

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKUR FABRİKASI LIÇ ATIKLARINDAN
GERMANYUMUN EMÜLSİYON TİPİ SIVI
MEMBRANLARLA AYRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager. Canan BALLI

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Osman TUTKUN

Mayıs 2007

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇINKUR FABRİKASI LİÇ ATIKLARINDAN
GERMANYUMUN EMÜLSİYON TİPİ SIVI
MEMBRANLARLA AYRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager.Canan BALLİ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 21 / 05 /2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Prof. Dr. Osman Tutkun
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr. Eşref Avcı
Üye**

**Prof. Dr. Murat Teker
Üye**

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında her türlü çalışma imkânı sağlayan, derin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım hocam Sayın Prof. Dr. Osman TUTKUN'a sonsuz saygı ve teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitim sırasında değerli bilgilerinden faydalandığım Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a teşekkürlerimi arz ederim. Deney çalışmalarım sırasında bilgilerini esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Recep Ali KUMBASAR'a teşekkür ederim.

Deney çalışmalarım sırasında her türlü teşvik ve fedakârlığı esirgemeyen, maddi ve manevi her konuda destek veren, deney çalışmalarına yardımcı olan Sayın Arş. Gör. Volkan EYÜPOĞLU' na teşekkürü bir borç bilirim.

Lisansüstü eğitim sırasında maddi ve manevi emeğini esirgemeyen aileme şükranlarımı sunarım. Eğitimim ve tezimin hazırlanması sırasında destek veren, yanımda olan, sabreden ve fedakârlık gösteren eşime teşekkür ederim.

Bu tez Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı tarafından 2007.50.01.025 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Canan BALLI

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GERMANYUM.....	3
2.1. Bulunuşu ve Elde Edilişi.....	3
2.2. Özellikleri.....	5
2.2.1. Fiziksel özellikleri.....	5
2.2.2. Kimyasal özellikleri.....	6
2.3. Bileşikleri.....	8
2.4. Reaksiyonları.....	8
2.4.1. Hava ile reaksiyonu.....	8
2.5. Kullanım Alanları.....	8
2.6. Fiyatları.....	9
2.7. Mineralleri.....	10
2.8. Germanyum Zenginlikleri.....	11
2.8.1. Germanyum mineral şeklinde ise.....	11
2.8.2. Diğer uygulamalar.....	12

2.9. Germanyumun Ayrıştırılması	13
2.10. Uluslararası Germanyum Ticareti.....	13
2.11. Germanyumun Ekstraksiyon Mekanizması.....	14
BÖLÜM 3.	
SIVI MEMBRAN PROSESLERİ.....	16
3.1. Bulk Tipi Sıvı Membranlar.....	16
3.2. Destekli Sıvı Membranlar.....	18
3.3. Emülsiyon Tipi Sıvı Membranlar.....	20
3.3.1. Kütle transfer mekanizmaları	21
3.4. Sıvı Membran Uygulamaları.....	25
3.4.1. Endüstriyel uygulamalar.....	25
3.4.1.1. Metal ekstraksiyonu.....	25
3.4.1.2. Atık su arıtımı.....	26
3.5. Sıvı Membran Prosesinin Ekonomisi.....	27
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL METOT.....	29
4.1. Kimyasallar.....	29
4.2. Metot.....	29
4.2.1. Liç işlemi.....	29
4.2.2. Bakırın demir tozu ile indirgenmesi.....	30
4.2.3. Emülsiyon tipi sıvı membran prosesi.....	31
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR.....	33
BÖLÜM 6.	
TARTIŞMA Ve ÖNERİLER.....	35
6.1. Giriş.....	35
6.2. Çözücü Tipinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	35
6.3. Ekstraktant Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	38
6.4. Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi	39

6.5. Modifiyer Tipinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	41
6.6. Modifiyer Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	42
6.7. Karıştırma Hızının Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	43
6.8. Muamele Oranının Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	45
6.9. Faz Oranının Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	46
6.10. Sıyırma Çözeltisi Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi..	47
6.11. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi.	49
6.12. Optimum Şartlarda Germanyum Ekstraksiyonu.....	50
6.13. Membran Seçiciliği.....	51
KAYNAKLAR.....	63
EKLER.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	69

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	: Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
aq	: Sulu çözelti
C/C ₀	: Germanyum iyonlarının her hangi bir andaki konsantrasyonunun (C) başlangıç konsantrasyonuna (C ₀) oranı
ECA(436J)	: İyonik olmayan poliamin yüzey aktif maddesi , ExxonMobil
Kelex 100	: Ekstraktant cinsi (7-(4-etil-1-metiloktil)-8-hidroksi kinolin)
Kerosen	: Çözücü cinsi
Escaid 110	: Parafinik petrol karışımı, ExxonMobil
LM	: Sıvı membran
SX	: Solvent ekstraksiyonu
W/O/W	: Organik/su/organik
O/W	: Suda organik tipi emülsiyon
W/O	: Organikte su tipi emülsiyon
org	: Organik
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu molar konsantrasyonunun eksi logaritması
ppm	: Konsantrasyon (parts per million), mg/L
V _F /V _E	: Besleme hacminin emülsiyon hacmine oranı
%	: Yüzde
\$: Dolar

Kısaltmalar Listesi

cm ³	: Santimetreküp
dak	: Dakika
dev/dak	: Devir/dakika

g	: Gram
kg	: Kilogram
mg	: Miligram
mm	: Milimetre
m ²	: Metrekare
m ³	: Metreküp
µm	: Mikrometre

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Germanyum elementinin resmi.....	4
Şekil 2.2.	Germanyumun kabuk modeli.....	6
Şekil 2.3.	Germanyumun indirgenme potansiyelinin şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.4.	Germanyumun fiyatlarının yıllara göre dağılımı.....	10
Şekil 2.5.	Kelex 100; 7-(4-etil-1-metiloktil)-8-hidroksikinolin.....	14
Şekil 3.1.	Bulk tipi sıvı membran geometrileri	17
Şekil 3.2.	Destekli sıvı membran tipi.....	18
Şekil 3.3.	Emülsiyon tipi sıvı membran.....	20
Şekil 3.4.	Emülsiyon sıvı membran sisteminin sistematiği.....	21
Şekil 3.5.	Sürekli akımda çalışan sıvı membran prosesi akım şeması.....	23
Şekil 3.6.	Bakır giderilmesinin şematik mekanizması.....	24
Şekil 4.1.	Liç düzeneği.....	29
Şekil 6.1.	Çözücü tipinin germanyum ekstraksiyonuna etkisi.....	37
Şekil 6.2.	Ekstraktant (Kelex 100) konsantrasyonunun germanyumun ekstraksiyon hızına etkisi.....	39
Şekil 6.3.	Yüzey aktif madde konsantrasyonunun germanyum ekstraksiyon hızına etkisi.....	40
Şekil 6.4.	Modifiyer tipinin germanyum ekstraksiyon hızına etkisi.....	42
Şekil 6.5.	Modifiyer konsantrasyonunun germanyum ekstraksiyon hızına etkisi.....	43
Şekil 6.6.	Karıştırma hızının germanyum ekstraksiyon hızına etkisi.....	44
Şekil 6.7.	Muamele oranının germanyum ekstraksiyon hızına etkisi.....	46
Şekil 6.8.	Faz oranının germanyum ekstraksiyon hızına etkisi.....	47
Şekil 6.9.	Sıyırma çözeltili konsantrasyonunun germanyum ekstraksiyon hızına etkisi	48

Şekil 6.10. Başlangıç besleme konsantrasyonunun germanyum ekstraksiyonuna etkisi.....	50
Şekil 6.11. Optimum şartlarda germanyum ve diğer iyonların ekstraksiyonu.	53

TABLolar

Tablo 2.1.	Periyodik cetvel.....	4
Tablo 2.2.	Germanyumun iyonlaşma enerjileri.....	6
Tablo 2.3.	Germanyumun izotopları ve yarılanma süreleri.....	7
Tablo 2.4.	Germanyumun fiyatları.....	10
Tablo 2.5.	Germanyumun mineralleri.....	11
Tablo 6.1.	Çözücü tipinin germanyum ekstraksiyonuna etkisi.....	36
Tablo 6.2.	Bazı çözücülerin 20 °C'deki viskozite ve yoğunlukları.....	37
Tablo 6.3.	Ekstraktant (Kelex 100) konsantrasyonunun germanyumun ekstraksiyon hızına etkisi.....	38
Tablo 6.4.	Yüzey aktif madde konsantrasyonunun germanyum ekstraksiyon hızına etkisi.....	40
Tablo 6.5.	Modifiyer tipinin germanyum ekstraksiyon hızına etkisi.....	41
Tablo 6.6.	Modifiyer konsantrasyonunun germanyum ekstraksiyon hızına etkisi.....	42
Tablo 6.7.	Karıştırma hızının germanyum ekstraksiyon hızına etkisi.....	44
Tablo 6.8.	Muamele oranının germanyum ekstraksiyon hızına etkisi.....	45
Tablo 6.9.	Faz oranının germanyum ekstraksiyon hızına etkisi.....	46
Tablo 6.10.	Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun germanyum ekstraksiyon hızına etkisi.....	48
Tablo 6.11.	Başlangıç besleme konsantrasyonunun germanyum ekstraksiyonuna etkisi.....	49
Tablo 6.12.	Optimum şartlarda germanyum ve diğer iyonların ekstraksiyonu.....	52

Tablo 6.13.	Germanyum ve diğ er iyonların ekstraksiyonu [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 59); Ekstraktant: Kelex 100 (% 20); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 20); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltilisi: 250 mL; Sıyırma çözeltilisi : 25 mL 1 M NaOH; Muamele oranı: (V _E /V _F): 5/25; Faz oranı: (V _s /V _m): 1/1].....	54
Tablo 6.14.	Germanyum ve diğ er iyonların ekstraksiyonu [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 49); Ekstraktant: Kelex 100 (% 20); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 30); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltilisi: 250 mL; Sıyırma çözeltilisi : 25 mL 1 M NaOH; Muamele oranı: (V _E /V _F): 5/25; Faz oranı: (V _s /V _m): 1/1].....	55
Tablo 6.15.	Germanyum ve diğ er iyonların ekstraksiyonu [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 49); Ekstraktant: Kelex 100 (% 20); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 30); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltilisi: 250 mL; Sıyırma çözeltilisi : 25 mL 1 M NaOH; Muamele oranı: (V _E /V _F): 5/25; Faz oranı: (V _s /V _m): 1/1].....	56
Tablo 6.16.	Germanyum ve diğ er iyonların ekstraksiyonu [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 49); Ekstraktant: Kelex 100 (% 20); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 30); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltilisi: 250 mL; Sıyırma çözeltilisi : 25 mL 1 M NaOH; Muamele oranı: (V _E /V _F): 5/25; Faz oranı: (V _s /V _m): 1/1].....	57
Tablo 6.17.	Optimum şartlarda germanyumun diğ er iyonlara göre ayırma faktörleri ve sıyırma çözeltilisi konsantrasyonları.....	58
Tablo 6.18.	Germanyumun diğ er iyonlara göre ayırma faktörleri ve sıyırma çözeltilisi konsantrasyonları [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 59); Ekstraktant: Kelex 100 (% 20); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 20); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltilisi: 250 mL; Sıyırma çözeltilisi : 25 mL 1 M NaOH; Muamele oranı: (V _E /V _F): 5/25; Faz oranı: (V _s /V _m): 1/1].....	59
Tablo 6.19.	Germanyumun diğ er iyonlara göre ayırma faktörleri ve sıyırma çözeltilisi konsantrasyonları [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 49); Ekstraktant: Kelex 100 (% 20); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 30); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltilisi: 250 mL; Sıyırma çözeltilisi : 25 mL 1 M NaOH; Muamele oranı: (V _E /V _F): 5/25; Faz oranı: (V _s /V _m): 1/1].....	60
Tablo 6.20.	Germanyumun diğ er iyonlara göre ayırma faktörleri ve sıyırma çözeltilisi konsantrasyonları [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 49); Ekstraktant: Kelex 100 (% 20); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 30); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltilisi: 250 mL; Sıyırma çözeltilisi : 25 mL 1 M NaOH; Muamele oranı: (V _E /V _F): 5/25; Faz oranı: (V _s /V _m): 1/1].....	61

Tablo 6.21. Germanyumun diğer iyonlara göre ayırma faktörleri ve sıyırma zeltisi konsantrasyonları [Membran karışımı: 25 g; üzücü: Kerosen (% 49); Ekstraktant: Kelex 100 (% 20); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanol (% 30); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme zeltisi: 250 mL; Sıyırma zeltisi : 25 mL 1 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]..... 62

ÖZET

Anahtar kelimeler: Germanyum, sıvı membranlar, solvent ekstraksiyonu, asidik çözeltiler, Kelex 100

Çinkur Fabrikası (Kayseri) elektrolit saflaştırma ünitesinden elde edilen “bakır” keki atığı ortalama, 1450 ppm germanyum, % 16 bakır, % 19,8 çinko, % 2,6 kadmiyum, % 0,38 alüminyum, % 0,72 kobalt, % 0,52 nikel ve % 0,26 demirden ibarettir. Bu katı atık, katı/sıvı oranı $\frac{1}{4}$ olarak, 150 g/L’lik H₂SO₄ ile liç edilerek gerekli asidik liç çözeltileri elde edilmiştir. Çözeltide bulunan bakır, demir tozu ilave edilerek sementasyonla elementel halde çöktürüldü. Son zamanlarda sıvı membran prosesi, solvent ekstraksiyonuna benzer ve alternatif bir ayırma işlemi olarak atık su arıtımı, hidrometalürji, biyokimyasal ve nükleer atıkların işlenmesinde giderek artan bir öneme sahip bulunmaktadır.

Germanyumun asidik çözeltilerden ekstraksiyonu ve çözeltideki diğer iyonlardan ayrılması emülsiyon tipi sıvı membran prosesiyle deneysel olarak incelenmiştir. Germanyumun sıvı membranlarla ekstraksiyonuna etki eden çözücü tipi, yüzey aktif madde (ECA 4360J) konsantrasyonu, ekstraktant (Kelex 100) konsantrasyonu, karıştırma hızı, sıyırma çözeltisi konsantrasyonu, modifiyer tipi ve konsantrasyonu, muamele oranı ve faz oranı gibi önemli parametreler incelenerek gerekli olan uygun değer şartlar elde edilmiştir. Optimum şartlar altında, 10 dakika gibi bir sürede germanyumun yaklaşık % 98’ini ekstrakte etmek mümkün olmuştur. Optimum şartlarda, 284,6 mg/L Ge, 42,60 g/L Zn, 8,87 g/L Cd, 40,08 g/L Fe, 2,00 g/L Co, 1,00 g/L Al içeren asidik (pH 0.80) bir liç çözeltisinden germanyumun 20 dakikada % 99,1’i ekstrakte edilmiş olup, germanyumun Zn, Cd, Fe, Co, Ni ve Al’a göre başlangıç konsantrasyona dayanan ayırma faktörleri 11,8, 6,1, 1223, 16,8, 7,3 ve 14,4 olarak elde edilmiştir.

SEPARATION AND RECOVERY OF GERMANIUM FROM A ZINC PLANT (ÇİNKÜR AŞ) PRECIPITATE BY EMULSION LIQUID MEMBRANES

SUMMARY

Key words: Germanium, emulsion liquid membranes, solvent extraction, acidic leach liquors, Kelex 100

The “copper” cake, obtained from a zinc plant (Çinkür Co., Kayseri) electrolyte purification section, consists an average of 1450 ppm germanium, 16 % copper, 19,8 % zinc, 2,6 % cadmium, 0,38 % aluminium, 0,72 % cobalt, 0,52 % nickel, and 0,26 % iron. This precipitate has been leached with a 150 g/L H₂SO₄, solid/liquid ratio ¼, and thus acidic leach liquor are obtained. Copper in the solution has been precipitated in an elemental form by cementation adding iron dust. Liquid membrane process has recently received an increasing attention as an alternative and similar process to solvent extraction in waste water treatment, hydrometallurgy, biochemical and nuclear waste processing.

The extraction of germanium from acidic leach liquors and its separation from other ions have been experimentally studied by an emulsion type liquid membrane. The important parameters, affecting on the germanium extraction, such as solvent type, surfactant (ECA 4360J) concentration, extractant (Kelex 100) concentration, stirring speed, stripping solution (NaOH) concentration, modifier type and concentration, treatment ratio (V_E/V_F), and phase ratio (V_s/V_m) have been examined and the optimum conditions have been obtained. In the optimum conditions, for the acidic leach solution, pH being 0.80, that contains 284,6 mg/L Ge, 42,60 g/L Zn, 8,87 g/L Cd, 40,08 g/L Fe, 2,00 g/L Co, 1,00 g/L Al, 99.1 % of germanium has been extracted, and the separation factors of germanium with respect to Zn, Cd, Fe, Co, Ni and Al, based on the initial feed concentration, have been found to be of 11,8, 6,1, 1223, 16,8, 7,3, and 14,4, respectively, in 20 minutes.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son yıllarda moleküler karışımların ayrılması için yarı geçirgen membranların kullanılmasında önemli gelişmeler olmuştur. Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz, diyaliz ve elektrodializ en önemli membran ayırma işlemleri olarak kabul edilmiştir. Sıvı membran prosesi hidrokarbon karışımlarının ayrılması, atık su arıtımı, hidrometalurji dahil çok çeşitli uygulamalarda potansiyel kullanım alanına sahiptir.

Sıvı membran prosesinde ekstraksiyon ve sıyırma kademeleri solvent ekstraksiyonuna göre daha az olup, yatırım ve işletme maliyetleri daha düşüktür. Son teknoloji gelişiminin mevcut durumu, belirtilen teknik gerçekleştirim için en büyük ümidi göstermektedir. Sıvı membranların iki tipi vardır: Emülsiyon tipi sıvı membranlar ve polimer destekli sıvı membranlar.

Emülsiyon tipi sıvı membranlar, ilk defa 1968 yılında Li [1] tarafından formüle edilmiş olup, emülsiyonun sürekli bir faz içerisinde dağıtılmasıyla elde edilir. Düşük viskoziteli bir çözücü emülsiyonu stabilize etmek için yüzey aktif madde ve bazen de bir taşıyıcıdan (ekstraktant) ibaret olan organik faz iki sulu fazı ayırır ve sıvı membran olarak rol oynar. Sulu faz alıcı fazı ve besleme ise sürekli fazı teşkil eder. Destekli sıvı membranlar ise [2–3] gözenekli substrat ekstraktantın organik çözeltiliyle doldurulmasından elde edilir. Destekli sıvı membranlar da emülsiyon hazırlanması ve parçalanması olayları gerek duyulmadığından, destekli sıvı membranlar emülsiyon tipi sıvı membranlara göre üstünlük arz etmektedir. Ayrıca; yüksek ayırma faktörleri, katı membranlara kıyasla daha yüksek kütle akıları, çok daha

yüksek seçiciliklerin elde edilebilmesi, konsantrasyon gradiyentine karşı ayırma ve zenginleştirme, pahalı ekstraktantların kullanılabilmesi, yüksek besleme/sıyırma hacim oranları, askıda katı maddeler içeren çözeltilerin de işlenebilmesi, düşük sermaye ve işletme masrafları, esneklik ve ölçeklendirme kolaylığı nedeni ile üstünlükleri de vardır. Bu nedenle emülsiyon tipi sıvı membranlara göre üstünlüklere sahip olmakla beraber, kısa ömürlü olması henüz giderilemeyen önemli bir eksikliklerdir.

Germanyum nadir elementlerden olup, yer kabuğunda % 0,004–0,0007 oranında bulunur. Yer kabuğunda yoğun olarak bulunmadığından, germanyumun elde edilmesi oldukça zordur. 1886'da C.Winkler, sülfütlü mineral argiroditi analiz ederek, şimdiye kadar rastlamadığı bir element elde etti. Memleketine izafeten germanyum adını verdi.

