

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Co – Ni İÇEREN AMONYAKLI ÇÖZELTİLERDEN
KOBALTIN EMÜLSİYON TİPİ SIVI MEMBRAN PROSESİ
İLE AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Erdal ALĞAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

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

Haziran 2009

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Co – Ni İÇEREN AMONYAKLI ÇÖZELTİLERDEN
KOBALTIN EMÜLSİYON TİPİ SIVI MEMBRAN PROSESİ
İLE AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Erdal ALĞAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 11 / 06 /2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

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

**Yrd. Doç. Dr.
Aynur MANZAK
Jüri Üyesi**

**Yrd. Doç. Dr.
Erdogan SENTÜRK
Jüri Üyesi**

Bu alışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma projesi Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2009-50-01-002).

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu çalışmamda bana yardımcı olan, beni yönlendiren, bilgi ve becerilerini benden esirgemiyen danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Recep Ali KUMBASAR'a,

Yüksek lisans süresince ilgi ve alâkalarını esirgemeyen Sayın Volkan EYÜPOĞLU ve tüm öğretim üyelerine,

Bana her türlü maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen eşime sonsuz teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Erdal ALĞAN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

KOBALT.....	5
2.1. Tarihçesi.....	5
2.2. Kobalt ve Nikel İçin Genel Özellikler.....	5
2.2.1. Kobalt ve nikel elementlerinin temel özellikleri.....	5
2.2.2. Kobalt ve nikel elementlerinin fiziksel özellikleri.....	6
2.2.3. Kobalt ve nikel elementlerinin diğer spesifik özellikleri.....	6
2.3. Fiziksel Özellikleri.....	6
2.4. Kimyasal Özellikleri.....	7
2.5. Kimyasal Reaksiyonları.....	8
2.5.1. Hava ile reaksiyonu.....	9
2.5.2. Su ile reaksiyonu.....	9
2.5.3. Halojen ile reaksiyonu.....	9
2.5.4. Asit ile reaksiyonu.....	10
2.6. Bulunuşu ve Kaynakları.....	10

2.7. Kullanım Alanları.....	12
2.8. Tıp Alanında Kobaltın Kullanımı.....	14
2.8.1. Kobaltın faydaları.....	14
2.8.2. Kobaltın zararlı etkileri.....	15
2.9. Kobalt Cevherlerinin Zenginleştirilmesi.....	16
2.10. Kobaltın Çözeltilerden Zenginleştirilerek Ayrılması.....	20
2.10.1. Sıvı – sıvı ekstraksiyonu.....	20
2.10.2. Elektrodializ.....	20
2.10.3. Ters osmoz.....	20
2.10.4. Sıvı membran prosesleri.....	21
2.10.5. Evaporasyon.....	21

BÖLÜM 3

SIVI MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ	22
3.1. Sıvı Membranlar.....	27
3.2. Sıvı Membran Sistemlerinde Transfer Mekanizmaları.....	28
3.3. Sıvı Membran Teknikleri.....	30
3.3.1. Bulk tipi sıvı membranlar.....	30
3.3.2. Destekli sıvı membranlar.....	31
3.3.2.1. Düz levhalı destekli sıvı membran.....	32
3.3.2.2. Boşluklu fiber destekli sıvı membran.....	33
3.3.3. Elektrostatik yalancı sıvı membran.....	33
3.3.4. Emülsiyon tipi sıvı membran.....	35
3.3.4.1. Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinde emülsiyonun hazırlanması	35
3.3.4.2. Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinde transferi mekanizmaları.....	36
3.3.4.3. Emülsiyon tipi sıvı membranlarda emülsiyonun parçalanması.....	37
3.3.4.4. Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinin avantaj ve dezavantajları.....	38
3.3.5. Sıvı membran sistemlerinin uygulama alanları	39

3.3.5.1. Metal ekstraksiyonu	39
3.3.5.2. Atık su arıtma	39
3.3.5.3. Biyokimya ve biyotıp uygulamaları.....	39
3.3.5.4. Kanın oksijenlendirmesi ve suni alyuvar eldesi.....	39
3.3.5.5. Kandan toksinlerin giderilmesi.....	39
3.3.5.6. Aşırı dozda alınan ilaçların acil tedavisi	40
3.3.5.7. Kronik üre tedavisi.....	40
3.3.6. Sıvı membran prosesinin ekonomisi.....	40

BÖLÜM 4.

MALZEME VE METOD.....	41
4.1. Malzeme.....	41
4.2. Metod.....	42
4.2.1. Besleme çözeltisi.....	42
4.2.2. Membran çözeltisinin hazırlanması	42
4.2.3. Sıyırma çözeltisinin hazırlanması	42
4.2.4. W/O emülsiyonun hazırlanması.....	42
4.2.5. Emülsiyonun besleme çözeltisi içindeki dağılması ve numune alınması.....	43
4.2.6. Analizler.....	43

BÖLÜM 5.

DENEYSEL BULGULAR.....	44
5.1. Kobaltın Ekstraksiyon Mekanizmaları.....	44
5.2. Besleme Çözeltisi pH'sının Kobalt Ekstraksiyonuna Etkisi.....	44
5.3. Sıyırma Çözeltisi EDTA Konsantrasyonunun Kobalt Ekstraksiyonuna Etkisi.....	47
5.4. Sıyırma Çözeltisi pH'sının Kobalt Ekstraksiyonuna Etkisi.....	49
5.5. Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonunun Kobalt Ekstraksiyonuna Etkisi.....	51
5.6. Ekstraktant Konsantrasyonunun Kobalt Ekstraksiyonuna Etkisi.....	53
5.7. Sıyırma Çözeltisi Hacminin Ekstraksiyon Hızına Etkisi	55

5.8. Muamele Oranının Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	57
5.9. Besleme Çözeltisi Karıştırma Hızının Kobalt Ekstraksiyonuna Etkisi	59
5.10. Çözücü Tipinin Kobalt Ekstraksiyonuna Etkisi.....	61
5.11. Optimum Şartların Co-Ni Ekstraksiyonuna Etkisi.....	63
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	65
6.1. Sonuçlar.....	65
6.2. Öneriler.....	66
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	72

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ETSMP	: Emülsiyon tipi sıvı membran prosesi
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
C	: Beslenme çözeltisinde herhangi bir andaki Co konsantrasyonu
C _o	: Beslenme çözeltisinde başlangıçtaki Co konsantrasyonu
C/C _o	:Metal iyonlarının herhangi bir andaki konsantrasyonunun başlangıç konsantrasyonuna oranı
dev/dak	: Devir/dakika
mg/ton	: Milligram/ton
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişimi eksi logaritması
mL	: Mililitre (litrenin binde biri)
mm	: Milimetre
µm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
ppm	: Milyonda bir kısım, mg/L
Co	: Kobalt
Ni	: Nikel
Cu	: Bakır
Fe	: Demir
Mg	: Magnezyum
O/W	: Organik (yağ) / su
W/O	: Su / yağ
W/O/W	: Yağ / su / yağ
O/W/O	: Su / yağ / su
EDTA	: Etilen diamin tetra tri asetikasit
8-HQx	: 8-hidroksikinolin
SPAN 80	: Sorbitan monooleat

C_f	: Besleme fazı konsantrasyonu
C_s	: Sıyırma fazı konsantrasyonu
V_B	: Besleme fazın hacmi
V_E	: Emülsiyon fazın hacmi
V_S	: Sıyırma fazın hacmi
V_M	: Membran fazın hacmi
V_M/V_S	: Faz oranı (membran fazın sıyırma fazına oranı)
V_B/V_E	: Muamele oranı (besleme fazı hacminin emülsiyon fazı hacmine oranı)
Bf	: Besleme fazı
Sf	: Sıyırma fazı
Mf	: Membran fazı
%	: Yüzde

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Kobalt tuzları ile reklendirilmiş olan cam malzemeler.....	9
Şekil 2.2.	Kobaltın görünüşü.....	10
Şekil 2.3.	B12 Vitaminin yapısı.....	15
Şekil 2.4.	Sherrit Gordon Ltd. prosesinin akım diyagramı.....	17
Şekil 2.5.	Gecamines Ltd. prosesinin akım diyagramı.....	18
Şekil 2.6.	Sümitone Ltd. prosesinin akım diyagramı.....	19
Şekil 3.1.	Sıvı membran teknolojisindeki tipik taşınım mekanizmaları.....	29
Şekil 3.2.	Farklı destekli sıvı membran sistemlerinin şematik gösterimi.....	32
Şekil 3.3.	Elektrostatik yalancı sıvı membran prosesinin şematik gösterimi.....	33
Şekil 3.4.	Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinin şematik gösterimi.....	36
Şekil 3.5.	İki hızlandırılmış mekanizmanın şematik gösterimi.....	37
Şekil 5.1.	Besleme çözeltisi pH sınırın kobalt ekstraksiyonuna etkisi.....	46
Şekil 5.2.	Sıyırma çözeltisi EDTA konsantrasyonunun kobalt ekstraksiyonuna etkisi.....	48
Şekil 5.3.	Sıyırma çözeltisi pH sınırın kobalt ekstraksiyonuna etkisi.....	50
Şekil 5.4.	Yüzey aktif madde konsantrasyonunun kobalt ekstraksiyonuna etkisi.....	52
Şekil 5.5.	Ekstraktant konsantrasyonunun kobalt ekstraksiyonuna etkisi.....	54
Şekil 5.6.	Sıyırma çözeltisi/membran çözeltisi oranının (V_S/V_M) kobalt ekstraksiyonuna etkisi.....	56
Şekil 5.7.	Besleme çözeltisi/emülsiyon çözeltisi oranının (Muamele Oranının: V_B/V_E) kobalt ekstraksiyonuna etkisi.....	58
Şekil 5.8.	Besleme çözeltisi karıştırma hızının kobalt ekstraksiyonuna etkisi.....	60
Şekil 5.9.	Çözücü tipinin kobalt ekstraksiyonuna etkisi.....	62

Şekil 5.10. Optimum şartların kobalt-nikel ekstraksiyonuna etkisi..... 64

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Kobalt ve nikel elementlerinin temel özellikleri.....	5
Tablo 2.2.	Kobalt ve nikel elementlerinin fiziksel özellikleri.....	6
Tablo 2.3.	Kobalt ve nikel elementlerinin diğer spesifik özellikleri.....	6
Tablo 3.1.	Ayrırma Potansiyeli Bakımından Membran Prosesleri.....	23
Tablo 3.2.	Membran çeşitleri ve ayırma yöntemleri.....	24
Tablo 3.3.	Membran tipine göre membran proseslerinin rolü.....	25
Tablo 3.4.	Sentetik membranların teknik özellikleri.....	26
Tablo 3.5.	Sıvı membranları oluşturan kimyasal maddeler.....	28
Tablo 4.1.	Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinde kullanılan kimyasallar..	41
Tablo 5.1.	Besleme çözeltisi pH sınırı kobalt ekstraksiyonuna etkisi.....	45
Tablo 5.2.	Sıyırma çözeltisi EDTA konsantrasyonunun kobalt ekstraksiyonuna etkisi.....	47
Tablo 5.3.	Sıyırma çözeltisi pH sınırı kobalt ekstraksiyonuna etkisi.....	49
Tablo 5.4.	Yüzey aktif madde konsantrasyonunun kobalt ekstraksiyonuna etkisi.....	51
Tablo 5.5.	Ekstraktant konsantrasyonunun kobalt ekstraksiyonuna etkisi.....	53
Tablo 5.6.	Sıyırma çözeltisi/membran çözeltisi oranının (Faz Oranının: V_S/V_M) kobalt ekstraksiyonuna etkisi.....	55
Tablo 5.7.	Besleme çözeltisi/emülsiyon çözeltisi oranının (Muamele Oranının: V_B/V_E) kobalt ekstraksiyonuna etkisi.....	57
Tablo 5.8.	Besleme çözeltisi karıştırma hızının kobalt ekstraksiyonuna etkisi.....	59
Tablo 5.9.	Çözücü tipinin kobalt ekstraksiyonuna etkisi.....	61
Tablo 5.10.	Optimum şartların kobalt-nikel ekstraksiyonuna etkisi.....	63

ÖZET

Anahtar kelimeler: Emülsiyon tipi sıvı membran (ETSMP), kobalt – nikel ayrılması, kobaltın zenginleştirilmesi, ekstraksiyon, sıyırma, 8-hidroksikinolin(8-HQx), emülsiyon parçalama.

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

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

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

SEPERATION AND PRECONCENTRATION OF COBALT FROM AMMONIAC Co-Ni INCLUDED SOLUTIONS BY LIQUID MEMBRANES

SUMMARY

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

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

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

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

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Kobalt adını kurşun ve kalay madenlerinin üretimi esnasında oluşan, ergimeyen ve metalin kullanılmasını engelleyen katı yapı nedeniyle maden ruhu, şeytan anlamına gelen “ kobold ” tanımlamasından almıştır. 1742 yılında İsveçli araştırmacı G. Brant tarafından yeni bir metal olarak ve 1780’de Torbem Bergman tarafından element olarak tanımlanmıştır[1].

Kobalt esas itibariyle cevherlerinden bakır, çinko, nikel ve kurşun ekstraksiyonundan bir yan ürünü olarak elde edilir. Kobalt ve nikelin genellikle cevherlerinde bir arada bulunması, bu metallerin benzer kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olması ve uygulamalarında yüksek saflık derecesine ihtiyaç duyulması, kobalt ve nikel ayrılması ile ilgili yoğun araştırmalara yol açmıştır [2,3].

Yeryüzünde 25 mg/ton ortalama ile kobalt en az sıklıkta bulunan elementler grubundadır. Okyanus diplerinde bulunan mangan yumruları (% 0.25 Co) dışında, tahmini rezerv 5.7×10^6 ton olarak tahmin edilmektedir[4].

Günümüzde kobaltın en büyük maden üretici ülkesi Zaire (% 52) ve en büyük metal kullanıcısı ise Amerika Birleşik Devletleri’dir[5].

Kobalt çevreye doğal kaynaklardan ve kömür, petrol ya da alaşımı ürünlerinin yanmasıyla girer. Havada pabçacık halinde bulunup, birkaç günde su veya toprağa düşerek, parçacıklara bağlanır. Bazı kobalt bileşikleri suda çözülebilir, çevrede yok olmaz ancak form değiştirir. Çevredeki radyoaktif kobalt miktarının artmasının tek nedeni radyoaktif bozulmadır. Solunum, gıda ve içme suyuyla düşük miktarda kobalt alımı söz konusudur. İnsan sağlığına hem zararlı hem de faydalı olabilir[6]. Günlük besin ihtiyacımızda çok küçük bir yer teşkil eden kobalt, kırmızı kan hücrelerini üretiminin ve sinir düzenlenmesinde kullanılan B12 vitamininin bileşenidir. En fazla

karaciğerde birikip, yüksek düzeylerde alımı insanlarda ve hayvanlarda akciğer, kalp, karaciğer, böbrek ve deri hastalıklarına sebep olabilir. Gıda ve su yoluyla yüksek düzeyde radyoaktif olmayan kobalt alımının insan ve hayvanlarda kanserojen olmadığı bilinmektedir. Fakat yapılan hayvansal deneylerde direkt solunum yoluyla verildiğinde ya da kas ve deri altına uygulandığında kansere sebep olduğu görülmüş ve buna dayanarak, insanlarda da kanserojen olabileceğini düşünülmüştür[7].

Kobalt vücutta yapı taşı olarak bulunur ve anemiye engeller. Ayrıca B12 vitaminin yorgunluk, sindirim ve kas problemlerinin giderilmesine faydası vardır. Yetersiz kobalt alımının pemisyöz (zararlı) anemi ve sinirlerde bozukluk gibi pek çok problemler ve semptomlar ortaya çıkar. Ancak yeterli B12 vitamini alınarak etkiler ortadan kaldırılabılır[8].

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

1. Alnico adı verilen alüminyum, nikel ve kobalt alaşımı manyetik direnç ve dayanıklılığı artırdığı için bir çok üretimde
2. Mıknatıs çeliği ve paslanmaz çelik üretiminde
3. Petrol ve kimya endüstrisinde katalizör olarak
4. Oksitlenmeye karşı dirençli olduğu ve sert olduğu için galvanik kaplamacılıkta
5. Yüksek hızlı tekerleklerde
6. Tuzları, emaye, porselen, cam boyamak amacı ile
7. Bileşikleri boyacılıkta pigment olarak
8. Co₆₀ izotopu kanser tedavisinde kullanılır[9].

1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon tipi sıvı membran, ayırma sistemi üç fazdan oluşan bir prosestir. Bu fazlar dış faz, membran ve iç fazlardır. Dış faz (besleme, sürekli veya kaynak faz) ekstrakte edilecek olan çözünmüş maddeyi içerir. Membran faz, fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon stabilitesini korumak için yüzey aktif madde içermektedir. Emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su-yağ-su (W/O/W) veya yağ-su-yağ (O/W/O) şeklinde dizayn edilmektedirler. Su-yağ-su sisteminde iki sulu fazı

birbirinden ayıran yağ fazı sıvı membran görevini üstlenirken, yağ-su-yağ sisteminde iki yağ fazı ayıran sulu faz membran görevini üstlenmektedir. Su-yağ-su çoklu emülsiyonlarında, yağ kürecikleri küçük su küreciklerini içermekte ve yağ kürecikleri kendi başlarına sürekli su fazında disperse olmaktadır. Yağ-su-yağ çoklu emülsiyonlarında ise büyük su kürecikleri içerisinde tutulmuş küçük yağ küreciklerinden meydana gelmekte olup sürekli bir yağ fazına disperse olmaktadır. Uygulamalarda genellikle su-yağ-su emülsiyon sistemi tercih edilmektedir[10].

Bir emülsiyon tipi sıvı membran sistemi, birbirine karışmayan iki faz arasında su-yağ emülsiyonu gibi stabil bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonrasında bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü bir sürekli faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır. Atık su ve emülsiyon arasındaki temas sırasında, çözülmüş madde taşınımı membran fazdan konsantre edildiği iç alıcı faza doğru meydana gelir. Böylece ekstraksiyon ve tekrar ekstraksiyon (sıyırma) tek bir adımda yürütülmüş olunur. Emülsiyondan çıkan suyun yer çekimi etkisiyle çöktürülmesinden sonra, çözülmüş maddenin geriye kazanımı için emülsiyonun kırılması işlemi (demülsifikasyon) yürütülür. Emülsiyonu kırmak suretiyle iç fazda konsantre edilen madde geriye kazanılır[10].

Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinin avantajlarını şu şekilde sıralamak mümkündür[10]:

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

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

1. Membranın kırılması
2. Membranın şişmesi

Özellikle yapılmış çalışmalarda membran stabilitesinin tam olarak sağlanamamasından ve kullanılan membran maddelerinin özelliklerinden dolayı bir miktar organik maddenin, arıtılmakta olan çözeltiliye geçtiği saptanmıştır. Böyle bir durum emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri için büyük bir dezavantaj yaratmaktadır[11].

Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinin muhtemel uygulamaları arasında; metal ekstraksiyonu, atık su arıtımı, biyokimya ve biyotıp uygulamaları, kanın oksijenlendirilmesi ve suni alyuvar eldesi, kandan toksinlerin giderilmesi, aşırı dozda alınan ilaçların acil tedavisi, kronik üre tedavisi alanları da bulunmaktadır[11].

Bu çalışmada, amonyaklı çözeltilerden kobaltın emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile selektif olarak ve zenginleştirilerek ayrılma potansiyeli araştırılmıştır. Ayrıca, sıvı membran prosesinin etkinliğine ve verimine etki eden çözücü cinsi, ekstraktant cinsi ve konsantrasyonu, yüzey aktif madde cinsi ve konsantrasyonu, besleme çözeltili karıştırma hızı, faz oranı, sıyırma çözeltili hacmi ve pH'sı, besleme çözeltili karıştırma hızı ve muamele oranı gibi parametreler incelenmiş ve optimum çalışma şartları belirlenmiştir. Sonuçlar, düşük konsantrasyonda kobalt içeren amonyaklı çözeltilerden; kobaltın emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile (8-HQ ekstraktantı kullanılarak) selektif olarak ve zenginleştirilerek ayrılabileceğini göstermiştir.

BÖLÜM 2. KOBALT

2.1. Tarihçesi

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

Kobalt ilk defa Mezopotamya da M.Ö. 2000’li yıllarda cam eşyaların renklendirilmesinde, daha sonra ise porselenlerin sırüstü tekniği ile özellikle Çin topraklarında yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Eldeki bilgilere göre kobalt tuzları, mîlâddan 1000 yıl kadar önce pırlanta üretiminde, porselen, cam, çömlek ve çinide mavi renk elde etmede kullanılırdı [11].

2.2. Kobalt ve Nikel İçin Genel Özellikler

2.2.1. Kobalt ve nikel elementlerinin temel özellikleri

Tablo 2.1. Kobalt ve nikel elementlerinin temel özellikleri

İsim, Sembol ve Atom Numarası	Kobalt, Co, 27	Nikel, Ni, 28
Kimyasal Grup	Geçiş Metalleri	Geçiş Metalleri
Grup, Periyot, Blok	9,4,d	10,4,d
Atom Ağırlığı	58,933 g/mol	58,71 g/mol
Elektron Konfigürasyonu	[Ar]3d ⁷ 4s ²	[Ar]3d ⁸ 4s ²

2.2.2. Kobalt ve nikel elementlerinin fiziksel özellikleri

Tablo 2.2. Kobalt ve nikel elementlerinin fiziksel özellikleri

Özellikler	Co	Ni
Faz	Katı	Katı
Yoğunluk	8.900 g/ mL	8.908 g/mL
Erime Noktası	1495 °C (1768K)	1455 °C (1728K)
Kaynama Noktası	2927 °C (3200K)	2913 °C (3186K)
Molar Hacmi	6.67 ml/ mol	6.59 ml/mol
Buharlaşma Entalpisi	375 kJ mol ⁻¹	378 kJ mol ⁻¹
Özgül ısı	0.42 J g ⁻¹ K ⁻¹	0.440 J g ⁻¹ K ⁻¹

2.2.3. Kobalt ve nikel elementlerinin diğer spesifik özellikleri

Tablo 2.3. Kobalt ve nikel elementlerinin diğer spesifik özellikleri

Özellikler	Kobalt, Co	Nikel, Ni
Kristal Yapı	Hekzagonal	Yüzey Merkezli Kübik
Oksidasyon Basamakları	3, 2	2, 3
Elektronegatiflik	1.88 (Pauling birimine göre)	1.91 (Pauling birimine göre)
İyonlaşma Enerjisi	I. İyonlaşma Enerjisi 760.4 kJ/mol	I. İyonlaşma Enerjisi 737.1 kJ/mol
	II. İyonlaşma Enerjisi 1648 kJ/mol	II. İyonlaşma Enerjisi 1753 kJ/mol
	III. İyonlaşma Enerjisi 3232 kJ/mol	III. İyonlaşma Enerjisi 3395 kJ/mol

2.3. Fiziksel Özellikleri

Kobalt sert, gümüş renginde, özellik bakımından demir ve nikel benzeyen bir elementtir. Erime noktası 1495 °C (1768 K) ve kaynama noktası da 2927 °C (3200K) civarındadır. Yoğunluğu (273 K) 8,90 g/ml olan kobaltın mineral sertliği 5'tir, çekme direnci ise 25kg/mm²'dir. Molar hacmi 6.67 ml/mol, özgül ısı 0.42 j/gK, ısı iletkenliği 1 W/cmK'dır. Kobaltın buharlaşma entalpisi 375 kJ/mol, atomlaşma entalpisi ise 426 kJ/mol'dür[11,13].

Kobalt, bilhassa elektrolizle, diğ er metallerin kaplanmasında kullanılır. Kobalt kaplama, çok parlak ve sert olduğu için nikelajdan daha iyidir. Fakat nikelaj daha ucuz olduğu için kobalt kaplama fazla kullanılmamaktadır[11,13].

