

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

**SEYRELTİK SULU ÇÖZELTİLERDEN DESTEKLİ  
SIVI MEMBRAN PROSESİ İLE KROMUN  
EKSTRAKSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Volkan EYÜPOĞLU**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**  
**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Osman TUTKUN**

**Mayıs 2007**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SEYRELTİK SULU ÇÖZELTİLERDEN DESTEKLİ  
SIVI MEMBRAN PROSESİ İLE KROMUN  
EKSTRAKSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Volkan EYÜPOĞLU**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Bu tez 08 / 06 /2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.**

**Prof. Dr. Osman TUTKUN  
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr. Eşref AVCI  
Üye**

**Prof. Dr. Murat TEKER  
Üye**

## TEŞEKKÜR

Çalıőmamda ufuk açıcı fikirleriyle bana yol gösteren ve çalıőmanın olgunlaőmasını sağlayan kıymetli hocam sayın Prof. Dr. Osman TUTKUN'a, Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a, kullandığım techizat ve aletlerle ilgili sorunlarımı çözmeme bilgisi ve el emeğiyle yardımcı olan Prof. Dr. İsmet ÇEVİK'e, ilgi ve alakası ile sürekli destek olan Doç. Dr. Mehmet KANDAZ'a, laboratuvar çalıőmalarımın ilk aőamalarında deneyimlerinden faydalandığım Yrd. Doç. Dr. Recep Ali KUMBASAR ve Yrd. Doç. Dr. Aynur MANZAK'a, maddi ve manevi desteğini sürekli arkamda hissettiğim Araő. Gör. Meryem Nilüfer YARAŐIR'a ve tüm mesai arkadaşlarıma, yüksek lisans müddetinde bana anlayıő gösteren kurumuma, hayatım boyunca beni destekleyen, cesaretlendiren ve sabırla büyüterek bu günlere getiren kıymetli anneme ve diğer aile fertlerine teşekkür ederim.

Bu tez Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Baőkanlıęı tarafından 2007.50.01.008 numaralı proje ile desteklenmiőtir.

Volkan EYÜPOğLU

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvi
SUMMARY.....	xvii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Kromun Genel Özellikleri.....	3
2.1.1. Krom elementinin temel özellikleri.....	3
2.1.2. Krom elementinin fiziksel özellikleri.....	4
2.1.3. Krom atomunun temel özellikleri.....	4
2.1.4. Krom atomunun diğer spesifik özellikleri .....	4
2.2. Krom Maden Yatakları.....	5
2.2.1. Bushveld tipi maden yatakları.....	5
2.2.2. Alpin tipi maden yatakları.....	5
2.2.3. Ultrabazik-bazik kayaç tipi maden yatakları.....	5
2.3. Dünyada Mevcut Durum ve Rezervler .....	6
2.4. Türkiye’de Mevcut Durum.....	8
2.4.1. Türkiyedeki krom cevherinin yörelere göre dağılımı.....	8
2.5. Kromun Kullanım Alanları .....	10

2.5.1. Metalurji sanayi.....	11
2.5.2. Kimya sanayi.....	11
2.5.3. Refrakter sanayi.....	12
2.6. Kromun Mali Değeri.....	12
2.7. Krom Kimyası.....	14
2.7.1. Sulu Cr(VI) kimyası.....	15
2.8. Cr(VI) Ekstraksiyon ve Sıyırma Kimyası.....	15
2.8.1. Sekonder ve tersiyer amin mekanizmaları.....	15
2.8.2. Kuaterner amin mekanizmaları.....	17
2.8.3. Membran bileşenlerinin sudaki çözünürlükleri.....	18
2.9. Diğer Geri Kazanım Metotları.....	19
2.9.1. Aktif çamur metodu.....	19
2.9.2. İyon değişim metodu.....	19
2.9.3. Evaporasyon.....	19
2.9.4. Ters osmos metodu.....	20
2.9.5. Elektrodializ metodu.....	20
2.9.6. Solvent ekstraksiyon metodu.....	20
2.10. Cr(VI)'nın Biyolojik Önemi ve Zararlı Etkileri.....	21

### BÖLÜM 3.

SIVI MEMBRAN PROSESLERİ.....	23
3.1. Sıvı Membran Teknikleri.....	25
3.1.1. Bulk tipi sıvı membranlar.....	25
3.1.2. Emülsiyon tipi sıvı membranlar.....	26
3.1.3. Destekli sıvı membranlar.....	28
3.2. Sıvı Membran Sistemlerinde Kullanılan Organik Çözücünün Seçimi..	31
3.3. Sıvı Membran Proseslerinde Kullanılan Taşıyıcının Seçimi.....	31
3.4. Sıvı Membranlarda Taşınım Mekanizması .....	32
3.5. Sıvı Membran Uygulamaları.....	34
3.5.1. Endüstriyel uygulamalar.....	35
3.5.2. Metal ekstraksiyonu.....	35
3.6. Sıvı Membran Destek Tipleri ve Özellikleri.....	37
3.6.2. Celgard membran filmlerinin özellikleri.....	37

BÖLÜM 4.	
MATERYAL VE METOT.....	40
4.1. Kimyasal Maddeler.....	40
4.2. Destekli Sıvı Membranların Hazırlanması ve Ölçülmesi.....	40
4.3. Düz Levha Destekli Sıvı Membranların Hazırlanması ve Ölçülmesi...	40
4.4. Membran Desteği.....	41
4.5. Test Hücresi.....	42
4.6. Sistemin Çalışması.....	42
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR.....	43
BÖLÜM 6.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER .....	46
Giriş.....	46
6.1. Çözücü Cinsinin Etkisi.....	46
6.2. Besleme Çözeltisi pH'ının Etkisi .....	47
6.3. Sıyırma Çözeltisi (NaOH) Konsantrasyonunun Etkisi.....	47
6.4. Besleme Çözeltisi Karıştırma Hızının Etkisi.....	47
6.5. Sıyırma Çözeltisi Karıştırma Hızının Etkisi.....	48
6.6. Ekstraktant (Alamine 336) Konsantrasyonunun Etkisi.....	49
6.7. Optimum Şartlarda Besleme Çözeltisi Konsantrasyonunun Etkisi...	49
6.8. Ekstraktant Türünün Etkisi.....	50
6.9. Polimer Destek Türünün Etkisi.....	50
6.10. İkili Karışımlar.....	51
6.11. Üçlü Karışımlar .....	51
6.12. Öneriler.....	52
KAYNAKLAR	124
EKLER	131
ÖZGEÇMİŞ	134

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$V_s$	: Sıyırma fazı hacmi
%	:Yüzde
$\mu\text{m}$	: mikrometre, mikron, $10^{-6}\text{m}$
A	: Membran kesit alanı
Cm	: santimetre
$\text{Cm}^2$	: santimetre kare
$\text{Cm}^3$	: santimetre küp
dev/dak	: devir /dakika
Eks	: Ekstraksiyon
G	: gram
Hz	: Hertz ( $\text{s}^{-1}$ )
K	: kilo
Kg	: kilogram
L	: Litre
M	: metre
$\text{m}^2$	: metre kare
$\text{m}^3$	: metre küp
mg	: miligram
mL	: mililitre
mm	: milimetre
$X_i$	: Seçicilik
E	: gözeneklilik
T	: dolambaçlık faktörü
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
C	: Herhangi bir andaki konsantrasyon
$C/C_0$	:Metal iyonlarının herhangi bir andaki konsantrasyonu /

	Başlangıç konsantrasyonu (boyutsuz konsantrasyon)
$C_F$	: Besleme fazı konsantrasyonu
CMC	: Kiritik misel konsantrasyonu (critical micelle concentration)
$C_s$	: Sıyırma fazı konsantrasyonu
DSM	: Destekli sıvı membran
$J_0$	: Başlangıç kütle akısı ( $\text{kg/m}^2\text{s}$ )
Kerosen	: Petrol fraksiyonu
Alamine 336	: Ekstraktant molekül (tersiyer amonyum tuzu)
O/W	: Organik/Su (organik fazın sulu faz içerisinde dağılması)
O/W/O	: Organik/Su/Organik
org	: Organik
P	: Permeasyon katsayısı (m/s)
pH	: Çözeltideki hidronyum iyonu molar konsantrasyonunun eksi logaritması ( $-\log [H^+]$ )
ppm	: Parts per million, mg/L veya $\mu\text{g/mL}$
rpm	: Parts per million, mg/L veya $\mu\text{g/mL}$
SLM	: Destekli sıvı membran
SM	: Sıvı membran
SMP	: Sıvı membran prosesi
LM	: Sıvı membran



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Krom ithalatında ülke payları.....	8
Şekil 2.2. Krom metalinin ton başına fiyatının 2000-2006 yılları arası değişimi.....	13
Şekil 3.1. Bulk tipi sıvı membran.....	25
Şekil 3.2. Emülsiyon tipi sıvı membran.....	26
Şekil 3.3. Destekli sıvı membran.....	29
Şekil 3.4. Emülsiyon ve destekli sıvı membran tipleri.....	30
Şekil 3.5. İçerikli sıvı membran.....	30
Şekil 3.6. Destekli sıvı membran içerisindeki taşınım prosesinin şematik gösterimi.	32
Şekil 3.7. Celgard 2500 (PP)'nin SEM Fotoğrafı (X20000) .....	37
Şekil 3.8. Celgard 2400 (PP)'nin SEM Fotoğrafı (X20000) .....	38
Şekil 3.9. Celgard 3400 (Kompozit)'nin SEM Fotoğrafı (X20000).....	38
Şekil 3.10. Celgard 2320 (PP)'nin SEM Fotoğrafı (X20000).....	39
Şekil 4.1. Destekli sıvı membrana ait test hücresinin şematik olarak gösterilmesi..	42
Şekil 6.1. Çözücü cinsinin Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme).....	55
Şekil 6.2. Çözücü cinsinin Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma).....	57
Şekil 6.3. Çözücü cinsinin Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı(P)	58
Şekil 6.4. Çözücü cinsinin Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı Jo)	59
Şekil 6.5. Besleme çözeltisi pH'ının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme)...	61
Şekil 6.6. Besleme çözeltisi pH'ının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma)....	63

Şekil 6.7. Besleme çözeltisi pH'ının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P).....	64
Şekil 6.8. Besleme çözeltisi pH'ının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ) .....	65
Şekil.6.9. Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme).....	67
Şekil.6.10. Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma) .....	69
Şekil.6.11. Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P) .....	70
Şekil.6.12. Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ) .....	71
Şekil 6.13. Besleme çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme) .....	73
Şekil 6.14. Besleme çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma) .....	75
Şekil 6.15. Besleme çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P) .....	76
Şekil 6.16. Besleme çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ) .....	77
Şekil.6.17. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme) .....	79
Şekil.6.18. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma) .....	81
Şekil.6.19. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P) .....	82
Şekil.6.20. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ) .....	83
Şekil 6.21. Ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme) .....	85
Şekil 6.22. Ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma) .....	87

Şekil 6.23. Ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P) .....	88
Şekil 6.24. Ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ) .....	89
Şekil 6.25. Ekstraktant türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (besleme).....	91
Şekil 6.26. Ekstraktant türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (sıyırma).....	93
Şekil 6.27. Ekstraktant türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi permeasyon katsayısı (P) .....	94
Şekil 6.28. Ekstraktant türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ) .....	95
Şekil 6.29. Polymer destek membran türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (besleme) .....	97
Şekil 6.30. Polymer destek membran türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (sıyırma) .....	99
Şekil 6.31. Polymer destek membran türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi permeasyon katsayısı (P) .....	100
Şekil 6.32. Polymer destek membran türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ) .....	101
Şekil 6.33. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonun Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (besleme) .....	103
Şekil 6.34. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonun Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (sıyırma) .....	105
Şekil 6.35. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonun Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi permeasyon katsayısı (P) .....	106
Şekil 6.36. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonun Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ) .....	107
Şekil 6.37. İkili bir karışımdan (Cr/Ni) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması (besleme) .....	109
Şekil 6.38. İkili bir karışımdan (Cr/Ni) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması (sıyırma) .....	111

Şekil 6.39. İkili bir karışımdan (Cr/Ni) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması permeasyon katsayısı (P).....	112
Şekil 6.40. İkili bir karışımdan (Cr/Ni) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ).....	113
Şekil 6.41. İkili bir karışımdan (Cr/Ni) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılmasına ait ayırma faktörü karşılaştırmalı grafik...	115
Şekil 6.42. Üçlü bir karışımdan (Cr/Ni/Cu) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması (besleme).....	117
Şekil 6.43. Üçlü bir karışımdan (Cr/Ni/Cu) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması (sıyırma).....	119
Şekil 6.44. Üçlü bir karışımdan (Cr/Ni/Cu) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması permeasyon katsayısı (P).....	120
Şekil 6.45. Üçlü bir karışımdan (Cr/Ni/Cu) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ).....	121

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Krom elementinin temel özellikleri.....	3
Tablo 2.2. Krom elementinin fiziksel özellikleri.....	4
Tablo 2.3. Krom atomunun temel özellikleri.....	4
Tablo 2.4. Krom atomunun diğere spesifik özellikleri.....	4
Tablo 2.5. Dünya Krom Cevheri Üretimi, Rezervler ve Baz Rezervler (*) (1000 ton)...	6
Tablo 2.6. Dünyada Krom Üreticisi Ülkeler.....	7
Tablo 2.7. Türkiye'de üretilen krom cevherlerinin özellikleri, kullanım alanlarına göre dağılımı.....	10
Tablo 2.8. Krom Cevherlerinin metal içirme oranlarına göre kullanım alanları .....	10
Tablo 2.9. Türkiye Krom Cevheri İhracatı'nın Yıllara Göre Dağılımı.....	14
Tablo 2.10. Membran Proseslerinde Kullanılan Bazı Bileşenlerin Sudaki Çözünürlükleri.....	18
Tablo 3.1. Destekli sıvı membran çalışmaları.....	35
Tablo 3.2. Celgard 2500 (PP)' nin özellikleri.....	37
Tablo 3.3. Celgard 2400 (PP)' nin özellikleri.....	37
Tablo 3.4. Celgard 3400 (PP)' nin özellikleri.....	38
Tablo 3.5. Celgard 2320 (PP)' nin özellikleri.....	39
Tablo 6.1. Çözücü cinsinin Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi(besleme).....	54
Tablo 6.2. Çözücü cinsinin Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma).....	56
Tablo 6.3. Besleme çözeltisi pH'nın Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme).....	60
Tablo 6.4. Besleme çözeltisi pH'nın Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma).....	62
Tablo 6.5. Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme) .....	66

Tablo.6.6. Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyonuna (sıyırma) .....	68
Tablo 6.7. Besleme çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme).....	72
Tablo 6.8. Besleme çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma).....	74
Tablo 6.9. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme) .....	78
Tablo 6.10. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma) .....	80
Tablo 6.11. Ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme) .....	84
Tablo 6.12. Ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma) .....	86
Tablo 6.13. Ekstraktant türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (besleme).....	90
Tablo 6.14. Ekstraktant türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (sıyırma).....	92
Tablo 6.15. Polymer destek membran türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (besleme) .....	96
Tablo 6.16. Polymer destek membran türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (sıyırma) .....	98
Tablo.6.17. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonun Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (besleme) .....	102
Tablo 6.18. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonun Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (sıyırma) .....	104
Tablo 6.19. İkili bir karışımdan (Cr/Ni) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması (besleme) .....	108
Tablo 6.20. İkili bir karışımdan (Cr/Ni) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması (sıyırma) .....	110
Tablo 6.21. İkili bir karışımdan (Cr/Ni) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılmasına ait ayırma faktörü Cr(VI) .....	112
Tablo 6.22. Üçlü bir karışımdan (Cr/Ni/Cu) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması (besleme) .....	116

Tablo 6.23. Üçlü bir karışımdan (Cr/Ni/Cu) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması (sıyırma).....	118
Tablo 6.24. Üçlü bir karışımdan (Cr/Ni/Cu) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılmasına ait ayırma faktörü Cr(VI)'nın Ni'ye göre.....	122
Tablo 6.25. Üçlü bir karışımdan (Cr/Ni/Cu) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılmasına ait ayırma faktörü Cr(VI)'nın Cu'ya göre.....	123

## ÖZET

Anahtar Kelimeler : Alamine 336; destekli sıvı membran; Cr(VI) ekstraksiyonu; permeasyon katsayısı; asidik çözeltiler.

Ağır metallere biri olan krom, trivalent(+3) krom ve heksavalent(+6) krom halinde bulunur. Cr(VI), Cr(III)'den daha toksiktir. Atıklardaki krom bileşikleri balıkların ve diğer akuatik canlıların yaşamına toksik etkiler yapar. Cr(VI) atıklarının başlıca kaynakları; deri, kaplama, boya, mürekkep endüstrileridir . Krom metali ve bileşiklerinin endüstride yaygın olarak kullanımından dolayı, bu metalin ve metal iyonlarının atık sularından geri kazanılması ve arıtılması için prosesler geliştirilmiştir. Kireç veya kostik soda ile kimyasal çöktürme, Cr(VI) giderimi için uygulanan ana arıtma yöntemlerindedir. Sıvı membranların 1968'de N.N Li tarafından bulunmasından beri sıvı membran prosesleri, solvent ekstraksiyon prosesi ve diğer geleneksel ayırma ve arıtma proseslerine kıyasla metallerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde ileri bir ayırma tekniği olarak önem kazanmıştır . Özellikle destekli sıvı membran prosesi ile kromun seçici olarak ayrılmasında amin tuzlarının iyon taşıyıcısı olarak kullanımı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, Cr(VI) içeren asitli çözeltilerden Cr(VI)'nın düz levha destekli sıvı membranlarla Alamine 336 kullanılarak ayrılması deneysel olarak incelenmiştir. Polimer destek olarak polypropilen (Celgard 2500), çözücü ve ekstraktanttan (Alamine 336) ibaret bir membran karışımına daldırılmıştır. Membran karışımını 12 saat süresince absorplamış olan polimer destek, bir test hücresinin iki bölmesi arasında yerleştirilmiştir. Besleme ve sıyırma çözeltileri iki bölmeden ibaret bir test hücresinin ilgili bölmelerine konulmuştur. Organik çözücü tipi, besleme ve sıyırma çözeltileri karıştırma hızları, besleme çözeltisi pH, ekstraktant konsantrasyonu ve sıyırma çözeltisi konsantrasyonu, polimer destek türü ve ekstraktant türlerinin ekstraksiyon hızına etkisi gibi deneysel parametreler incelenerek optimum şartlar elde edilmiştir. Buna ilaveten optimum şartlarda besleme çözeltisindeki Cr(VI) konsantrasyonunun etkisi incelendi Buna ilaveten ikili ve üçlü karışımlardan Cr(VI)'nın selektif olarak ayrıldığı deneysel olarak incelendi.



# EXTRACTION OF CHROMIUM FROM DILUTE AQUEOUS SOLUTIONS BY SUPPORTED LIQUID MEMBRANES

## SUMMARY

Keywords: Alamine 336; supported liquid membrane; extraction of Cr(VI) ; permeation coefficient; acidic solutions.

One of the heavy metals, which is called chromium, is in the form of trivalent and hexavalent. Cr(VI) is more poisonous than Cr(III). Chromium compounds containing wastes make poisonous effect for fish and the other aquatic creature. Main sources of the Cr (VI) wastes are leather, metal plating, dye, pigment, ink industries. Since metallic chromium and its compounds are widely used in industry, this metal and its ions have been developed to recover and purify from waste water. Precipitating with chalk and caustic soda is main technique for recovery of the Cr(VI). Liquid membrane processes has been discovered by N.N Li since 1968, it is more important method than traditional separation and recovery methods which is purification and enrichment of metals. Especially, ammonium salts has been widely used for selective separation of chromium by supported liquid membrane process. In this study, the extraction of chromium has been carried out from acidic solutions by a flat-sheet supported liquid membrane using Alamine 336 as carrier. A polymer support (Celgard 2500) has been immersed in a membrane solution, which is consisted of diluent and a carrier (Alamine 336). The polymer support has been placed between a two-compartment test cell. Feed and stripping solutions have been filled into the corresponding compartments. Experimental parameters such as solvent type, feed and stripping mixing speeds, feed solution pH, extractant concentration and strip phase concentration, types of polymer support and extractant have been examined and the optimum conditions have been determined. In addition to this conditions initially Cr(VI) concentration have been studied in optimum conditions. As a result, we have been examined selectively extraction of Cr(VI) from binary and triple solutions as experimental.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Krom 1797 yılında Sibiry'a da bir maden yatağında Fransız kimyageri Vauquelin tarafından bulundu. Ancak 1854 yılında Bunsen tarafından elde edilebildi. Krom metali ısıya çok dayanıklıdır ve demirden daha yüksek sıcaklıklarda 1765 °C de erir. Çok sert bir metal olup aşınmaz ve havadaki oksijen ile oksitlenmez, parlaklığını korur. Bu metalin bütün tuzları kuvvetli ve renklendirici olduklarından, adı Yunanca' da renk anlamına gelen chrome' den gelmektedir [1].

Yerkabuğunun % 0,037 - 0,040' ını krom tuzları oluşturmaktadır. Krom metalinin ekonomik olarak üretilebildiği tek mineral ise kromittir. Kromit, mineralojik olarak spinel grubuna ait bir mineral olup, kübik sistemde kristallenir. Teorik formülü  $FeCr_2O_4$  olmakla birlikte, doğada bulunan kromit mineralinin formülü  $(Mg,Fe)(Cr,Al,Fe)_2O_4$  olarak verilmektedir [1,2].

Ağır metallere biri olan krom, trivalent (+3) krom ve heksavalent (+6) krom halinde bulunur. Krom(VI), krom(III)'den daha toksiktir [3]. Atıklardaki krom bileşikleri balıkların ve diğer akuatik canlıların yaşamına toksik etkiler yapar. Cr(VI), mutajenik ve kanserojenik özelliklerinden dolayı A grubu insan kanserojen maddesidir [4]. Cr(VI)'ya maruz kalınması, sindirim sistemi ve akciğerlerde kansere [5], mide bulantısına, ishale, kanamalara neden olabilir [6,7]. Bu yüzden krom(VI)'nın atıksu deşarjından öncelikle arıtılması gerekli ağır metallere dendir.

Cr(VI) atıklarının başlıca kaynakları; deri, boya, mürekkep, kumaş boyası, alüminyum vb. endüstrilerdir [7]. Kireç veya kostik soda ile kimyasal çökeltim, Cr(VI) giderimi için uygulanan ana arıtma yöntemlerindedir. Fakat bu yöntemde metal ve suyun geri kazanılmasına önem verilmez. Bununla birlikte, kimyasal çökeltimle metallere istenilen seviyelere indirebilmek için aşırı kimyasal kullanımı gereklidir ki bu durum hacimce aşırı miktarda toksik çamur oluşumu anlamına

gelmektedir. Ayrıca bu çamurların arıtılması için de ek proseslere ihtiyaç vardır [8]. Uygulanabilen diğer arıtma yöntemlerinden iyon değişimi, elektroliz ve ters osmoz, yüksek tesis kurulum ve işletme maliyeti gerektirir [7].

Sıvı membranların 1968'de N.N Li tarafından bulunmasından beri sıvı membran prosesleri, solvent ekstraksiyon prosesi ve diğer geleneksel ayırma ve arıtma proseslerine kıyasla metallerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde ileri bir ayırma tekniği olarak önem kazanmıştır [9]. Özellikle destekli sıvı membran prosesi ile kromun seçici olarak ayrılmasında tersiyer ve kuaterner amonyum tuzlarının iyon taşıyıcısı olarak kullanımı yaygın olarak kabul görmektedir [10].

## BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Kromun Genel Özellikleri

Yer kabuğunun doğal bileşenlerinden biri olan krom; metalurji, kimya ve refrakter sanayinin temel elementlerinden biridir. Krom metalinin ekonomik olarak üretilebildiği tek mineral ise kromittir. Kromit, mineralojik olarak spinel grubuna ait bir mineral olup, kübik sistemde kristallenir. Teorik formülü  $\text{FeCr}_2\text{O}_3$  olmakla birlikte, doğada bulunan kromit mineralinin formülü  $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_3$  olarak verilmektedir [2].

Krom cevherinin kimyasal bileşimi cevherin sanayideki kullanım alanlarını belirlemektedir. Kimyasal analizlerde  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  % miktarları ve Cr/Fe oranı çok belirleyici olmaktadır. Kromit mineralinin doğada bilinen en yüksek  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  içeriği % 68'dir [2].

#### 2.1.1 Krom elementinin temel özellikleri

Tablo 2.1. Krom elementinin temel özellikleri

İsim, Sembol ve Atom Numarası	krom, Cr, 24
Kimyasal Grup	Geçiş Metalleri
Grup, Periyot, Blok	6, 4, d
Atom Ağırlığı	51.9961(6) g/mol
Elektron Konfigürasyonu	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$

### 2.1.2. Krom elementinin fiziksel özellikleri

Tablo 2.2 Krom elementinin fiziksel özellikleri

Faz	Katı
Yoğunluk	7.15 g·cm <sup>-3</sup>
Sıvının Yoğunluğu	6.3 g·cm <sup>-3</sup>
Erime Noktası	2180 K (1907 °C, )
Kaynama Noktası	2944 K (2671 °C, 4840 °F)
Ergime Isısı	21.0 kJ·mol <sup>-1</sup>
Buharlaşma Isısı	339.5 kJ·mol <sup>-1</sup>
Molar Isı Kapasitesi (25 °C)	23.35 J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>

### 2.1.3. Krom atomunun temel özellikleri

Tablo 2.3. Krom atomunun temel özellikleri

Kristal Yapısı	Cisim Merkezli Kübik
Oksidasyon Basamakları	6, 4, 3, 2 (kuvvetli asit oksit)
Elektronegatiflik	1.66 (Pauling ölçeği)
İyonlaşma Enerjisi	1. İE: 652.9 kJ·mol <sup>-1</sup>
	2. İE: 1590.6 kJ·mol <sup>-1</sup>
	3. İE: 2987 kJ·mol <sup>-1</sup>
Atom Yarıçapı	140 pm
Kovalent Yarıçap	127 pm

### 2.1.4 Krom atomunun diğer spesifik özellikleri

Tablo 2.4 Krom atomunun diğer spesifik özellikleri

Elektriksel Direnci (20 °C)	125 nΩ·m
Isıl İletkenlik Katsayısı (300 K)	93.9 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Isıl Genleşme Katsayısı (25 °C)	4.9 μK <sup>-1</sup>
Ses Hızı (ince çubuk içinde) (20 °C)	5940 m/s
Mohs Sertliği	8.5
Vickers Sertliği	1060 MPa

## **2.2. Krom Maden Yatakları**

Krom yataklarının içinde bulunduğu ultrabazik-bazik kayaç toplulukları köken, jeolojik konum, mineroloji, doku, v.b. özellikleri yönüyle başlıca üç tipe ayrılırlar:

### **2.2.1. Bushveld tipi maden yatakları**

(Güney Afrika), Stilwater (ABD) gibi duyarlı kıtasal bölgelerde (kraton) bulunan stratiform sokulumlara bağlı krom yatakları : Büyük boyutlu, kilometrelerce devamlılık gösteren tabakalı yataklanmalardır. Yapısal olarak büyük bir karmaşıklık sergilemezler. Küçük tane boyulu, düzgün kristal şekilli, Cr/Fe oranı düşük ve yüksek demirli cevher içerirler. [2].

### **2.2.2. Alpin tipi maden yatakları**

Daha çok Alp dağ oluşum kuşakları boyunca görülmeleri nedeniyle Alpin tip diye anılan ultrabazik-bazik kayaç topluluklarına (ofiyolit istifli) bağlı krom yatakları (podiform tip) : bunlar mercek veya düzensiz şekilli, genelde küçük boyutlu, karmaşık yapısal ilişkiler sergileyen yataklardır. İri tane boyulu düzensiz kristal şekilli, Cr/Fe oranı yüksek ve yüksek kromlu cevher içerirler[2].

### **2.2.3. Ultrabazik-bazik kayaç tipi maden yatakları**

Üçüncü tip olarak gruplandırılan; eşmerkezli bir iç düzene sahip konsantrik ultrabazik-bazik kayaç topluluklarına bağlı krom yatakları : Bunların bugün için ekonomik önemi yoktur. Genellikle Alaska'da görülen bu tip yataklardan üretim yapılmamaktadır. Bununla birlikte ABD'de, bu kromitlerin zenginleştirilmesi testleri ve bunların ekonomikliği konusunda çalışmalar yapıldığı bilinmektedir. Bu tip yataklar genellikle yüksek demirli krom cevheri içerir[2].

### 2.3. Dünyada Mevcut Durum ve Rezervler

Dünya krom rezervlerine ilişkin bilgiler ile bazı ülkelerin 1997-1998 yıllarına ait üretimleri Tablo 2.5'de sunulmuştur. Buna göre, 1999 rakamlarıyla dünya krom cevheri rezervleri; satılabilir derecede cevher olarak (% 45 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 3.700.000.000 ton, rezerv bazı olarak 7.600.000.000 ton olmak üzere toplam 11.3 milyar tondur (Tablo 2.5 ). Bu rezervin ülkelere göre dağılımı Tablo 2.5'de verilmektedir. Bu tablodan görüleceği gibi, krom cevheri rezervlerinin dünya üzerindeki dağılımında büyük bir düzensizlik ve dengesizlik vardır [2].

Tablo 2.5. Dünya Krom Cevheri Üretimi, Rezervler ve Baz Rezervler (\*) (1000 ton)

	Maden Üretimi		Rezervler	Baz Rezervler
	1997	1998	(shipping grade)	
A B D	----	-----	-----	10 000
Arnavutluk	-----	-----	6 100	6 100
Brezilya	330	300	14 000	17 000
Finlandiya	611	600	41 000	120 000
Hindistan	1 360	1 400	27 000	67 000
İran	200	200	2.400	2.400
Kazakistan	1 000	1 000	410 000	410 000
Rusya	150	130	4 000	460 000
Güney Afrika	5 780	6 000	3 000 000	5 500 000
Türkiye (1)	1 750	1 700	8 000	20 000
Zimbabve	680	670	140 000	930 000
Diğer Ülkeler	639	600	35 000	43 000
Dünya Toplamı	12 500	12 600	3 687 500	7 585 500

Bilinen rezervlerin % 75'i Güney Afrika Cumhuriyeti, % 9'u Zimbabve ve % 7'si Kazakistan'da ve ancak % 9'u diğer 27 dolayında ülkede bulunmaktadır (Tablo 2.6). Dünya krom üreticisi ülkeler göz önüne alındığında, bu üç ülke dışında kalan ülkelerde bulunan rezervlerin nispeten küçük rezervler olduğu bilinmektedir. Bir genelleme yapmak gerekirse; büyük rezervler genelde stratiform tipteki yataklarda (Güney Afrika, Zimbabve ve Finlandiya), küçük rezervler ise Alpin tip yataklarda bulunmaktadır[1,2].

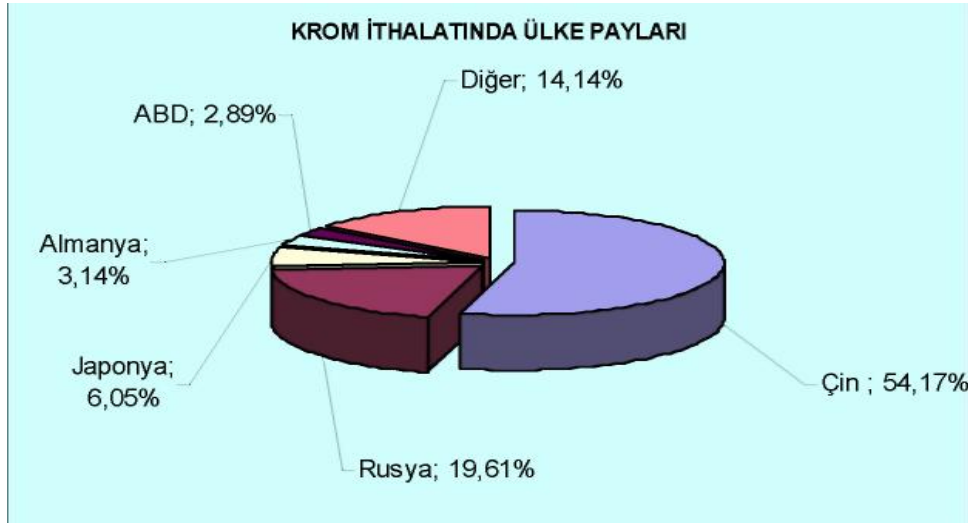
Tablo 2.6. Dünyada Krom Üreticisi Ülkeler

<b>AVRUPA</b>	Finlandiya Yunanistan Yugoslavya Slovenya Makedonya Hırvatistan	<b>AMERİCA</b>	Arjantin Brezilya Kolombiya
<b>AFRİCA</b>	Mısır Madagaskar Güney Afrika Sudan Zimbabve	<b>AVUSTRALYA</b>	Avustralya Yeni Gine Kaledonya
<b>ASYA</b>	Kıbrıs Hindistan İran Japonya Pakistan Filipinler Tayland Myanmar Umman	<b>DİĞER ÜLKELER</b>	Arnavutluk Kazakistan Rusya Vietnam Küba

Burada üzerinde durulması gereken en önemli sorun; Alpin tip krom yataklarının aranıp bulunması ve rezervlerinin saptanmasında yatakların oluşum özellikleri nedeniyle karşılaşılan teknik güçlükler ve krom pazarlarında zaman zaman karşılaşılan durgunluklardır[2,11].

2004 yılında dünya krom ithalat hacmi \$704.016.316 olarak gerçekleşmiştir. Krom cevheri ithalatı yapan en önemli ülkeler Çin, Rusya, Japonya, Almanya ve ABD'dir. Aşağıdaki grafikten görüldüğü gibi krom cevherindeki en büyük pazar % 54,17 ile Çin Halk Cumhuriyeti'dir. İhracatta ise Güney Afrika, Türkiye, Pakistan, Hollanda ve ABD en önemli ülkelerdir[63].





Şekil 2.1. Krom ithalatında ülke payları [2]

## 2.4. Türkiye’de Mevcut Durum

Dünyadaki sayılı krom üreticisi ülkeler arasında yer alan Türkiye ham cevher, ferrokrom ve krom kimyasalları dışsatımından önemli döviz geliri sağlamaktadır. Son yıllarda metalurji, kimya ve refrakter sanayiinin krom cevheri talebi 450 000 tona ulaşmıştır. Ham cevherin iç piyasadaki artan tüketiminin yanı sıra önemli miktarda parça ve konsantre cevher dışsatımı da yapılmaktadır [1,2]

Buna karşılık Alpin tip krom yatakları olarak adlandırılan ülkemiz krom yataklarının düzensizlikleri nedeniyle, bilinen rezervler yıllık üretime göre yetersiz kalmaktadırlar. Gerek yerli sanayinin hammadde güvenliğini sağlamak ve gerekse artan dış talebi karşılamak için, bir yandan bilinen yatakların rezervlerinin geliştirilmesi, bir yandan da yeni cevher potansiyelleri bulmak amacıyla yeni sahaların aranması büyük önem taşımaktadır [2].

### 2.4.1. Türkiyedeki krom cevherinin yörelere göre dağılımı

Kayseri : Pınarbaşı, Tomarza zuhuru ve yatakları. 135 yatak bulunmuş olup 85’ i yarma, 50’si de ocak şekline dönüştürülmüştür (% 11,8 - % 50,6 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Rezerv; 56.435 ton görünür, 1.012.745 ton muhtemel.

Konya: Çumra (Sudurköy, Küçükören) yatağı, %35 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , 2.000 ton görünür, 1.000 ton muhtemel rezerv.

Malatya: Hekimhan - Bıcır yatağı, %42 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Rezerv 29.760 ton görünür, 140.000 ton muhtemel.

Muğla: İl genelinde 129 yatak ve zuhuru. Şu anda 3 ocak çalışıyor, %35 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , rezerv 70.000 ton.

Sivas: Yıldızeli, Kangal, Divriği, Hafik, Zara, İmranlı, Suşehri yatakları, 250 adet. Bunların 15 kadarı işletilmektedir. %10-48 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Rezerv 2,5-3 milyon ton arası.

Tokat: Yeşilyurt, Artova ilçelerinde 30' a yakın ocak var. Artova ilçesi Salur ocağı %20 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , rezerv 265.000 ton.

Adana (Pozantı, Aladağ): %5-52 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Karsantı ocağı. Rezerv 400' e yakın ocak ve zuhurlarda 213 milyon ton görünür.

Antalya: Hurmalı, Küçükankurtaran, Akbükü (Koztepe) yatakları, %40-44 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , rezerv bilinmiyor, geçmişte 71.450 ton üretim yapılmış.

Bursa: Orhaneli sahasında 124, Harmancık sahasında 157 olmak üzere 281 ocak var. %10-40 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. halen 10 ocakta üretim yapılmaktadır. Rezerv 5-6 milyon ton.

Elazığ: İl genelinde 22 adet yatak var. Geçmişte çok üretim yapılmış halen Kapin ve Sari yatakları çalışıyor. %15-35 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , rezerv 3,5 milyon ton.

Erzincan: Merkez, Refahiye, Ilıç, Kemah, Tercan ve Çayırılı yatakları, %10-54 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, rezerv 3,5-4 milyon ton.

Erzurum: Kop yöresi %15,7-56,14 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , rezerv 3,7 milyon ton.

Eskişehir: İl genelinde 250 ocak, %20-48 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Halen 5 ocak çalışmakta, rezerv 4,07 milyon ton [1].

Tablo 2.7. Türkiye'de üretilen krom cevherlerinin özellikleri, kullanım alanlarına göre dağılımı [2].

Cevher çeşitleri;	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Cr/Fe	Boyut
Metalurjik parça	34-40	(en az) 2,5/1	0-300 mm
Metalurjik parça	40 veya üstü	(en az) 2/1	0-300 mm
Metalurjik konsantre	46-48	(en az) 2,6/1	0-2 mm
Metalurjik Jig ürünü	36 ve üstü	(en az) 2,5/1	0-25 mm
Kimyasal konsantre	40 ve üstü	(en az) 1,5/1	0-2 mm
Refrakter parça	(en az) % 48 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ( en çok) % 4 SiO <sub>2</sub>		
Refrakter parça	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =% 60( en az),( en çok) %4 SiO <sub>2</sub>		
Refrakter konsantre	En az % 50 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , en çok % 2 SiO <sub>2</sub>		
Döküm kumu	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( en az) % 44, SiO <sub>2</sub> ( en çok) % 4 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( en çok) % 26, CaO ( en çok) % 0,5		

## 2.5. Kromun Kullanım Alanları

Krom cevheri başlıca üç alanda; metalurji, kimya, refrakter ve döküm sanayiinde kullanılır. Kullanım alanları cevherin krom içeriğine göre farklılık göstermektedir [1,2].

Tablo 2.8. Krom Cevherlerinin metal içerme oranlarına göre kullanım alanları[2].

Cevher Cinsi	Kimyasal Yapı	Kullanım Alanları
Yüksek Kromlu	% 46-55 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cr / Fe = 2 / 1	Metalurji
Yüksek Demirli	% 40-46 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cr / Fe = 1,5-2 / 1	Kimyasal ve Metalurji
Yüksek Alüminyumlu	33-38 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % 22-34 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cr / Fe = 2-2,5 / 1	Refrakter

### 2.5.1. Metalurji sanayi

Metalurji sanayiinde krom cevherinin en önemli kullanım alanı paslanmaz çelik yapımında kullanılan ferrokrom üretimidir. Ferrokrom ise paslanmaz çelik metal ve silah sanayiinin çok önemli bir maddesidir. Krom; çeliğe sertlik ile kırılma ve darbelere karşı direnç verir, aşınma ve oksitlenmeye karşı koruma sağlar. Bu kapsamda kromun çeşitli alaşımları mermi, denizaltı, gemi, uçak, top ve silahlarla ilgili destek sistemlerinde kullanılır. Paslanmaz çeliğin dayanıklılığının yanısıra, kullanıldığı yerlere estetik bir görünüm kazandırması; bu malzemenin son yıllarda otobüslerin ve tren vagonlarının, şehir içlerinde otobüs duraklarının, cadde ve sokak aydınlatma sistemlerinde, binalarda merdiven korkuluklarının yapımında ve deniz içi petrol arama platformlarının yapımında giderek artan oranlarda kullanılmasını sağlamıştır. Kromun süper alaşımları ısıya dayanıklı, yüksek verimli türbin motorlarının yapımında kullanılmaktadır[2].

### 2.5.2. Kimya sanayi

Çoğu krom kimyasalları, kimyasal kalitedeki krom cevherinden doğrudan elde edilen sodyum bikromattan üretilir. Sodyum bikromat, kromik anhidrit ve krom oksit en yaygın kullanılan krom kimyasallarıdır. Ticari olarak üretilen diğer tali bileşikler, kurşun kromat, bazik krom sülfat, sodyum kromat, potasyum bikromat, potasyum çinko kromat ve amonyum bikromattır [2].

Krom kimyasalları paslanmayı önleyici özellikleri nedeniyle uçak ve gemi sanayiinde yaygın olarak; kimya endüstrisinde de sodyum bikromat, kromik asit ve boya hammaddesi yapımında kullanılmaktadır [1,2].

Krom kimyasalları; metal kaplama, deri dabaklama, boya maddeleri (pigment), seramikler, parlatici gereçler, katalizör, boyalar, konserve kutulama, su işleme ve arıtma, temizleme, sondaj çamuru ve diğer birçok alanda tüketilir [1,2].

### 2.5.3. Refrakter sanayi

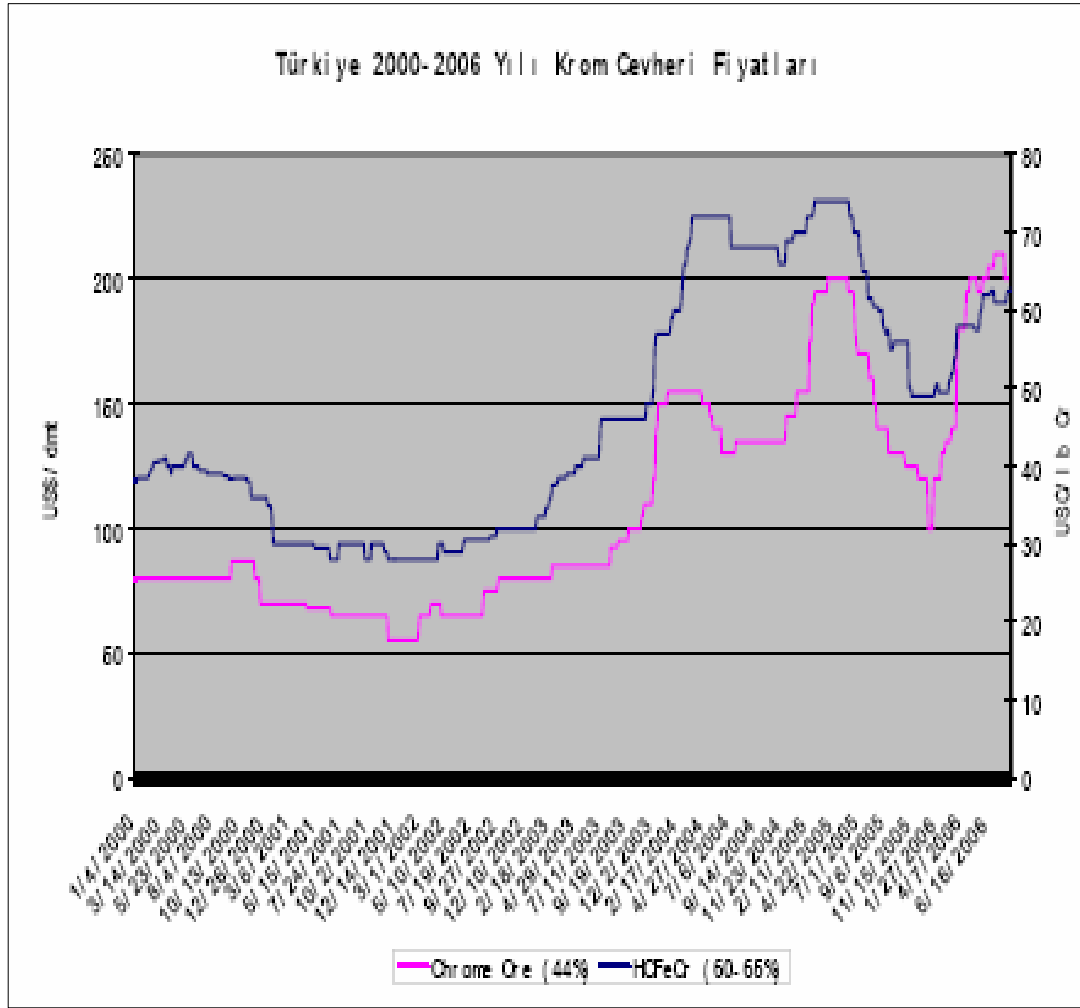
Refrakter özellikteki krom cevheri, çelik üretiminde yüksek fırınlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek fırın yöntemiyle çelik üretiminin azalması, kromun refrakter amaçlı kullanımını da olumsuz yönde etkilemiştir. Krom cevherinin metalurji, kimya, refrakter ve döküm sanayiinde kullanımları ve bu alanlara göre tüketim oranları ayrıntılı olarak sadece Japonya, Fransa ve ABD için bilinmektedir [1, 2].

ABD'de yıldan yıla büyük değişiklik göstermekle birlikte, son yılların ortalamasına göre toplam krom cevherinin % 79'u metalurji sanayii, % 13'ü kimya sanayii ve % 8'i refrakter sanayiinde kullanılmıştır [2] .

### 2.6. Kromun Mali Değeri

Dünyada ferrokrom kapasitelerindeki önemli düşüşlere bağılı olarak 1999 yılının ikinci yarısında krom fiyatları da düşmüştür. Metal Bulletin verilerine göre %40 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü Transvaal parça cevherin, tonu yılbaşında 70-80 ABD Dolar iken; Haziran sonunda 65-70 Dolara yıl sonunda ise 60-64 Dolara düşmüştür [2,12].

Hatta yüksek tenörlü Türkiye kromuna olan talep, düşük tenörlü Transvaal kromuna olan talepten daha fazla olmasına karşın; yıl sonuna doğru oluşan düşük fiyatlar Türkiye'deki bir çok ocağı kapanmaya zorlamıştır. Yılın başında %48'lik Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü kromun fiyatı 125-130 ABD Doları aralığında iken, yılın son çeyreğinde 75-90 ABD dolarına düşmüştür. Güney Afrika şarj kromu yılın üçüncü çeyreğinde 45-1,01 \$/kg'den işlem görürken, son çeyreğinde 0,86 \$/kg'ye düşmüştür[1,2].



Şekil 2.2. Krom metalinin ton başına fiyatının 2000-2006 yılları arası değişimi.

Türkiye'de krom cevheri, ferrokrom ve krom kimyasalları üretimi ağırlıklı olarak ihracata yönelik olarak yapılmaktadır. Bu nedenle krom madenciliği dış pazarlarda oluşan fiyat dalgalanmalarından büyük ölçüde etkilenmektedir. Pazar koşullarının elverişli olmadığı yıllarda üretim düşmekte, fiyatların uygun olduğu yıllarda ise artmaktadır. Geçmiş dönemler incelendiğinde krom pazarlarındaki iniş ve çıkışlar genelde 5'er yıllık dönemler sergilemektedir. Diğer bir deyişle, 5 yıllık iyi pazar koşullarını 5 yıllık kötü pazar koşulları izleye gelmiştir[63].

Tablo 2.9. Türkiye Krom Cevheri İhracatı'nın Yıllara Göre Dağılımı [2].