Germanyum başlıca iki kaynaktan sağlanır:

- 1) Bazı cins maden kömürünün baca tozlarından,
- 2) Çinko rafine endüstrisi yan ürünlerinden,

Yarı metalik, yani metal ile ametaller arasında özellikler gösterir. Periyodik cetvelde dördüncü grupta olup, silisyum ve kalay arasında bulunur. Germanyum (+2) ve (+4) değerliklerini alır. Germanyum ve germanyum oksit kızılötesi ışığa karşı şeffaftır. Bu nedenle infrared detektörlerde, kızılötesi spektroskopilerinde, az miktarda, yüksek bir direnç sağladığı alüminyum ve magnezyumun alaşımlarında kullanılır. Germanyum 1960'ların sonuna doğru gayeye en uygun ve ucuz olduğu için radyo ve diğer ses iletim cihazlarında, yüksek voltaj ve yüksek güç kapasitesine sahip olduğundan da televizyon ve bilgisayarlarda kullanılmaya başlanılmıştır.

Bu tezde germanyumun asidik çözeltilerden emülsiyon tipi sıvı membran tekniğiyle ekstraksiyonu deneysel olarak incelenmiştir. Germanyumun sıvı membranlardan geçişini etkileyen önemli parametreler ile bunların ayırma işlemi üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Bu parametreler; çözücü tipi, yüzey aktif madde tipi konsantrasyonu, ekstraktant tipi, modifiyer tipi ve konsantrasyonu, faz oranı, muamele oranı, karıştırma hızı ve sıyırma çözeltisi konsantrasyonudur.

BÖLÜM 2. GERMANYUM

2.1. Bulunuşu ve Elde Edilişi

1871’de, D.I.Mendelejev mevcudiyetini tahmin etmiştir. 1886’da C.Winkler, sülfütlü mineral argiroditi analiz ederek, şimdiye kadar rastlamadığı bir element elde etti. Memleketine izafeten germanyum adını verdi. Germanyum nadir elementlerden olup, yer kabuğunda % 0,004–0,0007 oranında bulunur. Yer kabuğunda yoğun olarak bulunmadığından, germanyumun elde edilmesi oldukça zordur. Yer kabuğunda bulunan elementlerin miktar olarak otuz altıncısıdır. Hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. Germanyum, argirodit ($4Ag_2S.GeS_2$) mineralinde % 6-7, germanit ($7CuS.FeS.GeS$) mineralinde % 8,7, renierit mineralinde ise % 5-7 oranında bulunur. Son iki mineral en çok Afrika’da bulunur.

Germanyum başlıca iki kaynaktan sağlanır:

- 1) Bazı cins maden kömürünün baca tozlarından,
- 2) Çinko rafine endüstrisi yan ürünlerinden,

Germanyum, yumuşak katranlı maden kömürünün yakılması sırasında yan ürün olarak elde edilir. Çinkonun saflaştırılması sırasında yan ürün olarak elde edilir. Burada elde edilen germanyum sülfür (GeS_2) hidrojen veya karbon ile indirgenir. Yukarıda belirtilen kaynaklardan germanyumun oluşturulabilmesi için uzun işlemler gerekmektedir. Bu iki evrede oluşturulan germanyum henüz saf değildir. İçerisinde bazı yabancı maddeler bulunur. Germanyumun kullanıla bilinmesi için önce içindeki yabancı madde oranının 1/108 'in altına düşürülmesi gerekmektedir. Bunu sağlamak içinde saflaştırma işlemi yapılır [4].

Tablo 2.1.Periyodik cetvel

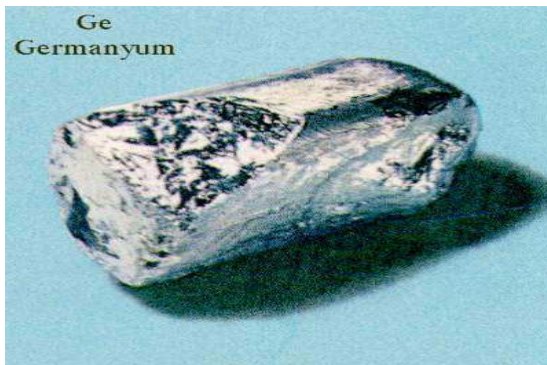
Grup	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 Ca	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57-71 *	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89-103 **	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo

↓

* Lantanitler	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Ty	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
** Aktinitler	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Ac

+Periyodik cetvelde kimyasal seriler

alkali metal	alkalin	lantanit	aktinit	geçiş metalleri
metal	metaloit	ametal	halojen	soygaz



Şekil 2.1. Germanyum elementinin resmi

2.2. Özellikler

Dikkat çekici derecede elektrik özelliklerine sahip gümüş grisi renğinde metalik görünümlü bir elementtir. Yarı metalik, yani metal ile ametaller arasında özellikler gösterir. Periyodik cetvelde dördüncü grupta olup, silisyum ve kalay arasında bulunur. Germanyum (+2) ve (+4) değerliklerini alır. Elmas atomuna benzer kristalleşme gösterir. Atom numarası ve atom ağırlığı 72,59'dur. Kütle numaraları 70 ile 76 arasında değişen 5 tane kararlı, yine kütleleri 65 ile 78 arasında değişen ve yarılanma süreleri nispeten kısa olan 9 tane radyoaktif izotopu vardır. Atmosferik şartlarda gayet kararlıdır. 600–700 °C' de havada oksitlenir. Halojenlerle şiddetli reaksiyon verir. Nitrat ve derişik sülfat asidinde çözünür [5–6].

2.2.1. Fiziksel özellikleri

Simge: Ge

Niteliği: Sert kırılğan grimsi beyaz metal

Yanabilirlik sınıfı: Yanıcı katı, tozu kolayca tutuşur

Fiziki hali (at 20°C & 1atm): Katı

Yoğunluğu: 5.323 g/mL

Erime noktası: 937,4 °C (1210.4K)

Kaynama noktası: 2820 °C (3093K)

Molar hacmi: 13.63 ml/ mol

Mineral sertliği: 6,0

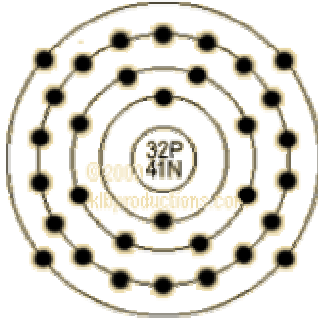
Özgül ısı: 0,320 J g⁻¹ K⁻¹

Isı iletkenliği: 0.599 W/cm K

Buharlaşma entalpisi: 334 k J mol⁻¹

Atomlaşma entalpisi: 377 k J mol⁻¹

Kabuk modeli:



Şekil 2.2. Germanyumun kabuk modeli

2.2.2. Kimyasal özellikleri

Elektron sayısı: 32

Nötron sayısı: 41

Proton sayısı: 32

Elektronik konfigürasyonu: [Ar].3d10.4s2.4p2

Kabuk yapısı: 2.8.18.4

Elektronegatiflik: 2.01 (Pauling birimine göre)

2.62 (Sanderson elektronegatifliğine göre)

Elektron ilgisi: 119 kJ mol⁻¹

Atomik yarıçap: 125 pm (hesaplanan 125 pm)

İyonlaşma enerjisi:

Tablo 2.2. Germanyumun iyonlaşma enerjileri

I. İyonlaşma Enerjisi	762 kJ mol ⁻¹
II. İyonlaşma Enerjisi	1537,5 kJ mol ⁻¹
III. İyonlaşma Enerjisi	3302,1 kJ mol ⁻¹
IV. İyonlaşma Enerjisi	4411 kJ mol ⁻¹
V. İyonlaşma Enerjisi	9020 kJ mol ⁻¹

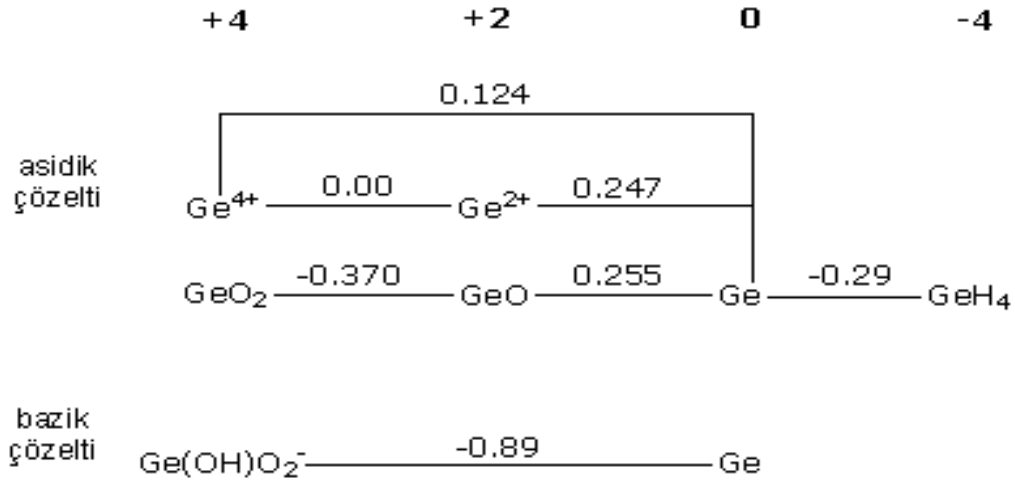
Oksidasyon sayısı: + 4

İzotopları:

Tablo 2.3. Germanyumun izotopları ve yarılanma süreleri

İzotop	Yarılanma Süresi
67Ge	19 dakika
68Ge	270.8 gün
69Ge	1.63 gün
70Ge	Kararlı
71Ge	11.2 gün
72Ge	Kararlı
73Ge	Kararlı
74Ge	Kararlı
75Ge	1.380 saat

İndirgenme potansiyeli:



Şekil 2.3. Germanyumun indirgenme potansiyelinin şematik gösterimi

2.3. Bileşikleri

İki tane önemli bileşiği vardır.

- Germanyum tetraklorür (GeCl₄): Germanyumun klor gazı ile yakılmasından elde edilir. Karbon tetraklorüre benzeyen bir sıvıdır.
- Germanyum -4-oksit (GeO₂) olup, yüksek sıcaklıkta germanyumun oksitlenmesiyle elde edilir. Bunun yanı sıra germanyumun birçok organik bileşikleri de vardır. Bunlar;

GeH₄, Ge₂H₆, GeF₂, GeF₄, GeCl₂, GeCl₄, GeBr₂, GeBr₄, GeI₂, GeI₄, GeO, GeO₂, GeS, GeS₂, GeSe, GeSe₂, GeTe, Ge₃N₄ [7–8].

2.4. Reaksiyonları

2.4.1. Hava ile reaksiyonu

Germanyum metalinin yüzeyi ince bir oksit tabakası ile kaplanır. Germanyumun havada oksijen ile yanması ile germanyum oksidi oluşturur.



2.5. Kullanım Alanları

- 1) Fosfor ve flüoresans lambalarda,
- 2) Yarı iletken yapısı nedeniyle birçok sektörde,
- 3) Germanyum ve germanyum oksit kızılötesi ışığa karşı şeffaftır. Bu nedenle infrared detektörlerde, kızılötesi spektroskopilerinde,
- 4) Kırılma ve dağılım indisinin yüksek olması nedeniyle, fotoğraf makinesi ve mikroskoplar için yüksek nitelikli mercek ve objektif camlarının yapımında kullanılır.

- 5) Germanyum transistorlar elektrogitarlarda kullanılmaktadır.
- 6) Germanyum az miktarda, yüksek bir direnç sağladığı alüminyum ve magnezyumun alaşımlarında kullanılır.
- 7) Soğan, sarımsak ve mantarda bulunan bir mineraldir. Kanseri ve AIDS tedavisinde de kullanılır. Esas fonksiyonu hücre oksijenlenmesini kolaylaştırmaktır.
- 8) Belli bazı germanyum bileşikleri, bakteri öldürücü olarak işe yaramaktadır. Bu bileşiklerin fizyolojik zehirlenme düzeyleri de çok düşüktür.
- 9) Galyum ya da arsenik katışıklarıyla karıştırılmış olarak, birçok vakum tüpünün yerini alan transistorlarda kullanılır.
- 10) Katışıkların bulunması, germanyum elektronlarının ısı ajitatörleri olarak görev yapıp etkinliklerinin olağanüstü artmasına, böylece de, güçlü bir elektrik akımının doğmasına yol açar.
- 11) Fotoelektrik pillerinde bileşik, flüorışıl lambalarda fosfor, metalürjide de alaşım elemanı olarak işe yarar.
- 12) Germanyum 1960'ların sonuna doğru gayeye en uygun ve ucuz olduğu için radyo ve diğer ses iletim cihazlarında, yüksek voltaj ve yüksek güç kapasitesine sahip olduğundan da televizyon ve bilgisayarlarda kullanılmaya başlanılmıştır [9].

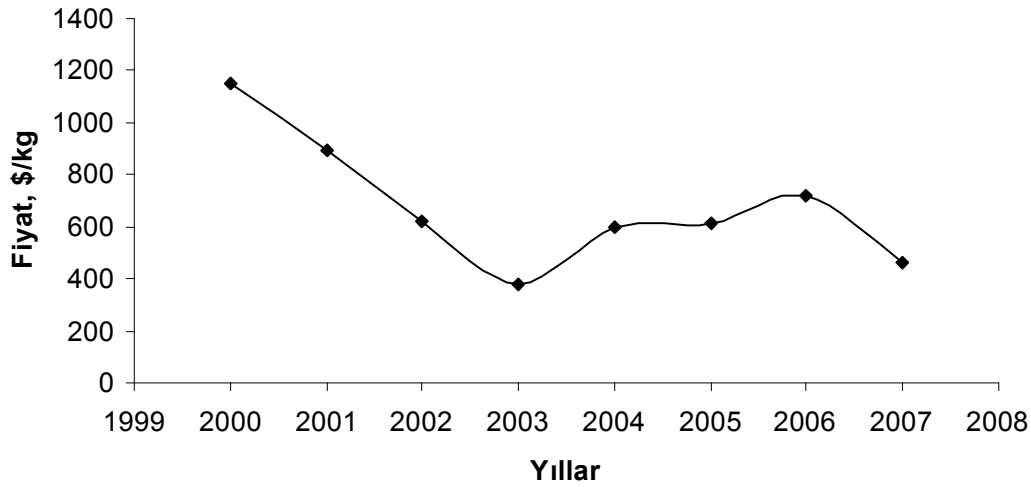
2.6. Fiyatları

Son yıllarda germanyum fiyatları oldukça düşmüştür. 2000 yılından 2007 yılına kadar olan fiyatları Tablo 2.4' de belirtilmiştir. 1992 yılında Rusya ve Çin'den alınan germanyum 300 US \$/kg, Avrupa'dan alınan germanyum 340 US \$/kg iken 1993 yılında fiyatlarda bir düşüş görülmüştür. 1993 yıllarında 275- 325 US \$/kg olan germanyum fiyatları yılsonuna doğru 250- 300 US \$/kg a düşmüştür. Rusya'dan alınan malzeme fiyatı 260- 280 US \$/kg olup Çin'den alınan fiyatı 280- 300 US \$/kg civarındadır. Bu ülkelerden alınan germanyumun kalitesinin EMEC (Established Market Economy Countries) ülkelerinininkinden daha düşük olduğu belirtilmiştir. 1986-1992 yılları arasında, birinci kalite, zon rafinasyonu ile üretilmiş germanyumun fiyatı 1060 US \$/kg olarak sabit kalmış; 1998'de 1700 \$/kg' a kadar

çıkıştır. Hatta 1996 yılında 2000 \$/kg olarak gerçekleşmiştir. GeO₂'in fiyatı ise 1986–1992 yılları arasında 660 US \$/kg olarak sabit kalmıştır. Fakat üreticiler bu ürünün fiyatını 1995 yılında 880 \$/kg, 1996'da 1300 \$/kg' a kadar yükseltmişler; 1997'de ise 950 \$/kg' a kadar düşürmüşlerdir [10].

Tablo 2.4. Germanyumun fiyatları [11].

Yıllar	Fiyat, \$/kg
2000	1150
2001	890
2002	620
2003	380
2004	600
2005	610
2006	720
2007	460



Şekil 2.4. Germanyumun fiyatlarının yıllara göre dağılımı

2.7. Mineralleri

Germanyum yer kabuğunda % 0,0004 oranında bulunmaktadır. Bu oran germanyum minerallerinde % 0,03 (Germanite) ile % 6,4–7,8 (Renierit) arasında değişmektedir. En çok tercih edilen mineralleri germanit ve renierit olup bunlar kovelin, galen veya

arsenikli cevherler ile birlikte bulunurlar. Günümüzde, germanyum başlıca çinko işletmelerinden bir yan ürün olarak geri kazanılmaktadır [10]. Germanyumun bazı mineralleri Tablo 2.1’de gösterilmektedir [12].

Tablo 2.5. Germanyumun mineralleri

İsim ve Bileşik	% Germanyum
Renierite, $Cu_{42}Fe_{16}Ge_6Zn_{3,5}(As+Sn)_{1,5}S_{64}$	6,4–7,8
Ultrabasil $11Ag_2S_{28}PbS_3GeS_22Sb_2S_3$	2,05
Germanite, $10Cu_2SGeS_2As_2S_3$	0,8
Stottite, $FeGe(OH)$	5–10
Itoit $Pb_3[GeO_3(OH)_2(SO_4)_2]$	7,0
Argyrodite, $4Ag_2S.GeS_2$	1,8- 6,9
Canfeldite, $4Ag_2S.(Sn, Ge)S_2$	1,8

2.8. Germanyum Zenginlikleri

2.8.1. Germanyum mineral şeklinde ise;

Esas metal cevherlerindeki germanyum eğer bir mineralin yapısında, genellikle bir cevher zenginleştirme işlemi ile germanyum içeriği yüksek bir germanyum konsantresi elde edilerek, diğer metal konsantresinden ayrılır ve germanyum ünitesine gönderilir. Tsümeb uygulamasında germanyum, kükürlü Cu-Pb-Zn cevheri içerisine dağılmış Germanit ve Renierit mineralleridir. Devreye % 0,053 Ge ile giren cevherden flotasyon işleminden sonra germanyum içeriği % 0,2–0,45 arasında değişen bir germanyum konsantresi % 28 verimle elde edilebilmektedir. Kongo’da Kipushi uygulamasında germanyum, kükürlü Cu-Zn cevherinde ferromagnetik özellikteki Renierit mineralinde bulunmaktadır. Başlangıçta %0,022 olan germanyum içeriği magnetik separasyondan sonra % 0,919’a çıkmaktadır. Bu konsantrenin elektrik fırınında ergitilmesi sırasında kükürlü ve oksitli bileşikler

halinde uçurulan toplanan tozda germanyum, % 4-9'a kadar % 85–90 verimle çıkarılmaktadır. Kongo'daki Kolwezi uygulamasında kükürtlü Cu-Zn cevherinde Renierit mineralinde bulunan germanyum, flotasyondan sonra bakır konsantresiyle birlikte düşey bakır ergitme fırınına ve konvertere gitmektedir. Germanyum ergitme fırınından ve konverterden çıkan toz halinde ortalama konsantrasyonu % 0,36'ya çıkmış olarak toplamaktadır.

2.8.2. Diğer uygulamalar

Esas metal cevheri içine dağılmış germanyum safsızlıklarından konsantre eldesi, tamamıyla esas metal üretiminde uygulanan metotlara bağlıdır. Bunlardan Amerika'daki St. George Mining Corporation uygulamasında başlangıçta % 0,085 olan germanyum bazı liç ve çöktürme işlemleri sonucunda % 1,5'lük germanyum konsantresi şeklinde elde edilmektedir. Bu işlem Cu sementasyon işleminden sonra çözeltiye H_2S gönderilerek kükürtlü germanyum bileşiği çöktürülerek gerçekleştirilmektedir. Esas metal cevheri içine dağılmış düşük konsantrasyondaki germanyum safsızlıklardan Ge üretmek ancak esas metal üretimi sırasında germanyumun yan ürünlerinden birinde biriktirebilmesiyle ekonomik olabilmektedir. Amerika'da bir başka uygulamada, Eagle-Picher tesisine giren Zn konsantresindeki % 0,01-% 0,015 Ge kömür ve NaCl ilavesiyle sinterlendiğinde germanyum, $GeCl_4$ şeklinde süblime edilerek toplanmaktadır.

