve ilaçların yavaşça terk edilmesi ve biyokimyasal reaktörlerde immobilizasyon tekniği olarak kullanılmaktadır[7].

3.3.5.4. Kanın oksijenlendirmesi ve suni alyuvar eldesi

Kanın oksijenlendirilmesinde; oksijen, insan kanıyla uyumlu olan florokarbon içerikli sıvı membran sıyırma fazında oksijen kabarcıkları halinde bulunur. Daha sonra, sıvı membran oksijeni tükenmiş kan ile temas ettirilir ve oksijen kana, karbondioksitin ise membranın sıyırma fazına geçmesi sağlanır[7].

3.3.5.5. Kandan toksinlerin giderilmesi

Sıvı membran sistemleri, karaciğer yetmezliğinde kandan fenolik toksinlerin giderilmesinde kullanılmaktadır. Kullanılan teknik, atık sulardan fenolün giderilmesine benzemektedir ve iç fazdaki tutuklama reaktifi üridinedifosfoglukuronik asit (UDPGA) ve üridinedifosfoglukroniltransferaz (UDPGT) enzimlerinin sulu çözeltileridir. UDPGA'nın buradaki görevi, membranın iç fazına transfer olan fenolik toksinlerin membranda çözünmeyen bir kompleks oluşturmak üzere UDPGT'ye bağlanmasını sağlamaktır[7].

3.3.5.6. Aşırı dozda alınan ilaçların acil tedavisi

Sıvı membranlar, aşırı dozda alınan ilaçların tedavisinde emetik fayda veya periton diyalizi gibi tekniklerde kullanıldıkları zaman potansiyel avantajlar sağlamaktadır[7].

3.3.5.7. Kronik üre tedavisi

Sıvı membranların kronik üre tedavisinde kullanılma tekniği, çift sıvı membran sistemi olarak membranın hastalara ağızdan verilmesinden ibarettir[7].

3.3.6. Sıvı membran prosesinin ekonomisi

Sıvı membran proseslerinde ekstraksiyon ve sıyırma kademeleri solvent ekstraksiyonuna göre daha ucuz olup, yatırım ve işletme maliyetleri düşüktür. Son teknoloji gelişiminin mevcut durumu, belirtilen teknik gerçekleştirim için en büyük ümidi göstermektedir. Dünya genelinde günümüzde iyi işleyen sıvı membran prosesi teknolojisiyle kurulmuş birçok deney üzerine çalışan tesisler mevcuttur. Bununla birlikte, çeşitli proseslerin önerilmesine ve ayrıca patentli olmalarına rağmen şimdiye kadar istenilen tam ölçekli bir tesis inşa edilmemiştir[7].

BÖLÜM 4. MALZEME VE METOD

4.1. Malzeme

Kobaltın amonyaklı çözeltilerden emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile selektif olarak ve zenginleştirilerek ayrılmasının incelendiği bu çalışmada; çözücü cinsi, yüzey aktif madde cinsi, besleme çözeltisi asit konsantrasyonu gibi önemli parametreler ön deneylerle incelenilerek uygun membran formülasyonu belirlenmiştir. Bu işlemde sonra, tüm parametreler yeniden incelenmiş ve optimum deney şartları belirlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan kimyasallar, Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinde kullanılan kimyasallar.

Madde	Formülü	Fonksiyonu
EDTA (Etilendiamintetraasetik asit)	$C_{10}H_{16}O_8N_2$	Sıyırma çözeltisinde kompleks yapıcı madde
Asetik asit	C_2H_5OH	Tampon çözelti bileşeni
Sodyum hidroksit	NaOH	Tampon çözelti bileşeni
Kerosen (ticari)	-	Çözücü
SPAN80	Sorbiton monooleat	Yüzey aktif madde
5-7-dibromo-8-hydroxyquinoline (DBHQ)	-	Ekstraktant
Tributil fosfat (TBF)	-	Modifier
Amonyak	NH_3	Besleme çözeltisi
Hidroklorik asit	HCl	pH ayarlayıcı madde
Kobalt	Co	Besleme çözeltisi bileşeni
Nikel	Ni	Besleme çözeltisi bileşeni
Sodyum karbonat	Na_2CO_3	Sıyırma çözeltisi
Amonyum karbonat	$(NH_4)_2CO_3$	Sıyırma çözeltisi

4.2. Metod

4.2.1. Besleme çözeltisi

Litrede 200 mg/L kobalt, 200 mg/L nikel ve amonyak konsantrasyonu 3-8 M arasında değişen besleme çözeltileri hazırlandı. Besleme çözeltisindeki amonyak konsantrasyonunun etkisi incelendikten sonra, diğer parametreler 6M amonyak konsantrasyonlu besleme çözeltileri ile incelendi. Bütün bu işlemler sırasında amonyaklı çözeltilerin pH sı derişik hidroklorik asit (HCl) ile istenilen pH ya düşürüldü.

4.2.2. Membran çözeltisinin hazırlanması

Yüzey aktif madde, ekstraktan ve modifier uygun organik çözücüde çözülmesi ile gerekli membran karışımı hazırlandı. Membran çözeltisi toplam 25 gram olup, 1,50 gram SPAN 80, 1,00 gram tributil fosfat (TBF), 1,00 gram 5-7-dibromo-8-hydroxyquinoline (DBHQ) 21,50 gram kerosende çözünmesiyle hazırlanmıştır. Bazı deneylerde parametreleri değiştirmek amacı ile karışımındaki maddelerin miktarları değiştirilerek uygun membran çözeltileri elde edilmiştir.

4.2.3. Sıyırma çözeltisinin hazırlanması

Sıyırma çözeltisi 25 mL 0,01 M EDTA (Triplex III) çözeltisinden ibarettir. (EDTA çözeltisi asetik asit, sodyum hidroksit tamponu ile pH=5,00 e tamponlanmıştır.) Ayrıca EDTA konsantrasyonu incelenirken sıyırma fazındaki EDTA konsantrasyonu 0,00 M - 0,02 M arasında değiştirilmiştir.

4.2.4. W/O emülsiyonun hazırlanması

W/O emülsiyonu ; sıyırma çözeltisini 1800 dev/dak ile sürekli karıştırılan membran fazına damla damla ilave edilmesi ve mikroskopik damlacıklar halinde dağıtılması ile hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan emülsiyon W/O tipinde olup yaklaşık 55 mL dir.

4.2.5. Emülsiyonun besleme çözeltisi içindeki dağılması ve numune alınması

55 mL W/O tipi emülsiyon, 600 mL lik beher içinde 400 dev/dak lık bir hız ile karıştırılan besleme çözeltisi üzerine birden ilave edilmiş ve bu suretle W/O tipi emülsiyonun besleme içerisinde dağılması sağlanmıştır. W/O tipi emülsiyonun, besleme çözeltisi içerisinde dağılması ile oluşan W/O/W sistemden, Co^{+2} iyonları besleme çözeltisinden sıyırma çözeltisine ekstrakte edilmiştir. Karıştırma işlemi periyodik olarak durdurulmuş ve 2., 5., ve 10. dakikalarda 2 ml lik numuneler alınmıştır. Daha sonra bu numuneler 100 mL ye seyreltilmiş ve analiz edilmiştir.

4.2.6. Analizler

100 mL ye seyreltilen numunelerin Co ve Ni konsantrasyonları atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle (AAS) analiz edilmiştir.

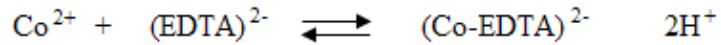
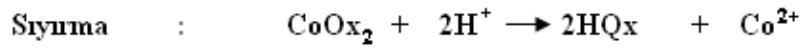
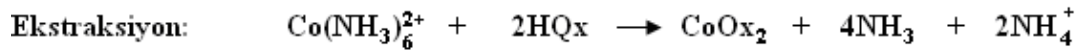
BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. Kobaltın Ekstraksiyon Mekanizmaları

Kobaltın, amonyaklı çözeltilerden emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile selektif olarak ve zenginleştirilerek ayrılmasının esas alındığı bu çalışmada: çözücü cinsi, yüzey aktif madde cinsi ve konsantrasyonu, ekstraktant cinsi ve konsantrasyonu, karıştırma hızları, muamele oranı, faz oranı, besleme çözeltisi NH₃ konsantrasyonu ve pH'si Co-Ni konsantrasyonları, sıyırma çözeltisi pH'si ve konsantrasyonu gibi ekstraksiyon verimini etkileyen önemli parametreler deneysel olarak incelenmiş ve ekstraksiyon hızına ve emülsiyon kararlılığı üzerindeki etkileri gözlenmiştir.

Kobaltın 5-7-dibromo-8-hidroksikinolin ile ekstraksiyon ve sıyırma mekanizmaları aşağıdaki gibidir.

Kobaltın 5-7-dibromo-8-hidroksikinolin ile ekstraksiyon ve sıyırma mekanizmaları:



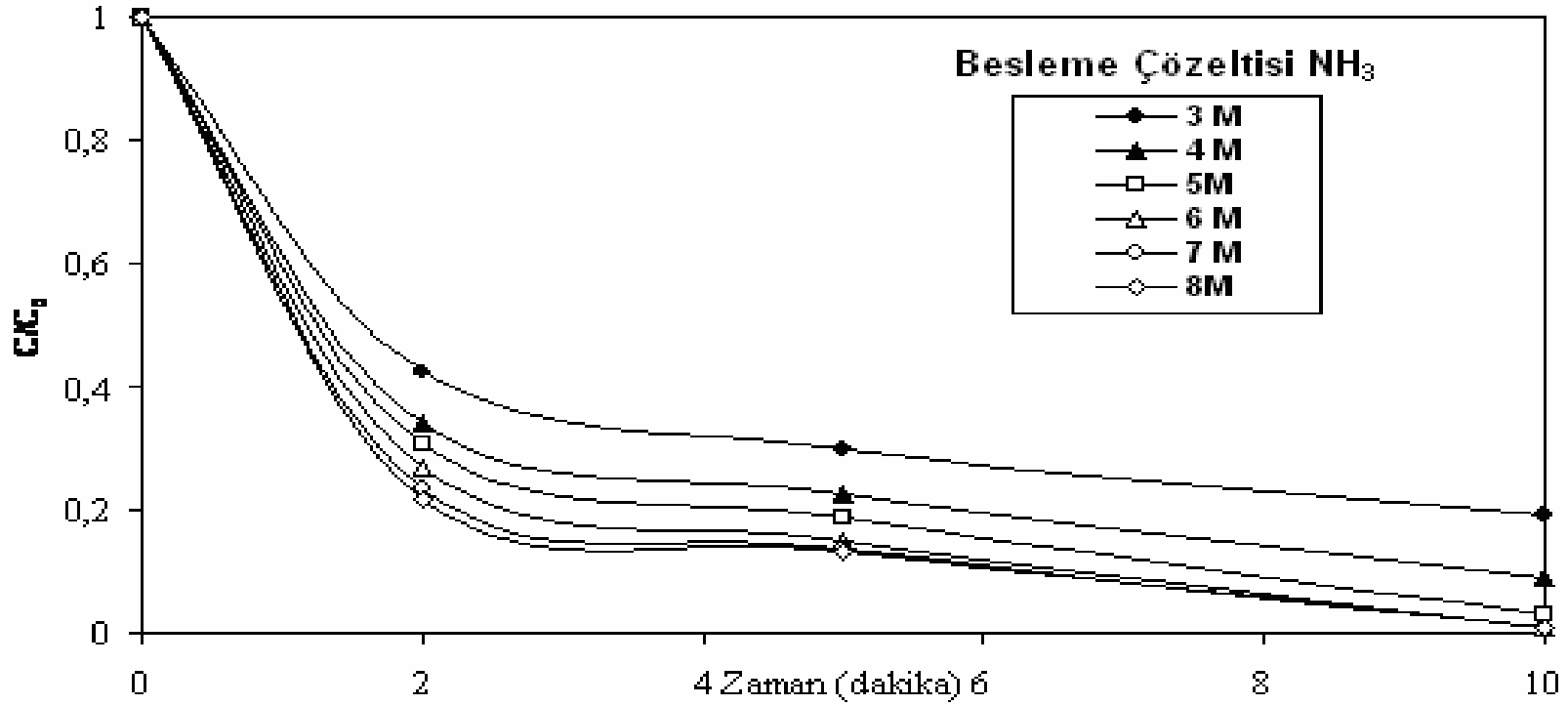
5.2. Besleme Çözeltisi NH₃ Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile DBHQ ve TBF nin çözücü (Kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, besleme çözeltisindeki NH₃ konsantrasyonu 3-8 M arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.1’de ve Şekil 5.1’de verilmiştir.