Hava ç elikleri içinde % 5 ile 12 arasında kobalt bulunur. Kobalt, ç eliklere % 40 kadar ilave edildiğ i zaman mıknatıslanma özelliğ ini iyileştirir. Bu sebepten dolayı kobalt, mıknatısların vazgeç ilmez bir alaş ım elementidir. Genel olarak kobalt, cam ve metal birleşt irmelerinde yüksek sıcaklığ a, oksitlenme ve korozyon dayanımı gereken yerlerde, gaz türbinleri motorlarında, türbin paletlerinde, vida, cıvata, egzost çık ış kanalları ve benzeri yerlerde kullanılır. İç erisinde % 20 – 65 arasında kobalt bulunan alaş ımlar ş iddetli korozif etkilere, aş ınmaya ve oksitlenmeye direnç gösterirler. Bu bakımdan diş ç ilik ve cerrahi takımları, bıç ak, pens, neş terler ile aydınlatma reflektörlerinde kobaltlı ç elikler kullanılır. Bu ç elikler genel olarak kobalt yanında krom, volfram veya nikel ihtiva ederler[12].

Kobalt, B12 vitaminiyle birlikte kobalamin bileş iđ ini meydana getiren bir elementtir. İnsülin ve bazı enzimlerin sentezlerinde kullanılır. Ayrıca kobalt elementi, kobalt mavisi ya da tenard mavisi denilen en önemli boyar maddenin yapısında bulunur. Esası kobalt alüminat olup, zehirsizdir ve asit ya da alkali maddelere karşı dayanıklıdır[12,13].

2.4. Kimyasal Özellikleri

Atom numarası 27, atom ağırlığ ı 58,93 olan kobalt bir geç iş metali olup, periyodik cetvelin 4. sırası 8-B grubunda yer alır. Kobalt izotoplarının yarılanma süresi sırasıyla ⁵⁶Co izotopu 77.27 gün, ⁵⁷Co izotopu 271.29 gün, ⁵⁸Co izotopu 70.86 gün, ⁵⁹Co izotopu kararlı, ⁶⁰Co izotopu 5.27 yıl ve ⁶¹Co izotopu 1.650 saattir[13,14].

Kobaltın elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7 4s^2$ şeklinde olup kabuk yapısı 2.8.15.2'dir. Elektronegatifliđ i Pauling birimine göre 1.88 ve Sanderson birimine göre 2.56'dır. Elektron ilgisi 63.7 kJ/mol, atomik yarıçapı 135 pm (hesaplanan 152 pm) ya da 1.67 \AA 'dur. Atomik hacmi $6.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$, kovalent yarıçapı 1.16 \AA , kesit alanı 37.5 barns, kristal yapısı ise hekzagonaldır. Kobaltın

iyonik yarıçapı 0.745 \AA ve iyonizasyon potansiyeli ise sırasıyla 7.86 (I. iyonizasyon potansiyeli), 17.06 (II. iyonizasyon potansiyeli) ve 33.5 (III. iyonizasyon potansiyeli) dir[13,14].

Kobaltın asidik ortamda indirgenme potansiyeli sırasıyla 1.42 (+4'ten +3'e), 1.92 (+3'ten +2'ye) ve -0.28 (+2'den 0'a), bazik ortamdaki indirgenme potansiyeli ise sırasıyla 0.7 (+4'ten +3'e), 0.42 (+3'ten +2'ye) ve -0.73 (+2'den 0'a) dir. Kobaltın iyonlaşma enerjileri ise sırasıyla 760.4 kJ/mol (1. iyonlaşma enerjisi), 1648 kJ/mol (2. iyonlaşma enerjisi), 3232 kJ/mol (3. iyonlaşma enerjisi), 4950 kJ/mol (4. iyonlaşma enerjisi) dür[12,13,14].

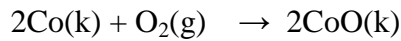
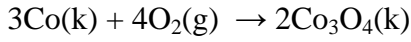
Kobalt, çoğunlukla bileşiklerinde +2 ya da +3 değerliklidir, ama +4, +1, 0 ve -1 değerlikli olduğu bileşiklerde vardır. Kobalt +2 ve +3 değerlikli olduğu durumlarda çok sayıda kompleksler oluştururlar. Üç değerlikli kobaltın oluşturduğu kompleksler platin dışındaki öbür metallerin oluşturduklarından daha fazladır ve komplekslerin sayısı çoğunlukla altıdır. Kobalt (II) oksit (CoO) ve tri kobalt tetra oksit (Co_3O_4) kobaltın oksijenle oluşturduğu ikili bileşiklerdir. Hem +2 hem de +3 değerlikli kobalt içeren tri kobalt tetra oksit seramik, cam, emaye, kobalt metali tozu ve katalizörlerin hazırlanmasında kullanılır. Kobalt (II) sülfat (CoSO_4) önemli bir kobalt tuzudur ve elektrikli kaplamada, kurutma maddelerinin hazırlanmasında ve tarımda büyüme sırasında otlaklara serpilerek gübre olarak kullanılır. Öbür kobalt II tuzları da katalizörlerin, kurutucuların, kobalt metal tozların ve başka tuzların üretiminde kullanılır. Piyasada $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ biçiminde satılan ve suyunu kaybettikçe maviye dönen pembe renkli bir sıvı olan kobalt (II) klorürden katalizörlerin hazırlanmasında ve nem belirteci olarak; kobalt (II) fosfattan ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ise porselenlerin boyanmasında ve cama renk vermede yararlanılır[14].

2.5. Kimyasal reaksiyonları

Kobalt, seyreltik hidroklorik asit ve sülfürik asitte yavaş, seyreltik nitrik asitte ise daha çabuk çözünür. Demir ve nikelde olduğu gibi derişik nitrik asitte tepkime vermez [15].

2.5.1. Hava ile reaksiyonu

Kobalt hava ile reaksiyona girecek reaktifliğe sahip değildir. Fakat ısıtıldığında oksidi Co_3O_4 oluşur. Eğer sıcaklık kırmızı sıcaklık denilen 900°C ' ye kadar ısıtılırsa reaksiyon gerçekleşir[16]. Kobalt (II) oksit (CoO) oluşur. Havadaki azot ile direk olarak reaksiyona girmez[17].



2.5.2. Su ile reaksiyonu

Kobalt metali suya karşı çok reaktif bir element değildir.

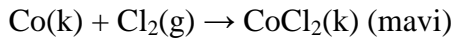
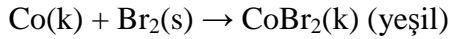
2.5.3. Halojen ile reaksiyonu

Kobaltın en önemli halojenür bileşiği kobalt (II) klorürdür. Susuz kobalt (II) klorür, kobalt metalinin klor gazı ile ısıtılmasıyla elde edilir. Sulu kobalt (II) klorür ise kobalt (II) oksit veya hidroksitin hidroklorik asitte çözülmesiyle çözeltinin suyunun buharlaştırılmasıyla $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ halinde ayrılır. Kobalt (II) klorür, içerdiği kristal suyunun sayısına göre değişik renklerde. $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mavi, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mor, $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ açık pembe, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ise pembe renktedir. Bu özelliği nedeni ile kobalt (II) klorür görünmez mürekkep olarak kullanılır. Pembe renkte olan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ün seyreltik çözeltisi hazırlanıp bununla bir kağıda yazılırsa pembe renk hemen hemen hiç görünmez. Eğer bu kağıt bir alev üzerinde ısıtılırsa; mürekkep olarak kullanılan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nun 5 mol kristal suyunu kaybetmesi sonucu kalan $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nun mavi renkli olur ve görülebilir bir renk alır[15,17].



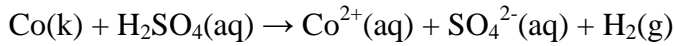
Şekil 2.1. Kobalt tuzları ile reklendirilmiş olan cam malzemeler

Bilinen kobaltın halojen bileşiklerinin renkleri [15,16];



2.5.4. Asit ile reaksiyonu

Kobalt metali seyreltik sülfürik asit içerisinde yavaşça çözünerek Co(II) çözeltisini oluşturur. Aynı anda açığa hidrojen gazı çıkar. Co(II) iyonu suda serbest olarak bulunmaz. Çözeltide pembe renkli $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kompleksi halinde bulunur[15,17].



2.6. Bulunuşu ve Kaynakları

Yeryüzünde 25 mg/ton ortalama ile kobalt en az sıklıkta bulunan elementler grubundadır. Okyanus diplerinde bulunan mangan yumruları (% 0.25 Co) dışında, tahmini rezerv 5.7×10^6 ton olarak tahmin edilmektedir[4].



Şekil 2.2. Kobalt görünüşü

Yerkabuğu kayalarında yaygın biçimde dağılmamış olmakla birlikte, kobalt, her zaman nikel filizleriyle (oran 1/15) ve bazen de bakır filizleriyle birlikte bulunur. Arsenik ve kükürtle de yaygın olarak birleşmiştir. Kobaltın, doğada kendisinden çok daha yaygın dağılmış olan ve çok daha bol bulunan arsenik ve sülfürün işlenmesinde yan ürün olarak elde edilmesi, çıkarma işlemini kolaylaştırır. Kobalt ayrıca sideritlerde (çoğunlukla demirden oluşan göktaşları) de bulunur. Sideritlerde kobalt oranı, nikel oranla yerkabuğundakinden biraz yüksektir. Kobalt kapsayan filizler

arasında smaltit (kobalt arsenür, CoAs_2) ve kobaltit (kobalt arsenik sülfür, CoAsS) gibi bileşikler vardır[12,13].

Ayrıca kobalt filizlerinde genellikle arsenik bulunduğu için filizlerinden zehirli dumanlar da çıkar. Aynı güçlüklerle nikelin de elde edilmesinde karşılaşılır. Bu element de adını şeytan anlamına gelen “Old Nick” den alır. Kobalt ve nikel filizleri bazen demir ve bakır filizleriyle karışık halde bulunurlar. Bu filizlerdeki başlıca bileşikler oksitler, sülfürler ve arsenürlerdir[18].

Kobalt içeren önemli cevher mineralleri;

1. Garsdorfit $(\text{Ni, Fe, Co})\text{AsS}$
2. Kobaltit CoAsS
3. Skutterudit $(\text{Ni, Co, Fe})\text{As}_3$
4. Linneit Co_3S_4
5. Asbolan $\text{Mn}(\text{Co, Ni})(\text{OH})_2$
6. Smaltin CoAs_2 şeklinde sıralanabilir[19].

Çaldağ (Manisa-Turgutlu) lateritik demir, nikel - kobalt yatağı fiziksel özellikleri, mineralojik ve kimyasal bileşimlerine göre zonlara ayrılarak incelenmiştir. Lateritik zonun en üst seviyesini oluşturan limonitik zonalarda Fe oranı yüksek olmakla birlikte, yüksek değerlerde Cr ve Ni içermesi, Fe cevheri olarak kullanılması sırasında teknolojik sorun yaratabilir. Nikel limonitik zondan alta doğru artarak, asbolanca zengin zonda en yüksek değerlere ulaşmaktadır. Nikel değerleri bu alt seviyelerine doğru azalmakta, taze serpantinitle ise olağan değerlere düşmektedir. Dünyada işletilen aynı tür yataklarla karşılaştırıldığında, bu yatağın bugün bilindiği kadarıyla küçük bir yatak olduğu anlaşılmaktadır. Bilinen lateritik nikel yataklarında nikel, nikel silikatları şeklinde olduğu halde; Çaldağ demir, nikel- kobalt yatağında nikel, nikel- kobalt asbolana bağlıdır. Çaldağ lateriti Üst Kretase-Eosen arasında lateritleşme sonucu oluşmuş, ancak lateritleşme sürecini tamamlamadan Eosen çökelleri tarafından örtülmüş bir yataktır. Çaldağ lateritik demir, nikel- kobalt yatağı Manisa İli, Turgutlu İlçesi'nin yaklaşık 25 km kuzeyinde bulunmaktadır. Ayşekızı Tepesi'nin güneyinde yüzeyleyen yukarı ve aşağı lateritik demir, nikel- kobalt yatakları yaklaşık 2 km'lik bir alan içindedirler. Çaldağ'da önce demir oluşumu

üzerinde çalışmalar yapılmış, daha sonra yataktaki nikel- kobalt oluşumu ele alınarak incelenmiştir. Çalışmacılar demir-nikel-kobalt oluşumunun tabanda bulunan Serpantinitin lateritleşmesi sonucu oluştuğugörüşünde birleşmişlerdir. Yatağın rezerv ve tenörünü saptamak amacıyla sahada yarma, galeri ve sondaj çalışmaları yapılmaktadır. Cevher zenginleştirme ve kazanma çalışmaları Ege Üniversitesinde tamamlanmış, MTA Enstitüsü Teknoloji Laboratuvarlarında ise sürdürülmektedir. Yatağın yeterince bilinmeyen mineralojisine açıklık getirmek amacıyla nikel-kobalt açısından önemli görülen kesimlerden örnekler alınmıştır. Mikroskopik gözlemler daha sonra mikroskop, X ışınları kırınım çalışmaları ve kimyasal analizlerle doğrulanmıştır[20].

2.7. Kullanım Alanlar

Kobalt stratejik ve endüstriyel uygulamalarda ve askeri alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Kobalt, en çok süper alaşım olarak jet motor türbinlerinde kullanılırken, malzemelere manyetiklik özelliği kazandırma, korozyondan korunma ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla alaşımlarda, yüksek hız çeliklerinde, takım çeliklerinde, elmas takımlarında ve kesici uçlarda alaşım elementi olarak da kullanılır[15]. Bileşikleri ise petrol ve seramik endüstrisinde katalizör ve boyalarda pigment, mürekkep ve verniklerde kurutma maddesi olarak kullanılır. Ayrıca pil elektrotlarında, her tip manyetik malzemelerde ve kayıt cihazlarında kullanılmaktadır. Günümüzde kobaltın en büyük maden üretici ülke Zaire (% 52) ve en büyük metal kullanıcısı ise Amerika Bileşik Devletleri' dir[21].

Kobaltın kullanılmış olduğu yerler;

- a. Alnico adı verilen alüminyum, nikel ve kobalt alaşımı manyetik direnç ve dayanıklılığı arttırdığı için bir çok üretimde
- b. Mıknatis çeliği ve paslanmaz çelik üretiminde
- c. Alaşımları türbinli uçak yapımında
- d. Petrol ve kimya endüstrisinde katalizör olarak
- e. Oksitlenmeye karşı dirençli olduğu ve sert olduğu için galvanik kaplamacılıkta (elektrikle maden kaplama)
- f. Yüksek hızlı tekerleklerde

- g. Tuzları, emaye, porselen, cam boyamak amacı ile
- h. Bileşikleri boyacılıkta pigment olarak
- i. Co 60 izotopu güneş ışık kaynağı olarak kullanılmaktadır[9].

Vidiya olarak adlandırılan kobalt ve tungsten alaşımları % 90 tungsten karbür (W_2C) ve % 10 kobalt içeren bir alaşımdır. Vidiya alaşımı, metal kesici aygıtların yapımında kullanılır. Vidiya alaşımı son derece sert bir alaşımdır. Cam gibi son derece kırılğan malzemeleri çok rahatlıkla ve zarar vermeden kesebilir. Bu alaşım diğer alaşımlar da olduğu gibi yüksek sıcaklıklarda keskinliğini yitirmez. Vidiya “elmas gibi sert” anlamına gelir[22].

Stellit alaşımı kobalt, krom ve tungsten üçlüsünden oluşan özel bir alaşımdır. Vidiya alaşımına göre daha az olmakla birlikte diğer bir çok alaşıma göre yine de sert bir alaşım sayılır. Stellit alaşımları bu özelliğinden dolayı preslerde, makaslarda ve boyar maddelerde çok rahatlıkla kullanılabilir. Stellit alaşımların bir diğer önemli özelliği ise aşınmaya dayanıklı olmasıdır. Bu özelliğinden dolayı da bir çok kimyasal donanımın yapımında yaygın olarak kullanılır. Özel ayna yüzeylerinin yapımında da kullanıldığı için, bir başka uygulama alanı da optiktir. Bu aynalar, radyoaktif elementlerden gelen ışınımın yoğun olduğu aygıtlarda kullanılır[22,23].

İki temel kobalt–krom alaşımı vardır. Döküm olarak üretilen CoCrMo (F75) (vitalium) alaşımı ve sıcak dövmeyle üretilen CoNiCrMo (F562) alaşımı uzun süreden beri dişçilikte ve son zamanlarda yapay bağlantıların yapımında kullanılmaktadır. Dövme CoNiCrMo alaşımı diz ve kalça gibi ağır yüklere maruz kalan bağlantı protezlerin gövdesinin yapımında yeni yeni kullanılmaya başlanmıştır. Kobalt alaşımları korozyona özellikle çatlaktaki klorür saldırısına karşı oldukça dirençlidir. Vücut ortamında tüm yüksek alaşımlı metallerde olduğu gibi, galvanik korozyon meydana gelir, ancak demir esaslı alaşımlara göre daha az hassastır. Hem döküm hem de dövme türleri pitting göstermez ancak aralık korozyonuna hassasiyet gösterebilirler. Bu tür alaşımlar kırılğan değildir ve minimum % 8 uzamaya sahiptirler[22,23].

Kobalt – platin alaşımları güçlü manyetik özellik gösteriler. Kobalt – platin alaşımları rezistans telleri, çok yüksek sıcaklıklarda çalışan elektrikli fırınların yapımında kullanılır. Arabalarda hava kirliliğini önleyici donanımların yapımında, füzelerin uç konilerinin ve jet motorlarının ağızlıklarını kaplamasında, büyük gemilerin, denizaltı boru hatlarının ve çelik desteklerin katodik koruma sistemlerinde de kobalt – platin alaşımlarından yararlanır[22,23].

Kobaltın boya endüstrisinde kullanımı ise bir çok kobalt tuzu mavi renklidir ve çömlek kili ya da cama katıldıklarında sevr mavisi, tenart mavisi ya da kobalt mavisi denen parlak bir mavi renk oluştururlar. Kobalt mavisi zehirsizdir ve aynı zamanda asit ve alkalilere karşı çok dayanıklı olması büyük avantajdır. Kobalt mavisi su ve yağa ilave edilerek kozmetikte kullanılır[23].

Kobalt çözelti halindeyken, görünmeyen mürekkep olarakta kullanılır. Kobalt II klorür susuzken mavi, suluyken pembe renklidir. Çözelti kurduğunda kağıtta kalan sulu tuz hemen hemen renksizdir, dolayısıyla da görünmez. Ancak kağıt ısıtılınca, tuz sulanma suyunu yitirir ve parlak mavi renge dönüşür[23].

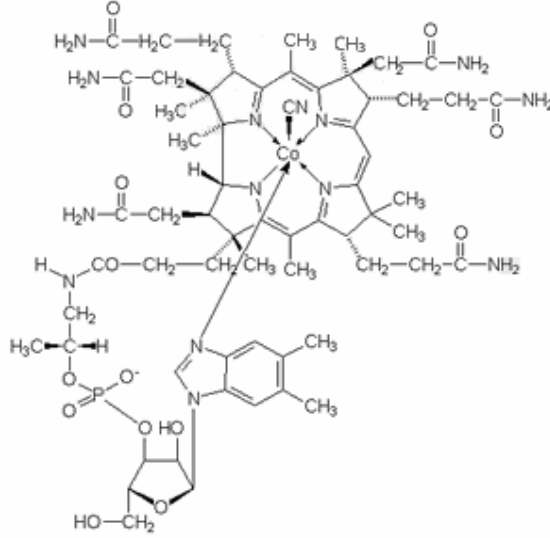
2.8. Tıp Alanında Kobaltın Kullanımı

2.8.1. Kobaltın faydaları

Günlük besin ihtiyacımızda çok küçük bir yer teşkil eden kobalt, kırmızı kan hücreleri üretiminin ve sinir düzenlenmesinde kullanılan B12 vitaminin bileşenidir[8,24,25]. İnsan vücudunda düşük konsantrasyonda bulunan kobaltın vücuttaki normal miktarı 80-300 µg'dır ve kırmızı kan hücrelerinde, karaciğerde, dalakta, böbrekte, pankreasta depolanır. Et, karaciğer, böbrek, midye, istiridye, süt, balık ve deniz yosunları ve daha düşük miktarda olmakla beraber kara sebzeleri (bakla tohumu, ıspanak, lahana, pancar, incir) de kobalt içerir. Diğer taraftan sigara dumanında da kobalt bulunmaktadır[6,8].

Kobalt vücutta yapı taşı olarak bulunur ve anemiyi engeller. Ayrıca B12 vitamininin yorgunluk, sindirim ve kas problemlerinin giderilmesine faydası vardır. Yetersiz

kobalt alınımında pernisiyöz (zararlı) anemi ve sinirde bozukluk gibi pek çok problemler ve semtomlar ortaya çıkar ancak yeterli B12 vitamini alınarak etkiler ortadan kaldırılabılır[8].



Şekil 2.3. B12 Vitaminin yapısı

2.8.2. Kobaltın zararlı etkileri

Havada bulunan toz halindeki kobaltın solunulması ve kobalt tuzlarına deri teması neticesinde kobalt zehirlenmesi gerçekleşir. Toz halinde alınan element kobalt akciğerlerde çözünerek kan ve idrara karışır. Hayvanlarda yapılan deneylerde ince partiküllerin (20nm) yarım saatte, kaba partiküllerin (11µm) 3 – 4 günde yarı yarıya çözüldüğü ortaya konulmuştur. Suda çözünürlüğü olmayan kobaltoksit (Co₃O₄) solunum yolu ile alındığında vücut tarafından çok iyi emilmekte ve hücrelerde birkaç günde çözünerek kana karışmaktadır. Suda çözünür kobalt bileşikleri ağız yolu ile alındığında % 75'i tekrar atılırken geriye kalan kobalt kan, karaciğer, akciğer, böbrek, testisler ve bağırsaklarda toplanmaktadır[1,6].

Uzun süre kobalt tozuna maruz kalındığında, alerjik tepkilere ve kronik bronşite neden olmasına rağmen kobalt kaynaklı deri tahrişi ve hastalıklar çok nadir gözlenir ve etki iki ayrı gruba ayrılabilir. Birinci grup: vücudun bazı bölgelerinde meydana gelen kızarıklar (eritem) şeklinde, özellikle sıcak havalarda, ellerde kobalt

temasından kısa süre sonra oluşur. İkinci grup: uzun yıllar kobalt bileşikleri ile temas sonucunda ortaya çıkan egzamadır[1,6].