Belçika'nın Balen yöresindeki kurşun-çinko kompleks tesisine çinko ve kurşun konsantresi ile birlikte germanyum girmektedir. Germanyum çinko tesisinde liç işleminden sonraki artıktaki kurşun tesisinde ise cürufta toplanmaktadır. Kurşun cürufu ve çinko liç artığı buharlaştırmaya tabi tutulduğunda süblimedeki Ge (GeO şeklinde) % 0,1 seviyesine yükseltilmektedir. İtalya'daki tesislerde % 0,013–0,014 seviyelerinde giren Ge çinko tesisinin artık maddelerinde % 0,03–0,06'ya kadar çıkmaktadır. Artık maddelerin işlendiği üniteye toplanan oksitte Ge, % 0,08–0,15'e yükselmektedir.

2.9. Germanyumun Ayrıştırılması

Germanyum ayrıştırılmasının yapıldığı hammaddeler ya esas metal üretimi sırasında buharlaştırılıp toplanmış, ya da cevher zenginleştirme işleminden sonra değişik metotlarla kolay buharlaşabilen GeO , GeS veya GeCl_4 bileşiklerine dönüştürülmüştür. Bir çözeltilen germanyumun hangi metotla kazanılabileceği çözeltinin bileşenlerine ve çözeltideki germanyum miktarına bağlıdır. Çözeltide germanyum miktarı 1g/L 'nin altında olursa germanyum ile güçlü bileşikler yapan maddeler çözeltiliye ilave edilerek germanyum, sulu ortamda çözünmeyen kompleksler halinde çöktürülerek germanyum konsantrasyonu artırılır. Bunlardan çok düşük konsantrasyonlar için kullanılanı tayindir.

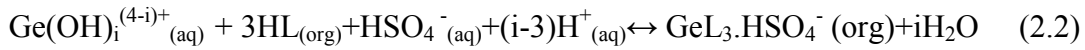
Solvent ekstraksiyonla Ge kazanımı ile ilgili gelişmeler olmuştur. Bu metotla yaklaşık % 0,4–0,8 Ge içeren malzeme H_2SO_4 , HCl veya $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ karışımı bir asitte liç edildikten sonra, çözeltiliye geçen germanyum oksim türü bir organiğe ekstrakte edilmektedir. Liç çözeltilerinden germanyum ayrılmasında uygulanan diğer bir yöntem iyon flotasyonudur. Henüz endüstriyel çapta bir uygulaması olmayan bu yöntem basit ve ucuz oluşunun yanında düşük konsantrasyonlu ve büyük hacimli solüsyonlarda diğer yöntemlerden daha hızlı ve etkin olduğunu göstermiştir [10].

2.10. Uluslararası Germanyum Ticareti

Optik alandaki kullanımı ile askeri ve sivil alanda stratejik bir önem göstermesi nedeniyle germanyum ticareti Dünya'nın en gelişmiş ülkeleri arasında gerçekleşmektedir. Germanyum ihracatı yapan başlıca ülkeler Belçika, Fransa, İtalya, Almanya ve Japonya bulunmaktadır; son yıllarda bu ülkelere Rusya ile Ukrayna da katılmıştır. 1997 yılına bu iki ülke 20 tonluk stoku satışa sunmuştur. Bu ülkeler ihracatlarını çoğunlukla A.B.D.'ne yapmaktadırlar. Ayrıca Çin'de ihracat yapan ülkeler arasında bulunmaktadır. 1997 yılında Dünya'da pazarlamaya sunulan germanyum miktarı 105 ton dolayındadır [13].

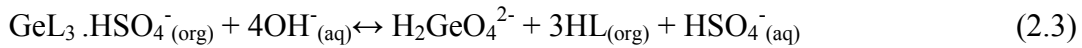
2.11. Germanyumun Ekstraksiyon Mekanizması

Germanyum kuvvetli sülfürik asit çözeltisinden ekstrakte edildiğinde aşağıdaki denklemler yazılabilir.



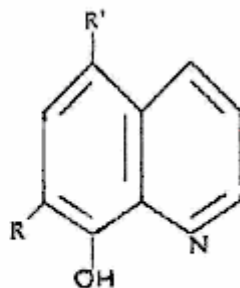
Burada HL: Kelex 100 ve $i = 0,1,2,3$

$\text{GeL}_3 \cdot \text{HSO}_4^-_{(org)}$ içeren bir organik faz alkali bir sulu çözelti ile temas ettirildiğinde, tüm sıyırma reaksiyonu aşağıdaki denklemlerle verilir.



Germanyum ekstraksiyonu için taşıyıcı olarak Kelex 100, alkillendirilmiş hidroksikinolin olup, 7-(4-etil-1-metiloktil)-8-hidroksikinolin olarak verilmektedir. Kelex[®]'nin avantajları şunlardır; suda az çözünürlük, yüksek sıcaklığa dayanıklılık, asit, baz ve oksitleyicilere karşı yüksek oranda kararlılık, yüksek seçicilik, hızlı faz ayrılması ve yüksek saf ürün eldesidir [14–15].

Kelex[®], genel formülü aşağıda verilen 8-hidroksikinolin türevidir. (Bkz. Şekil 2.5)



Şekil 2.5. Kelex 100; 7-(4etil-1-metiloktil)-8-hidroksikinolin

R= Hidrofobik süstitüent; R'= Hidrojen, alkil veya hidrojen olarak birçok katyonla organik solventlerde oldukça fazla çözünen, fakat suda çözünmeyen şelat kompleksleri teşkil eder.

BÖLÜM 3. SIVI MEMBRAN PROSESLERİ

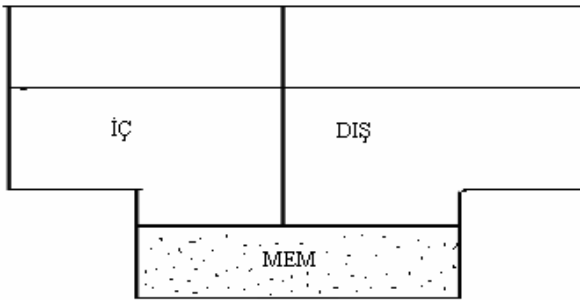
Sıvı membranlar üzerine ilk araştırmalar Nernst ve Riesefelt tarafından 1902 yılında yayınlanmıştır. Onlardan önce Rosano sıvı membranlar üzerinde iyon aktarımını araştırmıştır. 1968’de Li, LMP (sıvı membran prosesi)’ni kalitatif olarak formüle etmiştir [16].

Sıvı membranlar teşkil edildikleri şekle göre üç kısıma ayrılabilirler.

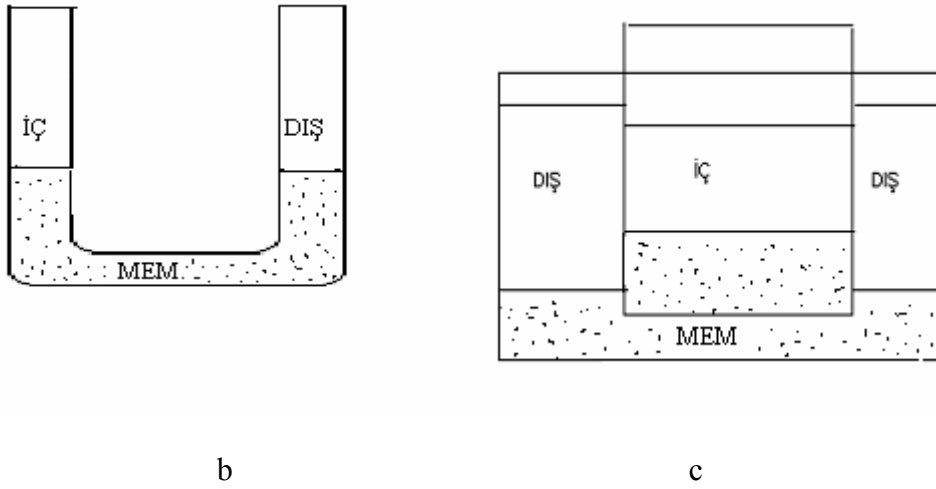
- Bulk tipi sıvı membranlar
- Destekli sıvı membranlar
- Emülsiyon tipi sıvı membranlar

3 . 1 . Bulk Tipi Sıvı Membranlar

Bulk tipi sıvı membranlar şekil 3.1.’de gösterildiği gibi değişik geometrilere olabilirler [17].



a



Şekil 3.1. Bulk tipi sıvı membran geometrileri [50]

İlk bulk tipi sıvı membran, Şekil 3.1. (a) da gösterilen ‘Schulman Köprüsü’ adındaki membran şeklindedir. Membran, dizaynın dip kısmında bulunmaktadır. Dizayn, merkezden düz bir bariyerle ayrılmış bir kuyu ile silindirik hücre ihtiva etmektedir. Bariyer sayesinde iki sulu faz birbirinden ayrılmaktadır. İki sulu fazın karışması mekanik karıştırıcılarla gerçekleştirilirken organik fazın karışması için magnetik karıştırıcı kullanılmaktadır. Genellikle 300 devir/dakika’dan daha yavaştır [18–19].

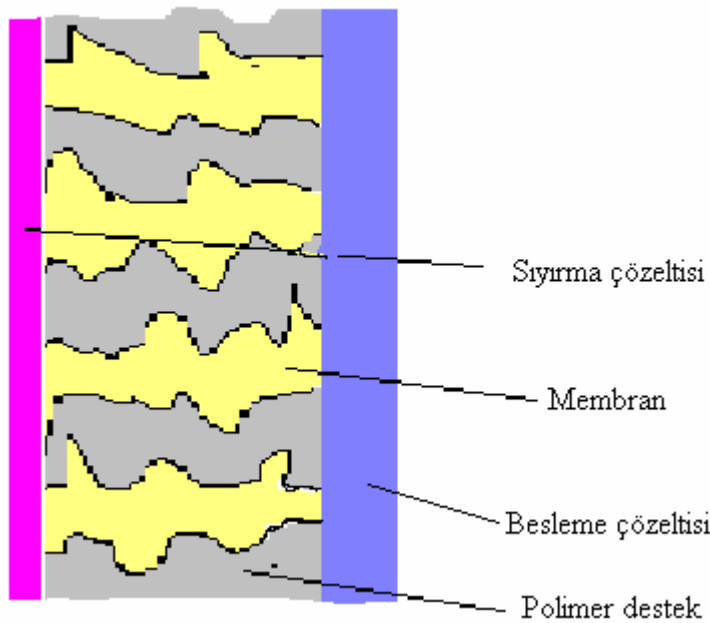
Şekil 3.1. (b) de gösterilen U-tüpü hücresidir. Bu dizayn içerisinde organik faz U-tüpünün dip kısmında iken sulu fazlar ayrılmış kollarda bulunmaktadır. Bu geometride de sulu fazlar mekanik karıştırıcılarla karıştırılırken organik faz magnetik karıştırıcılarla karıştırılmaktadır. Bu geometri için maksimum karıştırma hızı yaklaşık 250 devir/dakikadır [20].

Şekil 3.1. (c) de görülen geometri ‘concentric halka’ olarak adlandırılır. Bu yapıda; iç faz iç halkada bulunurken dış faz dış halkada toplanmaktadır [21–22]. Organik faz 120 devir/dak karıştırılmaktadır. Ara yüzeyler farklı alanlara sahip olup sulu faz hacimleri de aynı değildir. Bunların yanı sıra fazların yoğunluğu da önemlidir. Çok düşük (sulu) faz bir konsantre sakkaroz çözeltisidir, membran ise 1,0 g/mL den daha

fazla yoğunluğa sahip, ayarlı karışık bir çözeltilidir. Diğer sulu faz ise saf sudur. Üç tabaka bir test tüpünün içerisine konulur ve sistem değişik hızlarda karıştırılır [23–24].

Burada anlatılan üç tipte de karıştırma hızı önemlidir. En iyi karıştırma bile belli kurallara dayanır ve kötü bir karıştırma hızı bariyer kaybına neden olur. Ayrıca mekanik olarak sabit değildirler [17].

3.2.Destekli Sıvı Membranlar



Şekil 3.2. Destekli sıvı membran tipi

Destekli sıvı membranlar şematik olarak Şekil 3.2. de gösterilmiştir. Şekil 3.2. de görüldüğü gibi; bu tip membranlar da, membran sıvısı çeşitli gözenekli katımlarla desteklenmektedir. Burada sıvı tabakalar veya yüzey kuvvetler ile stabilize edilebilirler. Membran faz; cam, kil veya kâğıt gibi bir ince tabaka içerisinde adsorplanabilirler. Milimetrenin 1/10'u veya çok daha küçük kalınlığa sahip membranlar elde edilebilir [25].

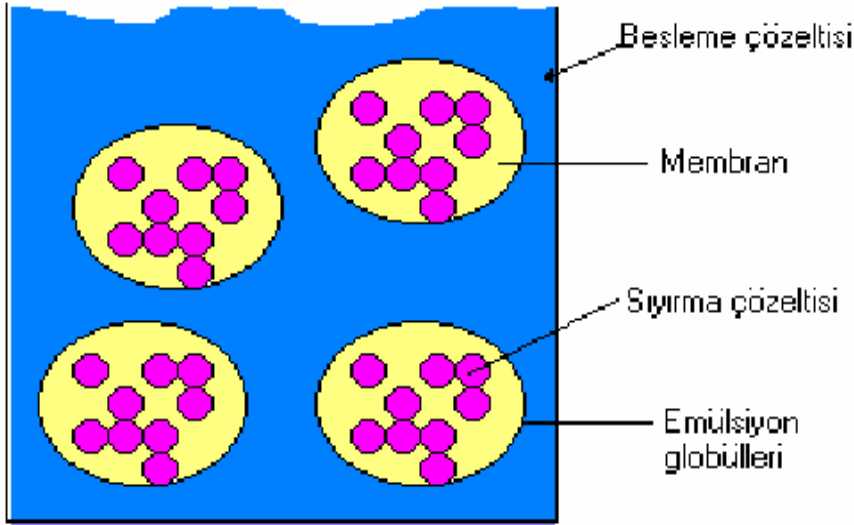
Son yıllarda nötron bombardımanı ve aşındırma işlemi ile çok dar aralıklarla çapları 0,01-10 µm arasında değişen silindirik gözenekler elde edilmiştir. Bu polimer filmlerin kalınlığı 15–100 µm arasında olmaktadır. Bu tip polimer filmlerin gözenekliliği ise %40–80 arasında değişmektedir. Bu gözenekler organik tarafından ıslatılmakta fakat su tarafında ıslatılmamaktadır. Organik sıvılar gözeneklere yerleştirildiğin de, bu tip sıvı membranlar sulu fazlar arasında kullanılabilir. Bu tip membranlar düz levha, sargılı, tubular ve içi boş fiber gibi değişik geometrilere imal edilebilirler. Düz levha maddelerin ayrılmasında kullanıldığında membran temizliği de mümkündür. Bu nedenle de bu tip membranların kullanılması son zamanlarda yaygınlaşmaya başlamıştır [26–27].

Destekli sıvı membranlarda emülsiyon hazırlanması ve parçalanması olayları olmadığından, destekli sıvı membranlar emülsiyon tipi sıvı membranlara göre üstünlük arz etmektedirler. Buna karşılık birim hacimdeki membran yüzey alanının daha az olmasıyla birlikte, gözenekler içerisindeki taşıyıcıyla çözücünün belirli zaman içerisinde boşalarak membranın etkinliğini kaybetmesi en önemli problemi oluşturur. Destek malzemesi olarak genellikle polipropilen, polisülfon ve bazen de mikro gözenekli teflon kullanılmıştır.

Destekli sıvı membranlarla çifte taşınım, organik ve inorganik maddelerin saflaştırılması, ayrılması ve zenginleştirilmesi için son zamanlarda ümit vadeden bir teknoloji olarak ortaya çıkmıştır [28–29]. Metal iyonlarının ayrılması ve geri kazanılması için hidrometalürjide denenmiş olan bu taşınım prosesi, fermantasyon ortamından biyoaktif bileşiklerin ayrılması ve saflaştırılması için de önerilmiştir.

Tipik bir destekli sıvı membran, bir organik çözünmüş taşıyıcı veya ekstraktant ile temasta olan veya emreyne edilmiş mikro gözenekli polimer bir destek ve iki sulu fazdan ibarettir. Organik faz, sulu ortamda karışmayıp, bazen modifiyer olarak adlandırılan diğer bir bileşen içerir. Destekli sıvı membranlar içerisinden geçebilen kimyasal bileşeni içeren çözelti genellikle ‘besleme çözeltisi’ olarak adlandırılır. Geçişten sonra kimyasal bileşenin toplandığı membranın diğer tarafındaki çözelti ise, genellikle ‘sıyırma çözeltisi’ olarak adlandırılır.

3.3.Emülsiyon Tipi Sıvı Membranlar



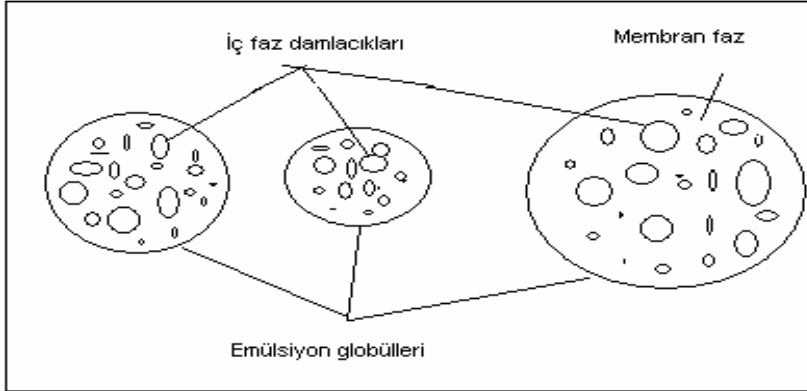
Şekil 3.3. Emülsiyon tipi sıvı membran

Emülsiyon tipi sıvı membranlar Şekil 3.3. de gösterilmiştir. Bir emülsiyonun oluşumu temel olarak iki karışmayan sıvı arasından yüzey gerilimin indirgenmesi olarak ortaya çıkar. Yüzey aktif madde eklenmesi bu arzulanan indirgenmeye sebep olur [30].

Genelde emülsiyon tipi sıvı membranlar, iki karışmayan fazın bir emülsiyonunun teşkili ile hazırlanır ve daha sonra bu emülsiyon, üçüncü faz (besleme fazı veya sürekli fazı) içerisinde dağıtılır. Genellikle iç faz besleme fazı birbiri ile karışır. Emülsiyonun stabil kalabilmesi için membran faz her iki faz ile karışmamalıdır. Besleme fazı organik ise emülsiyon O/W tipidir, eğer besleme fazı su ile emülsiyon W/O tipidir. Sıvı membran içerisinden daha düşük konsantrasyondaki sıvıya, bir komponentin selektif difüzyonu ile karışımların ayrılması kolaylıkla gerçekleştirilebilir. Tek bir kimyasal komponent daha sonra, ya yok edilme veya geriye kazanmak için faz içerisinde tutuklanmasıyla konsantre hale getirilebilir. Emülsiyon, besleme fazı içerisinde dağıtıldığında birçok sayıda küçük emülsiyon globülleri oluşur. Bunların büyüklüğü, emülsiyondaki reaktif maddelerin cinsine, derişimine, emülsiyon viskozitesi ve karıştırma şiddeti ile moduna bağlıdır. Globül büyüklüğü 0,1-2 mm çap arasında kontrol edilir. Bu suretle besleme fazdan iç faza

veya iç fazdan besleme faza hızlı bir kütle transferi ve büyük bir membran alanı sağlamak için çok fazla sayıda emülsiyon globülü kolaylıkla teşkil edilebilir. Gerçek bir sıvı membran globülü ile ayırma prensiplerinin anlatımında faydalı olabilecek basit bir modeli Şekil 3.4. de gösterilmektedir.