Şekil 5.1’de görüldüğü gibi işlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi 6-8 M NH₃ konsantrasyonları ile elde edilmiştir. Besleme çözeltisi NH₃ konsantrasyonu 6M dan aşağı olunca Şekil 5.1’den de görüldüğü gibi ekstraksiyon verimi düşmüştür. Çünkü; NH₃ kompleks yapıcı bir maddedir. Amonyak konsantrasyonu az olunca kompleks oluşumu sağlanamıyor. Bu sebepten dolayı amonyak konsantrasyonu 6M dan az olmamalıdır. Buradan işlem süresi sonunda en yüksek ekstraksiyon verimi 6 M NH₃ olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.1. Besleme çözeltisi NH₃ konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi
[Sıyırma Fazı: 25 mL [pH = 5.00] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 4.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 86 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı; 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 400]

	Besleme Çözeltisi NH ₃ Konsantrasyonu					
	3 M NH ₃	4 M NH ₃	5 M NH ₃	6 M NH ₃	7 M NH ₃	8 M NH ₃
Süre(dk)	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀
0	1	1	1	1	1	1
2	0,425	0,338	0,305	0,265	0,235	0,215
5	0,295	0,223	0,188	0,147	0,135	0,131
10	0,190	0,090	0,030	0,010	0,010	0,010
<p>C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C₀ : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C₀ :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)</p>						



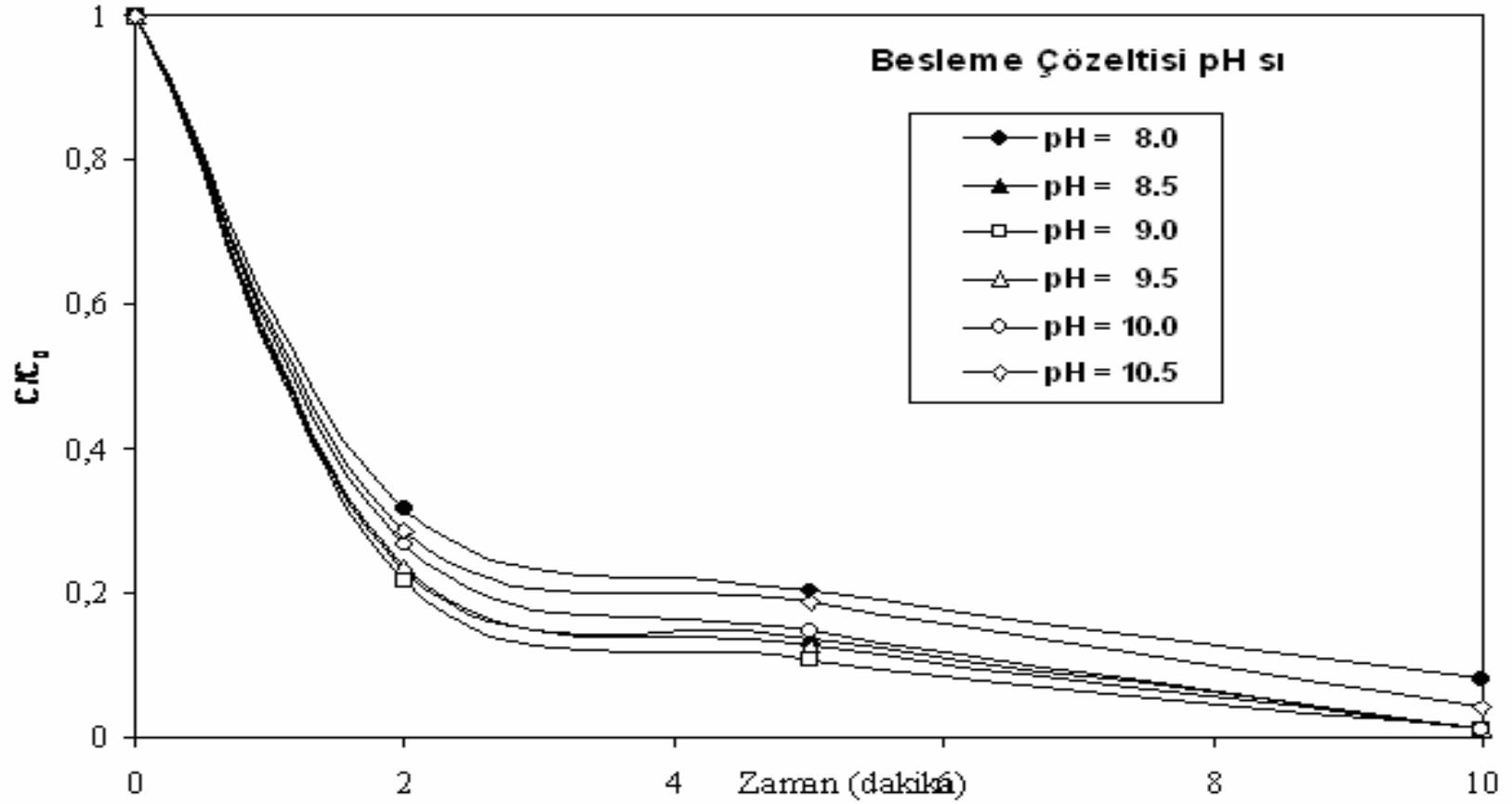
Şekil 5.1. Besleme çözeltisi NH₃ konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi
 [Sıyırma Fazı: 25 mL [pH = 5.00] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 4.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 86 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 400]

5.3. Besleme Çözeltisi pH'sının Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile DBHQ ve TBF nin çözücü (Kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, besleme çözeltisinin pH'sı 8 ile 10,5 arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.2'de ve Şekil 5.2'de verilmiştir. Şekil 5.2'den görüldüğü gibi işlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi pH=9 da elde edilmiştir. pH=9'dan aşağı ve yukarı yönde gidildikçe ekstraksiyon veriminde düşme meydana gelmiştir. Buradan işlem süresi sonunda en yüksek ekstraksiyon verimi pH=9'da elde edildiği için en iyi pH'ın 9 olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 5.2. Besleme çözeltisi pH sının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi
[Sıyırma Fazı: 25 mL [pH = 5.00] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 4.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 86 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6; Faz Oranı; 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 400dev/dak]

	Besleme Çözeltisi pH'sı					
	pH=8	pH=8,5	pH=9	pH=9,5	pH=10	pH=10,5
Süre(dk)	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀
0	1	1	1	1	1	1
2	0,317	0,229	0,215	0,235	0,265	0,285
5	0,203	0,135	0,105	0,125	0,147	0,187
10	0,080	0,010	0,010	0,010	0,010	0,040
C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C₀ : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C₀ :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)						



Şekil 5.2. Besleme çözeltisi pH sının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi :

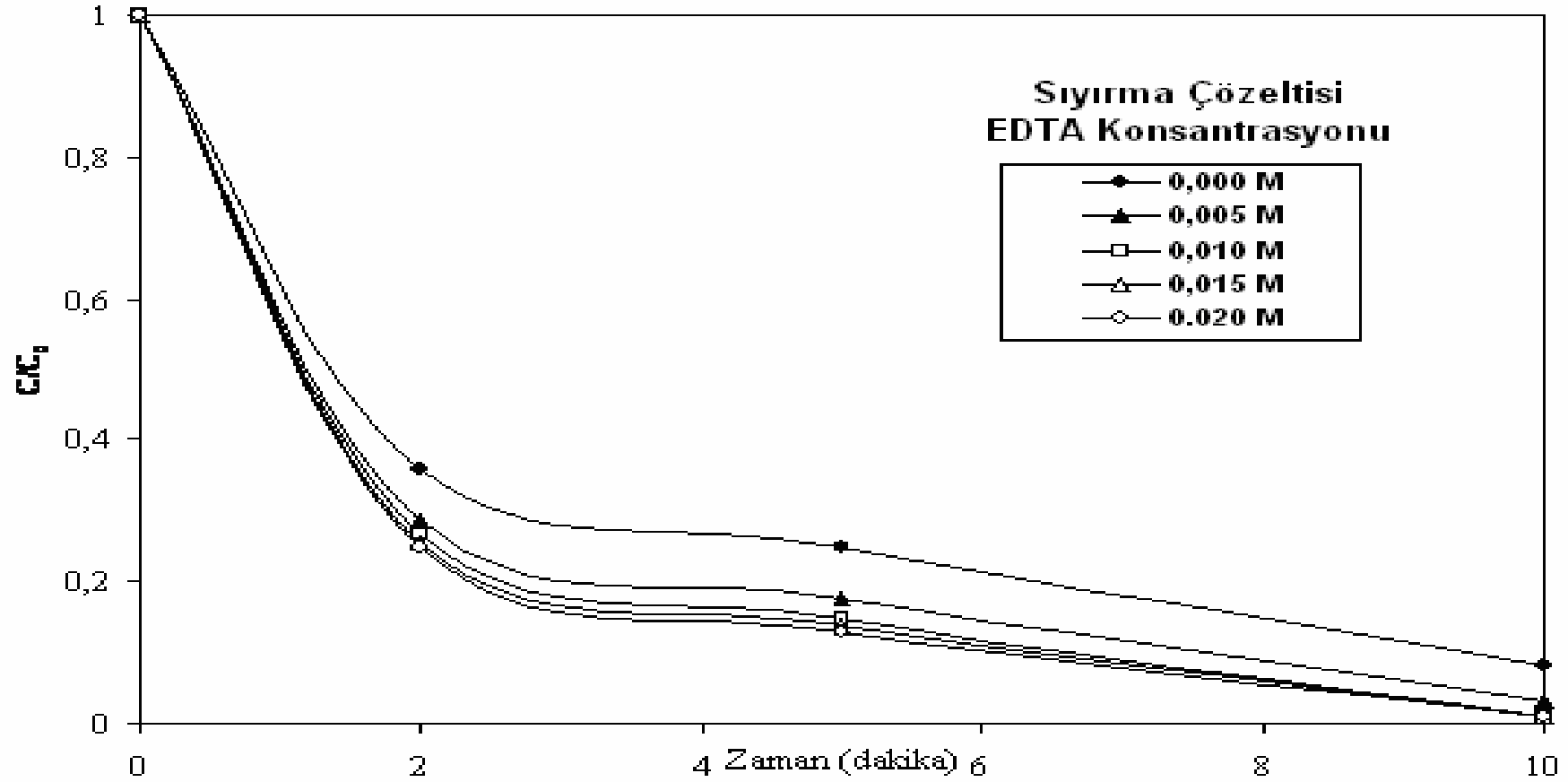
[Sıyırma Fazı: 25 mL [pH = 5.00] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 4.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 86 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6; Faz Oranı; 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 400dev/dak]

5.4. Sıyırma Çözeltisi EDTA Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile DBHQ ve TBF nin çözücü (Kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, sıyırma çözeltisinde kompleks yapıcı olarak kullanılan EDTA'nın konsantrasyonu 0,000 ile 0,020 M arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.3'te ve Şekil 5.3'te verilmiştir. Şekil 5.3'te görüldüğü gibi işlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi 0,010 ile 0,020 M arasında olduğu tespit edilmiştir. EDTA sulu ortamda belli oranda çözünür. Bu oranın üzerine çıkıldığı zaman EDTA etkisini gösteremez. Ayrıca EDTA çok kuvvetli bir kompleks yapıcı olduğu için düşük konsantrasyonlarda bulunması bile yeterli olabilir. Bu sebeplerden dolayı en iyi EDTA konsantrasyonunun 0,01 M olacağına karar verilmiştir.