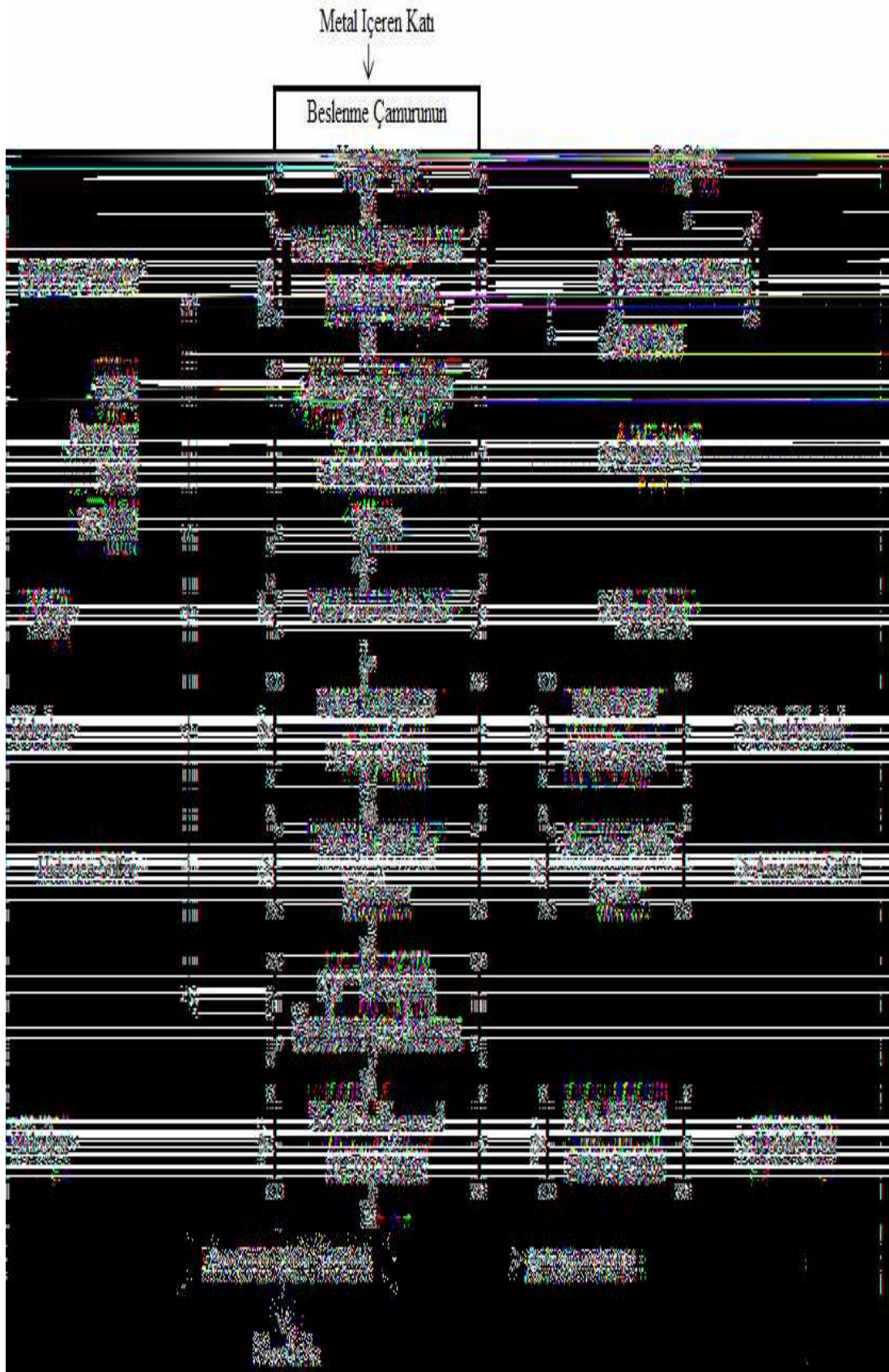
Kobalt ve kobalt bileşiklerinin insanlar üzerinde kansere neden olduğuna dair henüz kesin bulgular olmamasına rağmen, kobalt bileşikleri risk teşkil etmektedirler ve kanserojen madde gibi muamele görürler. Kobalt içeren implant takılan bölgelerde tümör oluşumuna da rastlanmıştır ve hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde, kobalt metalinin, suda çözünür kobalt bileşiklerinin kansere yol açtığı kanıtlanmıştır. Buna rağmen kobalt, krom ve molibden içeren alaşımların, kobalt (II) sülfat ve kobalt (III) klorürün, kobalt – alüminyum – krom spinel oksitinin, kobalt (II,III) oksit, kobaltnaftanat ve kobalt (III) asetatın kansere sebep olduğunu gösteren kesin veriler mevcut değildir[6,26]. Kobalt – oksitler (CoO , Co_3O_4), kobaltkarbonat (CoCO_3), kobaltklorürhegzahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kobaltnitrathegzahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve kobaltasetattetrahidrat ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) için akut oral zehirlenme sınırları sırasıyla; 1750, 630, 766, 691 ve 821 mg/kg'dır[1].

2.9. Kobalt Cevherlerinin Zenginleştirilmesi

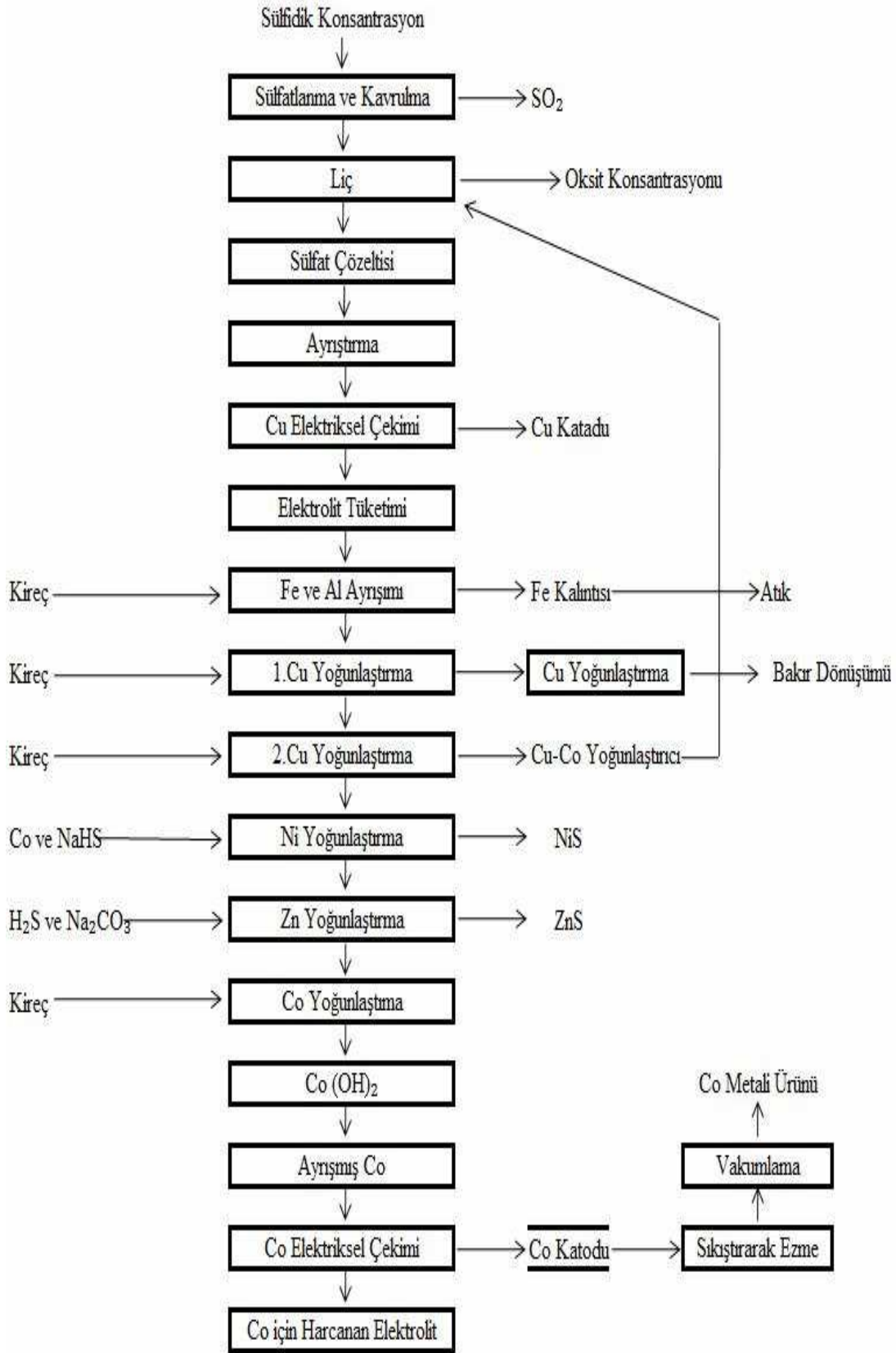
Türkiye'de Çaldağ laterik demir, nikel – kobalt yatağı Manisa ili, Turgutlu ilçesinin yaklaşık 25 km kuzeyinde bulunmaktadır. Demir – nikel – kobalt oluşumunun tabanda bulunan serpantinitin laterileşmesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Cevher yatağının % 1.14 Ni ve % 0.05 Co içerikli 38 milyon ton rezervi olduğu bilinmektedir. Tesiste üretilecek olan nikel / kobalt hidroksit kobalt ve nikelin rafine edilmek üzere Avustralya, Avrupa ve Çin' deki rafinelere gönderilmektedir[20].

Kobaltın üretiminin çeşitli şirketler tarafından çeşitli prosesler geliştirilmiştir. Bu proseslerden bir kaçının akım diyagramları ise;

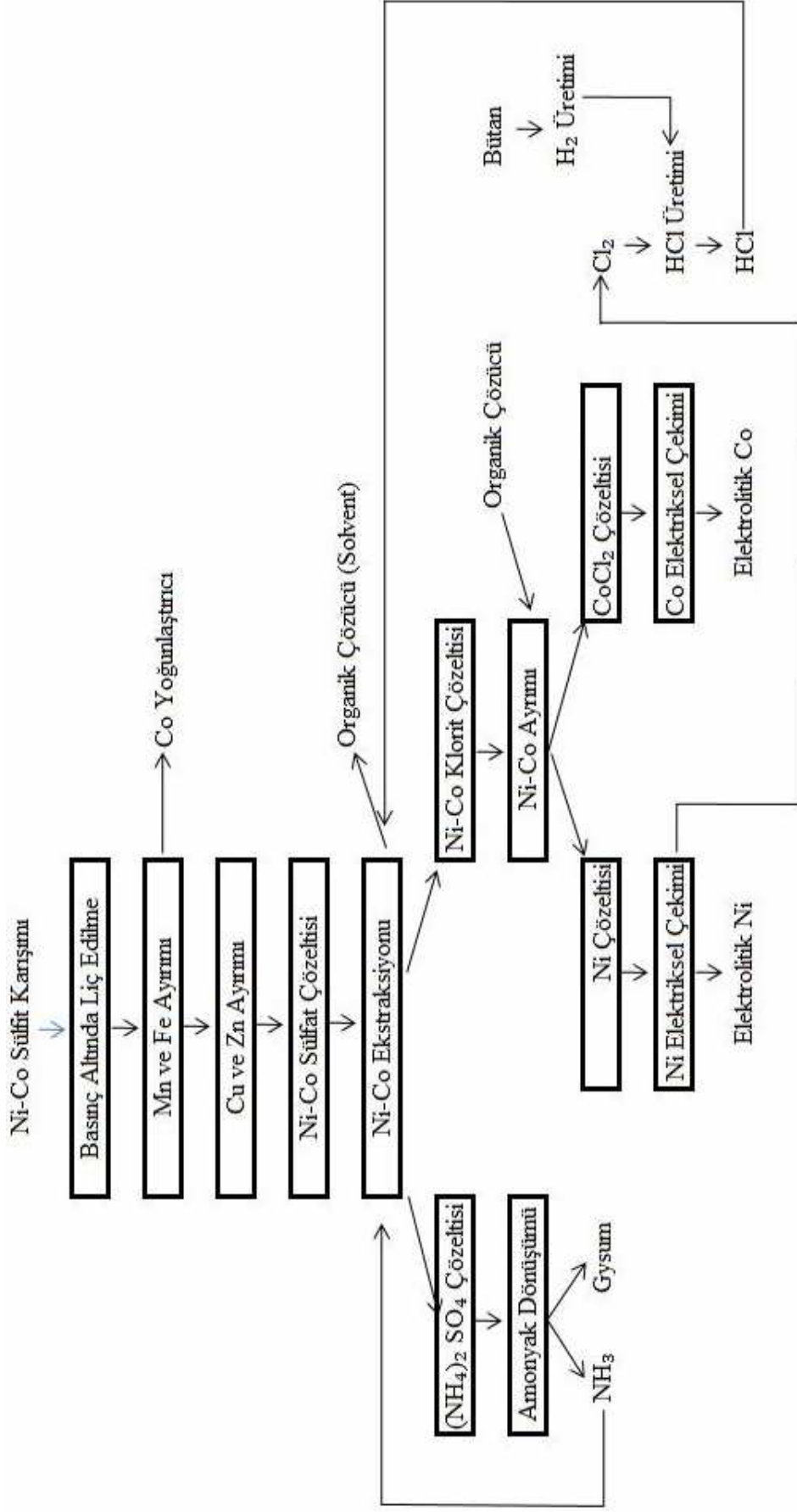
1. Sherrit Gordon Ltd. prosesi
2. Gecamines Ltd. prosesi
3. Sümitone Ltd. prosesinin akım diyagramları aşağıdaki sayfada bulunmaktadır.



Şekil 2.4. Sulfürlü cevherlerden nikel ve kobalt metallerinin üretimi için Sherrit Gordon prosesi



Şekil 2.5. Sülfürlü cevherlerde kobalt metalinin üretimi için Gecamines prosesi



Şekil 2.6. Sülfürlü cevherlerden elektiriklik nikel ve kobalt üretimi için Sümitone prosesi

2.10. Kobaltın Çözeltilerden Zenginleştirilerek Ayrılması

2.10.1. Sıvı – sıvı ekstraksiyonu

Sıvı – sıvı ekstraksiyonu, iki sıvıyı bir çözücü yardımıyla ayırmak için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde ayırma yapmak için iki faz oluşturmak gerektirmektedir. Özellikle distilasyon işleminin kullanılmadığı yerlerde sıvı – sıvı ekstraksiyonu önem kazanmaktadır[27]. Sıvı–sıvı ekstraksiyonu, elementlerin çözeltilerden geriye kazanılmasında da yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir[28]. Bu yöntemin, çözeltilerden krom ve nikel gibi iyonların geriye kazanılmasında iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir. Krom ve nikel iyonlarının sıvı–sıvı ekstraksiyonu ile çözeltilerden geriye kazanılması sırasında ekstraktant olarak, yüksek molekül ağırlıklı aminler ile (2-etilhekzil) fosforik asit, bis(2-etilhekzil) fosforik asit ve tri-n-oktilfosfin oksit gibi ekstraktantların kullanıldığı görülmektedir[29].

2.10.2. Elektrodializ

Elektrodializ, elektriksel yüklü membranlar ve bir elektriksel potansiyel farkının çözeltideki iyonik komponentleri diğer yüksüz kompenentlerden ayırmak için kullanıldığı bir kimyasal ayırma yöntemidir[30]. Yarı geçirgen iyon-seçici membran kullanılarak çözeltilerin iyonik komponentlerinin ayrılmasına dayanan bir prosestir[7].

2.10.3. Ters osmoz (Hiperfiltrasyon)

Klasik arıtım sistemlerinin yetersiz kaldığı sularda (deniz suyu, iletkenliği yüksek olan kuyu suları vb.) uygulanan, suyun içindeki istenmeyen tüm mineralleri sudan ayıran, profesyonel su eldesine yönelik bir membran filtrasyon işlemidir. Ters osmoz işleminin çalışma prensibi, cihaz üzerinde bulunan yarı – geçirgen membranlar sayesinde gerçekleşir. Su membranlar üzerinde bulunan 2×10^{-6} mm çapındaki gözeneklerden, yüksek basınç altında geçmeye zorlanır. Bu işlem esnasında su molekülleri ve bazı inorganik moleküller bu gözeneklerden geçebilirken suyun içindeki maddelerin çoğu bu gözeneklerden geçemez ve konsantre su olarak dışarı atılır[31]. Çözeltideki

çözünmüş tuzları yüksek basınçta yarı geçirgen bir zar kullanılarak filtre eden bir prosestir[7].

2.10.4. Sıvı membran prosesleri

Emülsiyon tipi sıvı membran prosesleri, metal iyonlarının geriye kazanılmasında ve karboksilik asitlerle amino asitlerin ayrılmasında kullanılan bir tekniktir[32]. Emülsiyon tipi sıvı membran teknikleri Co(II) ve Ni(II) iyonlarının sülfat çözeltilerinde ayrılmasında da kullanıldığı görülmektedir. Emülsiyon tipi sıvı membranlar kullanarak sülfat çözeltilerinden Co ve Ni iyonlarının ayrılması işlemi sırasında taşıyıcı olarak fosforik asit türevlerinin kullanıldığı görülmektedir[33].

Destekli sıvı membran prosesleri, ağır metal iyonlarının atık sulardan geriye kazanılmasında kullanılan bir tekniktir[34,35]. Destekli sıvı membran tekniğinin daha çok Co(II) ve Ni(II) iyonlarının klorit çözeltilerinden ayrılmasında daha çok kullanıldığı görülmektedir. Destekli sıvı membranlar kullanarak klorit çözeltilerden Co ve Ni iyonlarının ayrılması işlemi sırasında taşıyıcı olarak amin türevlerinin kullanıldığı görülmektedir[33].

2.10.5. Evaporasyon

Evaporasyon, çözücünün kaynatılarak uzaklaştırılması yolu ile çözeltinin derişiklendirilmesi işlemidir. Distilasyondan farkı, buharın genelde tek bir bileşenden meydana gelmesi ve buharda birkaç bileşen bulursa bile, bunları birbirinden ayırmak için buharın herhangi bir işlemde geçirilmesidir. Kurutmadan farkı ise, atığın katı değil sıvı olmasıdır[36].

Evaporasyona uğratılacak çözeltiler genelde seyrektiler ve avaporatöre derişimleri gittikçe artar. Çözeltide bulunan katı maddenin derişimi arttıkça çözeltinin viskozitesi ve yoğunluğu da artar. Bu, ısı transferi için uygun olmayan bir durum meydana getirir. Bazen doymuş hale gelen çözelti daha da buharlaştırılırsa kristal meydana getirebilir. Bu durumda, boru tıkanarak izole olur. Çözelti derişikleştikçe kaynama noktası da yükselir[36].

BÖLÜM 3. SIVI MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ

Membranların belirli maddeler için seçicilik göstermesi, diğerlerini reddetmesi yüzyıllardır bilim adamlarının ilgisini çekmiş ve yapay membranların kullanılabilirliği konusunun gündeme gelmesine sebep olmuştur[37,38]. Bilim ve teknolojinin getirdiği avantajlar nedeniyle membran sistemlerin kullanımı artmıştır. Membranlar; iki farklı ortamın arasında bulunan ve çözünmüş maddelerin seçici bir şekilde taşınımını sağlayan, genellikle ince yapıda olan malzemelerdir. Membran üzerinden kütle akışını sağlayan itici güçler; basınç, konsantrasyon, sıcaklık ve elektriksel potansiyel farkıdır[39].

İki farklı fazı birbirinden ayıran yarı geçirgen engeller olarak tanımlayabileceğimiz membranlar katı ve sıvı şeklinde olabilir. Membranlar sıvı-sıvı, gaz ve sıvı-katı gibi karışımların ayrılmasında ve hatta kimyasal reaksiyonların katalizlenmesinde kullanılabilirler [40].

Klasik ayırma yöntem ve işlemleri çok büyük tesis, insan gücü, zaman ve sermaye gerekmektedir. Membran prosesleri klasik ayırma yöntemlerine alternatif bir proses getirmektedir. Membran proseslerinin gelişmesi ve yeni membranların üretilmesiyle bir çok yönden tasarruf sağlanacak ve ülke ekonomisine yararlı olacaktır[41].

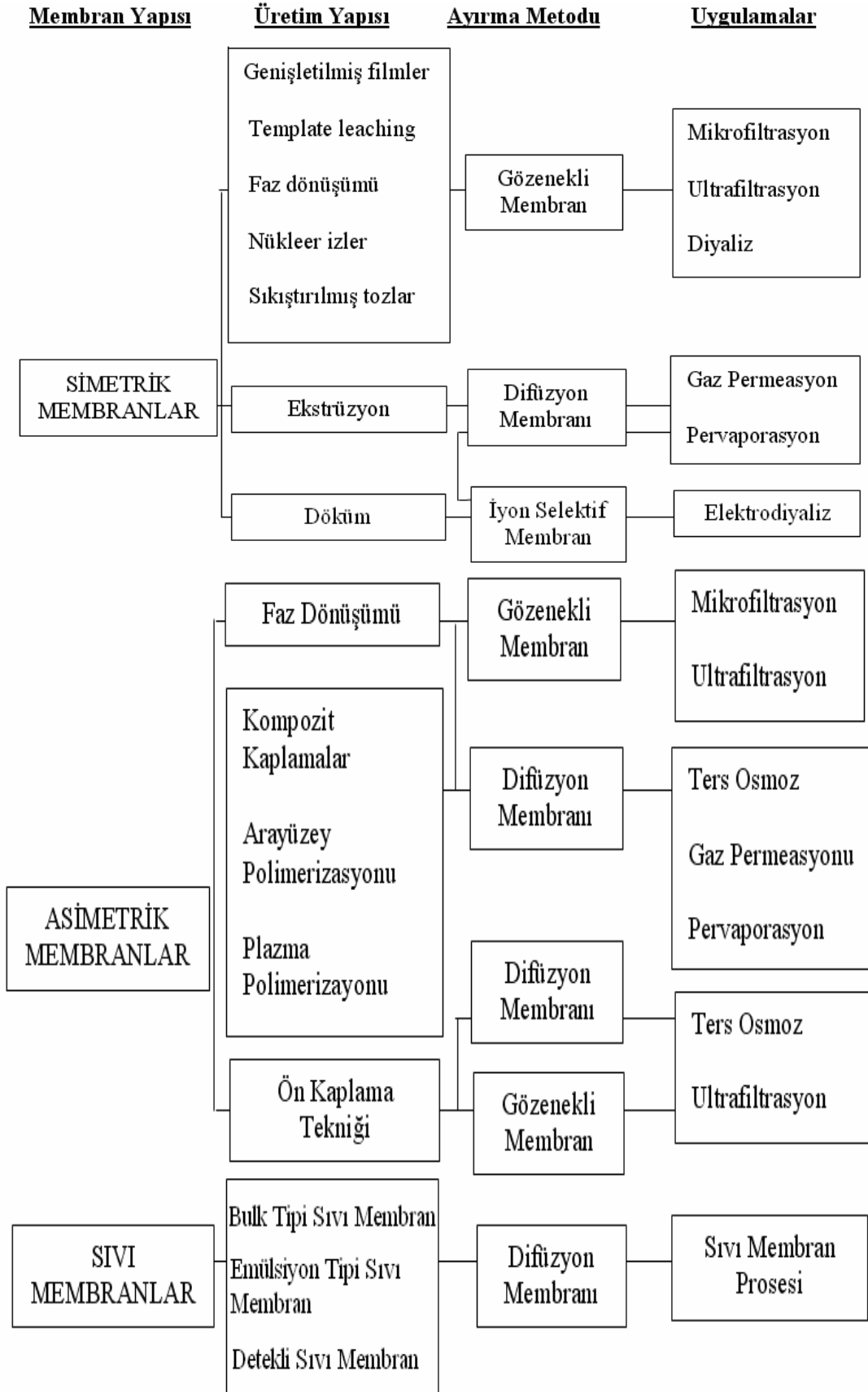
Tablo 3.1'de en önemli membran prosesleri, bunların ana kullanım alanları ve tercihen geçen komponent için itici kuvvetin nasıl gerçekleştirildiğini göstermektedir. Prensip olarak bu madde transferi daima membranın her iki tarafındaki elektrokimyasal potansiyelindeki farkın bir sonucudur[42].

Tablo 3.1. Ayırma Potansiyeli Bakımından Membran Prosesleri [42,43].

Membran Prosesi	Ayırma Potansiyeli	İtici Kuvvet	Tercihen Geçen Komponent
Ters Osmoz	Sulu düşük M_w çözelti , sulu organik çözelti	Basınç Farkı ≤ 100 bar	Çözücü
Ultrafiltrasyon	Makromoleküler çözeltiler, emülsiyonlar	Basınç Farkı ≤ 10 bar	Çözücü
Mikrofiltrasyon	Süspansiyonlar Emülsiyonlar	Basınç Farkı ≤ 5 bar	Sürekli faz
Gaz Permeasyonu	Gaz karışımları Gaz-buhar karışımları	Basınç Farkı ≤ 80 bar	Tercihen geçen komponent
Pervaporasyon	Organik karışımlar Su-organik karışımları	Kısmi basınç farkı	Tercihen geçen komponent
Sıvı Membranlar	Sulu veya sulu organik çöz., düşük M_w sulu çöz., sulu çözeltilerde metal iyonları	Konsantrasyon Farkı	Çözünen madde veya iyonlar
Osmoz	Sulu çözeltiler	Konsantrasyon Farkı	Çözünen madde veya iyonlar
Diyaliz	Sulu çözeltiler	Konsantrasyon Farkı	Çözünen iyonlar
Elektrodiyaliz	Sulu çözeltiler	Elektrik alanı	Çözünen iyonlar

Aşağıdaki Tablo 3.2' de membran yapısı, membranların üretim ve ayırma metodu ile uygulamaları verilmiştir. Buna göre simetrik, asimetrik ve sıvı membranların hangi yöntemlerle imal edildiği ayırma metodunda kullanılan membranın cinsi ve hangi membran prosesinde uygulanabilirliğinin olduğu görülmektedir[42,43].

Tablo 3.2. Membran çeşitleri ve ayırma yöntemleri [42,44]



Tablo 3,3’da membran proseslerinde kullanılan membran tipleri ve ayırmadaki rolü görülmektedir [42,45].

Tablo 3.3. Membran tipine göre membran proseslerinin rolü [33,47]

Membran Prosesi	Membran tipi	Rolü
Mikrofiltrasyon	Gözenekli membran	Süspansiyonların ayrılması
Ultrafiltrasyon	Mikrogözenekli membran	Makromoleküler çözeltilerin deriştirilmesi, fraksiyonlarına ayrılması ve saflaştırılması
Nanofiltrasyon	Mikrogözenekli membran	Orta M_w sahip çözeltilerin deriştirilmesi, fraksiyonlarına ayrılması ve saflaştırılması
Membran destilasyonu	Mikrogözenekli membran	Çözeltilerin deriştirilmesi ve tuz giderilmesi
Diyaliz	Mikrogözenekli ve gözenekli membran	Mikromoleküler çözelti ve süspansiyonun düşük mol ağırlıklı maddelerden ayrılması
Elektrodiyaliz	Gözeneksiz iyon değiştirici membran	Çözeltilerden iyonların veya organiklerin ayrılması
Ters osmoz	Gözeneksiz membran	Düşük mol ağırlığına sahip kolloidal maddelerin deriştirilmesi
Gaz permeasyonu	Gözenekli veya Gözeneksiz membran	Gazların ayrılması
Buhar permeasyonu	Gözeneksiz membranlar	Buharların ayrılması
Pervaporasyon	Gözeneksiz membranlar	Sıvı karışımların ayrılması
Pertraksiyon	Gözeneksiz membranlar	Sıvı karışımların ayrılması
Sıvı membran prosesi	Gözeneksiz membranlar	Sıvı karışımlardan iyonların ayrılması, gaz karışımlarının ayrılması, sıvı karışımların ayrılması
Membran elektrolizi	Mikrogözenekli ve Gözeneksiz membran	Klor-alkali prosesi

Tablo 3.4’da çeşitli membranların imalat yöntemleri kullanılan temel maddeleri oluşturan membranların yapıları ve uygulamaları görülmektedir [41,43,46].

Tablo 3.4. Sentetik membranların teknik özellikleri [41,43,46]

MEMBRAN	TEMEL MADDELER	İMALAT YÖNTEMİ	YAPILARI	UYGULAMASI
Seramik Membranlar	Kil, silikat Al oksit, grafit metal tozları	Presleme Tozların sinterlenmesi	0.1 - 10 µm çaplı gözenekler	Süspansiyonların filtrasyonu, gaz ayırma, izotopların ayrılması
Polimer Sinter Membranlar	Politetrafloroetil en, polietilen, polipropilen	Presleme Tozların sinterlenmesi	0.1 - 50 µm çaplı gözenekler	Havanın temizlenmesi agresif ortamların filtrasyonu
Gerilmiş Membranlar	Politetrafloroetil en, polietilen, polipropilen	Kristalleri yönelmek için dikey yapraklı gerilme	0.1 - 1 µm çaplı gözenekler	Agresif ortamların filtrasyonu, havanın temizlenmesi, steril filtrasyon, tıbbi teknoloji
Asitle liç Edilmiş Polimer Membranlar	Polikarbonat	Bir yaprağın radyasyonu ve sonra asitle liç işlemi	0.51 µm çaplı gözenekler	Analitik ve tıbbi kimya, steril filtrasyon
Homojen Membranlar	Silikon kauçuk, hidrofobik sıvılar	Homojen yap- rakların sıkıp çıkarılması sıvı film oluşumu	Muhtemelen destekli homojen faz	Gaz ayırma
Simetrik Mikrogözenekli Membranlar	Selüloz türevler, poliamidler, polipropilen	Faz dönüşüm reaksiyonu	50 - 5000 nm çaplı gözenekler	Steril filtrasyon, dializ, membran destilasyonu
Asimetrik Membranlar	Selüloz türevler poliamid polisülfon vb	Faz dönüşüm reaksiyonu	Homojen polimer ya da 1 - 10 µm çaplı gözenek	Ultrafiltrasyon, hiperfiltrasyon, gaz ayırma, pervaporasyon
Kompozit Asimetrik Membranlar	Selüloz türevler poliamid polisülfon, poli- dimetilsülfoksit	Mikrogözenekli bir membran için filmin uygulanması	Homojen polimer ya da 1 - 5 nm çaplı gözenek	Ultrafiltrasyon, gaz ayırma, pervaporasyon
İyon Değiştirici Membranlar	Polietilen, polisülfon, polivinilklorür	Homojen poli- merlerin sülfon- asyonu ya da iyon değiştirici reçine yapraklar	Pozitif ve negatif yüklü matriks	Elektrodializ, Elektroliz

3.1. Sıvı Membranlar

Sıvı membran üzerine ilk araştırmalar Nenst ve Riesevelt tarafından 1902 yılında yapılmıştır. Bu iki araştırmacıdan önce Rosano sıvı membranlar üzerinde iyon aktarımını çalışmıştır. 1968'de N.N.Li sıvı membran prosesini kalitatif olarak formüle etmiştir[47].

Sıvı membran prosesleri; atık su arıtımında, kimya mühendisliğinde, hidrometalurjide, biyoteknolojik ve biyomedikal uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır [48]. Sıvı membran proseslerinin esasını şöyle açıklamak mümkündür; biri ayrılmak istenen komponentin içerisinde olduğu besleme fazı (Bf) diğeri bu komponentin besleme fazından ayrıldıktan sonra aktarılacağı sıyırma fazı (Sf) adı verilen iki homojen ve birbirini içerisinde tamamen karışabilen iki çözeltinin, bu iki çözelti içerisinde çözünmeyen ve adına membran fazı (Mf) denilen ayrıca içerisinde ayrılmak istenilen komponente karşı seçici özellik gösteren bir taşıyıcı içeren üçüncü bir çözeltiyle birbirlerinden ayrılmasıyla oluşan sistemdir[43,49,50].

Birkaç farklı durum dışında alıcı ve verici fazlar sulu çözeltilerdir. Uygun termodinamik koşullarda, verici fazla organik faz arasında bir ara yüzey (Bf/Mf) oluşur. Bu ara yüzeyden bazı bileşenler verici fazdan membran faz içerisine transfer olur. Aynı zamanda membranın diğeri tarafında ikinci bir organik faz ve alıcı faz ara yüzeyi (M/A) ara yüzeyinde verici fazdan organik faza geçen komponentin, (Mf/Sf) ara yüzeyinde organik fazdan alıcı faza geçerek burada birikmesi gerekmektedir. Sıvı membran sistemlerinde, sistemin bütün bileşenlerinin (alıcı-verici faz türleri ve derişimleri, sıcaklık, taşıyıcı türü ve derişimi, pH vb.) verimli bir taşınımı sağlayacak duruma getirilmesi, madde taşınımında istenilen seçicilik seviyesine ulaşılmasını kolaylaştırır. Membran sistemlerinde varolan ara yüzey bölgelerinde, membran görevini kolaylıkla yerine getirir. Membran olarak kullanılan organik sıvı, çözünmeyen, bozunmayan ve zararsız olmalıdır. Bu amaçla özel taşıyıcılar sentezlenmektedir[50].

Sıvı membranlar çeşitlerine göre yüzey aktif, organik çözücü ve taşıyıcı maddelerin her üçünü içerebildikleri gibi bunların farklı kombinasyonlarına da sahip

olabilmektedirler. Literatürde sıvı membranı oluşturmak için kullanılan bazı maddeler Tablo 3.5’ de verilmiştir[48].

Tablo 3.5. Sıvı membranları oluşturan kimyasal maddeler

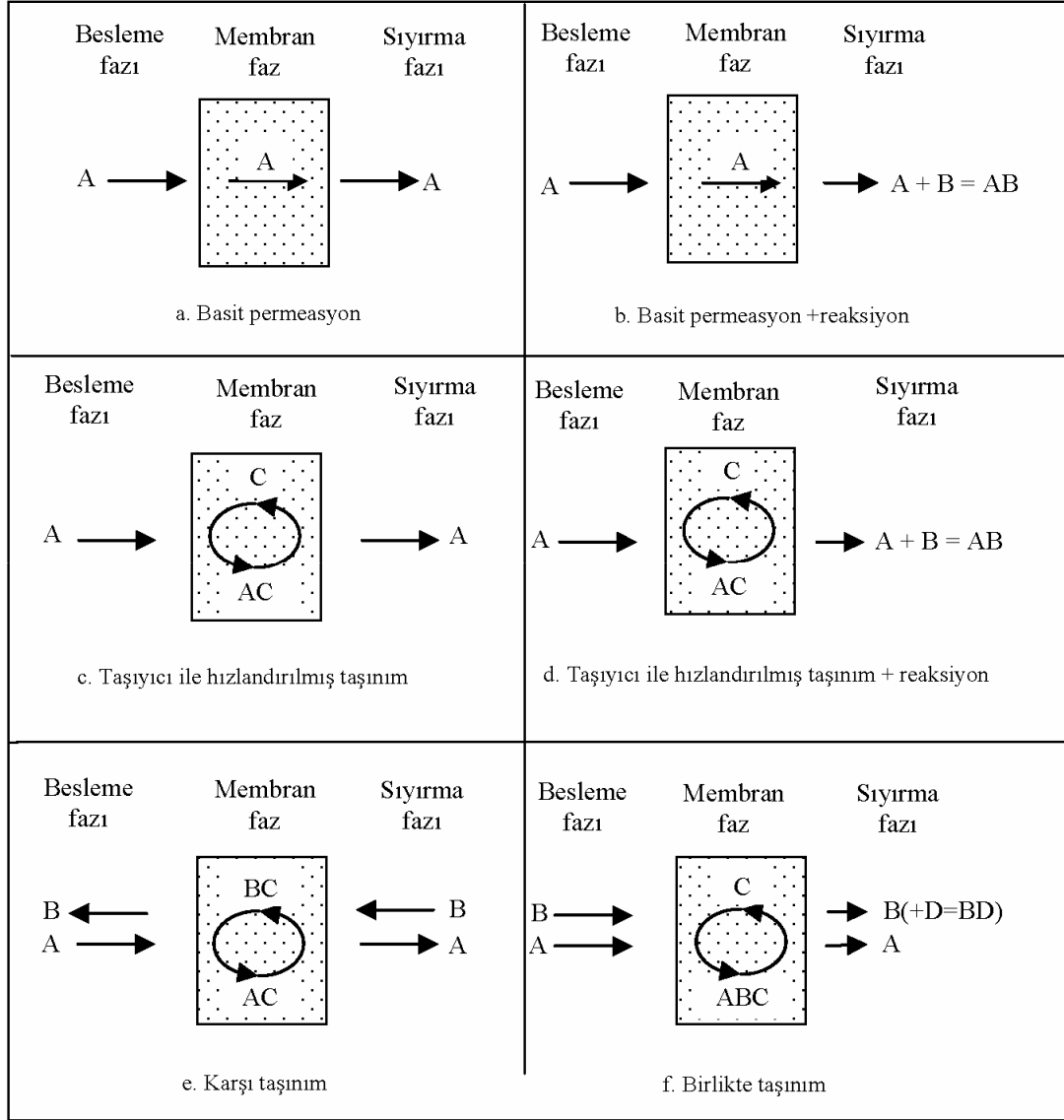
Organik Çözücü	Yüzey Aktif madde	Taşıyıcı
Kerosen	ECA 11522	Alamine 336
Ksilen	ECA 4360	Aliquat 336
LOPS	Lan 113-b	DC18C6
Mineral Yağ	LMS-2	DTPA
n-Dodekan	Rofetan OM	D2EHPA
Parafin	SPAN 20	Ekstraktant M
S100N	SPAN 80	Karboksilik saf eter
Sikloheksan	SPAN 85	LIX64N
Toluen	Tween 85	MTPA

3.2. Sıvı Membran Sistemlerinde Transfer Mekanizmaları

Sıvı Membran içerisinde taşınım mekanizmasının bir çok farklı çeşidi bulunmaktadır. Bunlardan en önemlileri Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Herhangi bir membran prosesindeki önemli hususlardan bir tanesi, membran içerisinde taşınım aracılığı edecek olan sürücü kuvvetin varlığıdır[48].

Şekil 3.1 (a) ve (b), difüzyona yönelik taşınımı göstermektedir. Şekil 3.1 (a) dan nüfus eden A maddesi, membran sıvısındaki çözünürlüğün bir sonucu olarak besleme fazından giderilmektedir. Başlangıçta nüfus eden sıvının alıcı fazdaki konsantrasyonu sıfırdır, daha sonra ise giderek bu değer artmaktadır. Membranın her iki tarafındaki konsantrasyonlar dengelenene kadar yani transfer olan bileşenin tamamı diğer tarafa geçene kadar bu proses devam eder. Taşınım işleminin en basit hali olan bu mekanizma, nüfus eden maddenin makul bir şekilde geri kazanımına veya konsantre edilmesine izin vermez. Bu durumda ayırma işleminin seçiciliği, bileşenlerin farklı taşınım hızlarının bir fonksiyonudur, bu da öncelikle membranda

nüfuz eden maddelerin çözünürlükleri arasındaki farka ve daha düşük oranda da difüzyon katsayıları arasındaki farka bağlıdır[48].



Şekil 3.1. Sıvı membran teknolojisindeki tipik taşınım mekanizmaları

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

Şekil 3.1 (c) ve (d) de taşınım aracılığı eden taşıyıcı gösterilmektedir ve basit permeasyon proseslerinden çok daha fazla seçicidir[48].

Şekil 3.1 (e), yaygın olarak bilinen karşı taşınım mekanizmasını göstermektedir. Bu mekanizma özellikle sulardan metal iyonların, karşı taşınım iyonları olan protonlarla (artı yüklü iyonlar) yer değiştirmek suretiyle giderimi için kullanılmaktadır[48].

Şekil 3.1 (f) de ifade edilen birlikte taşınım mekanizmasında ise, besleme fazında bulunan iki bileşen eş zamanlı olarak taşınır ve membran içinde sürücü kuvvetin korunabilmesi için sıyırma fazındaki bileşenlerden biri bu fazdaki reaktifle reaksiyona girer[48].

3.3. Sıvı Membran Teknikleri

Sıvı membran sistemlerinde iki sıvıyı birbirinden ayırmak için kullanılan membranın minimumu kalınlıkta olması, büyük yüzey alanı ihtiyacı ve kararlılığın sağlanmasında karşılaşılan zorluklar, sıvılar arasındaki ayırmayı güçleştirmektedir. Bu nedenle sıvı membranların büyük boyutta kullanımı oldukça zordur. Ancak bu olumsuzluklara rağmen son yirmi yıldır, sıvı membran tekniklerinin endüstriyel alanda kullanımını sağlamak için çabalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Bu amaçla bir çok teknik geliştirilmiştir[52].

Sıvı membranların dört çeşidinden söz etmek mümkündür. Bunlar[49];

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

3.3.1. Bulk tipi sıvı membranlar

Bulk tipi sıvı membranlar, sulu beslenme ve alıcı fazları birbirinden ayıran organik fazdan oluşmaktadır. Genellikle sulu fazların organik faza oranı 2/1' dir ve taşınımın mekanizması, çözücü ekstraksiyon işlemlerine benzerlik göstermektedir[48].

Sıyırma çözeltilisinin hem altında hem de üstünde tabakalar halinde olan bulk tipi sıvı membranlar için laboratuvar donanımlarının çok değişik tipleri tasarlanmıştır. Genel olarak bulk (yığın) tipi membranlar difüzyon direncini azaltmak için karıştırılırlar [52]. Bulk tipi sıvı membranlar değişik geometrilere olabilir[53]. İlk bulk tipi sıvı membran, Schulman köprüsü olarak adlandırılan membran şeklindedir. Bu membran sistemi, merkezden düz bariyerlerle ayrılmış bir kuyu ve bir silindirik hücre içermekte ve bu bariyer sayesinde iki sulu faz birbirinden ayrılmaktadır. Membran, sistemin dip kısmında olup magnetik karıştırıcı ile; diğer iki sulu faz ise mekanik karıştırıcılar ile genellikle 300 devir/dakikadan daha yavaş karıştırılmaktadır [54,55]. Bir diğer bulk tipi membran sistemi, U tüpü hücresidir. Bu sistemde, organik faz U tüpünün dip kısmında, sulu fazlar ise ayrılmış kollarda bulunmaktadır. Bu sistemde de sulu fazlar mekanik, organik faz magnetik karıştırıcıyla karıştırılmakta ve maksimum karıştırma hızı ise 250 devir/dakikaya kadar çıkmaktadır[56].

Bir başka bulk tipi membran sistemi de eş merkezli halka olarak adlandırılır. Bu yapıda iç faz iç halkada, dış faz ise dış halkada toplanmakta[57,58]; organik faz ise 120 devir/dakika ile karıştırılmaktadır. Bu sistemde ara yüzey alanları farklı olup, sulu faz hacimleri de aynı değildir. Bu sistemde fazların yoğunluğu da önemlidir. Üç tabaka bir test tüpünün içerisine konular ve sistem değişik hızlarda karıştırılır[59,60]. Her üç tipte de, karıştırma hızı önemlidir. En iyi karıştırma hızı belli kurallara uyularak veya belli kurallar uygulamak suretiyle sağlanır. Bu yapılmadığı zaman, bariyer kayıpları kaçınılmaz olur[53]. Bulk sıvı membran transfer deneylerini taşıyan cihazların basitliği avantajlıdır. Bununla birlikte membranın kalınlığından dolayı, transfer edilen türlerin miktarı çok düşüktür. Bu yüzden, bulk sıvı membran transfer sistemleri transfer etkinliği ve seçicilik üzerine taşıyıcı yapının etkisi ve transfer mekanizmaları çalışmalarında faydalanılmaktadır, fakat potansiyel pratik uygulamalara sahip değildir[61].

3.3.2. Destekli sıvı membranlar

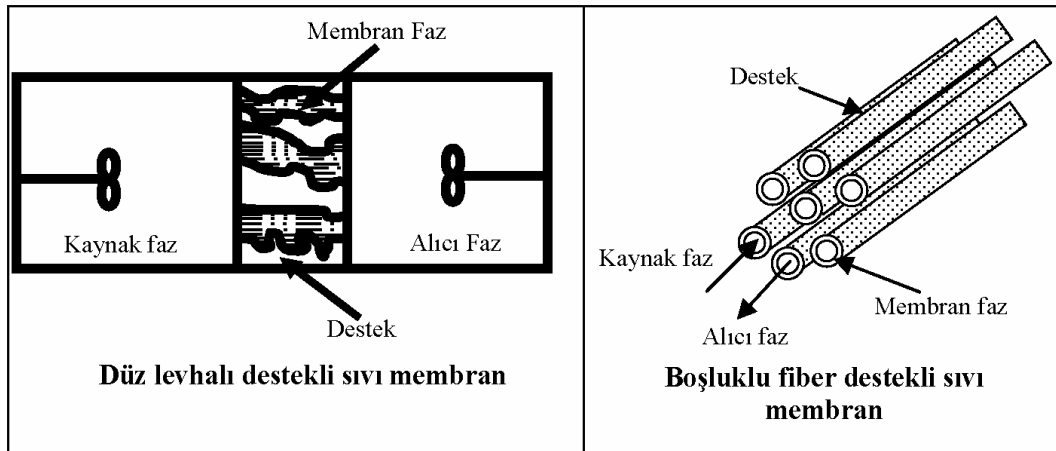
Destekli sıvı membranlarda, membran faz mikro gözenekli desteğin (örneğin gözenekli polipropilen boşluklu fiberler) gözenekleri içerisine yerleştirilmiş organik sıvıdır. Bu tip membranlarda membran sıvısı, destek malzemesinin gözeneklerinde

bulunur veya destek malzemesinin gözeneklerine tutulur. Bu tutulma; membran fazın, cam, kil veya kağıt gibi bir diyaframda adsorplanması ile mümkün olur. Bunun yanı sıra, 15 – 100 µm kalınlığındaki polimer filmler de nötron bombardımanı ile ince ve çok sık aralıklarla gözeneklendirilerek membran destek malzemesi olarak kullanılabilir[49,63]. Bu tip polimer filmde gözeneklilik % 40-80 arasında değişir ve hidrofobik özelliği sayesinde de organik sıvılarla ısıtılabilir. Bu tip polimerlerin gözenekleri organik sıvı ile doldurulur ve destekli sıvı membran olarak, ayırma yapmak üzere iki sulu fazın arasına yerleştirilir[63,64].

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

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

Bu membran konfigürasyonlarının şematik gösterimi Şekil 3.2’de yer almıştır[48].



Şekil 3.2. Farklı destekli sıvı membran sistemlerinin şematik gösterimi

3.3.2.1. Düz levhalı destekli sıvı membran

Düz levhalı destekli sıvı membran, bir sulu solüsyonla ya da alıcı bir fazla doldurulmuş olan iki hücre arasına sıkıştırılmıştır. Basit oluşundan, az miktarlarda çözücü ve taşıyıcı madde gerektirdiğinden ve iyi tanımlanmış bir difüzyon

tabakasından (membran kalınlığı; 100 µm) dolayı mekanistik çalışmalar için elverişlidir. Bu avantajlarına karşın bu konfigürasyonun önemli bir dezavantajı stabilitesiz oluşudur[48].

3.3.2.2. Boşluklu fiber destekli sıvı membran

Boşluklu fiber destekli sıvı membran silindirik geometriye sahiptir. Organik taşıyıcı solüsyonun durağanlaştığı birkaç yüz boşluklu fiberden oluşmaktadır. Bu sistem, iki setten oluşan mikro gözenekli fiber membranlar içermektedir. Bunlardan bir tanesi besleme fazını taşıırken diğeri ise sıyrıcı fazı taşımaktadır. Organik sıvı, bu iki setten oluşan fiberlerin arasında bulunmaktadır ve burada sulu fazın basıncı, organik fazın basıncından daha yüksek tutulur, ancak bu değer kırılma noktası değerini aşmamalıdır. Bu sistemlerde membran sıvısı bir rezervuar ile birleştirilmiş olup herhangi bir kayıp durumunda sisteme eksilen miktar geri verilmektedir. Böylelikle uzun süre stabilite sağlanmaktadır. Bunun yanı sıra her bir kademedeki ayırma faktörü, düşük ilk yatırım, işletme ve enerji maliyetleri; çok düşük miktarlarda ekstrakte edici madde (veya membran sıvısı) gereksinimleri; çözücü ekstraksiyonuna kıyasla yetersiz birleşmeden meydana gelen ekstrakte edici madde kayıplarının olmaması ve düşük bakım maliyetleriyle sonuçlanan daha az hareket eden parçalar bu sistemin avantajlarıdır. Buradaki en önemli dezavantaj ise düşük oranda sıvı membran kalınlığı elde etmek için iki fiber setin karıştırılmasında ortaya çıkan zorluklardır[48].

3.3.3. Elektrostatik yalancı sıvı membran

Elektrostatik yalancı sıvı membranlar, elektrostatik tekniğinin sıvı membran prensibiyle birleştirilmesiyle elde edilen bir prosesdir. Bu proses, bir reaksiyon tankında ekstraksiyon ve sıyrmanın eş zamanlı olarak gerçekleştirildiği bir prosesdir. Şekil 3.3'de bu prosesin şematik bir görünümü verilmiştir.

Bu prosesde reaksiyon tankı ekstrakte edici ve çözücü ile doldurulur ve reaksiyon tankının üst kısmı ayırıcı bir levha ile ekstraksiyon ve sıyrma hücrelerine ayrılır. İşletme sırasında, ekstraksiyon ve sıyrma hücrelerine ara yüzeysel gerilimi azaltmak

avantajlarına rağmen bazı olumsuz yanları da bulunmaktadır. Özellikle bu teknolojide membran faz, düşük polariteli bir organik çözücüyle ve disperse edilen faz, sulu çözelti oluşturmadıkça etkili bir ayırmadan söz etmek mümkün değildir[65].

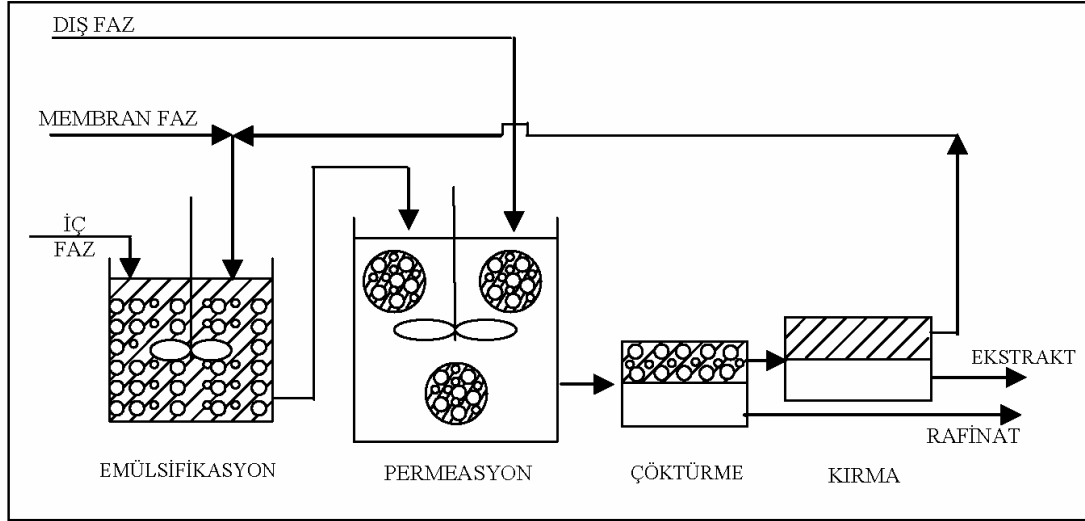
3.3.4. Emülsiyon tipi sıvı membran

1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon tipi sıvı membran, ayırma sistemi üç fazdan oluşan bir prosestir. Bu fazlar dış, membran ve iç fazlardır[65]. Dış faz (besleme, sürekli veya kaynak faz) ekstrakte edilecek olan çözünmüş maddeyi içerir. Membran faz, fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon stabilitesini korumak için yüzey aktif madde içermektedir[10].

3.3.4.1. Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinde emülsiyonun hazırlanması

Emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su-yağ-su (W/O/W) veya yağ-su-yağ (O/W/O) şeklinde dizayn edilmektedirler. Su-yağ-su sisteminde iki sulu fazı birbirinden ayıran yağ fazı sıvı membran görevini üstlenirken, yağ-su-yağ sisteminde iki yağ fazı ayıran sulu faz membran görevini üstlenmektedir. Su-yağ-su çoklu emülsiyonlarında, yağ kürecikleri küçük su küreciklerini içermekte ve yağ kürecikleri kendi başlarına sürekli su fazında disperse olmaktadır. Yağ-su-yağ çoklu emülsiyonlarında ise büyük su kürecikleri içerisinde tutulmuş küçük yağ küreciklerinden meydana gelmekte olup sürekli bir yağ fazına disperse olmaktadır. Uygulamalarda genellikle su-yağ-su emülsiyon sistemi tercih edilmektedir[10]. Bir emülsiyon tipi sıvı membran sistemi, birbirine karışmayan iki faz arasında su-yağ emülsiyonu gibi stabil bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonrasında bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü bir sürekli faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır[10]. Atık su ve emülsiyon arasındaki temas sırasında, çözünmüş madde taşınımı membran fazdan konsantre edildiği iç alıcı faza doğru meydana gelir. Böylece ekstraksiyon ve tekrar ekstraksiyon (sıyırma) tek bir adımda yürütülmüş olunur. Emülsiyondan çıkan suyun yer çekimi etkisiyle çöktürülmesinden sonra, çözünmüş maddenin geriye kazanımı için emülsiyonun kırılması işlemi (demülsifikasyon) yürütülür. Emülsiyonu kırmak

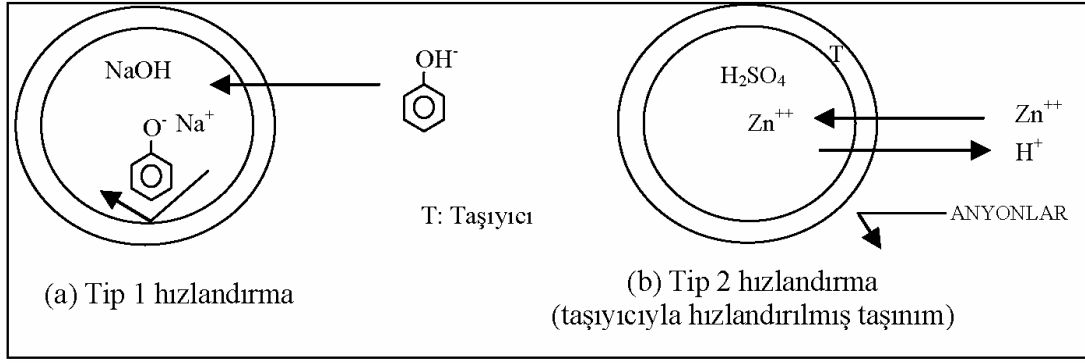
suretiyle iç fazda konsantre edilen madde geriye kazanılır. Sistemin işleyişi Şekil 3.4'de gösterilmiştir[10].



Şekil 3.4. Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinin şematik gösterimi [10].

3.3.4.2. Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinde transfer mekanizmaları

Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinin etkinliği, iki mekanizmayla açıklanmaktadır. Bu mekanizmalar 1.Tip ve 2.Tip hızlandırma olarak adlandırılmaktadırlar. Bunlar, difüze olan türler için ekstraksiyon hızını, membran fazdan geçen akıyı ve alıcı fazın kapasitesini en üst seviyeye çıkarabilirler. Bu iki tip mekanizma şekil 3.5'de verilmiştir. Birinci tip mekanizmada membranda çözünebilir özellik gösteren hedef madde, membrandan difüze olarak iç fazdaki reaktifle reaksiyona girmek suretiyle maksimize edilir. Meydana gelen bu reaksiyon sonucu, hedef madde tekrar membrandan dış faza difüze olamaz. İkinci tip hızlandırma metodunda ise, faza dahil edilmiş bir iyon değiştirici madde difüze olan türleri membrandan alıcı faza taşır[10].



Şekil 3.5. İki hızlandırılmış mekanizmanın şematik gösterimi [48].

3.3.4.3. Emülsiyon tipi sıvı membranlarda emülsiyonun parçalanması

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

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

parçalanması, ilk adımda emülsiyonun santrifüjlenmesini ve daha sonrada yarı parçalanmış emülsiyonun yüksek kayma gerilmesi sağlayan aygıtta parçalanması gerekir. W/O emülsiyonlarının elektrostatik alan etkisiyle parçalanması ise, çok ekonomik ve çok verimli bir yöntemdir[10].

3.3.4.4. Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinin avantaj ve dezavantajları

Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinin avantajlarını şu şekilde sıralamak mümkündür[10]:

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

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

1. Membranın kırılması
2. Membranın şişmesi

Özellikle yapılmış çalışmalarda membran stabilitesinin tam olarak sağlanamamasından ve kullanılan membran maddelerinin özelliklerinden dolayı bir miktar organik maddenin, arıtılmakta olan çözeltiliye geçtiği saptanmıştır. Böyle bir durum emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri için büyük bir dezavantaj yaratmaktadır[10].

3.3.5. Sıvı membran sistemlerinin uygulama alanları

3.3.5.1. Metal ekstraksiyonu

Metallerin sıvı membran prosesi ile ekstraksiyonu konusunda çok sayıda araştırma yapılmıştır. Özellikle atık sulardan çeşitli metal iyonlarının giderilmesi ve çözeltilerden metallerin geriye kazanılması konularında çok iyi sonuçların elde edildiği bilinmektedir[10].

3.3.5.2. Atık su arıtma

Fenoller ve organik asitler gibi, hem organik hem de iyonik bileşiklerin uygun membran formülasyonları ile atık sulardan uzaklaştırıldığı bilinmektedir[10].

3.3.5.3. Biyokimya ve biyotıp uygulamaları

Sıvı membranlar; biyolojik sistemlerden toksinlerin giderilmesine kısmen izin veren esnekliği, enzim ve ilaçların yavaşça terk edilmesi ve biyokimyasal reaktörlerde immobilizasyon tekniği olarak kullanılmaktadır[10].

3.3.5.4. Kanın oksijenlendirmesi ve suni alyuvar eldesi

Kanın oksijenlendirilmesinde; oksijen, insan kanıyla uyumlu olan florokarbon içerikli sıvı membran sıyırma fazında oksijen kabarcıkları halinde bulunur. Daha sonra, sıvı membran oksijeni tükenmiş kan ile temas ettirilir ve oksijen kana, karbondioksitin ise membranın sıyırma fazına geçmesi sağlanır[10].

3.3.5.5. Kandan toksinlerin giderilmesi

Sıvı membran sistemleri, karaciğer yetmezliğinde kandan fenolik toksinlerin giderilmesinde kullanılmaktadır. Kullanılan teknik, atık sulardan fenolün giderilmesine benzemektedir ve iç fazdaki tutuklama reaktifi üridinedifosfolukuronik asit (UDPGA) ve üridinedifosfolukroniltransferaz

(UDPGT) enzimlerinin sulu çözeltileridir. UDPGA'nın buradaki görevi, membranın iç fazına transfer olan fenolik toksinlerin membranda çözünmeyen bir kompleks oluşturmak üzere UDPGT'ye bağlanmasını sağlamaktır[10].

3.3.5.6. Aşırı dozda alınan ilaçların acil tedavisi

Sıvı membranlar, aşırı dozda alınan ilaçların tedavisinde emetik fayda veya periton diyalizi gibi tekniklerde kullanıldıkları zaman potansiyel avantajlar sağlamaktadır[10].

3.3.5.7. Kronik üre tedavisi

Sıvı membranların kronik üre tedavisinde kullanılma tekniği, çift sıvı membran sistemi olarak membranın hastalara ağızdan verilmesinden ibarettir[10].

3.3.6. Sıvı membran prosesinin ekonomisi

Sıvı membran proseslerinde ekstraksiyon ve sıyırma kademeleri solvent ekstraksiyonuna göre daha ucuz olup, yatırım ve işletme maliyetleri düşüktür. Son teknoloji gelişiminin mevcut durumu, belirtilen teknik gerçekleştirim için en büyük ümidi göstermektedir. Dünya genelinde günümüzde iyi işleyen sıvı membran prosesi teknolojisiyle kurulmuş birçok deney üzerine çalışan tesisler mevcuttur. Bununla birlikte, çeşitli proseslerin önerilmesine ve ayrıca patentli olmalarına rağmen şimdiye kadar istenilen tam ölçekli bir tesis inşa edilmemiştir[10].

BÖLÜM 4. MALZEME VE METOD

4.1. Malzeme

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

Tablo 4.1. Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinde kullanılan kimyasallar

Madde	Formülü	Fonksiyonu
EDTA (Etlendiamintetraasetik asit)	$C_{10}H_{16}O_8N_2$	Sıyırma çözeltisinde kompleks yapıcı madde
Asetik asit	C_2H_5OH	Tampon çözelti bileşeni
Sodyum asetat	CH_3COONa	Tampon çözelti bileşeni
Kerosen (ticari)	-	Çözücü
Toluen	$C_6H_5CH_3$	Çözücü
Ksilen	$1,2-(CH_3)_2C_6H_5$	Çözücü
Escaid100	Alifatik Karışım	Çözücü
Escaid200	Alifatik Karışım	Çözücü
SPAN80	Sorbiton monooleat	Yüzey aktif madde
8-hydroxyquinoline	8-HQx	Ekstraktant
Amonyak	NH_3	Besleme çözeltisi
Hidroklorik asit	HCl	pH ayarlayıcı madde
Kobalt	Co	Besleme çözeltisi bileşeni
Nikel	Ni	Besleme çözeltisi bileşeni
Sodyum karbonat	Na_2CO_3	Sıyırma çözeltisi
Amonyum karbonat	$(NH_4)_2CO_3$	Sıyırma çözeltisi

4.2. Metod

4.2.1. Besleme çözeltisi

Litrede 100 mg/L kobalt, 100 mg/L nikel ve amonyak konsantrasyonu 3-8 M arasında değişen besleme çözeltileri hazırlandı. Besleme çözeltisindeki amonyak konsantrasyonunun etkisi incelendikten sonra, diğer parametreler 6 M amonyak konsantrasyonlu besleme çözeltileri ile incelendi. Bütün bu işlemler sırasında amonyaklı çözeltilerin pH'sı derişik hidroklorik asit (HCl) ile istenilen pH'ya düşürüldü.

4.2.2. Membran çözeltisinin hazırlanması

Yüzey aktif madde, ekstraktant ve modifiyerin uygun organik çözücüde çözülmesi ile gerekli membran karışımı hazırlandı. Membran çözeltisi toplam 25 gram olup, 2.00 gram SPAN 80, 0.25 gram 8-hidroksikinolinin (8-HQx) 22.75 gram kerosende çözünmesiyle hazırlanmıştır.

4.2.3. Sıyırma çözeltisinin hazırlanması

Sıyırma çözeltisi 15 mL sulu 0.01 M EDTA (Triplex III) çözeltisinden ibarettir. (EDTA çözeltisi asetik asit, sodyum asetat tamponu ile pH= 4.50 e tamponlanmıştır.) Ayrıca EDTA konsantrasyonu incelenirken sıyırma fazındaki EDTA konsantrasyonu 0.00 M – 0.02 M arasında değiştirilmiştir.

4.2.4. W/O emülsiyonun hazırlanması

W/O emülsiyonu; sıyırma çözeltisini 1800 dev/dak ile sürekli karıştırılan membran fazına damla damla ilave edilmesi ve mikroskobik damlacıklar halinde dağıtılması ile hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan emülsiyon W/O tipinde olup yaklaşık 40 mL dir.

4.2.5. Emülsiyonun besleme çözeltisi içindeki dağılması ve numune alınması

40 mL W/O tipi emülsiyon, 600 mL'lik beher içinde 275 dev/dak'lık bir hız ile karıştırılan besleme çözeltisi üzerine birden ilave edilmiş ve bu suretle W/O tipi emülsiyonun besleme içerisinde dağılması sağlanmıştır. W/O tipi emülsiyonun, besleme çözeltisi içerisinde dağılması ile oluşan W/O/W sistemden, Co^{+2} iyonları besleme çözeltisinden sıyırma çözeltisine ekstrakte edilmiştir. Karıştırma işlemi periyodik olarak durdurulmuş ve 2, 4, 6 ve 10. dakikalarda 2 mL'lik numuneler alınmıştır. Daha sonra bu numuneler 100 mL'ye seyreltilmiş ve analiz edilmiştir.

4.2.6. Analizler

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

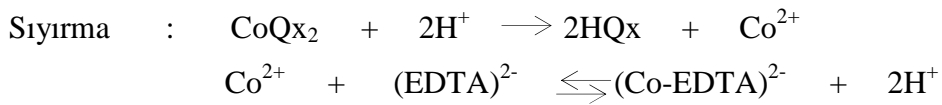
BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. Kobaltın Ekstraksiyon Mekanizmaları

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

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

Kobaltın 8-hidroksikinolin ile ekstraksiyon ve sıyırma mekanizmaları:



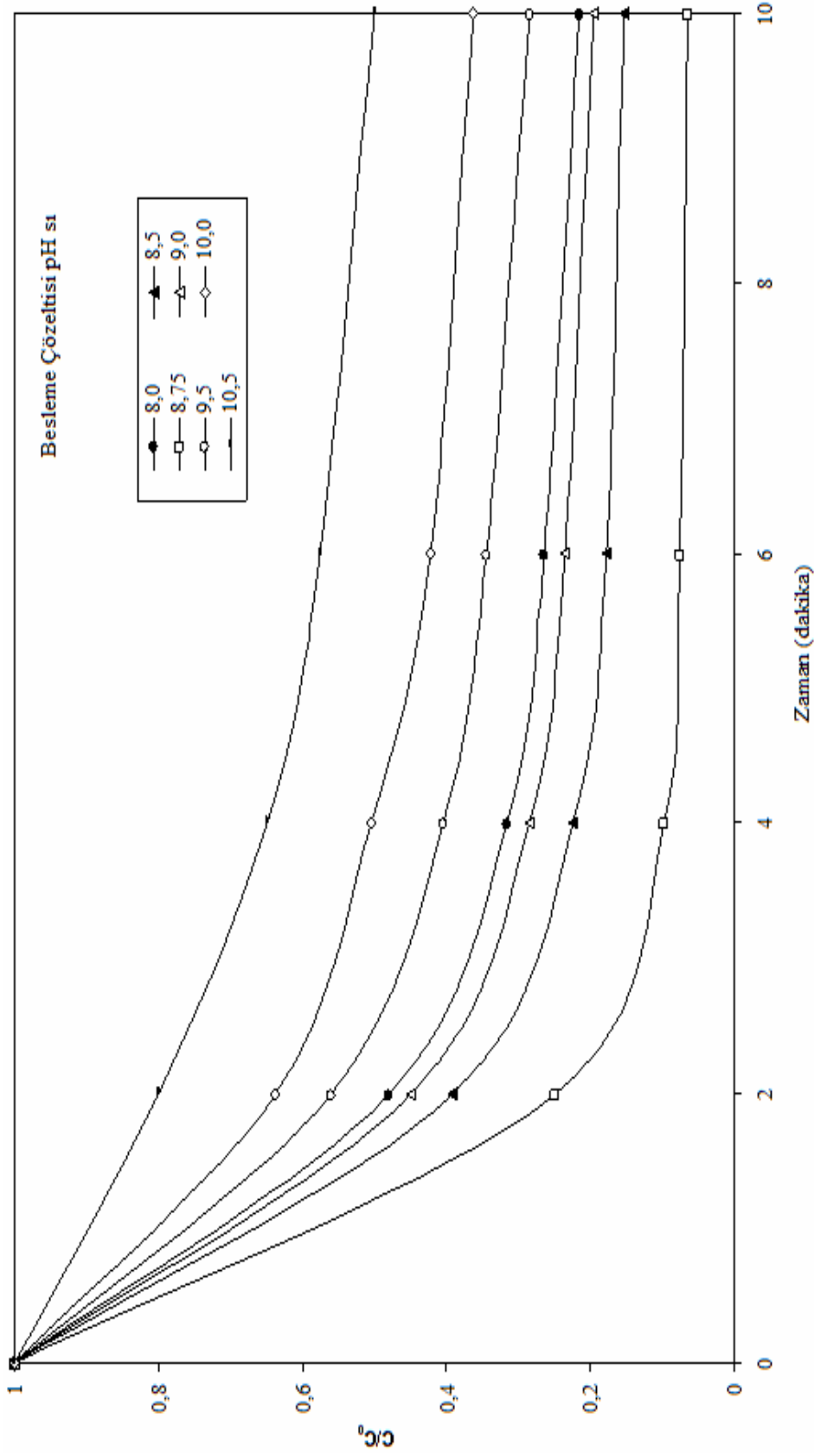
5.2. Besleme Çözeltisi pH'sının Kobalt Ekstraksiyonuna Etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile ekstraktantın (8-HQx) ve çözücü (Kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, besleme çözeltisinin pH'sı 8 ile 10.5 arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.1'de ve Şekil 5.1'de verilmiştir. Şekil

5.1'den görüldüğü gibi işlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi pH=8.75'de elde edilmiştir. pH=8.75'den aşağı ve yukarı yönde gidildikçe ekstraksiyon veriminde düşme meydana gelmiştir. Buradan işlem süresi sonunda en yüksek ekstraksiyon verimi pH=8.75'de elde edildiği için en iyi pH'ın 8.75 olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 5.1. Besleme çözeltisi pH sının kobalt ekstraksiyonuna etkisi [Membran karışımı: 25 g; Yüzey aktif madde: SPAN 80 (% 8); Ekstraktant: 8-HQ (% 1); Çözücü: Kerosen (% 91); Sıyırma çözeltisi: 15 mL Saf Sulu EDTA (pH = 4.5 de AcA-NaAc ile tamponlanmış); Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 275 dev/dak; Besleme çözeltisi bileşimi: 250 mL (100 mg/L Co + 100 mg/L Ni); Muamele oranı (V_B/V_E): 250/40; Faz oranı (V_S/V_M): 15/25; Emülsiyon süresi: 20 dak

	Besleme Çözeltisi pH'sı						
	pH=8	pH=8.5	pH=8.75	pH=9	pH=9.5	pH=10	pH=10.5
Süre(dk)	C/C_0	C/C_0	C/C_0	C/C_0	C/C_0	C/C_0	C/C_0
0	1	1	1	1	1	1	1
2	0.48	0.391	0.25 0	0.45	0.56	0.638	0.8
4	0.315	0.225	0.098	0.285	0.405	0.505	0.65
6	0.265	0.178	0.075	0.235	0.345	0.423	0.575
10	0.215	0.154	0.065	0.195	0.285	0.362	0.5
	C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C₀ :Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C₀ :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)						



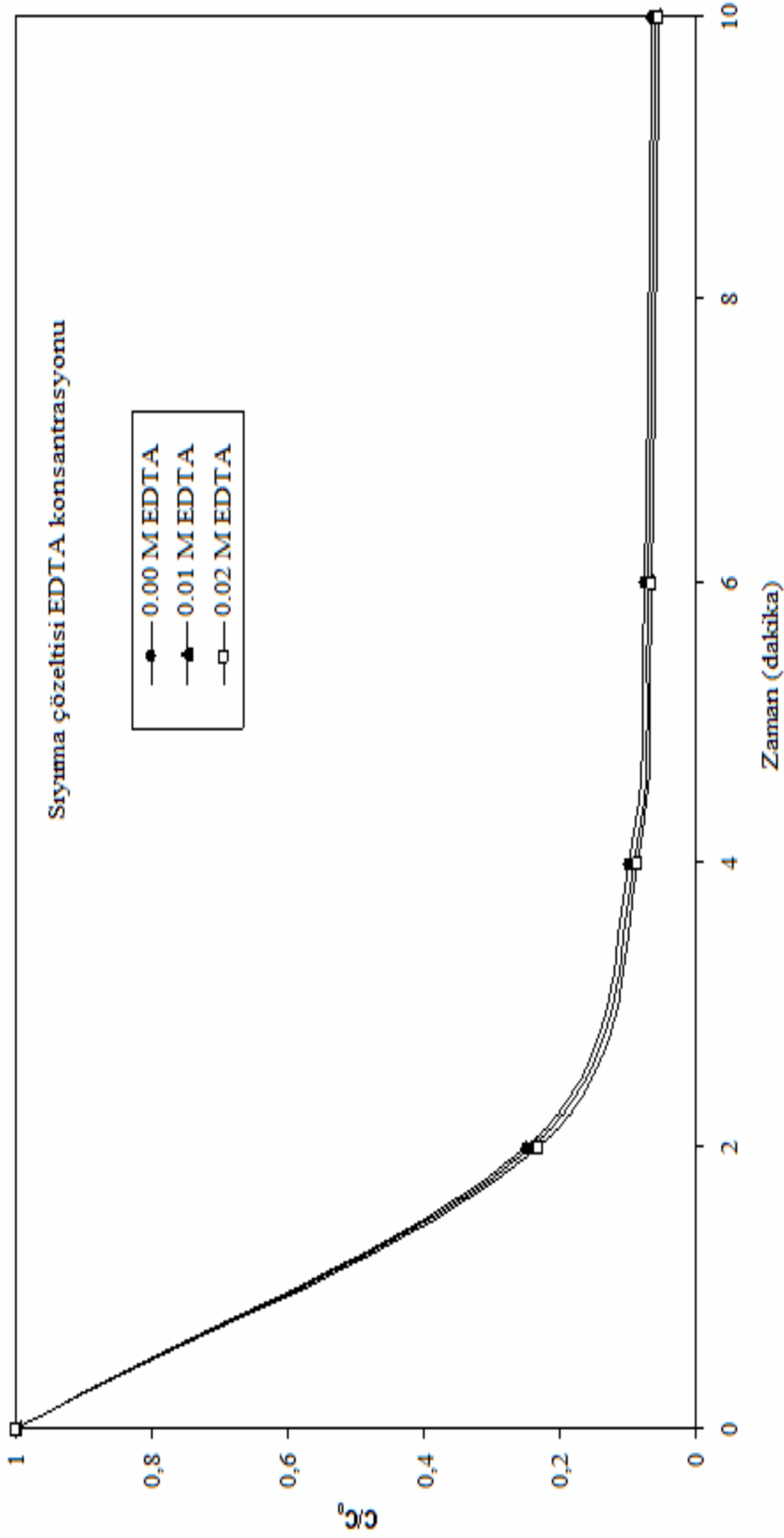
Şekil 5.1. Besleme çözeltisi pH sınıfı kobalt ekstraksiyonuna etkisi; [Membran karışımı: 25 g; Yüzey aktif madde: SPAN 80 (% 8); Ekstraktant: 8-HQ (% 1); Çözücü: Kerosen (% 91); Sıyırma çözeltisi: 15 mL Saf Su lu EDTA (pH = 4.5 de AcA-NaAc ile tamponlanmış); Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 275 dev/dak; Besleme çözeltisi bileşimi: 250 mL (100 mg/L Co + 100 mg/L Ni); Muamele oranı (V_B/V_E): 250/40; Faz oranı (V_S/V_M): 15/25; Emülsiyon süresi: 20 dak]

5.3. Sıyırma çözeltisi EDTA konsantrasyonunun kobalt ekstraksiyonuna etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile 8-HQx ve çözücü (Kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, sıyırma çözeltisinde kompleks yapıcı olarak kullanılan EDTA'nın konsantrasyonu 0.00 ile 0.02 M arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.2'de ve Şekil 5.2'de verilmiştir. Şekil 5.2'de görüldüğü gibi işlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi 0.010 ile 0.020 M arasında olduğu tespit edilmiştir. EDTA sulu ortamda belli oranda çözünür. Bu oranın üzerine çıkıldığı zaman EDTA etkisini gösteremez. Ayrıca EDTA çok kuvvetli bir kompleks yapıcı olduğu için düşük konsantrasyonlarda bulunması bile yeterli olabilir. Bu sebeplerden dolayı en iyi EDTA konsantrasyonunun 0.02 M olacağına karar verilmiştir.

Tablo 5.2. Sıyırma çözeltisi EDTA konsantrasyonunun kobalt ekstraksiyonuna etkisi [Membran karışımı: 25 g; Yüzey aktif madde: SPAN 80 (% 8); Ekstraktant: 8-HQ (% 1); Çözücü: Kerosen (% 91); Sıyırma çözeltisi: 15 mL EDTA içeren Saf Su (pH = 4.5 de AcA-NaAc ile tamponlanmış); Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 275 dev/dak; Besleme çözeltisi pH sı: 8.75; Besleme çözeltisi bileşimi: 250 mL (100 mg/L Co + 100 mg/L Ni); Muamele oranı (V_B / V_E): 250/40; Faz oranı (V_S / V_M): 15/25; Emülsiyon süresi: 20 dak]

	Sıyırma Çözeltisi EDTA Konsantrasyonu		
	0.00M EDTA	0.01 M EDTA	0.02 M EDTA
Süre (dk)	C/C_0	C/C_0	C/C_0
0	1	1	1
2	0.25	0.24	0.23
4	0.098	0.09	0.085
6	0.075	0.071	0.065
10	0.065	0.06	0.055
C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C₀ : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C₀ :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu,(-)			



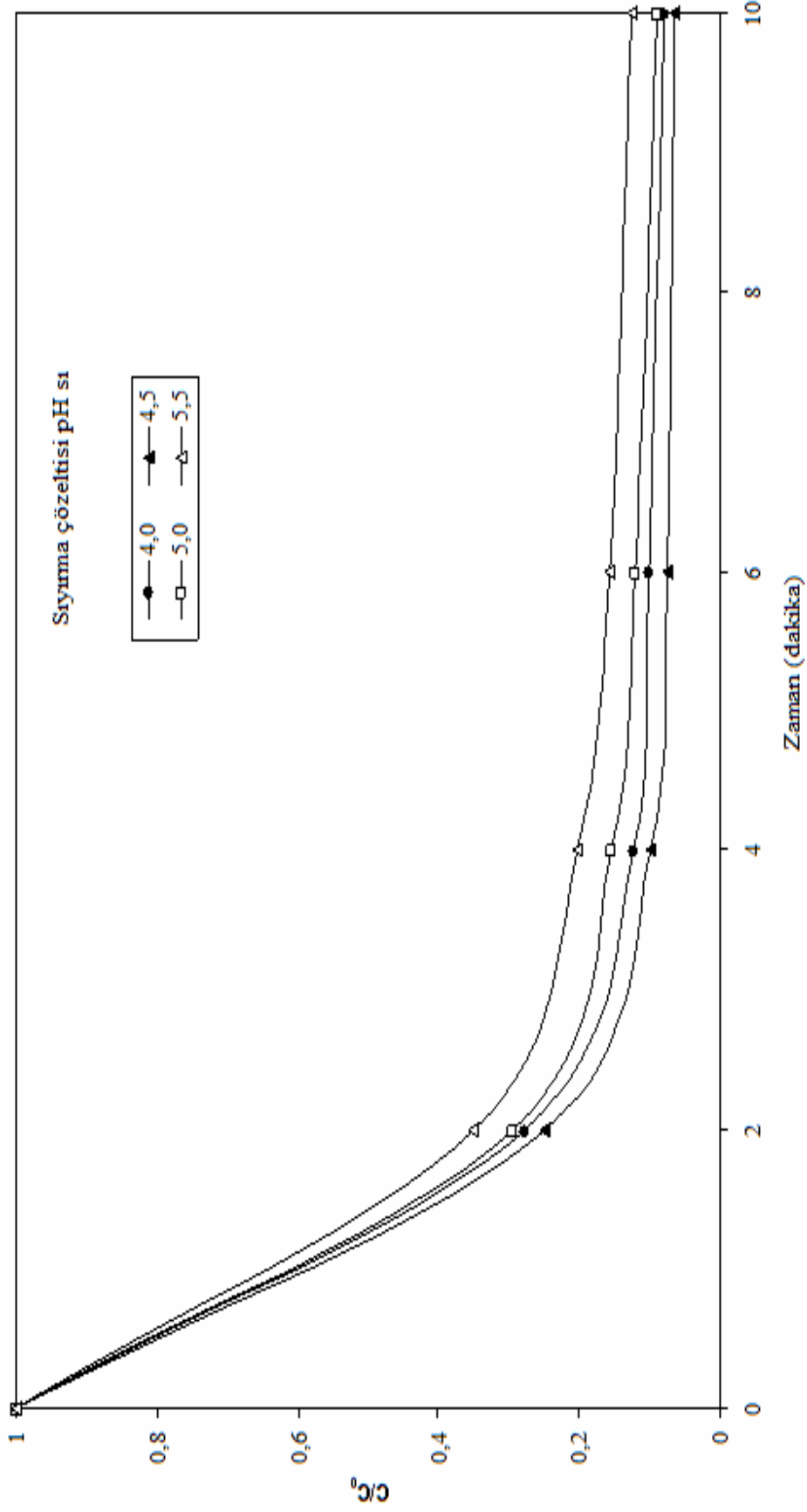
Şekil 5.2. Sıyırma çözeltisi EDTA konsantrasyonunun kobalt-ekstraksiyonuna etkisi; [Membran karışımı: 25 g; Yüzeysel aktif madde: SPAN 80 (% 8); Ekstraktant: 8-HQ (% 1); Çözücü: Kerosen (% 91); Sıyırma çözeltisi: 15 mL EDTA içeren Saf Sulu EDTA (pH = 4.5 de AcA-NaAc ile tamponlanmış); Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 275 dev/dak; Besleme çözeltisi pH sı: 8.75; Besleme çözeltisi bileşimi: 250 mL (100 mg/L Co + 100 mg/L Ni); Muamele oranı (V_B/V_E): 250/40; Faz oranı (V_S/V_M): 15/25; Emülsiyon süresi: 20 dak]

5.4. Sıyırma çözeltisi pH'sının kobalt ekstraksiyonuna etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile 8-hydroxyquinoline (8-HQx) ve çözücü (kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, sıyırma çözeltisi pH'si 4.0-5.5 arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.3'te ve Şekil 5.3'te verilmiştir. Tablo 5.3'te ve Şekil 5.3'te görüldüğü gibi işlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi pH 4.5'de elde edilmiştir. Çünkü; 8-HQx hem asitlerde hem de bazlarda çözünür. Sıyırma çözeltisi pH sı düştüğü zaman 8-HQx nın sıyırma fazında çözünürlüğü artar ve ekstraksiyon verimi düşer. Sıyırma çözeltisi pH'sı yükselirse, yüksek pH'da sıyırma çözeltisinden besleme çözeltisine doğru ters yönde bir reaksiyon meydana gelir yani sıyırma işlemi tam olarak gerçekleşmez ve ekstraksiyon verimi yine düşer.

Tablo 5.3. Sıyırma çözeltisi pH sının kobalt ekstraksiyonuna etkisi [Membran karışımı: 25 g; Yüzey aktif madde: SPAN 80 (% 8); Ekstraktant: 8-HQ (% 1); Çözücü: Kerosen (% 91); Sıyırma çözeltisi: 15 mL Saf Sulu EDTA (pH = 4.0-5.5 arasında AcA-NaAc ile tamponlanmış); Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 275 dev/dak; Besleme çözeltisi pH sı: 8.75; Besleme çözeltisi bileşimi: 250 mL (100 mg/L Co + 100 mg/L Ni); Muamele oranı (V_B / V_E): 250/40; Faz oranı (V_S / V_M): 15/25; Emülsiyon süresi: 20 dak]

	Sıyırma Çözeltisi pH'sı			
	4.0	4.5	5.0	5.5
Süre (dk)	C/C_0	C/C_0	C/C_0	C/C_0
0	1	1	1	1
2	0.278	0.25	0.295	0.35
4	0.124	0.098	0.154	0.204
6	0.101	0.075	0.121	0.158
10	0.08	0.065	0.09	0.125
<p>C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C₀ : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C₀ :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)</p>				



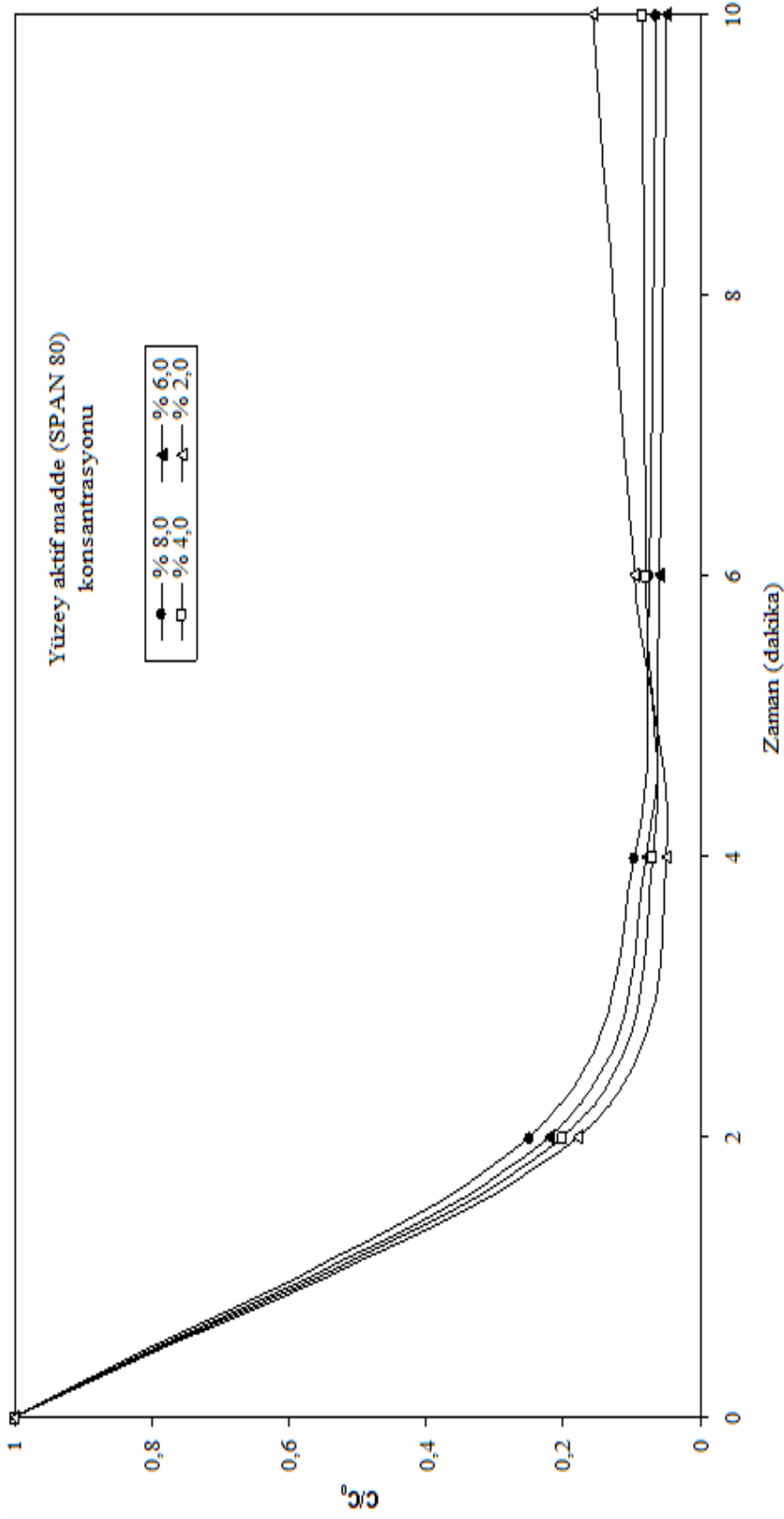
Şekil 5.3. Sıyırma çözeltisi pH sınnın kobalt ekstraksiyonuna etkisi; [Membran karışımı: 25 g; Yüzey aktif madde: SPAN 80 (% 8); Ekstraktant: 8-HQ (% 1); Çözütücü: Kerosen (% 91); Sıyırma çözeltisi: 15 mL Saf Sulu EDTA (pH = 4.0-5.5 arasında AcA-NaAc ile tamponlanmış); Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 275 dev/dak; Besleme çözeltisi pH sı: 8.75; Besleme çözeltisi bileşimi: 250 mL (100 mg/L Co + 100 mg/L Ni); Muamele oranı (V_B/V_E): 250/40; Faz oranı (V_S/V_M): 15/25; Emülsiyon süresi: 20 dak]

5.5. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun kobalt ekstraksiyonuna etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile 8-HQx ve çözücü (Kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, yüzey aktif madde (SPAN 80) konsantrasyonu % 2 ile % 8 arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.4'te ve Şekil 5.4'te verilmiştir. Tablo 5.4 ve Şekil 5.4'te görüldüğü gibi kobaltın ekstraksiyon verimi SPAN 80 konsantrasyonunu ile ilk beş-altı dakika içerisinde azalmış; dolayısıyla ekstraksiyon verimi de azalmıştır. Bunu nedeni ise yüzey aktif madde olarak kütle transferine karşı direnç göstermesidir. Verilerden anlaşıldığı gibi % 2-4 konsantrasyonları ile 5. dakikadan itibaren emülsiyon stabilitesinin tam korunamadığı gözlemlenmiştir. Deneysel sonuçlar, en yüksek ekstraksiyon veriminin % 6.0'luk YAM (SPAN 80) konsantrasyonu ile elde edildiğini gösterdiği için en iyi yüzey aktif madde konsantrasyonu olarak % 6.0'luk YAM konsantrasyonu alınmıştır.

Tablo 5.4 Yüzey aktif madde konsantrasyonunun kobalt ekstraksiyonuna etkisi [Membran karışımı: 25 g; Yüzey aktif madde: SPAN 80 (% 2-8); Ekstraktant: 8-HQ (% 1); Çözücü: Kerosen (% 91-97); Sıyırma çözeltisi: 15 mL Saf Sulu EDTA (pH = 4.5 de AcA-NaAc ile tamponlanmış); Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 275 dev/dak; Besleme çözeltisi pH sı: 8.75; Besleme çözeltisi bileşimi: 250 mL (100 mg/L Co + 100 mg/L Ni); Muamele oranı (V_B/V_E): 250/40; Faz oranı (V_S/V_M): 15/25; Emülsiyon süresi: 20 dak]

	Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonu (YAM)			
	% 8.0	% 6.0	% 4.0	% 2.0
Süre (dk)	C/C_o	C/C_o	C/C_o	C/C_o
0	1	1	1	1
2	0.25	0.22	0.2	0.18
4	0.098	0.08	0.07	0.05
6	0.075	0.06	0.08	0.098
10	0.065	0.051	0.085	0.158
C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C_o : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C_o :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)				



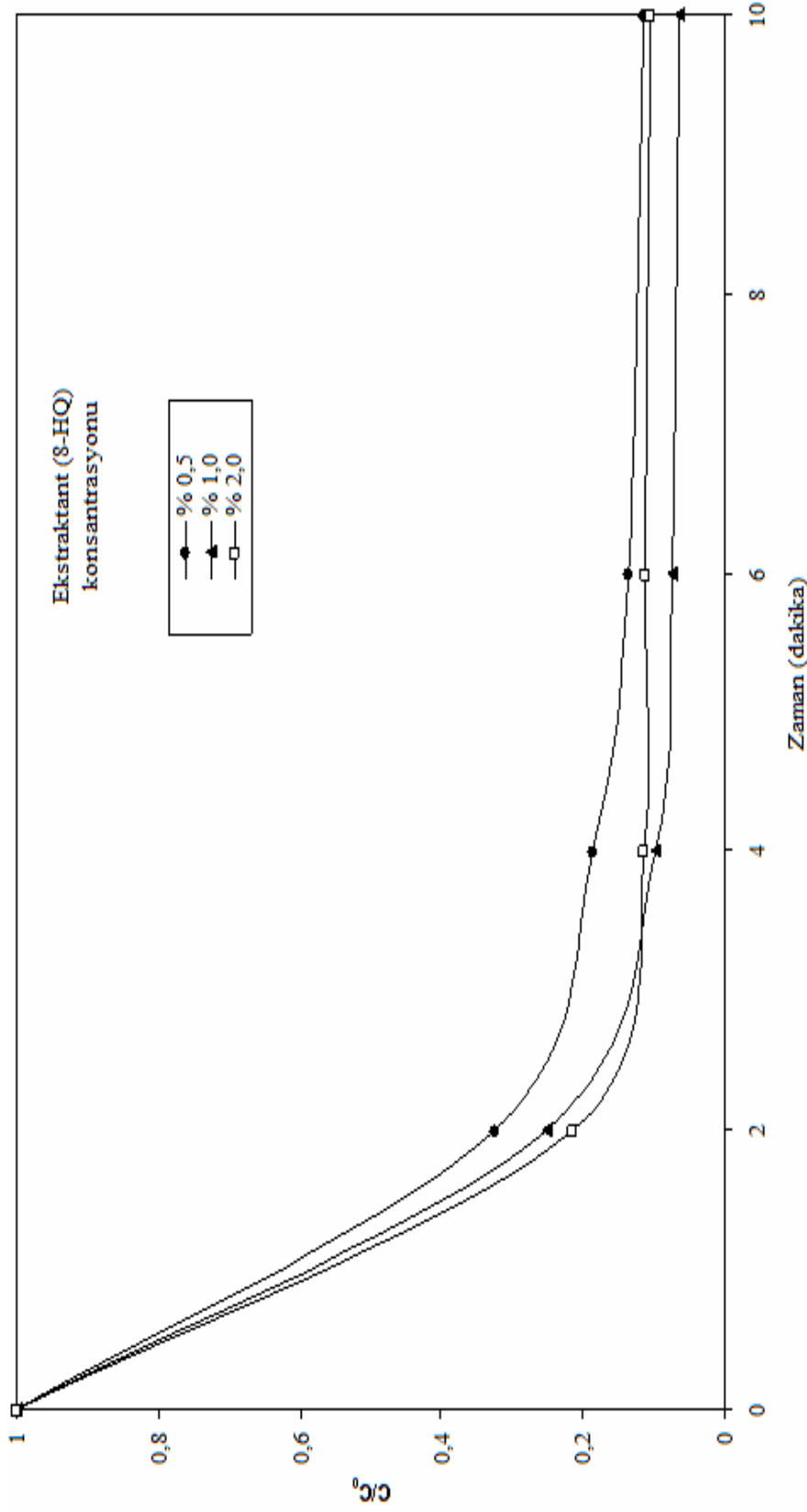
Şekil 5.4. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun kobalt ekstraksiyonuna etkisi; [Membran karışımı: 25 g; Yüzey aktif madde: SPAN 80 (% 2-8); Ekstraktant: 8-HQ (% 1); Çözücü: Kerosen (% 91-97); Sıyırma çözeltisi: 15 mL Saf Sulu EDTA (pH = 4,5 de AcA-NaAc ile tamponlanmış); Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 275 dev/dak; Besleme çözeltisi pH sı: 8,75; Besleme çözeltisi bileşimi: 250 mL (100 mg/L Co + 100 mg/L Ni); Muamele oranı (V_B/V_E): 250/40; Faz oranı (V_S/V_M): 15/25; Emülsiyon süresi: 20 dak]

5.6. Ekstraktant konsantrasyonunun kobalt ekstraksiyonuna etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile 8-HQ ve çözücü (Kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, ekstraktant (8-HQx) konsantrasyonu % 0.5 ile % 2.0 arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.9'da ve Şekil 5.9'da verilmiştir. Tablo 5.5 ve Şekil 5.5'te görüldüğü gibi kobaltın ekstraksiyon verimi 8-HQx konsantrasyonundaki artışla doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Ancak % 4'lük 8-HQx konsantrasyonundan sonraki konsantrasyonlarda ekstraksiyon artışının çok düşük olması ve ekonomik sebeplerden dolayı % 1.0'luk 8-HQx konsantrasyonunun daha uygun olduğuna karar verilmiştir. Ayrıca ekstraktant konsantrasyonu belli bir değerin üzerinde olursa, sıyırma reaksiyonu ekstraksiyon reaksiyonunu dengeleyemediği için membran fazında mekanizmada bir tıkanma meydana gelir ve ekstraksiyon verimi düşer.

Tablo 5.5 Ekstraktant konsantrasyonunun kobalt ekstraksiyonuna etkisi [Membran karışımı: 25 g; Yüzey aktif madde: SPAN 80 (% 8); Ekstraktant: 8-HQ (% 0.5-2.0); Çözücü: Kerosen (% 90.0-91.5); Sıyırma çözeltisi: 15 mL Saf Sulu EDTA (pH = 4.5 de AcA-NaAc ile tamponlanmış); Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 275 dev/dak; Besleme çözeltisi pH sı: 8.75; Besleme çözeltisi bileşimi: 250 mL (100 mg/L Co + 100 mg/L Ni); Muamele oranı (V_B / V_E): 250/40; Faz oranı (V_S / V_M): 15/25; Emülsiyon süresi: 20 dak]

	Ekstraktant (8-HQ) Konsantrasyonu		
	% 0.5	% 1.0	% 2.0
Süre (dk)	C/C_o	C/C_o	C/C_o
0	1	1	1
2	0.325	0.25	0.215
4	0.185	0.098	0.215
6	0.135	0.075	0.115
10	0.115	0.065	0.105
C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C_o : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C_o :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)			



Şekil 5.5. Ekstraktant konsantrasyonunun kobalt ekstraksiyonuna etkisi; [Membran karışımı: 25 g; Yüze aktif madde: SPAN 80 (% 8); Ekstraktant: 8-HQ (% 0.5-2.0); Çözücü: Kerosen (% 90.0-91.5); Sıyırma çözeltisi: 15 mL Saf Sulu EDTA (pH = 4.5 de AcA-NaAc ile tamponlanmış); Besleme çözeltisi karışırma hızı: 275 dev/dak; Besleme çözeltisi pH sı: 8.75; Besleme çözeltisi bileşimi: 250 mL (100 mg/L Co + 100 mg/L Ni); Muamele oranı (V_B/V_E): 250/40; Faz oranı (V_S/V_M): 15/25; Emülsiyon süresi: 20 dak]

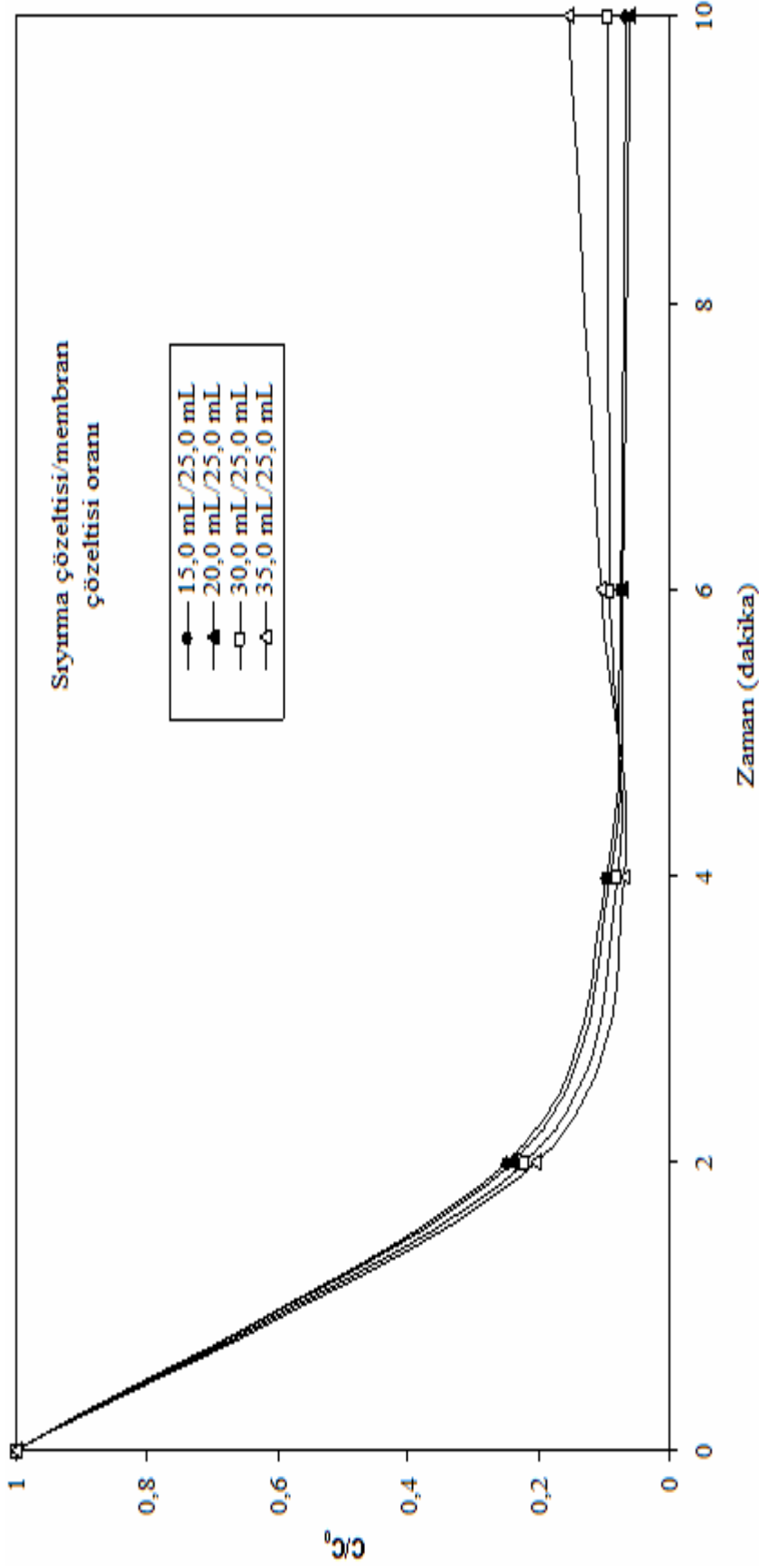
5.7. Sıyırma Çözeltisi Hacminin (Faz Oranı) Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile 8-HQ ve çözücü (Kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, faz oranı (V_S/V_M) değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.6'da ve Şekil 5.6'da verilmiştir. Tablo 5.6 ve Şekil 5.6 faz oranının (V_S/V_M) kobaltın ekstraksiyon hızına olan etkisini göstermektedir. Bu deneylerde, faz oranı (V_S/V_M) 3/5 ile 7/5 arasında değiştirilmiş ve en yüksek kobalt konsantrasyon veriminin ilk 2 dakika içerisinde 7/5'lik faz oranı ile elde edildiği görülmüştür. Ancak emülsiyonun stabilitesi 4. dakikadan itibaren bozulmuş bu yüzden de ekstraksiyon verimi düşmüştür. Buradan işlem süresi sonunda en yüksek ekstraksiyon verimi 4/5'lik faz oranı ile elde edildiği için en iyi faz oranının 4/5 olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 5.6 Faz Oranının (V_S / V_M) kobalt ekstraksiyonuna etkisi [Membran karışımı: 25 g; Yüzey aktif madde: SPAN 80 (% 8); Ekstraktant: 8-HQ (% 1); Çözücü: Kerosen (% 91); Sıyırma çözeltisi: 15-35 mL Saf Sulu EDTA (pH = 4.5 de AcA-NaAc ile tamponlanmış); Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 275 dev/dak; Besleme çözeltisi pH sı: 8.75; Besleme çözeltisi bileşimi: 250 mL (100 mg/L Co + 100 mg/L Ni); Muamele oranı (V_B / V_E): 250/40; Faz oranı (V_S/V_M): 15/25; Emülsiyon süresi: 20 dak]

	Sıyırma Çözeltisi Hacmi / Membran Çözeltisi Hacmi			
	15ml / 25ml (3/5)	20ml / 25ml (4/5)	30ml / 25ml (6/5)	35ml / 25ml (7/5)
Süre (dk)	C/C_o	C/C_o	C/C_o	C/C_o
0	1	1	1	1
2	0.25	0.24	0.22	0.205
4	0.098	0.09	0.08	0.07
6	0.075	0.071	0.09	0.105
10	0.065	0.06	0.095	0.155

C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu
C_o : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu
C/C_o :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)



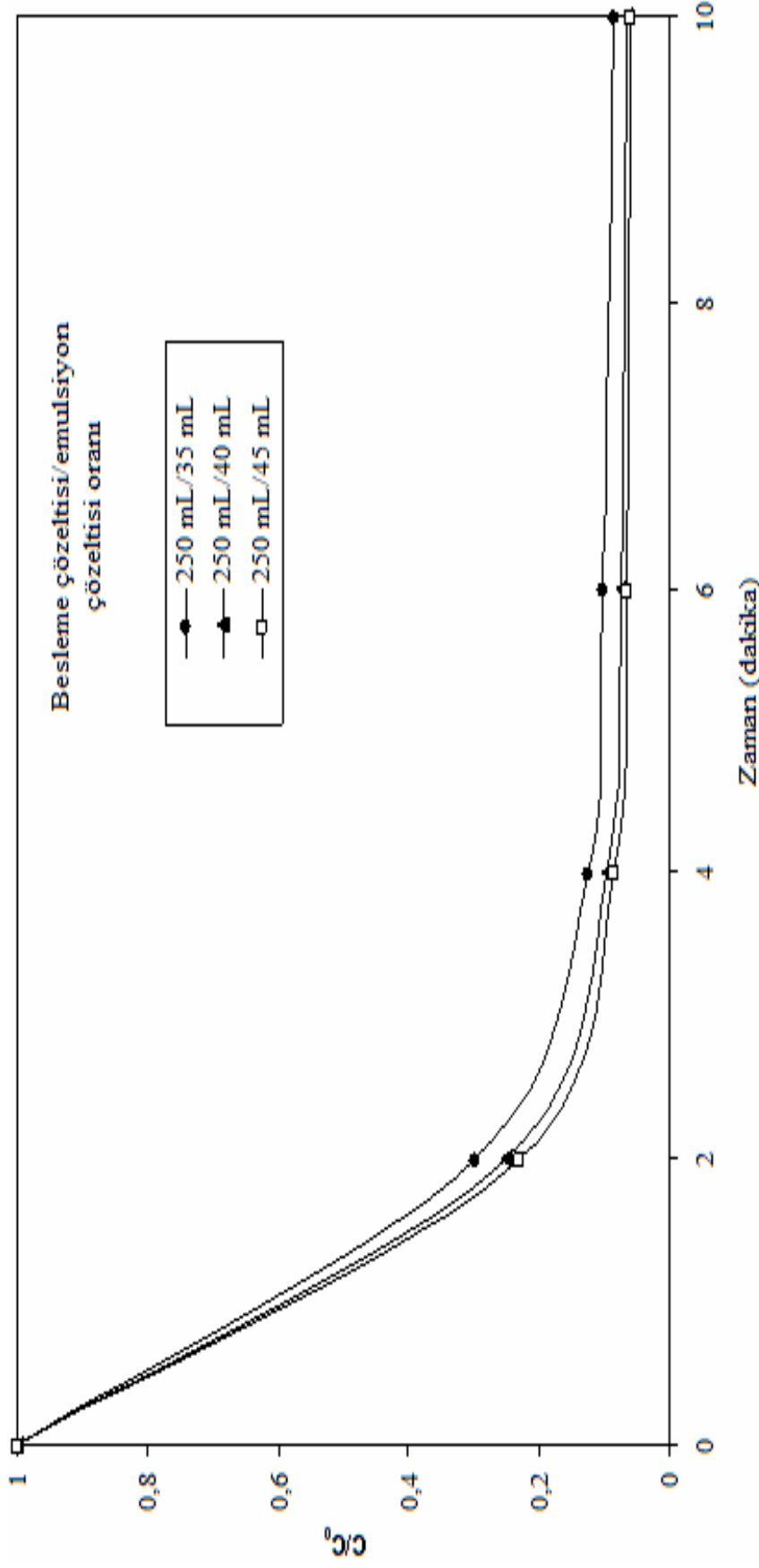
Şekil 5.6. Sıyırma çözeltisi/membran çözeltisi oranının (Faz Oranının: V_S/V_M) kobalt ekstraksiyonuna etkisi; [Membran karışımı: 25 g; Yüze aktif madde: SPAN 80 (% 8); Ekstraktant: 8-HQ (% 1); Çözücü: Kerosen (% 91); Sıyırma çözeltisi: 15-35 mL Saf Sulu EDTA (pH = 4.5 de AcA-NaAc ile tamponlanmış); Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 275 dev/dak; Besleme çözeltisi pH sı: 8.75; Besleme çözeltisi bileşimi: 250 mL (100 mg/L Co + 100 mg/L Ni); Muamele oranı (V_B/V_E): 250/40; Faz oranı (V_S/V_M): 15/25; Emülsiyon süresi: 20 dak]

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

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile 8-HQ ve çözücü (Kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, muamele oranı (V_B/V_E) değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.7’de ve Şekil 5.7’de verilmiştir. Tablo 5.7 ve Şekil 5.7, muamele oranının (besleme karışımı hacmi / emülsiyon çözeltisi hacmi = V_B/V_E) kobaltın ekstraksiyon hızına olan etkisini göstermektedir. Bu deneylerde, muamele oranı (V_B/V_E) 250/35 ile 250/45 arasında değiştirilmiş ve en yüksek kobalt konsantrasyon veriminin işlem süresi sonunda 250/45 olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 5.7 Muamele oranının Co ekstraksiyonuna etkisi [Membran karışımı: 25 g; Yüzey aktif madde: SPAN 80 (% 8); Ekstraktant: 8-HQ (% 1); Çözücü: Kerosen (% 91); Sıyırma çözeltisi: Saf Sulu EDTA (pH = 4.5 de AcA-NaAc ile tamponlanmış); Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 275 dev/dak; Besleme çözeltisi pH sı: 8.75; Besleme çözeltisi bileşimi: 250 mL (100 mg/L Co + 100 mg/L Ni); Muamele oranı (V_B/V_E): 250/40; Faz oranı (V_S/V_M): 15/25; Emülsiyon süresi: 20 dak]

	Muamele Oranı (V_B/V_E)		
	250ml / 35ml	250ml / 40ml	250ml / 45ml
Süre (dk)	C/C_o	C/C_o	C/C_o
0	1	1	1
2	0.298	0.25	0.23
4	0.125	0.098	0.085
6	0.101	0.075	0.065
10	0.085	0.065	0.06
C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C_o : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C_o :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)			



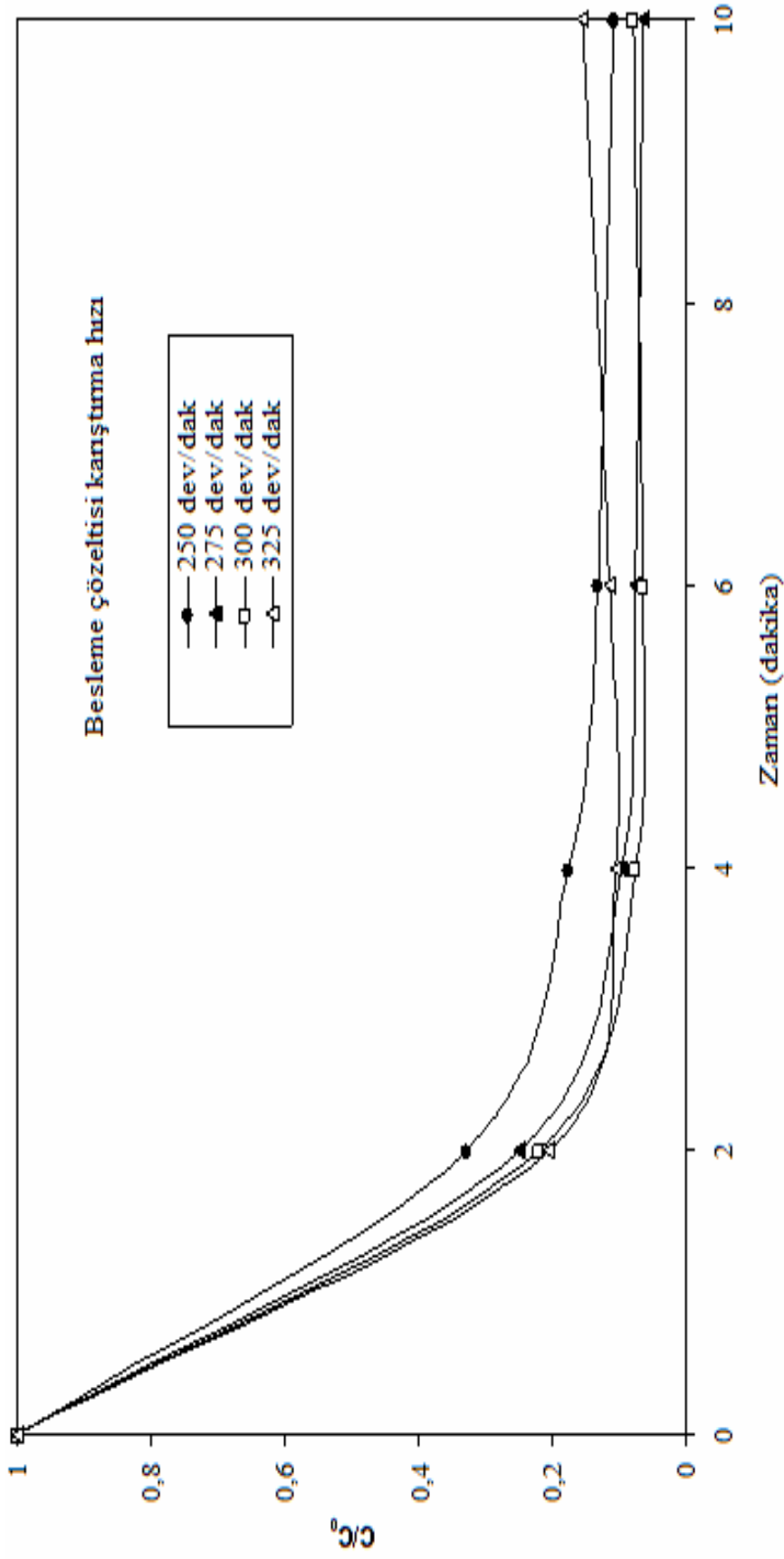
Şekil 5.7. Besleme çözeltisi/emülsiyon çözeltisi oranının (Muamele Oranının: V_B/V_E) kobalt ekstraksiyonuna etkisi [Membran karışımı: 25 g; Yüzey aktif madde: SPAN 80 (% 8); Ekstraktant: 8-HQ (% 1); Çözücü: Kerosen (% 91); Sıyırma çözeltisi: Saf Su lu EDTA (pH = 4.5 de AcA-NaAc ile tamponlanmış); Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 275 dev/dak; Besleme çözeltisi pH sı: 8.75; Besleme çözeltisi bileşimi: 250 mL (100 mg/L Co + 100 mg/L Ni); Muamele oranı (V_B/V_E): 250/40; Faz oranı (V_S/V_M): 15/25; Emülsiyon süresi: 20 dak]

5.9. Besleme Çözeltisi Karıştırma Hızının Kobalt Ekstraksiyonunu Etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile 8-HQ ve çözücü (Kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, besleme çözeltisi karıştırma hızı 250 dev/dak ile 325 dev/dak arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.8’de ve Şekil 5.8’de verilmiştir. Tablo 5.8 ve Şekil 5.8’de görüldüğü gibi, ilk 2 dakika içerisinde en yüksek ekstraksiyon verimi 325 dev/dak’lık besleme çözeltisi karıştırma hızında elde edilmiştir. Yani besleme çözeltisi karıştırma hızı arttıkça kobaltın ekstraksiyon verimi de artmıştır. Ancak, 325 dev/dak’lık karıştırma hızında yüksek hız nedeniyle 2. dakikadan sonra emülsiyon globülleri kısmen parçalanmış ve bu nedenle ekstraksiyon veriminde bir düşüş meydana gelmiştir. Bu yüzden de üstünlük 300 dev/dak’lık karıştırma hızına geçmiştir. Buradan, işlem süresi sonunda en yüksek ekstraksiyon verimi 275 dev/dak’lık karıştırma hızı ile elde edildiği için besleme çözeltisi karıştırma hızı 275 dev/dak olarak tespit edilmiştir.

Tablo 5.8 Besleme çözeltisi karıştırma hızının kobalt ekstraksiyonuna etkisi [Membran karışımı: 25 g; Yüzey aktif madde: SPAN 80 (% 8); Ekstraktant: 8-HQ (% 1); Çözücü: Kerosen (% 91); Sıyırma çözeltisi: 15 mL Saf Sulu EDTA (pH = 4.5 de AcA-NaAc ile tamponlanmış); Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 250-325 dev/dak; Besleme çözeltisi pH sı: 8.75; Besleme çözeltisi bileşimi: 250 mL (100 mg/L Co + 100 mg/L Ni); Muamele oranı (V_B / V_E): 250/40; Faz oranı (V_S / V_M): 15/25; Emülsiyon süresi: 20 dak]

	Besleme Çözeltisi Konsantrasyonu			
	250 dev/dak	275 dev/dak	300 dev/dak	325 dev/dak
Süre (dk)	C/C_o	C/C_o	C/C_o	C/C_o
0	1	1	1	1
2	0.328	0.25	0.22	0.205
4	0.175	0.098	0.075	0.105
6	0.131	0.075	0.065	0.115
10	0.109	0.065	0.079	0.155
<p>C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C_o : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C_o :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)</p>				



Şekil 5.8. Besleme çözeltisi karıştırma hızının kobalt ekstraksiyonuna etkisi; [Membran karışımı: 25 g; Yüzey aktif madde: SPAN 80 (% 8); Ekstraktant: 8-HQ (% 1); Çözücü: Kerosen (% 91); Sıyırma çözeltisi: 15 mL Saf Sulu EDTA (pH = 4.5 de AcA-NaAc ile tamponlanmış); Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 250-325 dev/dak; Besleme çözeltisi pH sı: 8.75; Besleme çözeltisi bileşimi: 250 mL (100 mg/L Co + 100 mg/L Ni); Muamele oranı (V_B/V_E): 250/40; Faz oranı (V_S/V_M): 15/25; Emülsiyon süresi: 20 dak]

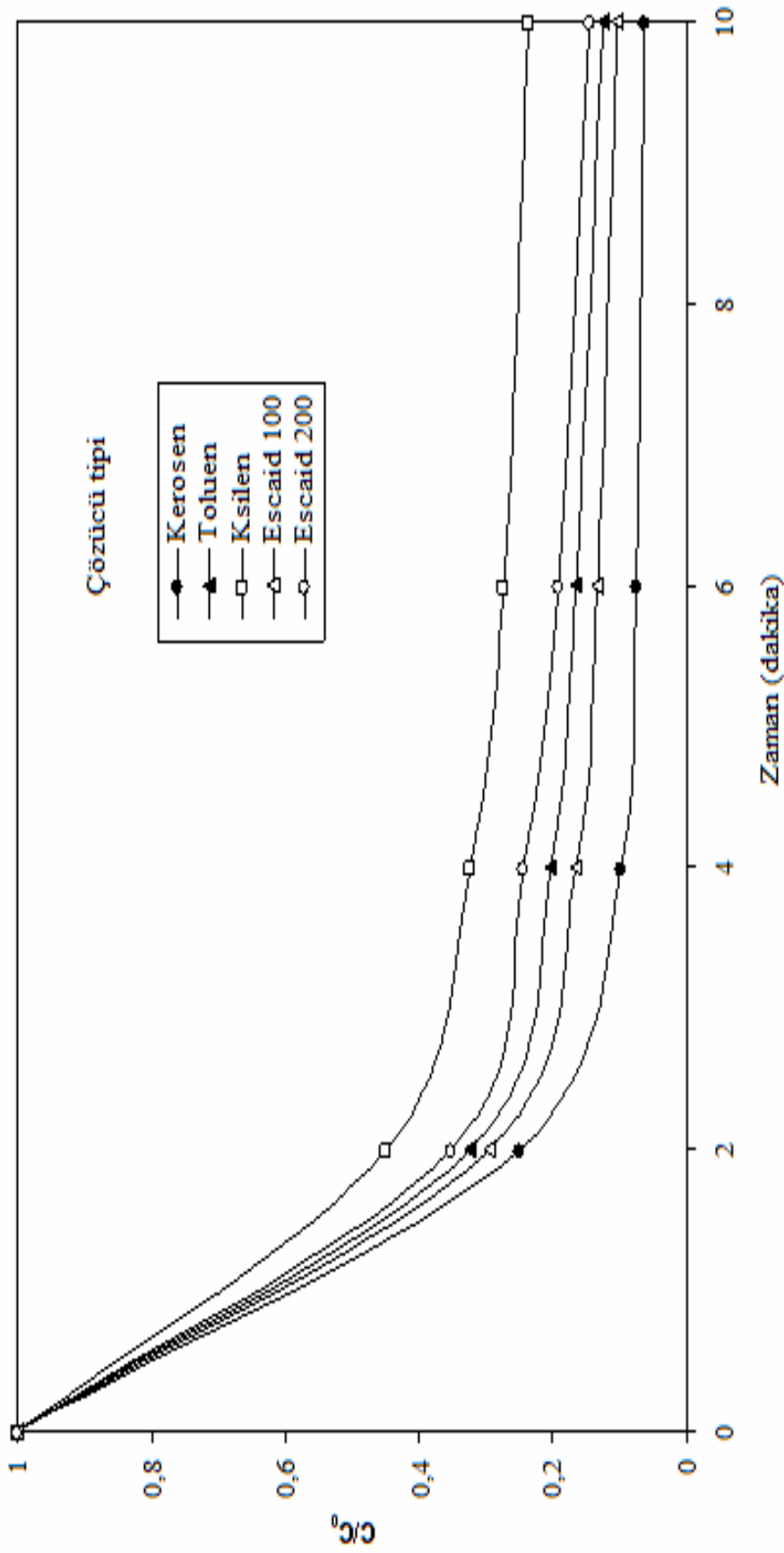
5.10. Çözücü Tipinin Kobalt Ekstraksiyonuna Etkisi

Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile 8-HQ, ve çözücü (Kerosen, Escaid100, Escaid200, Toluen, Ksilen çözücülerinin birine) ilavesiyle gerekli membran karışımı hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, çözücü tipi değiştirilmiş ve bu değişikliğin amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.9 ekstraktant ve Şekil 5.9'da verilmiştir.

En yüksek kobaltın verimi Kerosenli sistemde, en düşük ekstraksiyon verimi ise Ksilenli sistemde elde edilmiştir. Buradan işlem sonunda en yüksek ekstraksiyon verimi Kerosen çözücülü sistem ile elde edildiği için en iyi çözücü Kerosen olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 5.9. Çözücü tipinin kobalt ekstraksiyonuna etkisi [Membran karışımı: 25 g; Yüzey aktif madde: SPAN 80 (% 8); Ekstraktant: 8-HQ (% 1); Çözücü: (% 91); Sıyırma çözeltisi: 15 mL Saf Sulu EDTA (pH = 4.5 de AcA-NaAc ile tamponlanmış); Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 275 dev/dak; Besleme çözeltisi pH sı: 8.75; Besleme çözeltisi bileşimi: 250 mL (100 mg/L Co + 100 mg/L Ni); Muamele oranı (V_B / V_E): 250/40; Faz oranı (V_S / V_M): 15/25; Emülsiyon süresi: 20 dak]

	Çözücü tipi				
	Kerosen	Toluen	Ksilen	Escaid100	Escaid200
Süre (dk)	C/C_0	C/C_0	C/C_0	C/C_0	C/C_0
0	1	1	1	1	1
2	0.25	0.325	0.45	0.295	0.352
4	0.098	0.205	0.325	0.165	0.245
6	0.075	0.165	0.275	0.135	0.191
10	0.065	0.125	0.235	0.105	1.145
C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu C₀ : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu C/C₀ :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)					



Şekil 5.9. Çözücü tipinin kobalt ekstraksiyonuna etkisi; [Membran karışımı: 25 g; Yüze aktif madde: SPAN 80 (% 8); Ekstraktant: 8-HQ (% 1); Çözücü: (% 91); Sıyırma çözeltisi: 15 mL Saf Sulu EDTA (pH = 4,5 de AcA-NaAc ile tamponlanmış); Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 275 dev/dak; Besleme çözeltisi pH sı: 8,75; Besleme çözeltisi bileşimi: 250 mL (100 mg/L Co + 100 mg/L Ni); Muamele oranı (V_B/V_E): 250/40; Faz oranı (V_S/V_M): 1,5/2,5; Emülsiyon süresi: 20 dak]

5.11. Optimum Şartların Kobalt - Nikel Ekstraksiyonuna Etkisi

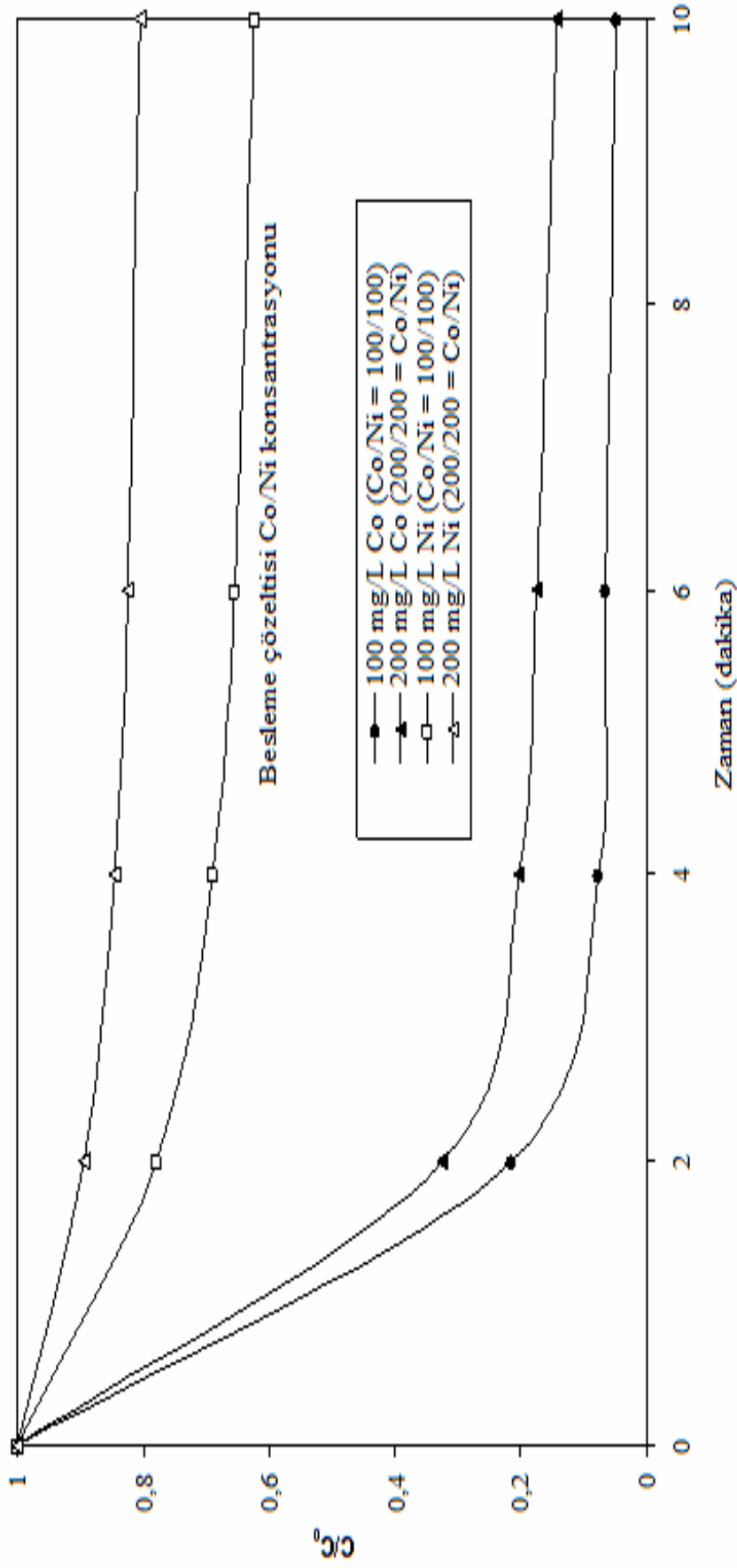
Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile 8-HQx ve çözücü (Kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu kısmında, optimum şartların amonyaklı çözeltilerden ETSMP ile kobaltın ekstraksiyonuna veya zenginleştirilerek ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 5.10'da ve Şekil 5.10'da verilmiştir. Şekil 5.10 ve Tablo 5.10'da görüldüğü gibi kobaltın başlangıçtan itibaren seçici olarak ayrılmaya başlamış ve 10 dakika sonunda hemen hemen tamamı ayrılmıştır. Nikelin ise hemen hemen tamamının çözeltide kaldığı gözlemlenmiştir.

Bu durum, sentetik olarak hazırlanan ve Co-Ni içeren amonyaklı çözeltilerde Co(II)'nin 8-HQ içeren emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile kobaltın nikel yanından selektif olarak ayrılabilceğini göstermiştir.

Tablo 5.10 Optimum şartların kobalt-nikel ekstraksiyonuna etkisi [Membran karışımı: 25 g; Yüzey aktif madde: SPAN 80 (% 6); Ekstraktant: 8-HQ (% 1); Çözücü: (% 93); Sıyırma çözeltisi: 20 mL Saf Sulu EDTA (pH = 4.5 de AcA-NaAc ile tamponlanmış); Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 275 dev/dak; Besleme çözeltisi pH sı: 8.75; Besleme çözeltisi bileşimi: 250 mL (100-500 mg/L Co + 100-500 mg/L Ni); Muamele oranı (V_B/V_E): 250/45; Faz oranı (V_S/V_M): 20/25; Emülsiyon süresi: 20 dak]

	Optimum Şartlarda Besleme Çözeltisi Co-Ni Konsantrasyonu			
	Co		Ni	
	100 mg/L Co (Co/Ni = 100/100)	200 mg/L Co (Co/Ni= 200/200)	100 mg/L Ni (Co/Ni = 100/100)	200 mg/L Ni (Co/Ni = 200/200)
Süre (dk)	C/C_o	C/C_o	C/C_o	C/C_o
0	1	1	1	1
2	0.215	0.325	0.778	0.895
4	0.078	0.205	0.691	0.845
6	0.065	0.175	0.654	0.825
10	0.05	0.145	0.625	0.805

C :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki kobalt konsantrasyonu
 C_o :Besleme çözeltisinde başlangıçtaki kobalt konsantrasyonu
 C/C_o :Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki boyutsuz kobalt konsantrasyonu, (-)



Şekil 5.10. Optimum şartların kobalt-nikel ekstraksiyonuna etkisi; [Membran karışımı: 25 g; Yüzey aktif madde: SPAN 80 (% 6); Ekstraktant: 8-HQ (% 1); Çözücü: (% 93); Sıyırma çözeltisi: 20 mL Saf Sulu EDTA (pH = 4.5 de AcA-NaAc ile tamponlanmış); Besleme çözeltisi karışırma hızı: 275 dev/dak; Besleme çözeltisi pH sı: 8.75; Besleme çözeltisi bileşimi: 250 mL (100-500 mg/L Co + 100-500 mg/L Ni); Muamele oranı (V_B/V_E): 250/45; Faz oranı (V_S/V_M): 20/25; Emülsiyon süresi: 20 dak]

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Sentetik olarak hazırlanan amonyaklı Co - Ni içeren çözeltinin, ekstraktant olarak 8-HQx içeren emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile muamelesinden aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Besleme çözeltisinin pH' sinin kobalt ekstraksiyonuna etkisi; en yüksek verim pH= 8.75 te olduğu anlaşılmıştır.
2. Sıyırma çözeltisi EDTA konsantrasyonunun Co ekstraksiyonuna etkisi; en iyi EDTA konsantrasyonu 0.02 M olduğu görülmüştür.
3. Sıyırma çözeltisi pH'sının Co ekstraksiyonuna etkisi; en yüksek verimi pH= 4.5'te elde edilmiştir.
4. Yüzey aktif madde konsantrasyonuna etkisi (SPAN 80= YAM) en iyi ekstraksiyon verimi % 6 dır.
5. Ekstraktant (8- HQx) konsantrasyonunun Co ekstraksiyonuna etkisi; en yüksek verim ve ekonomik sebeplerden dolayı % 1'lik 8-HQx daha uygun olduğuna karar verilmiştir.
6. Vs/Vm faz oranlarının Co ekstraksiyonuna etkisi en yüksek verim 4/5' lik faz oranı olduğu anlaşılmıştır.

7. V_S/V_E faz oranlarının ekstraksiyona etkisi; en yüksek verim 250 mL/45 mL' de elde edilmiştir.
8. Besleme çözeltisi karıştırma hızının Co ekstraksiyonuna etkisi; en yüksek verim 275 devir/dakika olarak tespit edilmiştir.
9. Çözücü tipinin Co ekstraksiyonuna etkisi; en yüksek Co verimi Kerosenli çözücü ve en düşük verim de Ksilenli sistemlerde olduğu anlaşılmıştır.
10. Optimum şartların Co-Ni ekstraksiyonuna etkisi; sentetik olarak hazırlanan ve Co-Ni içeren NH_3 çözeltilerde Co (II)'nin 8-HQx içeren emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile kobaltın nikel yanından selektif olarak ayrılacağı sonucuna varılmıştır.

6.2. Öneriler

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

KAYNAKLAR

- [1] HABASHİ. F., “Handbook of Extractive Metallurgy”, Vol. 2, WILEY – VCH, Germany, 1997.
- [2] THAKUR, N. V., Hydrometallurgy, 48, 125-131, 1998.
- [3] KOMASAWA, J., OTAKE, T., HATTORİ, I., J. Chem. Eng. Jpn., 16, 384-388, 1983.
- [4] SİBLEY, S. F., “Cobalt”, www.usgs.gov, Mart 2008
- [5] SHEDD, K. B., “Cobalt”, www.usgs.gov, Mayıs 2007
- [6] <http://www.inchem.org> , Mart 2008
- [7] ALACABEY, İ., “Bazı ağır metallerin (kobalt, krom, kadmiyum) doğal ve aktive edilmiş Çaldıran diatomiti üzerindeki adsorpsiyon denge çalışmaları “ , Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, 2006.
- [8] <http://www.healthy.net/kobalt>, _ Mart 2008
- [9] <http://www.kimyaevi.org/elementler/kobalt>, Nisan 2008
- [10] KUMBASAR, R.A., “Asidik Çözeltilerden Sıvı Membranlarla Galyumun Ayrılması ve Zenginleştirilmesi”, Doktora Tezi, SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2002.
- [11] ONUR, B., “Bursa Orhaneli Nikel Cevherinin Zenginleştirme Olanaklarının araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
- [12] <http://tr.wiktionary.org/elementler/kobalt>, Haziran 2007
- [13] <http://www.kimyaevi.org>, _ Nisan 2008
- [14] BİLİCİ, S., “Periyodik cetvel”, Bitirme Tezi Afyon Kocatepe Üniversitesi, Metal Eğitimi Bölümü, Afyon, 2000.
- [15] DEMİR, M., DEMİRCİ, Ş., USANMAZ, A., Anorganik Kimya ve Uygulaması, Devlet Kitapları, s. 383-388, İstanbul, 1980.

- [16] <http://encyclopedia.thefreedictionary.com/Cobalt+hexamine>, 2006
- [17] ÖZDEMİR, H. İ., Genel Anorganik ve Teknik Kimya, İ.T.Ü. KimyaFakültesi, s. 833-835 Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul, 1981.
- [18] SIENKO, M. J., PLANE, R. A., Chemistry : Principles and properties, 383-385, 1978.
- [19] GÖKÇE, A., “Maden yatakları”, Cumhuriyet Üniversitesi Kütüphanesi Yayınları, Sivas
- [20] ÇAĞATAY, A., ALTUN, Y., ARMAN, B., “Çaldağ (Manisa-Turgutlu) lateritik demir, nikel - kobalt yatağının mineralojisi”, Manisa
- [21] SIBLEY, S. F., “Cobalt”, www.usgs.gov, 2005
- [22] ANNA C. F, “National Bureau of Standards, ASM Handbook”, V.13, Corrosion, p.1324-1335.
- [23] <http://193.51.164.11/htdocs/monographs/Vol74/Implants.html>, Haziran 2007
- [24] MERTZ, W., “Trace Elements In Human and Animal Nutrition – Fifth Edition”, Vol.1, Academic Pres, 1987.
- [25] KENDRİCK, M. J., MAY, M. T., M. J., PLİSHKA, K. D., ROBINSON, “Metals in Biological Systems” 1992.
- [26] Kobalt Metall und Kobaltverbindungen, 2001, CAS Nr.7448-84-4.
- [27] UYSAL, U., ÖNER, M., “Design of extraction Process with Interactive Graphical Programming”, Journal of Engineering and Natural Science, Sigma 2006/1, 2006.
- [28] ÇOŞAR, T., ZİYADANOĞULLARI, R., “Seperation of Molybdenum, Vanadium and Nickel by Liquid – Liquid Extraction”, Tübitak, 22(1998)-379, 386, 1997.
- [29] GUPTA, B., DEEP,A., TANDON, S.N., “Recovery of Chromium and Nickel from Industrial Waste”, Ind. Eng. Chem. Reas., 41-2948, 2952, 2002.
- [30] EISENMANN, J.L., “Nickel Recovery from Electroplating Rinsewaters by Elektrodialysis”, US. Environmental Protection Agency, EPA-600/S2-81-130, 1981.

- [31] GOUTHRO, R.P., “Recovery and Purification of Nickel Salts and Chromic Acid using The Recoflo Systm”, Metal Finisher’s Association of India, Tech. Paper: 145, 1999.
- [32] SAFAVİ, A., SHAMS, E., “Selective and Efficient Liquid Membran Transport of Gold and gold Cyanide using an Anion Carrier”, Journal of Membrane Science 157, 171-176, 1999.
- [33] MANEA, F., DALEA,V., MASU,S., NEGRA,P., “Seperation of Co(II) and Ni(II) Ions From Wastewater By Emulsion Liquid Membrane Technique”, National Research and Development Institute for Industrial Ecology , Victoriei no: 2 , 1900, 2003.
- [34] HO,W.S., “ Supported Liquid Membrane Process for Chromium Removal and Recovery”, US. Patent 6, 171, 563, 2001.
- [35] HO,W. S., WANG, B., NEUMULLER, E., ROLLER,J., “Supported Liquid Membrane for Removal and Recovery of Metals From Wastewaters and Process Streams”, Environmental Progress, Vol.20, No.2, 2001
- [36] www.kimyamuhendisi.com, Haziran 2007
- [37] TOPPI, L., GABRIELLI, R., Response to Cadmium in Higher Plants, Environmental and Experimental Botany, 41: 105-130, 1999.
- [38] <http://www.portfolio.mvm.ed.ac.uk/studentwebs/session2/group29/nicktox.htm>, 2007
- [39] ALTIN, S., PEKER, İ., “Sıvı Membran Sistemlerinin Genel Özellikleri ve Çevre Mühendisliğindeki Yeri” 1. Ulusal Çevre Kongresi., Sivas, 2004.
- [40] GÜNAY, V., “Seramik Malzemelerin Sol-Jel Yöntemi İle Üretimi” 5. Denizli Malzeme Sempozyumu, s. 312-318, Nisan 1993.
- [41] IZATT, R. M., HAWS, R. M., LAMB, J. D., DEARDEN, D. V., BROWN, P. R., McBRIDE, D.W., Christensen, J.J., Facilitated Transport From Ternary Cation Mixtures Through Water-Chloroform-Water Membrane Systems Containing Macrocyclic Ligands, Journal of Membrane Science, Vol. 20, s. 273-284, 1984.
- [42] WHO, Trace elements in human nutrition and health, world health organization, Geneva, 1996.
- [43] IZATT, R.M., LINDH, G.C., BRUENING, R.L., BRADSHAW, J.S., LAMB, J.D. ve CHRISTENSEN, J.J., Design of Cation Selectivity into Liquid Membrane Systems Using Macrocyclic Carriers, Pure&Appl. Chem., Vol. 58, No.11, s. 1453-1460, 1986.
- [44] TUTKUN, O., Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Membran

Prosesleri Ders Notları, Sakarya, 1996.

- [45] CANEB, G., Nikel, Madencilik, MTA, Sayı.5, s.46-47, Ankara, 2002.
- [46] STRATHMANN, H., ECONOMIC Assesment of membrane process, separation and purification technology edited by LI, N.N., CALO, J.M., Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
- [47] LI, N. N., "Removal of Organic Compounds By Liquid Membrane", US. Patent 3 617 546, 1976.
- [48] GÜREL, L., BÜYÜKGÜNGÖR, H., "Liquid Membranes in Advanced Treatment", Journal of Engineering and Natural Science, Sigma 2006/2, 2006.
- [49] PORTER, M., C., "Handbook of Industrial Membrane Technology" Reprint Edition, Noyes Publication, pp.38, 1990.
- [50] BOYADZHIEV, L., LAZAROVA, Z., "Liquid Membrane in Membrane Separation Technology: Principles and Applications", Ed. By R.D Noble and S.A. Stern, Elsiever, pp. 283-352, 1995.
- [51] NOBLE, R. D., KOVAL, C. A., " Facilitated Transport Membrane Systems", Chemical Engineering Progress, 85(3), 58-70, 1989.
- [52] AR, G., "Sitrik Asidin Aliquat 336 Yardımı ile Emülsiyon Tipi Sıvı Membranlarla Ekstraksiyonu" , Yüksek Lisans Tezi ,SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2002.
- [53] FYLES, T. M., " Inclusion Aspects of Membrane Chemistry", Vol.2, Kluwer Academic Publishers, London, pp.76-79, 1991.
- [54] BEHR, J. P., KHEN, J. M., "Journal of American Chemical Soc.", 95, 610, 1973.
- [55] KIRCH, M., " These de Doctorat es Sciences" , Universite Louis Pasteur, Strasbourg, France, 1980.
- [56] TSUKUBE, H. J., "Journal of American Chemical Soc.", Perkin Trans I, 29, 1983.
- [57] MCBRIDE, D. M., IZATT, R. M., LAMB, J. D., CHISTENSEN, J. J., " In Inclusion Compounds", Vol.3, Ed. Atwood, J. L., Davies, J. E. D., Macnicol, D. D., Academic Press, London, pp. 571, 1984.
- [58] IZATT, R. M., LINDH, G. C., BREUNİMG, R. L., BRADSHAW, J. S., LAMB, J. D., CHRISTENSEN, J. J., "Pure Application Chemistry", 58, 1453, 1986.

- [59] PAINTER, G. R., PRESMAN, B. C., "Top Curr. Chem." , 101, 83, 1982.
- [60] HIRATANI, K., TAGUCHI, K., SUGIHARA, H., ITO, K., "Bull. Chem. Soc." Jpn., 57, 1976, 1984.
- [61] MANZAK, A., "Emülsiyon Tipi Membranlarla Laktik Asidin Ekstraksiyonu", Doktora Tezi, SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2005.
- [62] MARR, R., KOPP, A., "Liquid Membrane Technology-A Survey of phenomena, Mechanisim and Models", Int. Chem. Eng., 22, 44-60, 1982.
- [63] LOIACONO, O., DRIOLI, E., MOLINARI, R., "Metal Ion Seperation and Concentration with Supported Liquid Membranes", J. Memb. Sci., 28, 123-138, 1986.
- [64] CHIARIA, R., HORWITZ, E. P., RICKERT, P. G., HODGSON, K. M., "Application of Supported Liquid Membranes for Removal of Uranium from Graoundwater", Sep. Sci. Tech., 25, 1571-1585, 1990.
- [65] HO, W. S. W., SIRKAR, K. K., "Membran Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York, pp.976, 1992.

ÖZGEÇMİŞ

Erdal ALĖAN, 1984 yılında Mardin MİDYAT'ta doğdu. İlköğrenimini Midyat Budaklı İlköğretim Okulu'nda, ortaokulu İstanbul Kavakpınar İlköğretim Okulu'nda, liseyi İstanbul Gülizar Zeki OBDAN Lisesi'nde tamamladı. 2003 – 2007 yılları arasında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü tamamladı. 2007 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yüksek lisansa başladı ve bu fakülte de öğrenimine devam etmektedir. Evli ve bir kız çocuğı babasıdır.