Karışımların ayrılması sıvı membran içerisinde daha düşük konsantrasyondaki sıvıya, bir komponentin selektif difüzyonu ile kolaylıkla gerçekleştirilebilir. Tek bir kimyasal komponent daha sonra giderilme veya geriye kazanmak için iç faz içerisinde tutuklanarak konsantre hale getirilebilir. İç fazda tutulan kimyasal komponent, geri kazanmak yada ortamdan uzaklaştırmak için, iç fazda tutulup konsantre hale getirilir. Emülsiyon haline getirilmiş iç faz (besleme) önce durultma ve daha sonra emülsiyonu parçalamak suretiyle ayrılır. Böylece ekstraksiyon işleminin gerçekleştiği emülsiyon iç fazından kimyasal komponent geriye kazanılabilir. Membran faz ise, emülsiyon hazırlama kabına geri gönderilir. Şekil 3.4 de sürekli akımda çalışan sıvı membran prosesi akım şeması gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Emülsiyon sıvı membran sisteminin sistematığı

3.3.1.Kütle Transfer Mekanizmaları

Etkin bir transfer mekanizması ile sıvı membran prosesinin etkinliğini artırmak mümkündür. Bunun için difüze eden bileşenler, hem membran faz içerisinde geçen kütle akısını, hem de iç faz kapasitesini maksimize etmek için etkin bir transfer mekanizması kullanılır. İki tip taşıma mekanizması ile akı ve kapasite artırılır.

Birinci tip: Difüze olan komponentlerin membrana taşıyıcı (ekstraktant) ilave etmek suretiyle membran boyunca taşınması [31], bu tip “taşıyıcılı” transfer mekanizması Şekil 3.6 da gösterildiği gibi, sıvı membranlarla atık sulardan veya maden çözeltilerinden çinko iyonlarının ayrılması örnek gösterilebilir. Bu durumda membran faza bir sıvı iyon değiştirici ilave edilir. Çinko iyonlarının ekstraksiyonu membran- besleme fazı (III-II) ara yüzeyinde, sıyırma işlemi ise membran iç faz (II-I) ara yüzeyinde meydana gelir. Çinko, emülsiyonun hapsedilmiş iç fazında, içfazdan dış faza H⁺ iyonlarının sürekli geçişinin itici kuvvetiyle etkin olarak derişik hale gelir. Çinkonun ekstraksiyonu transfer mekanizmasına göre aşağıdaki kimyasal reaksiyonla gerçekleştirilir [32].

Ekstraksiyon işlemi: II-III ara yüzeyinde meydana gelmiştir.

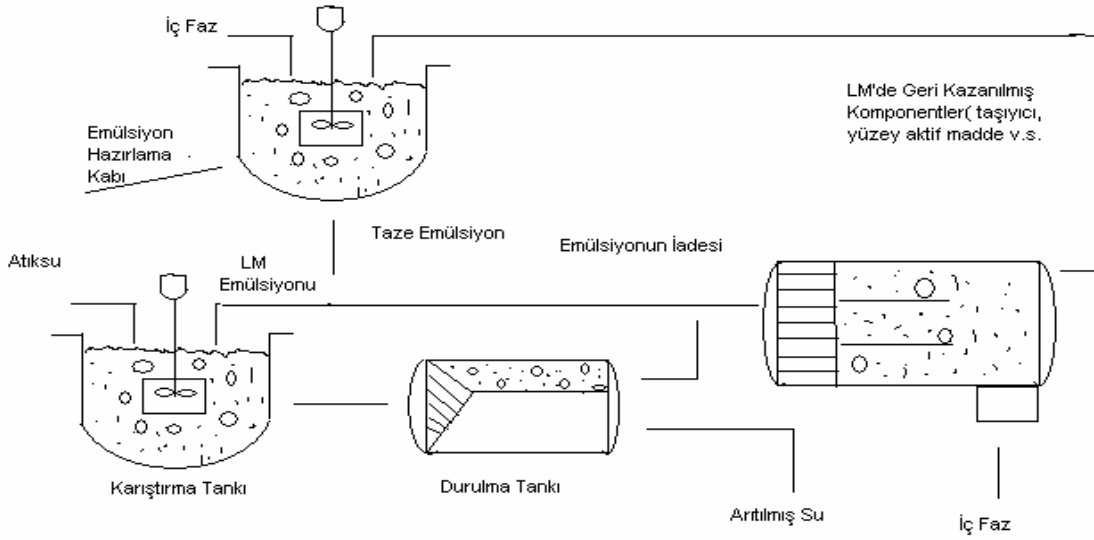


Sıyırma işlemi: I-II ara yüzeyinde meydana gelmiştir.



Burada RH bir sıvı iyon değiştirici reaktifi (taşıyıcı), (3,1) deki ekstraksiyon denklemi, membran- besleme fazı ara yüzeyinde, (3,2) deki sıyırma denklemi ise membran- iç faz ara yüzeyinde meydana gelmektedir.

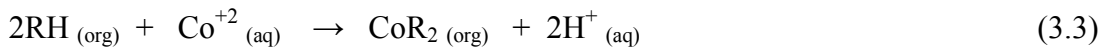
Bu tip ekstraksiyon için sıvı membran prosesinin önemli avantajlarından birisi solvent ekstraksiyonu için gerekli olan iki ayrı kademedeki ekstraksiyon ve sıyırma işlemlerinin tek bir kademe meydana gelmesidir. Buna ilaveten paralel ekstraksiyon ve sıyırma işlemleriyle sıvı membran prosesi denklem (3.1) ve (3.2) den de görüleceği gibi ekstraksiyon dengesini teşkil eden kompleks iyonların giderilmesiyle denklem sağa kaydırılır. Bu ise solvent ekstraksiyonunda mevcut bulunan denge sınırlamasını ortadan kaldırır. Bunun sonucu olarak basit tek kademeli temasla metal iyonlarının tamamen giderilmesi gerçekleştirilir.



Şekil 3.5. Sürekli akımda çalışan sıvı membran prosesi akım şeması

İkinci tip: İç fazda difüze olan komponentlerin membrana taşıyıcı (ekstraktant) ilave etmek sureti ile membran boyunca taşınmasıdır [33]. Bu tip “taşıyıcılı” transfer mekanizması Şekil 3,6 da gösterildiği gibi sıvı membranlarla atık sulardan veya maden çözeltilerinden metal iyonlarının ayrılması ile gösterilebilir. Bu hallerde bir sıvı iyon değiştiricisi membran faza ilave edilir. Metal iyonlarının ekstraksiyonu membran- besleme fazı ara yüzeyinde, buna mukabil sıyırma işlemi ise membran iç faz arayüzeyinde uygun proses şartlarında meydana gelir. Bu tip bir transfer mekanizmasına örnek olarak kobaltın ekstraksiyonu aşağıdaki kimyasal reaksiyonlara göre gerçekleştirilir [34].

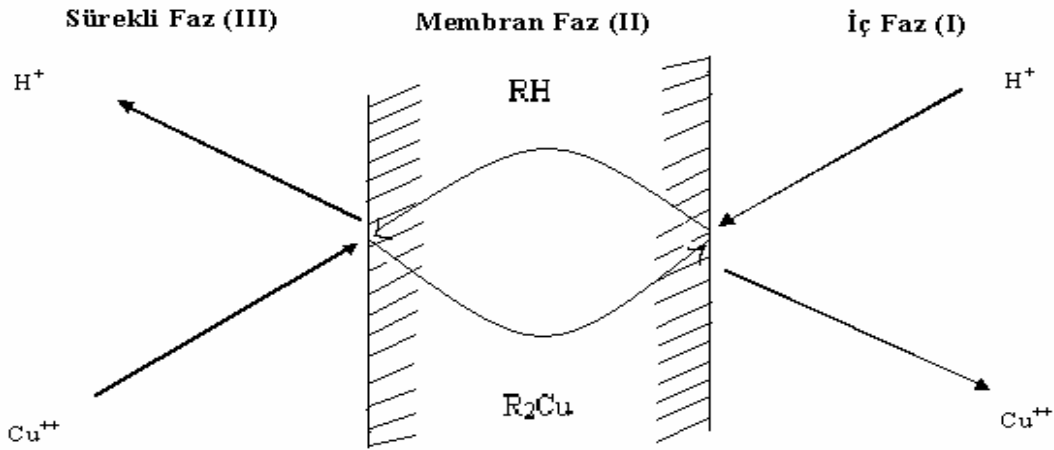
Ekstraksiyon:



Sıyırma:



Burada RH bir sıvı iyon değiştirici reaktif (taşıyıcı) göstermektedir. Bu sistemde ekstraksiyon denklem (3.3) membran- belsem fazı ara yüzeyinde, buna mukabil sıyırma denklemi (3.4) membran- iç faz ara yüzeyinde vuku bulmaktadır. Kobalt, emülsiyon hapsedilmiş iç fazında, iç fazdan dış faza H^+ iyonlarının sürekli geçişinin itici kuvveti ile etkin olarak konsantre hale gelmektedir.



Şekil 3.6. Bakır giderilmesinin şematik mekanizması

Bu tip bir ekstraksiyon için sıvı membran prosesinin önemli avantajlarından birisi solvent ekstraksiyonu için gerekli olan iki ayrı kademedeki ekstraksiyon ve sıyırma işlemlerinin tek bir kademede meydana gelmesidir.

Kobalt veya çinko gibi sıvı membran ekstraksiyonlarının kütle transfer prosesleri metal iyonlarının organik membran fazına difüzyonu ve simultane ara yüzey kimyasal reaksiyonlarına sahip iki sıvı fazdan ibarettir. Hızlı bir ayırmayı gerçekleştirmek için membran fazda ve ara yüzey tabakaları vasıtasıyla difüzyona olan kütle transfer direncini azaltmak gereklidir. Daha ince membran yapmak ve çok ince emülsiyon damlacıkları vermek üzere membran çözücüsünü değiştirmek ve besleme fazının karışırma hızı ile reaktörlerin geometrisi gibi sıvı membran sisteminin hidrodinamik şartlarını iyileştirmek şartıyla difüzyon direnci azaltılabilir [33].

3.4.Sıvı Membran Uygulamaları

Değerli metallerin geriye kazanılması, atık sulardan toksik maddelerin giderilmesi ve diğer klasik metotlarla kıyaslanabilen birçok ayırmalarda bu teknoloji kullanılmaktadır.

3.4.1.Endüstriyel uygulamalar

Endüstriyel ayırmalarda kullanılabilen sıvı membranlar önemli bazı avantajlara sahiptir. Basitlik, denge durumuna bağlı olmaması ve düşük işletme maliyeti bunlara dahildir. Bazı uygulamalarda emülsiyon şişmesi bir problem teşkil edebilir. Bu emülsiyon şişmesi genellikle metallerin atık sulardan geriye kazanılması sırasında gerçekleşir. Örneğin, aromatikler yerine suda çok daha az çözünen parafinlerin çözücü olarak kullanılması emülsiyon şişmesini ortadan kaldırır [35–36].

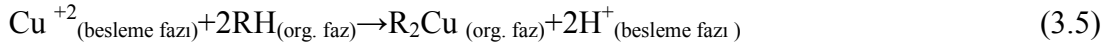
Ayırma işleminin en önemli adımlarından biri de emülsiyonun parçalanmasıdır. Sulu faz ayırmalarında organik membran elektrostatik yöntemle kolaylıkla parçalanabilir[37–38]. Membran fazı suyun oluşturduğu proseslerde hidrokarbonların ayrılması için solvent çözüldürme metodu kullanılır [39].

3.4.1.1.Metal ekstraksiyonu

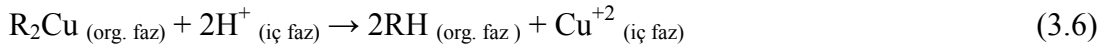
Metallerin sıvı membran prosesi ile ekstraksiyonu için çok fazla sayıda araştırma mevcut bulunmaktadır. Çeşitli atık sulardan değişik metal iyonlarının giderilmesi ve çeşitli liç çözeltilerinden metallerin geriye kazanılması konusunda elde edilen sonuçlar oldukça ümit vaat etmektedir. Bugüne kadar çeşitli metal serileri (alkali, toprak alkali, transisyon ve ağır metaller) bu yeni prosesle incelenmiştir. Bu metaller arasında en fazla bakır incelenmiştir [33].

Bakırın asidik ortamda liç çözeltilerinden geriye kazanımı aşağıdaki gibi gösterilebilir [40].

Ekstraksiyon:



Sıyırma:



Ekstarksiyon işlemi, membran – besleme fazı ara yüzeyinde meydana gelir. Sıyırma işlemi membran – iç faz ara yüzeyinde meydana gelir. Bu denklemlerdeki RH organikte çözünebilir ve metalik kompleks yapabilen iyon değiştirici reaktif veya taşıyıcıdır.

Bakır ekstarksiyonuna; muamele oranı, taşıyıcı konsantrasyonu, iç fazdaki bakır konsantrasyonu, membran viskozitesi ve iç damlacık çapı gibi bazı önemli değişkenler etki edebilir [40].

Viskoz bir membran, membranın bütünlüğünü çok daha uzun süre korur ve daha iyi bir ekstarksiyon verimi sağlar. Ekstraktant konsantrasyonunun geniş bir aralıkta tutulması, ekstraksiyon hızında az bir değişme meydana getirir. Sıvı membran teknolojisi, sıvı-sıvı ekstraksiyon proseslerinden çok daha düşük taşıyıcı konsantrasyonları gerektirdiğinden, bu proses, bu tip ayırmalar için sıvı-sıvı ekstarksiyonuna göre çok daha üstündür [40].

3.4.1.2. Atık su arıtımı

Membran bileşimi, karıştırma hızı, pH, çözücü cinsi, muamele oranı ve taşıyıcı konsantrasyonu gibi proses değişkenlerinin ekstraksiyon verimi üzerine etkileri çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir [33–41]. Atık sulardaki toksit maddeleri düşük seviyelere kadar giderme, emülsiyon tipi sıvı membran prosesiyle gerçekleştirilmiştir. Bu uygulama için ideal bir metot olarak kabul edilir. Fenoller ve organik asitler gibi hem moleküller, hem de iyonik bileşikler uygun olarak hazırlanıp aynı membranlarla başarılı bir şekilde ekstrakte edilmiştir [42].

Ekstarksiyon veriminin %98 olması için gerekli süre parametrelere bağılı olup 1–10 dakika arasında değişir. Karıştırma hızının artması, ekstraksiyon hızını biraz artırır, fakat membran stabilizesine ters etki yapar. Membran parçalanması karıştırma hızıyla ilgili olup, temas süresiyle artmaktadır [33–41].

3.5.Sıvı Membran Prosesinin Ekonomisi

Sıvı membran prosesinde ekstraksiyon ve sıyırma kademeleri solvent ekstraksiyonuna göre daha az olup, yatırım ve işletme maliyetleri daha düşüktür. Son teknoloji gelişiminin mevcut durumu, belirtilen teknik gerçekleştirim için en büyük ümidi göstermektedir. Hidrokarbonca kirlenmiş atık suda ayrılması için (örneğin; fenoller, klorürlü hidrokarbonlar v.s.) gerekli uygulama alanı öncelikle düşük düzeyde metallerle kirlenmiş atık sular içindir. Dünya genelinde günümüzde iyi işleyen LMP (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 [30].

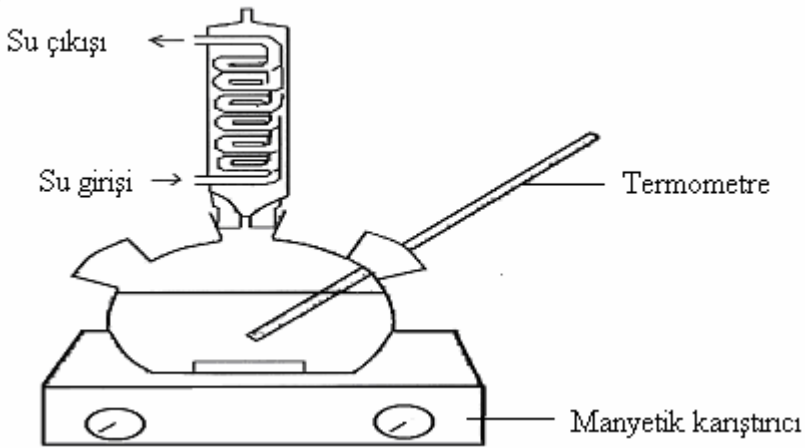
BÖLÜM 4. DENEYSEL METOT

4.1 Kimyasallar

150 g/L H₂SO₄; ECA 4360J (iyonik olmayan poliamin yüzey aktif maddesi, ExxonMobil); Kelex 100 (7-(4-etil-1-metiloktil)-8-hidroksi kinolin, Schering Berlin AG); Escaid 110 (parafinik petrol karışımı, ExxonMobil); Escaid 100 (parafinik petrol karışımı, ExxonMobil); Escaid 200 (parafinik petrol karışımı, ExxonMobil); Fe tozu; n-oktanol; n-izodekanol; n-nonanol; n-dekanol; kerosen. Tüm kimyasal maddeler satın alındığı şekilde kullanılmıştır.

4.2 Metot

4.2.1. Liç işlemleri



Şekil 4.1. Liç düzeneği

Çinko fabrikası atıklarından alınan 6 adet “bakır” kekinin her biri liç edildi. Liç işlemi için her birinden 25 g numune, 500 mL’lik geri soğutucu altında çalışan üç boyunlu bir balona alınarak, 100 mL 150g/L H₂SO₄ çözeltisi ile 85 °C’de bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak liç edildi (Bkz. Şekil 4.1) [14–43]. Liç işlemi bittikten sonra, asidik çözelti bir Büchner hunisiyle adi süzgeç kâğıdı kullanarak katı fazdan ayrıldı. Bu liç çözeltilerinden örnekler alınarak, ICP (Perkin Elmer, 2010D model)’de Ge analizleri yapıldı. (Bkz-Ek-A1) Bu numunelerden yüksek Ge konsantrasyonuna sahip üç numune karıştırılarak öğütüldü. Daha sonra bu numune 150g/L H₂SO₄ ile 85°C’de bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak liç edildi ve süzüldü. Bu liç çözeltisinden örnekler alınarak Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde (AAS) Cu, Zn, Cd, Fe, Co, Ni ve Pb analizleri yapılmıştır. Aynı örneklerde ayrıca ICP (Perkin Elmer, 2010D model) ile Al, Ge analizleri gerekli standartlar (0.01–25 mg/L Ge ve 10–60 mg/L Al) hazırlanarak yapılmıştır (Bkz-Ek-A2).

4.2.2. Bakırın demir tozu ile indirgenmesi

Liç çözeltisinde diğer metal iyonlarına ilaveten yaklaşık olarak 40 000 mg/L Cu bulunmaktadır. Kelex 100 imalatçıları, kuvvetli asidik çözeltilerde Kelex 100’ün bakıra karşı germanyum kadar çok seçici olduğunu belirtmektedirler [44]. Tutkun ve diğerleri [14] bu liç çözeltisinin Kelex 100 kullanarak emülsiyon tipi sıvı membranlarla germanyumun ekstraksiyonunda bakırın da oldukça fazla oranda ekstrakte olduğunu, diğer iyonların ise ya çok az veya hiç ekstrakte olmadığını deneysel olarak gözlemlenerek suretiyle bu durumu teyit etmişlerdir. Bu sebeple bakırın giderilmesi gerekmektedir. Bakır gidermeden önce liç çözeltisi ortalama olarak 363 mg/L germanyum ihtiva etmektedir. Demir tozu ile bakırın elementel olarak çökeltmesinden sonra germanyumun da bir miktar çökmesiyle germanyum konsantrasyonu yaklaşık 330 mg/L’ye düşmüştür. Çözeltide bulunan kurşun iyonları ise sülfürik asitle liç işlemi sonucunda hemen hemen tamamen PbSO₄ halinde çökeltiştir.