Tablo 5.3 Sıyırma Çözeltisi EDTA konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi
[Sıyırma Fazı: 25 mL[pH=5.00] ; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 4.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 86 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı; 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 400dev/dak]

	Sıyırma Çözeltisi EDTA Konsantrasyonu				
	0,000 M	0,005 M	0,010 M	0,015 M	0,020 M
Süre(dk)	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀
0	1	1	1	1	1
2	0,356	0,285	0,265	0,255	0,249
5	0,247	0,174	0,147	0,139	0,129
10	0,080	0,030	0,010	0,010	0,010
<p>C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C₀ : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C₀ :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)</p>					



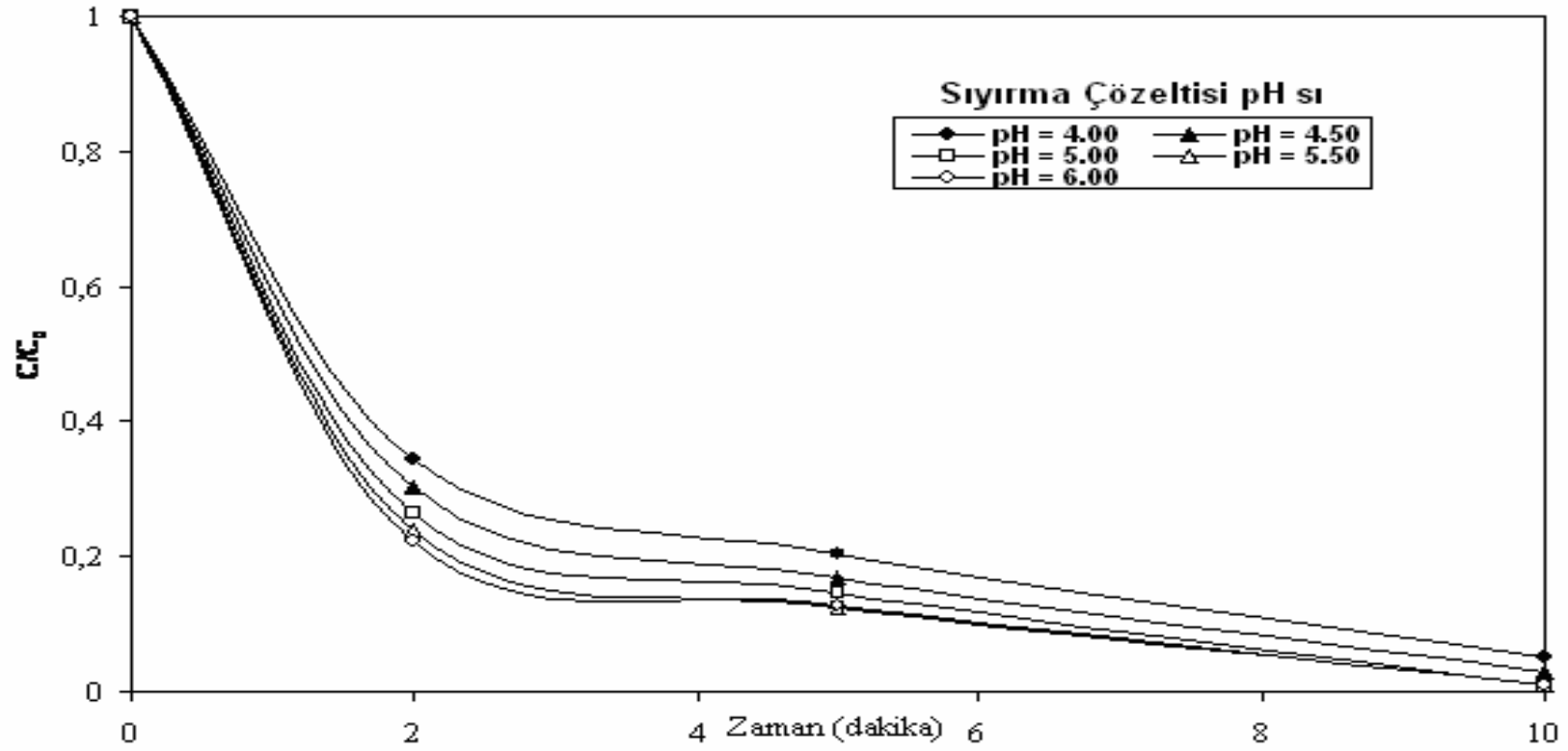
Şekil 5.3 Sıyırma Çözeltisi EDTA konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi
[Sıyırma Fazı: 25 mL[pH=5.00] ; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 4.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 86 Kerosen;
Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz
Oranı: 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltisi
Karıştırılma Hızı: 400dev/dak]

5.5. Sıyırma Çözeltisi pH'sının Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile 5-7-dibromo-8-hydroxyquinoline (DBHQ) ve TBF nin çözücü (kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, sıyırma çözeltisi pH'si 4-6 arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.4'te ve Şekil 5.4'te verilmiştir. Tablo 5.4'te ve Şekil 5.4'te görüldüğü gibi işlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi pH 5'de elde edilmiştir. Çünkü; DBHQ hem asitlerde hem de bazlarda çözünür. Sıyırma çözeltisi pH sı düştüğü zaman DBHQ nın sıyırma fazında çözünürlüğü artar ve ekstraksiyon verimi düşer. Sıyırma çözeltisi pH sı yükselirse, yüksek pH da sıyırma çözeltisinden besleme çözeltisine doğru ters yönde bir reaksiyon meydana gelir yani sıyırma işlemi tam olarak gerçekleşmez ve ekstraksiyon verimi yine düşer.

Tablo 5.4 Sıyırma çözeltisi pH sinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi
[Sıyırma Fazı: 25 mL 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 4.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 86 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı; 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 400dev/dak]

	Sıyırma Çözeltisi pH'sı				
	pH=4,00	pH=4,50	pH=5,00	pH=5,50	pH=6,00
Süre(dk)	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀
0	1	1	1	1	1
2	0,345	0,302	0,265	0,239	0,223
5	0,203	0,168	0,147	0,124	0,128
10	0,050	0,030	0,010	0,010	0,010
<p>C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C₀ : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C₀ :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)</p>					



Şekil 5.4 Sıyırma çözeltisi pH sinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi

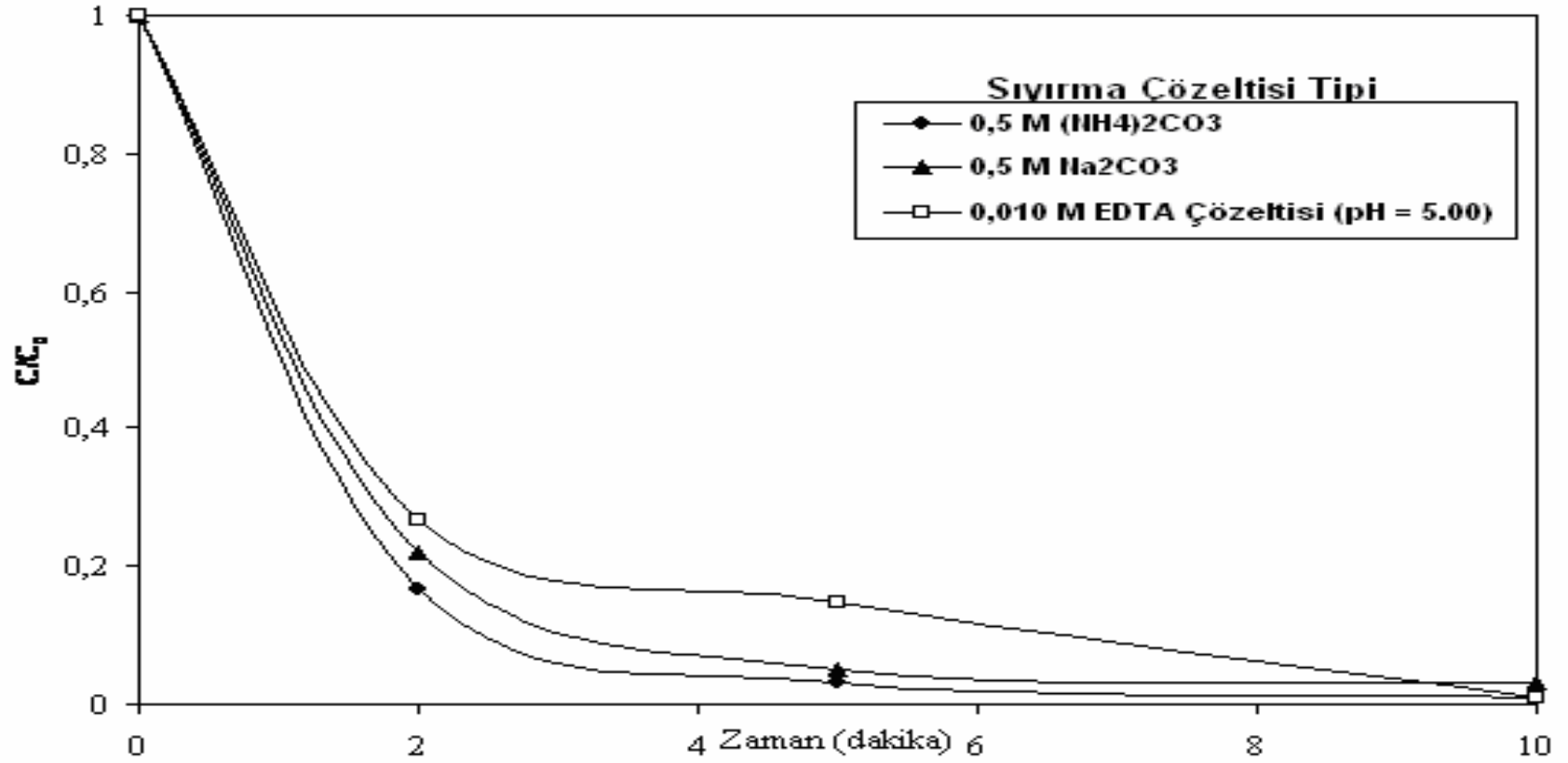
[Sıyırma Fazı: 25 mL 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 4.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 86 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı; 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 400dev/dak]

5.6. Sıyırma Çözeltisi Tipinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile DBHQ ve TBF nin çözücü (Kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, sıyırma çözeltisi olarak 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 0,5 M Na_2CO_3 ve 0,010 M EDTA kullanılmıştır ve sıyırma çözeltisi tipinin ETSMP ile kobaltın ekstraksiyonuna ve zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.5'te ve Şekil 5.5'te verilmiştir. Tablo 5.5'te ve Şekil 5.5'te görüldüğü gibi işlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi 05 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ve 0,010 M EDTA'nın kullanıldığı sıyırma çözeltilerinde olduğu tespit edilmiştir. Ancak 05 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ın kullanıldığı sistemde emülsiyon kısmen parçalandığı için tercih edilmedi. Bu durumda en iyi ekstraksiyon 0,010 M EDTA kullanılarak elde edildi.

Tablo 5.5 Sıyırma Çözeltisi Tipinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi
[Sıyırma Fazı: 25 mL; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 4.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 86 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH_3 Konsantrasyonu: 6; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı; 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 400dev/dak]

	Sıyırma Çözeltisi Tipi		
	0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0,5 M Na_2CO_3	0,010 M EDTA (pH=5,00)
Süre(dk)	C/C_0	C/C_0	C/C_0
0	1	1	1
2	0,165	0,218	0,265
5	0,030	0,050	0,147
10	0,010	0,030	0,010
C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C₀ :Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C₀ :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)			



Şekil 5.5 Sıyırma Çözeltisi Tipinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi

[Sıyırma Fazı: 25 mL; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 4.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 86 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı; 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı:

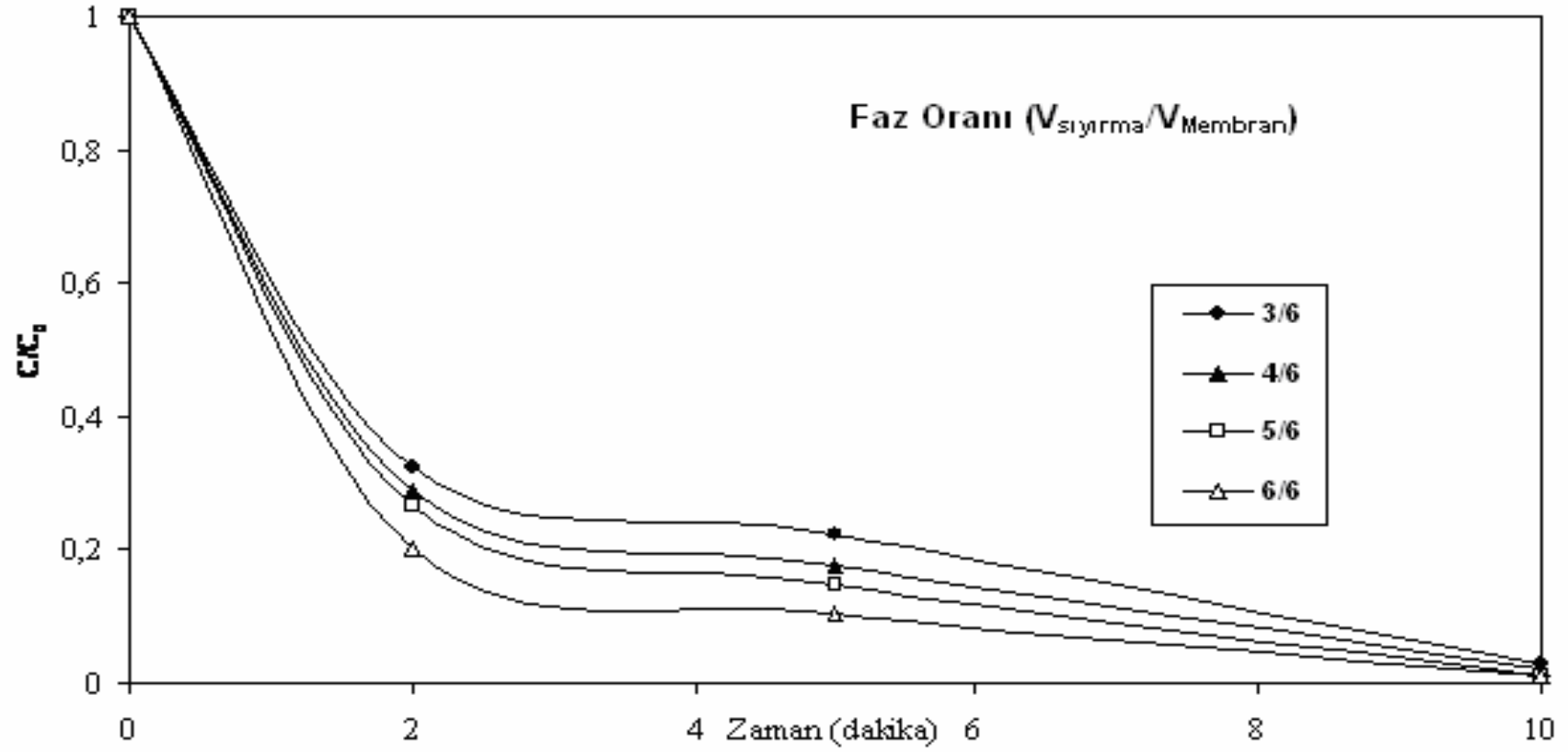
5.7. Sıyırma Çözeltisi Hacminin (Faz Oranı) Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile DBHQ ve TBF nin çözücü (Kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, faz oranı (V_S/V_M) değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.6'da ve Şekil 5.6'da verilmiştir. Tablo 5.6 ve Şekil 5.6 faz oranının (V_S/V_M) kobaltın ekstraksiyon hızına olan etkisini göstermektedir. Bu deneylerde, faz oranı (V_S/V_M) 3/6 ile 6/6 arasında değiştirilmiş ve en yüksek kobalt konsantrasyon veriminin ilk 2 dakika içerisinde 6/6'lık faz oranı ile elde edildiği görülmüştür. Ancak emülsiyonun stabilitesi 2. dakikadan itibaren bozulmuş bu yüzden de ekstraksiyon verimi düşmüştür. Bu yüzden de üstünlük 5/6'lık faz oranına geçmiştir. Buradan işlem süresi sonunda en yüksek ekstraksiyon verimi 5/6'lık faz oranı ile elde edildiği için en iyi faz oranının 5/6 olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 5.6 Faz oranının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi

[Sıyırma Fazı: (15-30) mL [pH=5.00] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 4.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 86 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH_3 Konsantrasyonu: 6; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 400dev/dak]

	Sıyırma Çözeltisi Hacmi / Membran Çözeltisi Hacmi			
	3/6	4/6	5/6	6/6
Süre(dk)	C/C_0	C/C_0	C/C_0	C/C_0
0	1	1	1	1
2	0,322	0,287	0,265	0,201
5	0,222	0,178	0,0147	0,105
10	0,030	0,020	0,010	0,010
<p>C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C₀ : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C₀ :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)</p>				



Şekil 5.6 Faz oranının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi

[Sıyırma Fazı: (15-30) mL [pH=5.00] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 4.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 86 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH_3 Konsantrasyonu: 6; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 400dev/dak]

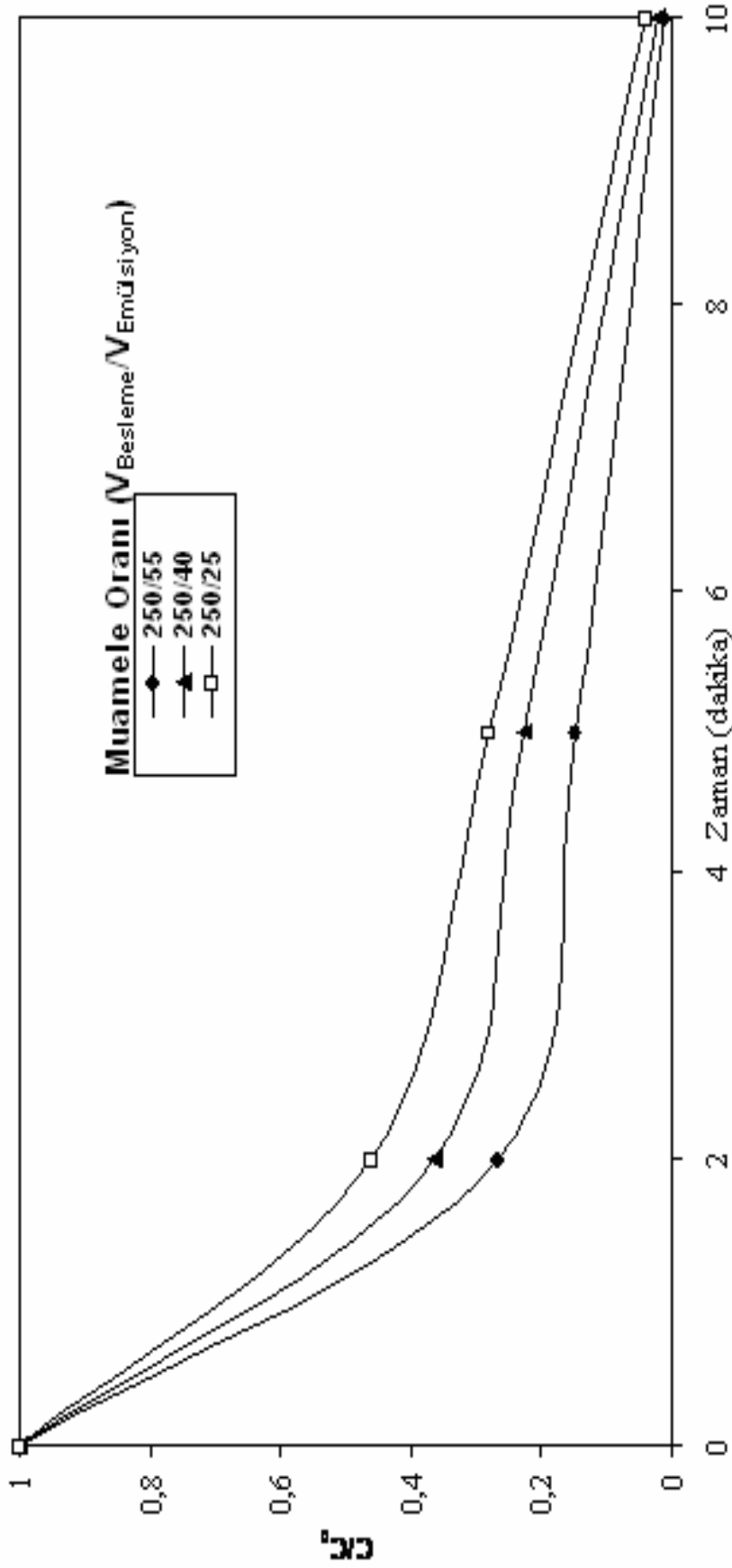
5.8. Muamele Oranının ($V_{BESLEME}/V_{EMÜLSİYON}$) Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile DBHQ ve TBF nin çözücü (Kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, muamele oranı (V_B/V_E) değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.7’de ve Şekil 5.7’de verilmiştir. Tablo 5.7 ve Şekil 5.7, muamele oranının (besleme karışımı hacmi / emülsiyon çözeltisi hacmi = V_B/V_E) kobaltın ekstraksiyon hızına olan etkisini göstermektedir. Bu deneylerde, muamele oranı (V_B/V_E) 250/55 ile 250/25 arasında değiştirilmiş ve en yüksek kobalt konsantrasyon veriminin işlem süresi sonunda 250/55 olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 5.7 Muamele oranının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi

[Sıyırma Fazı: (12.5 ve 20) mL [pH=5.00] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 4.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 86 Kerosen; (NOT: Membran Çözeltisi 25 mL ve 40 mL) Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH_3 Konsantrasyonu: 6; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı; 5/6; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 400dev/dak]

	Muamele Oranı (V_B/V_E)		
	250/55	250/40	250/25
Süre(dk)	C/C_0	C/C_0	C/C_0
0	1	1	1
2	0,265	0,365	0,462
5	0,147	0,225	0,279
10	0,010	0,020	0,040
<p>C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C₀ : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C₀ :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)</p>			



Şekil 5.7

Muamele oranının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi

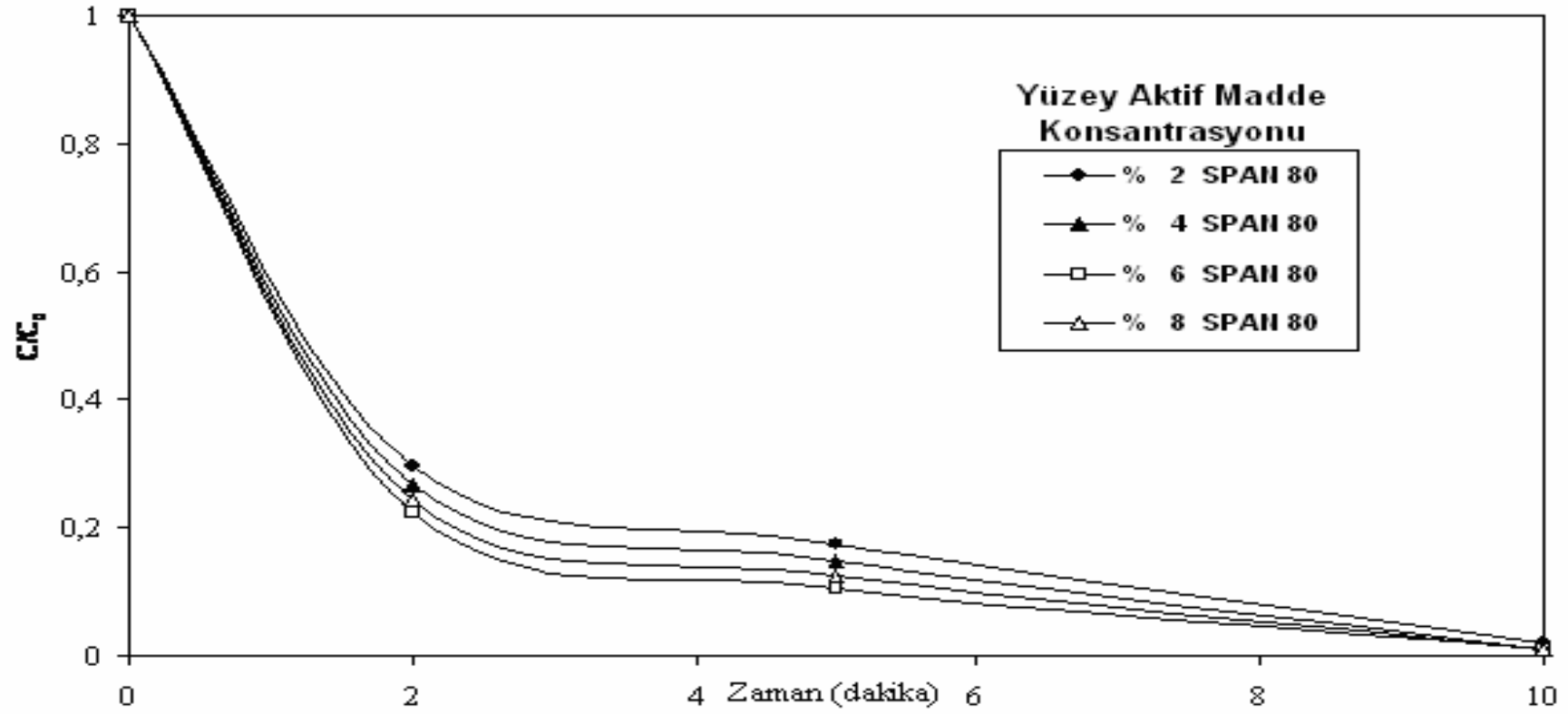
[Sıyırma Fazı: (12.5 ve 20) mL [pH=5.00] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 4.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 86 Kerosen; (NOT: Membran Çözeltisi 25 mL ve 40 mL) Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/6; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 400dev/dak]

5.8'de verilmiştir.
verimi SPAN 80

konsantrasyonunu %6 olduğu durumda en iyi olduğu tespit edilmiştir. Çünkü; yüzey aktif madde konsantrasyonu belli bir değerin üzerinde olursa ekstraksiyona engel olmaya, dolayısıyla ekstraksiyon verimini düşürmeye başlar.