Yıllar	Miktar(Ton)	Değer (\$)	Değer Değişim (%)
2000	471.451	38.712.940	-
2001	363.527	26.842.762	-30,66
2002	287.046	20.647.485	-23,08
2003	383.049	28.137.046	36,27
2004	584.141	61.193.237	117,48
2005	876.962	105.929.782	73,10
2006 Ocak-Ağustos	688.776	76.462.494	
2006 Ocak-Eylül	750.054	85.714.195	

## 2.7. Krom Kimyası

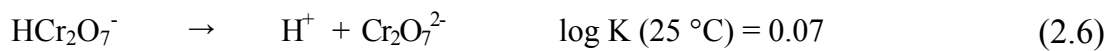
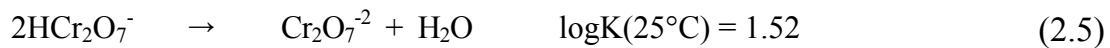
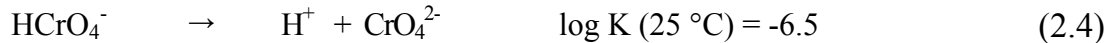
Krom 0 dan +6 ya kadar değişen yükseltgenme basmaklarında bulunabilmekle birlikte, doğada daha kararlı olmasından dolayı daha çok +3 ve +6 formunda bulunur.  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $[\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}(\text{OH})^{2+}, \text{Cr}(\text{OH})_2^{+}]$  kanyonları halinde asidik çözeltilerde bulunur. Oysa alkali çözeltilerde hidroksitleri halinde çöker.  $\text{Cr}^{6+}$ ;  $[\text{CrO}_4^{2-}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{HCrO}_4^-]$  anyonları şeklinde çözünür ve yükseltgeme gücü pH'nın fonksiyonu olarak değişkenlik gösterir. Cr(VI)/Cr(III) için standart indirgenme potansiyeli redox etkileşimi pH'nın negative olduğu durumda Cr(VI)'nın stabilizasyonu alkali çözeltinin hidrojen konsantrasyonu ile ilgilidir ve indirgenme potansiyeli  $E^0 = -0,13 \text{ V}$ 'dur. Asidik ortamda Cr(VI)/Cr(III)'ün standart indirgenme potansiyeli indirgenme etkileşiminde Cr(III) üretilmesinden dolayı oldukça pozitif ve indirgenme potansiyeli  $E^0 = +0,12 \text{ V}$ 'dur.



Cr(VI) ve Cr(III)'ün stabilitesini etkileyen en önemli olmasından dolayı pH krom bileşiklerinin sulu çözeltilerinde çok önemli bir faktördür. Cr(VI) türleri kuvvetli oksidant olduklarından topraktaki elektron verebilen organik materyaller,  $\text{Fe}^{2+}$ , sülfid ve mikroplar gibi birçok tür ile indirgenme eğilimindedirler. Ayrıca Cr(III) çözülmüş oksijen ve mangandioksit ( $\text{MnO}_2$ ) tarafından düşük pH'da yavaşça yükseltgenir. Bu özelliklere dayanarak kirletilmiş toprakların kurtarılması amacıyla Cr(VI)'nın indirgenmesi için birçok çaba sarf edilmektedir [35, 36].

### 2.7.1 Sulu ortamdaki Cr(VI) kimyası

Krom sulu çözeltilerde ortamın pH'a ve metal konsantrasyonuna bağlı olarak çeşitli şekillerde bulunabilir. Bunlar aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir [12].

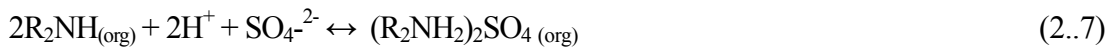


Eşitlik (2.3) ortamın pH'ından pH 2-5 aralığında bağımsızdır ve yalnızca toplam krom konsantrasyonuna bağımlıdır. pH=2 iken bikromat iyonu baskınken pH=8 olduğunda kromat iyonu yüksek oranda baskın ve kararludur [12].

## 2.8. Cr(VI) Ekstraksiyonu ve Sıyırma Kimyası

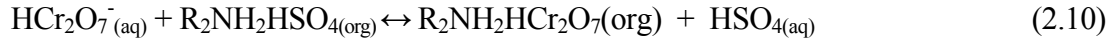
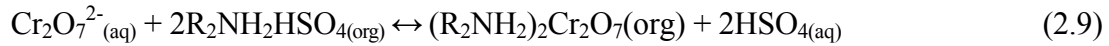
### 2.8.1 Sekonder ve tersiyer amin mekanizmaları

Sekonder ne tersiyer amin içeren Cr(VI) reaksiyonları için çeşitli mekanizmalar önerilmiştir [25,,26, 27, 28, 29]. Bu mekanizmalar sülfatın rolü ve reaksiyondaki kromat iyonu formuna göre birbirlerinden farklıdır. Bir amin tuzunun oluşturulması veya polar iyon çifti olarak  $\text{SO}_4^{2-}$  kullanılarak dikromatın ekstraksiyonuna ait bir mekanizma önerilmiştir [26]. Böylece  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ortamında Cr(VI) nin sekonder amin (ekstraktant molekül)'e dikromatın ekstrakte olmasına ait reaksiyonun ilk basamağı;



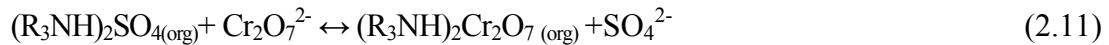
Burada R hidrokarbon zinciridir. Oluşan tuzun dikromat anyonu ile değişim reaksiyonu vereceği önerilebilir:



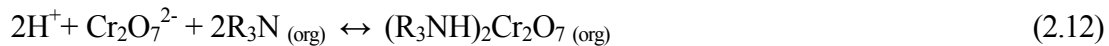


Benzer reaksiyonlar tersiyer aminler ve kromat anyonları için de yazılabilir. Sülfat ve kromat anyonları arasında bir yarışmanın olduğu ve besleme fazındaki sülfat düzeyinin aşırı olmasından sakınılması gerektiği ve bu durumun metal ekstraksiyonunun inhibe ettiği bildirilmiştir. Yukarıdaki reaksiyonların solvent ekstraksiyon veya sıvı membran prosesleri gibi tekniklerde kullanımında, sülfat veya bisülfat bileşenlerinin aşırısından kaçınılması gerekmektedir[26].

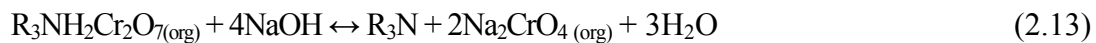
Amin tuzu üzerinden asidik koşullardaki ekstraksiyon için de bir mekanizma önerilmiştir [27];



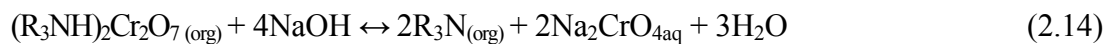
Amin/sülfat komplekslerinin nasıl reaksiyon vermediğinin açıklanması için sülfat gerektirmeyen ekstraksiyon mekanizması da önerildi [28].



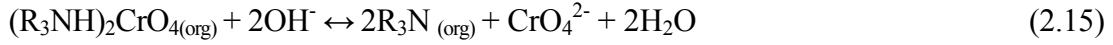
Cr(VI)'nın aminlerle geri kazanımında alkali veya halojenürlü sulu çözeltiler ile organik fazın temas ettirilmesi büyük sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Alkali çözeltiler için bir sıyırma reaksiyon mekanizması önerilmiştir [26].



Benzer bir sıyırma reaksiyon mekanizması[27];



Son olarak elde edilen reaksiyon [29] :



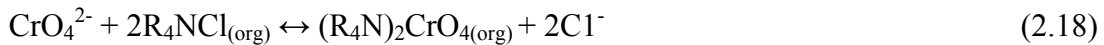
Sulu çözeltilerdeki Cr(VI) formları, sıyırma çözeltilesindeki metal düzeyine bağımlı olacaktır. Sıyırma çözeltisi olarak alkali çözeltilerin kullanımı asidik besleme çözeltilerindeki dikromatın kromata dönüşmesini gerektirmektedir.

### 2.8.2 Kuaterner amin mekanizmaları

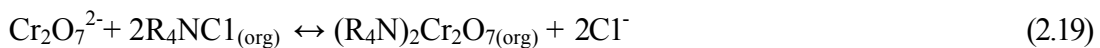
Kuaterner aminler için önerilen mekanizma sekonder ve tersiyer aminler için önerilenler ile aralarında önemli farklılıklar olmasına rağmen benzerdir. Yapılarından dolayı kuaterner aminler anyonik türler tarafından yüklenmeden önce protonlanmaya ihtiyaç duymazlar ve bundan dolayı Aliquat 336'nın nötral ve bazik koşullarda ( $pH \leq 12$ ) yüklenmesi mümkün olur. Kromat ve bikromat anyonlarının kuaterner aminlerle reaksiyonlarına ilişkin mekanizma aşağıdadır[30];



Sıyırma reaksiyonları için veya sülfat ve bisülfat yüklendiği ortamda reaksiyon olmadığı bilinmektedir. Aliquat 336'nın halojenli ortamda kromat yüklenmesine dair mekanizma denklem (2.18)'de verilmektedir[31,32]:



Asidik sistemlerde yüklenmeden önce bikromat dimerleşerek dikromat haline aşağıdaki reaksiyon üzerinden geçer[31].



Bunu izleyen sıyırma reaksiyonu denklem (2.20) ile verilmektedir;



### 2.8.3. Membran bileşenlerinin sudaki çözünürlükleri

Solvent ekstraksiyon prosesi tipleri ile birlikte potansiyel ilgi alanı olan çözünürlük; sıvı membran proseslerinde ekstraktant molekül ve modifiyer gibi anahtar bileşenlerin sulu fazda çözünmesi zararlı olduğundan önemini artırmıştır. Bu zararların oranları, prosesin ekonomik sürdürülebilirliği üzerinde belirleyici etkiye sahip olmasına bağlıdır. Aşağıda membran proseslerinde kullanılan bazı kimyasalların sudaki çözünürlükleri verilmiştir.

Tablo 2.10. Membran Proseslerinde Kullanılan Bazı Bileşenlerin Sudaki Çözünürlükleri

Komponent	Sudaki Çözünürlük	Referans
Aliquat 336	2.03 mg/L	Playne and Smith, 1983
LA-2 Amberlite	0.0024 mg/L	Playne and Smith, 1983
TOA (Alamine 336)	0.0012 mg/L	Playne and Smith, 1983
n-Decanol	0.07 wt. %	Deblay <i>etal.</i> , 1991
	0.02 wt. %	Ritcey and Ashbrook, 1974
2-ethyl heksanol	36-40 mg/L	Ritcey and Ashbrook, 1974
	soluble in about 720 parts water; 2.5 % of its wt.	Stecher, 1968
Exxsol D-60	< 0.1 wt. %	Esso Solvents
Isopar 2025 (iso-octane)	0.0035 mg/L	Playne and Smith, 1983

## 2.9. Diğer Geri Kazanım Metotları

### 2.9.1. Aktif çamur metodu

Bu yöntem Cr(VI)'nın kazanımı ve tekrar kullanımında büyük bir öneme sahiptir. Bu teknik sadece atık problemini indirgemekle kalmaz, aynı zamanda kaplama maliyetlerini de düşürür. Son zamanlarda, oluşan atıkların ilk oluşan çamurlardan geri kazanılması için bir öneri yapılmıştır [13]. Bu metot atıkların yok edilmesi ve metallerin geri kazanılma amaçlarının çoğunu kapsamamasına rağmen, Cr(VI) kaplama işleminin sürdürülebilmesi için diğer yaklaşımın benimsenmiş olması; çökeltme basamağında Cr(VI)'nın Cr(III) 'e indirgenmesinin ve sonra tekrar kullanılması için Cr(VI)'ya dönüşme oranı yetersiz olmasından dolayı gereklidir.

### 2.9.2. İyon değiştirme metodu

İyon değişim metodu önemi kabul edilmiş bir geri kazanım metodudur. Cr(VI)'nın seçici olarak geri kazanılmasında hem zayıf hem de kuvvetli bazların iyon değiştirici reçinelerle (Amberlite IRA-94 or IRA-402) birlikte kullanıldıkları belirtilmiştir [14]. Bununla beraber geleneksel iyon değiştiricilerin yüksek reçine değişim maliyeti, yarı yığılanmış işlem güçlüğü ve ayrılan maddenin yıkama ve ayırma basamaklarında reçine tarafından tekrar absorplanması gibi birçok dezavantajı vardır. Cr(VI)'nın geri kazanım akımında toplanması, arzulanan sıklıkla daha azdır. Çünkü proses yüklenen reçinenin kapasitesiyle sınırlandırılmıştır. Sonuç olarak; elektrokaplama banyosunda öncelikli dönüşümün başlaması için evaporasyon gibi ek bir basamak, ürün kazanım akımındaki Cr(VI) konsantrasyonunu artırmak için gerekli olabilmektedir [15].

### 2.9.3. Evaporasyon

Vakum ve atmosferik buharlaşmanın her ikisi de kaplama sanayinde atık suların Cr(VI)'ı konsantre etmek için kullanılmaktadır. Atmosferik buharlaştırma ile 480 g/L kadar yüksek konsantrasyonlara ulaşım başarılmıştır. Düşük maliyet ve yatırımların hızlı bir şekilde geri dönmesi bu tekniğin avantajlarından bazılarıdır. Bununla

beraber enerji ve işletim maliyetlerinin yüksek olması, ortam nemine bağlı olarak geri kazanım oranındaki değişimler dezavantajları arasında sayılabilir [16].

#### **2.9.4. Ters osmoz metodu**

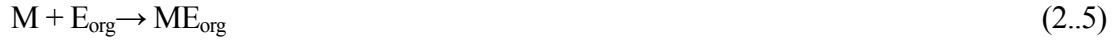
Ters osmoz prosesinde, bir besleme akıntısından su seçici olarak, basınç altında yarı geçirgen bir zardan geçmeye zorlanır. Atık olarak çamur üretilmemesi ve iyon değişim metodundan daha düşük maliyetle yüksek geri kazanım elde edilmesi bu metodun avantajlarıdır. Buna rağmen metal ayırımındaki düşük seçicilik ve zar ömrünün yeterince istenen seviyede olmaması dezavantajları arasında yer almaktadır [17].

#### **2.9.5. Elektrodializ metodu**

Krom atık çözeltileri; sırasıyla bir seri anyon ve katyon seçici membrandan geçerken katettiği yol boyunca üzerine bir elektrik alan uygulanır. Böylece anyon ve katyonlar elektrik alanda, yarı geçirgen membran yardımıyla ayırma hücrelerinde toplanır. Yüksek seçiciliğine rağmen bu metot büyük ölçeklerde kullanımının sınırlı olması ve diğer metotlardan daha pahalı olmasından dolayı daha az tercih edilmektedir. Ancak laboratuvar deneylerinde yüksek seçicilik ve kazanım ile birlikte yoğun Cr(VI) akışı elde edilebilmektedir [18].

#### **2.9.6. Solvent ekstraksiyon metodu**

Solvent ekstraksiyon metodu atık sulardan metallerin geri kazanılmasında kullanıldığı kadar hidrometalurjik proseslerde metallerin geriye kazanılmasında da önemlidir. Bu proses iki basamaklı bir denge prosesidir. Burada bileşenlerden birisi mevcut sulu fazdan organik faza geçer. Sonrasında fazlar ayrılır ve yüklenmiş organik faz bir sulu sıyırma çözeltilisi ile temas ettirilirken metal organik fazdan sıyırma çözeltilisine geçer. Organik faz, bünyesinde kompleks oluşturma veya metalin çözünebilirlik fonksiyonlarını ve besleme çözeltilisinden metalin kurtarılmasını sağlayan ekstraktant molekülünü barındırır. Ekstraksiyon veya yükleme reaksiyonu çok basittir ve aşağıdaki eşitlikte sergilenmektedir.



Burada M; metal, E; ekstraktant molekülünü temsil etmektedir.

Ekstraktant molekülünün seçimi, ekstraksiyonun seçiciliğinde istenilen etkinin sağlanmasında anahtar konumundadır. Ekstraktant molekülünün birçok özelliğe sahip olması gerekmektedir [19]. Bu özellikler aşağıda verilmiştir.:

- a) Ucuz olmalı
- b) Sudaki çözünürlüğü düşük olmalı
- c) Çevrimde uzun süre kimyasal stabilitesini korumalı
- d) Sulu fazlar ile emülsiyon oluşturmamalı
- e) Metal yüklenme kapasitesi yüksek olmalı
- f) Kolay karıştırılmalı ve metali bünyesine kolayca almalı
- g) Ucuculuğu, tutuşabilirliği ve zehir etkisi düşük olmalı
- h) Metali kolayca salıvermeli

## 2.10. Cr(VI)'nin Biyolojik Önemi ve Zararlı Etkileri

Saf metalik krom ve kromitler birçok farklı yükseltgenme basamağında (0, +2, +3, +6) bulunabilmelerine rağmen, bunların birçoğu memeliler ve bitkiler için zararsızdırlar. Cr(II) doğada kararlı değildir ve Cr(III) veya Cr(VI)'ya O<sub>2</sub> gibi bir yükseltgenlerle kolayca yükseltgenme eğilimindedir. Çalışmalar, Cr(III) memeli canlıların normal glikoz, kolesterol ve doymuş yağ asidi metabolizmalarını devam ettirmeleri için temel bir eser element olduğunu göstermektedir. Cr(VI) yüksek oksidasyon potansiyelinden ve biyolojik membranların içerisine girme kabiliyetine sahip olmasından dolayı oldukça zehirli ve kanserojenik bir krom türüdür [22, 23].

Cr(VI) ya aşırı maruz kalma ve soluma gibi durumlar; kroma bağlı ülser, deride deformasyon, akciğer kanseri gibi solunum yolları kanserlerine sebep olabilir. Cr(VI)'nin yutulmasının ise karaciğer, böbrek, dolaşım ve sinir sistemi dokularında ve kan organellerinde zararlı etkiler oluşturduğu ve mide kanserine sebep olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca Cr(VI)'nin DNA üzerinde mutajenik etkilerinin olduğu ve

askorbik asit (C vitamini) metabolizmasında askorbat-Cr(III)-DNA apraz bağlarına ve Cr(III)-DNA ikili bağlarına zarar verdiği gözlenmiştir [22, 24 ].

### **BÖLÜM 3. SIVI MEMBRAN PROSESLERİ**

Sıvı membranlar üzerine ilk araştırmalar 1902 yılında Nernst ve Riesevelt tarafından yapılmıştır. 1968'de N.N.Li sıvı membran prosesini hidrokarbonların ayrılmasında kullanmıştır [9].

Sıvı membranlar son yıllarda özel kimyasal reaksiyonlarla yeni, seçici ve kararlı ayırma sistemleri geliştirmek amacıyla, önemle üzerinde çalışılan konular arasında bulunmaktadır. Sıvı membran proseslerinin esası şöyle açıklanabilir; iki homojen ve birbirini içinde tamamen karışabilen sıvıların (sıyırma: (S) ve besleme: (B) çözeltileri), üçüncü bir sıvı ile ayrılmasıdır. Bu ayırıcı sıvı, diğer iki sıvı içinde çözünmeyen ve karışmayan bir sıvı olup, membran fazı (M) oluşturur [37,38].

Birkaç farklı durum dışında sıyırma ve besleme fazlar sulu çözeltilerdir. Uygun termodinamik koşullarda besleme fazla organik faz arasında bir ara yüzey (B/M) oluşur. Bu ara yüzeyden bazı bileşenler besleme fazından membran faz içerisine transfer olur. Aynı zamanda membranın diğer tarafında ikinci bir organik faz ve sıyırma faz ara yüzeyi (M/S) oluşur. Bu ara yüzeyde ise ilk taşınımın tersi olmaktadır. Yani B/M ara yüzeyinde besleme fazından organik faza geçen bileşenin, M/S ara yüzeyinde organik fazdan sıyırma faza geçerek burada birikmesi sağlanmaktadır.

Sıvı membran prosesinde, sistemin bütün bileşenlerinin optimal duruma getirilmesi (sıyırma ve besleme fazı türleri ve konsantrasyonleri, sıcaklık, karıştırma hızları, taşıyıcı türü ve konsantrasyonu, pH gibi) madde taşınımında yüksek seçicilik seviyesine ulaşılmasını sağlar [37]. Membran olarak kullanılan organik sıvı, sulu fazda çözünmeyen, bozunmayan ve zararsız bir madde olmalıdır. Bu amaçla özel taşıyıcılar (ekstraktant) sentezlenmesi uygun olacaktır.



Sıvı membran sistemleri özellikle; hidrokarbonların ayrılmasında, alkali ve toprak alkali metallerin ayrılmasında, eser elementler ve radyoaktif maddelerin tutulmasında, değerli metallerin geriye kazanılmasında, toksik maddelerin giderilmesinde, biyoteknolojide ve tıbbi uygulamalarda kullanılabilir [38].

Membran, yarı geçirgen bir engel olarak düşünülebilir. İki sulu faz arasına yerleştirildiğinde bir bileşen, membran içerisinden yüksek konsantrasyonlu bir ortamdan düşük konsantrasyonlu diğer ortama difüzyon prosesiyle taşınabilir. Bununla beraber bir bileşenin, sistemdeki ikinci bir bileşenin mevcut konsantrasyon gradiyentinin bir sonucu olarak kendi konsantrasyon gradiyentine karşı bir membran içerisinden geçebileceği bilinmektedir (çifte taşınım) [39].

Karışımındaki bileşenler birbirlerinden gayet farklı olmadıkça, polimer membran sistemlerinde genellikle seçicilik (selektivite) düşük olmaktadır. Bu sebeple yüksek performansa sahip membranların geliştirilmesi gerekmektedir. Bu yüzden membran malzemesi olarak sıvıların kullanılması ve bir bileşenin membran boyunca transferini kolaylaştırmak veya reaksiyon kabiliyetini arttırmak için membran sıvısına ilave maddelerin katılmasıyla selektivite önemli oranda arttırılabilir [40].

Sıvı membran prosesinin solvent ekstraksiyonuna göre üstünlükleri ve potansiyel avantajları şöyle sıralanabilir[40]:

- a) Yüksek ayırma faktörleri.
- b) Katı membranlara göre daha yüksek kütle alanları.
- c) Çok yüksek selektivite.
- d) Düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona ayırma ve zenginleştirme.
- e) Pahalı ekstraktanların kullanılması.
- f) Yüksek besleme/çözücü hacim oranları.
- g) Askıda katı madde içeren çözeltilerin işlenebilmesi.
- h) Ölçeklendirme kolaylığı.
- i) Düşük sermaye ve işletme maliyeti

Genel olarak sıvı membranlar, gözeneksiz, çözünebilir sıvı membranlardan hazırlanabilir. Gözeneksiz membrandan geçecek olan bir madde bir membranda çözünür, çözünen madde difüzlenerak diğer ara yüzeyde ekstraksiyon işleminin tersi bir proses ile ayırma işlemi tamamlanır [41].

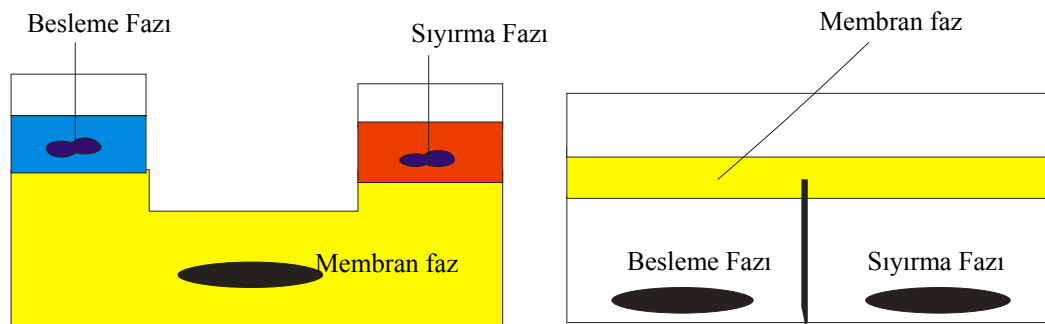
### 3.1. Sıvı Membran Teknikleri

Yapılış şekillerine göre sıvı membranlar 3 kısma ayrılabilirler.

- 1) Bulk (kitlesele) tipi sıvı membran
- 2) Emülsiyon tipi sıvı membran
- 3) Destekli sıvı membran
- 4) İçerikli sıvı membran (contained liquid membrane)

#### 3.1.1. Bulk (kitlesele) tipi sıvı membranlar

Sıyırma ve besleme çözeltilisinin hem altında ve hem de üstünde tabakalar halinde olan bulk tipi sıvı membranlar difüzyon direncini azaltmak için karıştırılırlar [41]. Bulk tipi sıvı membranlar değişik şekilde olabilir [43]. İlk bulk tipi sıvı membran, “Schulman köprüsü ” olarak adlandırılan membran şeklidir [44,45]. Bir diğer bulk tipi membran U-tüpü hücresidir [46].Diğer bir bulk tipi membranda “eş merkezli halka” olarak adlandırılır [47–48]. Her üç tipte de, karıştırma hızı önemlidir [43]. Bulk sıvı membran tipleri Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



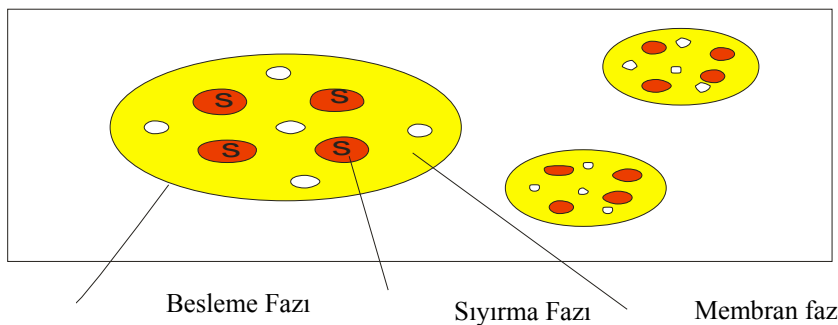
Şekil 3.1 Bulk tipi sıvı membran

### 3.1.2. Emülsiyon tipi sıvı membranlar

Karışmayan iki sıvı arasında yüzey geriliminin azalması bu sıvıya bir yüzey aktif maddenin ilave edilmesiyle gerçekleşir. Yüzey aktif madde eklenmesi bu arzulanan indirgenmeyi sağlar [41].

Emülsiyon tipi sıvı membranlar, karışmayan iki emülsiyon fazının teşkili ile hazırlanır ve daha sonra bu emülsiyon, üçüncü faz (sürekli faz veya besleme fazı) içerisinde dağıtılır. Genellikle içteki faz (sıyırma fazı) ile sürekli faz (besleme fazı) birbiri ile karışır. Emülsiyonun stabil kalabilmesi için membran fazı her iki faz ile karışmamalıdır. Bu sebepten sürekli faz organik ise, emülsiyon O/W tipidir. Buna mukabil sürekli faz sulu ise, emülsiyon W/O tipidir [49].

Emülsiyon, besleme fazı içerisinde dağıtıldığında çok sayıda küçük emülsiyon globülleri oluşur. Bunların büyüklüğü, emülsiyondaki reaktif maddelerin cinsine, konsantrasyonuna, emülsiyon viskozitesi ve karıştırma şiddeti ile moduna bağlıdır. Globül büyüklüğü 0,1–2 mm çap arasında kontrol edilir. Bu suretle besleme fazdan iç faza veya iç fazdan besleme faza hızlı bir kütle transferi sağlanmış olur ve büyük bir membran alanı sağlamak için çok fazla sayıda emülsiyon globülü kolaylıkla teşkil edilebilir. Emülsiyon tipi bir sıvı membran Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Emülsiyon tipi sıvı membran

Karışımların ayrılması sıvı membran içerisinde daha düşük konsantrasyondaki sıvıya bir komponentin selektif difüzyonunun olmasıyla gerçekleşir. Tek bir kimyasal komponent daha sonra giderilme veya geriye kazanmak için iç faz içerisinde tutuklanarak konsantre hale getirilebilir [41].

Emülsiyon tipi sıvı membranlar için membran fazın bileşimi genel olarak denklem (3.1) ile ifade edilebilir.

$$\text{Membran faz} = \text{Çözücü} + \text{Yüzey aktif madde} + (X) + (Y) \quad (3.1)$$

X= taşıyıcı veya ekstraktant

Y= katkı maddeleri olup, genelde membran viskozitesini ayarlamak, selektiviteyi arttırmak v.s. gayesiyle ilave edilirler.

Selektivite ve kütle akısı bir membran işleminde en önemli iki parametredir. Selektif bir ayırma için bir bileşenin membran içerisinden diğerlerinden daha hızlı hareket etmesi gerekir. Bileşenin kütle akısı bu suretle onun geçirgenliğine bağlıdır. Geçirgenlik (permeabilite)  $P_i$ , denklem (3.2) ile verilir.

$$P_i = D_i \cdot C_i \quad (3.2)$$

Burada  $D_i$  ve  $C_i$  sırasıyla  $i$  bileşenin difüzyon katsayısı ve membran içerisindeki çözünürlüğüdür. Selektif ayırma işleminin seçiminde  $C_i$ ' lerin farklı olması önemli rol oynar.  $i$  bileşenin  $j$  bileşenine göre selektivitesi  $\alpha_{ij}$  denklem (3.3) ile verilir [40]:

$$\alpha_{ij} = P_i / P_j \quad (3.3)$$

Metal ayırmasını gerçekleştiren emülsiyon tipi bir sıvı membran prosesi üç adımdan ibarettir. İlk adımda, ekstraktant ve yüzey aktif madde ve çözücünden ibaret organik çözelti (membran faz) içerisine, sulu sıyırma çözeltisinin ilavesi ile karıştırıcı veya homojenizatör yardımı ile W/O emülsiyonu elde edilir. İkinci adımda hazırlanan emülsiyon bir karıştırma - durultma tankına veya gene sürekli akımda çalışan bir ekstraksiyon kolonuna verilir. Metal iyonunun W/O emülsiyonundaki sulu çözeltiye (iç faz veya sıyırma çözeltisi) ekstrakte olmasından veya zenginleşmesinden sonra, besleme fazı (rafinat faz veya dış faz) durultma bölgesinde ayrılır ve emülsiyon fazı bir elektriksel koalesöre (emülsiyon parçalama kabı) emülsiyonu parçalamak üzere beslenir. Burada içteki sulu faz ile organik faz (membran fazı) ayrılır. Organik membran fazı geriye döndürülür [40].

### 3.1.3. Destekli sıvı membranlar

Destekli sıvı membran sistemlerinde sıvı film, gözenekli bir membranın gözenekleri içerisine emdirilmiştir. Gözenekli membran; sıvı film için bir destek veya çerçeve olarak görev yapar. Bu tip sıvı membranlar tutuklu destekli membranlar (Immobilised Liquid Membrane, ILM) veya destekli sıvı membranlar (Supported Liquid Membrane, SLM) olarak adlandırılırlar. Sözü edilen membranlar hidrofobik, mikro gözenekli bir membranın uygun organik çözücü ile doyurulması sonucu kolaylıkla hazırlanabilir. Sıvı membran faz aynı zamanda taşıyıcı (kompleksleştirici) türleri de içermelidir. Yöntemde mikro gözenekli desteğin kalınlığı, taşıyıcı-madde kompleksinin geçişinin kolaylığını büyük ölçüde etkiler.

Sıvı membran destekleri seçilirken birkaç unsur göz önünde tutulmalıdır. Destek maddesinin yüzey kimyası, gözenek boyutu, gözeneğin geçirgenliği ve kalınlığı oldukça önemlidir. Bu yüzden destek maddesi, uygulanan periyot boyunca şişmeyen ve bozunmayan bir madde olmalıdır. Membran hazırlanırken, destek maddesinin boşlukları çözücü (solvent) ve taşıyıcı içeren sıvı membran ile tamamen doldurulur. Kullanılan çözücünün (solventin) yüzey geriliminin, destek materyalinin kritik yüzey geriliminin altında olması daha iyi bir ıslanmayı sağlar [16]. Destek malzemesi olarak genellikle polietilen, propilen, polisülfon ve mikro gözenekli teflon kullanılır [42].

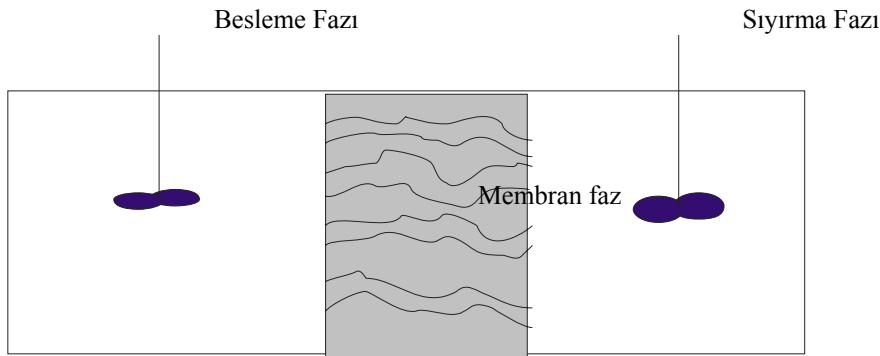
Çeşitli konfigürasyonlarda membran destekleri bulunmaktadır: levha ve çerçeve, spiral sarımlı, borsal ve hollow fiberler. Hollow fiber destekli sıvı membranlar çok yüksek kapasitelerdeki membran modüllerinin çalıştırılabilmesine çok cazip bir çözüm sunarlar. Bu tip modüllerle  $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  kadar yüksek yığılma yoğunluklarına erişebilir [39].

Düz levha destekli sıvı membranlarda taşınım mekanizması genel olarak aşağıdaki basamaklar dizisinden ibarettir:

- a) Metal iyonu ve herhangi bir çözünen madde sulu fazdaki difüzyon tabakası boyunca kitlesel (bulk) fazdan membran ara yüzeyine difüzlenir.

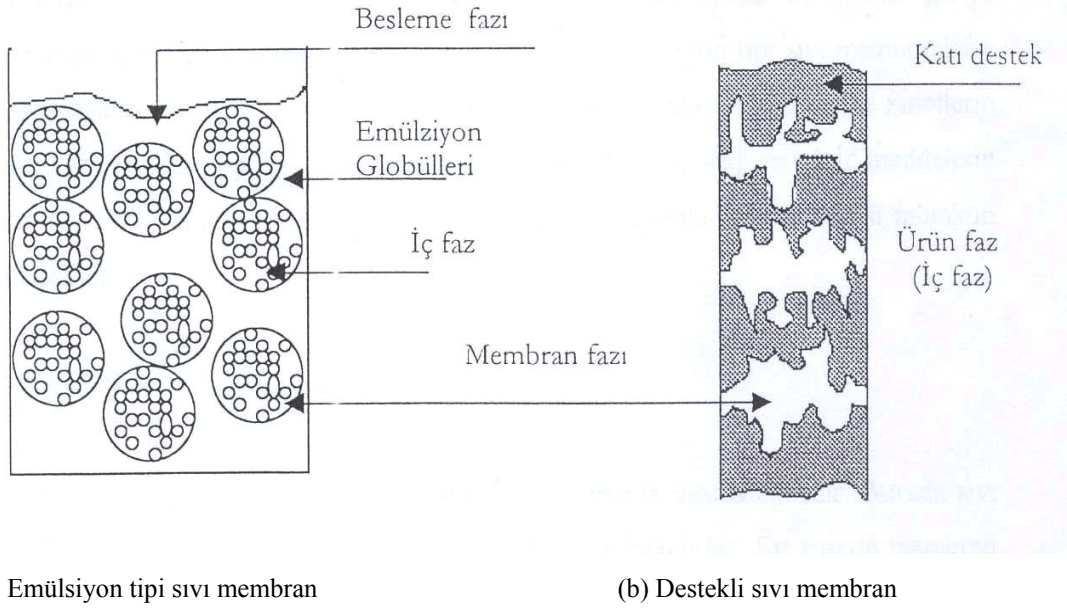
- b) Taşıyıcı, besleme ara yüzeyindeki çözünen madde ile reaksiyona girer.
- c) Çözünen madde ile kompleks yapan taşıyıcı, membran boyunca difüzenir.
- d) Çözünen madde ve taşıyıcı sıyırma ara yüzeyinde serbest hale geçer.
- e) Serbest hale geçen çözünen madde (metal iyonu gibi) sıyırma ara yüzeyinden sulu fazdaki difüzyon tabakası boyunca kitlesel faza difüzenir.
- f) Taşıyıcı, ara yüzeyden membran boyunca geriye difüzenir.

Destekli sıvı membranlarda emülsiyon hazırlanması ve parçalanması olayları olmadığından, destekli sıvı membranlar emülsiyon tipi sıvı membranlara göre üstünlük sağlar. Destekli sıvı membranların avantajları; düşük işletme maliyeti, tek adımda gerçekleşmesi, sistemin seçiciliği ve esnekliği sayılabilir [37]. Buna karşılık birim hacimdeki membran yüzey alanının daha az olmasıyla birlikte, gözenekler içerisindeki taşıyıcı ile çözücünün belirli zaman içerisinde boşalarak membranın etkinliğini kaybetmesi bir dezavantaj oluşturur [42]. Dezavantajları arasında çözücü (solvent) kaybı meydana gelebilmesi, basınç farkıyla desteğin boşluk yapısının bozulması, yine basınçtan dolayı taşıyıcının boşluklu yapıdan geçebilmesi, taşıyıcının kaybı olarak sayılabilir [51,38]. Son yıllarda tüm dezavantajların giderilebilmesi ve tekniğin geliştirilmesi amacıyla yapılan çalışmalar hızla artmaktadır [54,55]. Destekli sıvı membran örneği Şekil 3.3’de gösterilmektedir.

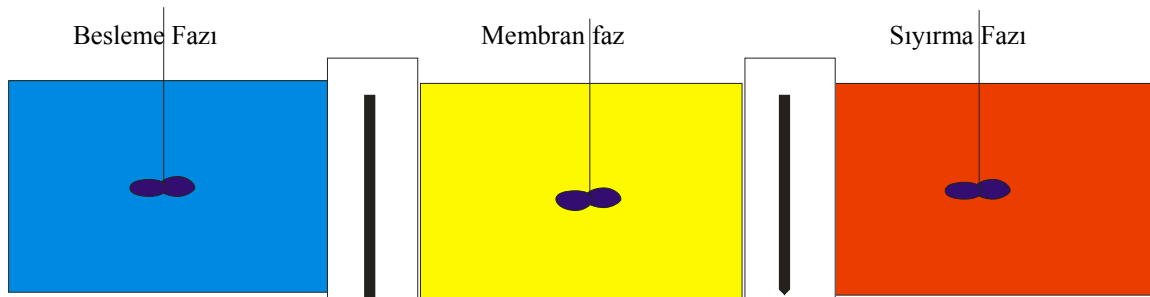


Şekil 3.3 Destekli sıvı membran

Emülsiyon tipi sıvı membran şematik olarak Şekil 3.4(a)'da ve destekli sıvı membran şematik olarak Şekil 3.4(b)'de gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Emülsiyon ve destekli sıvı membran tipleri



Şekil 3.5. İçerikli sıvı membran

Babcock ve diğerleri uranyumun geriye kazanılması için bir test ünitesi olarak hollow fiber bir modüle geliştirmiştir. Bununla beraber bir ayırma işlemi membran içerisindeki ekstraktantın besleme fazında çözünerek membran kaybı sonucu pratik bir uygulamaya yol açmamıştır. Bundan sonra, destekli sıvı membranların stabilizasyonuna yardımcı olmak amacı ile birçok çalışma yapılmıştır. Membran esaslı solvent ekstraksiyona dayanan hollow fiberlerin biri ekstraksiyon, diğeri ise

sıyırma işlemini gerçekleştirmek üzere alternatif bir yöntem geliştirilmiştir. Ancak bu metot da pratik uygulama alanı bulamamıştır [49].

### **3.2. Sıvı Membran Sistemlerinde Kullanılan Organik Çözücünün Seçimi**

Organik çözücünün (membran sıvısı) seçimi sistemin çalışması ve verimi açısından oldukça önemlidir. Organik sıvı hem taşıyıcı, hem de taşıyıcı kompleksi için yeterli çözücülükte olmalıdır. Ayrıca çalışma sıcaklığında buharlaşması da istenmeyen bir özelliktir [38,52]. Diğer önemli faktör organik sıvının viskozitesidir [37,56]. Taşıyıcı konsantrasyonunun artması durumunda ters bir etki oluşur, artan taşıyıcı konsantrasyonu viskoziteyi arttıracığından, difüzyon sabitini düşürür. Bir başka sorun ise, sıvı filmin zamanla kararlılığını (stabilitesini) kaybetmesidir [53].

Organik fazın kararlılığı, membran fazın jel hale getirilmesiyle artırılabilir. Böylece sıvı film daha az genişleme özelliğine sahip olur. Bir sıvı ile karıştırıldığında difüzyon sabiti, bir jel yapısında daha az olmasına rağmen tabakanın kararlılığını artırır. Ayrıca seçilen membran solventinin dielektrik sabiti, yoğunluğu, polarlığı, yapısal farklılıklar veya karbon zincirinin uzunluğu taşınım verimliliğini ve taşınım kararlılığını etkileyen önemli unsurlardandır. Membran meteryalinin sulu faza geçerek hem membranın verimini azaltması hem de arıtımı yapılan sulu faza zarar vermesi mümkündür. Bu yüzden membran solventinin suda çözünürlüğü çok düşük olmalıdır. Aynı zamanda kullanılan taşıyıcı için iyi bir çözücü olmalı, ancak taşıyıcı ile kimyasal bir tepkimeye girmemelidir [52].

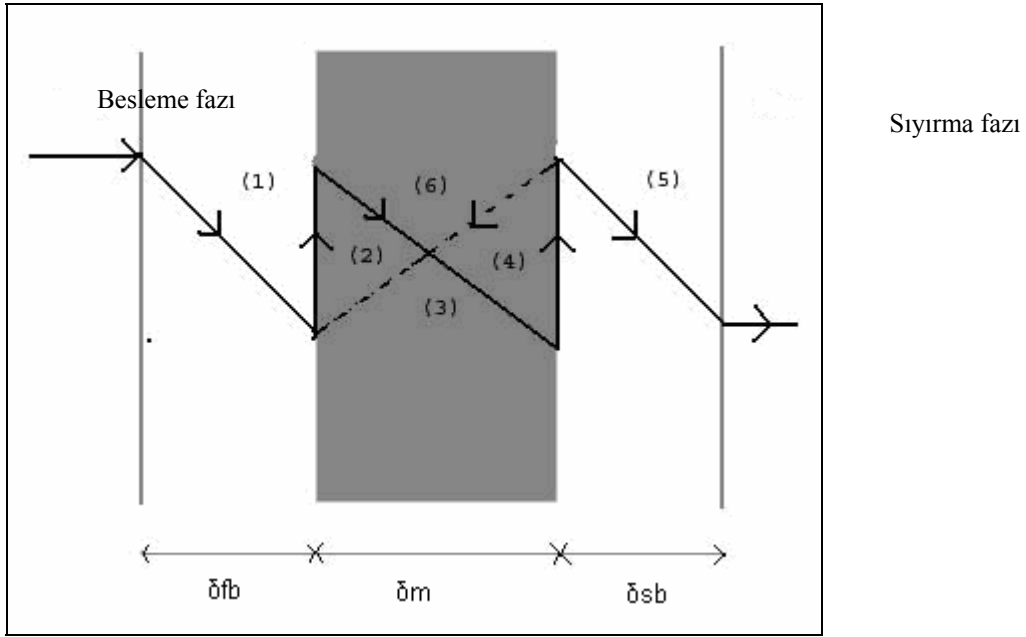
### **3.3. Sıvı Membran Proseslerinde Kullanılan Taşıyıcının Seçimi**

Sıvı membranlarda taşınımı sağlamak için membran faz içerisine uygun bir kompleksleştirici madde eklenmelidir. Taşıyıcının seçimi uygun yapılırsa, bir madde için çok yüksek seçicilikler elde edilebilir. İstenilen bir ayırma için uygun bir taşıyıcının seçilmesi ayırma proseslerine özgü bir çok faktöre bağlıdır. Bu faktörler, yapılmış olan bazı modelleme çalışmalarının yardımıyla tahmin edilebilir [53].



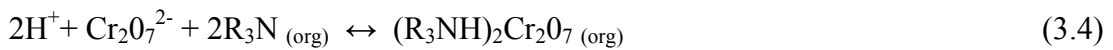
Ayrıca sistemdeki fizikokimyasal şartlar ve taşıyıcının yapısıyla (bağlı fonksiyonel grupların tipi, bağlanma durumu, zincir yapısı ve kompleks oluştururken yaptığı bağ türleri gibi) ilgili bazı özellikler belirleyici olabilir. Seçiciliği arttırmak için yeni taşıyıcıların geliştirilmesi de mümkündür [37,51].

### 3.4. Sıvı Membranlarda Taşınım Mekanizması



Şekil 3.6 Destekli sıvı membran içerisindeki taşınım prosesinin şematik gösterimi

Bir tersiyer amin olan Alamine 336 ekstraktantı ile kromun solvent ekstraksiyon kimyası çok iyi bilindiğinden sıvı membranlarla permeabilite çalışmaları için kromun taşınım prosesi seçilmiştir. Bu proses sıvı membranlarda solvent ekstraksiyonundakinin aynısıdır. Amin/sülfat komplekslerinin nasıl reaksiyon vermediğinin açıklanması için sülfat gerektirmeyen ekstraksiyon mekanizması aşağıdaki eşitlikte verilmiştir [28].



$$K_{ex} = \frac{[(R_3NH)_2Cr_2O_7]_{org}}{[H^+]_{aq}^2 [Cr_2O_7^{2-}]_{aq} [R_3N]_{org}^2} \quad (3.5)$$

$$K_d = \frac{[(R_3NH)_2Cr_2O_7]_{org}}{[Cr_2O_7^{2-}]_{aq}} \quad (3.6)$$

Denklem (3.4)-(3.6)'daki (org) ve (aq) indisleri sırasıyla organik ve sulu fazları göstermektedir.  $R_3N$  ekstraktantı Alamine 336,  $K_{ex}$  ekstraksiyon denge sabiti ve  $K_d$  ise dağılım katsayısını ifade etmektedir. Bununla birlikte ekstraksiyon ile (denklem (3.4)'ün tersi) membranın diğer tarafındaki sıyırma prosesi ile birlikte aynı anda meydana gelmektedir. Bu sebepten denklem (3.5) ile ifade edilen ekstraksiyon dengesi geleneksel solvent ekstraksiyonunda olduğu gibi artık geçerli değildir [62].

Şekil 3.3 sıvı membran prosesindeki kromun ( $Cr^{6+}$ ) taşınım proseslerini şematik olarak göstermektedir ve taşınım katsayıları aşağıdaki denklemlerde verilmiştir:

(i) Sulu faza ait besleme-membran sınır tabakasındaki  $Cr_2O_7^{2-}$ 'nin difüzyonu:

$$k_{fb} = D_a / \delta_{fb} \quad (3.7)$$

(ii) Ekstraksiyon: Denklem (3.4) ile verilen ileri kimyasal reaksiyon için

$$K_e = K_{ex} \left( \frac{[\overline{R_3N}]^2}{[H^+]_f^2} - 1 \right) \quad (3.8)$$

veya;

$$k_e = D_a K_d / \delta_{fb} \quad (3.9)$$

(iii)  $Cr_2O_7^{2-}$ -Alamine 336 kompleksinin sıvı membran fazındaki difüzyonuyla ilgili kütle transfer katsayısı

$$k_m = D_m / \delta_m \quad (3.10)$$

Destekli sıvı membran halinde denklem (3.10) aşağıdaki gibi yazılır :

$$k_m = \frac{D_m \varepsilon}{\delta_m \tau} \quad (3.11)$$

(iv) Sıyırma: denklem (3.4)'deki kimyasal reaksiyonun tersi

(v) Sulu faza ait sıyırma/membran sınır tabakasındaki difüzyon prosesi

(vi) Rejenere olan Alamine 336'nın membran fazda geri difüzyonu

kromun kütle akısı denklem (3.12) ile verilmektedir :

$$J = -\frac{V_f}{A\varepsilon} \frac{dC_f}{dt} \quad (3.12)$$

Denklem (3.12)'in integrasyonundan tüm kütle transfer katsayısı ( $k_{tüm}$ ) olan permeasyon katsayısının (P) deneysel olarak ölçümünü sağlar [62].

$$\ln \frac{C_f}{C_0} = -\frac{k_{tüm} A \cdot \varepsilon \cdot t}{V} \quad (3.13)$$

Farklı sıvı membran proseslerinin performanslarının karşılaştırılabilmesi için yeni bir parametre olan membran-kullanılabilirlik verim katsayısı (MUE), birim zamanda birim membran faz hacminde taşınan miktar olarak tanımlanır [62]:

$$MUE = \frac{V_s}{V_0} \frac{dC_s}{dt} \quad (3.14)$$

Bir bileşenin belirli bir karışımda sıvı membranların seçiciliğini incelemek için ayırma faktörü ( $\alpha$ ) tanımlanmıştır. İki metal iyonuna ait ayırma faktörü denklem (3.15) ile verilmektedir [62]:

$$\alpha = \frac{(C_{Cr} / C_{Ni})_{sıyırma}}{(C_{Cr} / C_{Ni})_{besleme}} \quad (3.15)$$

Burada  $C_{Cr}$  ve  $C_{Ni}$  başlangıçtaki besleme çözeltisindeki veya sıyırma çözeltisindeki Cr ve Ni konsantrasyonlarını göstermektedir.