500 mL besleme çözelti alınarak, çözeltideki bakırın elementel halde çöktürmek için 112 g Fe tozu ilave edildi ve 360 devir/dak da bir manyetik karıştırıcıda 30 dakika

süre ile karıştırıldı. Elde edilen çözeltilerden örnekler alınarak Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Cu ve Pb için AAS'de (Shimadzu, 6701 model) analiz edilmiştir. (Bkz-Ek-A3) Liç işlemi sonunda çözeltilerde kalan kurşun ve bakır konsantrasyonları ihmal edilebilecek seviyede olmakla beraber, Fe tozu ilavesi sonucu demir konsantrasyonu artmıştır.

4.2.3. Emülsiyon tipi sıvı membran prosesi

Sıvı membran karışımı; yüzey aktif maddesi, ekstraktant, çözücü ve bir modifiyerdan ibarettir. ECA 4360J yüzey aktif madde (iyonik olmayan bir yüzey aktif madde olan poliamin, ExxonMobil), Kelex 100 (7-(4-etil-1-metiloktil)-8-hidroksi kinolin, Schering Berlin, Almanya) ekstraktant, kerosen, Escaid 100, Escaid 110, Escaid 200 ve bazı parafin-kerosen karışımları çözücü olarak kullanıldı. Hazırlanan membran karışımına (25 g), 25 mL sıyırma çözeltilisi (NaOH) 1800 dev/dakika karıştırma hızında bir büretten 8–10 dakika süre ile damla damla ilave edildi ve karıştırma işlemi 20 dakika sürdü. Hazırlanan W/O tipi emülsiyon (yaklaşık 50 mL), dört vorteks kırıcısına sahip 500–600 mL'lik bir beherde bulunan 250 mL'lik besleme çözeltilisine (istenen konsantrasyonda) istenen hızda karıştırma işlemi devam ederken birden ilave edilerek ekstraksiyon başlatıldı. Ekstraksiyon işlemi devam ederken belirli sürelerde karıştırma işlemi durdurularak 10–15 saniye bekletildikten sonra yaklaşık 2–2,5 mL kadar numuneler alınarak Ge, Al, Zn, Cd, Fe, Co, Ni tayini için ICP (Perkin Emler, 2010D model) ve AAS (Shimadzu, 6701 model) ile analizler gerçekleştirildi. Besleme ve alınan numunelerin pH'ları da sırasıyla bir pH metre (Hanna Instruments) ve pH indikatörüyle (0–6 arası) (Universalindikator, Merck) tayin edildi.

Ekstraksiyon işlemi 30 dakikada tamamlandıktan sonra mekanik karıştırıcı durdurularak, iki fazlı (sulu besleme ve emülsiyon fazları) sistem bir ayırma hunisine alınır. Fazların ayrılması için bir müddet beklendikten sonra, emülsiyon (W/O) ve sulu besleme fazları ayrılır. Miktarları belirlendikten sonra, niyobyum teli kullanarak emülsiyon fazı elektrostatik olarak parçalanır ve sulu fazda Ge, Al, Zn, Cd, Fe, Co, Ni tayinleri yapılır.

Germanyumun asidik liç çözeltilerinden emülsiyon tipi sıvı membran tekniğiyle ekstraksiyonu deneysel olarak incelenmiştir. Germanyumun sıvı membranlarla ayrılmasına ve ekstraksiyonuna etki eden çözücü tipi, yüzey aktif madde (ECA 4360J) konsantrasyonu, ekstraktant tipi (Kelex 100), karıştırma hızı ve sıyırma çözeltisi konsantrasyonu, modifiyer tipi ve konsantrasyonu, muamele oranı ve faz oranı gibi önemli parametreler incelenmiştir.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR

ÇİNKUR Fabrikası (Kayseri) ‘bakır’ keki atığından, 150 g/L H₂SO₄ ile katı/sıvı oranı 1/4 olmak üzere liç edilerek elde edilen asidik çözeltilerinin (pH = 0.80) Kelex 100 ile emülsiyon tipi sıvı membran prosesiyle selektif olarak ayrılması ve geri kazanılmasına çözücü tipi, ekstraktant konsantrasyonu, yüzey aktif madde konsantrasyonu, modifiyer tipi ve konsantrasyonu, karıştırma hızı, muamele oranı, faz oranı ve sıyırma çözeltisi konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi incelenerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Escaid 100, Escaid 110, Escaid 200, kerosen ve kerosen-parafin karışımlarının çözücü olarak kullanılmasından en iyi çözücünün kerosen olduğu bulunmuştur.
2. Karıştırma hızları 500 devir/dakika ile 700 devir/dakika arasında değiştirilmesiyle germanyumun ekstraksiyon veriminde % 13,2’lik bir artış elde edilmiştir.
3. Kelex 100 (ekstraktant) konsantrasyonunun % 5’den % 30’a artırılmasıyla ekstraksiyon verimi % 17,3’den % 87,4’e artmaktadır.
4. ECA 4360J (yüzey aktif madde) konsantrasyonu % 0,5 w/w ile % 2,5 w/w arasında değiştirilmiştir. ECA 4360J konsantrasyonu % 1’den % 2,5’a artırıldığında, 30. dakikadaki verim, % 50,4’den % 40,4’e düşmektedir. Emülsiyon stabilitesinin yeterli olmaması sebebiyle, % 0,5 ECA 4360J ile en düşük verim elde edilmiştir.
5. n-oktanol, n-nonanol, izodekanol ve n-dekanol, yüksek asiditeye sahip besleme çözeltilerindeki olası üçlü faz oluşumunu önlemek amacıyla modifiyer olarak kullanılmıştır. En yüksek verim ise n-oktanolün modifiyer olarak kullanılmasıyla elde edilmiştir.
6. Modifiyer (n-oktanol) konsantrasyonunun % 0’dan % 30’a (w/w) artırılmasıyla, germanyumun ekstraksiyon verimi % 16,0’dan % 66,2’ye yükselmiştir.
7. Sıyırma çözeltisi (NaOH) çözeltisi konsantrasyonu 1 M’den 5 M’a artırıldığında, verim ise 30. dakikada % 75,4’den % 12,2’ye azalmaktadır.
8. En uygun faz oranı (V_s/V_m) 1,0 olarak bulunmuştur.

9. Muamele oranı (V_E/V_F) oranı 4/25'den 5/25'e yükseltiğinde ekstraksiyon verimi de yükselmektedir.
10. Deneysel parametrelerden optimum şartlar elde edilmiştir: 500 dev/dak karıştırma hızı; ECA 4360J konsantrasyonu: % 1.0 w/w; Kelex 100 konsantrasyonu: % 30 w/w; modifiyer (n-oktanol) konsantrasyonu : % 30 w/w; sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonu: 1 M; faz oranı: 1.0.
11. Optimum şartlarda, 284,6 mg/L Ge, 4,60 g/L Zn, 8,87 g/L Cd, 40,08 g/L Fe, 2,00 g/L Co, 1,00 g/L Al içeren asidik (pH 0.80) bir liç çözeltisinden 10 dakikada germanyumun % 99,9'u, 20 dakikada % 99,1'i ve 30 dakaikada ise % 100'ü ekstrakte edilmektedir. Buna ilaveten, 30 dakikada Zn, Cd, Fe, Co, Ni ve Al'ın sırasıyla % 12,6, % 24,6, % 0,1, % 8,9, % 20,4 ve % 10,3'ünün sıyırma fazına ekstrakte olduğu bulunmuştur.

BÖLÜM 6. TARTIŞMA ve ÖNERİLER

6.1.Giriş

Germanyumun asidik çözeltilerden emülsiyon tipi sıvı membran tekniğiyle ekstraksiyonu deneysel olarak incelenmiştir. Germanyumun sıvı membranlardan geçişini etkileyen önemli parametreler ile bunların ayırma işlemi üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Bu parametreler çözücü tipi, ekstraktant konsantrasyonu, yüzey aktif madde konsantrasyonu, modifiyer tipi ve konsantrasyonu, karıştırma hızı, muamele oranı, faz oranı ve sıyırma çözeltisi konsantrasyonudur.

6.2. Çözücü Tipinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi

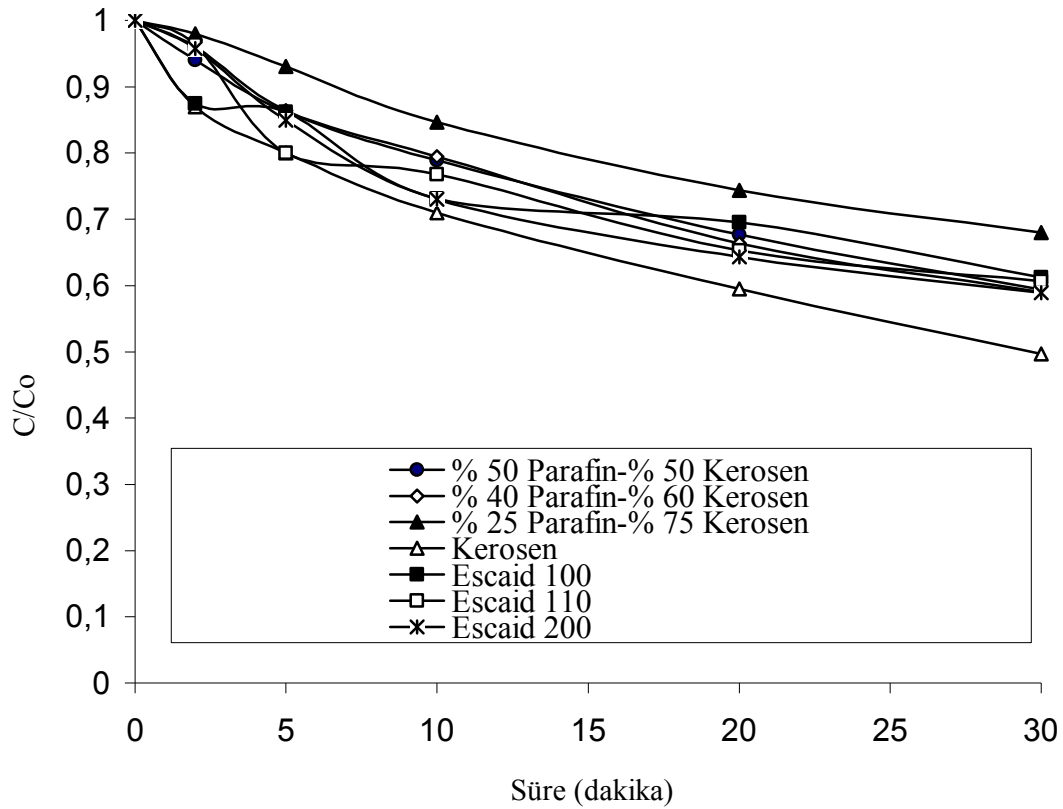
Kerosen, Escaid 100, Escaid 110, Escaid 200 ve parafin-kerosen karışımları çözücü olarak kullanılmış olup, germanyum ekstraksiyonuna çözücü tipinin etkisi Tablo 6.1 ve Şekil 6.1’de gösterilmektedir. Bu sonuçlardan en yüksek verim ticari kerosenle (20 °C’deki yoğunluk 857 kg/m³ ve viskozite 4,10 mPa.s) elde edilmiştir. Bunu ise sırasıyla Escaid 200, % 60 kerosen- % 40 parafin, % 50 kerosen- % 50 parafin, Escaid 110, Escaid 100 ve % 75 kerosen- % 25 parafin takip etmektedir. Bu çözücülerin yoğunluk ve viskoziteleri ölçülerek Tablo 6.2’ de gösterilmektedir. Bu çözücülere ait viskoziteler ise 20 °C’de sırasıyla 4,10, 1,68, 7,31, 13,2, 1,39, 1,59 ve 6,13 olarak verilmektedir. Germanyumun ekstraksiyon verimi için Escaid 200, % 60 kerosen- % 40 parafin ve % 50 kerosen- % 50 parafin çözücüleri arasındaki fark marjinaldir. Daha yüksek bir çözücü viskozitesi daha iyi bir emülsiyon stabilitesi sağlamakla beraber, denklem 6.1 ile verilen Stokes-Einstein denklemine göre daha düşük bir difüzyon hızına sebep olur. Çözücü tipinin etkisinin bu sonuçlardan tam olarak açıklanması mümkün görünmemektedir.

$$D_{AB} = \frac{kT}{6\pi\mu_B R_A} \quad (6.1)$$

Bu denklemde D_{AB} : çözünen maddenin (A) çözücüdeki (B) difüzyon katsayısı, k : Boltzmann sabiti, μ_B : çözücünün viskozitesi, R_A : difüze olan molekülün yarıçapı ve T ise sıcaklıktır.

Tablo 6.1. Çözücü tipinin germanyum ekstraksiyon hızına etkisi [Membran karışımı: 25 g; Ekstraktant: Kelex 100 (% 10); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 10); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi: 25 mL 3 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/F_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

Süre,dak	Çözücü Tipi						
	% 50 Parafin -% 50 Kerosen	% 40 Parafin -% 60 Kerosen	% 25 Parafin -%75 Kerosen	Kerosen	Escaid 100	Escaid 110	Escaid 200
	C/C ₀	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	1
2	0,940	0,961	0,990	0,870	0,875	0,963	0,957
5	0,862	0,864	0,931	0,800	0,862	0,801	0,635
10	0,788	0,795	0,846	0,709	0,731	0,767	0,730
20	0,677	0,663	0,744	0,595	0,695	0,652	0,643
30	0,594	0,590	0,680	0,496	0,612	0,606	0,589



Şekil 6.1. Çözücü tipinin germanyum ekstraksiyon hızına etkisi [Membran karışımı: 25 g; Ekstraktant: Kelex 100 (% 10); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 10); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi: 25 mL 3 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

Tablo 6.2. Bazı çözücülerin 20 °C'deki viskosite ve yoğunlukları

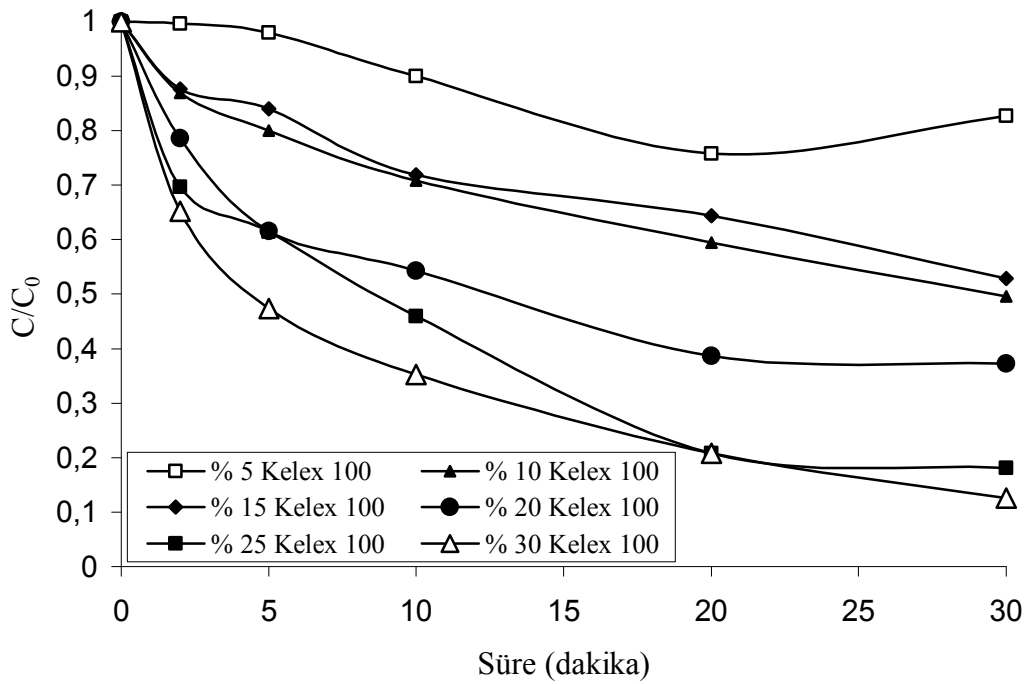
Çözücü Tipi	Viskosite, mPa.s	Yoğunluk, kg/m ³
Kerosen	4.10	857
Escaid 110	1.39	765
Escaid 100	1.59	767
Escaid 200	1.68	763
% 25 Parafin-% 75 Kerosen	6.13	865
% 40 Parafin-% 60 Kerosen	7.31	870
% 50 Parafin-% 50 Kerosen	13.2	873
Parafin	43.0	886

6.3. Ekstraktant Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Tablo 6.3 ve Şekil 6.2'den görüldüğü gibi, ekstraktant Kelex 100 konsantrasyonu % 5 ile % 30 w/w arasında değiştirildiğinde, germanyumun ekstraksiyon verimi 30. dakikada sırasıyla % 17,3 değerinden % 87,4 değerine artmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar Cote ve Bauer'in [45] solvent ekstraksiyon, Tutkun ve diğerlerinin [14] ise emülsiyon tipi sıvı membran prosesiyle bulduğu sonuçlarla uyum halindedir.

Tablo 6.3. Ekstraktant (Kelex 100) konsantrasyonunun germanyum ekstraksiyon hızına etkisi [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 59–84); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanol (% 10); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi: 25 mL 3 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

Süre,dak	Ekstraktant (Kelex 100) Konsantrasyonu											
	5%		10%		15%		20%		25%		30%	
	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀
0	293,5	1	329,3	1	318,7	1	296,3	1	298,4	1	297,4	1
2	292,4	0,996	286,4	0,87	279,5	0,877	232,8	0,786	208,0	0,697	193,9	0,652
5	287,5	0,980	261,8	0,8	267,6	0,84	182,4	0,616	183,3	0,614	140,8	0,473
10	264,2	0,900	233,6	0,709	229,1	0,719	161,0	0,543	137,2	0,460	104,7	0,352
20	222,6	0,758	196	0,595	205,4	0,644	114,5	0,386	62,0	0,208	61,9	0,208
30	242,7	0,827	163,4	0,496	168,7	0,529	110,4	0,373	54,2	0,182	37,4	0,126



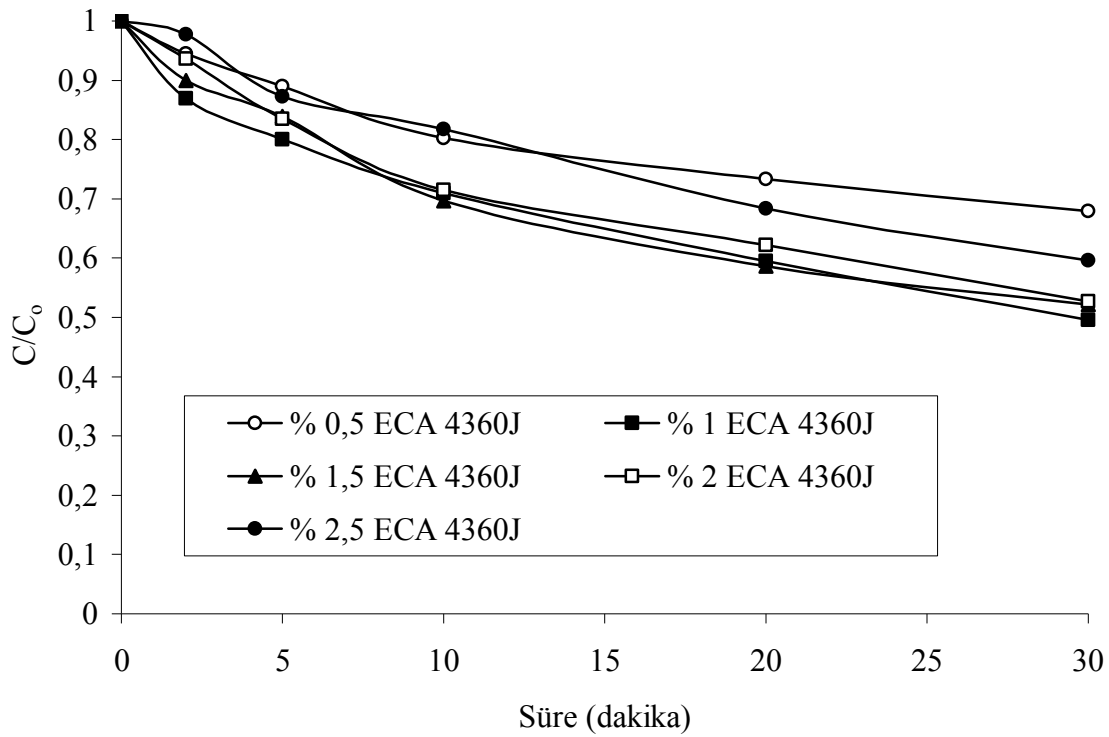
Şekil 6.2. Ekstraktant (Kelex 100) konsantrasyonunun germanyumun ekstraksiyon hızına etkisi [Membran karışımı: : 25 g; Çözücü: Kerosen (% 59–84); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 10); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi: 25 mL 3 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

6.4. Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Membran fazdaki yüzey aktif madde konsantrasyonunun germanyum ekstraksiyonuna etkisi Tablo 6.4 ve Şekil 6.3'de gösterilmektedir. Şekil 6.3'den görülebileceği gibi, ECA 4360J konsantrasyonu % 1'den % 2,5'e arttırıldığında, daha önceden de rapor edildiği gibi, yüzey aktif madde filmi ile sebep olunan kütle transfer direnci dolayısıyla, germanyumun ekstraksiyon verimi % 50,4'den % 40,4'e kadar azalmaktadır [46-49]. % 0.5 ECA 4360J konsantrasyonunda ise muhtemelen emülsiyon kararlılığının azalmasından dolayı verim % 32,1'e düşmektedir.