Tablo 5.8 Yüzey aktif madde konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi
[Sıyırma Fazı: 25 mL [pH=5.00] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 4.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 84-90 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı; 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 400dev/dak]

	Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonu			
	% 2	% 4	% 6	% 8
Süre(dk)	C/C_0	C/C_0	C/C_0	C/C_0
0	1	1	1	1
2	0,295	0,265	0,223	0,243
5	0,174	0,147	0,105	0,125
10	0,020	0,010	0,010	0,010
C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C₀ : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C₀ :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)				



Şekil 5.8 Yüzey aktif madde konsantrasyonuun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi

[Sıyırma Fazı: 25 mL [pH=5.00] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 4.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 84-90 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 400dev/dak]

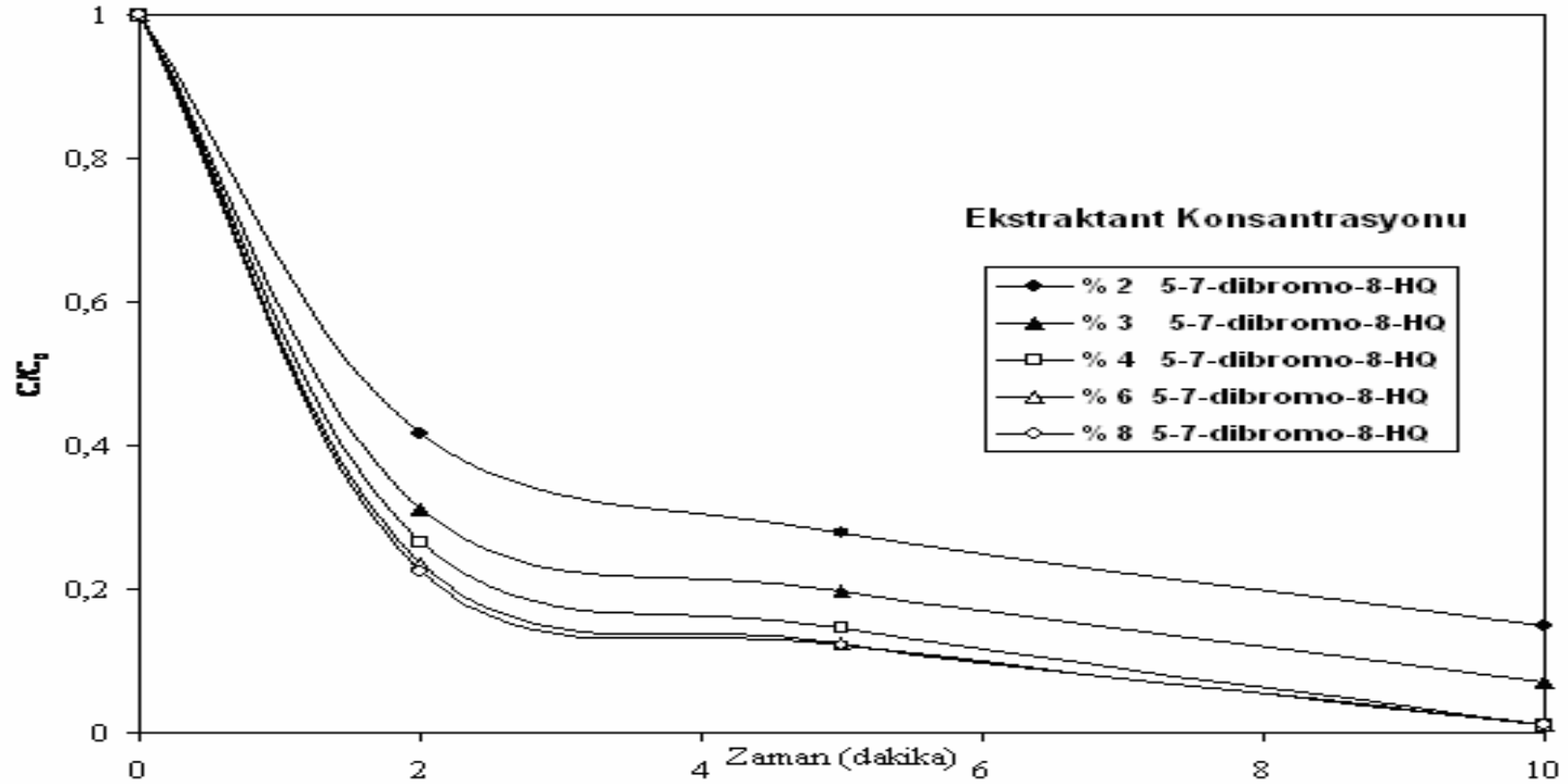
5.10. Ekstraktant Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile DBHQ ve TBF nin çözücü (Kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, ekstraktant (8-HQx) konsantrasyonu %2 ile %8 arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.9'da ve Şekil 5.9'da verilmiştir. Tablo 5.9 ve Şekil 5.9'da görüldüğü gibi kobaltın ekstraksiyon verimi DBHQ konsantrasyonundaki artışla doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Ancak %4'lük DBHQ konsantrasyonundan sonraki konsantrasyonlarda ekstraksiyon artışının çok düşük olması ve ekonomik sebeplerden dolayı %4'lük DBHQ konsantrasyonunun daha uygun olduğuna karar verilmiştir. Ayrıca ekstraktant konsantrasyonu belli bir değer üzerinde olursa, sıyırma reaksiyonu ekstraksiyon reaksiyonunu dengeleyemediği için membran fazında mekanizmada bir tıkanma meydana gelir ve ekstraksiyon verimi düşer.

Tablo 5.9 Ekstraktant tipinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi

[Sıyırma Fazı: 25 mL [pH=5.00] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 4 TBP; % (84-88) Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 400dev/dak]

	Ekstraktant (5-7-dibromo-8-HQ) Konsantrasyonu				
	% 2	% 3	% 4	% 6	% 8
Süre(dk)	C/C_0	C/C_0	C/C_0	C/C_0	C/C_0
0	1	1	1	1	1
2	0,415	0,312	0,265	0,235	0,223
5	0,278	0,196	0,147	0,125	0,122
10	0,150	0,070	0,010	0,010	0,010
C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C₀ :Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C₀ :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)					



Şekil 5.9 Ekstraktant tipinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi

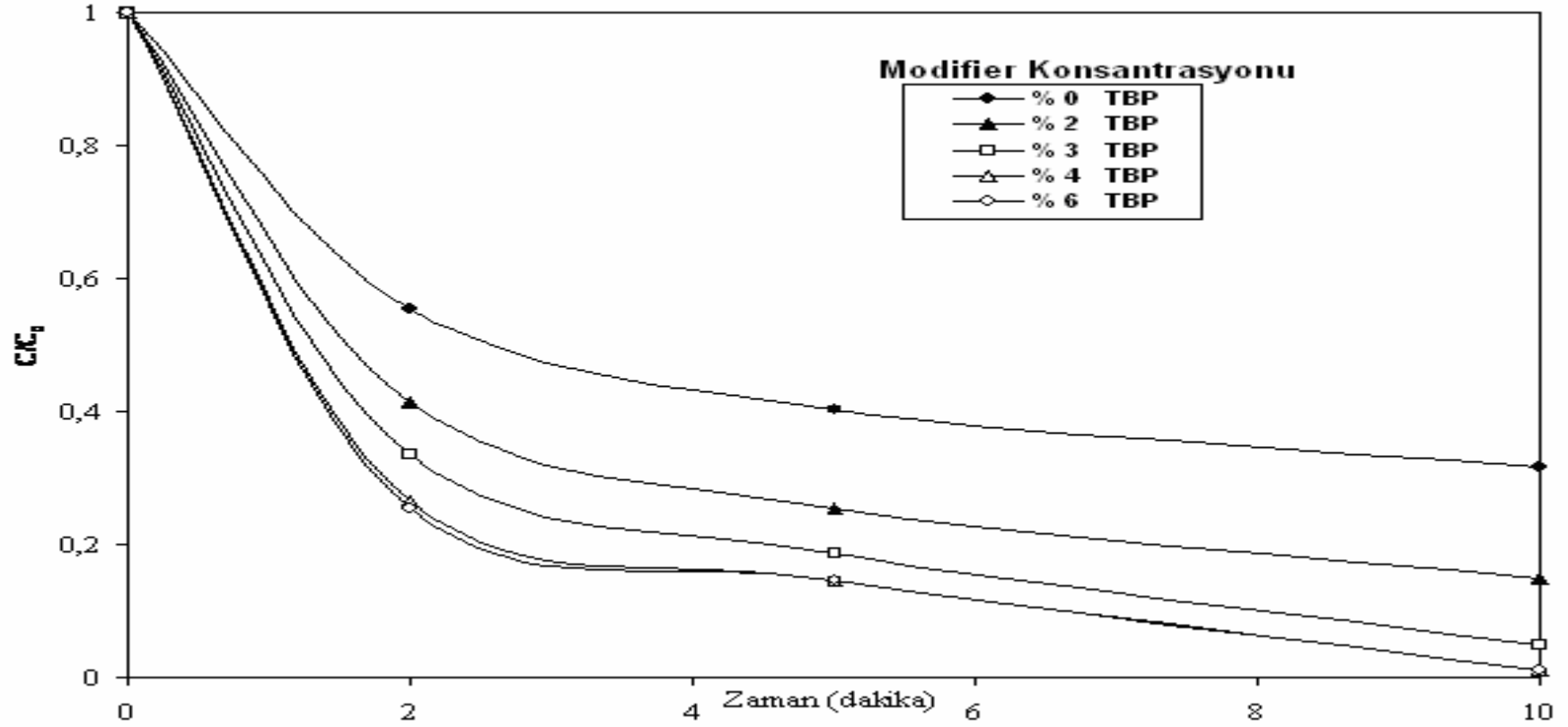
[Sıyırma Fazı: 25 mL [pH=5.00] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 4 TBP; % (84-88) Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı; 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 400dev/dak]

5.11. Tributülfosfat Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile DBHQ ve TBF nin çözücü (Kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, Tributülfosfatın (TBF) konsantrasyonu %0 ile %6 arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.10'da ve Şekil 5.10'da verilmiştir. Tablo 5.10 ve Şekil 5.10'da görüldüğü gibi kobaltın ekstraksiyon verimi tributülfosfatın konsantrasyonundaki artışla doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Ancak %4'lük tributülfosfatın konsantrasyonundan sonraki konsantrasyonlarda ekstraksiyon artışının çok düşük olması ve ekonomik sebeplerden dolayı %4'lük tributülfosfatın konsantrasyonunun daha uygun olduğuna karar verilmiştir. %4'lük tributülfosfatın çözeltisinde 1,50 gram SPAN 80, 1,00 gram 5-7-dibromo-8-hydroxyquinoline, 1,00 gram tributülfosfat (TBP) ve 21,5 gram Kerosen (toplam 25 gram çözelti) kullanılmıştır.

Tablo 5.10 Modifier (Tribütülfosfat-TBP) konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi [Sıyırma Fazı: 25 mL [pH=5.00] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 4 5-7-dibromo-8-HQ; % (84-88) Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı; 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 400dev/dak]

	TBP (Tributülfosfat) Konsantrasyonu				
	% 0	% 2	% 3	% 4	% 6
Süre(dk)	C/C_0	C/C_0	C/C_0	C/C_0	C/C_0
0	1	1	1	1	1
2	0,554	0,414	0,335	0,265	0,255
5	0,403	0,254	0,187	0,147	0,145
10	0,316	0,150	0,050	0,010	0,010
C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C₀ :Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C₀ :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)					



Şekil 5.10 Modifier (Tributil fosfat-TBP) konsantrasyonunun Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi
 [Sıyırma Fazı: 25 mL [pH=5.00] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 4 5-7-dibromo-8-HQ; % (84-88) Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı; 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 400dev/dak]