### 3.5. Sıvı Membran Uygulamaları

Sıvı emülsiyon membranları, yeni bir ayırma tekniği olup, başlıca hidrokarbonların taşınmasında, metallerin geri kazanılmasında ve atık sulardaki fenolün taşınmasında kullanılır [50].

### 3.5.1. Endüstriyel uygulamalar

Sıvı membranlar endüstriyel ayırmalarda önemli bazı avantajlara sahiptir. Basitlik, denge durumuna bağlı olmaması ve düşük işletme maliyeti bunlara örnek olarak verilebilir. Genellikle atık sulardan metallerin geriye kazanılmasında emülsiyon şişmesi görülebilir. Örnek olarak aromatikler yerine suda çok daha az çözünen parafinlerin çözücü olarak kullanılması emülsiyon şişmesini ortadan kaldırır [57].

Emülsiyonun parçalanması ayırma işleminde önemli bir adımdır. Sulu faz ayırmalarında organik membran elektrostatik yöntemle kolaylıkla parçalanabilir [58,59]. Hidrokarbonların ayrılmasında ise sudan ibaret membran solvent çözündürme metodu kullanılır [60].

### 3.5.2. Metal ekstraksiyonu

Metallerin sıvı membran prosesi ile ekstraksiyonu için çok fazla sayıda araştırma bulunmaktadır. Çeşitli atık sulardan çeşitli metal iyonlarının giderilmesi ve çeşitli maden liç çözeltilerinden metallerin geriye kazanılması konusunda elde edilen sonuçlar oldukça ümit vermektedir. Bugüne kadar çeşitli metal serileri (alkali, toprak alkali, geçiş ve ağır metaller), bu yeni prosesle incelenmiştir. Destekli sıvı membran çalışmaları Tablo 3.1’de gösterilmektedir.

Tablo 3.1. Destekli sıvı membran çalışmaları

No	Ayrılan Madde	Membran Desteği				Membran Karışımı	Ref.
		Malzeme	Göz Çapı, (µm)	Gözeneklilik (%)	Kalınlık (µm)		
1	Sitrik asitin sulu çözeltilerinden geri kazanılması	Celgard 2400, (PP Celanese Co)	0,02	38	25	Tri-n-dodesilamin + n—oktanol + Shellsol71	50
2	Metal iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi (Cu-Zn; Cr(VI) ve Cr(III))	Accurel (Enka AG) Polipropilen	0,4	70	150	LIX64N ve D2EHPA, Aliquat 336; DNNSA	26
3	Sülfirik asit çözeltilerinden indiyumun geri kazanılması	Accurel (Enka AG) Polipropilen	0,1-0,2		Hollow fiber 300		51

Tablo 3.1. (Devam) Destekli sıvı membran çalışmaları

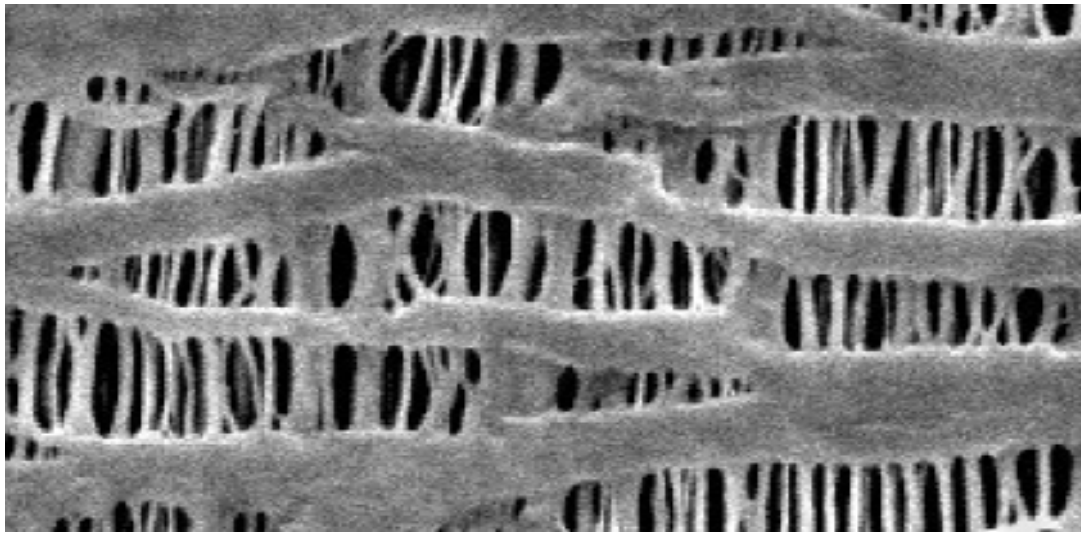
4	Yer altı sularından nitrat, teknesyum (VII) ve kromun (VI) giderilmesi	Celgard 2500, Polipropilen	0,04	45	25	Trilaurylamine + n-dodekan	52
5	Sıvı membranların endüstriyel uygulamaları (In,Ga,Al ve Zn'nun ayrılması)	Celgard 2500	0,4 . 5,0		25		53
		Göre- Tex (PTFE)	0,02 . 5,0		50-100		
		Göre- Tex PP-laminat film	0,2		150 Teflon-PP)		
6	İndiyumun(III) ve galyumun ayrılması	Gözenekli teflon filmi		77	47	Diisostearyl-phosphoric acid + n-heptane	54
7	Kromun ayrılması Cr(VI) ve Cr(III)	Durapore	0,22	75	125	Cyanex 923 + Xylene	55
		Fluoropore	0,20	70	175		
8	Doğal sularda krom türlenmesi (Cr(VI), Cr(III) )	PTFE FG Milipore, Bedford, ABD	0,2	70	175	Aliquat; D2EHPA + Kerosen	56
9	Galyum ve indiyumun ayrılması	Fluorope FB-010 (PTFE)	0,1	50	60	2-BDA + Dodekan	3
10	Kobalt ve nikelin ayrılması	Fluorope	0,1	57	60		57
11	Kadmiyumun permeasyonu	Selüloz nitrat diskleri	0,45	70			58
12	Cr (III), Cr (II) ve Cd(II)'nin geri kazanılması	Mikroporöz polipropilen	0,2	70	150	DNNSA; Aliquat 336; Alamine 336 + o-ksilen, kerosen ve N-heptan	59
13	Lantanidlerin (La,Nd,Sm,Eu, Tb,Tm ve Lu)	Fluorope FP-045 (Sumitomo Electric Ind.) (PTFE)	0,45	74	80	Versatic 10 + Kerosen	60
14	Yer altı sulardan uranyum giderilmesi	Polipropilen hollow fiberleri Enka, USA	0,1	75	200	Bis (2,4,4-trimetilpentil) – fosforik asit; Cynex 272 + n-dodelan	27
15	Cd <sup>2+</sup> iyonlarının transferi	Polipropilen düz levha ve hollow fiber, Accurel, (Enka AG)	0,2	70	150	Alamine 336 + o-Ksilen	61
16	Fenolün taşınım pros. destekli sıvı membranların kararsızlık mek.	Celgard 2500 Polipropilen	0,075 . 0,25	45	25 ± 2,5	n-Dekanol	62

### 3.6. Sıvı Membran Destek Tipleri ve Özellikleri

#### 3.6.1. Celgard membran filmlerinin özellikleri

Tablo 3.2. Celgard 2500 (PP)'nin özellikleri [64].

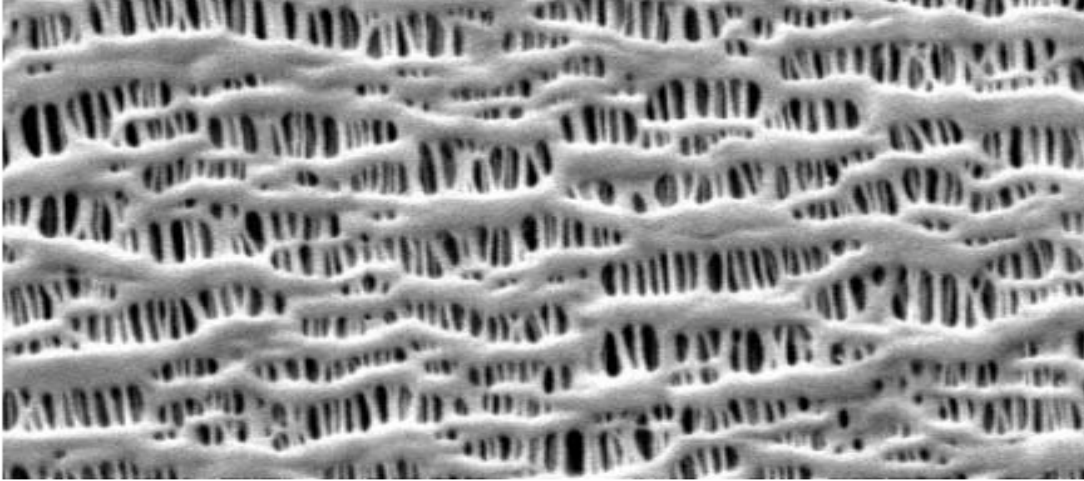
Özellikleri	Birimi	Tipik değeri
Gözeneklilik	%	55
Gözenek çapı	$\mu\mu$	0,209 $\mu$ x0,054 $\mu$
Kalınlık	$\mu$	25
Daralma (çekme)	%	3
Çekme gerilmesi (MD)	k/cm <sup>2</sup>	1200
Çekme gerilmesi (TD)	k/cm <sup>2</sup>	115



Şekil 3.7. Celgard 2500 (PP)'nin SEM Fotoğrafı (X20000) [64].

Tablo 3.3. Celgard 2400 (PP)'nin özellikleri [65].

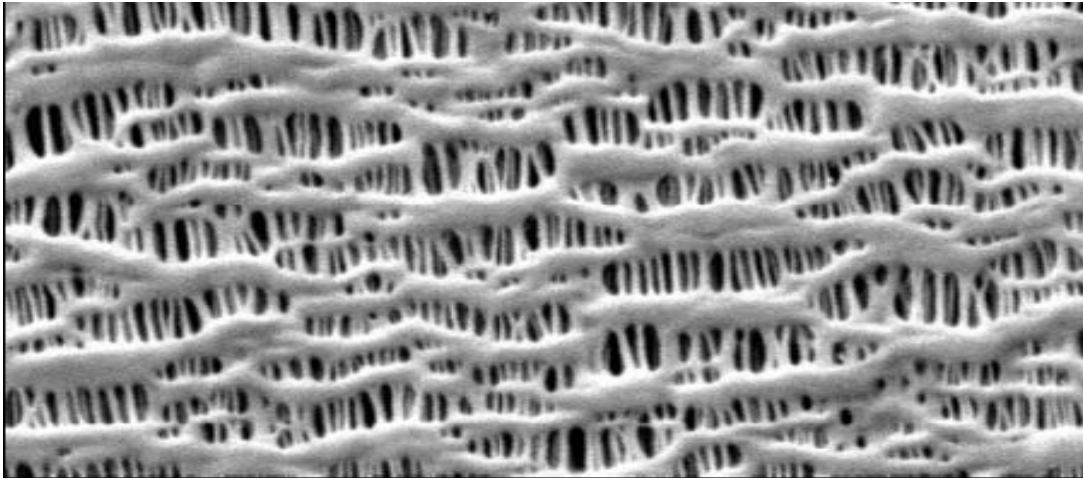
Özellikleri	Birimi	Tipik değeri
Gözeneklilik	%	37
Gözenek çapı	$\mu \times \mu$	0.117 x 0.042
Kalınlık	$\mu$	24
Daralma (çekme)	%	25
Çekme gerilmesi (MD)	kg/cm <sup>2</sup>	2
Çekme gerilmesi (TD)	k/cm <sup>2</sup> kg/cm <sup>2</sup>	1300



Şekil 3.8. Celgard 2400 (PP)'nin SEM Fotoğrafi (X20000) [65].

Tablo 3.4. Celgard 3400 (PP-PE)' nin özellikleri [66].

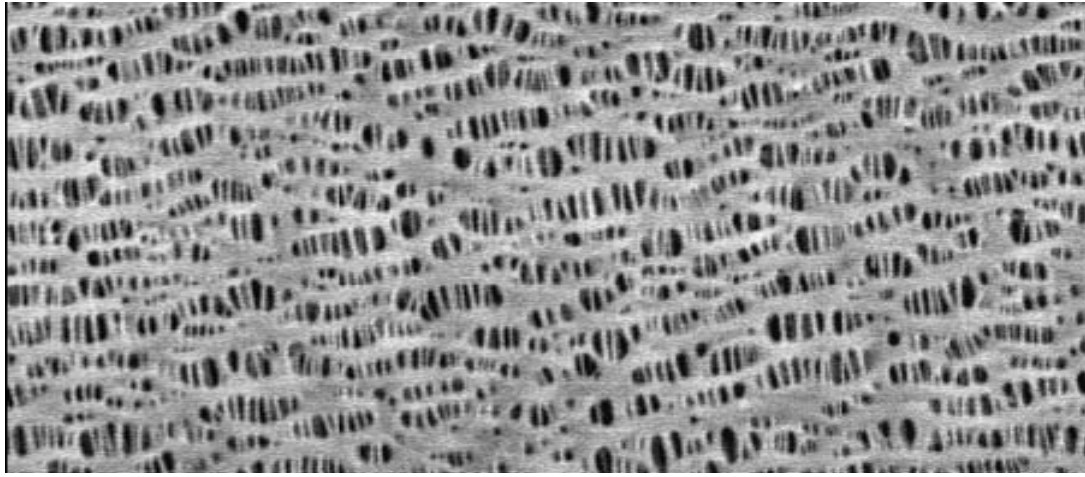
Özellikleri	Birimi	Tipik değeri
Gözeneklilik	%	37
Gözenek çapı	$\mu \times \mu$	0.117 x 0.042
Kalınlık	$\mu$	25
Daralma (çekme)	%	2
Çekme gerilmesi (MD)	kg/cm <sup>2</sup>	1300
Çekme gerilmesi (TD)	kg/cm <sup>2</sup>	130



Şekil 3.9. Celgard 3400 (Kompozit)'nin SEM Fotoğrafi (X20000) [66].

Tablo 3.5. Celgard 2320 (PE)' nin özellikleri [67]

Özellikleri	Birimi	Tipik değeri
Gözeneklilik	%	41
Gözenek çapı	$\mu \times \mu$	TBD
Kalınlık	$\mu$	20
Daralma (çekme)	%	3
Çekme gerilmesi (MD)	$\text{kg/cm}^2$	2000
Çekme gerilmesi (TD)	$\text{kg/cm}^2$	130



Şekil 3.8. Celgard 2320 (PP)' nin SEM Fotoğrafi (X20000) [67].



## **BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT**

### **4.1. Kimyasal Maddeler**

Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflık derecesindedir. Toluen, n-dekanol, kloroform, sikloheksanol, karbontetrakorür, sülfürik asit, NaOH analitik saflıkta olup, Merck firmasından satın alınmıştır. Ekstraktant olarak Alamine 336 kullanılmış ve Cr(VI) için gerekli stok çözelti Reidel-de-Haen firmasından temin edilen; Potasyum Dikromat ( $K_2Cr_2O_7$ )' dan hazırlanmıştır.

### **4.1. Destekli Sıvı Membranların Hazırlanması ve Ölçülmesi**

Destekli sıvı membranlarla yapılan deneysel ölçümler iki bölmeli test hücrelerinde yapılmıştır. Besleme çözeltisi 250 mL sıyırma çözeltisi 200 mL olup, her iki bölme birbirinden membran kesit alanı  $19.63 \text{ cm}^2$  olan bir membran desteği ile ayrılmıştır. Besleme ve sıyırma çözeltileri, kitlesel çözeltilerde ve membran ara yüzeylerindeki konsantrasyon polarizasyonunu önlemek amacıyla bir mekanik karıştırıcı yardımıyla  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  de karıştırılmıştır.

Her bir saatte besleme ve sıyırma çözeltilerinden yaklaşık 1–2 mL kadar örnek eşzamanlı olarak alınarak, istenen Cr analizleri gerekli seyreltmeler yapılarak Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresiyle (Shimadzu AA-6701GF model) ölçülmüştür.

### **4.3. Düz Levha Destekli Sıvı Membranların Hazırlanması ve Ölçülmesi**

Kesikli düz levha destekli sıvı membranlarla yapılan deneysel ölçümler iki bölmeli test hücrelerinde yapılmıştır. Besleme çözeltisi 250 mL, sıyırma çözeltisi 200 mL olup, her iki bölme birbirinden membran kesit alanı (A)  $19.63 \text{ cm}^2$  olan bir membran

desteği ile ayrılmıştır. Besleme ve sıyırma çözeltileri, kitlesel çözeltilerde ve membran ara yüzelerindeki konsantrasyon polarizasyonunu önlemek amacıyla teflon karıştırma uçlarıyla istenen karıştırma hızlarında 20 °C’de mekanik olarak karıştırılmıştır. Her bir saatte besleme ve sıyırma çözeltilerinden yaklaşık 1 mL kadar örnek eş zamanlı olarak alınarak, istenen, Cr ve analizleri AAS ile belirlenmiştir. Permeasyon katsayısı (P), denklem (4.1)’den hesaplanmıştır.

$$\ln \frac{C}{C_o} = -P.t.A.\varepsilon / V_f \quad (4.1)$$

Bu denklemde A:membran kesit alanı (cm<sup>2</sup>); e: membranın gözenekliliği (-); V<sub>f</sub> : besleme çözeltileri hacmi, C ve C<sub>o</sub>: sırasıyla besleme çözeltilerinin herhangi bir t anındaki ve başlangıçtaki metal konsantrasyonları ve t geçen süredir.

Başlangıç kütle akısı (J<sub>o</sub>), konsantrasyon-zaman (C-t) eğrilerinden denklem (4.2)’den hesaplanmıştır.

$$J_o = - \left( \frac{dC}{dt} \right)_o \left( \frac{V_f}{A.\varepsilon} \right) \quad (4.2)$$

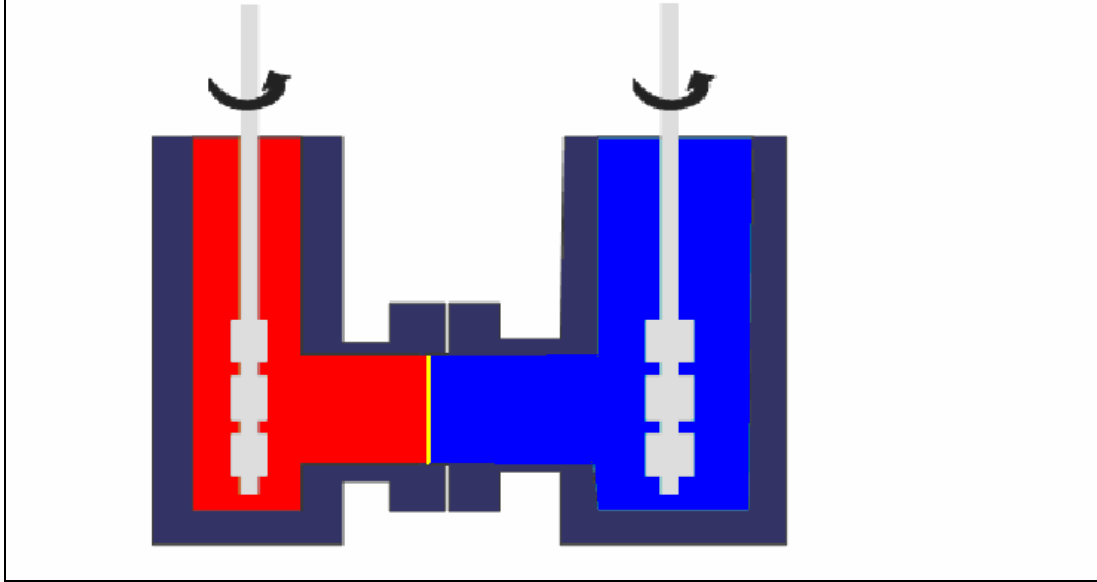
Bu denklemde (dC/dt)<sub>o</sub>, t = 0’daki eğrinin eğimidir, V<sub>f</sub> : besleme çözeltilerinin hacmi ve Ae : membran permeasyonuna ait yüzey alanıdır.

#### 4.4. Membran Desteği

Membran karışımı; yalnızca ekstraktanttan ibaret olup, Alamine 336 %99’un üzerindeki saflıktadır. Polimer destek olarak; Celgard 2500 (PP), Celgard 2320 (PP), Celgard 2400 (PP), Celgard 3400 (Kompozit) (Celgard Inc., ABD) ve polyvinilidenflorür polimer filmleri kullanılmıştır. Polimer filmleri, hazırlanan membran karışımında 10–12 saat süreyle muhafaza edilmiştir. Bu süre sonunda membran karışımının absorplandığı polimer destek, test ünitesine yerleştirilmeden önce, birkaç saniye süreyle üzerindeki sıvının akmasına müsaade edilerek bir kâğıt mendille hafifçe ıslaklığı giderilir. Kullanılan polimer filmlerin bazı özellikleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

#### 4.5. Test Hücresi

Teflon kütükten imal edilen test hücresi şematik olarak Şekil 3’de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Destekli sıvı membrana ait test hücresinin şematik olarak gösterilmesi

#### 4.6. Sistemin Çalışması

Membran karışımı içerisinde emdirilen (empreyne edilen) polimer destek, besleme ve sıyırma bölmeleri arasında itinalı bir şekilde yerleştirildi. Uygun konsantrasyonlarda hazırlanan besleme ve sıyırma çözeltileri, ilgili bölmelere konularak mekanik karıştırıcılar istenen devir sayısına ayarlanarak çalıştırıldı. Her saat sonunda iki bölmeden 1–2 mL kadar örnekler alındı. İşleme, 8 saat veya daha fazla süre devam edildi. Çalışma sonunda karıştırıcı durdurularak, çözeltiler boşaltıldı ve alet suyla iyice çalkalanarak, daha sonra nitrik asit banyosunda bir gece bekletildi. Test hücresi, bir sonraki işlemde kullanılmak üzere tekrar musluk suyu ve ardından saf suyla iyice yıkandı. Alınan numuneler AAS’ de analiz edilerek Cr(VI) miktarları ppm cinsinden tespit edildi.

## BÖLÜM 5. SONUÇLAR

Kromun seyreltik sulu çözeltilerden destekli sıvı membranlarla ekstraksiyonuna etki eden çözücü cinsi, besleme çözeltisi pH'ı, sıyırma çözeltisi NaOH konsantrasyonu, besleme çözeltisi karıştırma hızı, sıyırma çözeltisi karıştırma hızı, ekstraktant tipi (Alamine 336, Alamine 300 ve Aliquat 336) ve ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonu, besleme çözeltisi Cr(VI) konsantrasyonu, polimer destek türü gibi parametreler deneysel olarak incelenerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Toluen, kloroform, n-dekanol, sikloheksanol ve karbontetraklorür gibi çözücülerin kullanılmasından, en yüksek verim kloroform ile elde edilmiş olup, 8 saat sonunda Cr(VI)'nın % 96,7'si ekstrakte edilmiştir.
2. Besleme çözeltisi pH'ı 0,5 ile 5.0 arasında değiştirilmiş olup, en yüksek verim pH=0,5 değerinde 8 saatte % 92,3 olarak elde edilmiştir.
3. Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonu % 0,5 w/w ile % 3 w/w arasında değiştirilmiş olup, en yüksek ekstraksiyon verimi % 3 w/w NaOH ile elde edilmiştir. Deney sonunda % 3 w/w NaOH ile 8 saatte % 94,9 'lık ekstraksiyon verimine ulaşılmıştır.
4. Besleme çözeltisi karıştırma hızı 600 devir/dakika ile 1500 devir/dakika arasında değiştirilmiş olup, en yüksek ekstraksiyon verimi 1200 devir/dakika'da %99,6 olarak elde edilmiştir.
5. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı 600 devir/dakika ile 1500 devir/dakika arasında değiştirilmiş olup, en yüksek ekstraksiyon verimi 1200 devir/dakika'da %94,9 olarak elde edilmiştir.

**6.** Ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonu, kloroform çözücü olarak kullanılarak % 0 w/w ile % 20 w/w arasında değiştirilmiş olup, en yüksek verim % 5 w/w Alamine 336 ile elde edilmiştir. 8 saatte kromun % 95.1'i ekstrakte edilmiştir. Ekstraktant konsantrasyonunun artırılması bu değere kadar ekstraksiyon verimini artırmıştır.

**7.** Ekstraktant türü olarak Alamine 336, Alamine 308 ve Aliquat 336 kullanılmış ve yine görülmüştür ki en yüksek ekstraksiyon verimi Alamine 336 ile sağlanmakta olup 8 saatte % 94 verim elde edilmiştir.

**8.** Polimer destek türü olarak Celgard 2500 (PP), Celgard 2320 (PE), Celgard 2400 (PP), Celgard 3400 (Kompozit) (Celgard Inc., ABD) ve polivinilidenflorür polimer filmleri kullanılmış ve görülmüştür ki Celgard 2500 (PP) polimer destek membran ile 8 saatte % 95,22lik birekstraksiyon verimine ulaşılmıştır.

**9.** Mevcut deneysel parametrelerin incelenmesinden optimum şartlar aşağıdaki gibi elde edilmiştir:

- Çözücü: Kloroform
- Ekstraktant türü: Alamine 336
- Polimer destek türü: Celgard 2500 (PP)
- Besleme çözeltisi pH'ı: 0,5
- Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonu: %3 w/w NaOH
- Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak
- Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak
- Ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonu: % 5 w/w

**10.** Besleme çözeltisi Cr(VI) konsantrasyonu 100 mg/L ile 2000 mg/L arasında değiştirilmiş ve en yüksek permeasyon katsayısına 200 mg/L değerinde ulaşılmıştır. Kromun başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ) ve permeasyon katsayısı (P) optimum şartlarda, 200 mg/L  $Cr^{6+}$  çözeltisi için sırasıyla  $2,859 \cdot 10^{-8}$  kg/m<sup>2</sup>.s ve  $3,943 \cdot 10^{-5}$  m/s olarak bulunmuştur.

**11.** (Cr/ Ni) ikili karışımları optimum şartlarda incelenmiştir. 100, 200 ve 400 mg/L Cr ve sabit 500 mg/L Ni'den ibaret ikili karışımların optimum şartlarda ekstraksiyonu deneysel olarak incelendi. 100/500 mg/L ve 200/500 mg/L oranlarındaki ikili karışımlar 6 saat, 400/500 mg/L oranındaki çözelti 8 saat süreyle ekstrakte edildi. En yüksek ekstraksiyon verimi 200/500 mg/L Cr/Ni karışımında elde edilmiştir.. Kromun ve nikelin sırası ile ekstraksiyon verimleri; % 96,10 ve %0,10 olarak tespit edilmiştir. Cr(VI)'nın nikel göre ayırma faktörleri ( $\alpha$ ) denklem (3.15)'den hesaplanarak 6. saatte sırasıyla her bir deneydeki ayırma faktörleri  $\alpha_{Cr/Ni}$ ; 280,9, 108,2, 14.8 olarak bulunmuştur.

**12.** (Cr+Ni+Cu) üçlü karışımlarından Cr(VI)'nın selektif olarak ayrılması optimum şartlarda incelenmiştir. 100, 200 ve 400 mg/L Cr ve 500 mg/L Ni ve 500 mg/L Cu'dan ibaret karışımlar hazırlanmış ve üçlü karışımların optimum şartlarda ekstraksiyonu incelenmiştir. 100/500/500 mg/L (Cr/Ni/Cu) ve 200/500/500 mg/L (Cr/Ni/Cu) oranlarındaki üçlü karışımlar 6 saat, 400/500/500 mg/L (Cr/Ni/Cu) oranlarındaki üçlü karışım 8 saat süreyle ekstrakte edilmiştir. Bu üçlü karışımlar için Cr'nin diğer metaller göre ayırma faktörleri hesaplanarak 6 saatte sırasıyla; kromun nikel ve bakıra göre ayırma faktörleri ( $\alpha$ ) denklem (3.15) hesaplanarak 6. saatte sırasıyla  $\alpha_{Cr/Ni}$ ; 44, 526,8, 27,1 ve  $\alpha_{Cr/Cu}$ ; 15,5, 20,8, 12,1 olarak bulunmuştur.

## BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

### Giriş

Sıvı membran sistemleri sıyırma çözeltisi olduğu kadar, membranın da (çözücü, taşıyıcı veya ekstraktant, katkı maddelerinden ibaret) uygun bir şekilde seçilmesi sonucu, bir veya daha fazla komponentin (metal iyonları, organikler vs. gibi) giderilmesi, ekstraksiyonu veya konsantrasyonuna hale getirilmesi mümkündür.

Kromun seyreltik sulu çözeltilerden destekli sıvı membranlarla ekstraksiyonuna etki eden çözücü cinsi, besleme çözeltisi pH'sı, sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonu, besleme çözeltisi karıştırma hızı, sıyırma çözeltisi karıştırma hızı, ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonu gibi parametreler incelenerek optimum ekstraksiyon şartlarına ulaşılmış ve bu şartlarda besleme çözeltisi Cr(VI) konsantrasyonu, ekstraktant tipi, polimer destek tipinin Cr(VI) ekstraksiyonuna etkilei de incelenmiştir. Buna ilaveten ikili (Cr/Ni) ve üçlü (Cr/Ni/Cu) karışımlardan Cr(VI)'nın selektif olarak ayrılması incelenerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

### 6.1. Çözücü Cinsinin Etkisi

Toluen, kloroform, n-dekanol, sikloheksanol ve karbontetraklorür gibi çözücülerin ekstraksiyon hızına veya verimine etkisi besleme fazında Tablo 6.1 ve Şekil 6.1 ve sıyırma fazında ise Tablo 6.2 ile Şekil 6.2'de gösterilmektedir. Permeasyon katsayısı (P)'nin çözücü cinsine bağlı olarak değişimi ve başlangıç kütle akısı (J) Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'de gösterilmiştir. Gerek besleme fazı ve gerekse sıyırma fazında çözücü olarak kloroformun iyi bir performans gösterdiği görülmektedir. Bu çözücüye ise sırasıyla CCl<sub>4</sub>, toluen, sikloheksan ve n-dekanol takip etmektedir. 8 saat sonunda Cr(VI)'nin % 96,7'si ekstrakte edilmiştir. Bununla beraber ekstraksiyon süresinin

artmasıyla ekstraksiyon veriminde çok küçük bir artış görüleceği anlaşılmaktadır. Şekil 6.1, 6.2, 6.3 ve 6.4'den de görüleceği gibi, karbon tetraklorür ve toluen de kloroforma yakın bir ekstraksiyon verimine sahiptir.

## 6.2. Besleme Çözeltisi pH'nın Etkisi

Besleme çözeltisi pH'nın Cr(VI) tranferi üzerine pH= 0,5-5,0 aralığında incelenmiş ve sonuçlar besleme fazı için Tablo 6.3 ve Şekil 6.5'de, sıyırma fazı için ise Tablo 6.4 ve Şekil 6.6'de verilmektedir. Permeasyon katsayısı (P) ve başlangıç kütle akısı (J)'nin besleme çözeltisi pH'ı ile değişmesi sırasıyla Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de gösterilmiştir. Besleme çözeltisi pH'ı 0,5 iken en yüksek ekstraksiyon verimine % 92,3 verimle ulaşılmıştır. pH)0,5 olduğunda yani bazik bölgeye doğru gidildikçe, ortamdaki Cr(VI) türlerinin  $Cr_2O_7^{2-}$  'dan  $CrO_4^{2-}$ 'a dönüşmesi nedeniyle ekstraksiyon veriminin düştüğü gözlenmiştir. Daha düşük pH'larda yani daha asidik bölgeye gidildikçe ortamdaki  $Cr_2O_7^{2-}$ 'nin iyonik olarak bulunmaktan ziyade  $H_2Cr_2O_7$  olarak bulunmayı tercih ettiğinden dolayı ekstraksiyon veriminin düştüğü düşünülmektedir.

## 6.3. Sıyırma Çözeltisi (NaOH) Konsantrasyonunun Etkisi

Sıyırma çözeltisinin (NaOH) konsantrasyonu % 0,5 (w/w) ile % 3,0 (w/w) arasında değiştirilmiş olup, Cr(VI)'nın ekstraksiyon hızı veya ekstraksiyon verimine etkisi besleme fazı için Tablo 6.5 ile Şekil 6.9'de, sıyırma çözeltisi için ise Tablo 6.6 ile Şekil 6.10'da gösterilmektedir. Permeasyon katsayısı (P) ve başlangıç kütle akısı (J)'nin sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'de gösterilmiştir. Tablo 6.5'den en yüksek ekstraksiyon veriminin %3.0 (w/w) NaOH ile elde edildiği görülmektedir. Deney sonunda %3 (w/w) NaOH ile 8 saatte % 94,9 'lık ekstraksiyon verimine ulaşılmıştır. Şekillerden NaOH konsantrasyonundaki artış ile Cr (VI) ekstraksiyon yüzdesinin arttığı görülmüş. Bu artış membran ve sıyırma ara yüzeyindeki metal komplekslerinin artması sebebiyle destekli sıvı membran (DSM) içerisinden difüzyon için gerekli olan itici kuvvetinin yüksek olmasındandır.



#### 6.4. Besleme Çözeltisi Karıştırma Hızının Etkisi

Besleme çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyon hızına veya verimine etkisi besleme fazı için Tablo 6.7 ile Şekil 6.13'de, sıyırma fazında ise Tablo 6.8 ile Şekil 6.14'de gösterilmektedir. Permeasyon katsayısı (P) ve başlangıç kütle akısı (J)'nin besleme çözeltisi karıştırma hızına bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'de gösterilmiştir. Besleme çözeltisi karıştırma hızı 600 devir/dakika ile 1500 devir/dakika arasında değiştirilmiştir. Tablo 6.7 ve Şekil 6.13'den en yüksek ekstraksiyon veriminin 1200 devir/dakika karıştırma hızı ile %99,6 olarak elde edilmekte, sıyırma çözeltisindeki Cr(VI) konsantrasyonu karıştırma hızının artmasıyla artmakta ve bu suretle de Cr(VI) ekstraksiyon verimi de artmaktadır. Bu durum besleme-membran ara yüzeyine bitişik sulu faza ait sınır tabaka kalınlığının, besleme çözeltisi karıştırma hızının artmasına karşılık azalması sonucu, Cr(VI)'nın ekstraksiyon hızının artmasına yol açmıştır. Karıştırma hızı arttıkça permeasyon katsayısı artma eğilimindedir. Aynı şekilde en yüksek ekstraksiyon hızı 1200 dev/dak'da elde edilmiştir. Ancak 1200 dev/dak'dan yüksek karıştırma hızlarında permeasyon katsayısı tekrar azalmaktadır. Bu ise sulu fazdaki sınır tabaka kalınlığının artan karıştırma hızı ile azaldığını göstermektedir. Yani karıştırma hızı yüksek olduğunda karıştırma ile sebep olunan yüksek tirbülanstı dolayısı membran gözeneklerindeki ekstraktantın gözeneklerden dışarıya çıkmasıyla sonucu ekstraksiyon yüzdesi azalır. Bu sebeple müteakip çalışmalarda 1200 dev/dak hız kullanılmıştır.

#### 6.5.Sıyırma Çözeltisi Karıştırma Hızının Etkisi

Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI)ekstraksiyon hızına veya verimine etkisi besleme fazı için Tablo 6.9 ile Şekil 6.17'da, sıyırma fazında ise Tablo 6.10 ile Şekil 6.18'de gösterilmektedir. Permeasyon katsayısı (P) ve başlangıç kütle akısı (J)'nin sıyırma çözeltisi karıştırma hızına bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 6.19 ve Şekil 6.20'da gösterilmiştir. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı 600 devir/dakika ile 1500 devir/dakika arasında değiştirilmiştir. Besleme fazındaki Cr(VI) konsantrasyonunun zamanla değişmesinden, en yüksek ekstraksiyon veriminin 1200 devir/dakika'lık karıştırma hızıyla elde edildiği Tablo 6.9 ve Şekil 6.16'da

görülmektedir. Bu karıştırma hızında ekstraksiyon veriminin 8 saatte %94,9 olduğu bulunmuştur. Sıyırma çözeltisindeki ölçümlerden, en yüksek ekstraksiyon veriminin 1200 devir/dakika karıştırma hızında meydana geldiği Tablo 6.10 ve Şekil 6.17'den görülmektedir. Bu durum ise, besleme çözeltisi karıştırma hızında olduğu gibi, besleme-membran ara yüzeyine bitişik sulu fazdaki sınır tabaka kalınlığının yüksek karıştırma hızının bir sonucu olarak azalması ve böylece Cr(VI) ekstraksiyon hızının artmasına yol açmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer olarak 1200 dev/dak'nın yukarıdaki karıştırma hızlarında karıştırmanın sebep olduğu yüksek tirbülans nedeniyle membran gözeneklerindeki taşıyıcının veya ekstraktantın dışarıya akması sebebiyle permeasyon katsayısı tekrar azalmaktadır.

### **6.6. Ekstraktant (Alamine 336) Konsantrasyonunun Etkisi**

Ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonunun ekstraksiyon hızı veya ekstraksiyon verimine etkisi besleme fazı için Tablo 6.11 ile Şekil 6.21'de, sıyırma çözeltisi için ise Tablo 6.12 ile Şekil 6.22'de gösterilmektedir. Permeasyon katsayısı (P) ve başlangıç kütle akısı (J)'nin ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 6.23 ve Şekil 6.24'de gösterilmiştir. Alamine 336 konsantrasyonu % 0 ile % 20 arasında değiştirildiğinde, en yüksek ekstraksiyon veriminin % 5 Alamine 336 ile % 95,1 olarak elde edildiği Tablo 6.11 ile Şekil 6.21'den görülmektedir. Alamine konsantrasyonu %0'dan %5'e artırıldığında ekstraksiyon verimi artmaktadır. % 5'den büyük Alamine 336 konsantrasyonlarında ise ekstraksiyon verimi azalmaktadır. Bunun sebebi artan Alamine 336 konsantrasyonu ile membran viskozitesinin artması sonucu krom kompleksinin difüzyon hızının azalması ve sonuç olarak da permeasyon katsayısının ve kütle akısının azalmasıdır. Bu sebepten DSM'deki toplam taşınım prosesi gözenekli membrandaki difüzyon ile kontrol edilmektedir.

### **6.7 Ekstraktant Türünün Etkisi**

Çeşitli ekstraktant tiplerinin ekstraksiyon verimine ekstraktant türünün etkisi üç farklı tür (Alamine 336, Alamine 308 ve Aliquat 336 ) için denenerek sonuçlar besleme çözeltisi için Tablo 6.13 ile Şekil 6.25'de, sıyırma çözeltisi için ise Tablo 6.14 ve

Şekil 6.26'da verilmektedir. Permeasyon katsayısı (P) ve başlangıç kütle akısı (J)'nin ekstraktant tersiyer veya kuaterner amonyum bileşiklerine bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 6.27 ve Şekil 6.28'de gösterilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü kadarıyla Cr(VI)'nın ekstraksiyonuna en uygun ekstraktant Alamine 336'dır.

### 6.8 . Polimer Destek Türünün Etkisi

Polimer destek olarak Celgard 2500 (PP), Celgard 2320 (PE), Celgard 2400 (PP), Celgard 3400 (Kompozit) (Celgard Inc., ABD) ve polivinilidenflorür polimer filmleri kullanılmış ve sonuçlar besleme çözeltisi için Tablo 6.15 ile Şekil 6.28'de, sıyırma çözeltisi için ise Tablo 6.16 ve Şekil 6.29'de verilmektedir. Permeasyon katsayısı (P) ve başlangıç kütle akısı (J)'nin polimer destek türüne bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 6.31 ve Şekil 6.32'de gösterilmiştir. En yüksek ekstraksiyon verimine Celgard 2500 PP polimer membranda ulaşılmıştır. Mevcut membranın hem porozite yönünden hem de çözücüye uyum sağlama yönünden diğer membranlara üstünlük gözlenmiştir.

### 6.9. Optimum Şartların Elde Edilmesi

Yukarıdaki deneysel parametlerin incelenmesinden optimum şartlar elde edilmiştir:

- Çözücü: Kloroform
- Besleme çözeltisi pH'ı: 0,5
- Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonu: %3 w/w NaOH
- Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak
- Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak
- Ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonu: % 5 w/w
- Ekstraktant tipi (Alamine 336, Alamine 300 ve Aliquat 336 ): Alamine 336
- Polimer destek tipi: Celgard 2500

### 6.10. Besleme Çözeltisi Cr(VI) Konsantrasyonunun Etkisi

Optimum şartlarda besleme çözeltisindeki Cr(VI) konsantrasyonu 100 mg/L ile 2000 mg/L arasında değiştirilerek ekstraksiyon hızına etkisi besleme çözeltisi için Tablo 6.18 ile Şekil 6.34'de, sıyırma çözeltisi için ise Tablo 6.17 ve Şekil 6.33'de verilmektedir. Permeasyon katsayısı (P) ve başlangıç kütle akısı (J)'nin besleme çözeltisi Cr(VI) konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 6.35 ve Şekil 6.36'de gösterilmiştir. Kromun başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ) ve permeasyon katsayısı (P) optimum şartlarda, 200 mg/L  $Cr^{6+}$  çözeltisi için sırasıyla  $2,859 \cdot 10^{-8}$  kg/m<sup>2</sup>.s ve  $3,943 \cdot 10^{-5}$  m/s olarak bulunmuştur. Beklendiği gibi düşük besleme konsantrasyonlarında Cr(VI) daha kısa sürelerde ekstrakte olmaktadır. Konsantrasyon arttıkça ekstraksiyon veriminin düşmesi su-membran arayüzeyinde meydana gelen membran-metal kompleks trafiğinin yoğun olmasıyla açıklanabilir. Membran su arayüzeyinde oluşan kompleks miktarı ne kadar yoğunsa (bu durum Cr(VI) konsantrasyonuna bağlıdır) membran içerisinde taşınım o ölçüde azalmaktadır.

### 6.11. İkili Karışımlar

(Cr/ Ni) ikili karışımları optimum şartlarda incelenmiştir. 100, 200 ve 400 mg/L Cr ve sabit 500 mg/L Ni'den ibaret ikili karışımların optimum şartlarda ekstraksiyonu deneysel olarak incelendi. 100/500 mg/L ve 200/500 mg/L konsantrasyonundaki ikili karışımlar 6 saat, 400/500 mg/L konsantrasyonundaki çözelti 8 saat süreyle ekstrakte edildi ve sonuçlar besleme çözeltisi için Tablo 6.19 ile Şekil 6.37'da, sıyırma çözeltisi için ise Tablo 6.20 ve Şekil 6.38'de verilmektedir. Permeasyon katsayısı (P) ve başlangıç kütle akısı (J)'nin Cr/Ni ikili karışım konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 6.39 ve Şekil 6.40'da gösterilmiştir. En yüksek ekstraksiyon verimine 200/500 mg/L Cr/Ni karışımında elde edilmiştir. Kromun ve nikelin sırası ile ekstraksiyon verimleri; % 96,10 ve %0,10 olarak tespit edilmiştir. Cr(VI)'nin nikel göre ayırma faktörleri ( $\alpha$ ) denklem (3.15)'den hesaplanarak 6 saatte sırasıyla 280,9, 108,2, 14.8 olarak bulunmuştur. Ayrıntılı gösterim Tablo 6.21'de, karşılaştırmalı grafik ise Şekil 6.41'da gösterilmiştir.

## 6.12. Üçlü Karışımlar

(Cr+Ni+Cu) üçlü karışımlarından Cr(VI)'nın selektif olarak ayrılması optimum şartlarda incelenmiştir. 100, 200 ve 400 mg/L Cr ve sabit 500 mg/L Ni ve Cu'dan ibaret üçlü karışımların optimum koşullarda ekstraksiyonu incelenmiştir. 100/500/500 mg/L ve 200/500/500 mg/L oranlarındaki ikili karışımlar 6 saat, 400/500/500 oranlarındaki üçlü karışım 8 saat süreyle ekstrakte edildi ve sonuçlar besleme çözeltisi için Tablo 6.23 ile Şekil 6.42'da, sıyırma çözeltisi için ise Tablo 6.24 ve Şekil 6.43'de verilmektedir. Permeasyon katsayısı (P) ve başlangıç kütle akısı (J)'nin Cr/Ni/Cu üçlü karışım oranına bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 6.44 ve Şekil 6.45'da gösterilmiştir. En yüksek ekstraksiyon verimine 200/500/500 mg/L Cr/Ni/Cu üçlü karışımında ulaşılmıştır. Kromun, nikelin ve bakırın sırası ile ekstraksiyon verimleri; % 85,2, %0,16 ve %3.34 olarak tespit edilmiştir. Cr(VI)'nın nikel ve bakıra göre ayırma faktörleri ( $\alpha$ ) denklem (3.15) hesaplanarak 6. saatte sırasıyla  $\alpha_{Cr/Ni}$ ; 44, 526,8, 27,1 ve  $\alpha_{Cr/Cu}$ ; 15,5, 20,8, 12,1 olarak bulunmuştur. Ayırma faktörlerine ait ayrıntılı veriler Tablo 6.24 ve Tablo 6.25'de verilmiştir. Sonuçlar doğrultusunda Cr(VI)'nın Ni ve Cu yanında etkin ve selektif olarak ayrılabilirdiği anlaşılmıştır.

## 6.13. Öneriler

Celgard 2500 (PP), Celgard 2320 (PE), Celgard 2400 (PP), Celgard 3400 (Kompozit) (Celgard Inc., ABD) ve polivinilidenflorür polimer filmlerine ilaveten Teflon polimer filmleri de kullanılmalıdır.

İçerisinde Cr(VI)'nın bulunduğu pratik öneme sahip bazı atık çözeltilerden (elektro kaplama vb) veya atık sulardan Cr(VI)'nın seçici olarak ayrılması, geriye kazanılması, hatta atık çözeltilerde mevcut tüm metallerin geriye kazanılması veya giderilmesi sanayide halen kullanılan “çöktürme” ve “solvent ekstraksiyon” gibi geleneksel proseslere alternatif olarak ele alınmalıdır.

Besleme çözeltisi karıştırma hızı ile permeasyon katsayısı incelenmesinde karıştırma hızı 1200 ile 1500 dev/dak arasında 50 dev/dak aralıklarla denenmelidir. Böylece

ekstraksiyon veriminin en yüksek olduğu membran-sulu fazın kalınlığı deneysel olarak tespit edilebilir.

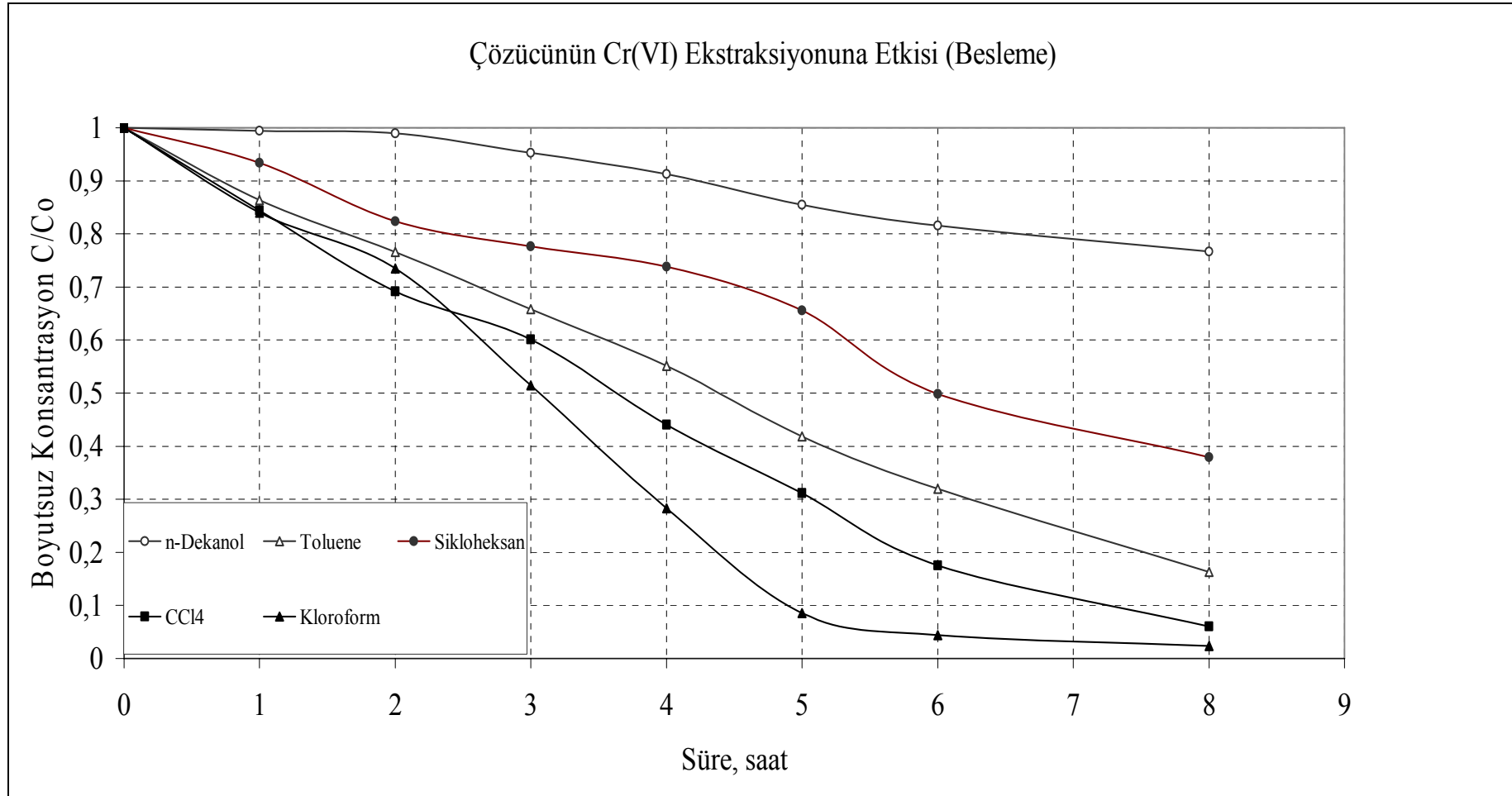
Alamine 336 konsantrasyonunu % 0 ile % 20 arasında değiştirilmiştir.%5'e kadar %1'lik aralıklarla değiştirilen konsantrasyon, bu derişimden sonra %5'lik aralıklarla değiştirilmiştir. Konsantrasyonun %5'den % 10'a kadar %2'lik aralıklarla değiştirilmesi ekstraksiyon için daha uygun Alamine 336 konsantrasyonunun bulunmasını sağlayabilir.

Membran karışımındaki Alamine 336 konsantrasyonuna bağlı olarak membran viskozitesinin nasıl değiştiiğini deneysel olarak tespit etmek DSM'deki toplam taşınım prosesinin mikro gözenekli polimer filmdeki sıvı membrandaki difüzyonla kontrol edildiği konusunda bir açıklama getirmek için faydalı olabilir.

Destekli sıvı membran prosesinin matematiksel modellenmesi yapılarak, teorik ve deneysel sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılabilir.

Tablo 6.1. Çözücü cinsinin Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme): (Çözücü: % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 2.0; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %2 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

SÜRE	Çözücünün Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi (Besleme)									
	CCl4		Kloroform		Sikloheksan		n-Dekanol		Toluen	
	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co
0	442,3	1,000	379,8	1,000	393,0	1,000	353,8	1,000	409,3	1,000
1	373,3	0,844	319,1	0,840	367,2	0,934	351,8	0,994	353,4	0,863
2	305,8	0,691	279,2	0,735	323,9	0,824	350,1	0,990	313,4	0,766
3	266,0	0,601	195,6	0,515	305,2	0,777	337,0	0,953	269,5	0,658
4	194,9	0,441	107,5	0,283	290,0	0,738	322,9	0,913	225,5	0,551
5	137,7	0,311	32,6	0,086	257,9	0,656	302,3	0,855	171,4	0,419
6	77,4	0,175	16,8	0,044	195,9	0,499	288,5	0,815	131,0	0,320
8	26,8	0,061	9,1	0,024	149,0	0,379	271,3	0,767	66,8	0,163
10	25,7	0,058	2,9	0,008	77,5	0,197	253,4	0,716	30,5	0,075
12	23,4	0,053	12,6	0,033	49,7	0,126	252,1	0,713	29,8	0,073

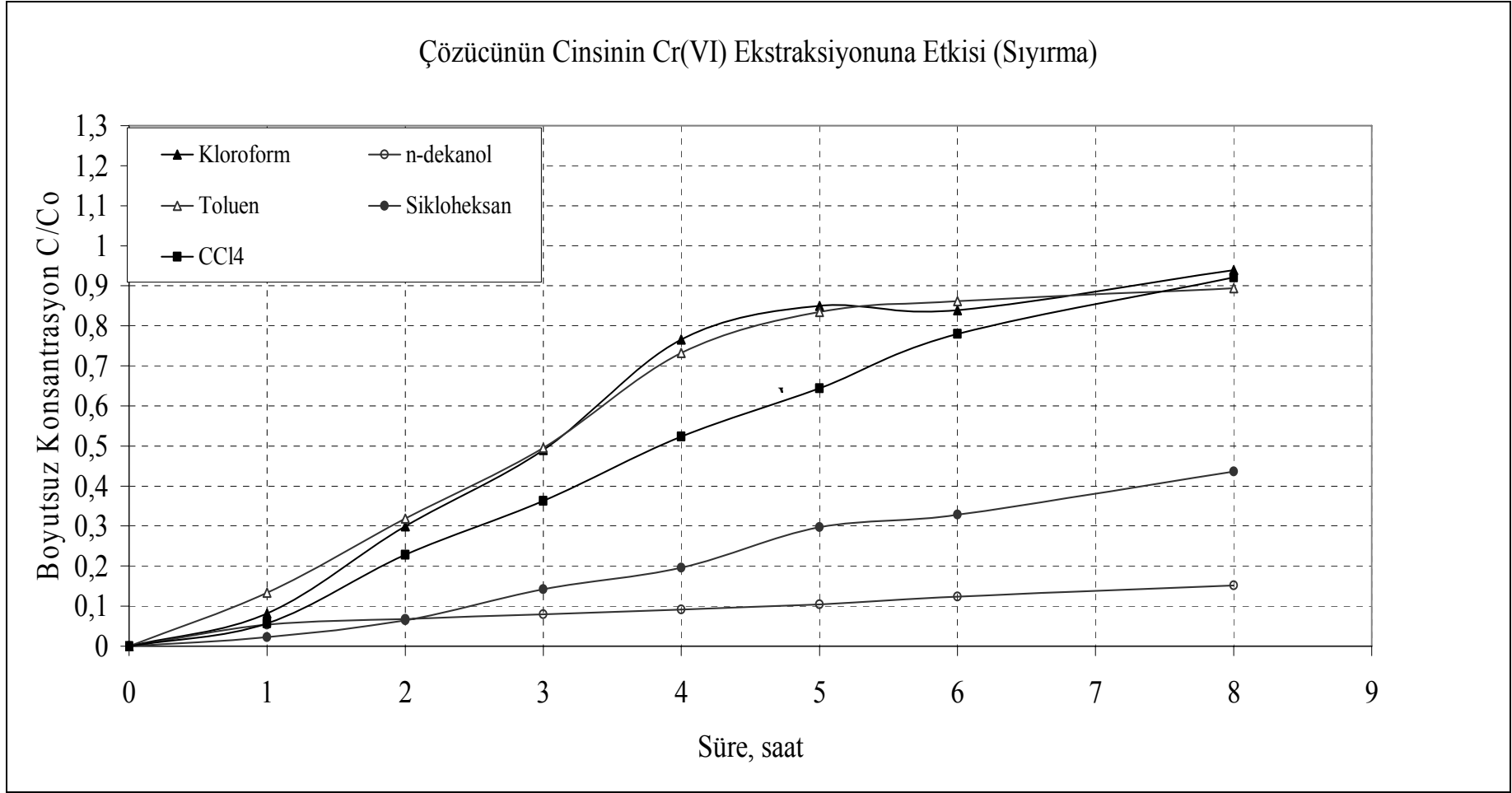


Şekil 6.1. Çözücü cinsinin Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme) (Çözücü: % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 2.0; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %2 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

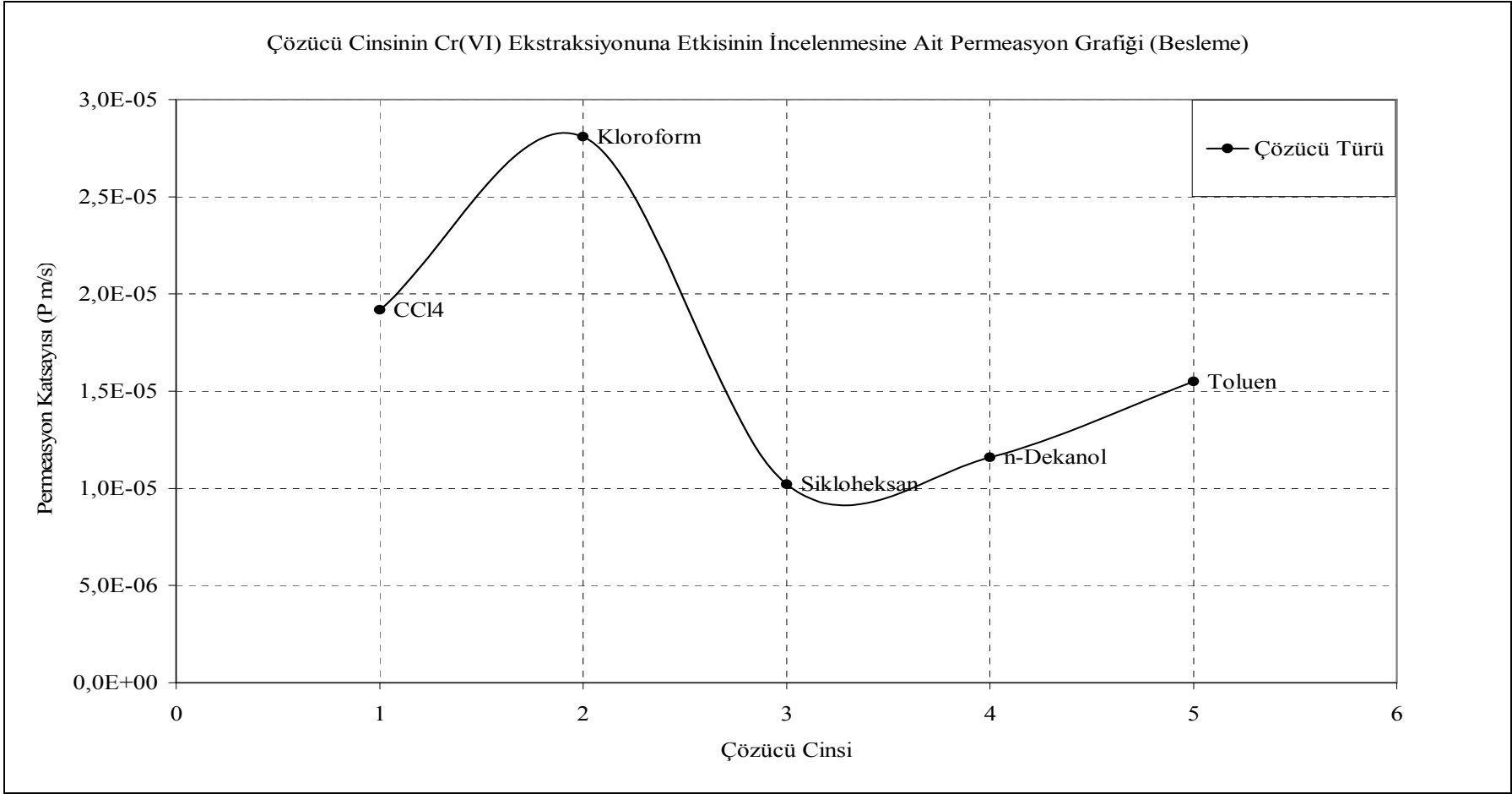


Tablo 6.2. Çözücü cinsinin Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma): (Çözücü: % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 2.0; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %2 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

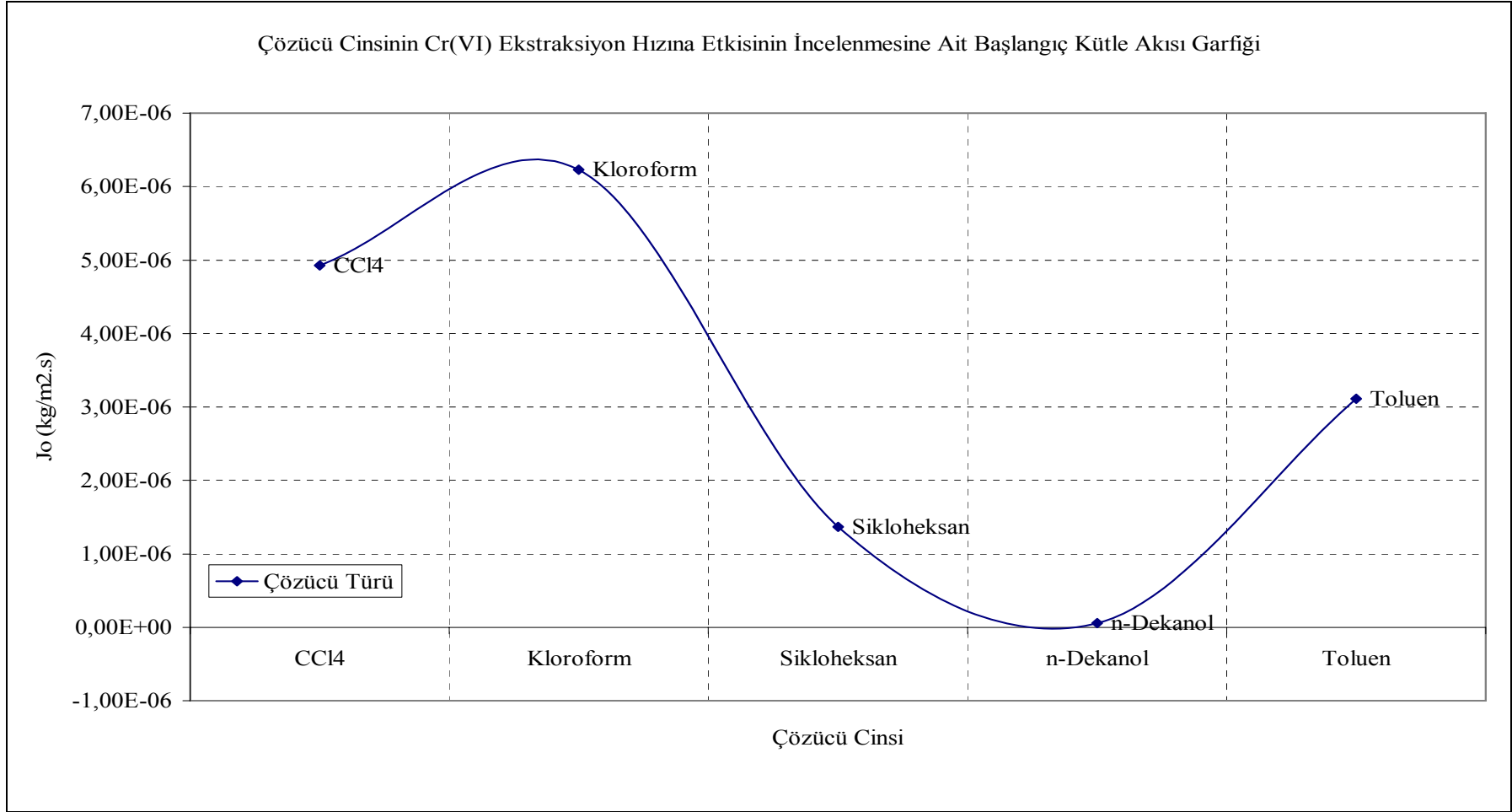
SÜRE	Çözücünün Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi (Sıyırma)														
	CCl4			Kloroform			Sikloheksan			n-Dekanol			Toluen		
	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)
0	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000
1	86,3	25,3	0,057	75,8	31,1	0,082	32,3	9,0	0,023	19,1	19,1	0,054	69,9	54,7	0,134
2	170,7	100,8	0,228	125,7	113,6	0,299	86,5	25,5	0,065	24,1	24,1	0,068	119,9	130,4	0,319
3	220,4	160,8	0,363	230,2	186,1	0,490	109,7	55,7	0,142	28,3	28,3	0,080	174,9	202,6	0,495
4	309,3	231,3	0,523	340,3	290,7	0,765	128,8	77,2	0,196	32,5	32,5	0,092	229,8	299,9	0,733
5	380,7	285,0	0,644	434,0	322,6	0,850	168,9	116,7	0,297	36,9	36,9	0,104	297,4	341,7	0,835
6	456,1	345,1	0,780	453,7	318,6	0,839	246,4	129,2	0,329	43,8	43,8	0,124	347,9	352,8	0,862
8	519,3	407,4	0,921	463,3	356,5	0,939	305,0	171,6	0,437	53,7	53,7	0,152	428,2	366,0	0,894
10	520,7	423,3	0,957	471,1	379,7	1,000	394,4	220,3	0,561	68,4	68,4	0,193	473,5	379,7	0,928
12	523,7	430,8	0,974	459,0	385,7	1,016	429,1	249,0	0,633	73,9	73,9	0,209	474,4	385,7	0,942



Şekil 6.2. Çözücü cinsinin Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma) (Çözücü: % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 2.0; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %2 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))



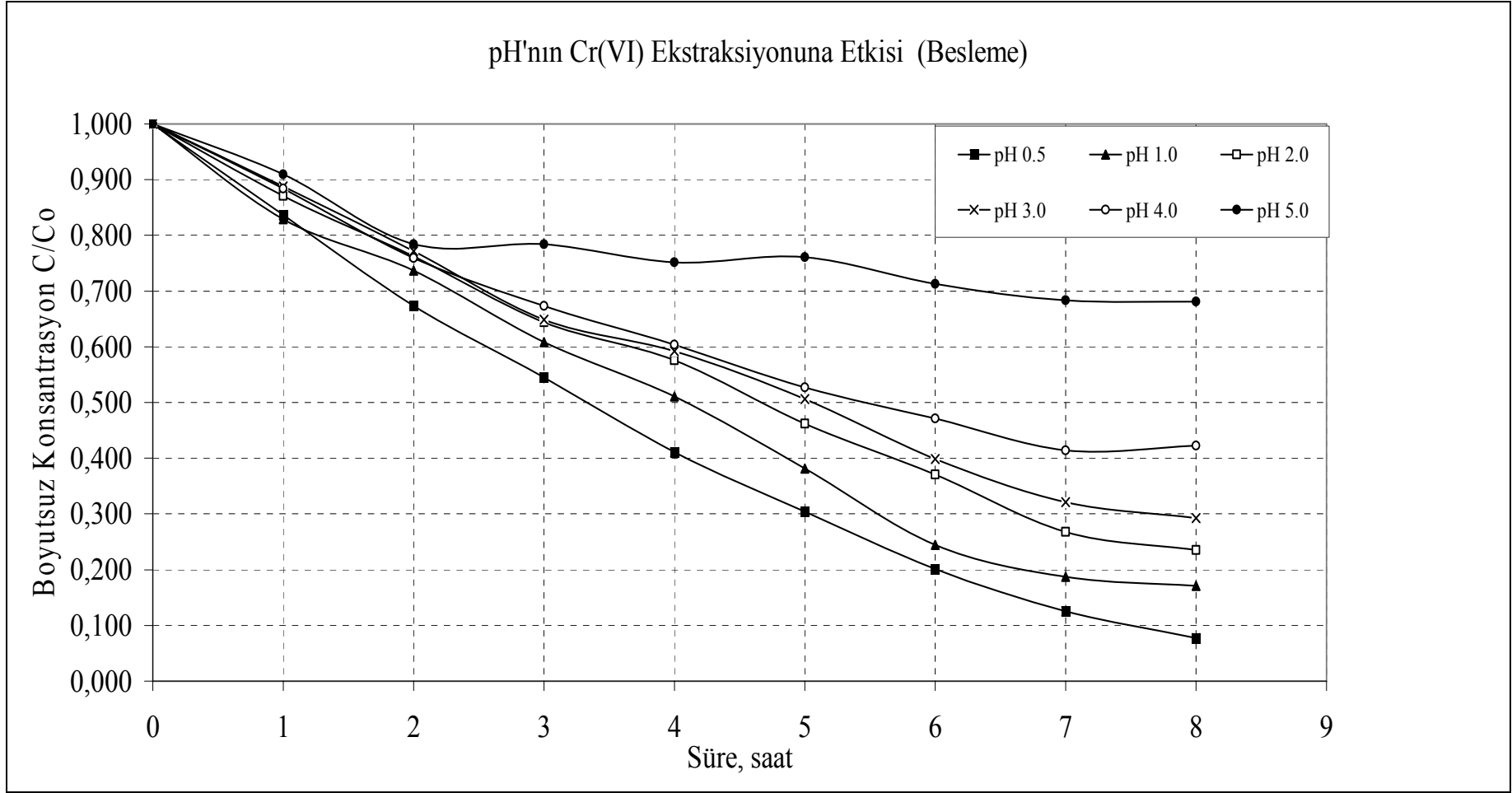
Şekil 6.3. Çözücü cinsinin Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P) (Çözücü: % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 2.0; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %2 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))



Şekil 6.4. Çözücü cinsinin Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ) (Çözücü: % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 2.0; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %2 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

Tablo 6.3. Besleme çözeltisi pH'nın Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme): (Çözücü (Kloroform): % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %2 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

SÜRE	Besleme çözeltisi pH'nın Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)											
	pH 0,5		pH 1.0		pH 2.0		pH 3.0		pH 4.0		pH 5.0	
	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co
0	400,4	1,000	366,9	1,000	407,3	1,000	406,1	1,000	368,8	1,000	432,1	1,000
1	335,1	0,837	304,2	0,829	354,8	0,871	360,5	0,888	326,0	0,884	393,0	0,909
2	269,5	0,673	270,3	0,737	310,4	0,762	313,3	0,771	280,0	0,759	338,8	0,784
3	218,2	0,545	223,1	0,608	262,4	0,644	263,5	0,649	248,2	0,673	338,9	0,784
4	164,5	0,411	187,4	0,511	234,5	0,576	240,4	0,592	222,6	0,604	324,7	0,752
5	121,7	0,304	139,9	0,381	188,3	0,462	205,7	0,507	194,5	0,527	328,8	0,761
6	80,5	0,201	89,8	0,245	151,0	0,371	161,8	0,398	173,8	0,471	307,9	0,713
7	50,2	0,125	68,8	0,187	108,9	0,267	130,5	0,321	152,8	0,414	295,4	0,684
8	30,8	0,077	62,8	0,171	95,9	0,236	118,8	0,292	155,9	0,423	294,2	0,681

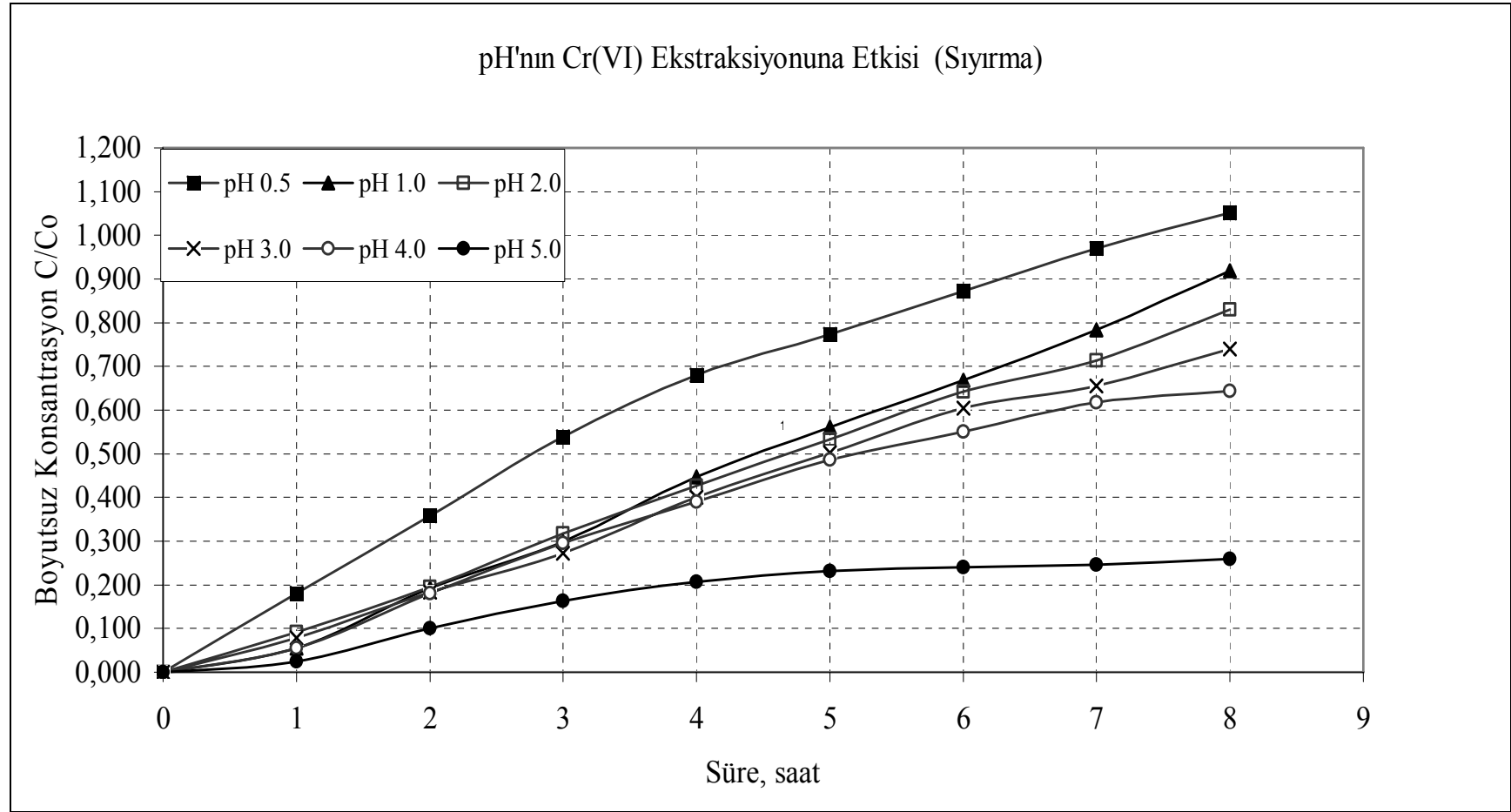


Şekil 6.5. Besleme çözeltisi pH'nın Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme) (Çözücü (Kloroform): % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %2 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

Tablo 6.4. Besleme çözeltisi pH'nın Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma): (Çözücü (Kloroform): % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %2 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

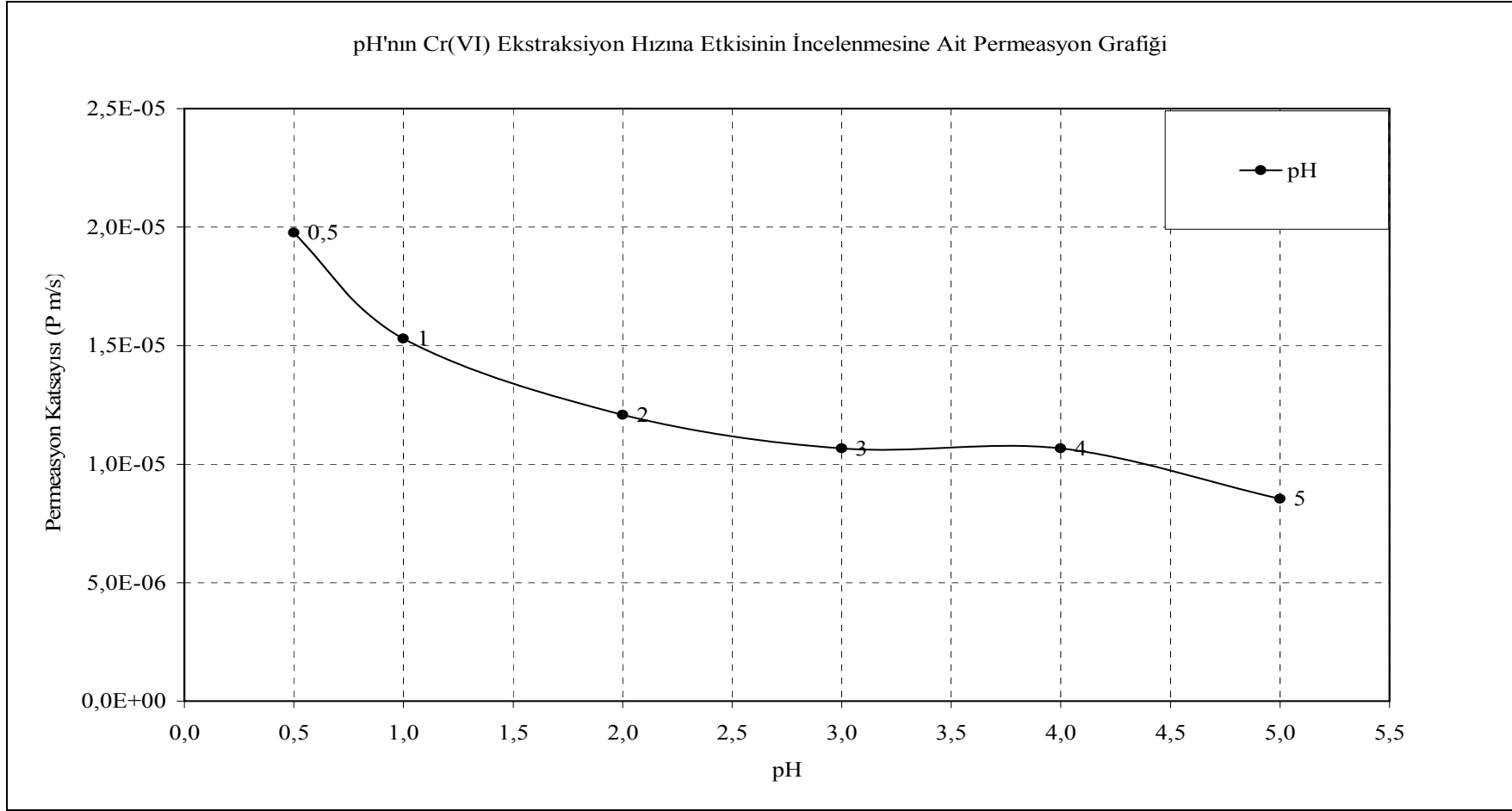
SÜRE	pH'nın Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi (Sıyırma)								
	pH 0,5			pH 1.0			pH 2.0		
	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)
0	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000
1	81,7	72,6	0,181	78,4	20,3	0,055	65,7	37,6	0,092
2	163,7	143,4	0,358	120,8	70,6	0,192	121,1	79,7	0,196
3	227,7	215,9	0,539	179,7	109,7	0,299	181,2	129,6	0,318
4	294,9	272,3	0,680	224,3	163,9	0,447	216,0	173,9	0,427
5	348,3	309,6	0,773	283,7	205,5	0,560	273,8	217,3	0,533
6	399,9	349,6	0,873	346,4	245,4	0,669	320,4	261,4	0,642
7	437,8	388,1	0,969	372,7	287,6	0,784	373,0	290,8	0,714
8	462,0	420,9	1,051	380,1	337,1	0,919	389,3	338,1	0,830

SÜRE	Tablo 6.4 (Devam) pH'nın Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi (Sıyırma)								
	pH 3.0			pH 4.0			pH 5.0		
	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co
0	0,0	0,0	0,0000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000
1	57,0	32,0	0,079	53,4	20,3	0,055	48,9	10,9	0,025
2	116,1	74,6	0,184	110,9	66,8	0,181	116,6	43,5	0,101
3	178,3	110,4	0,272	150,7	108,8	0,295	116,5	70,5	0,163
4	207,2	162,8	0,401	182,7	143,9	0,390	134,2	89,6	0,207
5	250,5	204,2	0,503	217,8	179,2	0,486	129,2	100,1	0,232
6	305,4	245,2	0,604	243,7	203,2	0,551	155,2	103,7	0,240
7	344,6	266,4	0,656	270,0	227,4	0,617	170,9	106,4	0,246
8	359,2	300,3	0,739	266,0	237,4	0,644	172,3	112,2	0,260

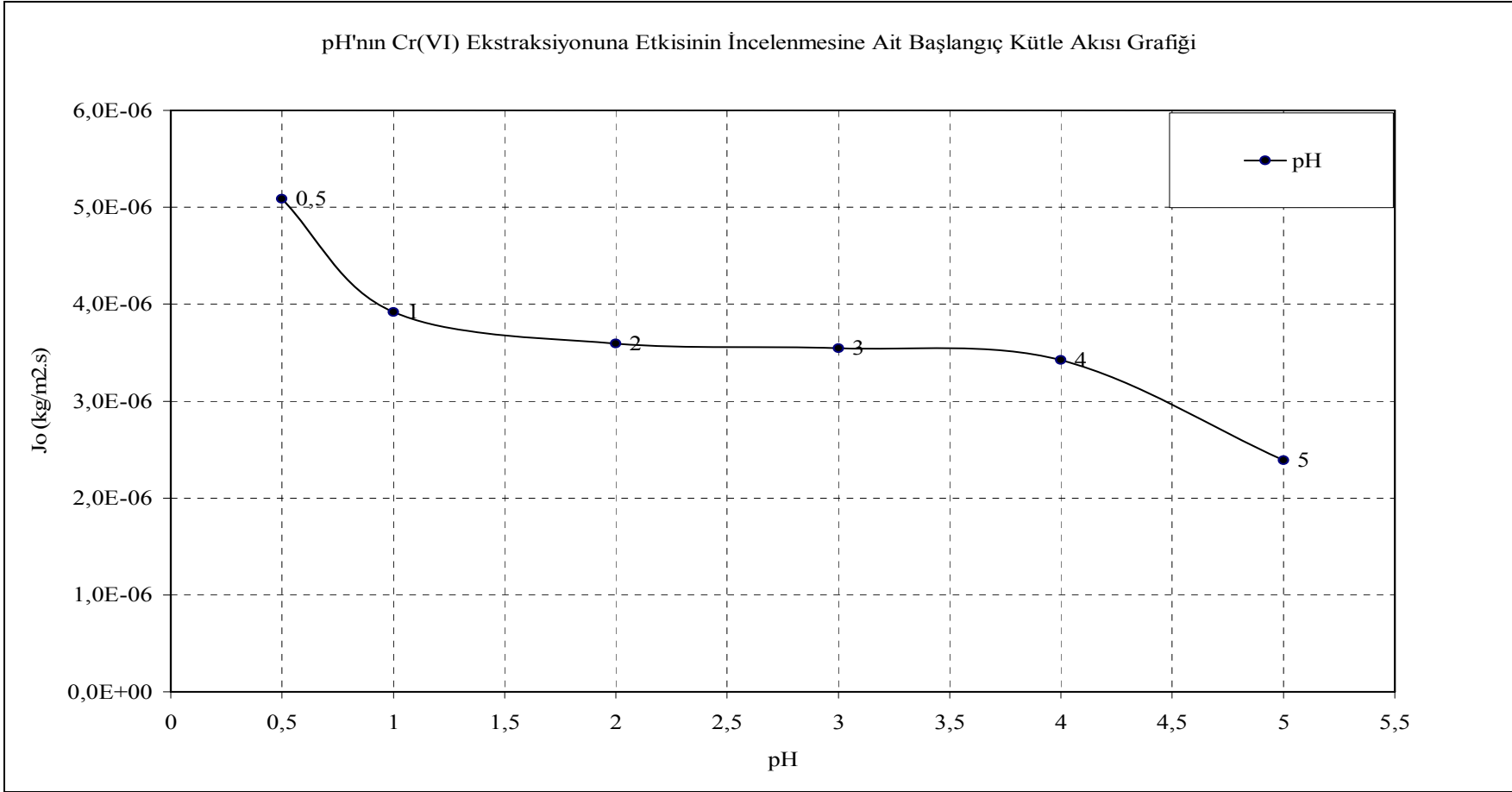


Şekil 6.6. Besleme çözeltisi pH'nın Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma) (Çözücü (Kloroform) % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %2 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))





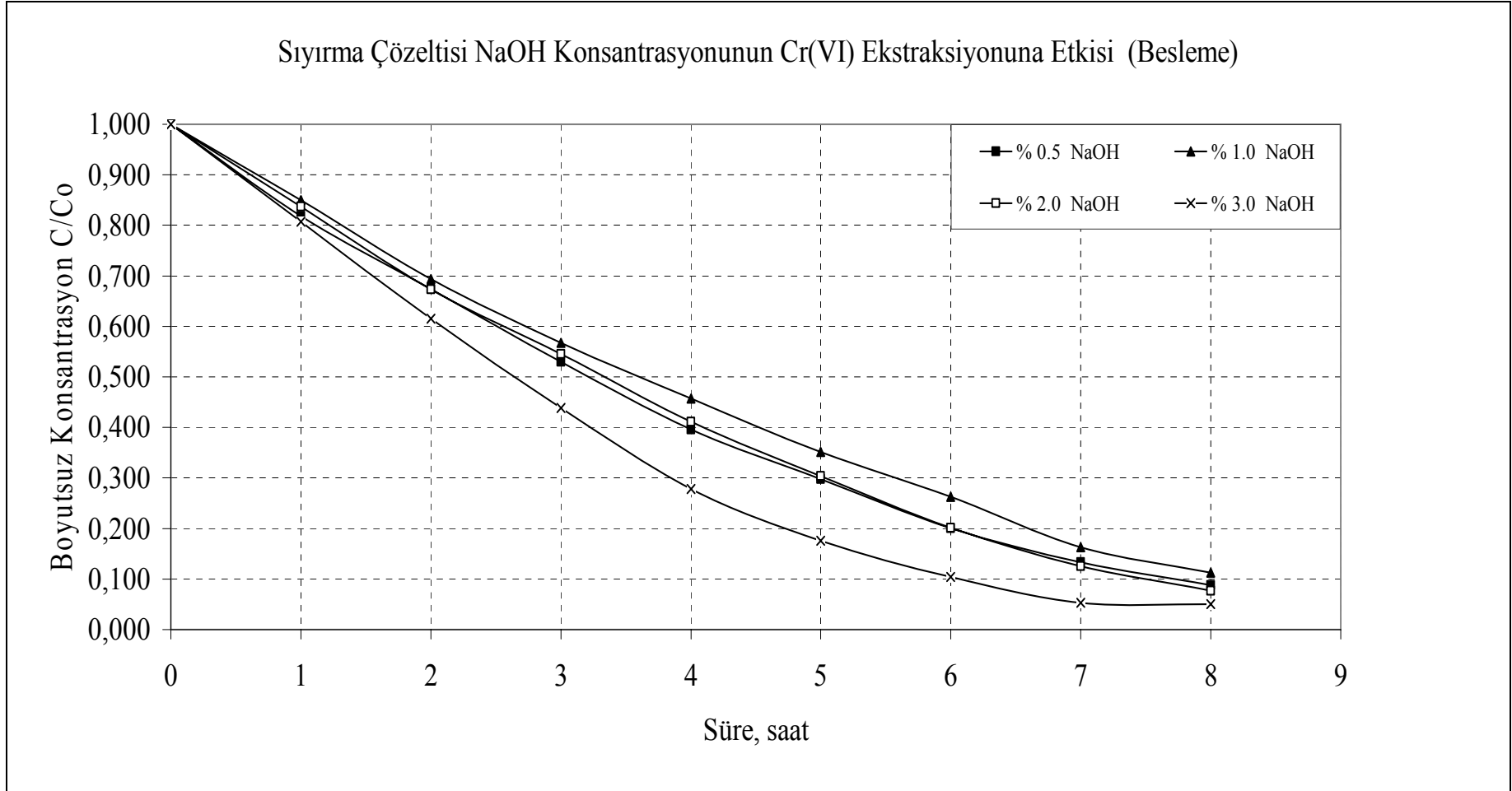
Şekil 6.7. Besleme çözeltisi pH'nın Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P) (Çözücü (Kloroform) % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %2 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))



Şekil 6.8. Besleme çözeltisi pH'ının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ) (Çözücü (Kloroform) % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %2 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

Tablo 6.5. Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme): (Çözücü (Kloroform) % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Membran desteği: Celgard 2500 (polipropilen))

SÜRE	Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (BESLEME FAZI)							
	%0,5 NaOH		%1,0 NaOH		%2 NaOH		%3 NaOH	
	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co
0	390,4	1,000	417,0	1,000	407,1	1,000	363,0	1,000
1	319,6	0,819	354,3	0,850	340,7	0,837	293,1	0,807
2	263,1	0,674	289,2	0,694	274,0	0,673	223,4	0,615
3	206,9	0,530	236,7	0,568	221,9	0,545	159,3	0,439
4	154,6	0,396	190,5	0,457	167,3	0,411	101,1	0,278
5	116,2	0,298	146,5	0,351	123,8	0,304	63,7	0,175
6	78,4	0,201	109,7	0,263	81,8	0,201	37,9	0,104
7	52,0	0,133	67,8	0,163	51,0	0,125	19,2	0,053
8	34,4	0,088	47,1	0,113	31,4	0,077	18,2	0,050

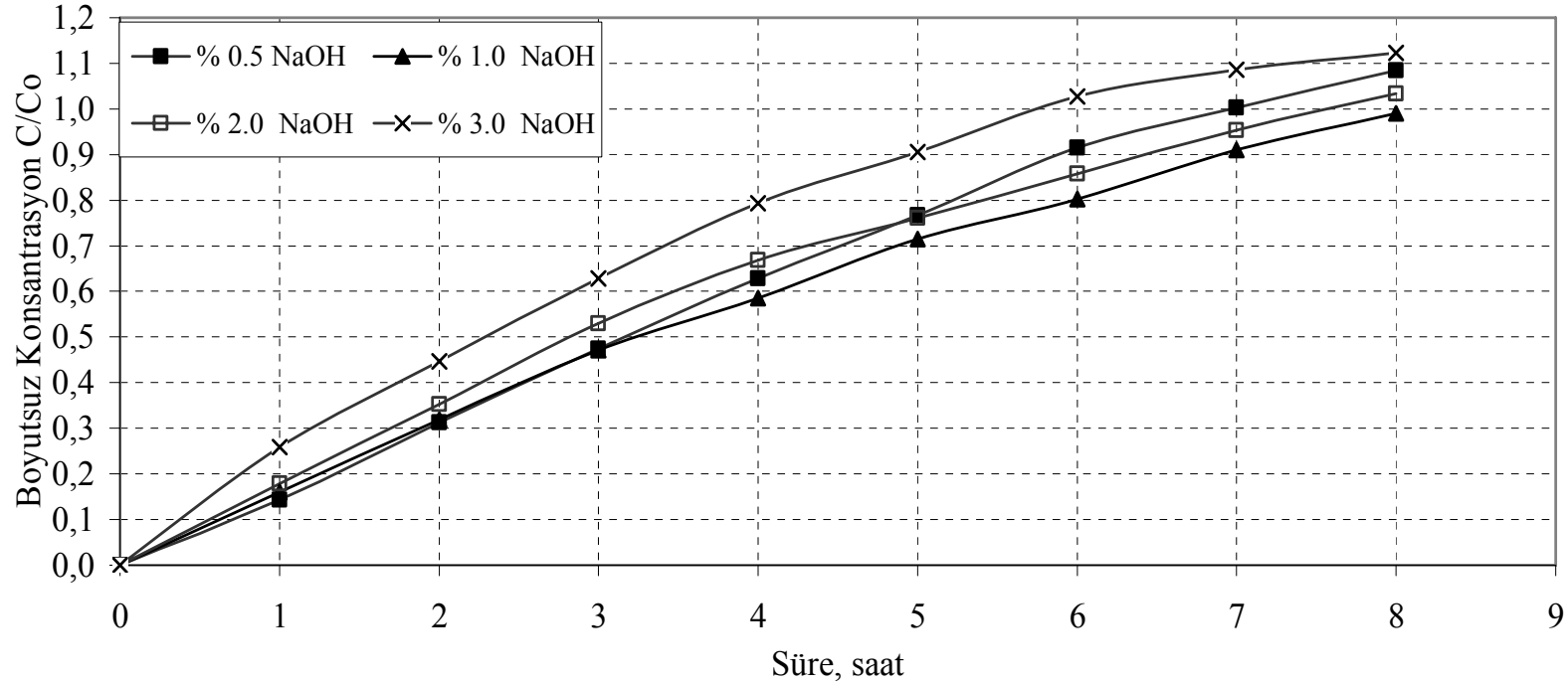


Şekil.6.9. Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme) (Çözücü (Kloroform) % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Membran desteği: Celgard 2500 (polipropilen))

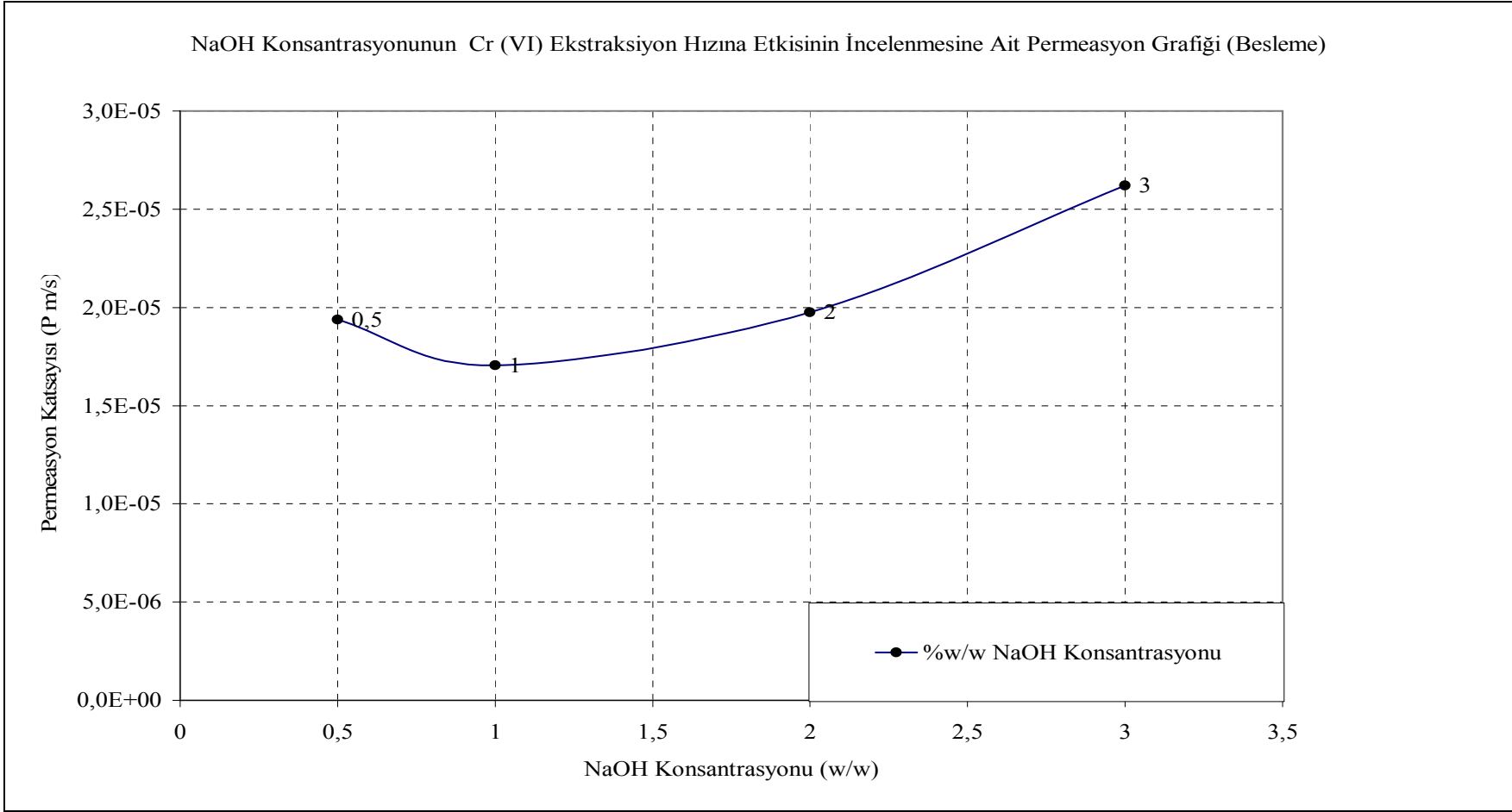
Tablo.6.6. Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyonuna (sıyırma): (Çözücü (Kloroform) % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Membran desteği: Celgard 2500 (polipropilen))

SÜRE	Sıyırma Çözeltisi NaOH Konsantrasyonunun Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi (Sıyırma)											
	%0,5 NaOH			%1,0 NaOH			%2 NaOH			%3 NaOH		
	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co
0	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000
1	88,5	55,7	0,143	78,3	66,9	0,160	83,0	72,6	0,178	87,4	93,8	0,258
2	159,1	122,3	0,313	159,6	132,8	0,318	166,4	143,4	0,352	174,5	162,2	0,447
3	229,5	185,1	0,474	225,3	196,5	0,471	231,6	215,9	0,530	254,6	228,3	0,629
4	294,8	245,7	0,629	283,0	244,1	0,585	299,8	272,3	0,669	327,4	288,2	0,794
5	342,8	299,7	0,768	338,1	297,9	0,714	354,2	309,6	0,761	374,1	328,7	0,906
6	390,1	357,2	0,915	384,1	334,5	0,802	406,6	349,6	0,859	406,4	373,2	1,028
7	423,1	391,4	1,003	436,5	379,4	0,910	445,2	388,1	0,953	429,7	394,0	1,085
8	445,1	423,3	1,084	462,4	413,1	0,991	469,7	420,9	1,034	430,9	407,5	1,123

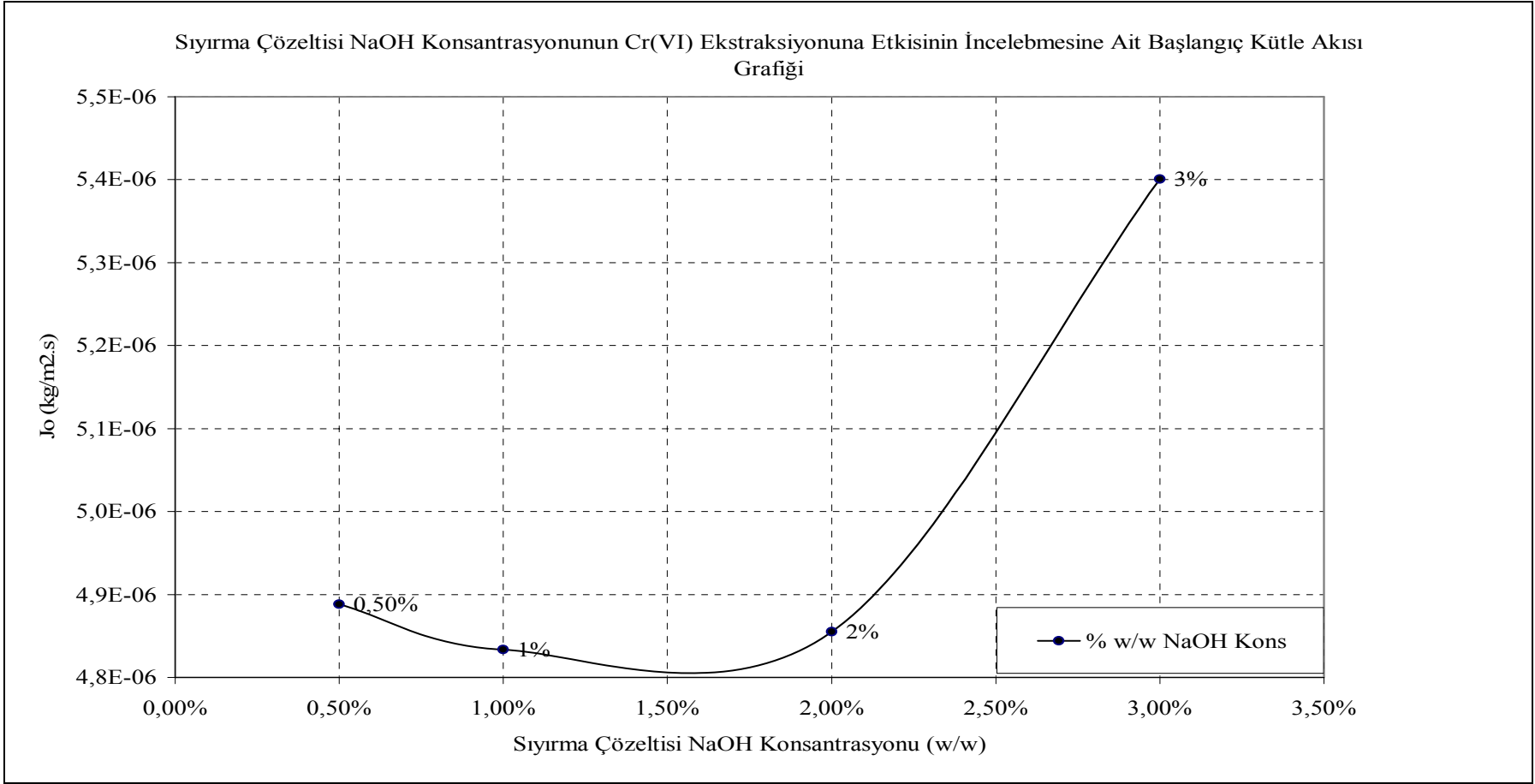
Sıyırma Çözeltisi NaOH Konsantrasyonunun Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi (Sıyırma)



Şekil.6.10.. Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma) (Çözücü (Kloroform) % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Membran desteği: Celgard 2500 (polipropilen))



Şekil.6.11.. Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P) (Çözücü (Kloroform) % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Membran desteği: Celgard 2500 (polipropilen))

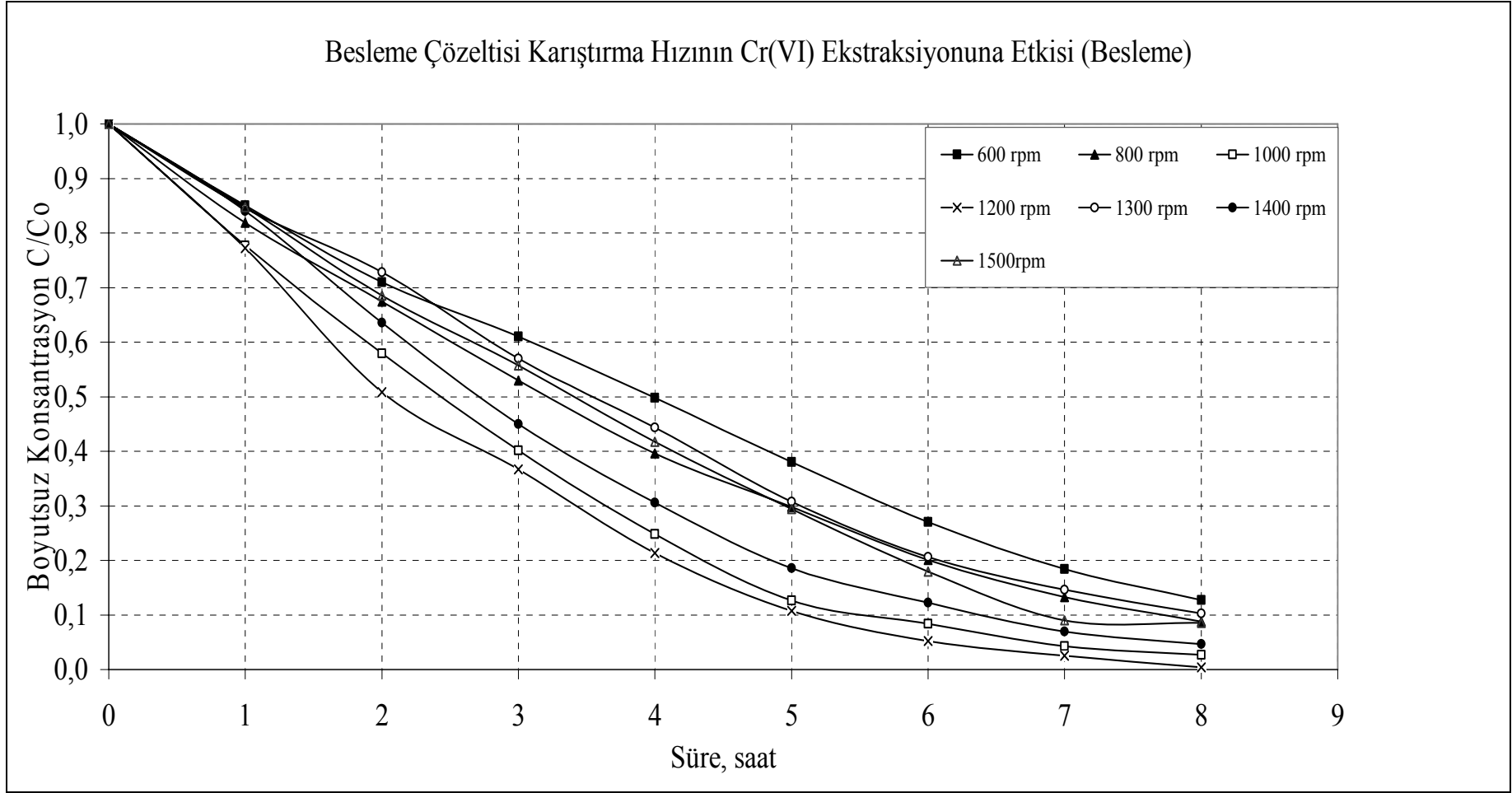


Şekil.6.12..Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı (  $J_0$ ) (Çözücü (Kloroform) % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Membran desteği: Celgard 2500 (polipropilen))



Tablo 6.7. Besleme çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme): (Çözücü (Kloroform) : % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

SÜRE	Besleme çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (BESLEME FAZI)													
	600 (dev/dak)		800 dev/dak)		1000 dev/dak)		1200 dev/dak)		1300 dev/dak)		1400 dev/dak)		1500 dev/dak)	
	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)
0	375,4	1,000	346,3	1,000	325,0	1,000	341,4	1,000	401,4	1,000	367,6	1,000	416,9	1,000
1	319,4	0,851	283,5	0,819	252,5	0,777	263,8	0,773	339,7	0,846	308,8	0,840	353,4	0,848
2	266,5	0,710	233,4	0,674	188,4	0,580	173,6	0,509	292,3	0,728	233,7	0,636	285,7	0,685
3	229,2	0,611	183,5	0,530	130,4	0,401	125,2	0,367	228,8	0,570	165,2	0,449	232,3	0,557
4	186,8	0,498	137,1	0,396	80,7	0,248	72,7	0,213	177,9	0,443	112,4	0,306	174,1	0,418
5	142,7	0,380	103,1	0,298	41,2	0,127	36,7	0,108	123,5	0,308	68,4	0,186	122,7	0,294
6	101,5	0,270	69,5	0,201	27,1	0,083	17,9	0,052	83,0	0,207	45,2	0,123	74,8	0,179
7	69,1	0,184	46,1	0,133	13,8	0,042	8,6	0,025	58,7	0,146	25,6	0,070	37,6	0,090
8	47,8	0,127	30,5	0,088	8,8	0,027	1,2	0,004	41,3	0,103	17,3	0,047	35,7	0,086



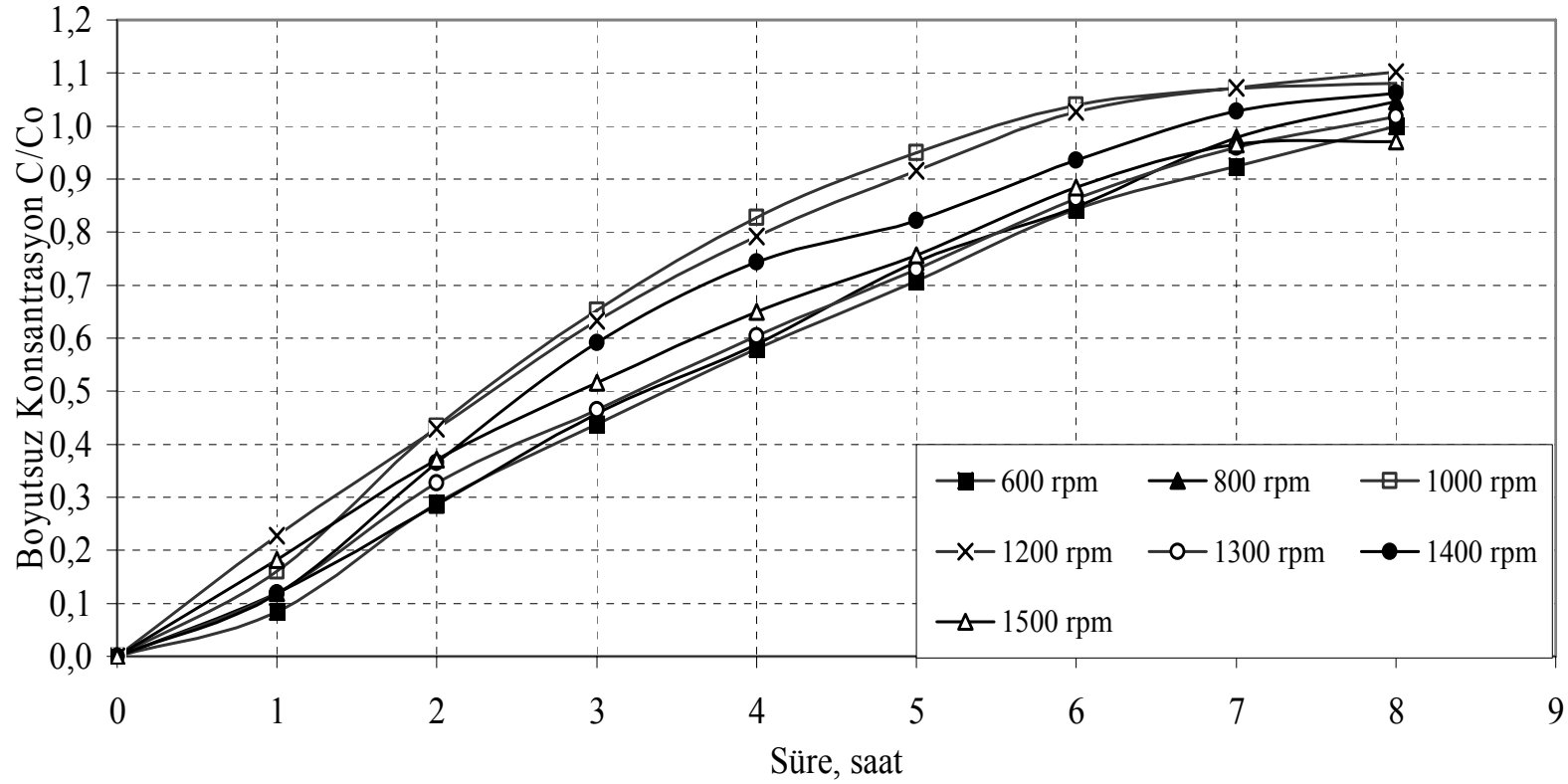
Şekil 6.13. Besleme çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme) (Çözücü (Kloroform) : % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

Tablo 6.8. Besleme çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma): (Çözücü (Kloroform) : % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

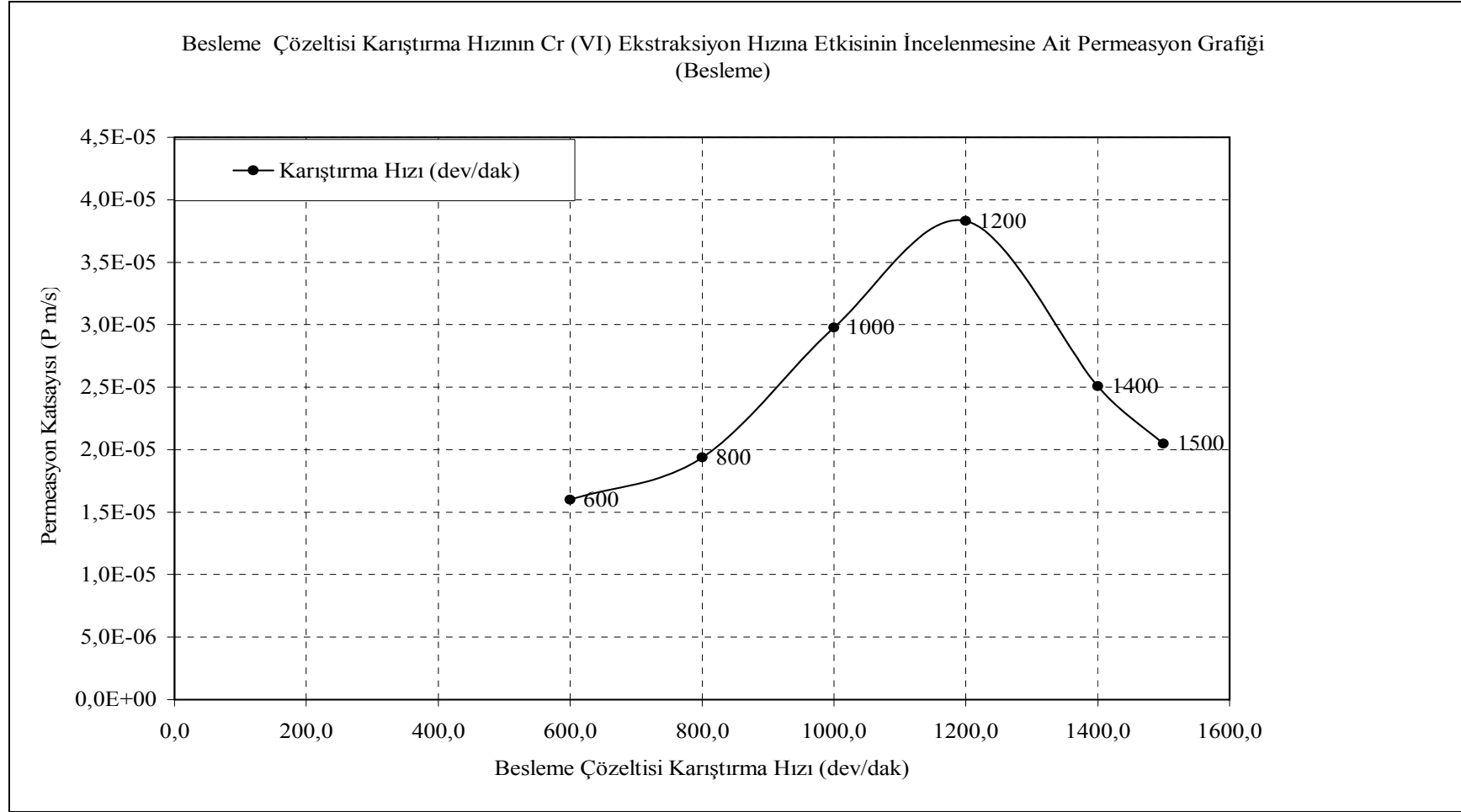
SÜRE	Besleme Çözeltisi Karıştırma Hızının Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi (Sıyırma)											
	600			800			1000			1200		
	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)	C mg/L(teo)	Cmg/L(den)	C/Co	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co
0	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000
1	69,9	31,6	0,084	78,5	41,6	0,120	90,7	52,3	0,161	97,1	77,5	0,227
2	136,1	108,5	0,289	141,1	98,9	0,286	170,8	140,8	0,433	209,7	146,5	0,429
3	182,7	164,1	0,437	203,5	158,4	0,458	243,2	212,0	0,652	270,2	216,1	0,633
4	235,7	217,9	0,580	261,4	204,0	0,589	305,4	269,1	0,828	335,8	270,2	0,791
5	290,9	265,8	0,708	304,0	257,6	0,744	354,8	308,6	0,949	380,9	312,6	0,916
6	342,4	316,7	0,844	345,9	293,4	0,847	372,4	337,6	1,039	404,4	350,3	1,026
7	382,8	347,1	0,925	375,2	338,8	0,979	389,1	348,2	1,071	416,1	366,2	1,073
8	409,4	375,4	1,000	394,7	362,2	1,046	395,2	351,4	1,081	425,2	376,2	1,102

SÜRE	Tablo 6.8. (Devam) Besleme Çözeltisi Karıştırma Hızının Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi (Sıyırma)								
	1300			1400			1500		
	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)
0	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000
1	77,2	47,7	0,119	73,4	43,3	0,118	79,4	76,1	0,183
2	136,3	131,3	0,327	167,4	134,1	0,365	164,1	154,6	0,371
3	215,7	186,4	0,464	252,9	217,6	0,592	230,8	214,9	0,516
4	279,3	242,5	0,604	319,0	273,1	0,743	303,5	270,9	0,650
5	347,4	292,7	0,729	374,0	302,0	0,822	367,8	315,6	0,757
6	398,1	346,2	0,862	403,0	344,0	0,936	427,6	368,8	0,885
7	428,4	385,3	0,960	427,5	377,8	1,028	474,2	402,3	0,965
8	450,1	408,6	1,018	437,8	390,3	1,062	476,5	404,8	0,971

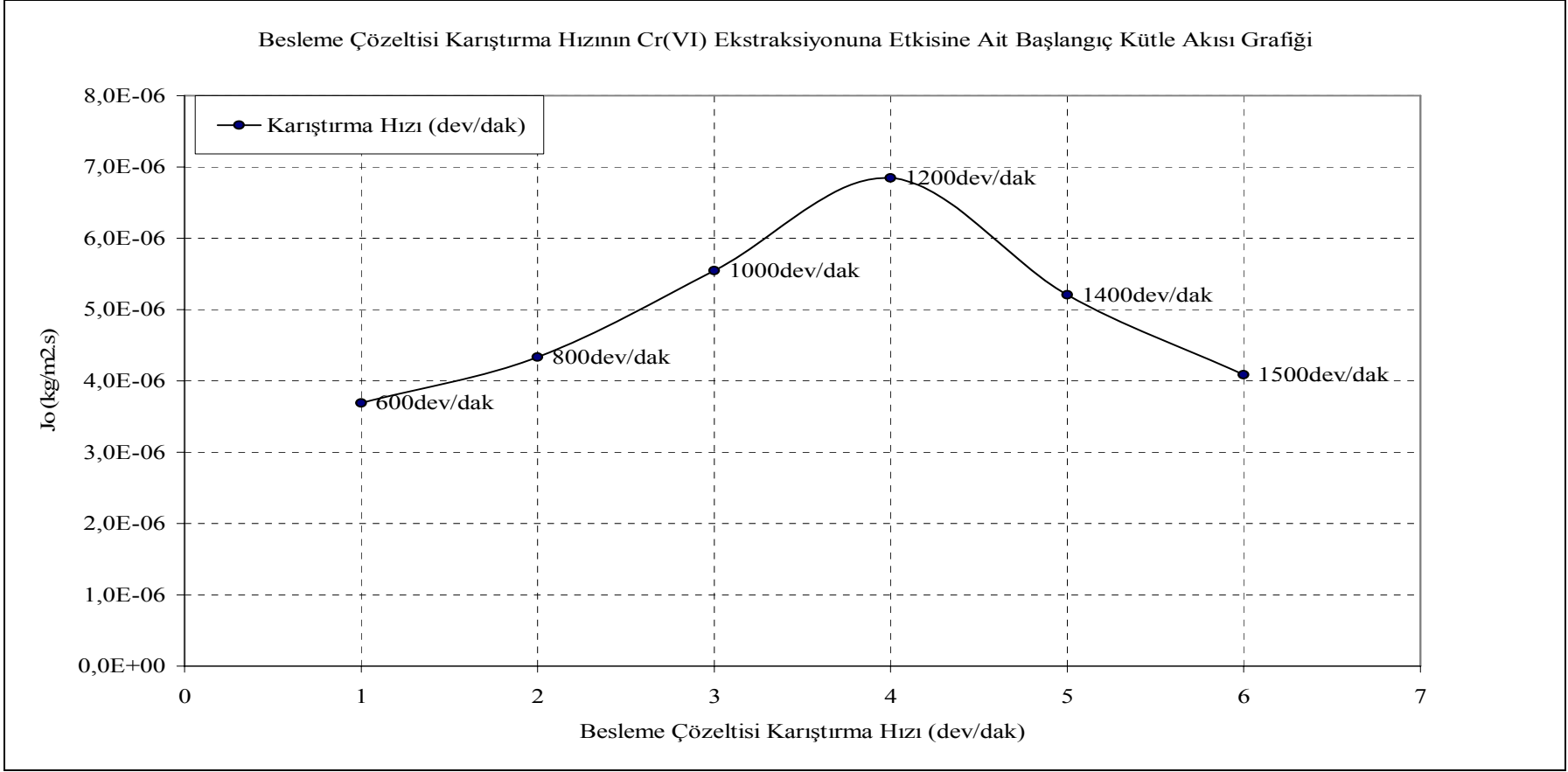
Besleme Çözeltisi Karıştırma Hızının Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi (Sıyırma)



Şekil 6.14. Besleme çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma) (Çözücü (Kloroform) : % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))



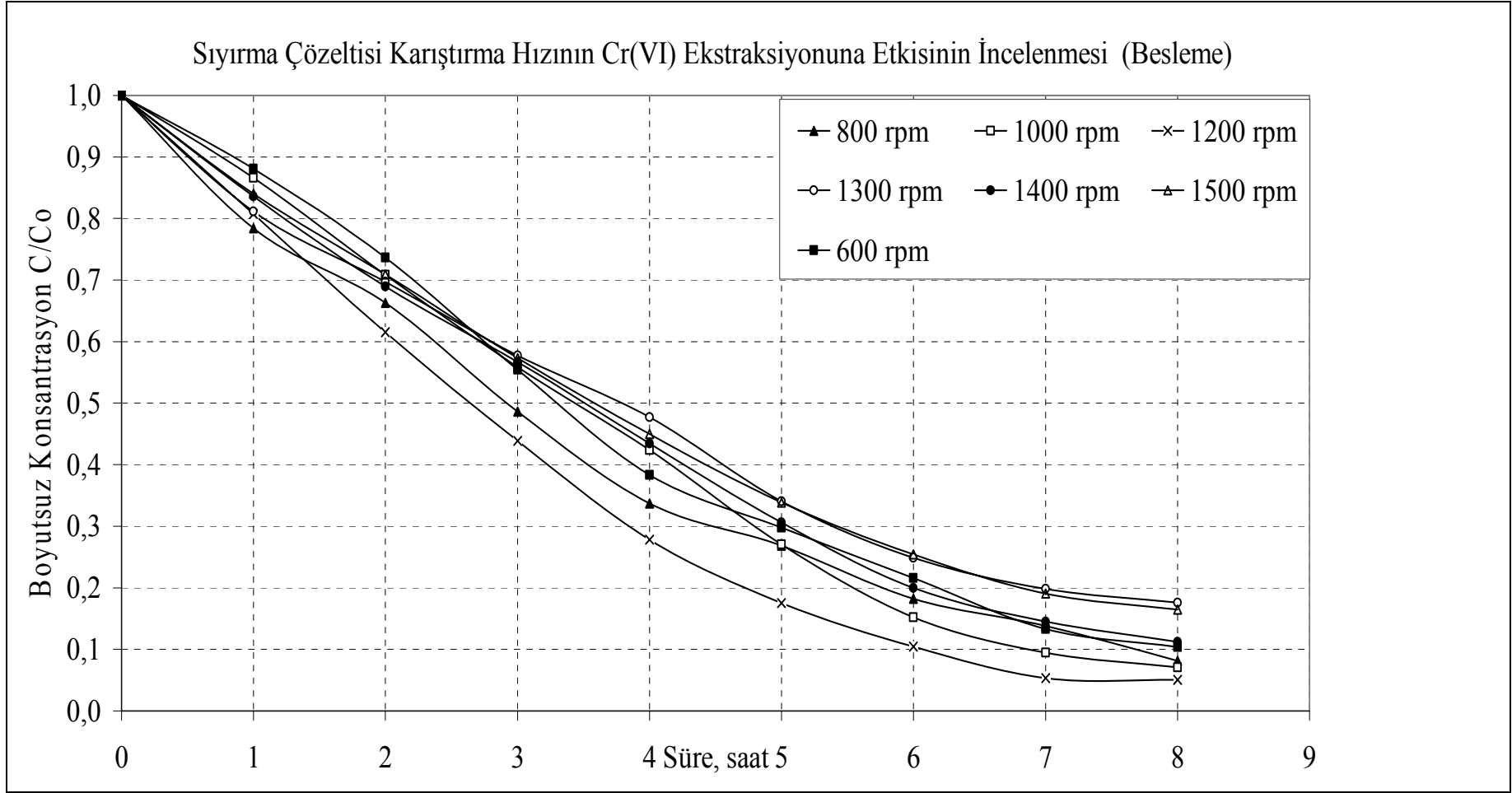
Şekil 6.15. Besleme çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P) (Çözücü (Kloroform) : % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))



Şekil 6.16. Besleme çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ) (Çözücü (Kloroform) : % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

Tablo 6.9. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme): (Çözücü (Kloroform) : % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

SÜRE	Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme Fazı)													
	600 (dev/dak)		800 (dev/dak)		1000 (de/dak)		1200 (dev/dak)		1300 (dev/dak)		1400 (dev/dak)		1500 (dev/dak)	
	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)
0	373,9	1,000	388,6	1,000	371,1	1,000	363,0	1,000	382,1	1,000	433,6	1,000	388,7	1,000
1	329,4	0,881	304,6	0,784	321,5	0,866	293,1	0,807	310,1	0,812	362,4	0,836	326,5	0,840
2	275,3	0,736	257,7	0,663	262,8	0,708	223,4	0,615	266,5	0,697	298,9	0,689	275,8	0,710
3	207,4	0,555	189,0	0,486	207,3	0,559	159,3	0,439	220,7	0,578	246,0	0,567	222,9	0,573
4	143,2	0,383	131,0	0,337	157,2	0,424	101,1	0,278	182,2	0,477	188,5	0,435	174,9	0,450
5	111,4	0,298	104,4	0,269	100,5	0,271	63,7	0,175	130,1	0,340	132,9	0,307	131,6	0,339
6	80,8	0,216	70,8	0,182	56,5	0,152	37,9	0,104	95,2	0,249	86,7	0,200	98,8	0,254
7	49,7	0,133	53,6	0,138	35,1	0,095	19,2	0,053	75,8	0,198	62,8	0,145	74,2	0,191
8	38,7	0,103	31,6	0,081	26,4	0,071	18,2	0,050	67,1	0,176	48,6	0,112	64,1	0,165



Şekil.6.17. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme): (Çözücü (Kloroform) : % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

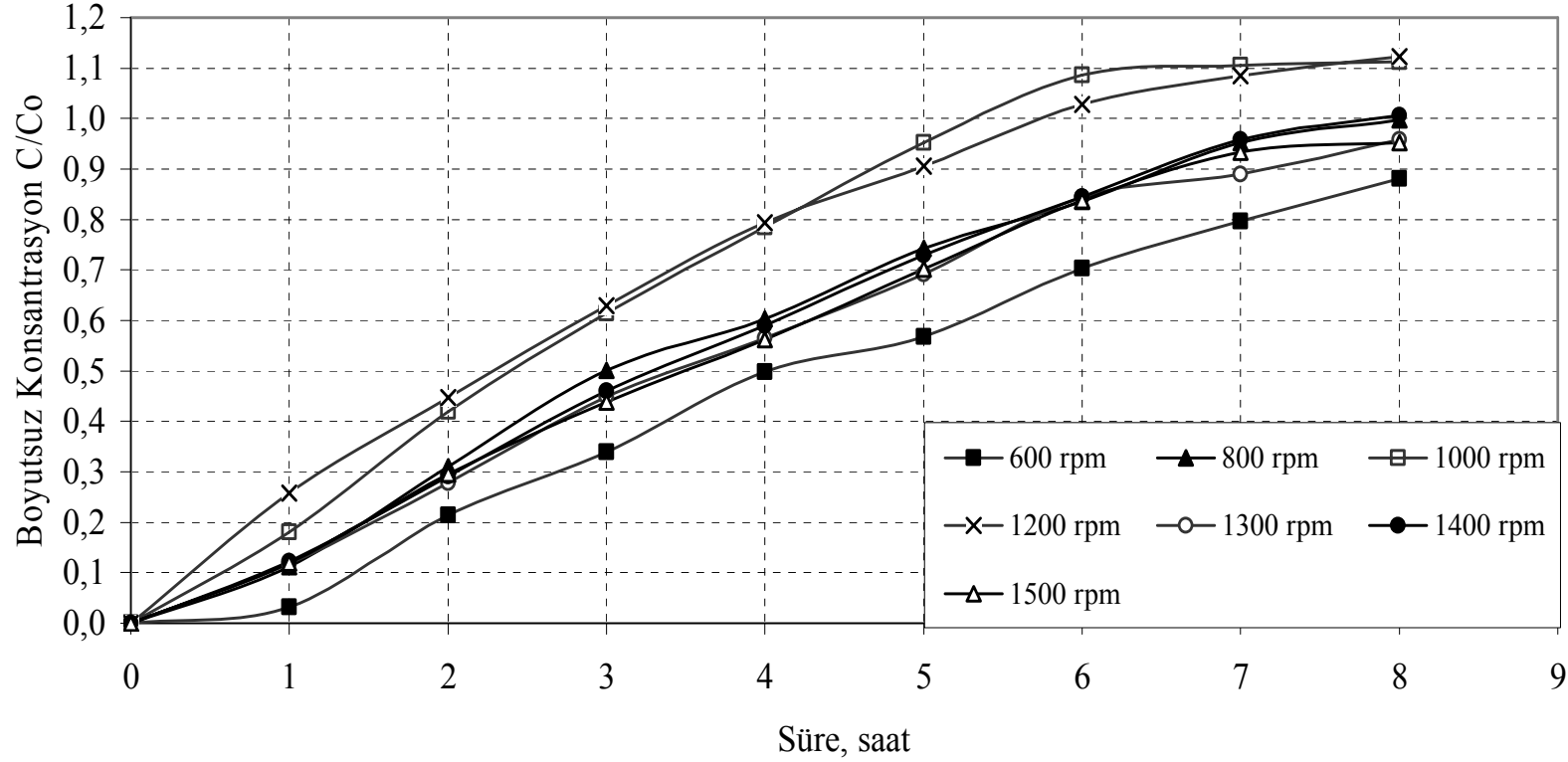


Tablo 6.10. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma): (Çözücü (Kloroform) : % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

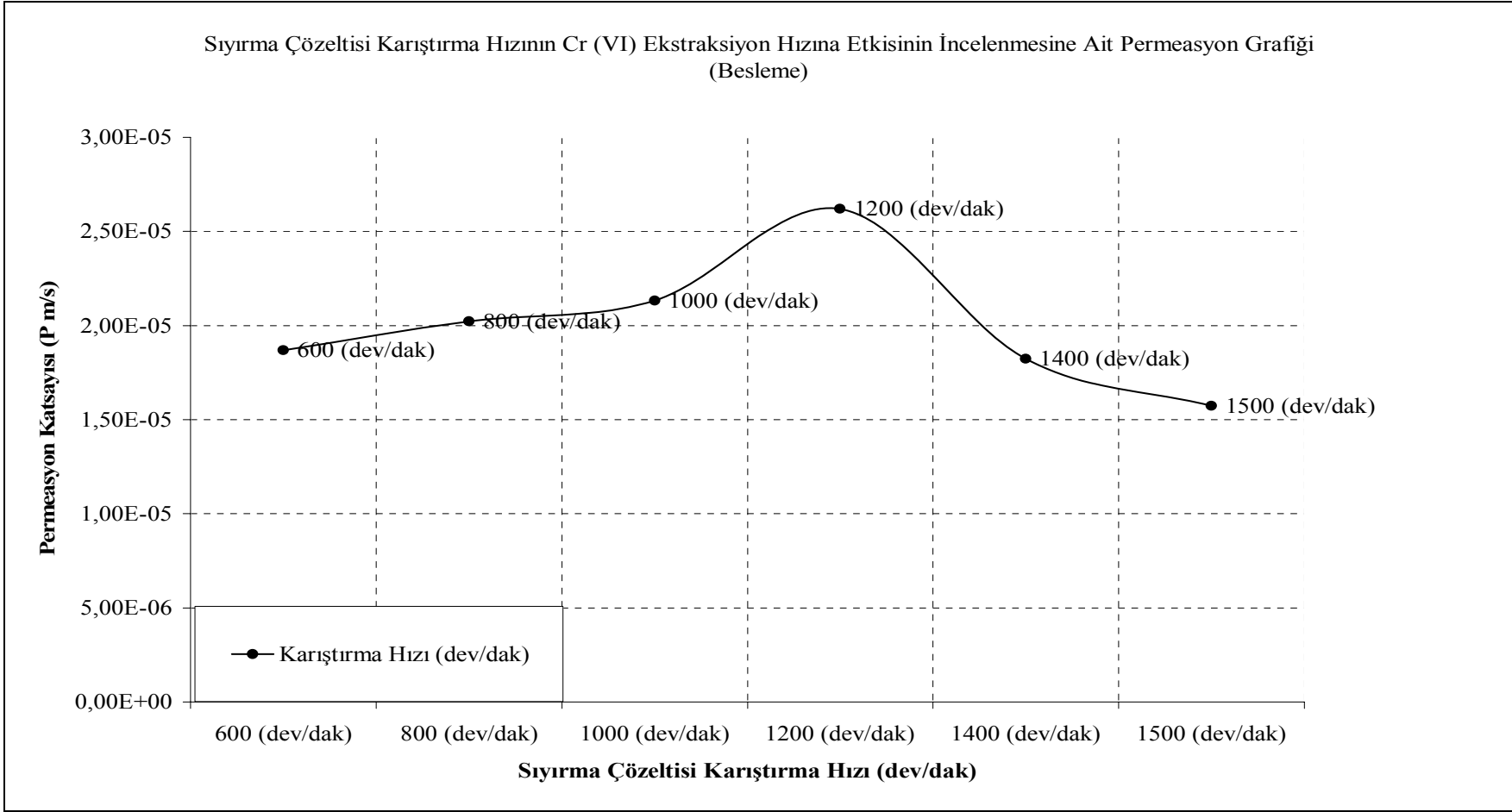
SÜRE	Sıyırma Çözeltisi Karıştırma Hızının Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi (Sıyırma)											
	600			800			1000			1200		
	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co
0	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000
1	55,6	12,1	0,032	105,0	43,7	0,112	62,0	67,0	0,181	87,4	93,8	0,258
2	123,3	79,9	0,214	163,6	120,6	0,310	135,4	155,8	0,420	174,5	162,2	0,447
3	208,2	126,7	0,339	249,5	194,5	0,501	204,7	228,0	0,614	254,6	228,3	0,629
4	288,4	186,1	0,498	322,0	234,4	0,603	267,4	291,5	0,786	327,4	288,2	0,794
5	328,2	212,3	0,568	355,3	288,7	0,743	338,2	353,3	0,952	374,1	328,7	0,906
6	366,4	263,0	0,703	397,2	324,6	0,835	393,2	402,9	1,086	406,4	373,2	1,028
7	405,2	297,8	0,796	418,7	369,9	0,952	419,9	409,9	1,105	429,7	394,0	1,085
8	419,0	329,6	0,882	446,2	387,8	0,998	430,9	413,0	1,113	430,9	407,5	1,123

SÜRE	Tablo 6.10. (Devam) Sıyırma Çözeltisi Karıştırma Hızının Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi (Sıyırma)								
	1300			1400			1500		
	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)
0	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000
1	90,0	45,2	0,118	89,0	52,8	0,122	77,7	46,5	0,120
2	144,5	106,1	0,278	168,3	126,2	0,291	141,1	114,8	0,295
3	201,8	171,3	0,448	234,5	199,5	0,460	207,3	170,6	0,439
4	249,8	215,7	0,565	306,3	256,0	0,591	267,2	218,6	0,562
5	315,0	264,1	0,691	375,8	316,6	0,730	321,3	272,9	0,702
6	358,6	322,5	0,844	433,6	366,4	0,845	362,3	325,3	0,837
7	382,8	340,0	0,890	463,5	415,4	0,958	393,1	362,9	0,934
8	393,8	366,0	0,958	481,2	436,4	1,007	405,8	370,4	0,953

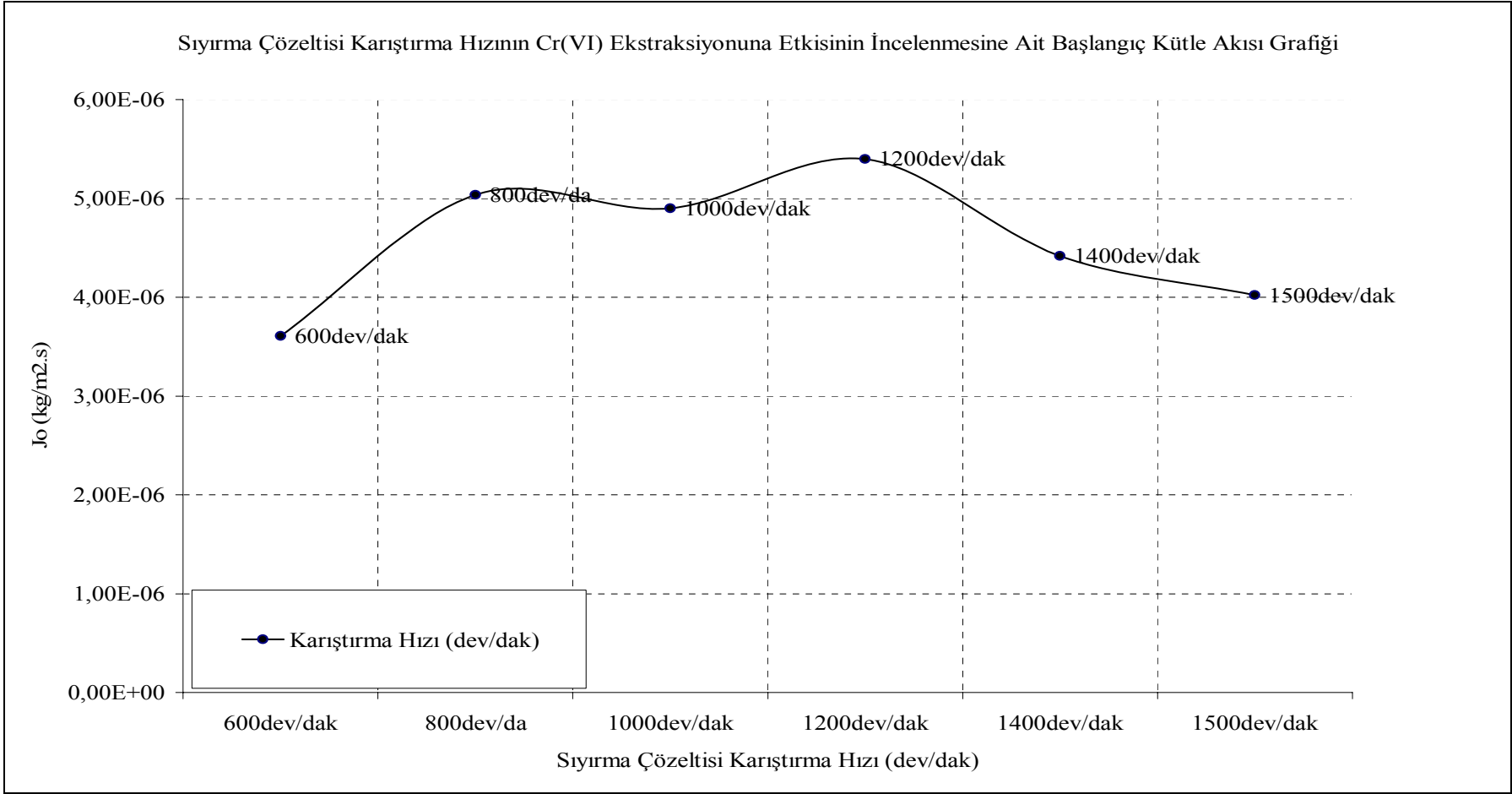
Sıyırma Çözeltisi Karıştırma Hızının Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi (Sıyırma)



Şekil.6.18. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma): (Çözücü (Kloroform) : % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))



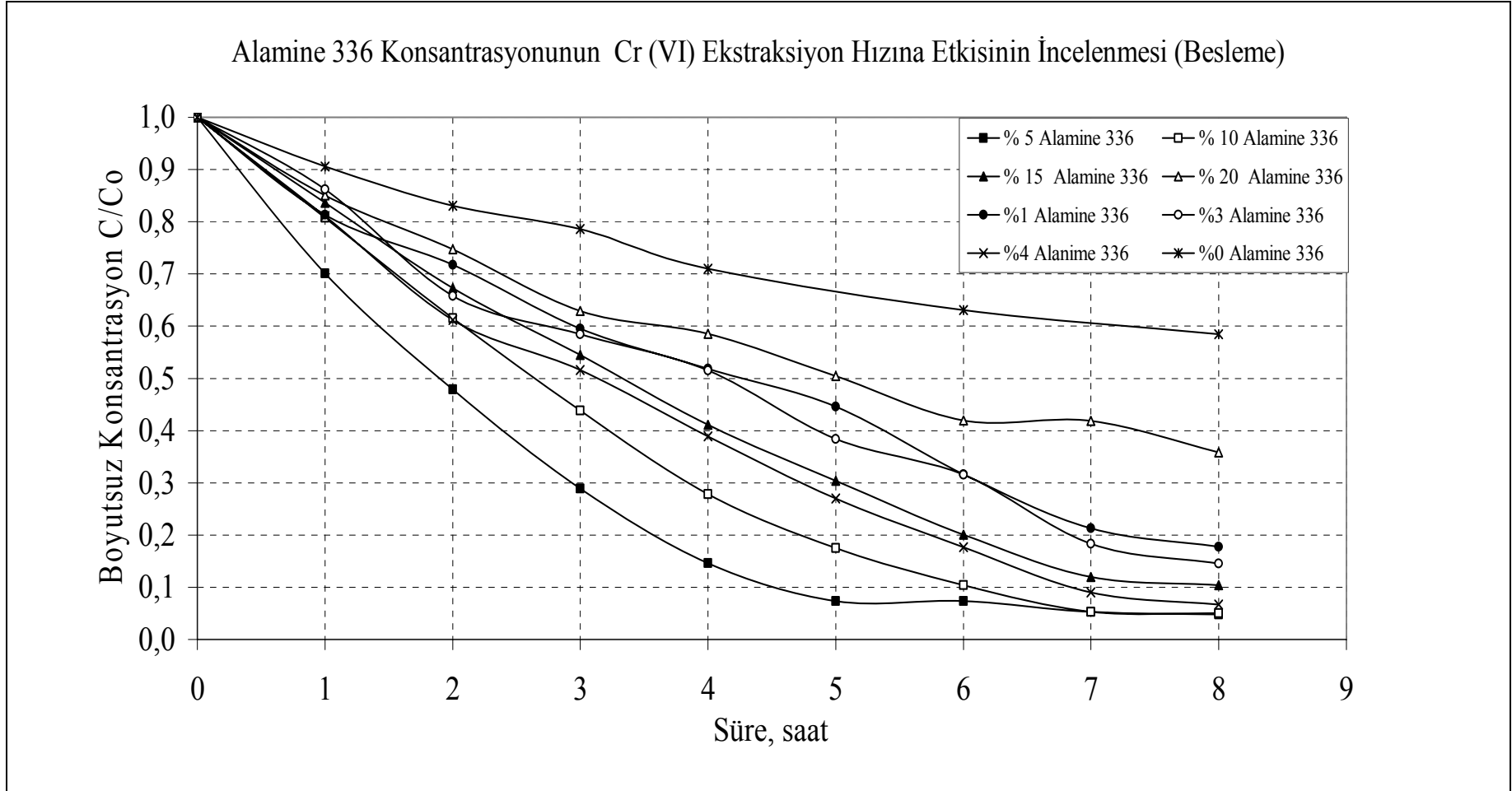
Şekil.6.19. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P): (Çözücü (Kloroform) : % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))



Şekil.6.20. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ): (Çözücü (Kloroform) : % 90 w/w; Ektraktant (Alamine 336) : % 10 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : %3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

Tablo 6.11. Ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme): (Çözücü (Kloroform) % 90 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

SÜRE	Ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme)															
	%5 Alamine 336		%10 Alamine 336		%15 Alamine 336		%20 Alamine 336		%1 Alamine 336		%3 Alamine 336		%4 Alamine 336		%0 Alamine 336	
	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/C (-)	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co (-)
0	418,6	1,000	363,0	1,000	407,1	1,000	367,4	1,000	396,0	1,000	405,9	1,000	363,6	1,000	410,6	1,000
1	293,4	0,701	293,1	0,807	340,7	0,837	312,3	0,850	322,0	0,813	350,0	0,862	294,8	0,811	372,0	0,906
2	200,5	0,479	223,4	0,615	274,0	0,673	274,6	0,747	284,1	0,717	267,0	0,658	222,5	0,612	341,1	0,831
3	120,9	0,289	159,3	0,439	221,9	0,545	231,2	0,629	235,8	0,595	237,3	0,585	187,8	0,517	322,8	0,786
4	61,1	0,146	101,1	0,278	167,3	0,411	215,2	0,586	205,4	0,519	209,1	0,515	141,4	0,389	291,6	0,710
5	30,7	0,073	63,7	0,175	123,8	0,304	185,3	0,504	176,6	0,446	155,8	0,384	98,1	0,270	0,0	0,000
6	30,7	0,073	37,9	0,104	81,8	0,201	154,2	0,420	125,4	0,317	128,0	0,315	64,1	0,176	259,0	0,631
7	22,1	0,053	19,2	0,053	48,7	0,120	153,8	0,419	84,5	0,213	74,6	0,184	32,7	0,090		
8	20,1	0,048	18,2	0,050	42,2	0,104	131,6	0,358	70,4	0,178	58,9	0,145	24,5	0,067	239,9	0,584



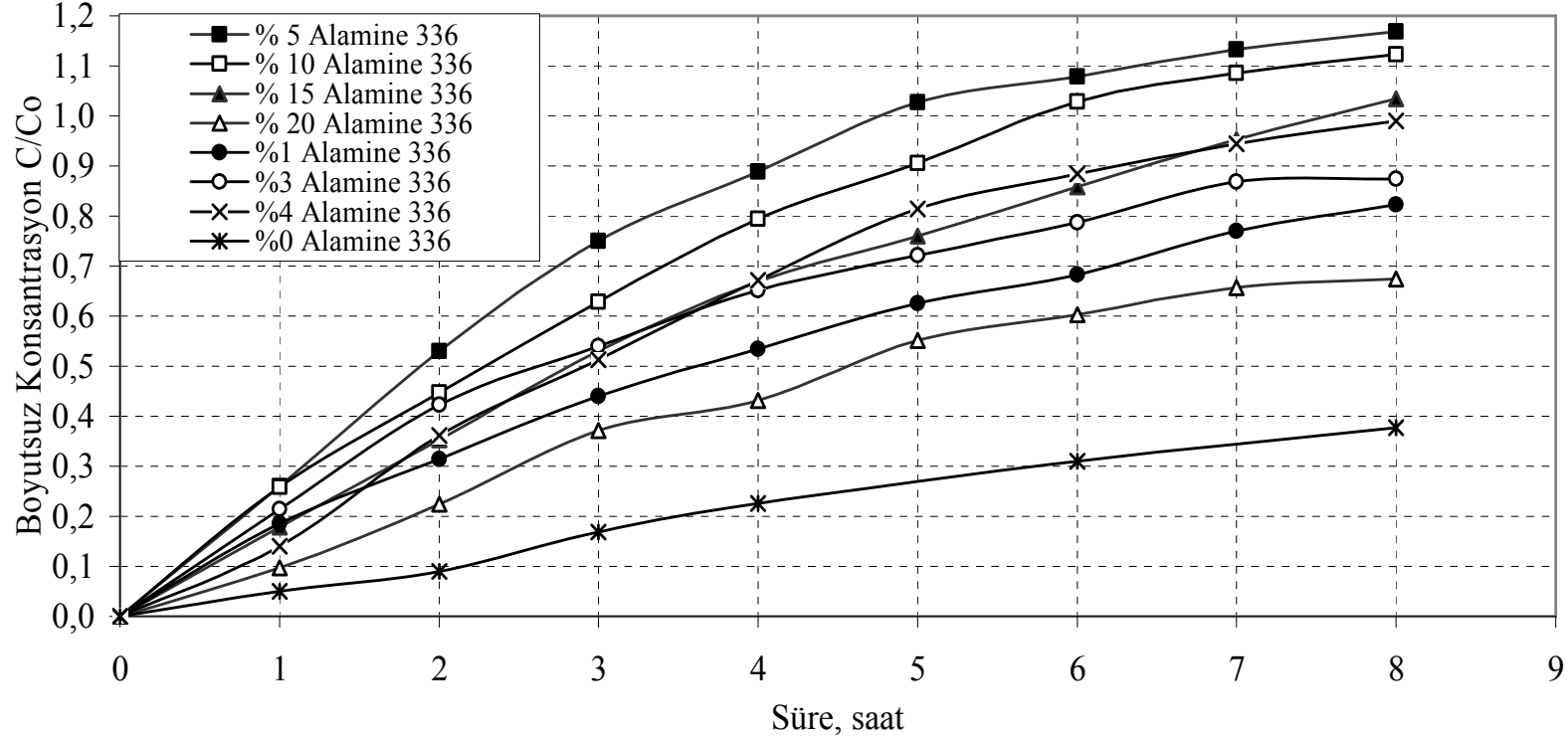
Şekil 6.21. Ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (besleme): (Çözücü (Kloroform) % 90 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0,5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

Tablo 6.12. Ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma): (Çözücü (Kloroform) % 90 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

SÜRE	. Ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma)											
	%5 Alamine 336			%10 Alamine 336			%15 Alamine 336			%20 Alamine 336		
	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co
0	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000
1	156,5	108,7	0,260	87,4	93,8	0,258	83,0	72,6	0,178	68,8	35,7	0,097
2	272,7	221,7	0,529	174,5	162,2	0,447	166,4	143,4	0,352	116,0	82,5	0,225
3	372,2	313,8	0,750	254,6	228,3	0,629	231,6	215,9	0,530	170,3	136,7	0,372
4	447,0	372,1	0,889	327,4	288,2	0,794	299,8	272,3	0,669	190,3	158,4	0,431
5	484,9	430,3	1,028	374,1	328,7	0,906	354,2	309,6	0,761	227,6	202,7	0,552
6	485,0	451,7	1,079	406,4	373,2	1,028	406,6	349,6	0,859	266,5	221,7	0,603
7	495,7	474,4	1,133	429,7	394,0	1,085	448,0	388,1	0,953	267,0	241,7	0,658
8	498,2	489,3	1,169	430,9	407,5	1,123	456,1	420,9	1,034	294,7	247,7	0,674

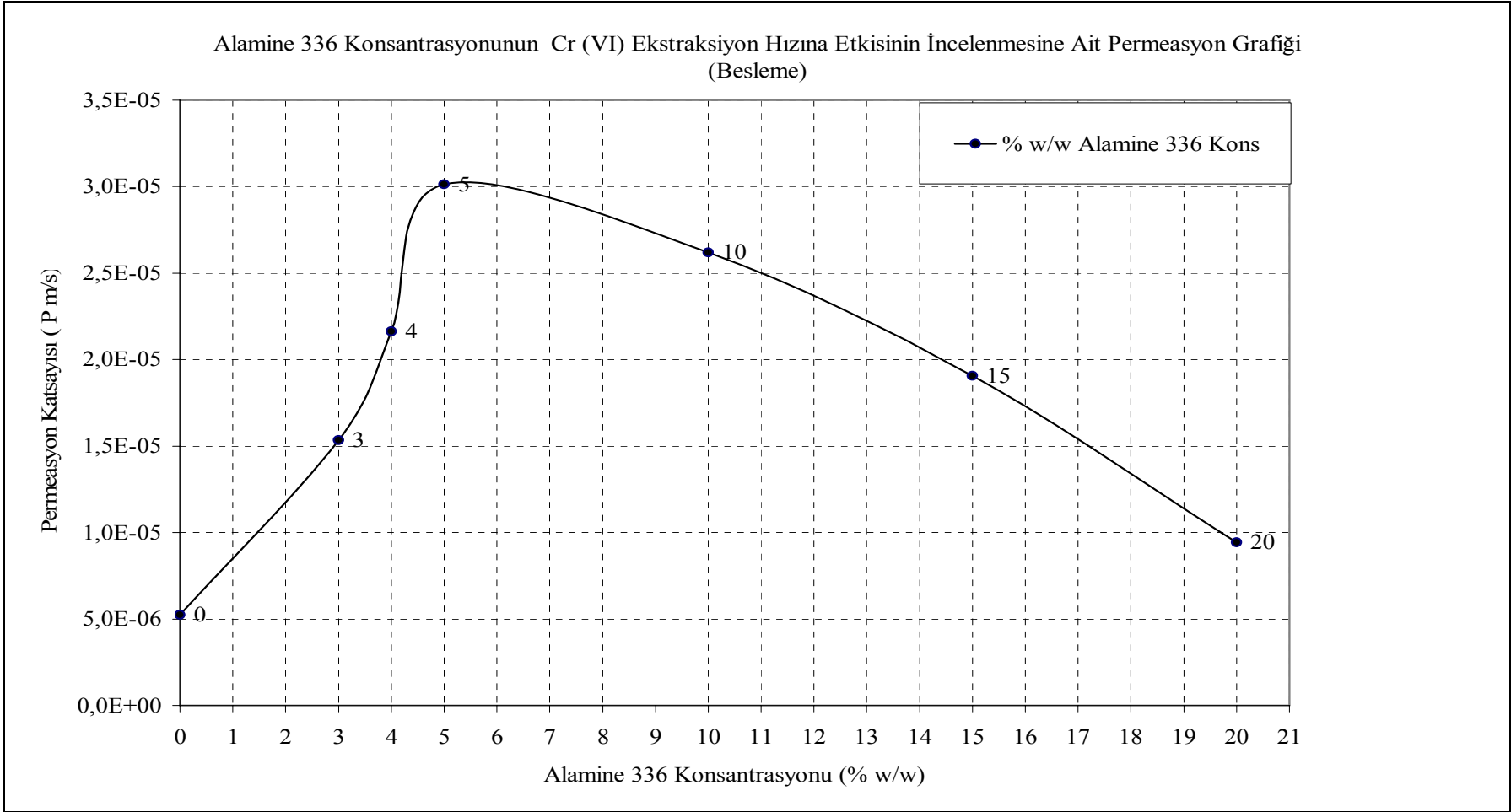
SÜRE	. Ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma)											
	%1 Alamine 336			%3 Alamine 336			%4 Alamine 336			%0 Alamine 336		
	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)
0	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000
1	48,2	73,5	0,186	69,9	86,7	0,214	86,0	50,8	0,140	48,2	20,6	0,050
2	86,8	124,5	0,314	173,7	171,8	0,423	176,4	131,7	0,362	86,8	37,0	0,090
3	109,7	174,0	0,439	210,8	219,2	0,540	219,8	186,5	0,513	109,7	69,0	0,168
4	148,8	211,8	0,535	246,0	264,4	0,651	277,7	244,1	0,671	148,8	92,9	0,226
5	513,2	247,6	0,625	312,7	293,1	0,722	331,9	296,0	0,814	513,2		
6	189,5	270,3	0,682	347,4	319,5	0,787	374,4	321,5	0,884	189,5	127,5	0,310
7	513,2	305,1	0,770	414,2	352,8	0,869	413,6	343,5	0,945	513,2	0,0	0,000
8	213,3	326,0	0,823	433,7	354,8	0,874	423,9	359,9	0,990	213,3	154,8	0,377

Alamine 336 Konsantrasyonunun Cr (VI) Ekstraksiyon Hızına Etkisinin İncelenmesine Dair Grafik (Sıyırma)

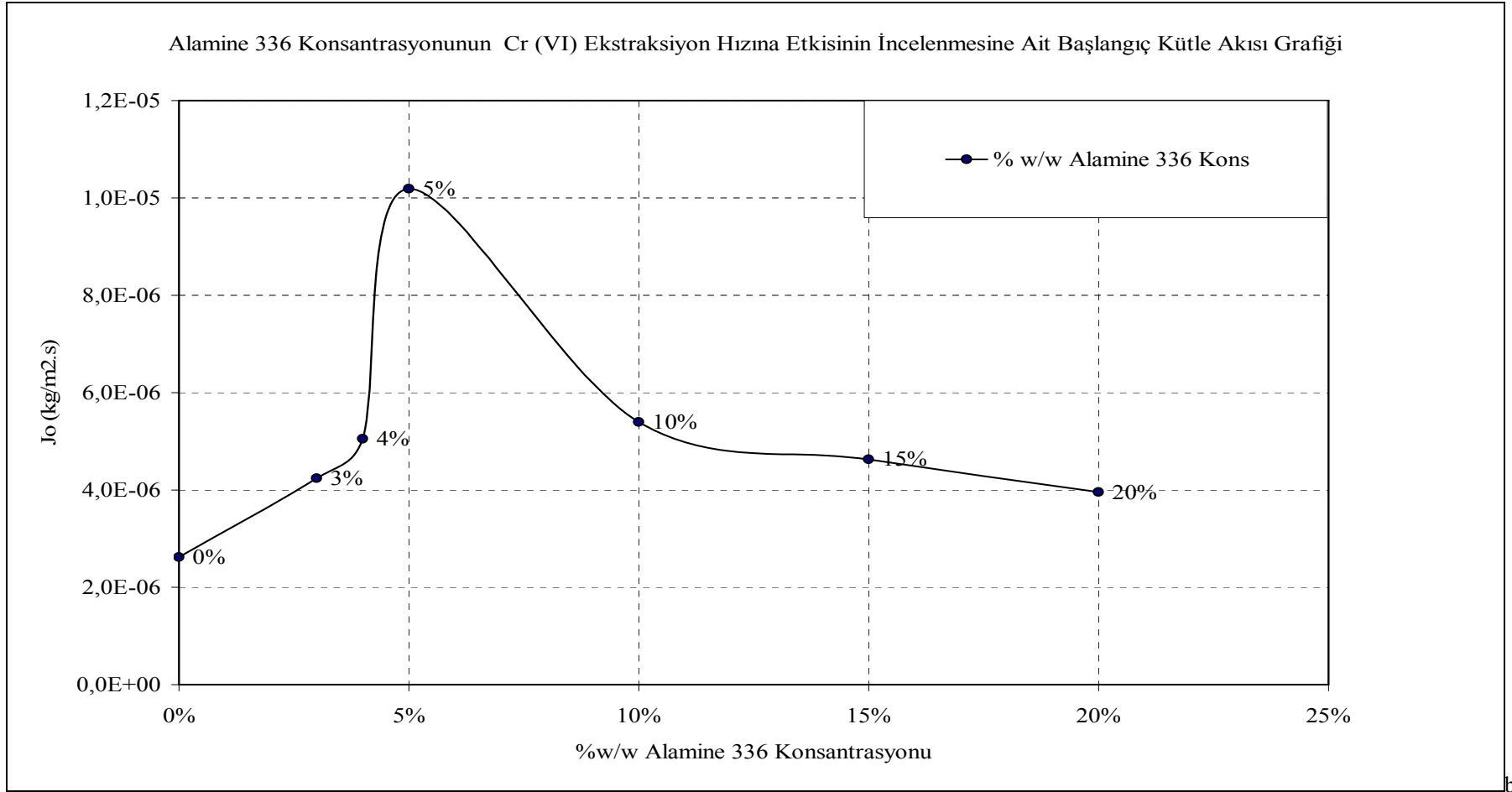


Şekil 6.22. Ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma): (Çözücü (Kloroform) % 90 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))





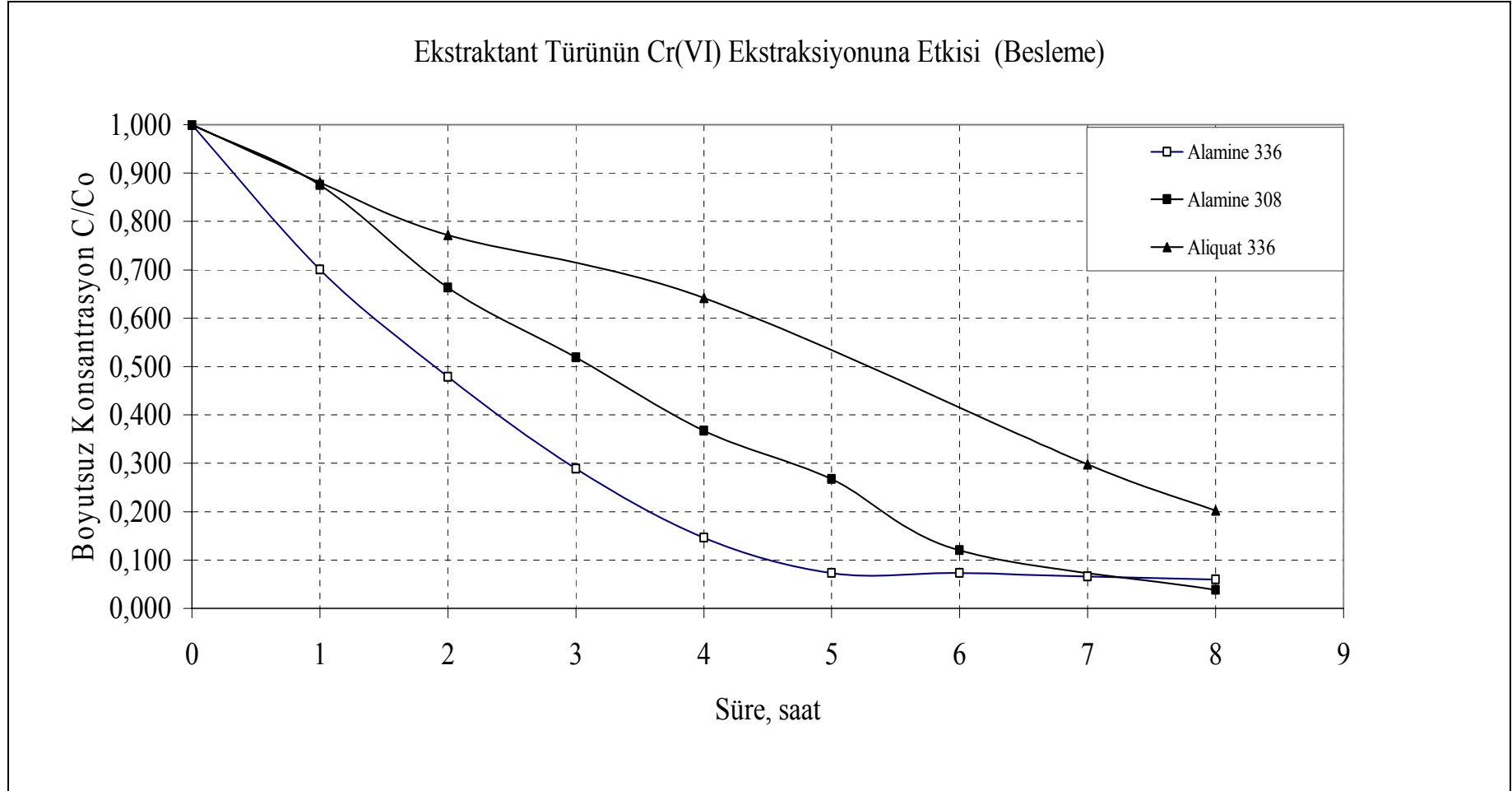
Şekil 6.23, Ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P): (Çözücü (Kloroform) % 90 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))



Şekil 6.24, Ekstraktant (Alamine 336) konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ): (Çözücü (Kloroform) % 90 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

Tablo 6.13. Ekstraktant türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (besleme): Çözücü (Kloroform): % 95 w/w; Ekstaktant: %5; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

SÜRE	Ekstraktant türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (Besleme fazı)					
	Alamine 336		Alamine 308		aliquat 336	
	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)
0	418,6	1,000	400,6	1,000	393,2	1,000
1	293,4	0,701	350,4	0,875	346,3	0,881
2	200,5	0,479	265,5	0,663	303,4	0,772
3	120,9	0,289	208,0	0,519	0,0	0,000
4	61,1	0,146	147,0	0,367	252,2	0,641
5	30,7	0,073	107,2	0,268	-	-
6	30,7	0,073	48,1	0,120	-	-
7	27,6	0,066	-	-	117,1	0,298
8	25,1	0,060	15,2	0,038	79,6	0,202

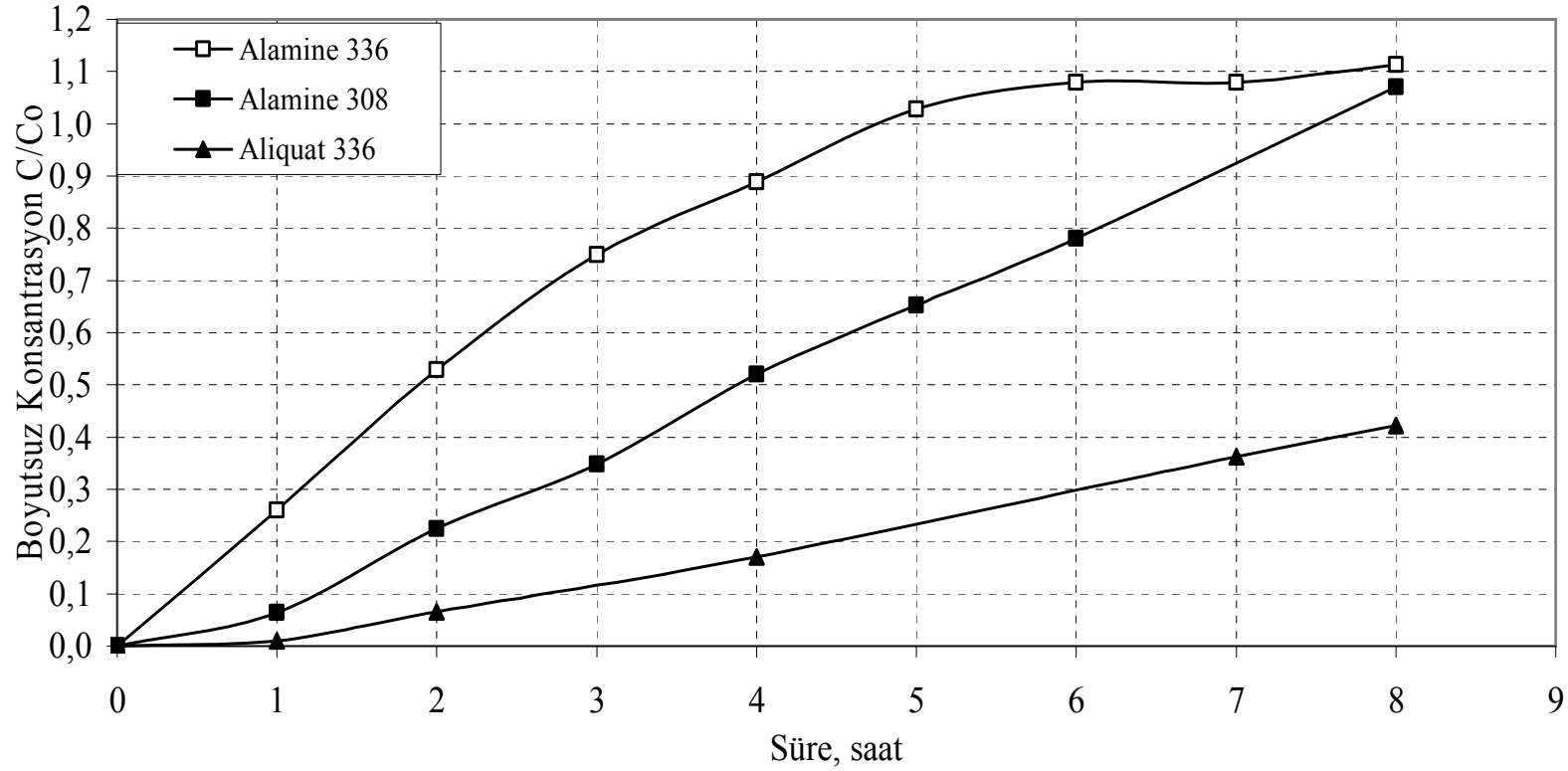


Şekil 6.25. Ekstraktant türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (besleme): Çözücü (Kloroform): % 95 w/w; Ekstaktant: %5; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen)

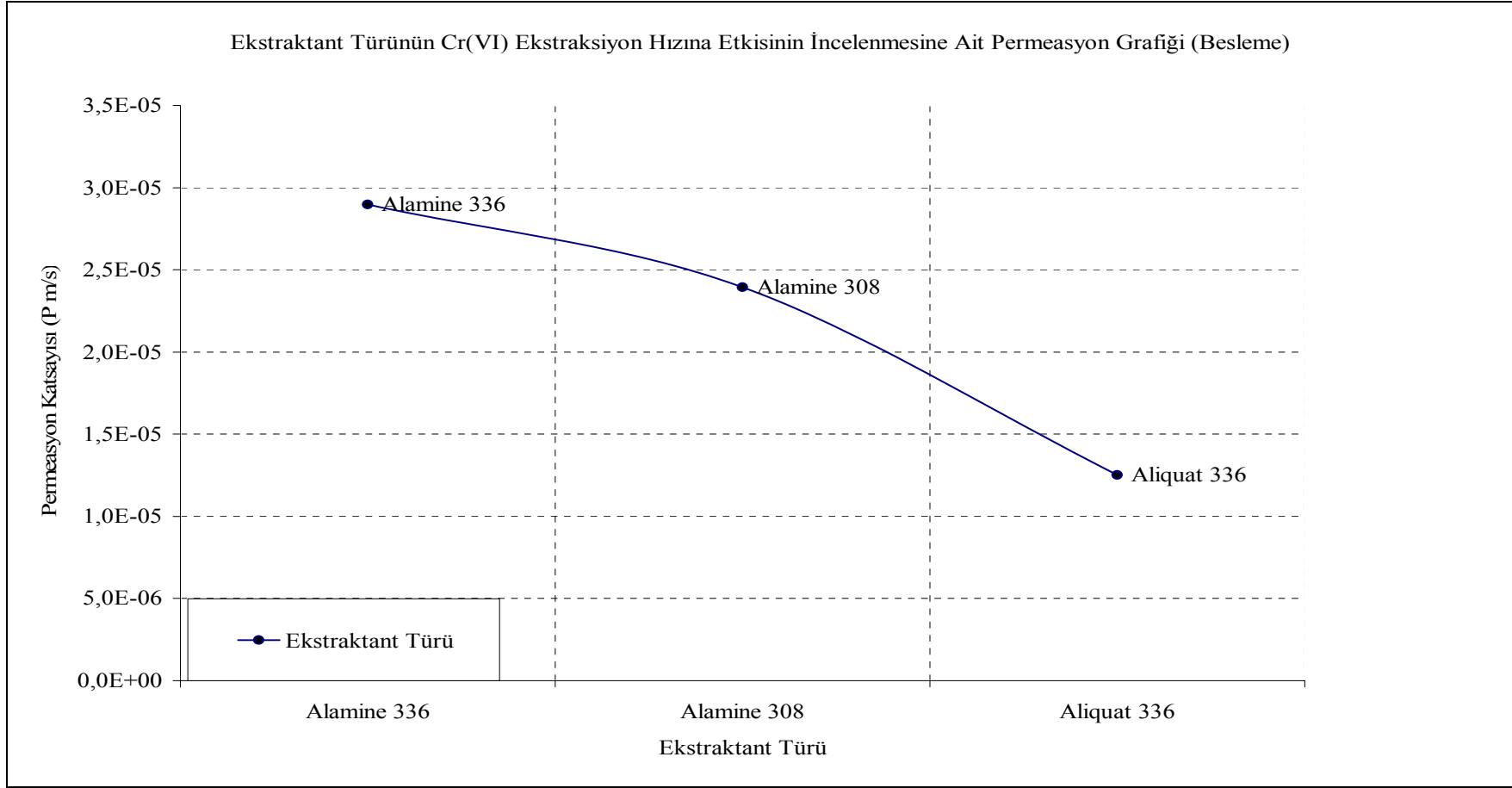
Tablo 6.14. Ekstraktant türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (sıyırma): Çözücü (Kloroform): % 95 w/w; Ekstaktant: %5; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

SÜRE	Ekstraktant Türünün Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi (Sıyırma)								
	Alamine 336			Alamine 308			aliquat 336		
	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co(-)	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)
0	0	0,000	0	0	0	0,000	0	0	0,000
1	156,5	108,7	0,260	62,7	25,8	0,064	58,6	3,7	0,009
2	272,7	221,7	0,529	168,9	89,9	0,224	112,3	25,8	0,066
3	372,2	313,8	0,750	240,8	139,6	0,349	491,5	-	-
4	447,0	372,1	0,889	316,9	208,6	0,521	176,2	67,1	0,171
5	484,9	430,3	1,028	366,7	261,5	0,653	491,5	-	-
6	485,0	451,7	1,079	440,6	312,4	0,780	491,5	-	-
7	488,8	451,8	1,079	500,7	366,1	0,914	345,1	142,8	0,363
8	491,9	466,0	1,113	481,7	429,1	1,071	392,0	165,9	0,422

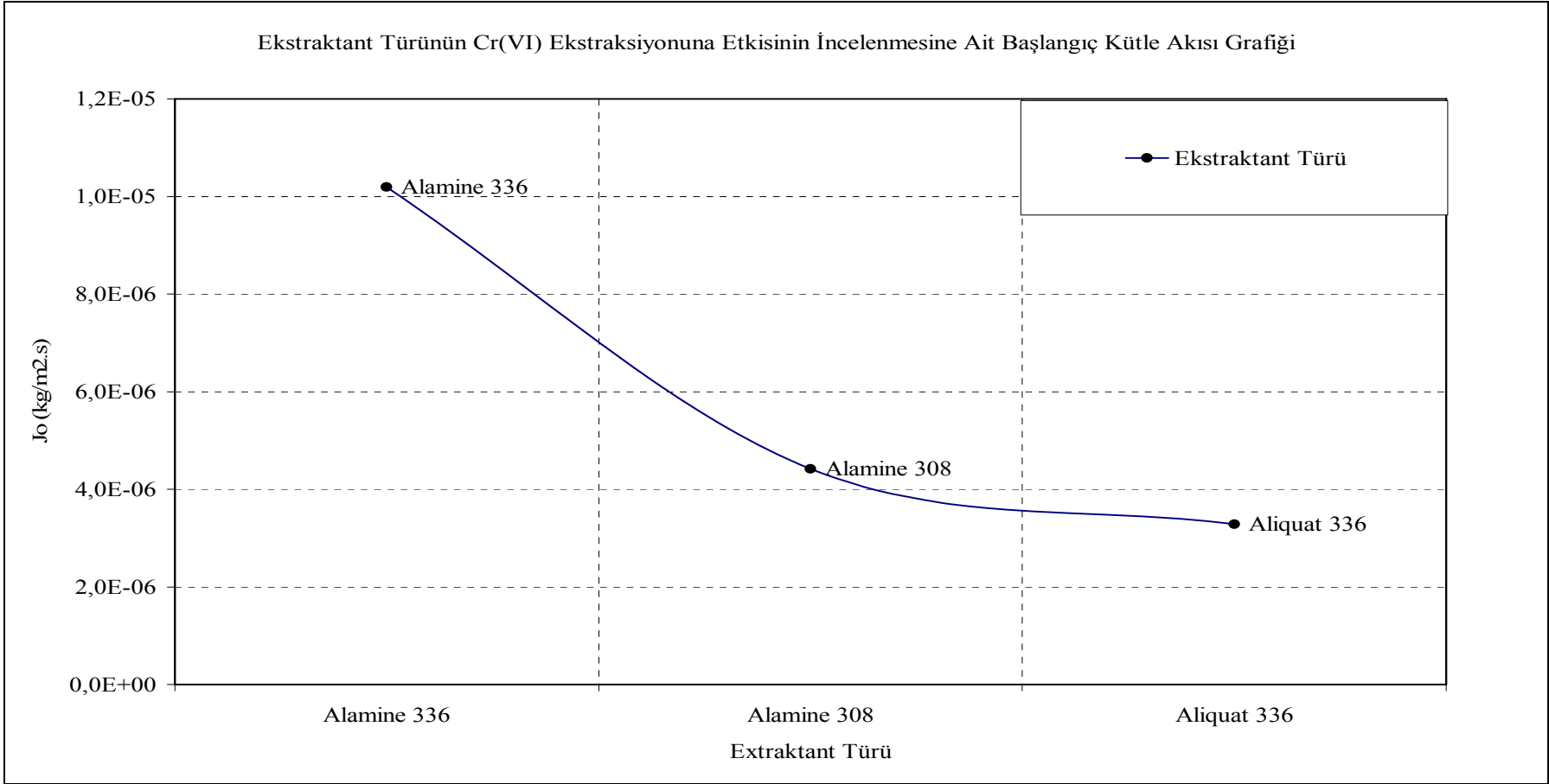
Ekstraktant Türünün Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi (Sıyırma)



Şekil 6.26. Ekstraktant türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (sıyırma): Çözücü (Kloroform): % 95 w/w; Ekstaktant: %5; Besleme çözeltisi pH: 0,5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))



Şekil 6.27. Ekstraktant türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi permeasyon katsayısı (P): Çözücü (Kloroform): % 95 w/w; Ekstaktant: %5; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

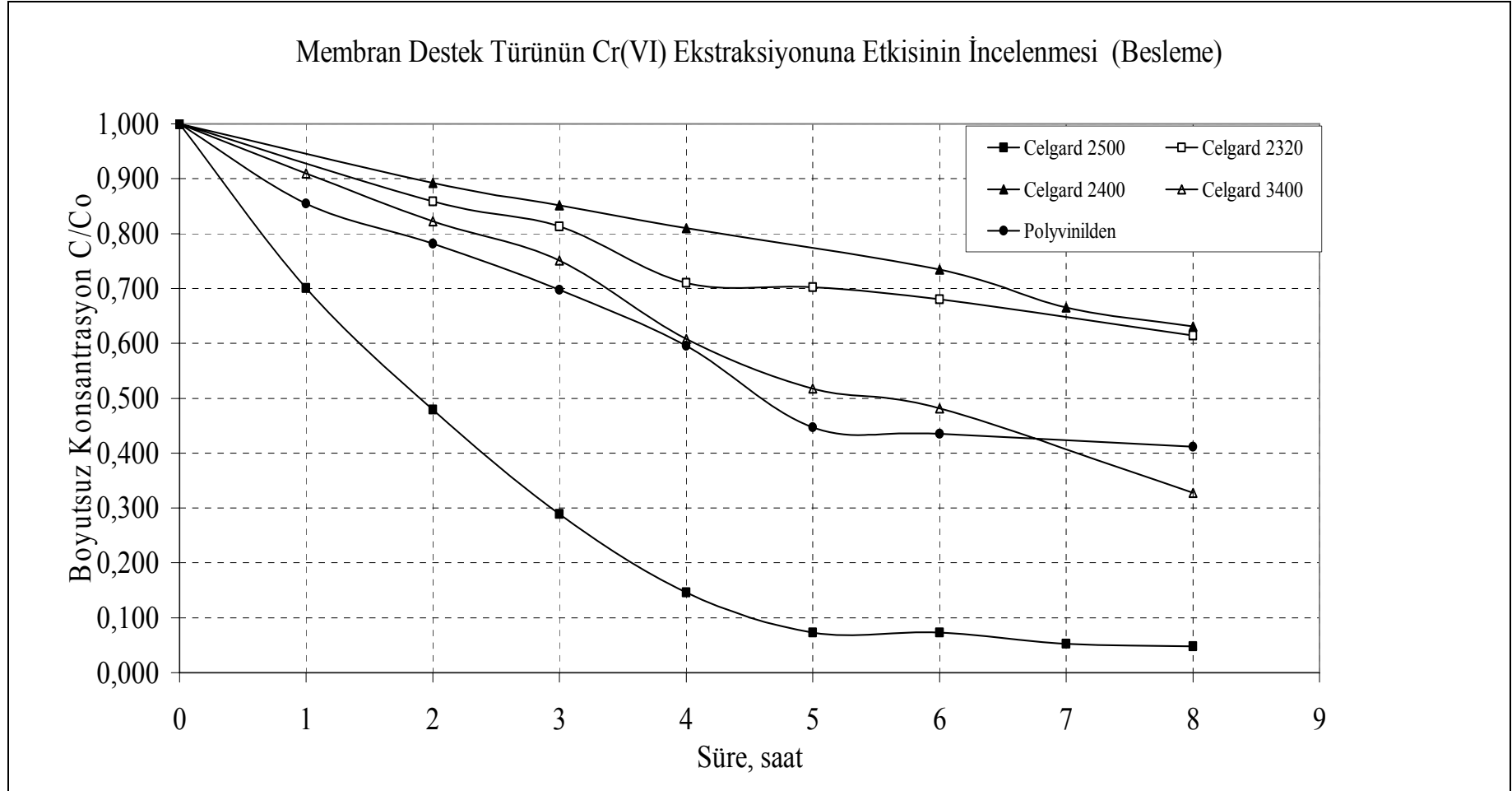


Şekil 6.28. Ekstraktant türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ): Çözücü (Kloroform): % 95 w/w; Ekstaktant: %5; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))



Tablo 6.15. Polymer destek membran türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (besleme): (Çözücü (Kloroform): % 95 w/w; Ekstaktant: %5; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH)

SÜRE	Polymer destek membran türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (Besleme fazı)									
	Celgard 2500		Celgard 2320		Celgard 2400		Celgard 3400		Polvinilden	
	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)
0	418,6	1,000	395,8	1,000	324,8	1,000	393,3	1	368,8	1,000
1	293,4	0,701	-	-	-	-	357,7	0,910	315,1	0,854
2	200,5	0,479	339,9	0,859	289,7	0,892	323,4	0,822	288,3	0,782
3	120,9	0,289	321,9	0,813	276,5	0,851	295,4	0,751	257,3	0,698
4	61,1	0,146	281,2	0,710	263,0	0,810	239,0	0,608	219,5	0,595
5	30,7	0,073	278,1	0,703	-	-	203,6	0,518	164,8	0,447
6	30,7	0,073	269,2	0,680	238,6	0,735	189,4	0,482	160,5	0,435
7	22,1	0,053	-	-	216,0	0,665	-	-	-	-
8	20,1	0,048	243,3	0,615	204,7	0,630	128,9	0,328	151,9	0,412

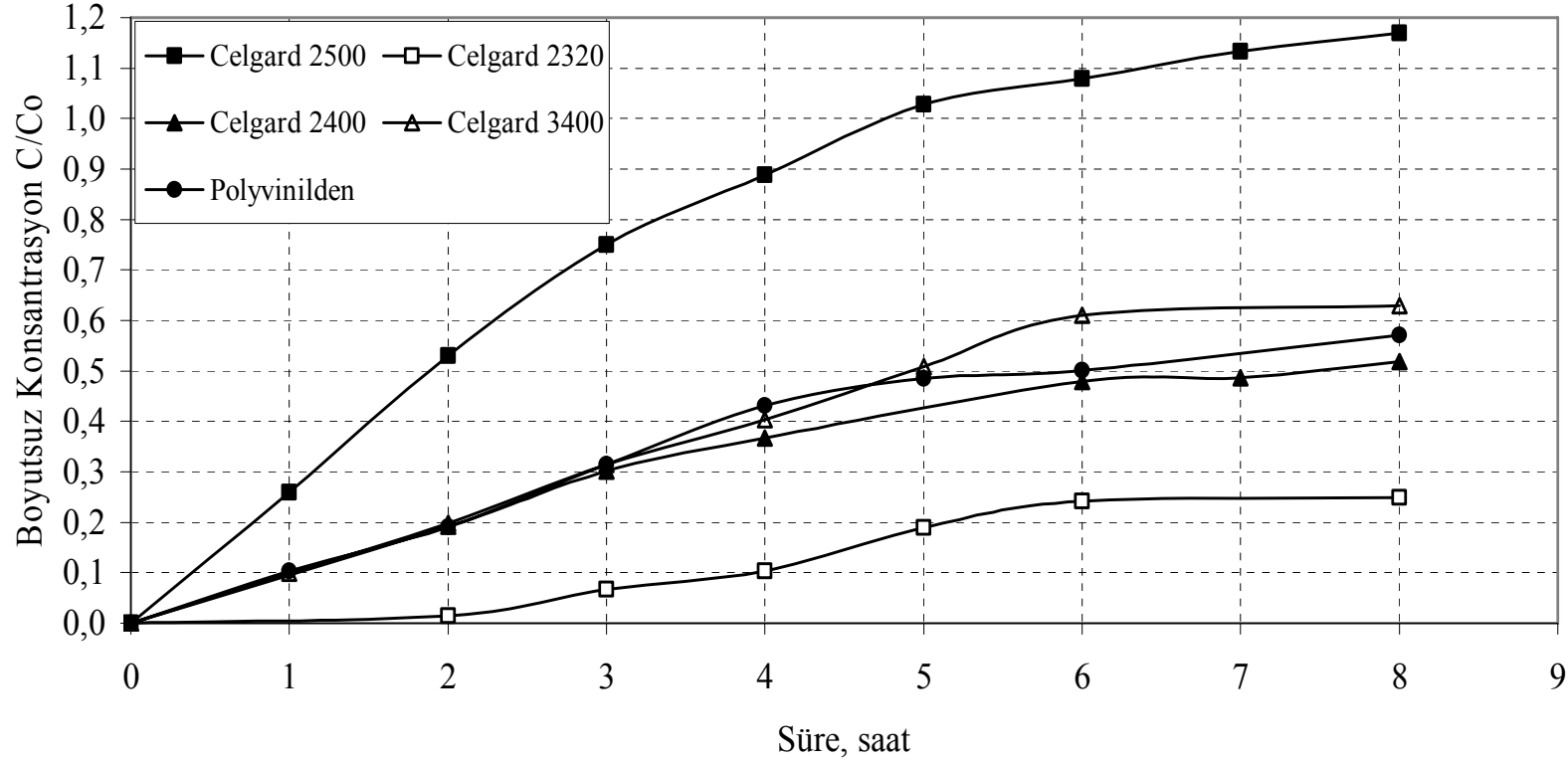


Şekil 6.29. Polymer destek membran türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (besleme): (Çözücü (Kloroform): % 95 w/w; Ekstaktant: %5; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH)

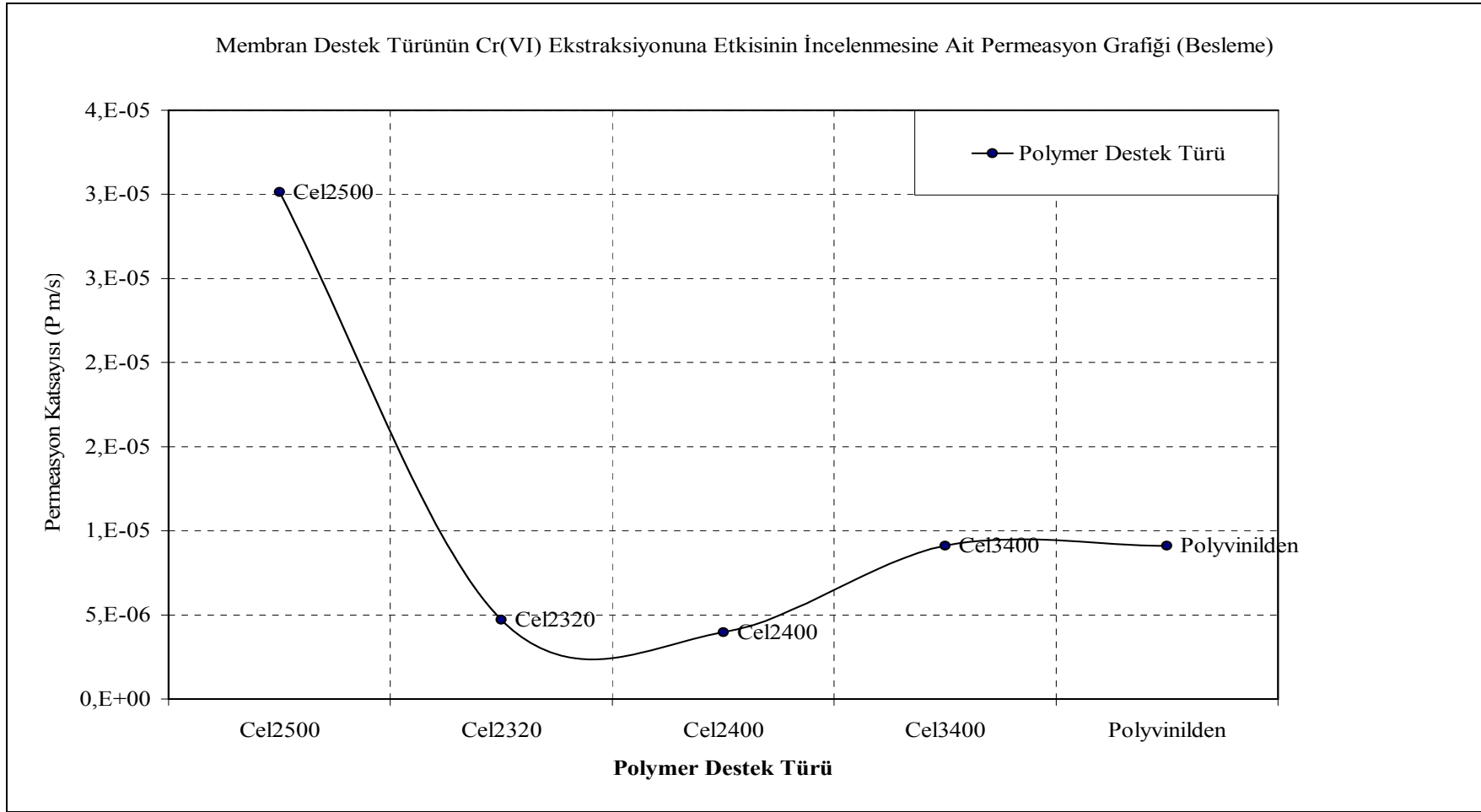
Tablo 6.16. Polymer destek membran türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (sıyırma): (Çözücü (Kloroform): % 95 w/w; Ekstaktant: %5; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH)

SÜRE	Membran Destek Türünün Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisinin İncelenmesi (Sıyırma)														
	Celgard 2500			Celgard 2320			Celgard 2400			Celgard 3400			Polvinildenflorür		
	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co	C mg/L(teo)	C mg/L(den)	C/Co (-)
0	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000
1	156,5	108,7	0,260	-	-	-	-	-	-	44,5	38,7	0,098	67,1	38,3	0,104
2	272,7	221,7	0,529	70,0	6,0	0,015	43,8	62,4	0,192	87,3	78,2	0,199	100,5	70,2	0,190
3	372,2	313,8	0,750	92,4	26,5	0,067	60,3	97,7	0,301	122,3	124,0	0,315	139,4	116,1	0,315
4	447,0	372,1	0,889	143,3	40,9	0,103	77,2	119,4	0,368	192,8	158,4	0,403	186,5	158,9	0,431
5	484,9	430,3	1,028	147,1	74,8	0,189	-	-	-	237,0	199,7	0,508	254,9	178,6	0,484
6	485,0	451,7	1,079	158,2	95,4	0,241	107,7	155,6	0,479	254,9	240,0	0,610	260,3	184,8	0,501
7	495,7	474,4	1,133	-	-	-	136,0	158,1	0,487	-	-	-	-	-	-
8	498,2	489,3	1,169	190,7	98,8	0,250	150,0	168,4	0,518	330,5	247,4	0,629	271,1	210,4	0,571

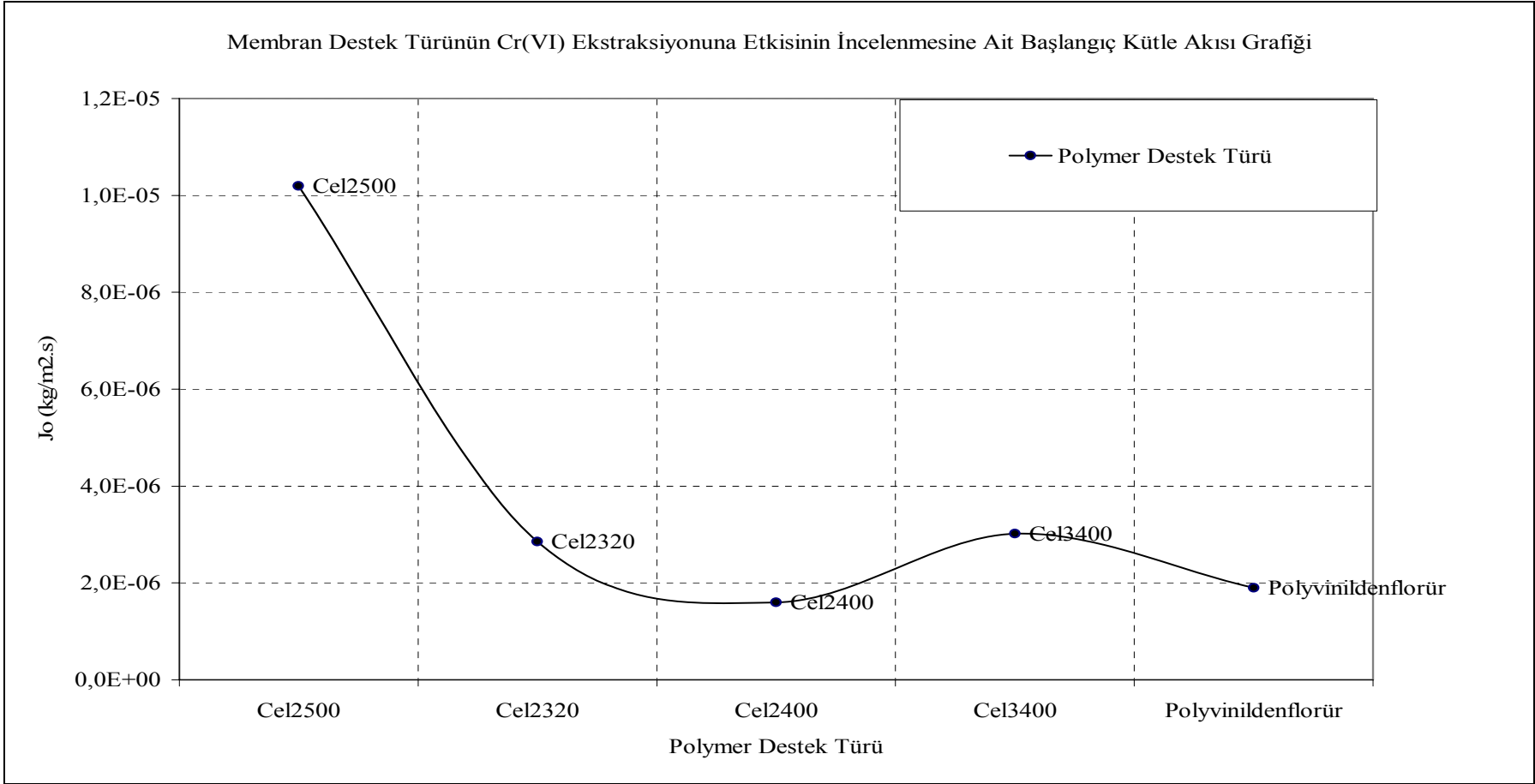
### Membran Destek Türünün Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisinin İncelenmesi (Sıyırma)



Şekil 6.30. Polymer destek membran türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (sıyırma): (Çözücü (Kloroform): % 95 w/w; Ekstaktant: %5; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH)



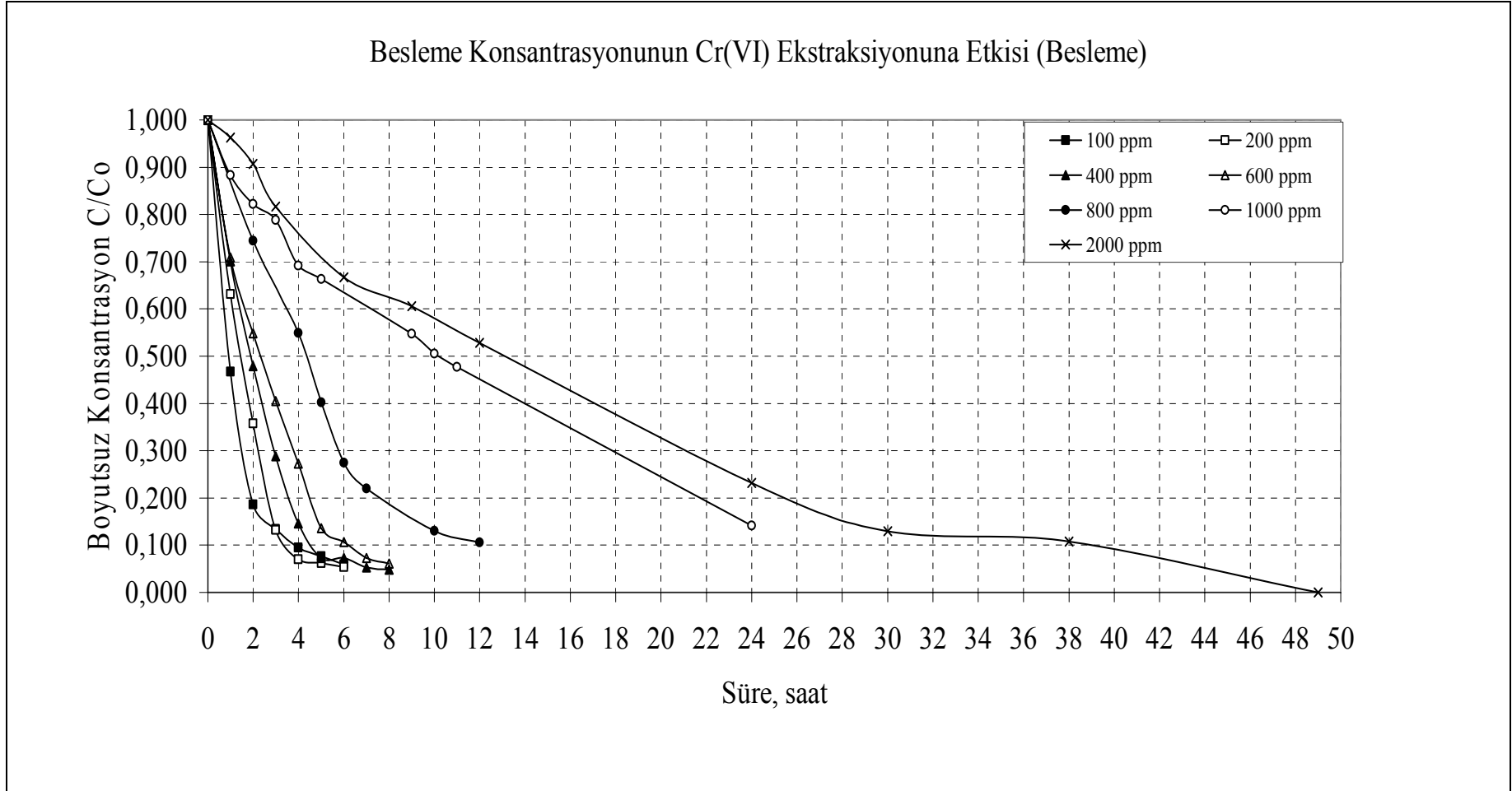
Şekil 6.31. Polymer destek membran türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi permeasyon katsayısı (P): (Çözücü (Kloroform): % 95 w/w; Ekstaktant: %5; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH)



Şekil 6.32. Polymer destek membran türünün Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ): (Çözücü (Kloroform): % 95 w/w; Ekstaktant: %5; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH)

Tablo.6.17. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonun Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (besleme): Çözücü (Kloroform) % 95 w/w; (Alamine 336) : % 5 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

SÜRE	Besleme Çözeltisi Konsantrasyonun Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (besleme)													
	100 ppm		200 ppm		400 ppm		600 ppm		800 ppm		1000ppm		2000 ppm	
	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)
0	85,7	1,000	191,5	1,000	418,6	1,000	563,1	1,000	795,3	1,000	906,8	1,000	1897,5	1,000
1	40,0	0,467	120,9	0,631	293,4	0,701	399,1	0,709	0,0	0,000	800,8	0,883	1827,0	0,963
2	16,0	0,186	68,4	0,357	200,5	0,479	308,9	0,549	591,8	0,744	745,1	0,822	1720,4	0,907
3	11,5	0,134	25,2	0,132	120,9	0,289	228,3	0,406	-	-	714,6	0,788	1550,3	0,817
4	8,2	0,095	13,4	0,070	61,1	0,146	153,6	0,273	436,7	0,549	627,4	0,692	-	-
5	6,6	0,077	11,8	0,062	30,7	0,073	76,8	0,136	319,9	0,402	601,9	0,664	-	-
6	5,1	0,059	10,3	0,054	30,7	0,073	60,2	0,107	218,3	0,274	-	-	1266,3	0,667
7	-	-	0,0	0,000	22,1	0,053	40,9	0,073	174,7	0,220	-	-	-	-
8	-	-	0,0	0,000	20,1	0,048	34,2	0,061	-	-	-	-	-	-
9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	496,9	0,548	1150,1	0,606
10	-	-	-	-	-	-	-	-	103,7	0,130	458,1	0,505	-	-
11	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,000	432,4	0,477	-	-
12	-	-	-	-	-	-	-	-	84,0	0,106	0,0	0,000	1002,7	0,528
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	128,2	0,141	439,0	0,231
30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,000	245,3	0,129
38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,000	204,9	0,108
49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,000	0,3	0,000



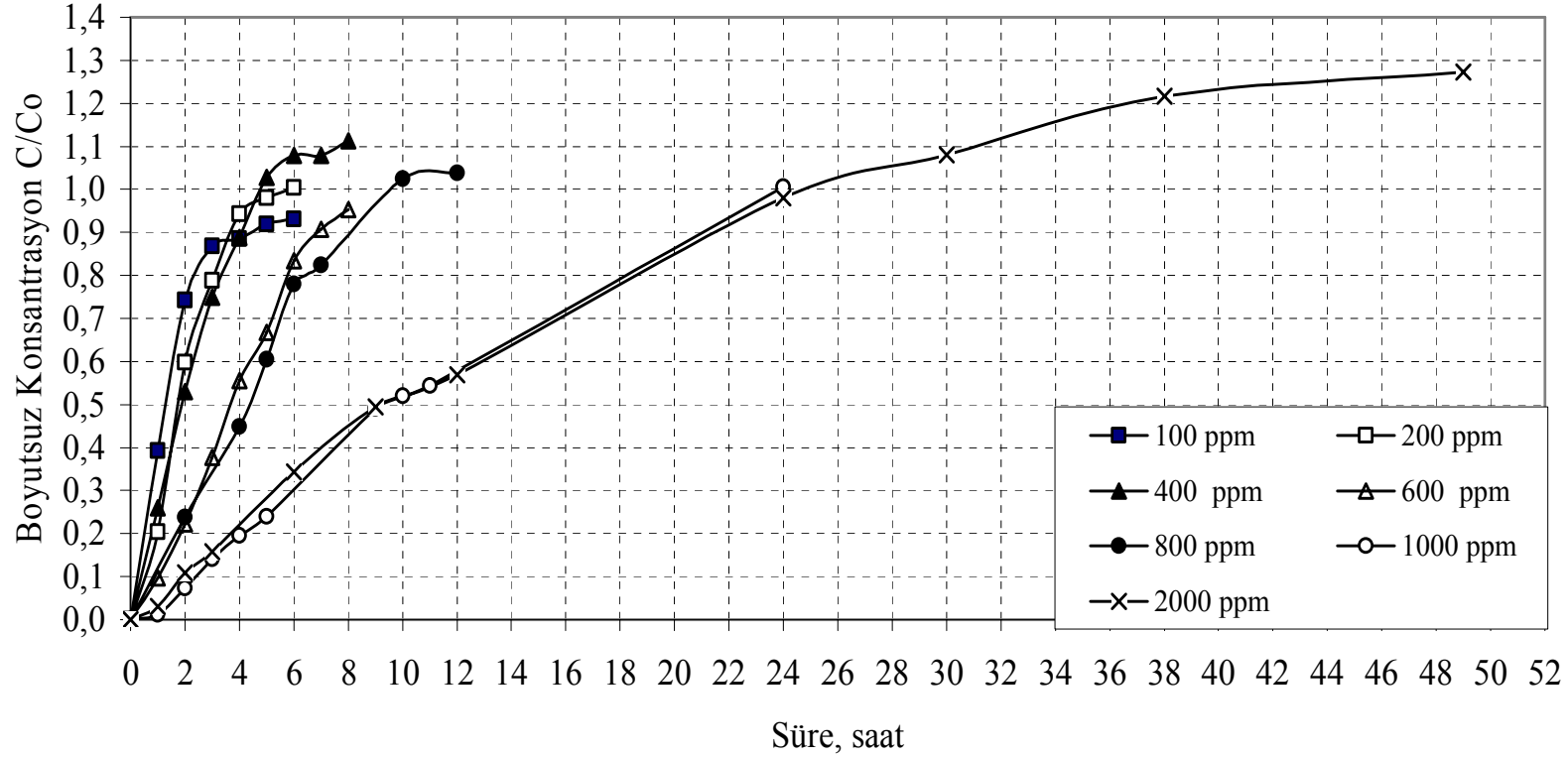
Şekil 6.33. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (besleme): Çözücü (Kloroform) % 95 w/w; (Alamine 336) : % 5 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0,5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))



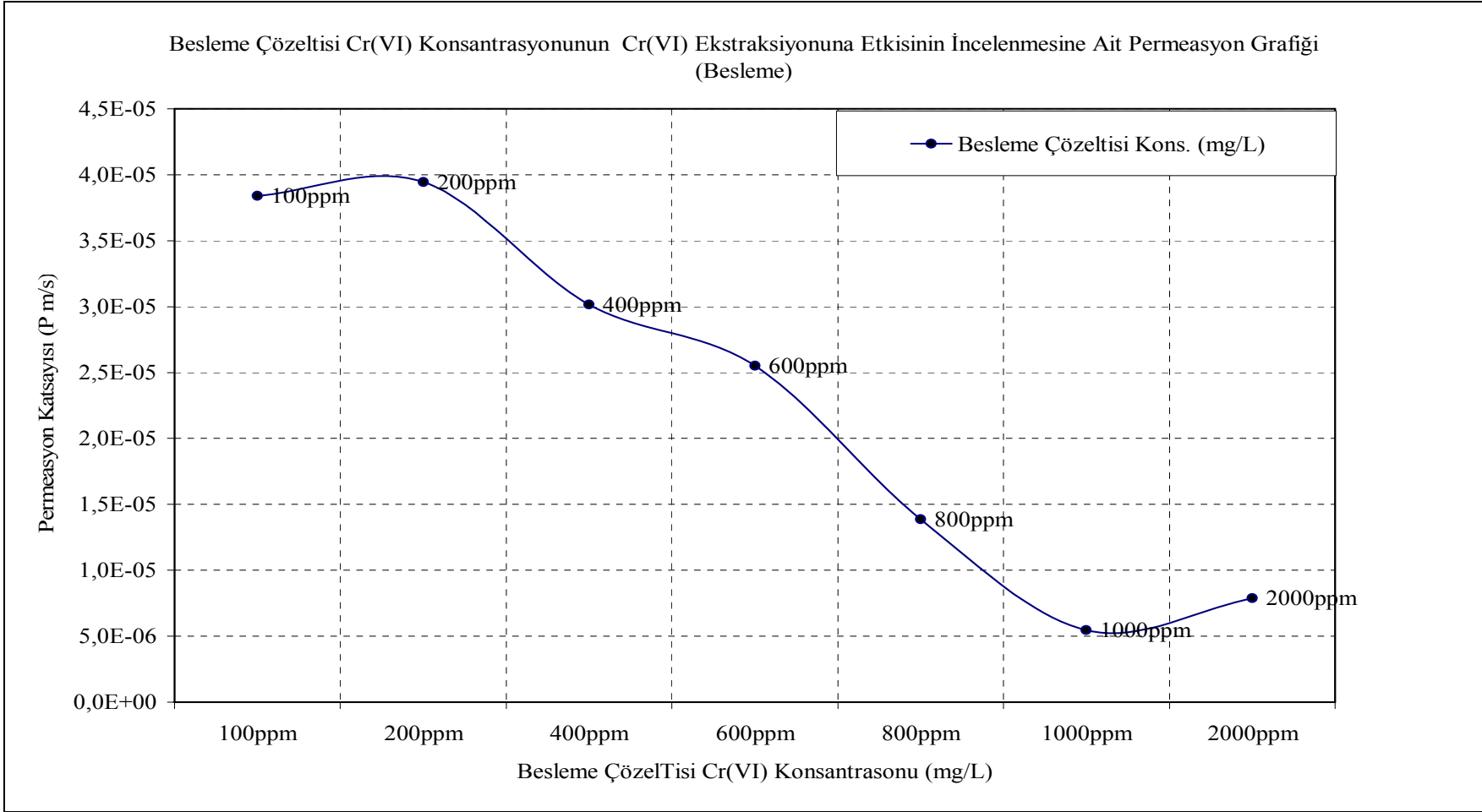
Tablo 6.18. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonun Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (sıyırma): Çözücü (Kloroform) % 95 w/w; (Alamine 336) : % 5 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

SÜRE	Besleme Çözeltisi Konsantrasyonun Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (sıyırma)													
	100 ppm		200 ppm		400 ppm		600 ppm		800 ppm		1000ppm		2000 ppm	
	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	33,6	0,4	39,2	0,2	108,7	0,3	54,4	0,1	0,0	0,0	11,3	0,0	56,6	0,0
2	63,6	0,7	114,5	0,6	221,7	0,5	124,9	0,2	189,3	0,2	66,8	0,1	200,0	0,1
3	74,3	0,9	151,0	0,8	313,8	0,7	212,6	0,4	0,0	0,0	128,4	0,1	289,0	0,2
4	75,9	0,9	180,7	0,9	372,1	0,9	312,6	0,6	357,0	0,4	177,5	0,2	-	-
5	78,7	0,9	187,8	1,0	430,3	1,0	375,7	0,7	481,5	0,6	217,9	0,2	-	-
6	79,8	0,9	192,3	1,0	451,7	1,1	469,3	0,8	620,3	0,8	-	-	628,4	0,3
7	-	-	-	-	451,8	1,1	510,5	0,9	655,3	0,8	-	-	-	-
8	-	-	-	-	466,0	1,1	536,3	1,0	0,0	0,0	-	-	-	-
9	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	444,9	0,5	902,9	0,5
10	-	-	-	-	-	-	-	-	814,4	1,0	471,4	0,5	-	-
11	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	492,6	0,5	-	-
12	-	-	-	-	-	-	-	-	825,3	1,0	0,0	0,0	1040,6	0,6
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	911,7	1,0	1792,0	1,0
30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1973,9	1,1
38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2224,1	1,2
49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2324,1	1,3

Besleme Konsantrasyonunun Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi (Sıyırma)

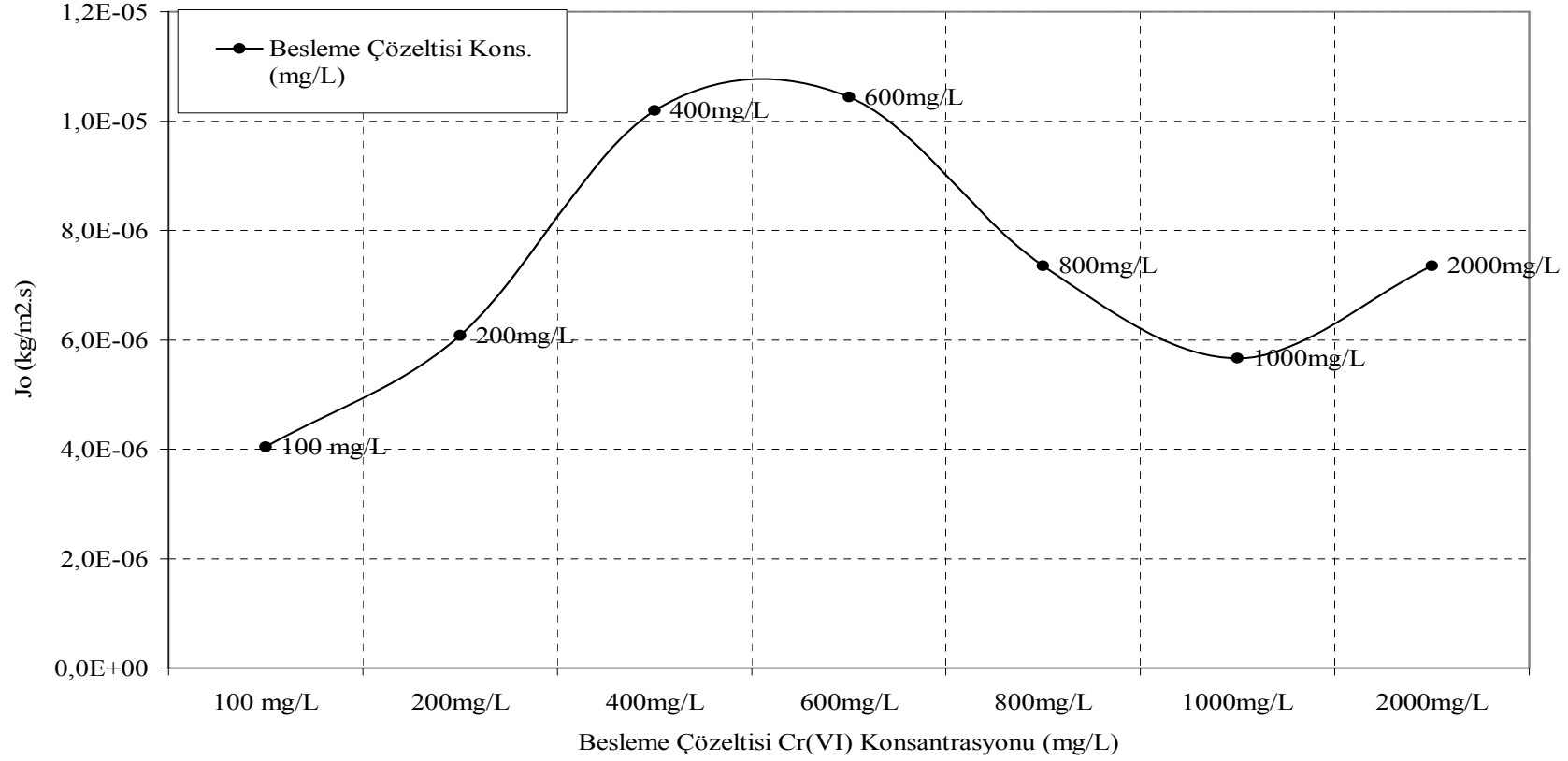


Şekil 6.34. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi (sıyırma): Çözücü (Kloroform) % 95 w/w; (Alamine 336) : % 5 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))



Şekil 6.35. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi permeasyon katsayısı (P): Çözücü (Kloroform) % 95 w/w; (Alamine 336) : % 5 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

Besleme Konsantrasyonunun Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisinin İncelenmesine Ait Başlangıç Kütle Akısı Grafiği

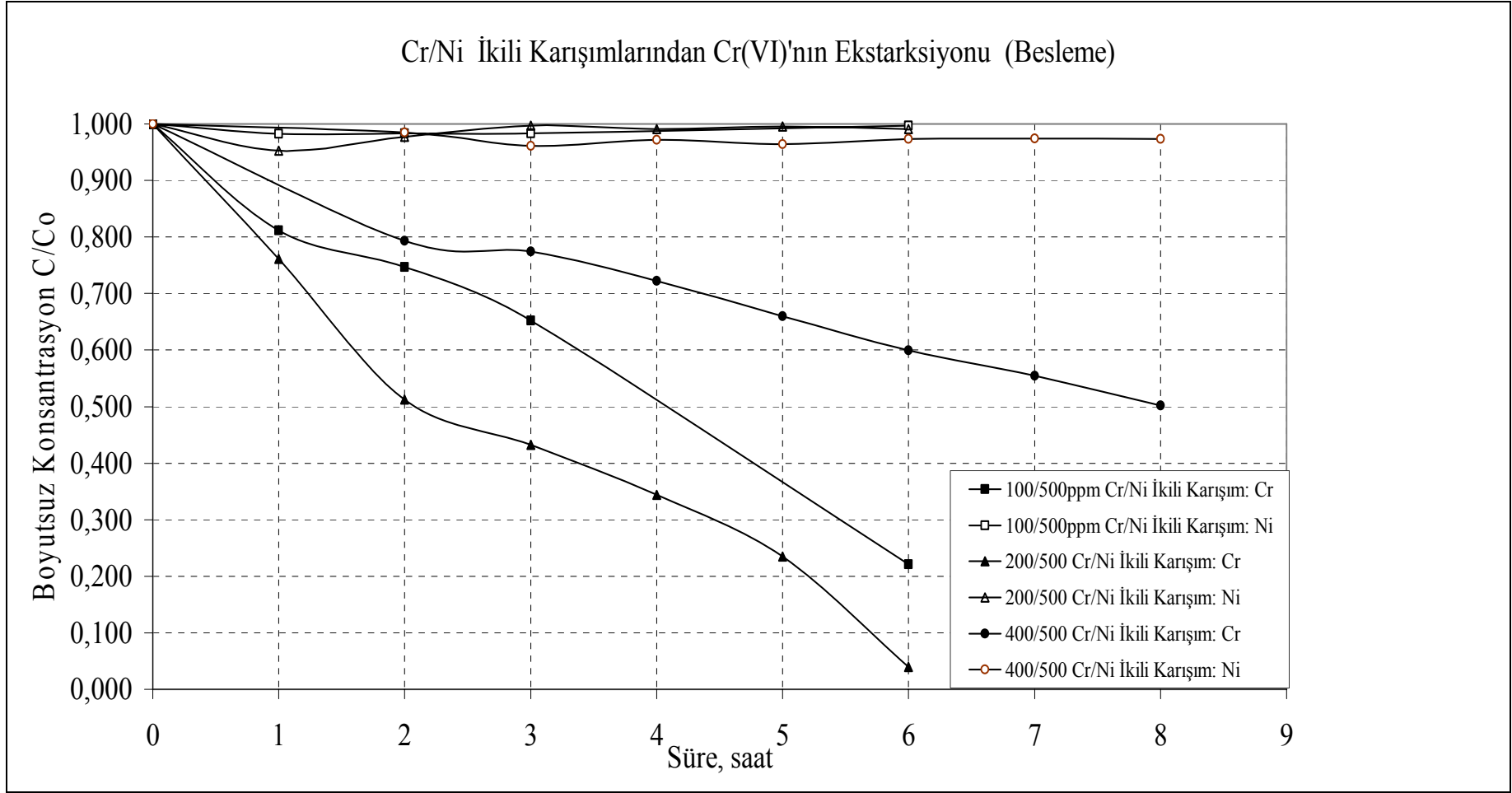


Şekil 6.36. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonunun Cr(VI) ekstraksiyon hızına etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ): Çözücü (Kloroform) % 95 w/w; (Alamine 336) : % 5 w/w; Besleme çözeltisi pH: 0.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen)

Tablo 6.19. İkili bir karışımdan (Cr/Ni) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması (besleme): (Besleme çözeltisi: 100-200-400 mg/L Cr+500 mg/L Zn; Çözücü (Kloroform) %95; Ekstraktant (Alamine 336) %5 w/w; Besleme çözeltisi pH : 0,5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

SÜRE	İkili bir karışımdan (Cr/Ni) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması (besleme)					
	100/500 ppm Cr/Ni		200/500 ppm Cr/Ni		400/500 ppm Cr/Ni	
	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)
0	505,0	1,000	489,0	1,000	507,3	1,000
1	496,3	0,983	471,4	0,964	-	-
2	506,6	1,003	483,3	0,988	499,5	0,985
3	496,7	0,983	495,2	1,013	487,5	0,961
4	-	-	490,4	1,003	492,9	0,972
5	-	-	492,7	1,008	488,9	0,964
6	503,6	0,997	490,4	1,003	493,5	0,973
7	-	-	-	-	494,2	0,974
8	-	-	-	-	493,8	0,973

SÜRE	İkili bir karışımdan (Cr/Ni) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması (besleme)					
	100/500 ppm Cr/Ni		200/500 ppm Cr/Ni		400/500 ppm Cr/Ni	
	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)
0	108,0	1,000	203,1	1,000	410,2	1,000
1	87,7	0,812	154,6	0,761	-	-
2	80,6	0,747	104,1	0,513	325,3	0,793
3	70,4	0,652	87,9	0,433	317,5	0,774
4	-	-	69,9	0,344	296,4	0,722
5	-	-	47,8	0,235	270,7	0,660
6	23,9	0,221	8,0	0,039	246,0	0,600
7	-	-	-	-	227,5	0,555
8	-	-	-	-	205,8	0,502



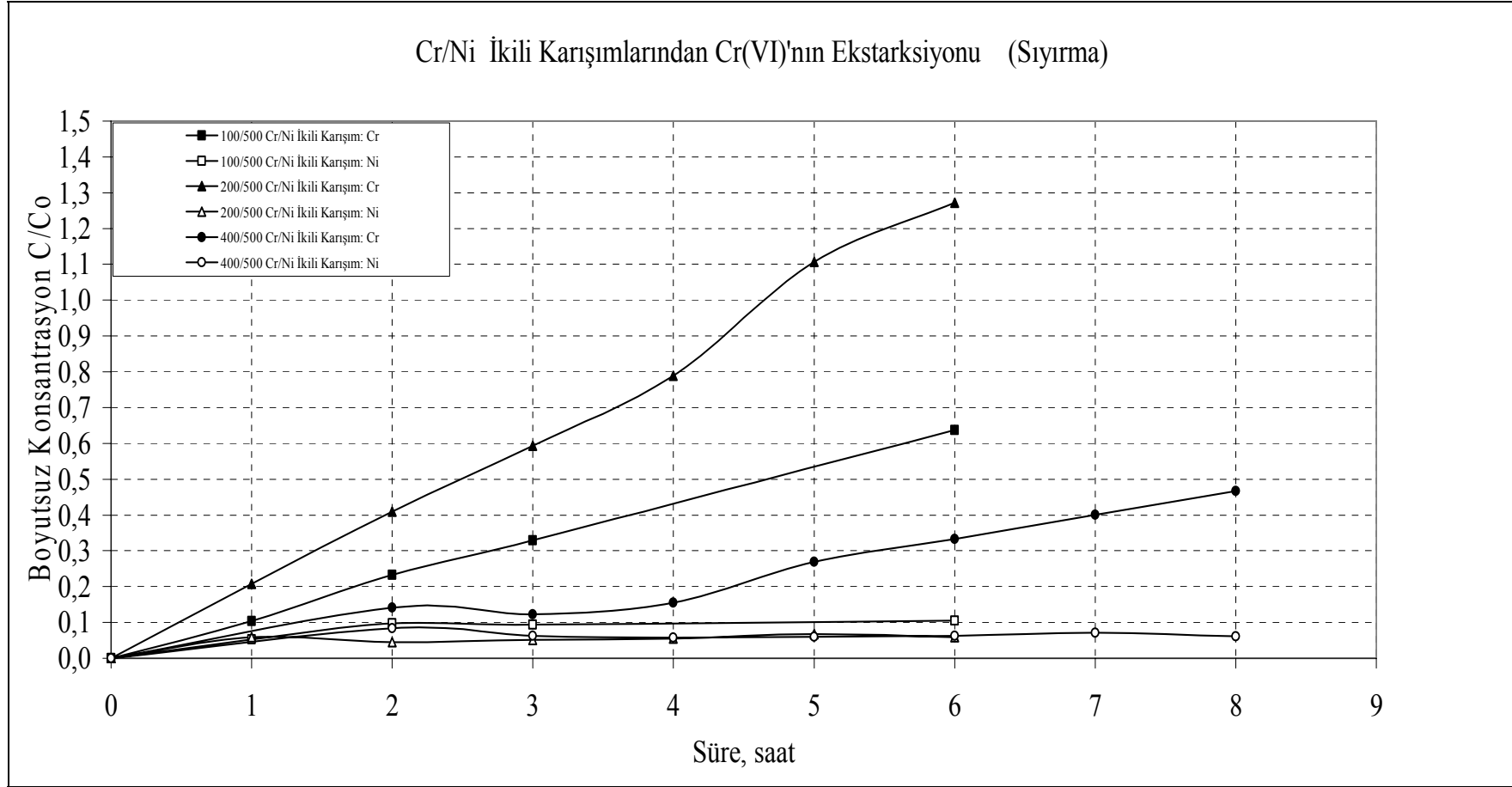
Şekil 6.37. İkili bir karışımdan (Cr/Ni) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması (besleme): (Besleme çözeltisi: 100-200-400 mg/L Cr +500 mg/L Zn; Çözücü (Kloroform) %95; Ekstraktant (Alamine 336) %5 w/w; Besleme çözeltisi pH : 0,5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

Tablo 6.20. İkili bir karışımdan (Cr/Ni) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması (sıyırma): (Besleme çözeltisi: 100-200-400 mg/L Cr+500 mg/L Zn; Çözücü (Kloroform) %95; Ekstraktant (Alamine 336) %5 w/w; Besleme çözeltisi pH : 0,5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

SÜRE	İkili bir karışımdan (Cr/Ni) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması (sıyırma)					
	100/500 ppm Cr/Ni		200/500 ppm Cr/Ni		400/500 ppm Cr/Ni	
	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)
0	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000
1	5,7	0,053	12,0	0,059	-	-
2	10,6	0,098	9,2	0,045	34,4	0,084
3	10,2	0,094	10,4	0,051	25,9	0,063
4	-	-	11,1	0,055	23,8	0,058
5	-	-	13,9	0,068	24,6	0,060
6	11,4	0,106	12,0	0,059	25,8	0,063
7	-	-	0,0	0,000	29,4	0,072
8	-	-	0,0	0,000	25,3	0,062

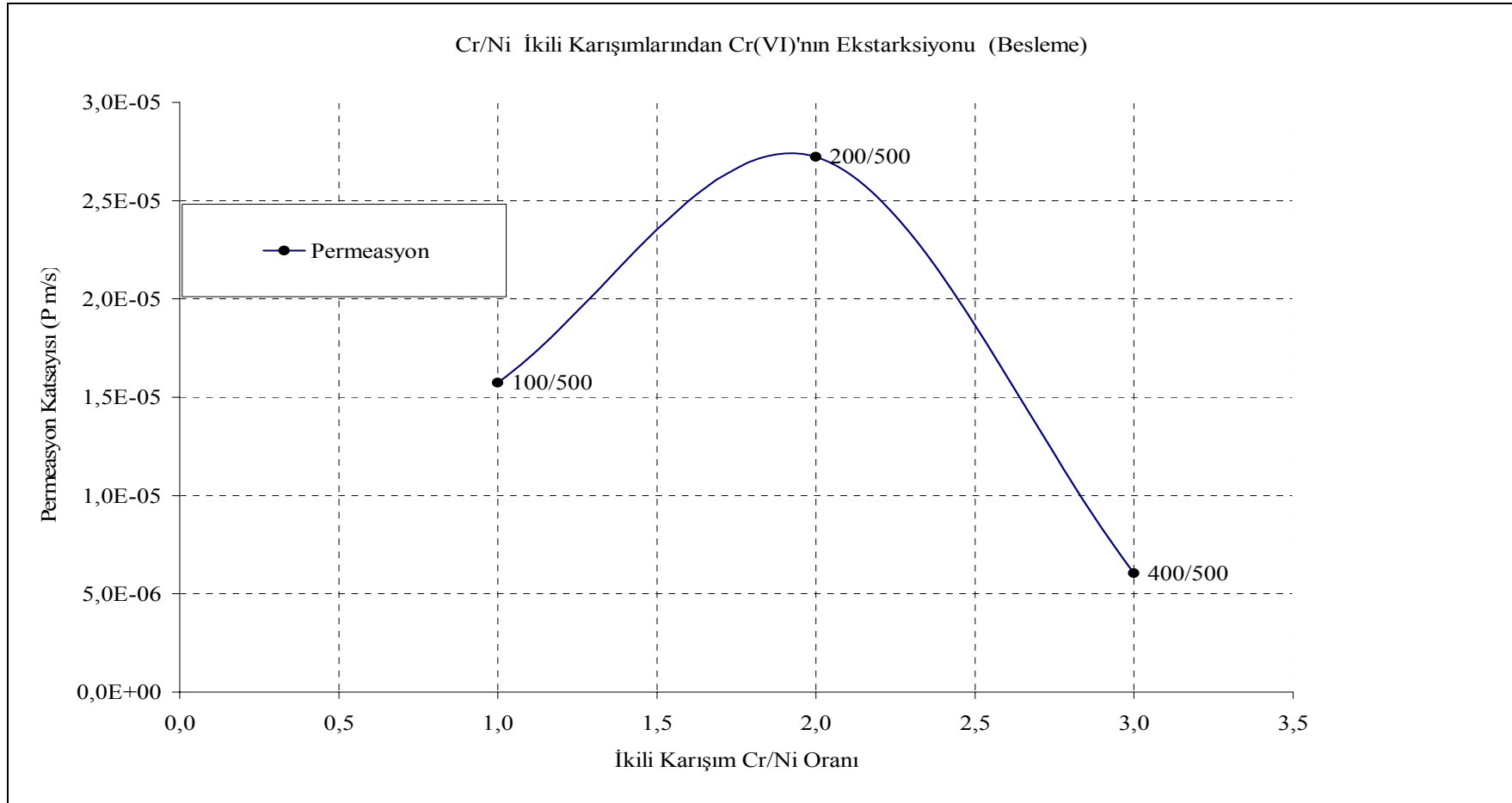
SÜRE	İkili bir karışımdan (Cr/Ni) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması (sıyırma)					
	100/500 ppm Cr/Ni		200/500 ppm Cr/Ni		400/500 ppm Cr/Ni	
	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)
0	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000
1	11,2	0,104	42,1	0,208	-	-
2	25,1	0,232	83,2	0,410	58,0	0,142
3	35,5	0,329	120,5	0,593	50,3	0,123
4	-	-	160,1	0,788	63,8	0,156
5	-	-	224,9	1,107	110,6	0,269
6	68,8	0,637	258,3	1,272	136,9	0,334
7	-	-	-	-	164,4	0,401
8	-	-	-	-	191,7	0,467

### Cr/Ni İkili Karışımlarından Cr(VI)'nin Ekstarksiyonu (Sıyırma)

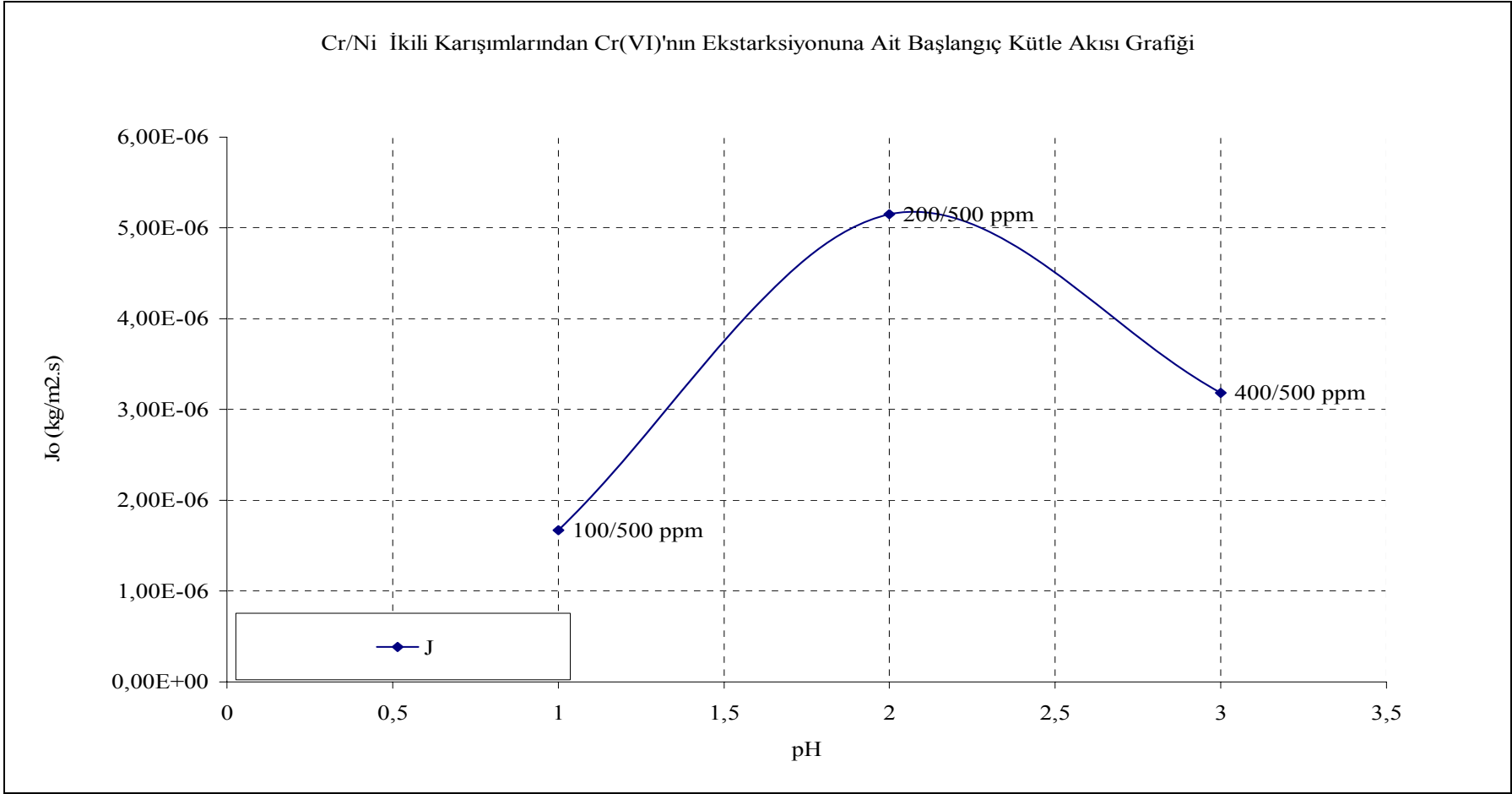


Şekil 6.38. İkili bir karışımdan (Cr/Ni) optimum şartlarda Cr(VI)'nin Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması (sıyırma): (Besleme çözeltisi: 100-200-400 mg/L Cr+500 mg/L Zn; Çözücü (Kloroform) %95; Ekstraktant (Alamine 336) %5 w/w; Besleme çözeltisi pH : 0,5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))





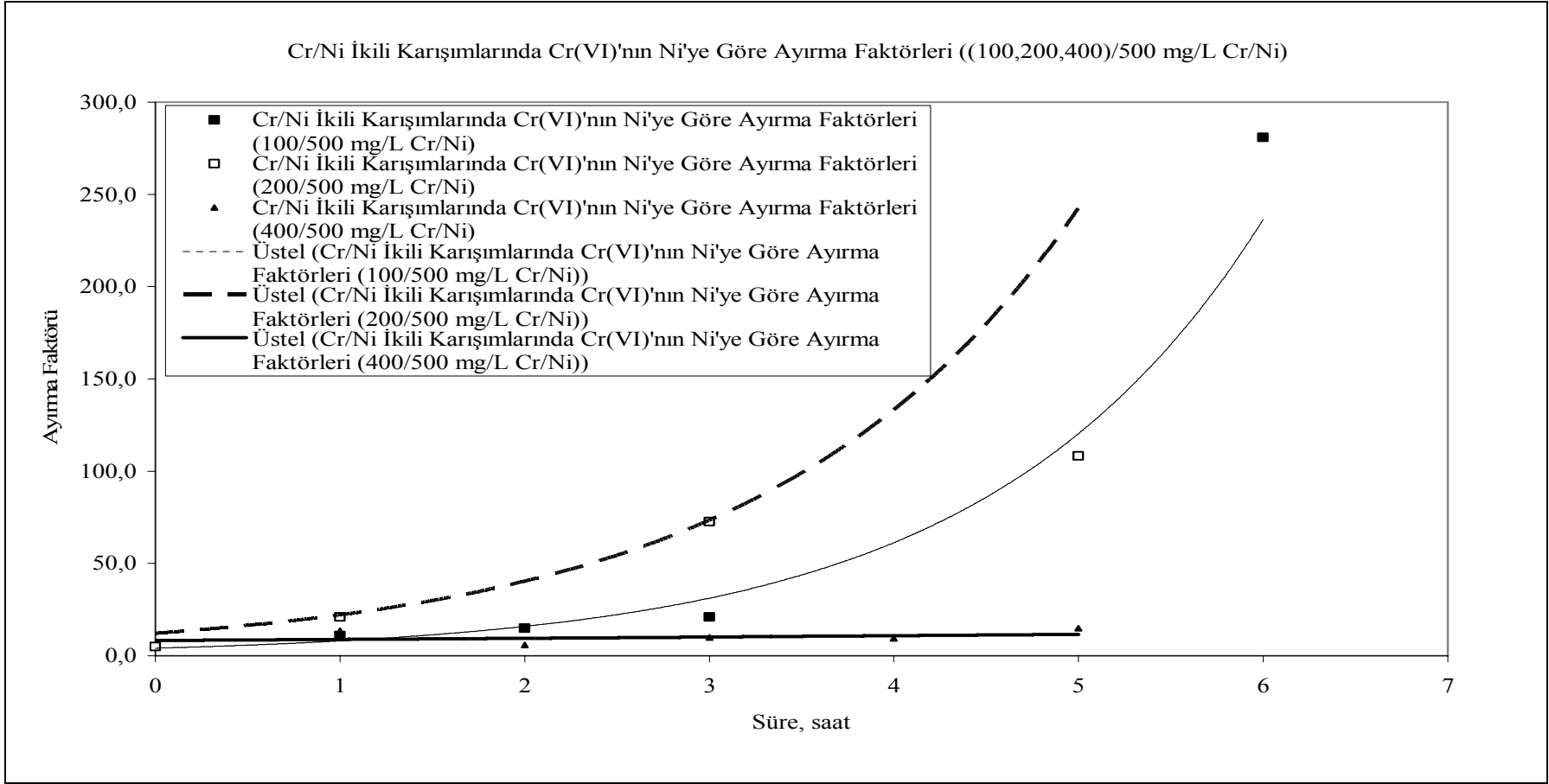
Şekil 6.39. İkili bir karışımdan (Cr/Ni) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması permeasyon katsayısı (P): (Besleme çözeltisi: 100-200-400 mg/L Cr+500 mg/L Zn; Çözücü (Kloroform) %95; Ekstraktant (Alamine 336) %5 w/w; Besleme çözeltisi pH : 0,5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen)



Şekil 6.40. İkili bir karışımdan (Cr/Ni) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ): (Besleme çözeltisi: 100-200-400 mg/L Cr+500 mg/L Zn; Çözücü (Kloroform) %95; Ekstraktant (Alamine 336) %5 w/w; Besleme çözeltisi pH : 0,5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen)

Tablo 6.21. İkili bir karışımdan (Cr/Ni) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılmasına ait ayırma faktörü Cr(VI); (Besleme çözeltisi: 100-200-400 mg/L Cr+500 mg/L Zn; Çözücü (Kloroform) %95; Ekstraktant (Alamine 336) %5 w/w; Besleme çözeltisi pH : 0,5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

Süre	Cr/Ni İkili Karışımlarında Cr(VI)'nın Ni'ye Göre Ayırma Faktörleri (100/500 mg/L Cr/Ni)					Cr/Ni İkili Karışımlarında Cr(VI)'nın Ni'ye Göre Ayırma Faktörleri (200/500 mg/L Cr/Ni)					Cr/Ni İkili Karışımlarında Cr(VI)'nın Ni'ye Göre Ayırma Faktörleri (400/500 mg/L Cr/Ni)				
	C <sub>Cr</sub> (Sıy) (mg/L)	C <sub>Ni</sub> (Sıy) (mg/L)	C <sub>cu</sub> (Bes) (mg/L)	C <sub>Ni</sub> (Bes) (mg/L)	$\alpha_{Cr/Ni}$	C <sub>Cr</sub> (Sıy) (mg/L)	C <sub>Ni</sub> (Sıy) (mg/L)	C <sub>Cr</sub> (Bes) (mg/L)	C <sub>Ni</sub> (Bes) (mg/L)	$\alpha_{Cr/Ni}$	C <sub>Cr</sub> (Sıy) (mg/L)	C <sub>Ni</sub> (Sıy) (mg/L)	C <sub>Cr</sub> (Bes) (mg/L)	C <sub>Ni</sub> (Bes) (mg/L)	$\alpha_{Cr/Ni}$
0	-	-	108,0	505,0	-	-	-	203,1	494,8	-	-	-	410,2	507,3	-
1	25,4	11,0	87,7	496,3	10,8	60,7	29,2	154,6	471,4	5,1	-	-	-	-	-
2	34,2	10,8	80,6	496,4	14,9	123,7	14,4	104,1	483,3	21,0	106,1	9,7	325,3	499,5	13,5
3	47,0	10,5	70,4	496,7	21,0	144,0	2,0	87,9	493,2	172,9	115,9	24,6	317,5	487,5	5,8
4	-	-	-	-	-	166,5	5,6	69,9	490,4	72,6	142,3	17,9	296,4	492,9	9,8
5	-	-	-	-	-	194,1	2,6	47,8	492,7	180,8	174,4	23,0	270,7	488,9	9,4
6	105,1	1,7	23,9	503,6	280,9	243,9	5,5	8,0	490,4	108,2	205,3	17,2	246,0	493,5	14,8

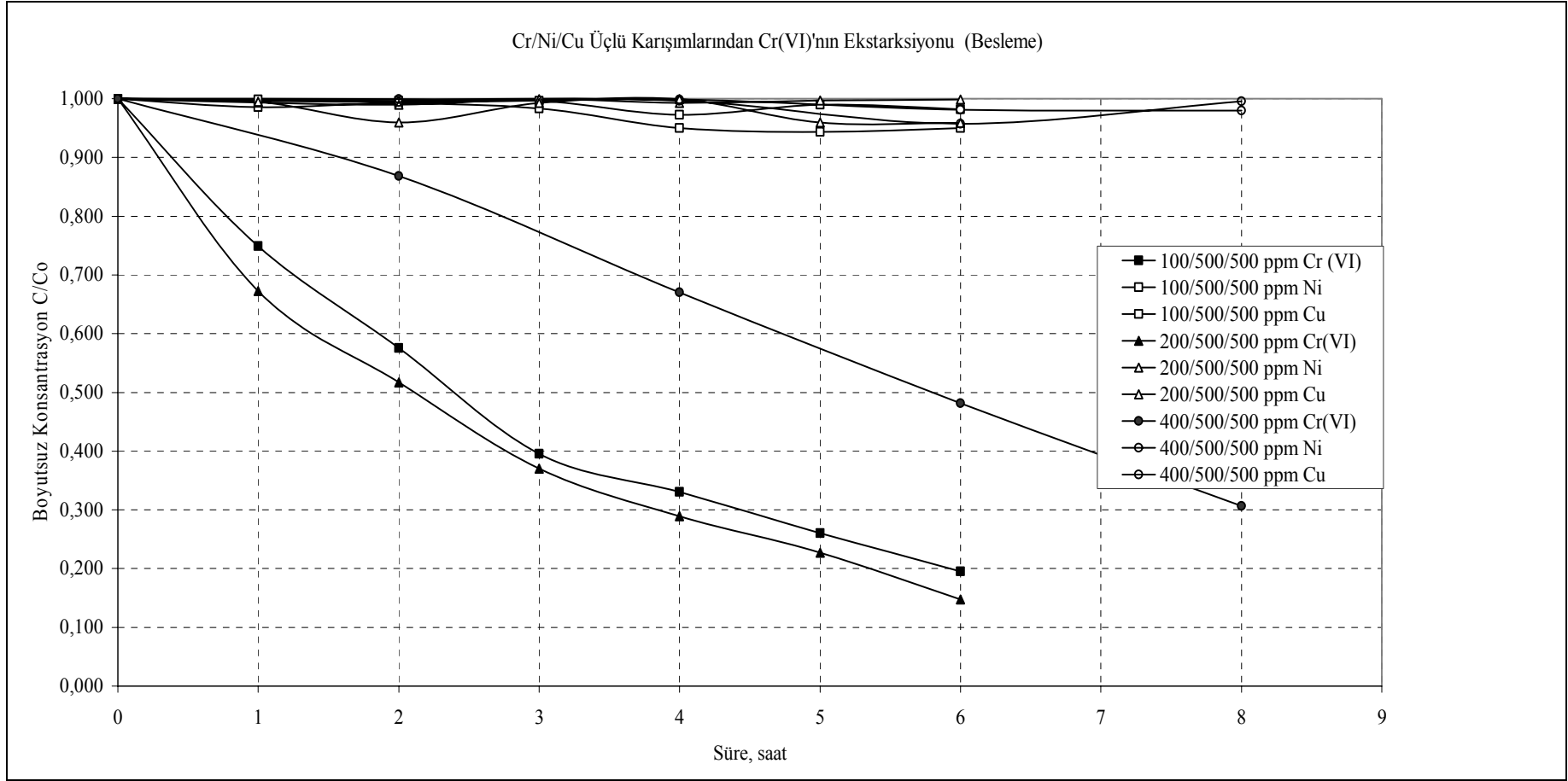


Şekil 6.41. İkili bir karışımdan (Cr/Ni) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılmasına ait ayırma faktörü Cr(VI); (Besleme çözeltisi: 100-200-400 mg/L Cr+500 mg/L Zn; Çözücü (Kloroform) %95; Ekstraktant (Alamine 336) %5 w/w; Besleme çözeltisi pH : 0,5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

Tablo 6.22. Üçlü bir karışımdan (Cr/Ni/Cu) optimum şartlarda Cr(VI)'nin Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması (besleme): (Besleme çözeltisi: 100-200-400 mg/L Cr +500 mg/L Zn ve Cu; Çözücü (Kloroform) %95; Ekstraktant (Alamine 336) %5 w/w; Besleme çözeltisi pH : 0,5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

SÜRE	Cr/Ni/Cu ÜÇLÜ KARIŞIMLARINDAN CR(VI)'NİN EKSTARKSİYONU (BESLEME FAZI)											
	100 ppm Cr		500 ppm Ni		500 ppm Cu		200 ppm Cr		500 ppm Ni		500 ppm Cu	
	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co
0	103,2	1,000	490,8	1,000	522,4	1,000	231,4	1	499,0	1,000	513,4	1,000
1	77,3	0,749	500,0	1,019	515,0	0,986	155,6	0,672	495,7	0,993	515,0	1,003
2	59,4	0,575	502,6	1,024	518,4	0,992	119,6	0,517	494,1	0,990	496,4	0,967
3	40,9	0,396	498,8	1,016	513,7	0,983	85,6	0,370	498,8	1,000	513,7	1,000
4	34,1	0,330	487,0	0,992	496,2	0,950	67,0	0,289	495,4	0,993	527,8	1,028
5	26,9	0,260	495,4	1,010	492,8	0,943	52,5	0,227	499,4	1,001	496,4	0,967
6	20,1	0,195	491,4	1,001	496,4	0,950	34,2	0,148	498,2	0,998	496,4	0,967
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

SÜRE	Cr/Ni/Cu ÜÇLÜ KARIŞIMLARINDAN CR(VI)'NİN EKSTARKSİYONU (BESLEME FAZI) (Devamı)					
	400 ppm Cr		500 ppm Ni		500 ppm Cu	
	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co
0	382,0	1,000	495,7	1,000	504,3	1,000
1	-	-	-	-	-	-
2	331,8	0,868	498,8	1,006	518,2	1,028
3	-	-	-	-	-	-
4	256,1	0,670	500,8	1,010	524,9	1,041
5	-	-	-	-	-	-
6	184,0	0,482	492,1	0,993	496,2	0,984
7	-	-	-	-	-	-
8	117,2	0,307	491,4	0,991	516,2	1,024

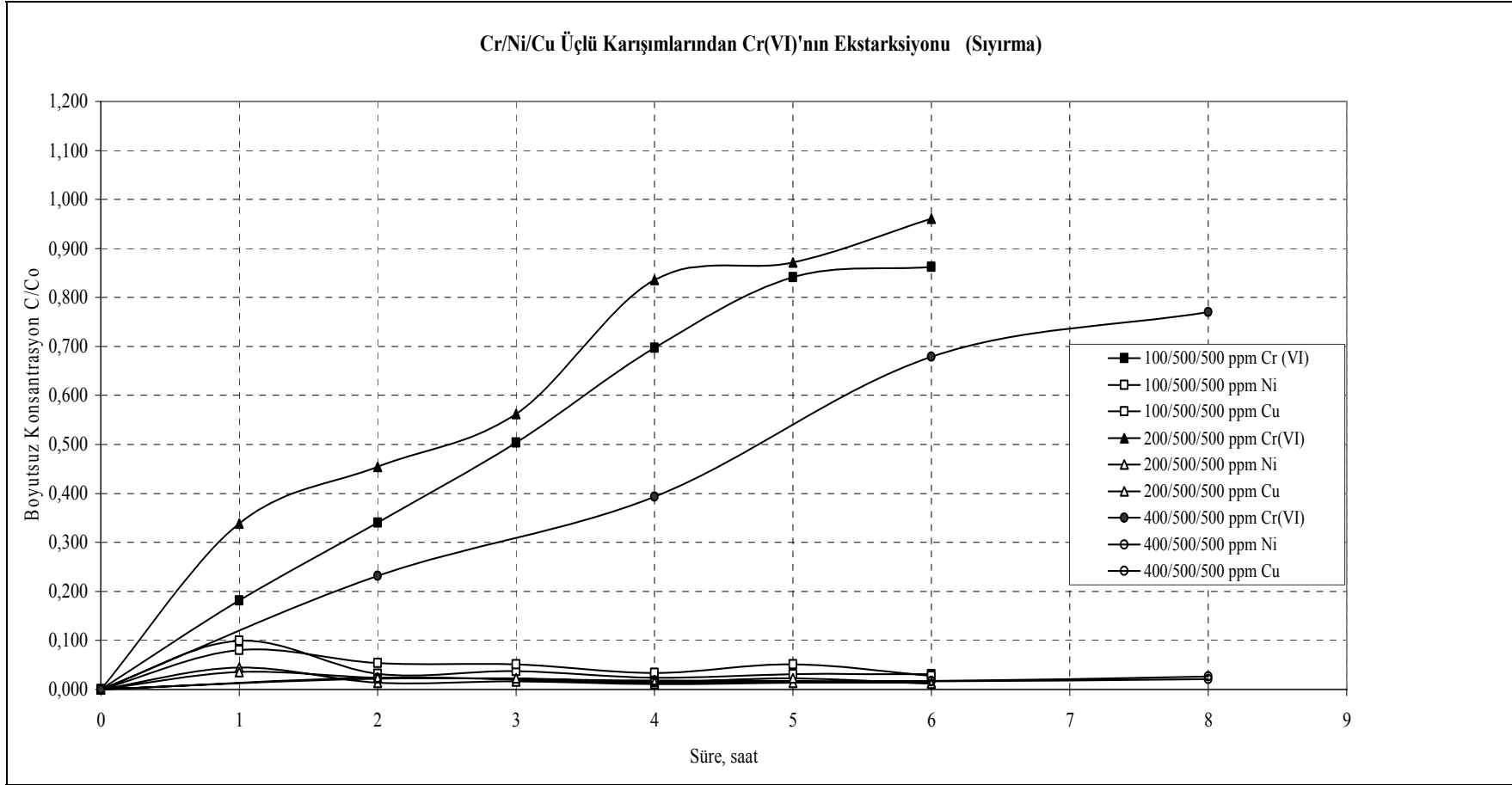


Şekil 6.42. Üçlü bir karışımdan (Cr/Ni/Cu) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması (besleme): (Besleme çözeltisi: 100-200-400 mg/L Cr+500 mg/L Zn; Çözücü (Kloroform) %95; Ekstraktant (Alamine 336) %5 w/w; Besleme çözeltisi pH : 0,5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

Tablo 6.23. Üçlü bir karışımdan (Cr/Ni/Cu) optimum şartlarda Cr(VI)'nin Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması (sıyırma): (Besleme çözeltisi: 100-200-400 mg/L Cr +500 mg/L Zn ve Cu; Çözücü (Kloroform) %95; Ekstraktant (Alamine 336) %5 w/w; Besleme çözeltisi pH : 0,5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

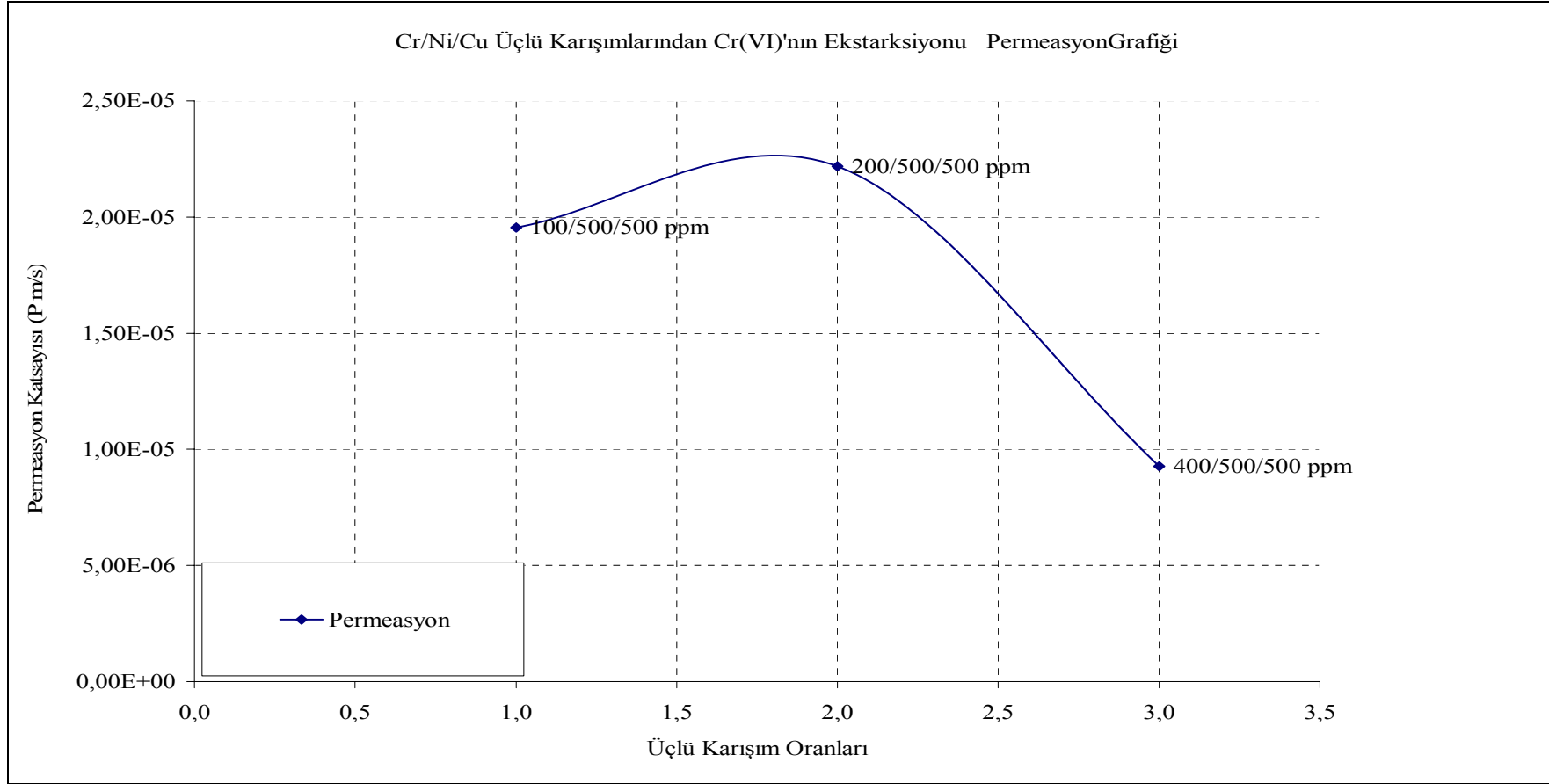
SÜRE	Cr/Ni/Cu ÜÇLÜ KARIŞIMLARINDAN CR(VI)'NİN EKSTARKSİYONU (SIYIRMA FAZI)											
	100 ppm Cr		500 ppm Ni		500 ppm Cu		200 ppm Cr		500 ppm Ni		500 ppm Cu	
	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co
0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000
1	18,7	0,181	10,3	0,100	8,3	0,080	78,3	0,338	10,3	0,045	8,3	0,036
2	35,2	0,341	3,3	0,032	5,5	0,053	105,2	0,454	3,3	0,014	5,5	0,024
3	52,0	0,504	3,9	0,037	5,3	0,051	130,0	0,562	3,9	0,017	5,3	0,023
4	71,9	0,697	2,5	0,024	3,5	0,034	193,4	0,836	2,5	0,011	3,5	0,015
5	86,9	0,842	3,2	0,031	5,3	0,051	201,6	0,871	3,2	0,014	5,3	0,023
6	89,0	0,862	3,2	0,031	2,8	0,027	222,4	0,961	3,2	0,014	2,8	0,012
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

SÜRE	Cr/Ni/Cu ÜÇLÜ KARIŞIMLARINDAN CR(VI)'NİN EKSTARKSİYONU (SIYIRMA FAZI) (Devamı)					
	400 ppm Cr		500 ppm Ni		500 ppm Cu	
	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co (-)	C mg/L	C/Co
0	-	-	-	-	-	-
1	-	-	-	-	-	-
2	88,4	0,231	8,9	0,023	8,3	0,022
3	-	-	-	-	-	-
4	150,4	0,394	5,6	0,015	7,0	0,018
5	-	-	-	-	-	-
6	259,3	0,679	6,3	0,016	6,5	0,017
7	-	-	-	-	-	-
8	294,1	0,770	8,1	0,021	10,2	0,027

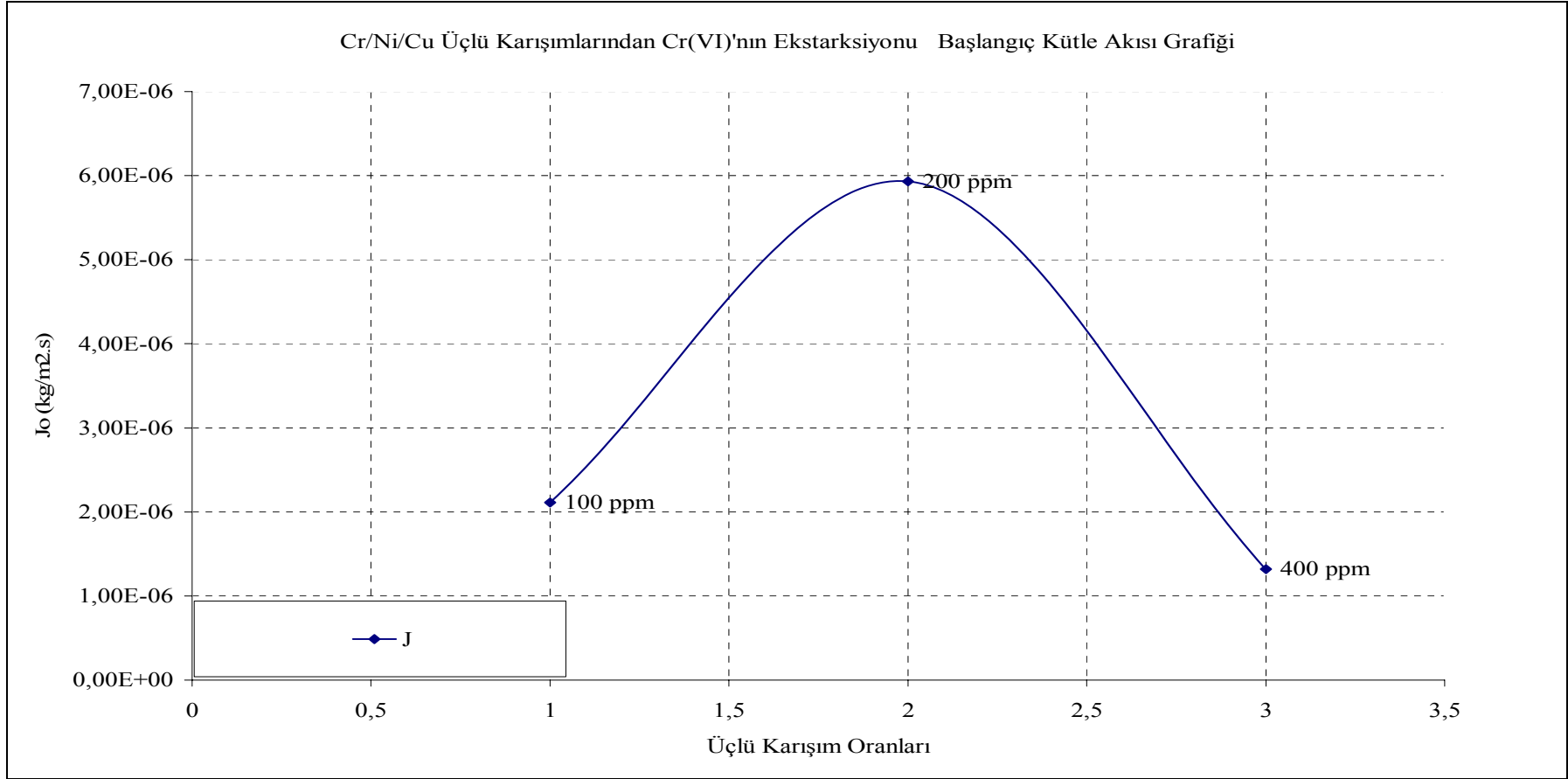


Şekil 6.43. Üçlü bir karışımdan (Cr/Ni/Cu) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması (sıyırma): (Besleme çözeltisi: 100-200-400 mg/L Cr+500 mg/L Zn; Çözücü (Kloroform) %95; Ekstraktant (Alamine 336) %5 w/w; Besleme çözeltisi pH : 0,5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))





Şekil 6.44. Üçlü bir karışımdan (Cr/Ni/Cu) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması permeasyon katsayısı (P): (Besleme çözeltisi: 100-200-400 mg/L Cr+500 mg/L Zn; Çözücü (Kloroform) %95; Ekstraktant (Alamine 336) %5 w/w; Besleme çözeltisi pH : 0,5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))



Şekil 6.45. Üçlü bir karışımdan (Cr/Ni/Cu) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılması başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ): (Besleme çözeltisi: 100-200-400 mg/L Cr+500 mg/L Zn; Çözücü (Kloroform) %95; Ekstraktant (Alamine 336) %5 w/w; Besleme çözeltisi pH : 0,5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

Tablo 6.24. Üçlü bir karışımdan (Cr/Ni/Cu) optimum şartlarda Cr(VI)'nın Alamine 336 ile selektif olarak ayrılmasına ait ayırma faktörü Cr(VI)'nın Ni'ye göre; (Besleme çözeltisi: 100-200-400 mg/L Cr +500 mg/L Zn ve Cu; Çözücü (Kloroform) %95; Ekstraktant (Alamine 336) %5 w/w; Besleme çözeltisi pH : 0,5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

Süre	Cr/Ni/Cu Üçlü Karışımlarında Cr(VI)'nın Ni'ye Göre Ayırma Faktörleri (100/500/500 mg/L Cr/Ni/Cu)					Cr/Ni/Cu Üçlü Karışımlarında Cr(VI)'nın Ni'ye Göre Ayırma Faktörleri (200/500/500 mg/L Cr/Ni/Cu)					Cr/Ni/Cu Üçlü Karışımlarında Cr(VI)'nın Ni'ye Göre Ayırma Faktörleri (400/500/500 mg/L Cr/Ni/Cu)				
	C <sub>Cr</sub> (Sıy) (mg/L)	C <sub>Ni</sub> (Sıy) (mg/L)	C <sub>Cr</sub> (Bes) (mg/L)	C <sub>Ni</sub> (Bes) (mg/L)	$\alpha_{Cr/Ni}$	C <sub>Cr</sub> (Sıy) (mg/L)	C <sub>Ni</sub> (Sıy) (mg/L)	C <sub>Cr</sub> (Bes) (mg/L)	C <sub>Ni</sub> (Bes) (mg/L)	$\alpha_{Cr/Ni}$	C <sub>Cr</sub> (Sıy) (mg/L)	C <sub>Ni</sub> (Sıy) (mg/L)	C <sub>Cr</sub> (Bes) (mg/L)	C <sub>Ni</sub> (Bes) (mg/L)	$\alpha_{Cr/Ni}$
0	-	-	103,2	500,6	-	-	-	231,4	499,0	-	-	-	382,0	501,7	-
1	32,4	0,7	77,3	500,0	220,5	94,8	4,1	155,6	495,7	49,5	-	-	-	-	-
2	54,8	2,5	59,4	498,6	107,0	139,7	6,2	119,6	494,1	49,0	62,8	3,6	331,8	498,8	22,9
3	78,0	2,2	40,9	498,8	171,0	182,3	0,3	85,6	498,8	1341,6	-	-	-	-	-
4	86,4	17,0	34,1	487,0	24,7	205,5	4,5	67,0	495,4	98,7	157,4	1,1	256,1	500,8	193,4
5	95,5	6,4	26,9	495,4	72,2	223,6	2,0	52,5	497,4	240,0	-	-	-	-	-
6	103,9	11,5	20,1	491,4	44,0	246,5	1,0	34,2	498,2	526,8	247,6	12,0	184,0	492,1	27,1

Tablo 6.25. Üçlü bir karışımdan (Cr/Ni/Cu) optimum şartlarda Cr(VI)'nin Alamine 336 ile selektif olarak ayrılmasına ait ayırma faktörü Cr(VI)'nin Cu'ya göre; (Besleme çözeltisi: 100-200-400 mg/L Cr +500 mg/L Zn ve Cu; Çözücü (Kloroform) %95; Ekstraktant (Alamine 336) %5 w/w; Besleme çözeltisi pH : 0,5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : % 3 w/w NaOH; Membran desteği : Celgard 2500 (polipropilen))

Süre	Cr/Ni/Cu Üçlü Karışımlarında Cr(VI)'nin Cu'ya Göre Ayırma Faktörleri (100/500/500 mg/L Cr/Ni/Cu)					Cr/Ni/Cu Üçlü Karışımlarında Cr(VI)'nin Cu'ya Göre Ayırma Faktörleri (200/500/500 mg/L Cr/Ni/Cu)					Cr/Ni/Cu Üçlü Karışımlarında Cr(VI)'nin Cu'ya Göre Ayırma Faktörleri (400/500/500 mg/L Cr/Ni/Cu)				
	C <sub>Cr</sub> (Sıy) (mg/L)	C <sub>Cu</sub> (Sıy) (mg/L)	C <sub>Cr</sub> (Bes) (mg/L)	C <sub>Cu</sub> (Bes) (mg/L)	$\alpha_{Cr/Cu}$	C <sub>Cr</sub> (Sıy) (mg/L)	C <sub>Cu</sub> (Sıy) (mg/L)	C <sub>Cr</sub> (Bes) (mg/L)	C <sub>Cu</sub> (Bes) (mg/L)	$\alpha_{Cr/Cu}$	C <sub>Cr</sub> (Sıy) (mg/L)	C <sub>Cu</sub> (Sıy) (mg/L)	C <sub>Cr</sub> (Bes) (mg/L)	C <sub>Cu</sub> (Bes) (mg/L)	$\alpha_{Cr/Cu}$
0	0,0	0,0	103,2	522,4		0,0	0,0	231,4	517,5	-	-	-	382,0	518,4	-
1	32,4	9,2	77,3	515,0	17,0	94,8	3,2	155,6	515,0	67,0	-	-	-	-	-
2	54,8	5,1	59,4	518,4	52,6	139,7	26,4	119,6	496,4	11,8	62,8	0,2	331,8	518,2	345,1
3	78,0	10,9	40,9	513,7	34,6	182,3	4,9	85,6	513,7	83,9	-	-	-	-	-
4	86,4	32,8	34,1	496,2	12,8	205,5	0,3	67,0	517,3	1345,8	157,4	2,4	256,1	516,5	88,0
5	95,5	37,0	26,9	492,8	12,5	223,6	26,4	52,5	496,4	18,9	-	-	-	-	
6	103,9	32,5	20,1	496,4	15,5	246,5	26,5	34,2	496,4	20,8	247,6	27,8	184,0	496,2	12,1

## KAYNAKLAR

- [1] BERK, V., Yüzey İşlemler Teknolojileri, 67-95, Haziran, 19, 2004.
- [2] KILAVUZ, O., " Krom", Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Metal Madenler Alt Komisyonu Krom Çalışma Grubu Raporu, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Yayın No: DPT 2626-ÖİK:637, Mart, 2004.
- [3] SMITH, G., LEC K., Chromium in Metallic Contaminants and Human Health. Academic Press, New York, 1972.
- [4] SUDHA, B.R. VE EMILIA, T.A., Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*, *Bioresource Technology* 79, 73-81, 2001.
- [5] KAUFMAN, D.B., Acute potassium dichromate poisoning in man. *Am. J. Diseases Children* 119, 374-379, 1970.
- [6] BROWNING, E., Toxicity of Industrial Metals, Bölüm 2, İkinci Basım, Butterworths, London, UK, 1969.
- [7] GUPTA, V.K., SHRIVASTAVA, A.K. VE JAIN, N., Biosorption of Chromium (VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species, *Water Research* 35, No.17 4079-4085, 2001.
- [8] SPEAROT, M., PECK, R., Recovery Process for Complexed Copper-bearing Rinse Waters. *Environ. Prog.*, Number 3, 124-129, 1984.
- [9] LI, N. N., US Patent No. 3416194, Nov. 12, 1968
- [10] CEZARY A. KOZŁOWSKI., WLADYSŁAW, WALKOWIAK., Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers., *Journal of Membrane Science* 266 (2005) 143–150, 2005.
- [11] <http://www.mta.gov.tr/>
- [12] SENGUPTA, A.K. AND CLIFFORD, D., Important process variables in chromate ion exchange. *Environ. Sci. Technol.* 20:149-155, (1986).
- [13] Ontario Ministry of the Environment Preliminary Evaluation of Copper, Nickel and Chromium Recovery from Wastes Generated by the Metal Finishing Industry in Ontario. Industrial Waste Diversion Program Final Reports #7, (June 1991).

- [14] ELLIS, M.J. AND KUNIN, R., New technology for the recovery of chromates from cooling tower blowdown. Proceedings, 37th Int. Water Conf., Pittsburgh, (1977).
- [15] Eco-Tech Limited, Chromic Acid Recovery System, Eco-Tec Limited Product Bulletin, Pickering, Ontario
- [16] SITTIG, M., Electroplating and Related Metal Finishing: Pollutant and Toxic Materials Control, Noyes Data Corporation, U.S., (1978).
- [17] CHIAN, E.S.K. AND FANG, H.H.P., RO treatment of power plant cooling tower blowdown for reuse. Water - 1975, AIChE Symp. Ser. 71:82-86, (1976).
- [18] EISENMANN, J.L., Membrane processes for metal recovery from electroplating rinse water. Proceedings, 2nd Conf. on Advanced Pollution Control for the Metal Finishing Industry. EPA-600/8-79-014, Cincinnati, Ohio, (1979).
- [19] RITCEY, G.M. AND ASHBROOK, A.W., Solvent extraction. Principles and Applications to Process Metallurgy. Part II, Elsevier, Amsterdam, (1979).
- [20] WANG, J.; ASHLEY, K.; MARLOW, D. Field Method for the Determination of Hexavalent Chromium by Ultrasonication and Strong Anion-Exchange Solid-Phase Extraction. *Anal. Chem.*, 71,1027-1032, 1999.
- [21] U.S. Environmental Protection Agency Home Page, <http://www.epa.gov> (accessed November 2002). Palmer, C. D.; Patis, R. W. EPA Ground Water Issue: Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils, EPA/340/5-94/505, 1994.
- [22] Udy, M. J. *Chromium Vol. I Chemistry of chromium and its compounds*. Reinhold Publishing Corporation: New York; Chapman & Hall, Ltd.: London, 1956.
- [23] LIN, T. W.; HUANG, S. D. Direct and Simultaneous Determination of Copper, Chromium, Aluminum, and Manganese in Urine with a Multielement Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometer. *Anal. Chem.*, 73,4319-4325, 2001.
- [24] O'BRIEN, T.; MANDEL, H. G.; PRITCHARD, D. E.; PATIERNO, S. R. Critical Role of Chromium (Cr)-DNA Interactions in the Formation of Cr-Induced Polymerase Arresting Lesions. *Biochemistry*, 41, 12529-12537, 2002.
- [25] Hochhauser, A.M. and Cussler, E.L., Concentrating chromium with liquid surfactant membranes. AIChE Symp. Series 752:136, (1975).
- [26] CUER, J.P., STUCKENS, W. AND TEXIER, N., The techniques of solvent extraction applied to the treatment of industrial effluents. Proceedings, Int. Solvent Extraction Conf., Lyons, Vol. 2. Soc. Chem. Ind., London, pp. 1185-1200, (1974).

- [27] FRANKENFELD, J.W., CAHN, R.P. AND LI, N.N., Extraction of copper by liquid membranes. *Sep. Sci. Technol.*, 16:385-402, (1981).
- [28] SMITH, K.L., BABCOCK, W.C, BAKER, R.W., CONRAD, M.G., Coupled Transport, (1981).
- [29] TERAMOTO, M., TOHNO, N., OHNISHI, N., AND MATSUYAMA, H., Development of a spiral-type flowing liquid membrane module with high stability and its application to the recovery of chromium and zinc. *Sep. Sci. Technol.* 24:981-999, (1989).
- [30] SALAZAR, E., ORTIZ, M.I. AND URTIAGA, A.M., Equilibrium and kinetics of Cr(VI) extraction with Aliquat 336. *Ind. Eng. Chem. Res.* 31:1516-1522, (1992).
- [31] FULLER, E.J., AND LI, N.N. Extraction of chromium and zinc from cooling tower blow down by liquid membranes. *J. Membr. Sci.*, 18:251-271, (1984).
- [32] MOLINARI, R., DRIOLI, E. AND PANTANO, G., Stability and effect of diluent supported liquid membranes for Cr(III), Cr(VI) and Cd(II) recovery. *Sep. Sci. Technol.* 24:1015-1032, (1989).
- [33] WANG, J.; ASHLEY, K.; MARLOW, D. Field Method for the Determination of Hexavalent Chromium by Ultrasonication and Strong Anion-Exchange Solid-Phase Extraction, *Anal. Chem.*, 71,1027-1032, 1999.
- [34] U.S. Environmental Protection Agency Home Page, <http://www.epa.gov> (accessed November 2002). Palmer, C. D.; Puis, R. W. EPA Ground Water Issue: Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils, EPA/340/5-94/505, 1994.
- [35] SUER, P.; GITYE, K.; ALLARD, B. Speciation and Transport of Heavy Metals and Macroelements during Electromediation, *Environ. Sci. Technol.*, 37,177-181, 2003.
- [36] ALLAN, M. L.; KUKACKA, L. E. Blast Furnace Slag-Modified Grouts for in situ Stabilization of Chromium-Contaminated Soil. *Waste Management*, 15, 193-202, 1995.
- [37] GEFVERT, D.L., Dioxime Kinetic Enhancer for Solvent Extraction of Gallium From Basic Aqueous Solutions There of, US Patent No. 4, 855, 114 August 8, 1989.
- [38] PUVVADA, G.V.K., Liquid-liquid Extraction of Gallium From Bayer Process Liquor Using Kelex 100 in the Presence of Surfactants, *Hydrometallurgy*, 52, 9-19, 1999.

- [39] GREENWOOD, N.N., The Chemistry of Gallium in *Advanced in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* (Ed. Emeleus, H.J. and Sharpe, A.G.), Vol. 5, 91-134, Academic Press, New York, 1963
- [40] WRIGHT, J.H. ROFFMAN, H.K., Coal Ash- A Potential Mineral Source, *Proceedings of the Institute of Environmental Sciences 22<sup>nd</sup> Annual Meeting*, Philadelphia, April 26-28, pp 163-173, 1976.
- [41] WILDER, J., LORETH, M.J., KATRAK, F.E. AGAWAL, J.C., Gallium, in *Encyclopedia of Chemical Processing and Design* (Ed. McKetta), Vol. 24, 1986, 79-92, pp.
- [42] CALBRANDSON, R.A., Minor Elements in Phosphorates of the Phosphoria Formation, *Geochem. Cosmechem. Acta*, 30, 1966.
- [43] KLEIN, D.H., et al., Pathways of Thirty-Seven Trace Elements Through Coal-Fired Alumina Power-Plants *Environ. Sci. Technol.* 9(10), 973-979, 1975.
- [44] Ahmina Process Feasibility Study and Preliminary Plant Design; Task 2 Report: Comparison of Two Processes, Kaiser Engineers, Prepared for U.S. Bureau of Mines, Contract, No. J 0265048, 1979.
- [45] Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT: 2622-ÖİK: 633, Ankara, 2001.
- [46] KOLTHOFF, I.M. ELWING, P.J., *Treatise on Analytical Chemistry*, Part II, 13-17, Interscience Publishers, New York-London, 1961.
- [47] HILDEBRAND, W.F., LANDELL, G.E.F., BRIGHT, H.A. HOFFMAN, J.I., Gallium in *Applied Inorganic Analysis*, 2<sup>nd</sup> ed., Chap. 28, Wiley, New York, 1953
- [48] GASTINGER, E., Z., *Anal. Chem.*, 140, 244, 1953
- [49] NACHTRIEB, N.H., FRYXELL, R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 4035, 1949
- [50] ATO, S., *Sci. Papers Inst. Chem. Research (Tokyo)*, 24, 162, 1934
- [51] PUVVADA, G.V.K., CHANDRASEKHAR, P.R., Solvent Extraction of Gallium From an Indian Bayer Process Liquor Using Kelex 100, *Minerals Eng.*, 9, 1049-1058, 1996.
- [52] SHONO, A., AKIBA, I., IMAISHI, N., FUJINAWA, K., HOZAWA, M.S., Application of Liquid Surfactant Membrane to a Hydrometallurgical Process of Gallium and Indium Extraction From Black Ore, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 15, 526-532, 1989.



- [53] KIRGIOS, L, SCHÜGERL, K., DEGENER, W., Process for Separating and Concentrating Gallium From an Aqueous Solutions Containing Gallium, Together with Aluminum, Zinc and Copper, US Patent No. 5, 326-441, July 5 1994.
- [54] SATO, M., TSUKADA, T. and HOZAWA M., Effect of Coexisting Aluminum on Solvent Extraction of Gallium From Mixed Aqueous Solutions with 2-Bromodecanoic Acid, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 30(2), 210-214, 1997.
- [55] COTTON, F. A. WILKINSON, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th, Ed., Wiley, New York, 1980, pp 326-351.
- [56] SHEICA, I. A., CLANS, I. S. MITYUREVA, T. T., *The Chemistry of Gallium*, Elsevier, Amsterdam, 1966.
- [57] ATO, S., *Sci. Papers Inst. Chem. Research (Tokyo)*, 29, 71, 1936
- [58] KLEMENT, R. SANDMANN, H., *Z. Anal. Chem.*, 145, 325, 1955
- [59] BLASIUS, E. NEGWER, M., *Z. Anal. Chem.*, 143, 257, 1954
- [60] KRAUS, K.A., NELSON, F., SMITH G.W., *J. PHYS. Chem.*, 58, 11, 1954
- [61] SEVİNDİK, M., *Bakırın Seyreltik Sulu Çözeltilerden Sıvı Membran Prosesi ile Ekstraksiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 1996
- [62] YANG, X .J., FANE, A.G., SOLDENHOFF, K, *Comparison of Liquid Membrane Processes for Metal Separations: Permeability, and Selectivity*, *Ind. End. Chem. Res.* 2003, 392–403
- [63] [http://www.immib.org.tr/duyurular/rapor\\_krom\\_ferrokrom.pdf](http://www.immib.org.tr/duyurular/rapor_krom_ferrokrom.pdf)
- [64] Celgard INC, *Microporous Membrane Catalogue*, Celgard 2500 (PP).
- [65] Celgard INC, *Microporous Membrane Catalogue*, Celgard 2400 (PP).
- [66] Celgard INC, *Microporous Membrane Catalogue*, Celgard 3400 (PP-PE).
- [67] Celgard INC, *Microporous Membrane Catalogue*, Celgard 2320 (PE).

## EKLER

### EK A PERMEASYON KATSAYISI (P) VE BAŞLANGIÇ KÜTLE AKISINA (J<sub>0</sub>) AİT ÖRNEK HESAPLAMALAR

A) Permeasyon Katsayısının Hesaplanması:

Tablo A’da verilen beleme çözeltisi karıştırma hızı 800 dev/dak için permeasyon katsayılarının hesaplanması, (P veya k<sub>tüm</sub>):

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{A \cdot \varepsilon \cdot P}{V} \cdot t \quad \text{veya} \quad \ln \frac{C}{C_0} = -\frac{A \cdot \varepsilon \cdot k_{tüm}}{V} \cdot t \quad \text{denklemlerinden hesaplanır.}$$

C, C<sub>0</sub>: Sırasıyla besleme çözeltisinin herhangi bir andaki ve başlangıçtaki metal konsantrasyonları (mg/L)

A: Membran kesit alanı(19,63 cm<sup>2</sup>)

ε: Membran gözenekliliği

V: Besleme çözeltisinin hacmi (cm<sup>3</sup>)

P veya k<sub>tüm</sub>: Permeasyon katsayısı (m/s)

t: süre (saniye)

C/C<sub>0</sub> ile t arasındaki verilerinden “En küçük kareler metodu” ile P tayin edilir.

Denklem (3.13 ) de  $-\ln(C/C_0) = y_i$  ve  $t = x_i$  alınarak, lineer regresyon yöntemi ile

$y_i = a_i \cdot x_i$  denkleminde “En küçük kareler metodu” ile  $\frac{A \cdot \varepsilon \cdot P \cdot t}{V} = a_i$  katsayısı ve a<sub>i</sub>’

değerinden de P değeri bulunmuştur.

Çözücü: % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84) : % 20 w/w

Besleme çözeltisi pH: 5.5

Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak

Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak

Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Membran desteği: Sartorius (teflon)

Tablo A. Besleme çözeltisi karıştırma hızı 800 dev/dak

Süre,saat	Besleme çözeltisi karıştırma hızı 800 dev/dak				
$x_i=t$	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	$y_i=-\ln(C/C_0)$	$y_i \cdot x_i$	$x_i^2$
0	392,1	1,000	0	0	0
1	353,3	0,901	0,1042985	0,1042985	1
2	323,3	0,824	0,193116	0,386232	4
3	252,3	0,643	0,4409123	1,3227368	9
4	178,6	0,455	0,786572	3,1462879	16
5	122,8	0,313	1,1611254	5,8056272	25
6	63,4	0,162	1,8217226	10,930335	36
8	18,5	0,047	3,0538099	24,430479	64
10	11,6	0,029	3,5238136	35,238136	100

$$\sum_{i=1}^n y_i = 11,08537 \quad \sum_{i=1}^n y_i \cdot x_i = 81,364133 \quad \sum_{i=1}^n x_i^2 = 255$$

Tablodan  $\sum_{i=1}^n y_i \cdot x_i = 81,364133$  ve  $\sum_{i=1}^n x_i^2 = 225$  bulunur.

Buradan  $a_1$  değeri bulunur.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{A \cdot \varepsilon \cdot P}{V} \cdot t \quad \Rightarrow \quad -\ln \frac{C}{C_0} = \frac{A \cdot \varepsilon \cdot P}{V} \cdot t$$

“En küçük kareler metodundan ”  $y_i=a_i \cdot x_i$  şeklindeki orjinden geçen bir doğru denklemini için:

$$a_1 = \frac{\sum y_i \cdot x_i}{\sum x_i^2} = \frac{81,364133}{225} = 0,319075031 \text{ saat}^{-1} \text{ bulunur.}$$

$$a_i = \frac{A \cdot \varepsilon \cdot P}{V} \cdot t = 0,319075031 \text{ saat}^{-1}$$

$\varepsilon=0,60$   $A=19,63 \text{ cm}^2$   $V=250 \text{ ml}$  değerleri yerlerine yazılırsa;

$$P = \frac{0,319075031 \cdot 250}{19,63 \cdot 0,60 \cdot 3600 \cdot 100} = 1,881 \cdot 10^{-6} \text{ m/s bulunur.}$$

b) Başlangıç Kütle Akısının Hesaplanması:

Başlangıç kütle akısının hesaplanması ( $J_0$ ) denklem 3.12 den hesaplanabilir.

$$J_0 = -\left(\frac{dC}{dt}\right)_0 \left(\frac{V_f}{A \cdot \varepsilon}\right)$$

$$C = a + bt + ct^2 + dt^3$$

3.dereceden bir polinom kullanılırsa,  $b = dC/dt = -0,0743$  bulunur ve denklemde yerine yazılırsa;

$$J_0 = -(-0,0743)_0 \left(\frac{250}{19,63 \cdot 0,60}\right) = 1,577092885 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{saat}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \text{ olarak bulunur.}$$

Birimler düzenlenirse:

$$J_0 = -(-0,0743)_0 \left(\frac{250}{19,63 \cdot 0,60}\right) \cdot \frac{\text{mg} \cdot \text{cm}}{\text{L} \cdot \text{saat}} \cdot \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \cdot \frac{1\text{kg}}{1000\text{g}} \cdot \frac{1\text{L}}{1000\text{cm}^3} \cdot \frac{1\text{saat}}{3600\text{s}} \cdot \left(\frac{100\text{cm}}{1\text{m}}\right)^2$$

Başlangıç kütle akısı

$$J_0 = 4,381 \cdot 10^{-6} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s elde edilir.}$$

## **ÖZGEÇMİŞ**

1981 yılında Manisa Kula'da doğdu. İlkokulu Kula'da, ortaokulu ve liseyi Bursa'da tamamladı. 2004 yılında Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden mezun oldu ve aynı sene Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya bölümünde yüksek lisansa kabul edildi. 2005 yılında aynı enstitüde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Halen araştırma görevlisi olarak çalışmakta, bekar ve Sakarya'da ikamet etmektedir.