Tablo 6.4. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun germanyum ekstraksiyon hızına etkisi [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 77,5-79,5); Ekstraktant: Kelex 100 (%10); Modifiyer n-Oktanöl (%10); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250mL; Sıyırma çözeltisi 25 mL 3M NaOH; Muamele oranı: (V_F/V_E): 50/250; Faz oranı: (V_S/V_m): 1/1]

Süre, dak	Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonu (%)									
	% 0,5 ECA4360J		% 1 ECA4360J		% 1,5 ECA4360J		% 2 ECA4360J		% 2,5 ECA4360J	
	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀
0	288,4	1	329,3	1	288	1	281,9	1	295,2	1
2	272,5	0,945	286,4	0,869	259,2	0,900	263,5	0,936	288,6	0,978
5	256,6	0,890	261,8	0,800	241,6	0,839	235,4	0,835	257,6	0,873
10	231,3	0,802	233,6	0,709	200,6	0,697	201,6	0,715	241,4	0,818
20	211,6	0,734	196	0,595	168,8	0,586	175,5	0,623	201,8	0,684
30	195,9	0,679	163,4	0,496	150,3	0,522	148,7	0,527	176	0,596



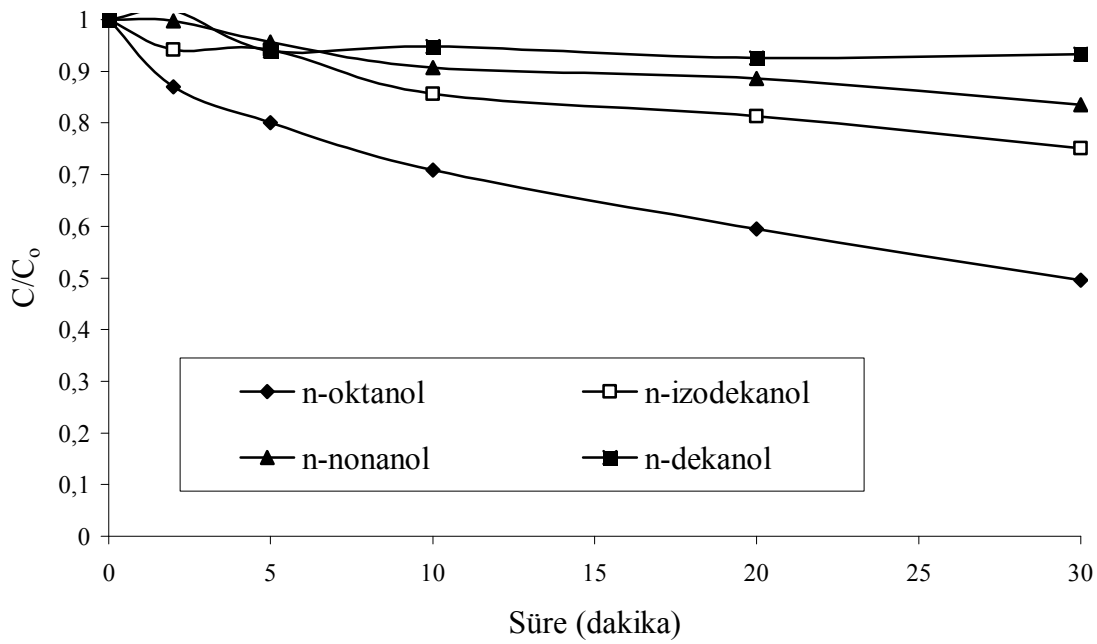
Şekil 6.3. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun germanyum ekstraksiyon hızına etkisi [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 77,5-79,5); Ekstraktant: Kelex 100 (% 10); Modifiyer n-Oktanöl (% 10); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi: 25 mL 3 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_S/V_m): 1/1]

6.5. Modifiyer Tipinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Modifiyer tipinin germanyum ekstraksiyonuna etkisi Tablo 6.5 ve Şekil 6.4'de gösterilmektedir. Tablo 6.5 ve Şekil 6.4'den de görüldüğü üzere Modifiyer olarak membran fazda % 10 n-oktanol, n-nonanol, n-dekanol ve izodekanol kullanılmıştır. Bunlar arasında en yüksek verim % 10 n-oktanol ile elde edilmiştir. Bu sebeple modifiyer olarak n-oktanol seçilmiştir.

Tablo 6.5. Modifiyer tipinin germanyum ekstraksiyon hızına etkisi [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 79); Ekstraktant: Kelex 100 (% 10); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi 25 mL 3 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

Süre, dak	Modifiyer Tipi							
	n-Oktanol		n-Nonanol		n-İzodekanol		n-Dekanol	
	C,mg/L	C/Co	C,mg/L	C/Co	C,mg/L	C/Co	C,mg/L	C/Co
0	329,3	1	279,6	1	280,2	1	274,5	1
2	286,4	0,870	279	0,998	264	0,942	279,4	1,018
5	261,8	0,800	267,5	0,957	263,9	0,942	257,8	0,939
10	233,6	0,709	253,7	0,907	239,8	0,856	260,3	0,948
20	196	0,595	247,7	0,886	227,9	0,813	254,2	0,926
30	163,4	0,496	233,5	0,835	210,3	0,751	256,2	0,933



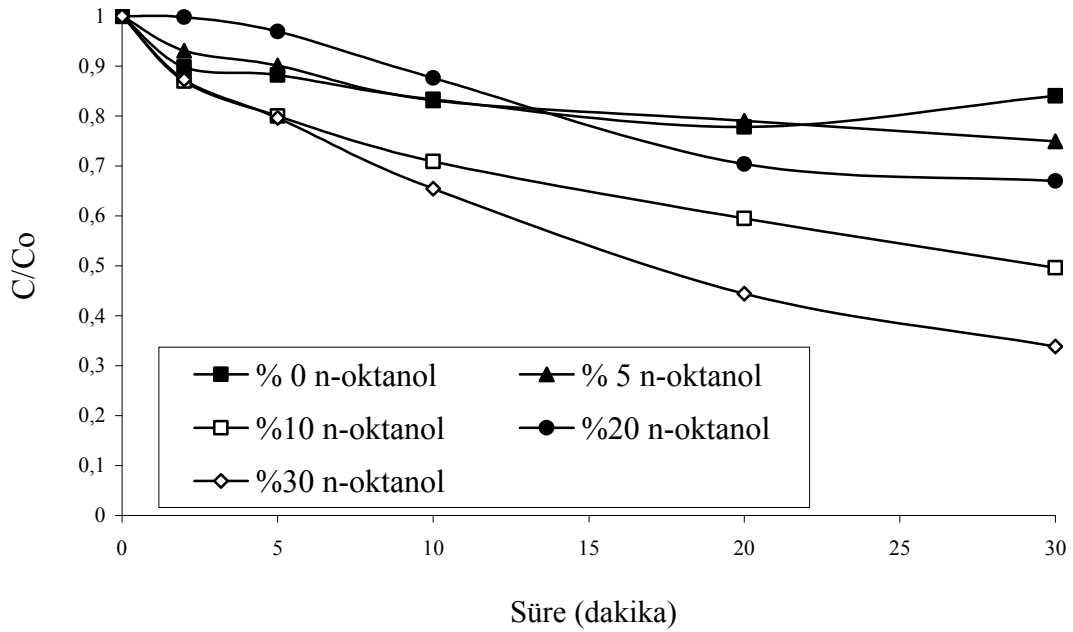
Şekil 6.4. Modifiyer tipinin germanyum ekstraksiyon hızına etkisi [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 79); Ekstraktant: Kelex 100 (% 10); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi 25 mL 3 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

6.6. Modifiyer (n-Oktanol) Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Modifiyer (n-oktanol) konsantrasyonunun germanyum ekstraksiyonuna etkisi Tablo 6.6 ve Şekil 6.5'da gösterilmektedir. Membran karışımındaki n-oktanol konsantrasyonu % 0 ile % 30 arasında değiştirilmektedir. n-oktanol konsantrasyonu arttıkça germanyumun ekstraksiyon verimi de artmaktadır.

Tablo 6.6. Modifiyer (n-oktanol) konsantrasyonunun germanyum ekstraksiyon hızına etkisi [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 59–89); Ekstraktant: Kelex 100 (% 10); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi: 25 mL 3 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

Süre, dak	Modifiyer (n-oktanol) Konsantrasyonu									
	0%		5%		10%		20%		30%	
	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀
0	298,8	1	297,8	1	329,3	1	264,1	1	323,4	1
2	268,4	0,898	277,1	0,931	286,4	0,87	263,5	0,998	282,3	0,873
5	263,8	0,882	217,6	0,901	261,8	0,8	255,9	0,969	257,3	0,796
10	249	0,833	247,4	0,831	233,6	0,709	231,3	0,876	211,9	0,655
20	232,6	0,778	235,2	0,79	196	0,595	185,8	0,704	143,5	0,444
30	250,9	0,84	223	0,749	163,4	0,496	177	0,67	109,4	0,338



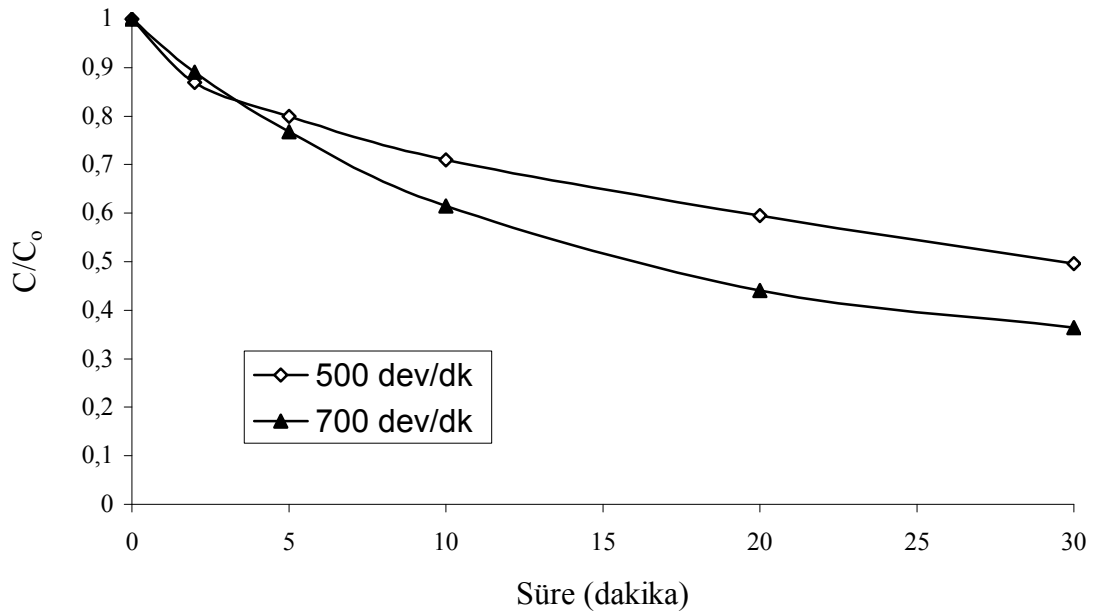
Şekil 6.5. Modifiyer (n-oktanol) konsantrasyonunun germanyum ekstraksiyon hızına etkisi [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 59–89); Ekstraktant Kelex 100 (% 10); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi 25 mL 3 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

6.7. Karıştırma Hızının Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Mekanik olarak karıştırılan bir faz kontaktöründe, yüksek hızda karıştırma kütle transferinin artmasına sebep olur. Bununla beraber, uygulanan sürtünme dolayısıyla membran parçalanabilir. Karıştırma hızı 500 dev/dak ile 700 dev/dak arasında değiştirilmekte olup, ekstraksiyon verimi Tablo 6.7 ve Şekil 6.6'de gösterildiği gibi, karıştırma hızının artmasıyla artmaktadır.

Tablo 6.7. Karıştırma hızının germanyum ekstraksiyon hızına etkisi [Membran karışımı: : 25 g; Çözücü: Kerosen (% 79); Ekstraktant: Kelex 100 (% 10); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 10); Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi 25 mL 3 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

Süre, dak	Karıştırma Hızı			
	500 dev/dak		700 dev/dak	
	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀
0	329,3	1	258	1
2	286,4	0,870	229,9	0,891
5	261,8	0,800	198,1	0,768
10	233,6	0,709	158,7	0,615
20	196,0	0,595	113,8	0,441
30	163,4	0,496	93,85	0,364



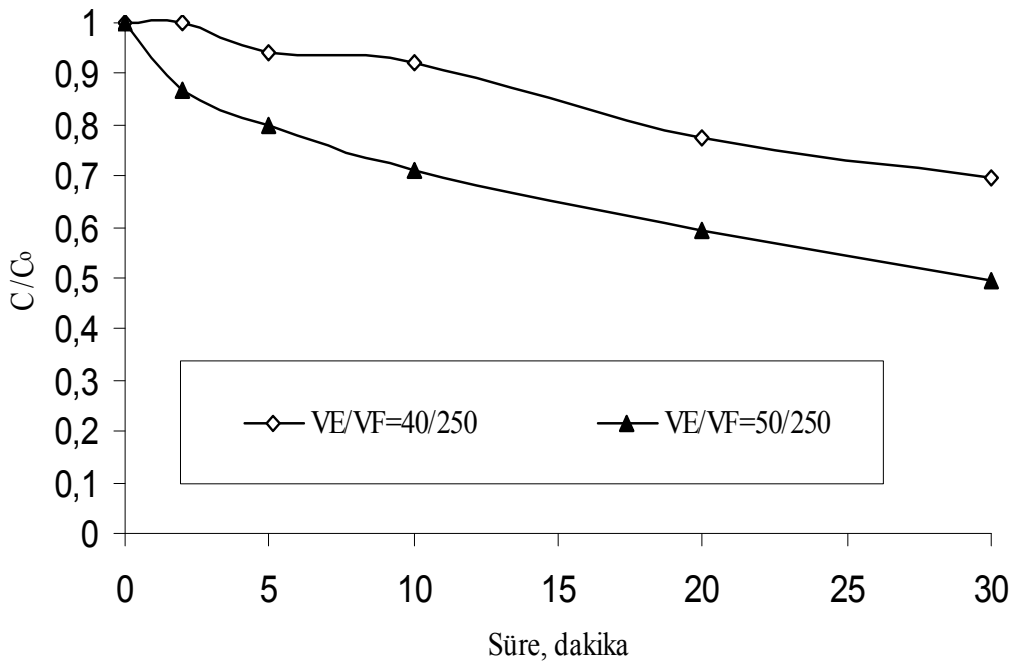
Şekil 6.6. Karıştırma hızının germanyum ekstraksiyon hızına etkisi [Membran karışımı: : 25 g; Çözücü: Kerosen (%79); Ekstraktant: Kelex 100 (% 10); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi 25 mL 3 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

6.8. Muamele Oranının Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Emülsiyon hacminin (V_E) besleme çözeltisi hacmine (V_F) oranı olarak tanımlanan muamele oranı (V_E/V_F) emülsiyon tipi sıvı membranların verimini ifade etmede önemli bir role sahiptir. Muamele oranı 4/25'ten 5/25'e kadar değiştirilmiştir. Bu ise besleme çözeltisi hacmini sabit tutarak, emülsiyon hacmini arttırmak suretiyle yapılır. Tablo 6.8 ve Şekil 6.7 muamele oranının germanyum ekstraksiyon hızına etkisini göstermektedir. Muamele oranının artması, birim besleme çözeltisi hacmindeki emülsiyon globüllerinin sayısının artması ve dolayısıyla kütle transfer alanının artması sonucu germanyumun kütle transfer hızının artmasıdır.

Tablo 6.8 Muamele oranının germanyum ekstraksiyon hızına etkisi [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 79); Ekstraktant: Kelex 100 (% 10); Yüzey aktif madde: ECA4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 10); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi 25 mL 3 M NaOH; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

Süre, dak	Muamele Oranı			
	$V_E/V_F=40/250$		$V_E/V_F=50/250$	
	C, mg/L	C/C ₀	C, mg/L	C/C ₀
0	255,2	1	329,3	1
2	255,0	0,999	286,4	0,870
5	240,5	0,942	261,8	0,800
10	235,0	0,921	233,6	0,709
20	197,4	0,774	196,0	0,595
30	177,5	0,696	163,4	0,496



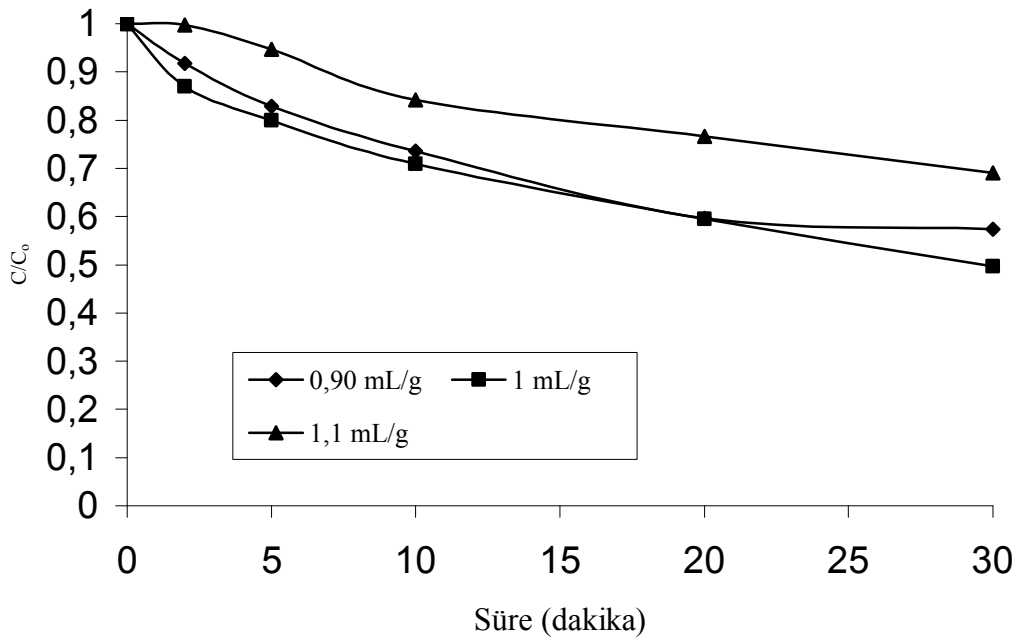
Şekil 6.7. Muamele oranının germanyum ekstraksiyon hızına etkisi [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 79); Ekstraktant: Kelex 100 (% 10); Yüzey aktif madde: ECA4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 10); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi 25 mL 3 M NaOH; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

6.9. Faz Oranının Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Faz oranının germanyum ekstraksiyonuna etkisi Tablo 6.9 ve Şekil 6.8'de gösterilmektedir. Faz oranı (V_s/V_m) 0,9 mL/g ile 1,1 mL/g arasında değişmekte olup, faz oranı artarken ekstraksiyon verimi düşmektedir.