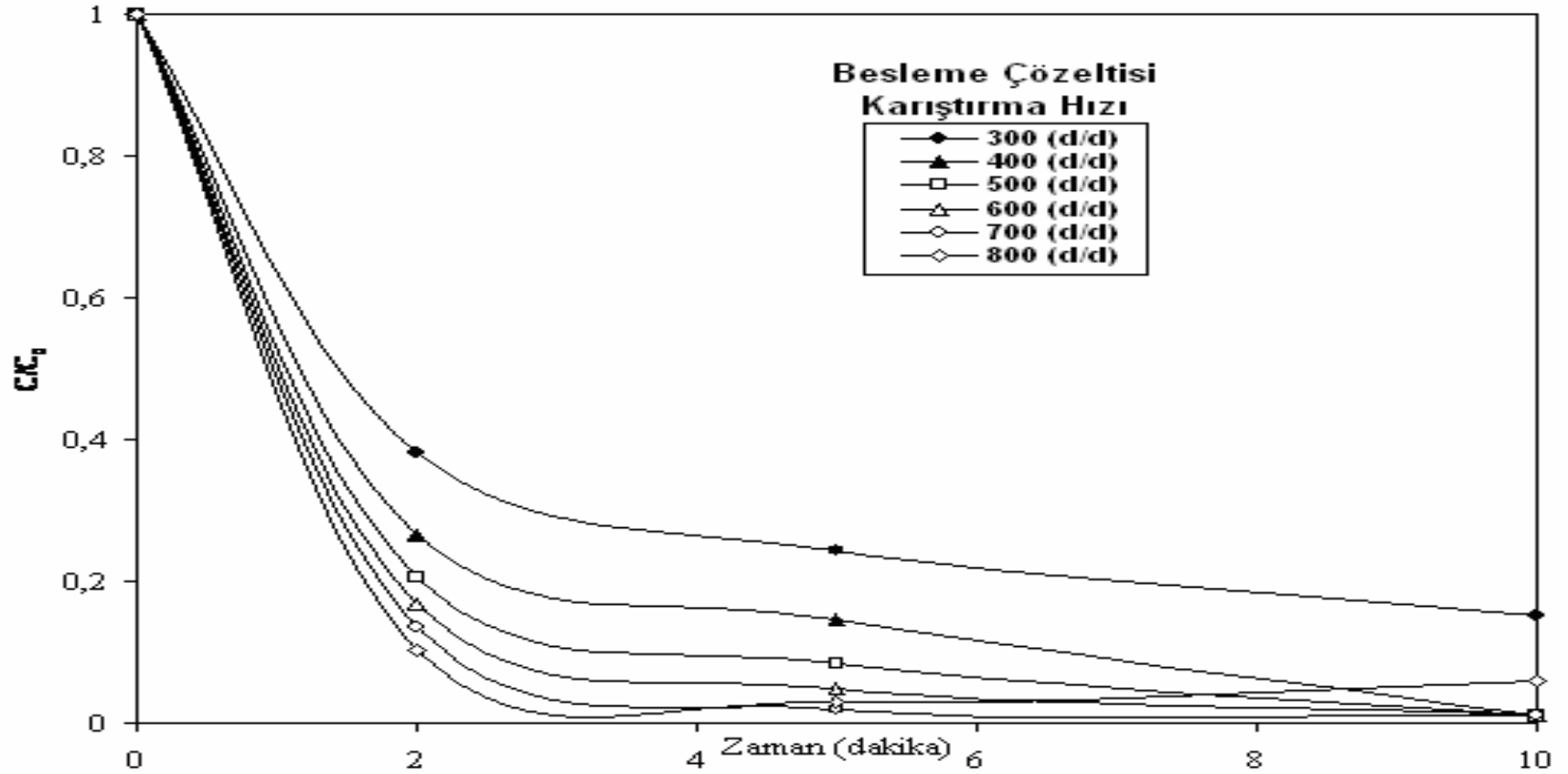
5.12. Besleme Çözeltisi Karıştırma Hızının Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile DBHQ ve TBF nin çözücü (Kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, besleme çözeltisi karıştırma hızı 300dev/dak ile 800dev/dak arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.11’de ve Şekil 5.11’de verilmiştir. Tablo 5.11 ve Şekil 5.11’de görüldüğü gibi, ilk 5 dakika içerisinde en yüksek ekstraksiyon verimi 800 dev/dak’lık besleme çözeltisi karıştırma hızında elde edilmiştir. Yani besleme çözeltisi karıştırma hızı arttıkça kobaltın ekstraksiyon verimi de artmıştır. Ancak, 800 dev/dak’lık karıştırma hızında yüksek hız nedeniyle 5. dakikadan sonra emülsiyon globülleri kısmen parçalanmış ve bu nedenle ekstraksiyon veriminde bir düşüş meydana gelmiştir. Bu yüzden de üstünlük 400 dev/dak’lık karıştırma hızına geçmiştir. Buradan, işlem süresi sonunda en yüksek ekstraksiyon verimi 400 dev/dak’lık karıştırma hızı ile elde edildiği için besleme çözeltisi karıştırma hızı 400 dev/dak olarak tespit edilmiştir.

Tablo 5.11 Besleme çözeltisi karıştırma hızının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi

[Sıyırma Fazı: 25 mL [pH = 5.00] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80;% 4.05-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 86 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı; 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak]

	Besleme Çözeltisi NH₃ Konsantrasyonu					
	300 dev/dak	400 dev/dak	500 dev/dak	600 dev/dak	700 dev/dak	800 dev/dak
Süre(dk)	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀
0	1	1	1	1	1	1
2	0,381	0,265	0,205	0,167	0,135	0,103
5	0,242	0,147	0,084	0,050	0,020	0,030
10	0,152	0,010	0,010	0,010	0,010	0,060
C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C₀ : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C₀ :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)						



Şekil 5.11 Besleme çözeltisi karıştırma hızının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi
 [Sıyırma Fazı: 25 mL [pH = 5.00] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 4.05-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 86 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı; 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak]

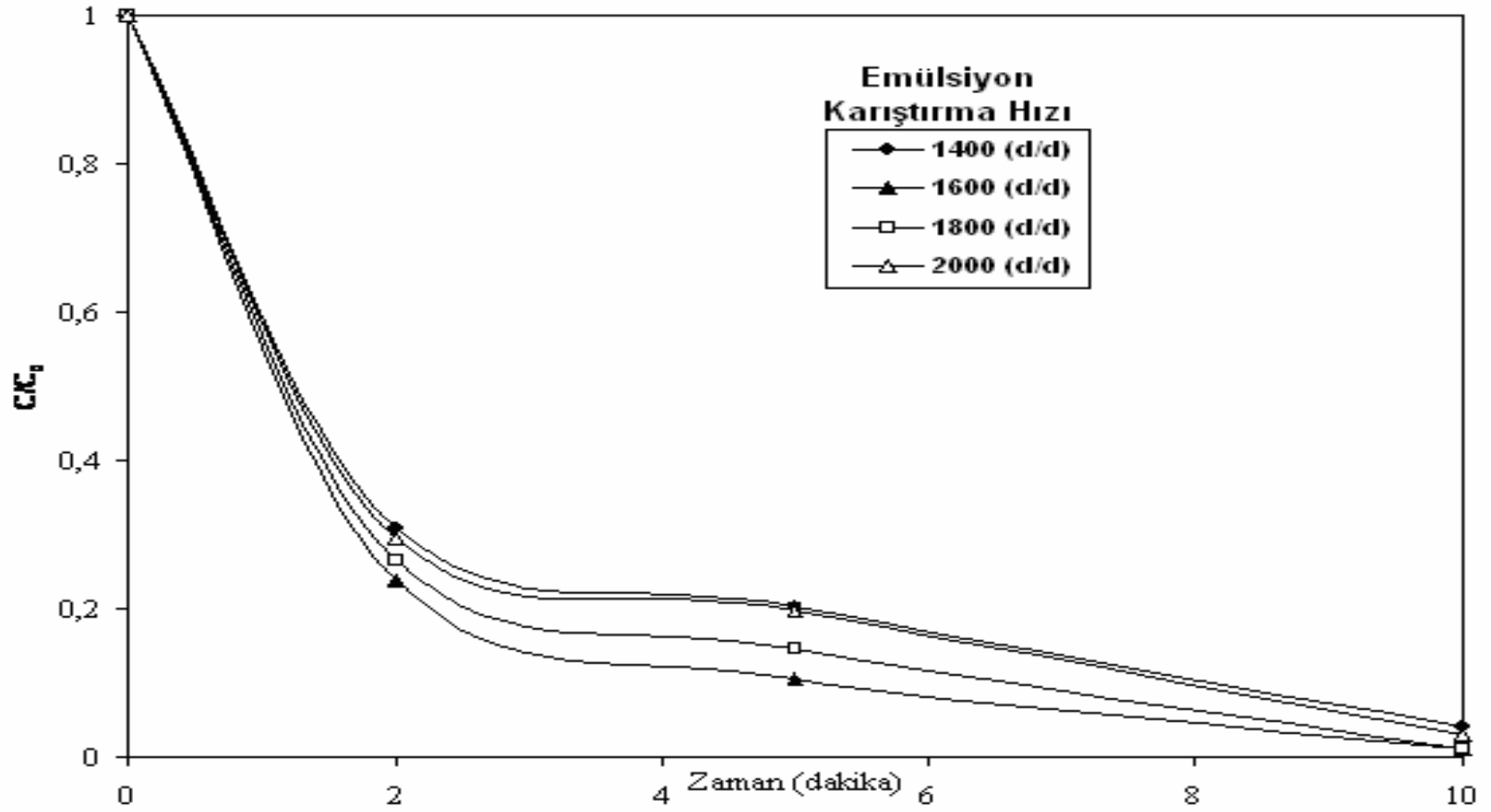
5.13. Emülsiyon Karıştırma Hızının Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile DBHQ ve TBF nin çözücü (Kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, emülsiyon çözeltisinin karıştırma hızı 1400dev/dak ile 2000dev/dak arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.12’de ve Şekil 5.12’de verilmiştir. Tablo 5.12 ve Şekil 5.12’de görüldüğü gibi, en yüksek ekstraksiyon verimi 1600dev/dak ve 1800 dev/dak’lık emülsiyon çözeltisi karıştırma hızında elde edilmiştir.

Tablo 5.12 Emülsiyonun karıştırma hızının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi

[Sıyırma Fazı: 25 mL [pH = 5.00] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 4.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 86 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 400dev/dak]

	Emülsiyon Karıştırma Hızı			
	1400 dev/dak	1600 dev/dak	1800 dev/dak	2000 dev/dak
Süre(dk)	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀
0	1	1	1	1
2	0,308	0,237	0,265	0,295
5	0,204	0,105	0,147	0,198
10	0,040	0,010	0,010	0,030
<p>C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C₀ : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C₀ :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)</p>				



Şekil 5.12 Emülsiyonun karıştırma hızının Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi
 [Sıyırma Fazı: 25 mL [pH = 5.00] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltilisi: % 6 SPAN 80; % 4.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 86 Kerosen; Besleme Çözeltilisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltilisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltilisi pH si: 10.0; Faz Oranı; 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 10 dak.; Besleme Çözeltilisi Karıştırılma Hızı: 400dev/dak]

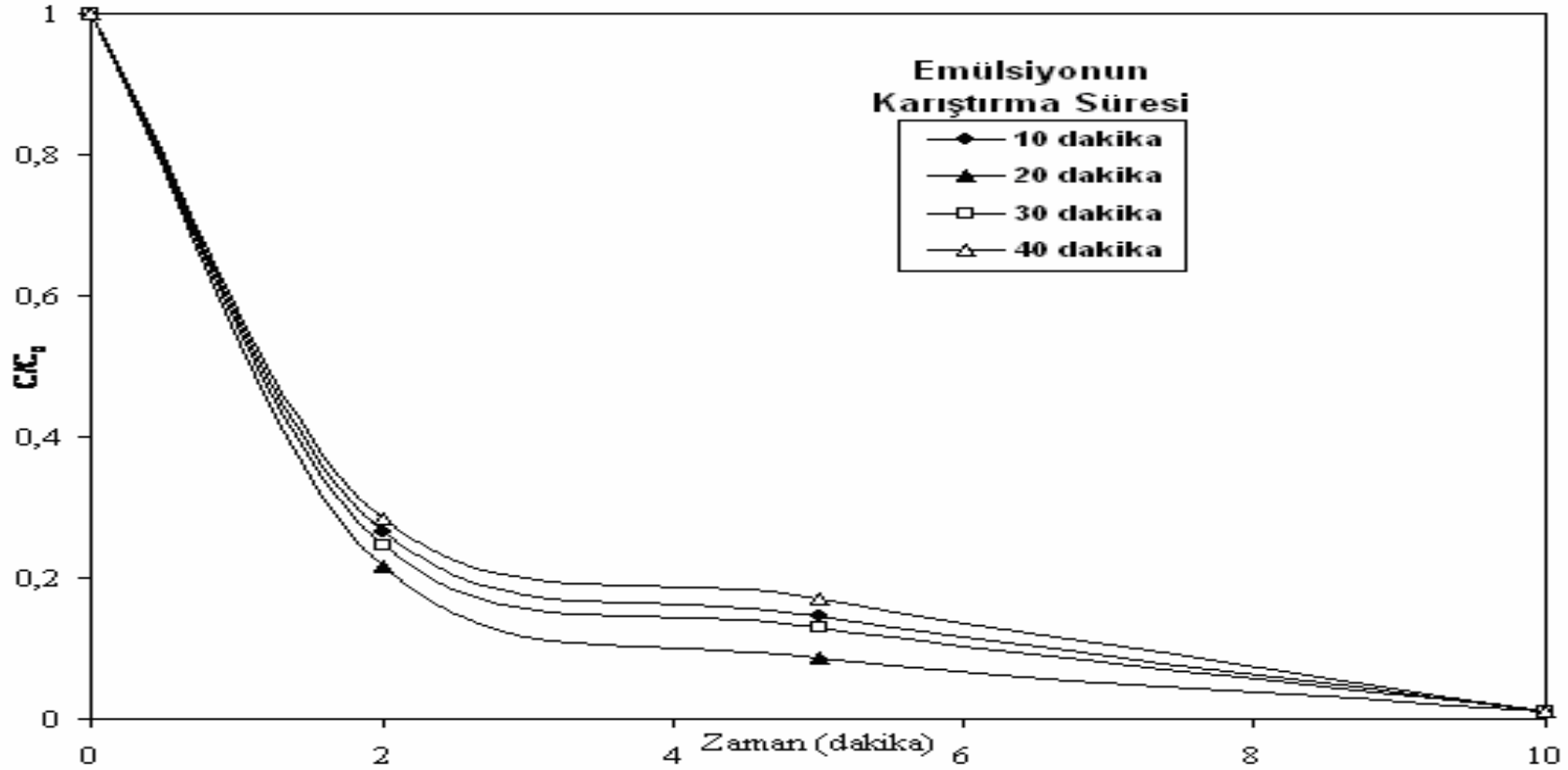
5.14. Emülsiyon Karıştırma Süresinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile DBHQ ve TBF nin çözücü (Kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, emülsiyonun karıştırma hızı 1800 dev/dak olarak sabitlenerek emülsiyonun karıştırılma süresi 10 ile 40 dakika arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.13’de ve Şekil 5.13’de verilmiştir. Tablo 5.13 ve Şekil 5.13’de görüldüğü gibi, en yüksek ekstraksiyon verimi 20 dakikalık emülsiyon karıştırma süresinde elde edilmiştir. Ancak 5. dakika sonrasında alınan numunelerde emülsiyonu karıştırma süresinin ekstraksiyona etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Bu durumda, zamandan tasarruf etmek amacıyla emülsiyon karıştırma süresinin 10 dakika olabileceği anlaşılmıştır.

Tablo 5.13 Emülsiyonun karıştırma süresinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi

[Sıyırma Fazı: 25 mL [pH = 5.00] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 4 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 86 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0₂; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı: 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 400dev/dak]

	Emülsiyon Karıştırma Süresi			
	10 dakika	20 dakika	30 dakika	40 dakika
Süre(dk)	C/C_0	C/C_0	C/C_0	C/C_0
0	1	1	1	1
2	0,265	0,215	0,245	0,285
5	0,147	0,087	0,129	0,169
10	0,010	0,010	0,010	0,010
C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C₀ : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C₀ :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)				



Şekil 5.13 Emülsiyonun karıştırma süresinin Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi

[Sıyırma Fazı: 25 mL [pH = 5.00] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 6 SPAN 80; % 4 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 86 Kerosen; Besleme Çözeltisi Co/Ni Oranı: 200 / 200; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 10.0; Faz Oranı; 5/6; Muamele Oranı: 250/55; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1800dev/dak; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 400dev/dak]

5.15. Optimum Şartlarda Besleme Çözeltisinde Co-Ni Konsantrasyonlarının (Eşit Molar) Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Tablo 5,14 Optimum Şartlarda Emülsiyon Tipi Sıvı Membran prosesiyle Co/Ni Ayrılması

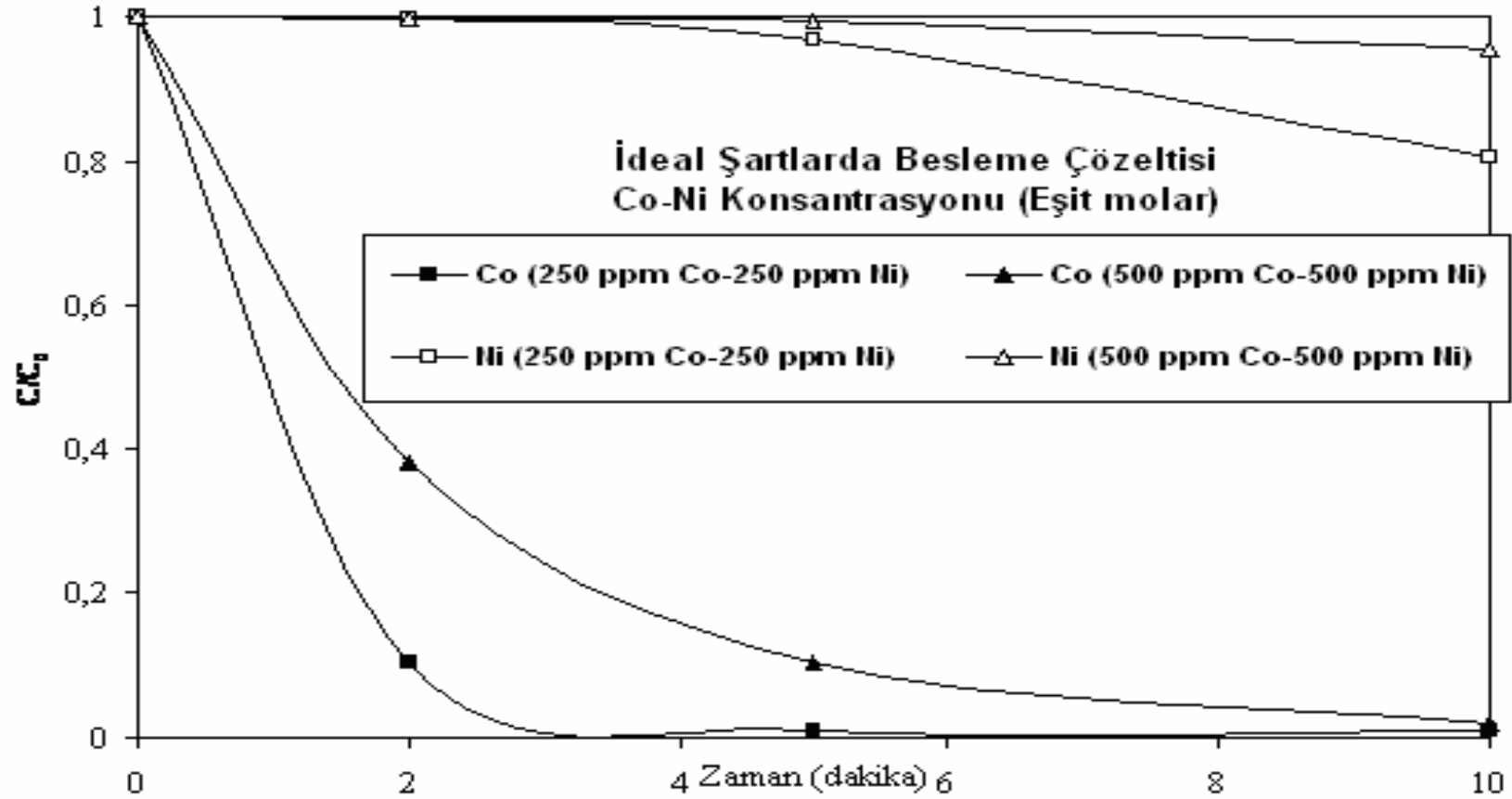
Yüzey aktif madde (SPAN 80) konsantrasyonu	%6 (w/w)
5-7-dibromo-8-hydroxyquinoline konsantrasyonu	%4 (w/w)
Tributil fosfat (TBP) konsantrasyonu	%4 (w/w)
Çözücü (Kerosen) konsantrasyonu	%86 /w/w)
Sıyırma çözeltisi (pH=5 tamponlu)	25 mL 0.01 M EDTA
Emülsiyon karıştırma hızı	1800 dev/dak
Faz oranı (V_S / V_M)	5/6
Muamele oranı (V_B / V_E)	250/55
Besleme çözeltisi pH'sı	pH=10
Besleme çözeltisi karıştırma hızı	400 dev/dak
Besleme çözeltisi kobalt konsantrasyonu	250 mg/L ve 500 mg/L
Besleme çözeltisi nikel konsantrasyonu	250 mg/L ve 500 mg/L
Besleme çözeltisi hacmi	250 mL
Membran çözeltisi hacmi	30 mL

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile DBHQ ve TBF nin çözücü (Kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, optimum şartların amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.15'te ve Şekil 5.14'de verilmiştir. Şekil 5.14 ve Tablo 5.15'te görüldüğü gibi kobaltın başlangıçtan itibaren seçici olarak ayrılmaya başlamış ve 10 dakika sonunda hemen hemen tamamı ayrılmıştır. Nikelin ise hemen hemen tamamının çözeltide kaldığı gözlemlenmiştir.

Bu durum, sentetik olarak hazırlanan ve Co-Ni içeren amonyaklı çözeltilerde Co(II)'nin DBHQ içeren emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile kobaltın nikel yanından selektif olarak ayrılabilceğini göstermiştir.

Tablo 5.15 İdeal Şartlarda Co-Ni konsantrasyonlarının (eşit molar) Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi [Sıyırma Fazı: 30 mL [pH = 5.50] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 8 SPAN 80; % 6.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 82 Kerosen; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 9.0; Faz Oranı; 6/6; Muamele Oranı: 250/60; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1600dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 20 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 700dev/dak]

	Optimum Şartlarda Besleme Çözeltisi Co-Ni Konsantrasyonu			
	Co		Ni	
	Co/Ni=250/250	Co/Ni=500/500	Co/Ni=250/250	Co/Ni=500/500
Süre(dk)	C/C_0	C/C_0	C/C_0	C/C_0
0	1	1	1	1
2	0,105	0,379	0,998	0,998
5	0,010	0,105	0,967	0,995
10	0,010	0,020	0,805	0,955
C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C₀ : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C₀ :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)				

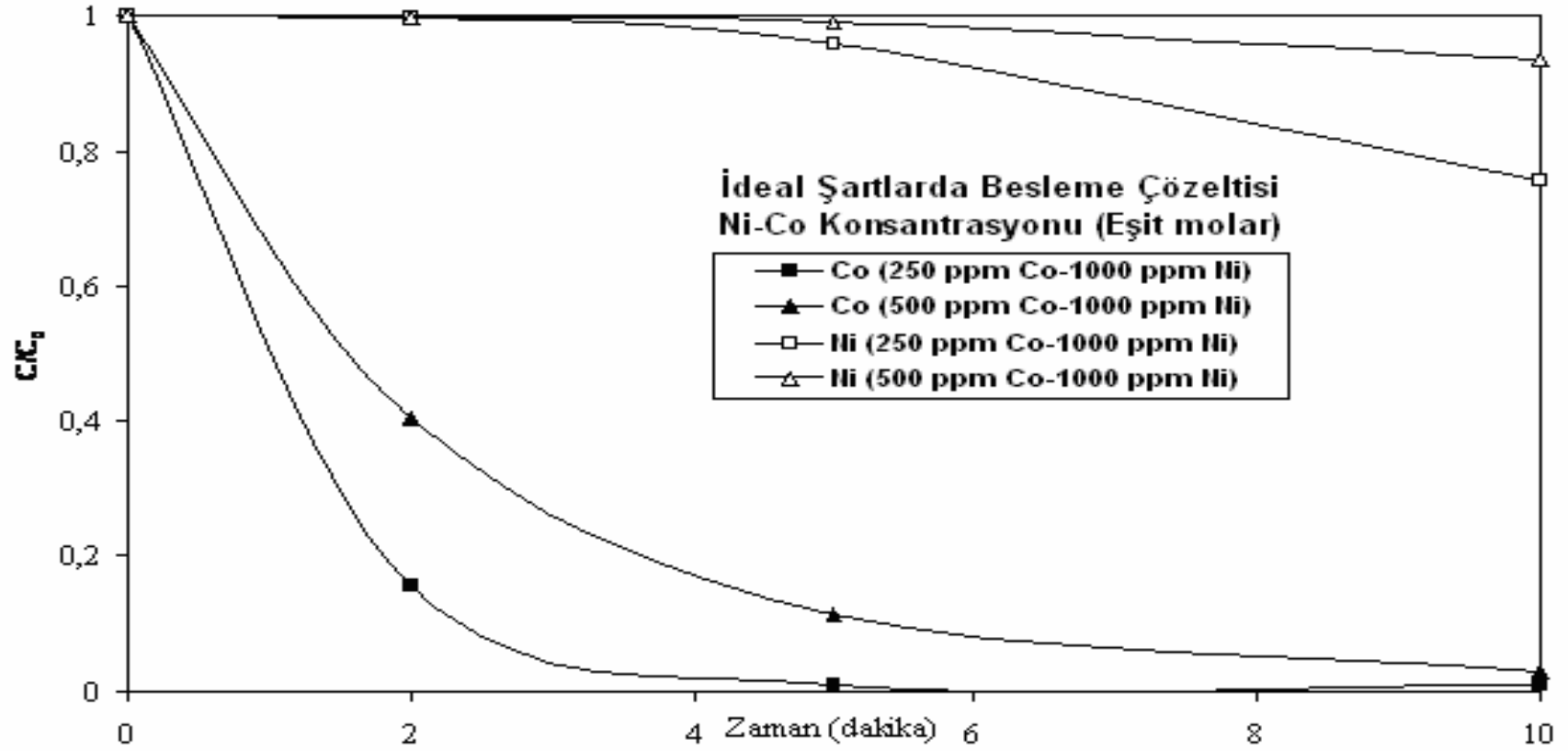


Şekil 5.14 Optimum Şartlarda Co-Ni konsantrasyonlarının (eşit molar) Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi
[Sıyırma Fazı: 30 mL [pH = 5.50] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 8 SPAN 80; % 6.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 82 Kerosen; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 9.0; Faz Oranı; 6/6; Muamele Oranı: 250/60; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1600dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 20 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 700dev/dak]

5.16. Optimum Şartlarda Besleme Çözeltisinde Değişen Kobalt Konsantrasyonlarının (Nikel Konsantrasyonu sabit) Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Tablo 5.16 Optimum Şartlarda işlem Süresinin ve değişen kobalt konsantrasyonun (nikel konsantrasyonu sabit) Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi
 [Sıyırma Fazı: 30 mL [pH = 5.50] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 8 SPAN 80; % 6.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 82 Kerosen; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 9.0; Faz Oranı; 6/6; Muamele Oranı: 250/60; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1600dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 20 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 700dev/dak]

	Optimum Şartlarda Besleme Çözeltisi Co-Ni Konsantrasyonu			
	Co		Ni	
	Co/Ni=250/100	Co/Ni=500/100	Co/Ni=250/100	Co/Ni=500/100
	0	0	0	0
Süre(dk)	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀
0	1	1	1	1
2	0,155	0,403	0,998	0,998
5	0,010	0,115	0,958	0,991
10	0,010	0,030	0,758	0,936
C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C ₀ : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C ₀ :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)				



Şekil 5.15 Optimum Şartlarda işlem Süresinin ve değişen kobalt konsantrasyonunun (nikel konsantrasyonu sabit) Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi [Sıyırma Fazı: 30 mL [pH = 5.50] 0.01 M EDTA; içeren bir çözelti; Membran Çözeltisi: % 8 SPAN 80; % 6.0 5-7-dibromo-8-HQ; % 4 TBP; % 82 Kerosen; Besleme Çözeltisinin Başlangıçtaki NH₃ Konsantrasyonu: 6.0; Besleme Çözeltisi pH si: 9.0; Faz Oranı; 6/6; Muamele Oranı: 250/60; Emülsiyon Karıştırılma Hızı: 1600dev/dak; Emülsiyon Karıştırma Süresi: 20 dak.; Besleme Çözeltisi Karıştırılma Hızı: 700dev/dak]

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Sentetik olarak hazırlanan amonyaklı Co-Ni içeren çözeltinin, ekstraktant olarak DBHQ içeren emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile muamelesinden aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Besleme çözeltisindeki NH_3 konsantrasyonu 3-8 M arasında değiştirilmiş ve en uygun besleme çözeltisinin 6 M olduğu anlaşılmıştır.
2. Besleme çözeltisinin pH'sı 8 ile 10,5 arasında değiştirilmiş, ve en uygun besleme çözeltisi pH'sının pH= 9 olduğu tespit edilmiştir.
3. Sıyırma çözeltisinde kompleks yapıcı olarak kullanılan EDTA'nın konsantrasyonu 0,000 ile 0,020 M arasında değiştirilmiş ve en uygun EDTA konsantrasyonunun 0,01 M olduğu görülmüştür.
4. Sıyırma çözeltisi pH'sı 4-6 arasında değiştirilmiş ve en uygun sıyırma çözeltisi pH'sı pH= 5 olduğu görülmüştür.
5. Sıyırma çözeltisi tipi olarak 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 0,5 M Na_2CO_3 ve 0,010 M EDTA kullanılmıştır. En uygun sıyırma çözeltisinin 0,010 M EDTA olduğu görülmüştür.
6. Faz oranı (V_s/V_m) 3/6 ile 6/6 arasında değiştirilmiş ve en iyi faz oranının 5/6 olduğu görülmüştür.

7. Muamele oranı (V_B/V_E) 250/55 ile 250/25 arasında değiştirilmiş ve en yüksek kobalt konsantrasyon veriminin işlem süresi sonunda 250/55 olduğu anlaşılmıştır.
8. Yüzey aktif madde konsantrasyonu %2 ile %8 arasında değiştirilmiş ve en uygun yüzey aktif madde konsantrasyonunun %6 olduğu tespit edilmiştir.
9. Ekstraktant (DBHQ) konsantrasyonu %2 ile %8 arasında değiştirilmiş ve en uygun ekstraktant konsantrasyonu %4 olduğu tespit edilmiştir.
10. Tributyl fosfat (TBF) konsantrasyonu %0 ile %6 arasında değiştirilmiş ve en uygun TBF konsantrasyonunun %4 olduğu görülmüştür.
11. Besleme çözeltisi karıştırma hızı 300dev/dak ile 800dev/dak arasında değiştirilmiş ve en uygun karıştırma hızının 400 dev/dak olduğu görülmüştür.
12. Emülsiyon çözeltisinin karıştırma hızı 1400dev/dak ile 2000dev/dak arasında değiştirilmiş ve en uygun karıştırma hızının 1600 dev/dak olduğu tespit edilmiştir.
13. Emülsiyonun karıştırılma süresi 10 ile 40 dakika arasında değiştirilmiş ve en uygun karıştırma süresinin 10 dakika olduğu görülmüştür.
14. Optimum şartlarda kobalt-nikel içeren amonyaklı sentetik çözeltilerden kobaltın nikel yanından selektif olarak ayrılması sağlanmıştır.

6.2. Öneriler

Sentetik amonyaklı çözeltilerden kobaltın nikel yanından ayrılmasını sağlayan bu proseste ekstraktant çiftleri denenerek sağlanacak sinerjik etki ile kobaltın nikel yanından daha yüksek bir ayırma faktörü ile ayrılabilceği mümkün görülmekte ve endüstriyel atık çözeltilere uygun fraksiyonlu çöktürme yapıldıktan sonra uygulanabileceği mümkün görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] HABASHİ. F., “Handbook of Extractive Metallurgy”, Vol. 2, WILEY – VCH, Germany, 1997
- [2] S. F. Sibley, “Cobalt”, www.usgs.gov mart 2008
- [3] K. B. Shedd, “Cobalt”, www.usgs.gov mayıs 2007
- [4] <http://www.inchem.org> mart 2008
- [5] <http://www.healthy.net> mart 2008
- [6] <http://www.kimyaevi.org/elementler/kobalt> nisan 2008
- [7] KUMBASAR, R.A., “Asidik Çözeltilerden Sıvı Membranlarla Galyumun Ayrılması ve Zenginleştirilmesi”, Doktora Tezi, SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2002
- [8] ONUR, B., “Bursa Orhaneli Nikel Cevherinin Zenginleştirme Olanaklarının araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
- [9] GÖKÇE, A., “Maden yatakları” Cumhuriyet Üniversitesi Kütüphanesi Yayınları, Sivas
- [10] <http://www.kimyaevi.org> nisan 2008
- [11] <http://tr.wiktionary.org> haziran 2007
- [12] BİLİCİ, S, “Periyodik cetvel”, Bitirme Tezi Afyon Kocatepe Üniversitesi, Metal Eğitimi Bölümü, Afyon,
- [13] ANNA C. F, “National Bureau of Standards, ASM Handbook”, V.13, Corrosion, p.1324-1335
- [14] <http://193.51.164.11/htdocs/monographs/Vol74/Implants.html> haziran 2007
- [15] W,MERTZ, “Trace Elements In Human and Animal Nutrition – Fifth Edition”, Vol.1, Academic Pres, 1987

- [16] M,J,KENDRİCK, M,T, MAY, M,J, PLİSHKA, K,D, ROBINSON, “Metals in Biological Systems” 1992
- [17] Kobalt Metall und Kobaltverbindungen, 2001, CAS Nr.7448-84-4
- [18] UYSAL, U., ÖNER, M., “Design of extraction Process with Interactive Graphical Programming”, Journal of Engineering and Natural Science, Sigma 2006/1, 2006.
- [19] ÇOŞAR, T., ZİYADANOĞULLARI, R., “Seperation of Molybdenum, Vanadium and Nickel by Liquid – Liquid Extraction”, Tübitak, 22(1998)-379,386,1997.
- [20] GUPTA, B., DEEP,A., TANDON, S.N., “Recovery of Chromium and Nickel from Industrial Waste”, Ind. Eng. Chem. Reas., 41-2948, 2952, 2002
- [21] EISENMANN, J.L., “Nickel Recovery from Electroplating Rinsewaters by Elektrodialysis”, US. Environmental Protection Agency, EPA-600/S2-81-130, 1981
- [22] GOUTHRO, R.P., “Recovery and Purification of Nickel Salts and Chromic Acid using The Recoflo Systm”, Metal Finisher’s Association of India, Tech. Paper:145,1999
- [23] SAFAVİ, A.,SHAMS,E., “Selective and Efficient Liquid Membran Transport of Gold and gold Cyanide using an Anion Carrier”, Journal of Membrane Science 157,171-176,1999.
- [24] MANEA, F., DALEA,V., MASU,S.,NEGRA,P., “Seperation of Co(II) and Ni(II) Ions From Wastewater By Emulsion Liquid Membrane Technique”, National Research and Development Institute for Industrial Ecology , Victoriei no:2 ,1900, 2003
- 25 HO,W.S., “ Supported Liquid Membrane Process for Chromium Removal and Recovery”, US. Patent 6,171,563,2001.
- 26 HO,W.S., WANG,B., NEUMULLER,E., ROLLER,J., “Supported Liquid Membrane for Removal and Recovery of Metals From Wastewaters and Process Streams”, Environmental Progress, Vol.20, No.2, 2001
- 27 www.kimyamuhendisi.com haziran 2007
- 28 LI, N.N., “Removal of Organic Compounds By Liquid Membrane”, US. Patent 3 617 546, 1976
- 29 GÜREL, L., BÜYÜKGÜNGÖR, H., “Liquid Membranes in Advanced Treatment”, Journal of Engineering and Natural Science, Sigma 2006/2, 2006

- 30 PORTER, M., C., "Handbook of Industrial Membrane Technology" Reprint Edition, Noyes Publication, pp.38,1990
- 31 IZATT, R.M., LINDH, G.C., BRUENINIG, R.L., BRADSHAW, J.S., LAMP, J.D., CHRISTENSEN, J.J., "Design of Cation Selectivity into Liquid Membrane Systems Using Macrocyclic Carriers", *Pure Appl.Chem.*, 58(11), 1453-1460, 1986
- 32 BOYADZHIEV, L., LAZAROVA, Z., "Liquid Membrane in Membrane Separation Technology: Principles and Applications", Ed. By R.D Noble and S.A. Stern, Elsevier, pp. 283-352,1995
- 33 NOBLE, R.D., KOVAL, C.A., "Facilitated Transport Membrane Systems", *Chemical Engineering Progress*, 85(3),58-70, 1989
- 34 AR. G., "Sitrik Asidin Aliquat 336 Yardımı ile Emülsiyon Tipi Sıvı Membranlarla Ekstraksiyonu" , Yüksek Lisans Tezi ,SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2002.
- 35 FYLES, T.M., "Inclusion Aspects of Membrane Chemistry", Vol.2, Kluwer Academic Publishers, London, pp.76-79, 1991
- 36 BEHR, J.P., KHEN, J.M., "Journal of American Chemical Soc.", 95, 610, 1973.
- 37 KIRCH, M., "These de Doctorat es Sciences" , Universite Louis Pasteur, Strasbourg, France, 1980
- 38 TSUKUBE, H.J., "Journal of American Chemical Soc.", *Perkin Trans I*, 29, 1983.
- 39 MCBRIDE, D.M., IZATT, R.M., LAMB, J.D., CHRISTENSEN, J.J., "In Inclusion Compounds", Vol.3, Ed. Atwood, J.L., Davies, J.E.D., Macnicol, D.D., Academic Press, London, pp. 571, 1984.
- 40 IZATT, R.M., LINDH, G.C., BREUNING, R.L., BRADSHAW, J.S., LAMB, J.D., CHRISTENSEN, J.J., "Pure Application Chemistry", 58, 1453, 1986.
- 41 PAINTER, G.R., PRESMAN, B.C., "Top Curr. Chem." , 101,83, 1982.
- 42 HIRATANI, K., TAGUCHI, K., SUGIHARA, H., ITO, K., "Bull. Chem. Soc." Jpn., 57, 1976, 1984.
- 43 MANZAK, A., "Emülsiyon Tipi Membranlarla Laktik Asidin Ekstraksiyonu", Doktora Tezi, SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2005.
- 44 MARR, R., KOPP, A., "Liquid Membrane Technology-A Survey of phenomena, Mechanisim and Models", *Int.Chem.Eng.*, 22, 44-60, 1982.

- 45 LOIACONO, O., DRIOLI, E., MOLINARI, R., “Metal Ion Separation and Concentration with Supported Liquid Membranes”, *J.Memb.Sci.*, 28,123-138, 1986
- 46 CHIARIA, R., HORWITZ, E.P., RICKERT, P.G., HODGSON, K.M., “Application of Supported Liquid Membranes for Removal of Uranium from Groundwater”, *Sep.Sci.Tech.*, 25,1571-1585,1990
- 47 HO, W.S.W., SIRKAR, K.K., “Membran Handbook”, Van Nostrand Reinhold, New York, pp.976, 1992.

ÖZGEÇMİŞ

İbrahim ŞAHİN, 15.03.1974 de Aydın' da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Nazilli'de tamamladı. 1992 yılında Nazilli Lisesinden mezun oldu. 1993 yılında başladığı 19 Mayıs Üniversitesi Amasya Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünü 1997 yılında bitirdi. 1998 yılında öğretmenliğe başladı. 1998-2002 yılları arasında Şanlıurfa'da görev yaptı. Şu anda Sakarya'da Sapanca Mesleki ve Teknik Eğitim Merkezinde Kimya Öğretmeni olarak görev yapmaktadır.