Tablo 6.9 Faz oranının germanyum ekstraksiyon hızına etkisi [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (%79); Ekstraktant: Kelex 100 (%10); Yüzey aktif madde: ECA4360J (%1); Modifiyer: n-Oktanöl (%10); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi: 25 mL 3 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25]

Süre, dak	Faz Oranı					
	0,90 mL/g		1 mL/g		1,1 mL/g	
	C,mg/L	C/C₀	C,mg/L	C/C₀	C,mg/L	C/C₀
0	275,3	1	329,3	1	275,5	1
2	252,6	0,918	286,4	0,870	279,3	1,014
5	228,1	0,829	261,8	0,800	260,8	0,947
10	202,4	0,735	233,6	0,709	231,9	0,842
20	164,0	0,596	196,0	0,595	211,2	0,767
30	157,9	0,574	163,4	0,496	190,2	0,690



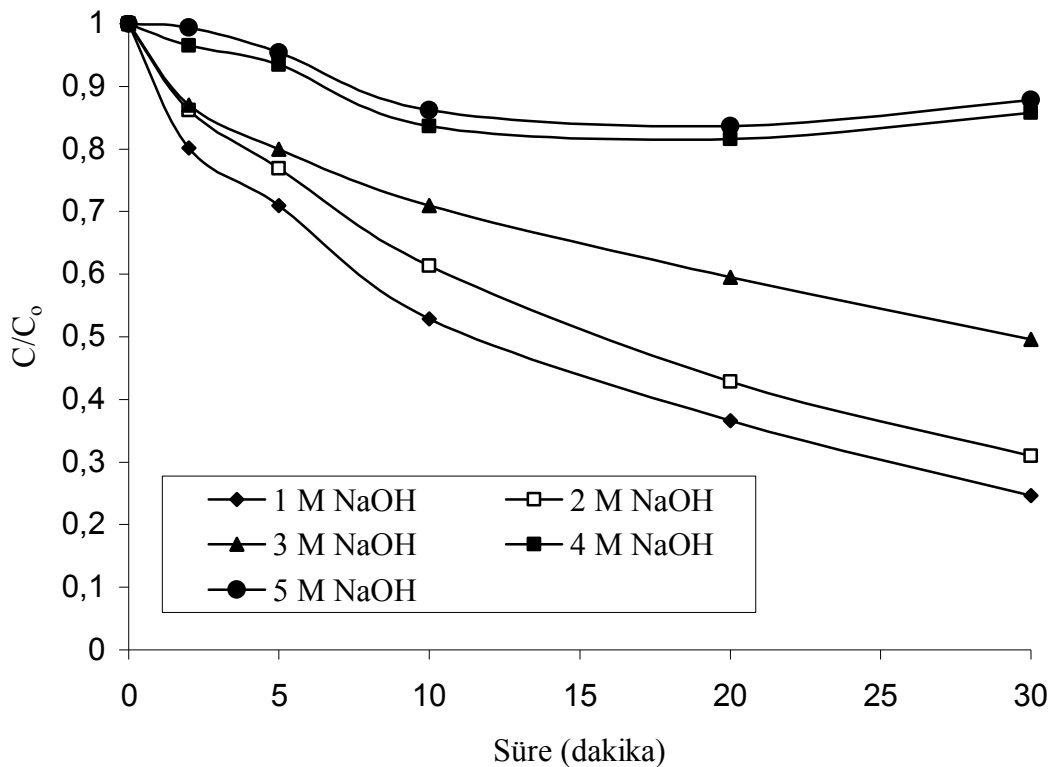
Şekil 6.8. Faz oranının germanyum ekstraksiyon hızına etkisi [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 79); Ekstraktant: Kelex 100 (% 10); Yüzey aktif madde: ECA4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 10); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250mL; Sıyırma çözeltisi: 25 mL 3 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25]

6.10. Sıyırma Çözeltisi Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun germanyum ekstraksiyonuna etkisi Tablo 6.10 ve Şekil 6.9'de gösterilmektedir. Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonu 1 M ile 5 M arasında değiştirilerek, konsantrasyondaki artış ile ekstraksiyon verimi azalmaktadır. En uygun sıyırma çözeltisi konsantrasyonu 1 M NaOH olarak tespit edilmiştir.

Tablo 6.10. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun germanyum ekstraksiyon hızına etkisi [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 79); Ekstraktant: Kelex 100 (% 10); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 10); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

Süre, dak	Sıyırma Çözeltisi (NaOH) Konsantrasyonu									
	1 M		2 M		3 M		4 M		5 M	
	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀
0	298	1	282,2	1	329,3	1	306,4	1	310,3	1
2	239	0,802	243,3	0,862	286,4	0,870	295,8	0,965	308,5	0,994
5	211,5	0,710	216,9	0,769	261,8	0,800	286,2	0,934	296,1	0,954
10	157,5	0,529	173,2	0,614	233,6	0,709	256,4	0,837	267,5	0,862
20	109	0,366	121	0,429	196	0,595	250	0,816	259,4	0,836
30	73,33	0,246	87,29	0,309	163,4	0,496	262,9	0,858	272,4	0,878



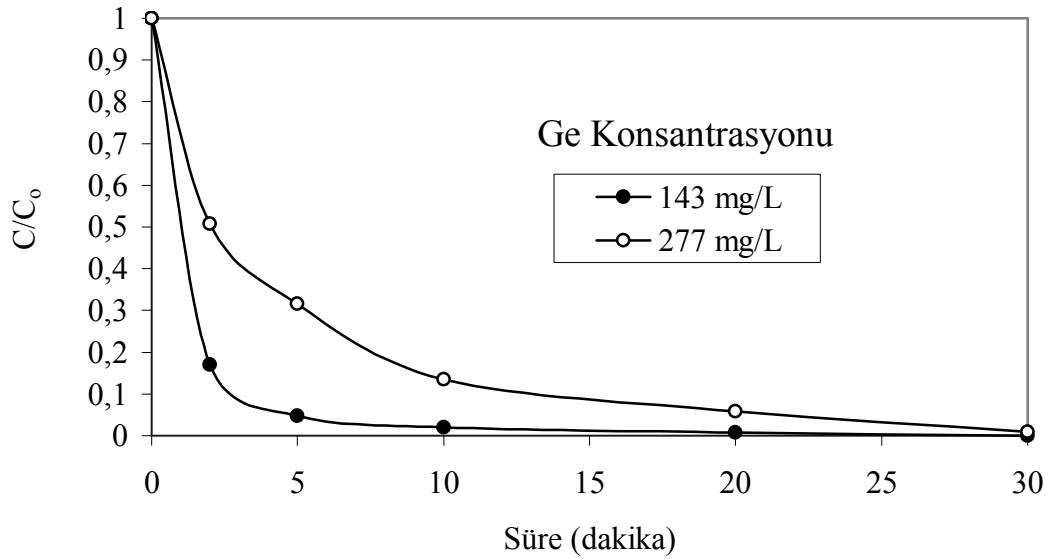
Şekil 6.9. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun konsantrasyonunun germanyum ekstraksiyon hızına etkisi [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 79); Ekstraktant: Kelex 100 (% 10); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 10); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

6.11. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Optimum şartlarda, besleme çözeltisi germanyum başlangıç konsantrasyonu 142,8 mg/L ile 276,7 mg/L Ge arasında değiştirilerek ekstraksiyon hızına etkisi Tablo 6.11 ve Şekil 6.10'de gösterilmektedir. Başlangıç besleme konsantrasyonu 143 mg/L'den 277 mg/L'ye arttırıldığında, ekstraksiyon hızı azalmaktadır. 143 mg/L Ge konsantrasyonu için ekstraksiyon verimi 10 dakikada % 98, 277 mg/L Ge için ise % 86,6 olmaktadır. 20. dakikada ise, sırasıyla verim % 99,3 ve % 94,2 olmaktadır.

Tablo 6.11 Başlangıç besleme konsantrasyonunun Ge ekstraksiyonuna etkisi [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 49); Ekstraktant: Kelex 100 (% 20); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 30); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi : 25 mL 1 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

Süre, dak	Başlangıç Besleme Konsantrasyonu			
	143 mg/L Ge		277 mg/L Ge	
	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀
0	142,8	1	276,7	1
2	24,3	0,170	140,6	0,508
5	6,80	0,048	87,5	0,316
10	2,86	0,020	37,2	0,134
20	1,00	0,007	16,1	0,058
30	0,01	0,000	2,7	0,010



Şekil 6.10 Başlangıç besleme konsantrasyonunun Ge ekstraksiyonuna etkisi [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 49); Ekstraktant: Kelex 100 (% 20); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 30); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi : 25 mL 1 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

6.12. Optimum Şartlarda Germanyumun Ekstraksiyonu

Deneysel parametrelerin incelenmesinden optimum şartlar elde edilmiştir. Membran faz yüzey aktif madde ECA 4360J (% 1), ekstraktant Kelex 100 (% 30), çözücü kerosen (% 49) ve modifiyer n-oktanolden (% 30) ibarettir. Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonu, emülsiyon ve besleme çözeltisi karıştırma hızları, sıyırma fazı/organik fazı/besleme fazı ($V_s/V_m/V_F$) hacim oranı, sırasıyla 1 M, 1800 dev/dak, 500 dev/dak değerlerinde muhafaza edilmiştir. Optimum şartlardaki germanyumun ve diğer iyonların ekstraksiyonuna ait sonuçlar Tablo 6.12 ve germanyum için Şekil 6.11'de gösterilmektedir. Optimum şartlarda, 20. dakikada germanyumun % 99,1, 30 dakikada ise germanyumun % 100'ü ekstrakte edilmiştir. Tablo 6.12'den, 30 dakika içerisinde Ge, Zn, Cd, Fe, Co, Ni ve Al'un sırasıyla % 100, % 12,6, % 24,6, % 0,1, % 8,9, % 20,4 ve % 10,3 kadar ekstrakte olduğu bulunmuştur. Germanyumun dışındaki iyonlar arasında ise kadmiyum ve nikelin sırasıyla % 24,6

ve % 20,4 ile en yüksek oranda ekstrakte olduğu bulundu. Bununla beraber, Cote ve Bauer [55] ise Kelex 100 ile germanyumun solvent ekstraksiyonunda Kelex 100'ün Cd, Zn, Co ve nikel karşı selektif, bakır ve demire karşı ise çok az daha az seçici olduğunu belirtmektedirler. Buna ilaveten, nisbeten yüksek Kelex 100 ve modifiyer (n-Oktanöl) bileşim kombinasyonunun dört farklı durumu için germanyumun ekstraksiyonuna ait sonuçları görmek üzere bazı deneyler icra edilmiştir. Bu sonuçlar diğer iyonlarla birlikte Tablo 6.13 ila Tablo 6.16'da verilmektedir. Bu deneylerde, 20 dakikada germanyumun sırasıyla % 92,3, % 93,6, % 99,3, % 94,2 ve 30 dakikada ise sırasıyla % 96,4, % 99,0, % 100 ve % 99,0'u ekstrakte edilmiştir. Besleme çözeltisindeki germanyum konsantrasyonu zamanla azalırken, Zn, Cd, Fe, Co, Ni ve Al'un nisbeten sabit kalır.

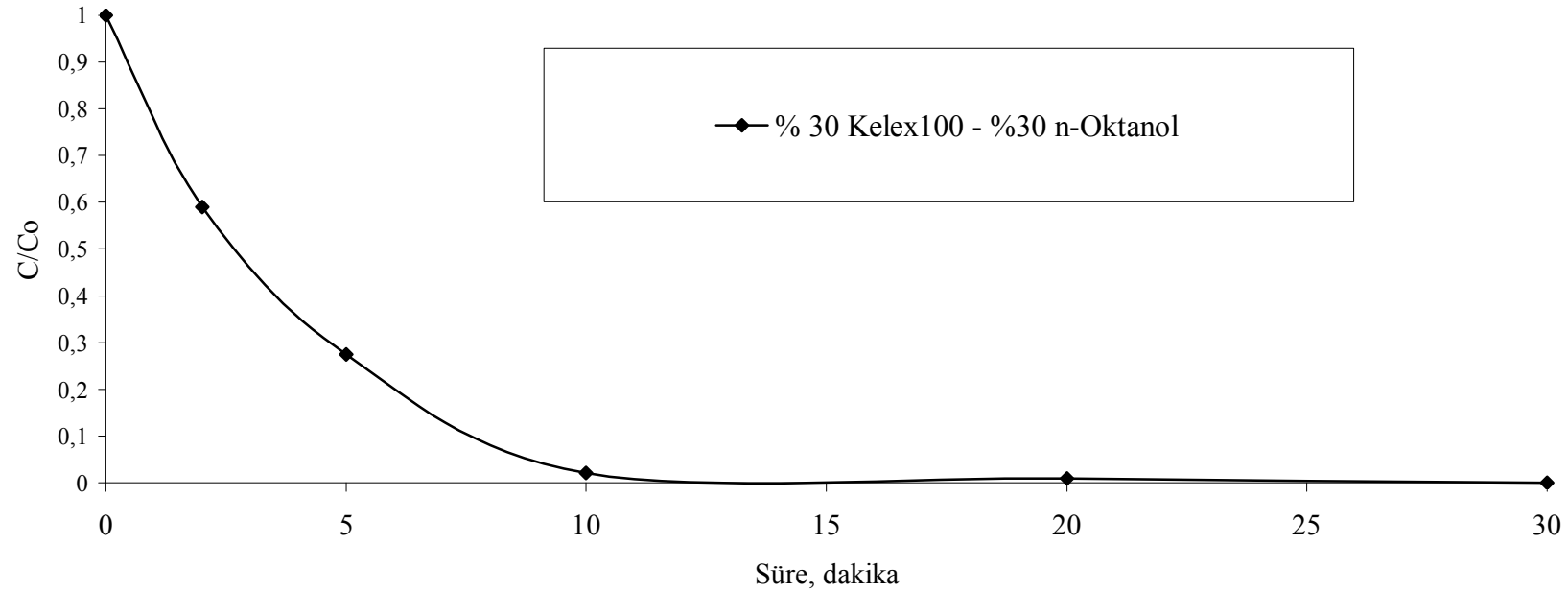
6.13. Membran Seçiciliği

Optimum şartlarda, germanyumun çözeltide mevcut olan diğer iyonlara göre ayırma faktörleri (α_{ij}) Tablo 6.17'de gösterilmektedir. Ayırma faktörü (α_{ij}) denklem (6.2) ile verilmektedir. Membran bileşimi hariç, nisbeten yüksek Kelex 100 ve n-oktanöl konsantrasyonlarındaki germanyumun çözeltide mevcut diğer iyonlara göre ayırma faktörleri ise Tablo 6.18 ila Tablo 6.21'de gösterilmektedir. Optimum şartlarda, 30. dakikada sıyırma çözeltisi 2846 mg/L Ge, 53856 mg/L Zn, 21494 mg/L Cd, 487,4 mg/L Fe, 1779 mg/L Co, 2928 mg/L Ni, 1037 mg/L Al ihtiva etmektedir. Bu durumda Ge konsantrasyonu 10 kat artmakta, Zn ve Cd sırasıyla % 26,0 ve % 142 artmakta, Fe % 98,8 ve Co % 11 azalmakta, Ni ve Al ise sırasıyla % 104 ve % 3,0 artmaktadır. Bu durumda bu sıyırma çözeltisindeki germanyumun diğer iyonlardan tekrar selektif olarak emülsiyon tipi sıvı membranlarla ve ileriki kademelerde ise solvent ekstraksiyonla ayrılması gereklidir.

$$\alpha_{ij} = \frac{(C_i / C_j)_{sıyırma}}{(C_i / C_j)_{besleme,o}} \quad (6.2)$$

Tablo 6.12. Optimum şartlarda germanyum ve diğer iyonların ekstraksiyonu [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 39); Ekstraktant: Kelex 100 (% 30); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 30); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi : 25 mL 1 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

Süre	Optimum Şartlar (Membran bileşimi : % 39 Kerosen, % 1 ECA 4360J, % 30 Kelex 100 ve % 30 n-oktanol)													
	Ge		Zn		Cd		Fe		Co		Ni		Al	
	C, mg/L	C/C ₀	C, mg/L	C/C ₀	C, mg/L	C/C ₀	C, mg/L	C/C ₀	C, mg/L	C/C ₀	C, mg/L	C/C ₀	C, mg/L	C/C ₀
0	284,6	1,000	42604	1,000	8869	1,000	40079	1,000	2007	1,000	1434	1,000	1004	1,000
2	167,8	0,590	42245	0,992	8726	0,984	40076	1,000	1996	0,994	1414	0,986	997	0,993
5	77,9	0,274	41706	0,979	8511	0,960	40071	1,000	1978	0,985	1385	0,966	987	0,983
10	6,1	0,021	40809	0,958	8152	0,919	40063	1,000	1948	0,970	1336	0,932	969	0,966
20	2,5	0,009	39014	0,916	7436	0,838	40047	0,999	1889	0,941	1238	0,864	935	0,931
30	0,0	0,000	37218	0,874	6719	0,758	40030	0,999	1829	0,911	1141	0,796	900	0,897



Şekil 6.11. Optimum şartlarda germanyum ve diğer iyonların ekstraksiyonu [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 39); Ekstraktant: Kelex 100 (% 30); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 30); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi : 25 mL 1 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

Tablo 6.13. Germanyum ve diğer iyonların ekstraksiyonu [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 59); Ekstraktant: Kelex 100 (% 20); Yüze aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 20); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi : 25 mL 1 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

Süre, dak	Membran bileşimi : % 59 Kerosen, % 1 ECA 4360J, % 20 Kelex 100 ve % 20 n-oktanöl													
	Ge		Zn		Cd		Fe		Co		Ni		Al	
	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀
0	260,5	1,000	39596	1,000	7415	1,000	39596	1,000	2023	1,000	1392	1,000	936	1,000
2	167,9	0,645	39349	0,994	7347	0,991	39399	0,995	2010	0,994	1381	0,993	936	0,999
5	105,0	0,403	38978	0,984	7246	0,977	39103	0,988	1992	0,985	1366	0,982	935	0,999
10	54,3	0,208	38361	0,969	7078	0,955	38611	0,975	1961	0,970	1340	0,963	933	0,997
20	20,0	0,077	37125	0,938	6741	0,909	37625	0,950	1899	0,939	1289	0,926	931	0,994
30	9,5	0,037	35890	0,906	6403	0,864	36640	0,925	1838	0,909	1238	0,889	928	0,991

Tablo 6.14. Germanyum ve diğer iyonların ekstraksiyonu [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 49); Ekstraktant: Kelex 100 (% 20); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanol (% 30); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi : 25 mL 1 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

Süre, dak	Membran bileşimi : % 49 Kerosen, % 1 ECA 4360J, % 20 Kelex 100 ve % 30 n-oktanol													
	Ge		Zn		Cd		Fe		Co		Ni		Al	
	C, mg/L	C/C ₀	C, mg/L	C/C ₀	C, mg/L	C/C ₀	C, mg/L	C/C ₀	C, mg/L	C/C ₀	C, mg/L	C/C ₀	C, mg/L	C/C ₀
0	267,9	1,000	41277	1,000	7103	1,000	34386	1,000	2029	1,000	1502	1,000	959	1,000
2	177,9	0,664	41219	0,999	7049	0,992	33068	0,962	2016	0,993	1486	0,990	955	0,996
5	102,2	0,381	41133	0,997	6968	0,981	31090	0,904	1995	0,983	1463	0,974	949	0,989
10	39,5	0,147	40989	0,993	6833	0,962	27795	0,808	1961	0,967	1424	0,948	939	0,979
20	17,2	0,064	40702	0,986	6562	0,924	32421	0,943	1894	0,933	1346	0,896	918	0,957
30	2,7	0,010	40414	0,979	6292	0,886	33076	0,962	1826	0,900	1268	0,844	897	0,936

Tablo 6.15. Germanyum ve diğer iyonların ekstraksiyonu [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 49); Ekstraktant: Kelex 100 (% 20); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 30); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi : 25 mL 1 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

Süre, dak	Membran bileşimi : % 49 Kerosen, % 1 ECA 4360J, % 20 Kelex 100 ve % 30 n-oktanöl													
	Ge		Zn		Cd		Fe		Co		Ni		Al	
	C, mg/L	C/C ₀	C, mg/L	C/C ₀	C, mg/L	C/C ₀	C, mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C, mg/L	C/C ₀
0	142,8	1,000	19977	1,000	4028	1,000	19515	1,000	976	1,000	721	1,000	441	1,000
2	24,3	0,170	19796	0,991	3968	0,985	19306	0,989	965	0,988	710	0,984	439	0,995
5	6,8	0,048	19524	0,977	3877	0,963	18994	0,973	948	0,971	692	0,959	436	0,988
10	2,9	0,020	19071	0,955	3726	0,925	18473	0,947	920	0,942	662	0,918	430	0,976
20	1,0	0,007	18165	0,909	3425	0,850	17432	0,893	863	0,885	603	0,836	420	0,951
30	0,0	0,000	17259	0,864	3123	0,775	16390	0,840	807	0,827	544	0,754	409	0,927

Tablo 6.16. Germanyum ve diğer iyonların ekstraksiyonu [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 49); Ekstraktant: Kelex 100 (% 20); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 30); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi : 25 mL 1 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

Süre, dak	Membran bileşimi : % 49 Kerosen, % 1 ECA 4360J, % 20 Kelex 100 ve % 30 n-oktanöl													
	Ge		Zn		Cd		Fe		Co		Ni		Al	
	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀	C,mg/L	C/C ₀
0	276,7	1,000	37672	1,000	7318	1,000	40300	1,000	2019	1,000	1477	1,000	947	1,000
2	140,6	0,508	37626	0,999	7214	0,986	39874	0,989	2006	0,994	1457	0,987	945	0,998
5	87,5	0,316	37556	0,997	7058	0,965	39234	0,974	1987	0,984	1427	0,966	943	0,996
10	37,2	0,134	37440	0,994	6799	0,929	38169	0,947	1954	0,968	1378	0,933	940	0,992
20	16,1	0,058	37207	0,988	6281	0,858	36037	0,894	1890	0,936	1278	0,866	932	0,985
30	2,7	0,010	36975	0,981	5762	0,787	33906	0,841	1826	0,905	1179	0,799	925	0,977

Tablo 6.17. Optimum şartlarda germanyumun diğer iyonlara göre ayırma faktörleri ve sıyırma çözeltisi konsantrasyonları [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 39); Ekstraktant: Kelex 100 (% 30); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 30); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi : 25 mL 1 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

Süre, dak	Membran bileşimi : % 39 Kerosen, % 1 ECA 4360J, % 30 Kelex 100 ve % 30 n-oktanöl												
	Ge	Zn	Cd	Fe	Co	Ni	Al	$\alpha_{Ge/Zn}$	$\alpha_{Ge/Cd}$	$\alpha_{Ge/Fe}$	$\alpha_{Ge/Co}$	$\alpha_{Ge/Ni}$	$\alpha_{Ge/Al}$
	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L						
0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-
2	1168,0	3590,4	1432,9	32,5	118,6	195,2	69,1	48,7	25,4	5062,6	69,5	30,1	59,6
5	2066,6	8976,0	3582,4	81,2	296,5	487,9	172,8	34,5	18,0	3583,0	49,2	21,3	42,2
10	2785,2	17952,0	7164,7	162,5	593,0	975,9	345,5	23,2	12,1	2414,5	33,1	14,4	28,4
20	2820,8	35904,0	14329,4	324,9	1186,0	1951,7	691,0	11,8	6,1	1222,7	16,8	7,3	14,4
30	2846,0	53856,0	21494,1	487,4	1779,1	2927,6	1036,5	7,9	4,1	822,4	11,3	4,9	9,7

Tablo 6.18. Germanyumun diğer iyonlara göre ayırma faktörleri ve sıyırma çözeltisi konsantrasyonları [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 59); Ekstraktant: Kelex 100 (% 20); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 20); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi : 25 mL 1 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

Süre, dak	Membran bileşimi : % 59 Kerosen, % 1 ECA 4360J, % 20 Kelex 100 ve % 20 n-oktanöl												
	Ge	Zn	Cd	Fe	Co	Ni	Al	$\alpha_{Ge/Zn}$	$\alpha_{Ge/Cd}$	$\alpha_{Ge/Fe}$	$\alpha_{Ge/Co}$	$\alpha_{Ge/Ni}$	$\alpha_{Ge/Al}$
	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L						
0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-
2	926,0	2470,8	674,3	1970,8	123,3	102,5	5,4	57,0	39,1	71,4	58,3	48,2	611,7
5	1555,0	6177,0	1685,8	4927,0	308,3	256,3	13,6	38,3	26,3	48,0	39,2	32,4	410,9
10	2062,0	12354,0	3371,6	9854,0	616,7	512,7	27,2	25,4	17,4	31,8	26,0	21,5	272,4
20	2405,0	24708,0	6743,2	19708,0	1233,3	1025,3	54,4	14,8	10,2	18,5	15,1	12,5	158,9
30	2509,7	37062,0	10114,8	29562,0	1850,0	1538,0	81,6	10,3	7,1	12,9	10,5	8,7	110,5

Tablo 6.19. Germanyumun diğer iyonlara göre ayırma faktörleri ve sıyırma çözeltisi konsantrasyonları [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 49); Ekstraktant: Kelex 100 (% 20); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 30); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi : 25 mL 1 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

Süre, dak	Membran bileşimi : % 49 Kerosen, % 1 ECA 4360J, % 20 Kelex 100 ve % 30 n-oktanöl												
	Ge	Zn	Cd	Fe	Co	Ni	Al	$\alpha_{Ge/Zn}$	$\alpha_{Ge/Cd}$	$\alpha_{Ge/Fe}$	$\alpha_{Ge/Co}$	$\alpha_{Ge/Ni}$	$\alpha_{Ge/Al}$
	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L						
0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-
2	900,0	575,3	540,8	13182,8	135,6	155,9	41,1	241,0	44,1	8,8	50,3	32,4	78,4
5	1657,0	1438,2	1352,1	32957,0	339,1	389,6	102,8	177,5	32,5	6,5	37,0	23,8	57,7
10	2284,0	2876,4	2704,2	65914,0	678,2	779,3	205,5	122,3	22,4	4,4	25,5	16,4	39,8
20	2507,0	5752,8	5408,4	19654,0	1356,4	1558,6	411,1	67,1	12,3	16,4	14,0	9,0	21,8
30	2652,1	8629,2	8112,6	13100,0	2034,5	2337,9	616,7	47,4	8,7	26,0	9,9	6,4	15,4

Tablo 6.20. Germanyumun diğer iyonlara göre ayırma faktörleri ve sıyırma çözeltisi konsantrasyonları [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 49); Ekstraktant: Kelex 100 (% 20); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanol (% 30); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi : 25 mL 1 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

Süre, dak	Membran bileşimi : % 49 Kerosen, % 1 ECA 4360J, % 20 Kelex 100 ve % 30 n-oktanol												
	Ge	Zn	Cd	Fe	Co	Ni	Al	$\alpha_{Ge/Zn}$	$\alpha_{Ge/Cd}$	$\alpha_{Ge/Fe}$	$\alpha_{Ge/Co}$	$\alpha_{Ge/Ni}$	$\alpha_{Ge/Al}$
	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L						
0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-
2	1185,0	1812,0	603,6	2083,0	112,4	118,6	21,4	91,5	55,4	77,7	72,0	50,5	171,0
5	1360,0	4530,0	1509,0	5207,5	281,0	296,4	53,5	42,0	25,4	35,7	33,1	23,2	78,5
10	1399,4	9060,0	3017,9	10415,0	562,1	592,8	107,0	21,6	13,1	18,4	17,0	11,9	40,4
20	1418,0	18120,0	6035,8	20830,0	1124,1	1185,5	214,0	10,9	6,6	9,3	8,6	6,0	20,5
30	1428,0	27180,0	9053,7	31245,0	1686,2	1778,3	321,0	7,3	4,4	6,2	5,8	4,1	13,7

Tablo 6.21. Germanyumun diğer iyonlara göre ayırma faktörleri ve sıyırma çözeltisi konsantrasyonları [Membran karışımı: 25 g; Çözücü: Kerosen (% 49); Ekstraktant: Kelex 100 (% 20); Yüzey aktif madde: ECA 4360J (% 1); Modifiyer: n-Oktanöl (% 30); Karıştırma hızı: 500 dev/dak; Besleme çözeltisi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi : 25 mL 1 M NaOH; Muamele oranı: (V_E/V_F): 5/25; Faz oranı: (V_s/V_m): 1/1]

Süre, dakika	Membran bileşimi : % 39 Kerosen, % 1 ECA 4360J, % 30 Kelex 100 ve % 30 n-oktanöl												
	Ge	Zn	Cd	Fe	Co	Ni	Al	$\alpha_{Ge/Zn}$	$\alpha_{Ge/Cd}$	$\alpha_{Ge/Fe}$	$\alpha_{Ge/Co}$	$\alpha_{Ge/Ni}$	$\alpha_{Ge/Al}$
	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L						
0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-
2	1361,0	464,7	1036,8	4263,0	128,4	198,2	14,4	398,7	40,9	46,5	74,8	36,6	322,3
5	1892,0	1161,8	2592,1	10657,5	320,9	495,6	36,1	221,7	22,7	25,9	41,6	20,4	179,2
10	2395,0	2323,6	5184,1	21315,0	641,9	991,2	72,2	140,3	14,4	16,4	26,3	12,9	113,4
20	2606,0	4647,2	10368,2	42630,0	1283,7	1982,4	144,5	76,3	7,8	8,9	14,3	7,0	61,7
30	2740,2	6970,8	15552,3	63945,0	1925,6	2973,7	216,7	53,5	5,5	6,2	10,0	4,9	43,3

KAYNAKLAR

- [1] LI, N.N., US PATENT 3, 410,794 November 12, 1968.
- [2] DANESI, P.R., Sep. Sci. Technol., 19, 857, 1985.
- [3] MOLINARI, R., DRIOLI, E., Pantano, Sep. Sci. Technol., 24, 1015, 1989.
- [4] CRC handbook of Chemistry and Physics and the American Chemical Society 63 edition, CRC Pres
- [5] Atomic Weights of the Elements 2001, Pure Appl. Chem. 75(8), 1107–1122, 2003. Retrieved June 30, 2005 Atomic weights of elements with atomic numbers from 1- 109 taken from this source
- [6] Atomic Spectroscopy, by W.C. Martin and W.L. Wiese in Atomic, Molecular, & Optical Physics Handbook, ed. By G.W.F.Drake (AIP, Woodbury, NY, 1996) Chapter 10, pp.135-153
- [7] “Germanium” .U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries. 72. January 2006
- [8] TAO, S.H. and BOLGER, P.M. “ Hazard Assessment of Germanium Supplements. Regulatory Toxicology and Pharmacology 25 (3) : 211–219, June 1997
- [9] “ Germanium” .U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries. 72. January 2006
- [10] “Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu. Metal madenler alt komisyonu. İleri teknoloji hammaddeleri çalışma grubu raporu. ISBN 975-19-2860-5 Ankara 2001
- [11] [Http://en.wikipedia.org/wiki/Germanium](http://en.wikipedia.org/wiki/Germanium)
- [12] Amey, E.B., germanium, U.S. Geological Survey- Minerals Information, 1997
- [13] Hazine ve Dış Ticaret Müsteşarlığının İthalat-İhracat listelerinden alınmıştır.

- [14] O. TUTKUN, N. DEMİRCAN, R.A.KUMBASAR “Extraction of germanium from acidic leach solutions by liquid membrane technique” *Clean Products and processes* 1 (1999) 148-153 © Springer-Verlag 1999
- [15] COTE G, BAUNER D (1980) Liquid-liquid extraction of germanium with oxine derivatives. *Hydrometallurgyn* 5: 149-160 De Schepper a (1976) Liquid-liquid extraction of germanium by LIX 63. *Hydrometallurgy* 1: 291-298
- [16] TERAMATO, M., TANIMATO, H., *Sep.Sci. Technol.*, 18, 871, 1983.
- [17] FYLES, T.M., *Inclusion Aspects of Membrane Chemistry*, Vol. 2, Osa, T., Atwood, J.L., Kluwer Academic Publishers, 76-79, Dordrecht, Boston, London, 1991.
- [18] BEHR, J.P., LEHN, J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 6108, 1973.
- [19] KIRCH, M., *These de Doctorat es Sciences*, uniersite Louis Pasteur, Strasbourg, France, 1980.
- [20] TSUKUBE, H., *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 29, 1983.
- [21] MCBRIDE, D.M., IZATT, R.M., LAMB, J.D., CHRISTENSEN, J.J., *In Inclusion Compounds* Vol. 3, Atwood, J.L., Davies, J.E.D., MacNicol, D.D., eds., Academic Press, London, pp. 571, 1984.
- [22] IZATT, R.M., LINDH, G.C., BREUNING, R.L., BRADSHAW, J.S., LAMB, J.D., CHRISTENSEN, J.J., *Pure App'l. Chem.*, 58, 1453, 1986.
- [23] PAINTER, G.R., PRESSMAN, B.C., *Top Curr. Chem.*, 101, 83, 1982.
- [24] PRESSMAN, B.C., de GUZMAN, N.T., ANN, N.Y., *Acad. Sci*, 264, 373, 1975.
- [25] CHRISSTOFFELS L.A.J., JONG F., REINHOUDT D.N., “Mechanistic Studies of Carrier Medrated Transport Through Supported Liquid Membranes”, 209 th National Meeting of the American chemical Society, California, USA, April, 1995, 18-55.
- [26] LOIACONO, O., DRIOLI, E., MOLINARI, R., *Metal Ion Separation and Concentration with Supported Liquid Membranes*, *J. Membrane Sci*, 28, 123-138, 1986.
- [27] CHIARIZIA, 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.

- [28] DANESI, P., HORWITZ, E., PICKERT, P.G., HODGSON, K.N., Application of Supported Liquid Membranes for Removal of Uranium From Groundwater, *Sep.Sci. Technol.*, 25, 1571-1585, 1990.
- [29] MOLINARI, R., DRIOLI, E., PANTANO, G., Stability and Effect of Diluents in Supported Liquid Membranes for Cr(III), Cr(IV), Cd(II) Recovery, *Sep. Sci. Technol.* 24, 1015, 1989.
- [30] MARR, R., KOPP, A., Liquid Membrane Technology-a Survey of Phenomena, Mechanisms and Models, *Int. Chem. Eng.*, 22, 44-60, 1982.
- [31] HO, W.S. SIRKAR, K.K., Applications, in *Membrane Handbook*, Vol. 38, 701-717, 1992.
- [32] MATULEVICIUS, E.S., LI, N.N., Facilitated Transport Through Liquid Membranes, *Sep. Purif. Methods*, 4(1), 73-96, 1975.
- [33] LI, N.N., FRANKENFELD, J.W., *Encyclopedia of Chemical Technology and Processing*, Vol. 38, Academic Pres, New York, 1993
- [34] DOWNS, H.H., LI, N.N., Extraction of Ammonia from Wastewater by the Liquid Membrane Process, *J.Sep. Process Technol.*, 2, 19-24, 1981.
- [35] LI, N.N., SHRIER, A.L., *Liquid Membrane Water Treating in Recent Developments in Separation Science*, 1, CRC Pres, Boca Raton, Florida
- [36] CUSSLER, E.L. EVANS, D.F., Liquid Membranes for Separation and Reactions, *J.Membr.Sci.*, 6, 113-121, 1980.
- [37] HSU, E.C. LI, N.N., Membrane Recovery in Liquid Membrane Separation Processes, *Sep. Sci. Technol.*, 20(2&3), 115-130, 1985.
- [38] DRAXIER, C., MARR R., Auslegungskriterien für Electrostatische Emulsionsspaltanlagen, *Chem. Ing. Tech.*, 62, 525-530, 1990.
- [39] LI, N.N., HUEAL, T., CAHN, R.P., Demulsification Process, US Patent No.4, 001-109, January, 1997.
- [40] FRANKENFELD, J.W., CAHN, R.P., LI, N.N., Extraction of Copper by Liquid Membrane, in "Recent Developments in SEPERATION Science", Vol. 6, pp. 51, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1981.
- [41] TUTKUN, O., KUMBASAR, R.A., Metal İyonlarının Sıvı Membranlarla Ayrılması ve Zenginleştirilmesi, *Türk Devletleri Arasında 1. İلمي İşbirliği Konferansı*, Lefkoşe, KKTC, 22-24 Haziran, 1992.
- [42] CHAN, R.P., LI, N.N., Separation of Phenol From Wastewater by the Liquid Membrane Technique, *Sep.Sci.*, 9(6), 505-519, 1974

- [43] İ. KARAKAYA, Y. TOPKAYA ve M.OCAKTAN “Çinko tesisi liç atığından Germanyum ve diğer metallerin kazanılması”, 6. Metalurji Kongresi Bildirisi, 1990.
- [44] Kelex[®] / Adogen[®] Brochure (1988) Schering Berlin AG, Dortmund, Germany
- [45] G.COTE and D. BAUER LIQUID- LIQOID EXTRACTION OF GERMANIUM WITH OXINE PERIVATIVES Hydrometallurgy, 5 (1980) 149-160
- [46] KUMBASAR, R.A., TUTKUN, O., Separation and conuntration of gallium from acidic leach solutions containing varions metal ions by emulsion type of liquid membranes using Topo as mobile carrier, Hydrometallurgy, 75, 11-121 (2004)
- [47] ISOH , H., THIEN, M.P., HATTON, T.A., WANG, D.I.C., water transport mechanism in liquid emülsion membrane procee for the separation of amino acids, J. Membr. Sci. 51, 309-322 (1990)
- [48] GU, Z., WINSTON HO, W.S., LI, N.N., Design cousiderations, In: Winston Ho, W.S., Sirkar, K.K. (Eds.) Membrane Handbook, Chapman Hall, New York, pp. 656-700.
- [49] NAKASHIO, F., Recent Advances in separation of metals by liquid surfactant membranes, J. CHEM. Eng. Jpn. 26(2), 123-133 (1993)
- [50] GRANT, R.A., Precious Metal Recovery And Refining (L. Manjiek, Ed.), IPMI, p. 7, Allentown, PA, 1990.

EKLER

EK-A1 inko fabrikası atıklarındaki germanyum miktarları

Numune 1	Konsantrasyon, mg/L
1	130 ppm
2	200 ppm
3	470 ppm
4	397 ppm
5	432 ppm
6	430 ppm

Ek-A2 Liç işleminden sonraki asidik çözeltinin bileşimi

Numune	Konsantrasyon, mg/L
Cd	6520
Pb	4,46
Cu	40045
Fe	644
Co	1799
Ni	1288
Zn	49450
Al	942
Ge	363

Ek-A3 Bakır giderme işleminden sonra elde edilen çözeltinin bileşimi

Numune	Konsantrasyon, mg/L
Cd	6478
Pb	4,26
Cu	2,24
Fe	49283
Co	2027
Ni	1390
Zn	47823
Al	942
Ge	363

ÖZGEÇMİŞ

Canan GÜNERİ, 01.01.1982 de Ankara' da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Ankara'da tamamladı. 1999 yılında Başkent Lisesinden mezun oldu. 2000 yılında başladığı SDÜ Kimya bölümünü 2004 yılında bitirdi. 2004 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı.