

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**ÇOK DAMLACIKLI SIVI MEMBRAN İLE DİKROMAT İYONU
EKSTRAKSİYONUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TUNCAY BALKAYA

DENİZLİ, EYLÜL - 2017

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**ÇOK DAMLACIKLI SIVI MEMBRAN İLE DİKROMAT İYONU
EKSTRAKSİYONUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TUNCAY BALKAYA

DENİZLİ, EYLÜL - 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

TUNCAY BALKAYA tarafından hazırlanan “ÇOK DAMLACIKLI SIVI MEMBRAN İLE DİKROMAT İYONU EKSTRAKSİYONUNUN İNCELENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 12.09.2017 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Halil CETİŞLİ
Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi



Üye
Prof. Dr. ŞULE AYTAŞ
Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü



Üye
Yard. Doç. Dr. RAMAZAN DONAT
Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27.09.2017 tarih ve 38/20 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2012FBE075 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.



TUNÇAY BALKAYA

ÖZET

**ÇOK DAMLACIKLI SIVI MEMBRAN İLE DİKROMAT İYONU
EKSTRAKSİYONUNUN İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
TUNCAY BALKAYA
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. HALİL CETİŞLİ)
DENİZLİ, EYLÜL - 2017**

Değişen ve gelişen sanayi dünyasının çevreye verdiği zararların ölçütü, gelişen teknoloji ile daha gözle görülebilir, anlaşılabilir hale gelmiştir. Bu gözle görülebilir etkinin temel sebepleri ve önleneme yolları kanunlarla belirlenmiştir ve üretim tesislerinin ya da bu tür atıkları oluşturan yerlerin çevre kanunları gereği bu zararlı atıkları doğaya salmamaları istenmiştir. Atık suların çevreye salınmadan arıtılması ve ihtiva ettiği değerli kimyasalların geri kazanımı önem kazanmış ve sanayi destekli akademik araştırmalar önemli değer kazanmıştır.

Günümüzde çevre kirliliğine ve özellikle su kirliliğine neden olan bazı metallerin ve bileşiklerin uzaklaştırılması için kullanılan ayırma ve saflaştırma yöntemlerinden biri olan sıvı membran proses; ekstraksiyon ve sıyırma işlemlerini tek bir basamakta birleştirdiği için çözücü ihtiyacını azaltmakta, çevre kirliliğine neden olmamakta ve daha ekonomik olarak gerçekleşmektedir.

Dikromat iyonunun çevreye ve insan sağlığına vermiş olduğu zararlar nedeniyle seçimli olarak ayrılması ve arıtılması işlemleri hem bilimsel açıdan hem de endüstriyel uygulamalar açısından yararlı olmaktadır.

Bu çalışmada, dikromat iyonunun sulu fazdan organik faza, organik fazdan tekrar sulu faza ekstraksiyonunun özellikleri R. Donat - H. Cetisli tarafından tasarlanan “çok damlacıklı sıvı membran - multi dropped liquid membrane (MDLM)” sistemiyle incelenmiştir. Taşıyıcı türü etkisi, taşıyıcı ligant derişim etkisi, donör fazda kullanılan asit türü etkisi, donör fazda kullanılan HCl derişim etkisi, dikromat derişimi, akseptör faz türü etkisi, akseptör fazda amonyum karbonat derişim etkisi, reaktör türü etkisi, reaktör porozite (gözenek) etkisi, sistemdeki organik faz akış hızı etkisi, $V_{\text{donör-akseptör}}/V_{\text{organik}}$ ve sistem sıcaklık etkisi parametreleri üzerinden kinetik değerlerin hesaplanması gibi parametreler değişken olarak seçilmiştir. Sıvı membran tekniği kullanılarak ekstraksiyonun etkin biçimde gerçekleşebilmesi için tasarlanan reaktörlerin kullanılabilirliği araştırılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Sıvı Membranlar, MDLM, Dikromat, Ekstraksiyon

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF DICHROMATE IONS EXTRACTION WITH MULTI DROPPED LIQUID MEMBRANES

MASTER THESIS

TUNCAY BALKAYA

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. HALİL CETİŞLİ)

DENİZLİ, SEPTEMBER 2017

The criterion of damage caused by the changing and developing industrial world has become more visible and understandable with the developing technology. The main causes and ways of prevention of this visible effect are determined by law and are not intended to release these harmful wastes into the environment due to the environmental laws of the production facilities or the places where such wastes are formed. The purification of wastewater without release and the recovery of precious materials it contains have gained importance and industry-supported academic research has gained an important value.

Nowadays the liquid membrane process, which is one of the separation and purification methods used for the removal of some metals and compounds that cause pollution and especially water pollution, to merge extracting and stripping processes in a single step, it reduces the solvent requirement, does not cause environmental pollution and is more economical.

The selective separation and purification processes of dichromate ions due to harm to the environment and human health is beneficial both in terms of scientific and industrial applications.

In this study, the characteristics of dichromate ion extraction is investigated from aqueous phase to organic phase and from organic phase to aqueous phase with system by designed R. Donat – H. Cetişli which is “multi dropped liquid membrane (MDLM)”. HCl concentration effect used in donor phase, acid type effect used in donor phase, effect of acceptor type, effect of carrier type, effect of carrier ligand concentration, effect of reactor type, effect of reactor porosity, effect of organic phase flow rate in system, the effect of ammonium carbonate concentration, and the calculation of kinetic values via $V_{\text{feed-stripping}}/V_{\text{organic}}$ and the calculation of the kinetic values over the system temperature effect parameters were selected as variables. The usability of reactors designed to achieve the most efficient extraction using liquid membrane technique has been investigated.

KEYWORDS: Liquid membrane, MDLM, dichromate, extraction

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
RESİM LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Ağır Metallerin Arıtım Yöntemleri	2
1.1.1 İyon Değişirme	2
1.1.2 Elektrodializ	2
1.1.3 Ultrafiltrasyon	3
1.1.4 Kimyasal Çöktürme	3
1.1.5 Hiperfiltrasyon (Ters Ozmoz).....	3
1.2 Tezin amacı	4
1.3 Literatür Özeti	4
2. TEORİK BÖLÜM	13
2.1 Krom.....	13
2.1.1 Kromun Dünyadaki Durumu	14
2.1.2 Kromit Yatak Tipleri	15
2.1.3 Türkiye’de Mevcut Durum	16
2.1.4 Krom Kullanım Alanları	17
2.1.5 Krom Kimyası.....	18
2.1.6 Krom biyolojik etkileri	19
2.2 Sıvı Membranlar	20
2.2.1 Sıvı Membran Teknikleri.....	22
2.3 Ultraviyole ve Görünür Bölge Moleküler Absorbsiyon Spektroskopisi.....	25
2.3.1 Absorbans Etkileyen Faktörler	26
2.3.2 Ultraviyole Spektrofotometreleri	26
2.3.3 Tek ışın demetli spektrofotometreler	27
2.3.4 Çift ışın demetli spektrofotometreler	27
3. MATERYAL VE SİSTEM	29
3.1 Materyal ve Çözeltiler	29
3.2 Taşıyıcı Ligant Türlerinin Seçimi	30
3.3 Kullanılan Cihazlar.....	32
3.4 Metot	34
3.5 Ekstraksiyon Sistemi ve Çalışması.....	35
3.6 Taşınım Mekanizması	39
3.7 Kinetik Hesaplamalar	40
4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE DEĞİŞKENLER	42
4.1 Taşıyıcı Reaktif Türü Etkisi	42
4.2 Donör Fazda Asit Türü Etkisi	45
4.3 Donör Fazda Asit Derişimi Etkisi	48

4.4	Donör Fazda Dikromat İyon Derişimi Etkisi	51
4.5	Akseptör Faz Türü Etkisi	54
4.6	Akseptör Fazda Amonyum Karbonat Derişimi Etkisi.....	57
4.7	Taşıyıcı Ligant (TOPO) Derişimi Etkisi	60
4.8	Membran Faz Akış Hızı Etkisi	63
4.9	Reaktördeki Faz Hacmi Oranı Etkisi.....	66
4.10	Reaktör Porozitesi (Damlacık Büyüklüğü ve Sayısı) Etkisi.....	69
4.11	Reaktör Türü Etkisi	73
4.12	Sıcaklık Etkisi (Kinetik Çalışma).....	76
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	81
6.	KAYNAKÇA	86
7.	ÖZGEÇMİŞ	91

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Toplam Cr(VI) derişimi ve pH'a göre kromat ve dikromatın şematik gösterimi.....	19
Şekil 2.2 Destekli Sıvı Membran Şeması.....	23
Şekil 2.3 Su-yağ-su (w/o/w) fazlarından oluşan emülsiyon (Gri alan dış faz ve açık mavi kısım ise iç faz).....	24
Şekil 2.4 Hacimli sıvı membran düzenekleri. a) duvar içi duvar b) duvar içi duvar c) U tipi d) H tipi.....	25
Şekil 2.5 Yansıma ve saçılma kayıpları (Skoog ve diğ., 1998).	26
Şekil 2.6 Tek Işık Yollu Spektrofotometrenin Şematik Yapısı	27
Şekil 2.7 Çift Işık Yollu Spektrofotometrenin Şematik Gösterimi.....	28
Şekil 3.1 Tri n oktil amin	31
Şekil 3.2 Tri oktil fosfin oksid	31
Şekil 3.3 Trioktil metil amonyum klorür	32
Şekil 3.4 Aliquat 336	32
Şekil 3.5 Asidik ortamda dikromat iyonlarının absorbands-derişim değişim grafiği	35
Şekil 3. 6 Bazik ortamda dikromat iyonlarının absorbands-derişim değişim grafiği	35
Şekil 3.7 Çok damlacıklı sıvı membran-MDLM deney düzeneği (M: Organik faz, D: Donör faz, A: Akseptör faz).....	37
Şekil 3.8 MDLM ile ekstraksiyon sistemi için bir reaktörün boyutları	37
Şekil 3.9 Taşınım mekanizmasının şematik gösterimi.....	39
Şekil 4. 1 Farklı taşıyıcı ligant varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım grafikleri.	44
Şekil 4.2 Farklı taşıyıcı ligant varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonu için $\ln(C_o/C_e)$ grafikleri	44
Şekil 4.3 Donör fazda farklı asit türlerinin varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değişim grafikleri	47
Şekil 4.4 Donör fazda farklı asit türlerinin varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonu için $\ln(C_o/C_e)$ grafikleri.....	47
Şekil 4.5 Donör fazda farklı derişimli HCl varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değişim grafikleri	50
Şekil 4.6 Donör fazda farklı derişimli HCl varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonu için $\ln(C_o/C_e)$ grafikleri.....	50
Şekil 4.7 Donör fazda farklı derişimli dikromat varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değişim grafikleri.	53
Şekil 4.8 Donör fazda farklı derişimli dikromat varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonu için $\ln(C_o/C_e)$ grafikleri.....	53
Şekil 4.9 Akseptör fazda farklı ortam türü varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değişim grafikleri	56

Şekil 4.10 Farklı akseptör ortam türü varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonu için $\ln(C_o/C_e)$ grafikleri.....	56
Şekil 4.11 Akseptör fazda farklı derişimli amonyum karbonat varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değişim grafikleri.....	58
Şekil 4. 12 Akseptör fazda farklı derişimli amonyum karbonat varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonu için $\ln(C_o/C_e)$ grafikleri.	59
Şekil 4.13 Membran fazda farklı derişimli TOPO varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değişim grafikleri.	62
Şekil 4.14 Membran fazda farklı derişimli TOPO varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunu için $\ln(C_o/C_e)$ grafiği.	62
Şekil 4. 15 Membran faz farklı akış (rpm) hızlarındaki ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değişim grafikleri.	65
Şekil 4. 16 Membran faz farklı akış (rpm) hızlarındaki ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunu için $\ln(C_o/C_e)$ grafiği.....	65
Şekil 4. 17 Sulu faz-membran faz hacmi oranı farklı olmasındaki ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değişim grafikleri.....	68
Şekil 4. 18 Sulu faz-membran faz hacmi oranı farklı olmasındaki ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunu için $\ln(C_o/C_e)$ grafiği.	68
Şekil 4. 19 Reaktörlerde kullanılan cam filtre porozite nosu farklı olmasında gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değişim grafikleri.....	71
Şekil 4. 20 Reaktörlerde kullanılan cam filtre porozite nosu farklı olmasında gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunu için $\ln(C_o/C_e)$ grafiği.	72
Şekil 4. 21 Reaktör boyut ve hacminin farklı olmasında gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değişim grafikleri.....	74
Şekil 4. 22 Reaktör boyut ve hacminin farklı olmasında gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunu için $\ln(C_o/C_e)$ grafiği.	75
Şekil 4. 23 Farklı sabit sıcaklıklarda gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değişim grafikleri.	78
Şekil 4. 24 Farklı sabit sıcaklıklarda gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunu için $\ln(C_o/C_e)$ grafiği.....	78
Şekil 4. 25 288.15-308.15K sıcaklık aralığında $1/T$ değerlerinin $\ln J_a^{\max}$ hızlarına karşılık grafiği.	80

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. 1 Bazı temel endüstri dallarında atık metal türleri.....	1
Tablo 2.1 Krom Elementinin Temel Özellikleri	13
Tablo 2.2 Krom Elementinin Fiziksel Özellikleri.....	13
Tablo 2.3 Krom Atomunun Temel Özellikleri.....	13
Tablo 2.4 Dünya Krom Cevheri Üretimi, Rezervler ve Baz Rezervler *(1000 Ton)	15
Tablo 2.5 Krom bileşiklerinin geometrik özellikleri ve oksidasyon basamakları gösterimi (Shupack, 1991).	18
Tablo 2. 6 Sıvı Membranları Oluşturan Kimyasal Maddeler.....	21
Tablo 2. 7 Absorpsiyon ölçümü için önemli terimler ve semboller.....	25
Tablo 3. 1 Taşıyıcı ligantların kimyasal özellikleri	31
Tablo 3. 2 MDLM ekstraksiyon sistemindeki reaktör türlerinin boyutları.....	38
Tablo 3. 3 MDLM ekstraksiyon sistemindeki reaktör türlerinin hacim değerleri	38
Tablo 3.4 MDLM ekstraksiyon sistemindeki reaktör türlerinin gözenek değerleri	38
Tablo 4.1 Farklı taşıyıcı ligant varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri.	43
Tablo 4.2 Farklı taşıyıcı ligant varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular.....	45
Tablo 4.3 Donör fazda farklı asit türlerinin varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri.	46
Tablo 4.4 Donör fazda farklı asit türlerinin varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular.	48
Tablo 4.5 Donör fazda farklı derişimli HCl varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri	49
Tablo 4.6 Donör fazda farklı derişimli HCl varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular.	51
Tablo 4.7 Donör fazda farklı derişimli dikromat varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri	52
Tablo 4.8 Donör fazda farklı derişimli dikromat varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular.	53
Tablo 4.9 Akseptör fazda farklı ortam türü varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri	55
Tablo 4.10 Farklı akseptör ortam türü varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular.....	56
Tablo 4.11 Akseptör fazda farklı derişimli amonyum karbonat varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri.....	57
Tablo 4.12 Akseptör fazda farklı derişimli amonyum karbonat varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular	59

Tablo 4.13 Membran fazda farklı derişimli TOPO varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri	60
Tablo 4.14 Membran fazda farklı derişimli TOPO varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular.	63
Tablo 4. 15 Membran faz farklı akış (rpm) hızlarındaki ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri	64
Tablo 4. 16 Membran faz farklı akış (rpm) hızlarındaki gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular.	66
Tablo 4. 17 Sulu faz-membran faz hacmi oranı farklı olmasındaki ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri.....	67
Tablo 4. 18 Sulu faz-membran faz hacmi oranı farklı olmasındaki ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular.....	69
Tablo 4. 19 Reaktörlerde kullanılan cam filtre porozite nosu farklı olmasında gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri.....	70
Tablo 4. 20 Reaktörlerde kullanılan cam filtre porozite nosu farklı olmasında gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular.	72
Tablo 4. 21 Reaktör boyut ve hacminin farklı olmasında gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri.....	73
Tablo 4. 22 Reaktör boyut ve hacminin farklı olmasında gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular.	75
Tablo 4. 23 Farklı sabit sıcaklıklarda gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri.	77
Tablo 4. 24 Farklı sabit sıcaklıklarda gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular.....	79
Tablo 5. 1 MDLM ekstraksiyon sistemindeki reaktör türlerinin boyutları	85
Tablo 5. 2 MDLM ekstraksiyon sistemindeki reaktör türlerinin boyutları	85

RESİM LİSTESİ

Resim 2.1 Krom metali	14
Resim 2.2 Türkiye Krom Yatakları.....	17
Resim 3.1 Kreostat cihazı.....	33
Resim 3.2 UV/Visible spektrofotometre cihazı	33
Resim 3.3 pH metre	34
Resim 3.4 Peristaltik pompa	34

ÖNSÖZ

Tez konusunun belirlenmesinde, araştırma aşamasında ve tamamlanmasında yön gösteren Sayın Prof. Dr. Halil CETİŞLİ Hocam'a teşekkür ederim.

Çalışma süresince değerli katkılarını sunan Yrd. Doç. Dr. Ramazan DONAT Hocam'a teşekkür ederim.

Her zaman, benden maddi, manevi desteğini esirgemeyen aileme ve dostlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Eylül 2017

Tuncay BALKAYA

Kimyager

1. GİRİŞ

Hızla artan dünya nüfusu ve buna bağlı olarak gelişen teknoloji, sanayi ve doğal kaynakların hızla tüketilmesi çevreye verilen zararın hızla artmasına sebep olmaktadır. Meydana gelen bu zarar da bitki, hayvan ve insan sağlığına olumsuz etki eden önemli bir unsurdur. Çevre kirliliğinde ise ağır metaller bitki, hayvan ve insan sağlığı bakımından büyük önem taşımaktadır. Eser miktarda bile zararlı olabilen bu maddeler arasında ağır metal grubu olarak adlandırılan Be, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Hg ve Pb gibi çok sayıda element bulunur.

Ağır metallerin çevreye salınımında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler; demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, maden yatakları, çimento üretimi, çöpler, atık çamur yakma ve daha birçok sanayi tesisleridir. Tablo 1.1'de temel endüstri kollarından alıcı ortama verilen metal türleri genel olarak gösterilmiştir (Gündüz, 1994).

Tablo 1. 1 Bazı temel endüstri dallarında atık metal türleri.

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-Alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir- Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Başta demir çelik endüstrisi olmak üzere; bakır, çinko, krom endüstrileri, metal kaplama, metal işleme gibi endüstrilerin fiziksel ve kimyasal proseslerinde fazla miktarda su kullanılmakta ve atık sularında ağır metaller yer bulunmaktadır.

Su kirliliği, çevre kirliliğinin önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Su kaynaklarından yararlanılmayı sınırlayacak olan organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif herhangi bir maddenin suya karışarak suyun nitelik ve kalitesinde değişikliklere neden olması “su kirliliği” olarak tanımlanmaktadır. Kirlenmenin su

açısından önemi; suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini olumsuz yönde etkilemesi ve böylece kullanım alanlarının kısıtlanması, biyolojik yaşıntıyı bozması ile bünyesinde bulundurabileceği, salgın hastalıklara yol açan mikroorganizmalardan ve kimyasal kirleticilerden kaynaklanmaktadı (Taşkaya 2007).

Belirtilen tüm bu sebeplerden ötürü günümüz dünyasında ayırma ve saflaştırma prosesleri oldukça önem kazanmıştır. Çevre kirliliğine yol açan ve endüstriyel uygulamalar açısından önemli olan bazı bileşiklerin geri kazanımı için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Kimyasal çöktürme, elektrodializ, iyon değiştirme, distilasyon, ters ozmoz, solvent ekstraksiyonu, ultrafiltrasyon ve sıvı membranlar bunlardan bazılarıdır (Patterson 1985, Neplenbroek ve diğ. 1992).

1.1 Ağır Metallerin Arıtım Yöntemleri

Ağır metal içeren atık suların arıtımında uygulanan bazı genel yöntemler aşağıda özetle açıklanmıştır.

1.1.1 İyon Değiştirme

Çözünmeyen bir değiştirme materyaline bağlanmış bir iyon türünün, çözeltideki aynı yükte farklı iyonla yer değiştirmesine dayanan bir prosestir (Tchobanoglous ve Burton 1991).

Bu metot özellikle atık sulardaki metal konsantrasyonunun az olduğu durumlarda kullanılır. İyon değiştirme işleminde iyon değiştirici reçineler kullanılır. İşlem, reçine ile doldurulmuş bir kolondan atık suyun geçirilmesi ile yapılır (Lanouette ve Paulson 1977).

1.1.2 Elektrodializ

Yarı geçirgen iyon seçici membran kullanarak çözeltinin iyonik bileşenlerinin ayrılmasına dayanan bir prosestir (Tchobanoglous ve Burton 1991).

1.1.3 Ultrafiltrasyon

Çözünmüş ve kolloidal maddelerin uzaklaştırılmasında gözenekli membranların kullanıldığı basınç sürüklemeli membran prodestir (Tchobanoglous ve Burton 1991).

1.1.4 Kimyasal Çöktürme

Bazı ağır metallerin, çeşitli inorganik iyonların ve fosforun çöktürülmesi genellikle alüminyum veya demir tuzları gibi koagülantların ilavesiyle yapılır (Tchobanoglous ve Burton 1991).

1.1.5 Hiperfiltrasyon (Ters Ozmoz)

Çözeltideki çözünmüş tuzları yüksek basınçta yarı geçirgen bir zar kullanarak filtre eden bir prodestir (Tchobanoglous ve Burton 1991).

Bu tekniklere ek olarak sıvı membran tekniği de mevcuttur ve en önemlilerindedir. Membranların belirli maddeler için seçicilik göstermesi, diğerlerini reddetmesi yüzyıllardır bilim adamlarının ilgisini çekmiş ve yapay membranların kullanılabilirliği konusu farklı araştırmalara konu olmuştur. Son yıllarda, verimlerinin ve ekonomik avantajlarının yüksek olması, oda sıcaklığında bile işletilebilmeleri, modüler bir yapıya sahip olmaları, değerli metallerin kazanımını sağlamaları, zehirli son ürünlerin (metaller ve organik moleküller gibi) ayrılması gibi bilim ve teknolojiye önemli olan alanlarda getirdikleri avantajlar membran sistemlerinin kullanımını artırmıştır (Koçak 2007).

Membran ayırma prosesleri diğer ayırma prosesleriyle karşılaştırıldığında enerji tüketimi ve verimlilik açısından daha avantajlı durumdadır. Membranlar işgal ettiği yer açısından ve taşınabilir olmasından dolayı endüstriyel uygulamalar açısından büyük fayda sağlamaktadır. Sıvı membran prosesleri, atık su arıtımında, kimya mühendisliğinde, hidrometalurjide, biyoteknolojik ve biyomedikal uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadırlar. Literatürde yer alan çalışmalarda

çeşitli iyonik kirleticilerin sıvı membranlarla %99.99 gibi yüksek oranlarda giderildiği belirtilmektedir (Güler ve Büyükgüngör 2006).

1.2 Tezin amacı

Literatürdeki bilgiler ve tecrübe edilen yeni teknikler ile bu yüksek lisans tez çalışmasında ayırma ve saflaştırma tekniklerinden biri olan çok damlacıklı sıvı membran tekniği ile sulu çözeltilerden dikromat iyonu ekstraksiyonunun incelenmesi amaçlanmıştır.

Krom iyonlarının çevre kirliliği açısından önemi nedeniyle seçimli olarak ayrılması ve arıtılması işlemleri endüstride önemlidir. Bu çalışmada; geri kazanımı, zenginleştirilmesi ve depolanması önemli olan sulu çözelti fazındaki dikromat iyonlarının sıvı membran tekniği ile ekstraksiyonunda prosesi etkileyen parametreler esas alınarak, çalışılacak ve en etkin büyüklükler belirlenecektir.

Çalışmanın ana hedeflerinden bir diğeri ise, ekstraksiyon sistemini yeniden planlamaktır. H. Cetişli – R. Donat tarafından projelenen, “**çok damlacıklı sıvı membran - multi dropped liquid membrane - MDLM**” olarak tanımlanan ve diğer çalışmalarda olumlu sonuçlar alınan sistemi iyileştirmek, yeni sistemle membran fazı ve dolayısı ile taşıyıcı ligantı en etkin şekilde kullanmak, ekstraksiyon süresini kısaltmak, ekstraksiyon verimini artırmaktır. Yeniden boyutlandırılan ve uygulanan sistem (reaktör) değişkenlerinin ekstraksiyon için en etkin büyüklüklerini belirlemek de amaçlardan birisidir.

1.3 Literatür Özeti

Artan çevre kirliliği faktörünün sebeplerinin araştırılması ve oluşan zararların önlenmesi için akademik araştırmalar hız kazanmıştır. Son yıllarda birçok araştırmaya konu olması ve farklı endüstrilerde kullanılmalarının yanı sıra ağır metallerin arıtılması ve geri kazanımında başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Konu ile ilgili yapılan ve literatürde yer alan bazı çalışmalar aşağıda verilmektedir.

Huang ve diğ. (1998), bu çalışmada destekli sıvı membran tekniği ile dikromat iyonu taşınımı çalışmışlardır. Taşıyıcı olarak TOPO kullanmışlardır. Çalışmada akış hızı, donör fazdaki dikromat iyonu derişimi, akseptör fazdaki NaOH derişimi, ortam pH'ı, membran fazdaki TOPO derişimi değişken olarak seçmişlerdir. Çalışmalarının sonucunda dikromat iyonunun molar akışının, membran fazdaki TOPO derişimine, donör fazın pH değerine ve donör fazdaki dikromat iyon derişimine bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Venkateswaran ve Palanivelu (2005), tri-n-butil fosfatın (TBP) taşıyıcı olarak kullanıldığı destekli sıvı membran tekniği ile dikromat iyonu aktarımı çalışmışlardır. Donör fazın pH'ı, akseptör fazın derişimi, karıştırma hızı, dikromat iyonu derişimi değişkenleri ile ekstraksiyon etkinliğini araştırmışlardır. Sonuçlar, sulu besleme çözeltisinin, pH 1.0 ± 0.1 'de yüksek geçirgenliğe sahip olduğunu göstermiştir. Başlangıçtaki besleme fazı dikromat iyonu konsantrasyonu 9.60×10^{-4} M, tamamen ekstrakte edilebilir ve 8 saat içinde sıyırma çözeltisi olarak 0.50 M sodyum hidroksit ile sıyırılabilir. Sulu çözeltilerin 500 rpm'de manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılması yüksek aktarım hızı göstermiştir.

Kozłowski ve Walkowiak (2005), hidroklorik asit çözeltisindeki dikromat iyonunun transferi, sodyum hidroksit çözeltisine üçüncül aminler ve dördüncül amonyum tuzları (Aliquat 336) ile polimer katkılı membranlar ve destekli sıvı membran tekniği ile çalışmışlardır. Akseptör faz olarak 0.10 M NaOH çözeltisi hazırlamışlardır. Polimer destekli membranın en yüksek akışını, iyon taşıyıcı olarak n-tributil aminler, plastikleştirici olarak o-nitrofenil pentil eter ve destek olarak selüloz triasetat için bulmuşlardır. Krom taşınımında BLM, SLM ve PIM kıyaslandığında en yüksek işlem oranını destekli sıvı membranlar gösterdiği belirtmişlerdir.

Chiha ve diğ. (2006), çalışmada sıvı sürfaktant membran kullanılarak sülfürik asitli ortamdaki dikromat iyonu ekstraksiyonunu araştırmışlardır. Membran fazda çözücü olarak hekzan, taşıyıcı olarak tribütil fosfat, akseptör fazda ise sodyum hidroksit çözeltisi kullanmışlardır. Ekstraksiyonun optimum şartlarını belirlemek için farklı parametreleri değişken olarak seçmişlerdir. Optimum koşullar; 5000 rpm hız, emülsiyonlaştırma zamanı 5 dak, temas zamanı 7 dak, çalkalama hızı 250 rpm,

internal faz konsantrasyonu NaOH 0.10 N, taşıyıcı konsantrasyonu TBP %20 (w/w), sürfaktan derişimi Span 80 %5 (w/w), membran fazın sulu faza hacim oranı 1.60 ve çözücü olarak hekzan olduğunu tespit etmişlerdir.

Saravanan ve diğ. (2006), emülsiyon sıvı membran tekniğı kullanarak sulu çözeltilerden ve endüstriyel atıklardan dikromat iyonlarının giderilmesini çalışmışlardır. Taşıyıcı olarak bis-(2-etil hekzil)-fosfatı kullandıkları bu çalışmada, taşıyıcı konsantrasyonu, karıştırma hızı etkisi, emülsiyonlaştırma zamanı etkisi ve yüzey aktif madde etkisi gibi parametreleri çalışmışlardır. Belirtilen parametrelerde %94-96 aralığında geri kazanımın gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Kumbasar (2008), çeşitli metal iyonlarının bulunduğu asidik ortamdan emülsiyon sıvı membran tekniğı ile dikromat iyonu ekstraksiyonu çalışmıştır. Akseptör faz için amonyum karbonat kullanmıştır. Donör fazdaki asit derişimi, karıştırma hızı, yüzey aktif madde konsantrasyonu, faz oranları parametrelerini araştırmıştır. Sonuç olarak dikromat iyonu ekstraksiyonunun; yüzey aktif madde derişimi, karıştırma hızı, ekstraktant derişimi, donör fazın asit derişimi, akseptör fazın türü ve derişiminden etkilendiğini tespit etmiştir. Artan yüzey aktif derişimi dikromat iyonlarının ekstraksiyon veriminin azalttığını, en yüksek dikromat ekstraksiyonunun %4.00'lük Alamine 336 kullanılarak, donör faz için 0.50 M HCl'in en iyisi olduğunu, 6 dak içerisinde donör fazdaki dikromat iyonlarının %99.00'unun ekstrakte edildiğini tespit etmiştir.

Zhang ve diğ. (2009), hacimli sıvı membran tekniğı ile dikromat iyonu ekstraksiyonunda taşıyıcı olarak ticari tri-n-bütil fosfat kullanmışlardır. Donör fazdaki hidroklorik asit derişimi ve akseptör fazdaki sıyrıcı madde derişimi, organik fazdaki taşıyıcı derişimini değışken olarak seçmişlerdir. Dikromat iyonu taşıma oranının, TBP konsantrasyonu ve HCl konsantrasyonunun artmasıyla birlikte arttığını belirlemişlerdir. Dikromat iyonu taşınım davranışını incelemek için bir kinetik model kullanmışlardır. Deneysel verilerin, türetilen modelle makul bir şekilde uyduğunu belirtmişlerdir. Dikromat iyonlarının kütle transferi davranışı, ekstraksiyon ve sıyırma dağılım katsayısına bağılı olduğunu, TBP ve HCl konsantrasyonunun artmasıyla aktarım hızının arttığını göstermişlerdir. Deney

verilerine uyarak belirgin hız sabitlerini (k_e , k_s) ve dikromat iyonlarının sıvı membran fazındaki ($C_{LM, maks}^*$) ve zaman (t_{max}) maksimum hesaplamışlardır.

Hasan ve diğ. (2009), taşıyıcı olarak TOPO, akseptör faz olarak da NaOH kullanmışlardır. Taşıyıcı ligantın çözücüsü olarak sikloheksan tercih etmişler. Çalışmalarının sonucunda HCl asidik ortamında dikromat iyonlarının ekstraksiyonu için kullanılan TOPO ligantının uygun olduğu sonucuna varmışlardır. 0.01 M HCl içeren 50 ppm dikromat çözeltisini emülsiyon sıvı membran tekniği ile 6 dk içerisinde %98.00'ini taşımayı başarmışlardır.

Muthuraman ve diğ. (2009), hacimli sıvı membran yöntemi ile dikromat iyonu ekstraksiyonunda taşıyıcı olarak tri-n-butil fosfat (TBP) kullanmış olup etkin taşınım için donör fazın pH'ı ve dikromat derişimi, akseptör fazdaki sodyum hidroksit konsantrasyonu, membrandaki çözücü türü ve TBP konsantrasyonu, karıştırma hızı ve sıcaklığı değişken olarak belirlemişler ve çalışmışlardır. Taşıma etkinliği, taşıyıcı konsantrasyonun 7.50×10^{-2} 'den 2.25×10^{-1} mol/L'e artmasıyla artmıştır. Yüksek pH'da (verici faz) dikromat iyonlarının taşınım hızı azalır. Yüksek karıştırma hızında (300 rpm), besleme fazından sıyırma fazına dikromat iyonlarının taşınması 27°C 'de 5 saat içinde tamamlamışlardır. Optimum koşullar altında: verici faz 4.80×10^{-4} mol/L pH 1.0 ± 0.1 'de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çözeltisi, alıcı faz 1.00 mol/L NaOH çözeltisi, membran fazı 2.25×10^{-1} mol/L TBP, karıştırma hızı 300 rpm ve sıcaklık 27°C , akış hızı 2.90×10^{-7} mol/m² s olarak bulmuşlardır.

Rajasimman ve Karthic (2010), emülsiyon sıvı membranı, ilaç endüstrisi atık sularındaki sodyum dikromat çözeltisinden krom ekstraksiyonu optimizasyonu için kullanmışlardır. Taşıyıcı olarak kerosende çözülmüş trioktilamin, sıyırıcı faz olarak potasyum hidroksit, yüzey aktif madde olarak Span 80 kullanmışlardır. Donör faz konsantrasyonu, pH, akseptör faz konsantrasyonu ve yüzey aktif madde konsantrasyonunu değişken olarak seçmişlerdir. Ekstraksiyon optimum şartlarının donör faz konsantrasyonu 224.04 ppm, pH 2.76, akseptör faz konsantrasyonu 0.71 N ve yüzey aktif madde konsantrasyonu %1.92 w/w olduğu ve donör fazdan akseptör faza dikromat iyonunun %92.50 ekstrakte olduğunu belirlemişlerdir.

Fei ve diğ. (2010), çalışmada Cr(III) iyonunun ekstraksiyonu emülsiyon sıvı membran tekniği ile çalışmışlardır. Taşıyıcı olarak tri-n-butyl phosphate (TBP), organik çözücü olarak kerosen, akseptör faz için sülfürik asit, yüzey aktif madde olarak sülfonatlı sıvı polibütadien ve sodyum hidroksit kullanmışlardır. ELM kararlılığını ve Cr(III) iyonlarının uzaklaştırılmasını etkileyen önemli faktörler, yüzey aktif maddenin konsantrasyonları (%2-8 w/w), taşıyıcı madde (%2-10 w/w), dahili faz H₂SO₄ [pH 0-6], distille su [pH 6.65] ve NaOH (0-0.8 w/w), transfer süresi (5-35 dak) ve besleme solüsyonunun hacim oranının emülsiyon fazına oranı (Rf) (5:1-9:1) olarak tespit etmişlerdir. Optimum koşulda, ELM kullanarak, Cr(III) iyonlarının %99.71-99.83'ünün geri kazanılması mümkün olduğunu göstermişlerdir. Sülfonatlı sıvı polibütadien sadece sürfaktan değil, aynı zamanda taşıma mekanizması üzerinde çalışarak, TBP'nin Cr(III) iyonları ile birleşmesinde önemli bir yardımcı etkisi olduğunu tespit etmişlerdir.

Konczyk ve diğ. (2010), plastik yapıcı olarak trikaprilmetilamonyum klorür (Aliquat 336) ve taşıyıcı olarak 2-etilhekzilfosfonik asitin (D2EHPA) kullanıldığı polimer katkılı membran tekniği ile atık sudaki trivalent krom ve hegzavalent krom iyonu taşınımını karşılaştırmalı olarak çalışmışlardır. Donör faz pH'ı, plastik yapıcı miktarı, polimer katkılı membran boşluk mesafesi, sıcaklık etkisi değişken olarak çalışmışlardır. Cr(III) iyonları, sıyrıcı faz olarak 2.00 M hidroklorik asit içinde plastikleştirici Aliquat 336 ve iyon taşıyıcı olarak D2EHPA ile hazırlanmış polimer katkılı membran aracılığıyla asidik klorlu sulu çözeltiden (pH 1-4) etkili bir şekilde geri kazanmışlardır. Cr(III) taşınımı için polimer katkılı membran içeriğinin %29 CTA, %19 D2EHPA ve %52 Aliquat 336 olarak bulmuşlardır. Hesaplanan difüzyon katsayısı ($1.50 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) ve aktivasyon enerjisi (110 kJ/mol), incelenen Cr(III) taşınmasının hem metal kompleksinin membrandan difüzyonu hem de ara yüzde kimyasal reaksiyon ile kontrol edilen bir süreç olduğunu göstermişlerdir.

Nosrati ve diğ. (2011), Box-Behnken tasarımı kullanılarak gerçekleştirdikleri bu çalışmada taşıyıcı olarak Cyanex 923, sürfaktant olarak Span 80, organik çözücü olarak kerosen ve akseptör faz olarak sodyum hidroksit kullanmışlardır. Sürfaktant konsantrasyonu, organik fazın internal faza oranı çalışmışlardır. Deneysel verileri analiz etmek için kuadratik polinom regresyon denklemi kullanmışlardır. Emülsiyon sıvı membranda taşıyıcı olarak kullanılan Cyanex 923, yapay atık sudan dikromat

iyonlarının geri kazanımını başarıyla gerçekleştirmiştir. Deneysel sonuçlar, krom iyonlarının 5 dakika içinde ekstrakte edildiğini göstermiştir. Krom iyonu konsantrasyonunu indüktif çift plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) kullanılarak ölçmüşlerdir.

Goyal ve diğ. (2011), atık sulardan kromun ayrılması için yeni tip emülsiyon sıvı membran kullanmışlardır. Membran fazda taşıyıcı olarak tri-n-oktilmetilamonyum klorür (TOMAC) ve kararlılığı sağlamak amacı ile iyonik sıvı 1-bütül-3-metilimidazolium bis(trifluorometilsülfonil) imid ([BMIM]⁺[NTf₂]⁻) kerosende çözülerek hazırlanmış ve yüzey aktif madde olarak Span 80 kullanmışlardır. Ekstraksiyonda taşıyıcı konsantrasyonu, akseptör faz konsantrasyonu, yüzey aktif madde konsantrasyonu ve karıştırma hızını değişken olarak seçmişlerdir. Optimum şartlarda kromun %97.00'sini ekstrakte edebilmişlerdir.

Alpaydın ve diğ. (2011), p-tert-butilcalix [4] aren 3-dietilaminopropil diamit'in taşıyıcı ligand olduğu hacimli sıvı membran tekniği ile dikromat iyonu ekstraksiyonunu çalışmışlardır. Dikromat iyonu ileri ve geri ekstraksiyon için kinetik parametreleri (k_1 , k_2 , t_{max} , R_m^{max} , j_d^{max} ve j_a^{max}) hesaplamışlardır. 10 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda donör fazdaki dikromat iyonunun %96.65 i akseptör faza aktarımını gerçekleştirmişlerdir. En yüksek aktarım verimi, donör fazında pH 2.00'de ve alıcı fazda pH 5.00'te gözlemlenmişler ve dikromat iyonlarının taşınmasının, verici ve alıcı fazlar arasındaki pH farkından kaynaklandığını tespit etmişlerdir. Aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla ileri ve geri ekstraksiyon için 5.77 ve 7.99 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Deneysel sonuçlar, p-tert bütülcalix [4] aren türevinin dikromat iyonlarının taşınmasında etkili bir taşıyıcı olduğunu göstermiştir.

Bhowal ve diğ. (2012), asidik çözeltilerde (pH 2.00) Aliquat 336 taşıyıcısı kullanarak, dikromat iyonu ekstraksiyonunu çalışmışlardır. Çalışmada fazlar arasında döner sprej kolon kullanarak ekstraksiyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Geri kazanılan dikromat iyonları derişimi geleneksel sprej kolonlarla kıyaslandığında daha yüksektir.

Mane ve diğ. (2016), bu çalışmada ksilende çözünmüş 2-oktilaminpridin ile dikromat iyonlarının ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Dikromat iyonlarının kantitatif ekstraksiyonu, hidroklorik asit ortamında 0.40-0.80 M aralığındaki derişimlerde gerçekleştirmişlerdir. Dikromat iyonlarını organik fazdaki karmaşık türlerden, 7.00 N amonyak ile geri ekstrakte etmişler ve spektrofotometrik yöntemler ile miktarını belirlemişlerdir. Asitlik etkisi, 2-OAP derişimi, sulu ve organik faz hacim oranı, çözücü etkisi, sıyırıcı tür etkisi gibi parametreleri çalışmışlardır. Metodun, dikromat iyonlarının diğ. toksik metallere ayırımına ve deri tabaklama endüstrisindeki su numunelerinden ayrılmasına ve belirlenmesine olanak sağladığını belirlemişlerdir. Sonuç olarak metodun, toksik diğ. metal iyonlarından dikromat iyonlarının seçici ayırımına izin verdiğini tespit etmişlerdir. Diğ. yüksek molekül ağırlıklı aminler ile kıyaslandığında, dikromat iyonlarının geri kazanımı için düşük derişimde taşıyıcı türün gerekli olduğunu vurgulamışlardır.

Garcia ve diğ. (2013), Sentetik sulu solüsyonlardan Cr(III) iyonlarının emülsiyon sıvı membran tekniği (ELM) ile uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. 2-etilhekzil fosfonik asit mono-2-etilhekzil esterinin (PC-88A) taşıyıcı, Span-80'nin yüzey aktif madde olarak kullanmışlar ve Cr(III) iyonlarının emülsiyon sıvı membran tekniği ile ekstraksiyonunda akseptör fazda amonyum persülfat $[(NH_4)_2S_2O_8]$ kullanmışlardır. Karıştırma hızı, iyon konsantrasyonu, pH değeri, taşıyıcı derişimi, organik/sulu faz hacim oranı ve akseptör faz konsantrasyonu gibi parametreleri diğ. olarak seçmişlerdir. Tüm optimum şartlarda trivalent krom iyonları ilk 5 dak'da %94 oranında ekstrakte etmişler ve membran 30 dak'ya kadar kararlılığını sürdürdüğünü belirtmişlerdir.

Sadyrbaeva (2016), dikromat iyonlarının sulu çözeltilerden geri kazanımı için sıvı membran ve elektrodializ yeni bir hibrid modelini tasarlamıştır. Galvanostatik elektrodializ sırasında klorlu asit çözeltilerinden dikromat iyonlarının uzaklaştırılması için hacimli sıvı membran yoluyla taşınmanın etkili olduğunu bulmuştur. Sıvı membranda, 1,2 dikloroetanda çözünmüş di(2-etilhekzil) fosforik asit ile tri-n-oktil amin karışımını kullanmıştır. Besleme fazındaki asit ve dikromat iyonlarının derişimi, sıvı membrandaki taşıyıcı ve karışımın derişimini çalışmış ve optimal koşulları tespit etmiştir. Tri-n-oktil amin içeren ya da di(2-etilhekzil) fosforik asit karışımını içeren sıvı membranın, galvanostatik elektrodializ süresince su, fosforik

asit, perklorik asit, sülfürik asit ve hidroklorik asit ile seyrelmiş hidroklorik asitten dikromat iyonlarını ekstrakte etmiştir. Besleme fazındaki asitliğin ve sıvı membrandaki D2EHPA derişiminin artması dikromat iyonlarının akışı üzerinde bazı olumsuz etkileri yarattığını belirtmiştir. Sıyırıcı fazdaki asit türünün metal transferi oranını önemli ölçüde etkilediğini belirtmiştir. Derişimlerin, zamanın ve akımın çeşitlenmesiyle, besleme fazından sıyırıcı faza dikromat iyonunun neredeyse (%95.00) tamamını ekstrakte etmiştir.

Nawaz ve diğ. (2016), bu çalışmada tolüende çözünmüş trioktilfosfinoksit kullanılarak destekli sıvı membran tekniği ile dikromat iyonlarının taşınımını gerçekleştirmiştir. Sıyırıcı fazı, sülfürik asitte çözünmüş difenil karbazitten, besleme fazı ise hidrojen peroksitte çözünmüş potasyum dikromattan ($K_2Cr_2O_7$) hazırlamışlardır. Dikromat iyonunun taşıma verimliliğini değerlendirmek için TOPO, DPC ve H_2SO_4 konsantrasyonlarının etkisini incelemişlerdir. Dikromat iyonu ekstraksiyonu için optimum deney koşullarını şu şekilde belirlemişlerdir: besleme fazında 19.20×10^{-4} mol/L krom iyonu, 1.50 mol/L H_2O_2 konsantrasyonu, zar içerisinde 0.10 mol/L TOPO konsantrasyonu ve 0.001 mol/L DPC ve 1.50 mol/L H_2SO_4 'dür. Geri kazanım yüzdesini, dağılım katsayısını, akı ve geçirgenlik ölçümlerini verilen optimize edilmiş koşullarda yapmışlardır. Ekstraksiyon zamanı ve membran stabilitesini de araştırmışlardır. Optimum destekli sıvı membran sistemini boya endüstrisi atık suyuna uygulamışlar ve sonuç olarak atık suda bulunan kromun %80'i başarıyla geri almışlardır.

Erden (2013), bu doktora tezinde farklı taşıyıcı ligantlar kullanarak, uranyum iyonunun seçimli ekstraksiyonunu çalışmıştır. Sıvı membran tekniği başlığını atmış ise de henüz adı literatüre girmemiş çok damlacıklı sıvı membran (MDLM) sistemi kullanmıştır. Sistemin önceki sıvı membran tekniği uygulamalarından daha etkin olduğunu bulmuştur.

Durmaz (2016), doktora tezinde molibden, kurşun ve bakır gibi bazı ağır metal iyonlarının sıvı membran tekniği ile ekstraksiyonunu çalışmıştır. Bu araştırmacı da adını henüz koymadığı çok damlacıklı sıvı membran (MDLM) sistemini kullanmıştır. Tez kapsamındaki verilerin değerlendirilmesi ile üç farklı yayın gerçekleştirilmiş (Donat ve diğ. (2015), Durmaz ve diğ. (2016) ve Donat ve

diğ. (2017)) bu yayınlarda ekstraksiyon sistemi için “çok damlacıklı sıvı membran-multi dropped liquid membran-MDLM” tanımlaması kullanılmıştır. Sistemin diğer klasik sıvı membran tekniğine göre etkinliği ispat edilmiştir.

Donat ve diğ. (2015), bu çalışmada yeni tasarlanan ve “çok damlacıklı sıvı membran- multi dropped liquid membrane (MDLM)” olarak tanımlanan sistem ile Mo(VI) iyonlarının sulu fazdan akseptör faza, kerosende çözülmüş tri-n-oktilamin (TNOA) tarafından taşınımını çalışmışlardır. Ekstraksiyon boyunca; donör fazda 100 ppm Mo(VI), akseptör fazda farklı derişimlerde Na₂CO₃ ve organik fazda kerosende çözülmüş TNOA kullanmışlardır. Mo(VI) taşınımında; TNOA derişimi 0.005 M, akseptör faz Na₂CO₃ derişimi 1.00 M, donör faz pH’ı 2.00 ve akış hızı 50 mL/dak en optimum koşullar olarak belirlemişlerdir. Optimum koşulların belirlenmesi akabinde sistemin kinetik çalışmasını gerçekleştirmişler ve k_1 , k_2 , t_{max} , R_m^{max} , j_d^{max} ve j_a^{max} kinetik değerlerini hesaplamışlardır.

Durmaz ve diğ. (2016), bu çalışmada Pb(II) iyonlarının taşıyıcı olarak D2EHPA kullanılan “çok damlacıklı sıvı membran–multi Dropped liquid membrane (MDLM) sistemi tarafından taşınımını incelemişlerdir. Farklı parametrelerin incelenmesiyle taşınımın gerçekleşeceği optimum koşulları ataştırmışlardır. Taşınım için gerekli optimum koşulları; donör faz pH’ı 7.00, akseptör faz türü ve derişimi 0.30 M HNO₃ ve akış hızının 50 mL/dak’ya ayarlanması ile gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca taşınım mekanizmasının kinetik değerlerini de hesaplamışlardır.

Donat ve diğ. (2017), bu yayında taşıyıcı ligant olarak kerosende çözülmüş tri-n-oktilamin (TNOA) ve çok damlacıklı sıvı membran multi-dropped liquid membrane (MDLM) sistemini kullanarak, Cu(II) iyonlarının taşınımını gerçekleştirmişlerdir. Transferin etkin olduğu optimum şartları; donör, organik ve akseptör fazın hacimlerinin 100 mL, donör fazın pH’ı 9.00, sıcaklık 298.15 K, akseptör fazdaki H₂SO₄ derişimi 1.00 M, TNOA derişimi 5.00x10⁻³ mol/L ve peristaltik pompanın akış hızı 50 mL/dak olarak belirlemişlerdir.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1 Krom

Krom 1797'de Sibirya'da bir maden yatağında Fransız kimyager Vauquelin tarafından bulundu, ancak 1854 yılında Bunsen tarafından elde edildi. Bu metalin bütün tuzları renkli olduğundan dolayı ismi Yunancada renkli anlamına gelen chrome'den gelmektedir (Berk 2004). Krom elementinin bazı özellikleri Tablo 2.1, 2.2 ve 2.3'de verilmiştir.

Tablo 2.1 Krom Elementinin Temel Özellikleri

İsim, Sembol ve Atom No	Krom, Cr, 24
Kimyasal Grup	Geçiş Metalleri
Grup, Periyot, Blok	6, 4, d
Atom Ağırlığı	51.9961 g/mol
Elektron Konfigurasyonu	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹

Tablo 2.2 Krom Elementinin Fiziksel Özellikleri.

Faz	Katı
Yoğunluk	7.15 g.cm ⁻³
Sıvının Yoğunluğu	6.3 g.cm ⁻³
Erime Noktası	2180 K
Kaynama Noktası	2944 K
Ergime Isısı	21.0 kJ.mol ⁻¹
Buharlaşma Isısı	339.5 kJ.mol ⁻¹
Molar Isı Kapasitesi (25°C)	23.35 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹

Tablo 2.3 Krom Atomunun Temel Özellikleri

Kristal Yapısı	Cisim Merkezli Kübik
Oksidasyon Basamakları	6, 4, 3, 2
Elektronegatiflik	1.66 (Pauling Ölçeği)
İyonlaşma Enerjisi	1. İE: 652.9 kJ.mol ⁻¹
	2. İE: 1590.6 kJ.mol ⁻¹
	3. İE: 2987 kJ.mol ⁻¹
Atom Yarıçapı	140 pm
Kovalent Yarıçap	127 pm



Resim 2.1 Krom metali

Krom endüstriyel olarak Birinci Dünya Savaşı'na kadar yaygın olarak kullanılmadı. 1913 yılında İngiliz bilim adamı Harry Bearley top namlusu dökülecek çelikler üzerinde inceleme yaparken hurdalığındaki bütün çeliklerin paslandığını fakat birkaç çeliğin paslanmadığını gözlemlemiş ve paslanmayan çelikleri incelediğinde içlerinde %14.00 krom ihtiva ettiğini tespit etmiş. Bu buluş bıçak, çatal, kaşık ve başka eşyaların yapımında kullanılan paslanmaz çeliklerin geliştirilmesine kadar olanak kıldı. Günümüzde özellikle otomobil parçalarında ve kesici aletlerde korozyon önleyici kaplama olarak kullanımı da yaygındır (Bayat 2009).

Son yıllarda kromun etkisi ve önemi, endüstriyel çalışmalar sebebiyle artmaktadır. Krom doğada Cr(III) ve Cr(VI) formlarında bulunur ve Cr(VI), Cr(III)'den daha toksiktir (Smith, 1972). Krom yer kabuğunun doğal bileşenlerinden biridir ve yer kabuğunun %0.037–0.040'ını krom tuzları oluşturmaktadır. Krom metalinin ekonomik olarak üretilebildiği tek mineral ise kromittir. Teorik formülü $FeCr_2O_4$ olmakla beraber, doğada bulunduğu şekli $(Mg,Fe)(Cr,Al,Fe)_2O_4$ olarak verilmektedir (Devlet Planlama Teşkilatı 2001).

2.1.1 Kromun Dünyadaki Durumu

Dünya krom rezervlerine ilişkin bilgiler ile bazı ülkelerin 1997-1998 yıllarına ait üretimleri Tablo 2.4'de sunulmuştur. Buna göre, 1999 rakamlarıyla dünya krom cevheri rezervleri; satılabilir derecede cevher olarak (%45.00 Cr_2O_3) 3.7 milyar ton,

rezerv bazı olarak 7.6 milyar ton olmak üzere toplam 11.3 milyar tondur (Devlet Planlama Teşkilatı 2001).

Tablo 2.4 Dünya Krom Cevheri Üretimi, Rezervler ve Baz Rezervler *(1000 Ton)

Ülkeler	Maden Üretimi		Rezervler	Baz Rezervler
	1997	1998		
ABD	-----	-----	-----	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	1 750	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

2.1.2 Kromit Yatak Tipleri

Kromit yatakları oluştuğu jeotektonik ortamlara göre iki sınıfa ayrılır.

2.1.2.1 Tabaka Şekli (Stratiform) Yataklar

Yerli (otijenik) masiflerde levha içinde derin kırıklar boyunca yükselen manto malzemesinin ayrışması ile oluşur. Manto malzemesi en altta ultramafik kayalardan oluşur ve üstte granitoidlere kadar değişen kayalar bulunabilir.

Dünya kromit yataklarının %90'ı bu tiptedir. Tabakamsı cevherlerin kalınlıkları genelde birkaç santimetre ile birkaç metre arasında değişir.

Stratiform yatakların bazı özellikleri;

- Kromit kristalleri çok küçük
- Demir içerikleri yüksek (%10-24)
- Alüminyum ve magnezyumca fakir (Koç 2010).

2.1.2.2 Alpin Tipi (Podiform Tip) Yataklar

Genellikler Alp Kuşağı içinde yer aldıklarında Alp tipi, mercek, torba, bezeyle veya kese şeklinde bulduklarından podiform tip yataklar denir.

Taşınmış masiflerde bulunurlar. Bu tip krom yataklarını içeren ofiyolitler okyanusal levhaların kıtasal kabuk üzerine sürüklenmesi ile bu günkü konumlarını alırlar. Bu sürüklenme sırasında önemli ölçüde deformasyon geçirirler. Ofiyolitlerin yerleşmesi sırasında etkin olan tektonik hareketler sözü edilen mercek ve torba şekilli cevherleşmeleri şekillendirirler.

Alpin tipi yataklarda görülen bu dokusal özellikler yanında magmatik akıntı ve plastikdeformasyon izleri olarak tanımlanabilecek yapraklanma, çizgisel yapılar ve kopma yapıları gözlenir (Koç 2010).

Alpin tipi yatakların bazı özellikleri;

- Kromit kristalleri iridir.
- Demir ve titanca fakirdir.
- Krom, alüminyum ve magnezyumca zengindir.

2.1.3 Türkiye’de Mevcut Durum

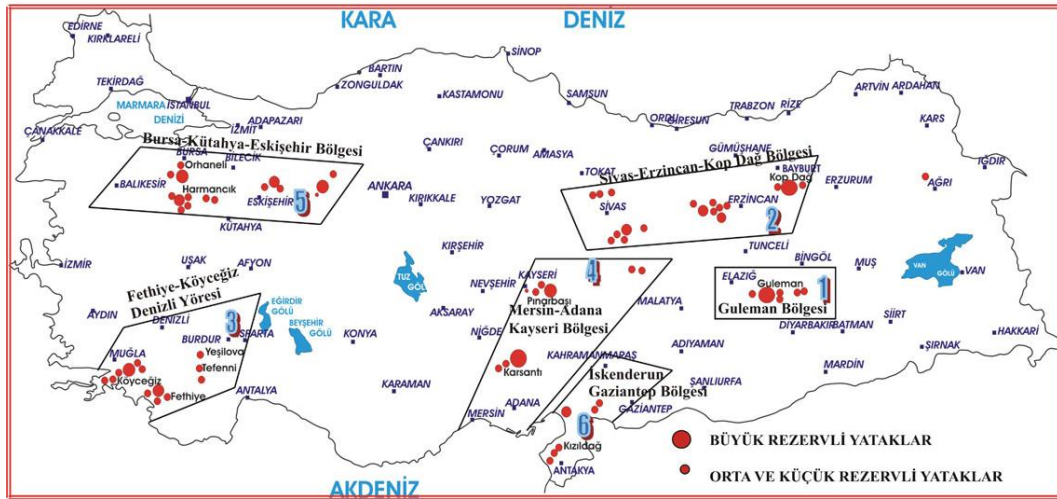
Dünyadaki sayılı krom üreticisi ülkeler arasında yer alan Türkiye hem cevher, ferrokrom ve krom kimyasalları dışsattımından önemli döviz geliri sağlamaktadır. Son yıllarda metalürji, kimya ve refrakter sanayinin krom cevheri talebi 450000 tona ulaşmıştır. Buna karşılık Alpin tip krom yatakları olarak 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 (Devlet Planlama Teşkilatı 2001).

Türkiye krom üretiminde önemli bir ülkedir. Ülkemiz krom yatakları itibariyle 5 bölgeye ayrılabilir (Gümüş 1979).

1. Eskişehir-Bursa Yöresi
2. Çankırı Bölgesi
3. Erzincan Bölgesi
4. Guleman-Hatay Bölgesi
5. Burdur-Fethiye Bölgesi

Ülkemiz krom yatakları Resim 2.2’de gösterilmiştir (Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü 2016).



Resim 2.2 Türkiye Krom Yatakları

2.1.4 Krom Kullanım Alanları

Krom cevheri başlıca metalürji, kimya, refrakter ve döküm kumu sanayinde kullanılır. Metalürji sanayinde krom; ferrokrom, ferro-siliko-krom, krom bileşikleri, ekzotermik krom katkıları, diğer krom alaşımları ve krom metali şeklinde tüketilir. Metalürji endüstrisinde krom cevherinin en önemli kullanım alanı paslanmaz çelik yapımında kullanılan ferrokrom üretimidir. Paslanmaz çelik metal ve silah endüstrisinin çok önemli bir maddesidir. Krom çeliğe sertlik, kırılma ve darbelere

karşı direnç, aşınma ve oksitlenmeye karşı koruma sağlar. Bu kapsamda kromun çeşitli alaşımları mermi, denizaltı, gemi, uçak, top ve silahlarla ilgili destek sistemlerinde kullanılır. Krom kimyasalları paslanmayı önleyici özellikleri dolayısıyla uçak ve gemi sanayinde yaygın olarak, kimya endüstrisinde de sodyum bikromat, kromik asit ve boya hammaddesi yapımında, metal kaplama, deri tabaklama, boya maddeleri (pigment), seramikler, parlatici gereçler, katalistler, boyalar, organik sentetikler, konserve yapma ajanları, su işleme, sondaj çamuru ve diğer birçok alanda tüketilir. Krom metali, yüksek performans alaşımlarında, Al, Ti, Cu alaşımlarında, ısıya ve elektriğe dirençli alaşımlarda tüketilir. Kromun süper alaşımları yüksek ısıya dayanıklı randımanı yüksek, türbin motorlarının yapımında kullanılmaktadır (Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü 2016)

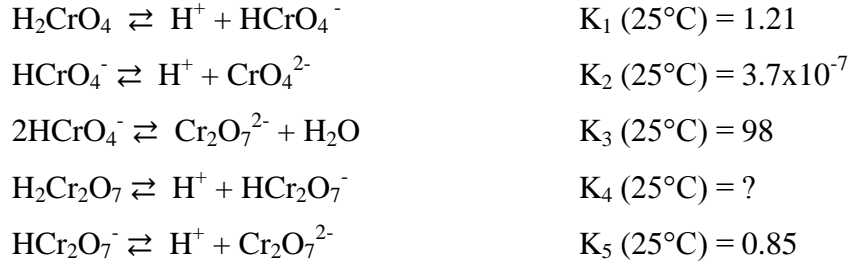
2.1.5 Krom Kimyası

Kromun inorganik kimyası sadece renklerle zengin değildir, aynı zamanda oksidasyon basamakları ve geometrileri yönünden de zengindir. Tablo 2.5’de görüldüğü üzere krom oksidasyon basamakları -2’den +6’ya kadar olabilir. Temel hal elektron düzeni $3d^54s^1$ iken doğada bulunduğu en yaygın hal +3 ($3d^3$) ve +6’dır ($3d^0$) (Shupack 1991).

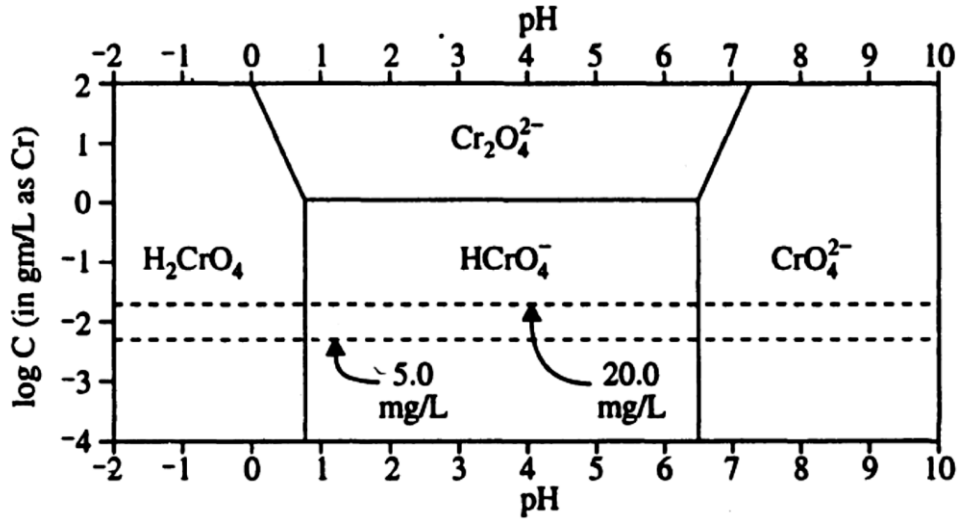
Tablo 2.5 Krom bileşiklerinin geometrik özellikleri ve oksidasyon basamakları gösterimi (Shupack 1991).

Bileşik	Geometri	Oksidasyon basamağı
$[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{-2}$	Üçgen bipiramit	-2
$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{-2}$	Sekizyüzlü	-1
$[\text{Cr}(\text{bipy})_3]$	Sekizyüzlü	0
$[\text{Cr}(\text{CNR})_6]^+$	Sekizyüzlü	+1
$[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{diars})_2\text{X}]^+$	Başlıklı üçgen prizma	+2
$[\text{Cr}(\text{Cl})_4]^-$	Dörtyüzlü	+3
$[\text{CrF}_6]^{-2}$	Sekizyüzlü	+4
$[\text{CrOCl}_4]^{-1}$	Kare piramit	+5
$[\text{CrO}_4]^{-2}$	Dörtyüzlü	+6

Krom sulu çözeltilerde ortamın pH'a ve metal derişimine bağlı olarak çeşitli şekillerde bulunabilirler (Tuck ve Walters, 1963).



Aşağıdaki şekilde pH'a ve toplam kromat iyon derişimine bağlı olarak Cr(VI)'nın çeşitli formları gösterilmiştir (Frites ve diğ. 2005).



Şekil 2.1 Toplam Cr(VI) derişimi ve pH'a göre kromat ve dikromatın şematik gösterimi.

2.1.6 Krom biyolojik etkileri

Krom doğada Cr(III) ve Cr(VI) formlarında bulunur ve Cr(VI), Cr(III)'den daha toksiktir (Smith 1972).

Cr(VI)'ya maruz kalınan işyerlerinde;

- ❖ Soluma yoluyla vücuda giren Cr(VI) akciğer kanserine
- ❖ Cr(VI) solunursa burunda, boğazda ve akciğerde tahribata ve tahriş

- ❖ Cr(VI) gözle ya da deriyle temas ettiği durumlarda bu organları tahribe ve tahrişe sebep olabilir (Occupational Safety and Health Administration 2009).

Krom ve krom kaplamalı ürünleri üreten işçilerde aşırı Cr(VI)'a maruz kalması derilerinde ve genizlerinde yanma ve tahrişe sebep olduğu gözlemlenmiştir (Gibb ve diğ. 2000).

Aynı çalışanlar arasında akciğer kanser riski olduğu rapor edilmiştir. Bu riskin aşırı Cr(VI) maruz kalınmasından dolayı olduğuna inanılmaktadır. Cr(VI)'ya maruz kalınmaya devam edilmesi akciğer kanseriyle ilişkili olduğunu göstermiştir. Ama aşırı Cr(III) maruz kalınması aynı sonucu göstermemiştir (Gibb ve diğ. 2000).

2.2 Sıvı Membranlar

Membranlar iki faz arasında yarı geçirgen bir taşıyıcıdır. Karışımdaki bir bileşen membran boyunca diğer bileşenden hızlı hareket ederse, ayırma başarıyla gerçekleşmiş olur. Membranların temel özelliği, endüstriyel üretim için onları idealleştirmek, prosesi ve üretimi basitleştirmek, onları büyütme ve en önemlisi düşük enerji tüketimi sağlamaktır (Kislik 2010).

Sanayinin gelişmesiyle farklı türlerden meydana gelen bir karışımdan türlerin ayrılması önem kazanmıştır. Ayırma ve saflaştırma tekniklerinden olan sıvı membranlar sıvı çözeltilerden ağır metallerin ayrılıp saflaştırılmasında oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Sıvı membranlar üzerine ilk araştırmalar 1902 yılında Nerst ve Riesafelt tarafından gerçekleştirilmiştir (Riesefeld ve Nernst 1902). 1968'de Li sıvı membran prosesini hidrokarbonların ayrılmasında kullanmıştır. Sıvı membran prosesin esası homojen ve kendi aralarında karışabilen iki sıvının üçüncü ve bu iki sıvıyla karışmayan başka bir sıvıyla ayrılmasıdır. Bu diğerleriyle karışmayan sıvı membran fazı oluşturmaktadır (Li 1968).

Sıvı membran sistemleri; kimya mühendisliği, biyoteknoloji, biyomedikal mühendislik, atık su arıtımı gibi alanlarda araştırmacılar tarafından kapsamlı olarak çalışılmaya başlanmıştır. Bu disiplinler içinde araştırma ve geliştirme aktiviteleri sıvı

membran teknolojisinin farklı uygulamalarını işgal eder. Örneğin; gaz ayrışması, toksik ve ağır metallerin uzaklaştırılması, organik bileşiklerin geri kazanımı vb. (Kislik 2010).

Sıvı membran sistemlerinin diğer ayırma sistemlerine göre çok sayıda avantajları bulunmaktadır (Kislik 2010). Bunlar;

- Katı membranlarla kıyaslandığında yüksek yüzey alanlarına sahiptirler (100-200 m²/m³ katı membran - 3000 m²/m³ sıvı membranlar) (Cahn ve Li 1974).
- Sıvılar boyunca çoğu molekülün yayılması polimer membranlardaki yayılmasından daha yüksektir.
- Membran boyunca çözünen maddenin akışı ve seçiciliği membrandaki transferi gerçekleştiren kimyasal maddenin birleşmesiyle başarılıdır.
- Sıvı membran prosesi süreklidir ve ölçeklenebilir (Chakraborty ve diğ. 2002)
- Membran fazın donör faza oranı düşük olabilir. Bu gösterir ki, özellikle düşük çözücü derişimlerinde sıvı membran proseslerinde daha düşük miktarda çözücü kullanılabilir.
- Sıvı membran proseslerinde ekstraksiyon ve sıyırma tek basamakta gerçekleşir.
- Akseptör fazın hacmi donör fazın hacminden daha küçük olabilir.

Sıvı membranlar çeşitlerine göre yüzey aktif, organik çözücü ve taşıyıcı (ekstrakte edici) maddelerin her üçünü içerebildikleri gibi bunların farklı kombinasyonlarına da sahip olabilmektedirler. Literatürde sıvı membranı oluşturmak için kullanılan bazı maddeler Tablo 2.6'da verilmiştir (Güler ve Büyükgüngör 2006).

Tablo 2. 6 Sıvı Membranları Oluşturan Kimyasal Maddeler

Organik çözücü	Yüzey aktif madde	Taşıyıcı
Kerosen	ECA11522	Alamine 336
Ksilen	ECA 4360	Aliquat 336
LOPS	Lan 113-b	DC18C6
Mineral yağ	LMS-2	DTPA
n-Dodekan	Rofetan OM	D ₂ EHPA
Parafin	Span 20	Ekstraktant M
S100N	Span 80	Karboksilik saf eter
Siklohegzan	Span 85	LIX64N
Toluen	Tween 85	MTPA

2.2.1 Sıvı Membran Teknikleri

Yapılış tekniklerine göre sıvı membranlar 3'e ayrılırlar. Bunlar ;

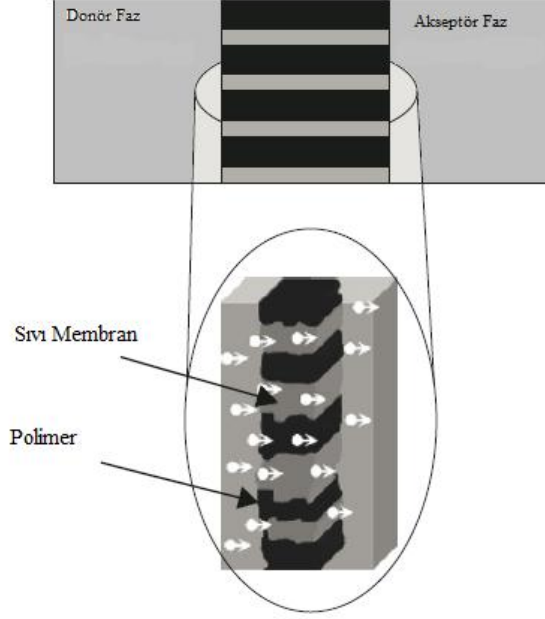
1. Destekli sıvı membranlar
2. Hacimli (Bulk) sıvı membranlar
3. Emülsiyon tipi sıvı membranlar

2.2.1.1 Destekli (Supported) Sıvı Membranlar

Destekli sıvı membranlar, çeşitli kaynaklardan değerli metal iyonların ekstraksiyonu/geri kazanımı/ayırıştırılması için uygulanmaya başlanmıştır. Yüksek seçicilik, tek basamakta ekstraksiyon ve sıyırmanın birleşimi gibi etkileyici özellikleriyle son zamanların geleceği parlak teknolojilerinden biridir (Parhi 2013).

Destekli sıvı membranlar, ekstraksiyon ve sıyırma fazlarını tek basamakta birleştirdiği için sıvı-sıvı ve sıvı-katı ekstraksiyon proseslerine alternatif potansiyel sunar. Destekli sıvı membranların bu avantajı prosesi sadeleştirir ve kolaylaştırır. Destekli sıvı membran (SLM) hazırlamak için, polipropilen (PP), polivinilidin diflorür (PVDF), politetra-floroetilen (PTFE), silikon gibi farklı membran destekleri kullanılmıştır. İyi polimerik destek için gerekli olanlar; yüksek porozite, küçük gözenek boyutu, iyi mekanik direnç, kimyasal direnç, kalınlık, hidrofobiklik ve düşük maliyettir (Kadous ve diğ. 2009).

Destekli sıvı membran prosesinin uygulaması ve prensibi çok kez gözden geçirilmiştir. Özetle, SLM sistemindeki bir organik çözücü kapiler güç tarafından inorganik destek maddesi ya da gözenekli polimerin gözeneklerinde karışmaz ve sistemi iki sulu çözeltiye ayırır; besleme (donör) faz ve sıyırma (akseptör) fazı. Bileşenler, sulu besleme fazdan sulu faza karışmayan organik çözücülü membran faz boyunca yayılır, daha sonra ardından aralıksız şekilde membran fazdan akseptör faza ekstrakte edilir (Kislik 2010).

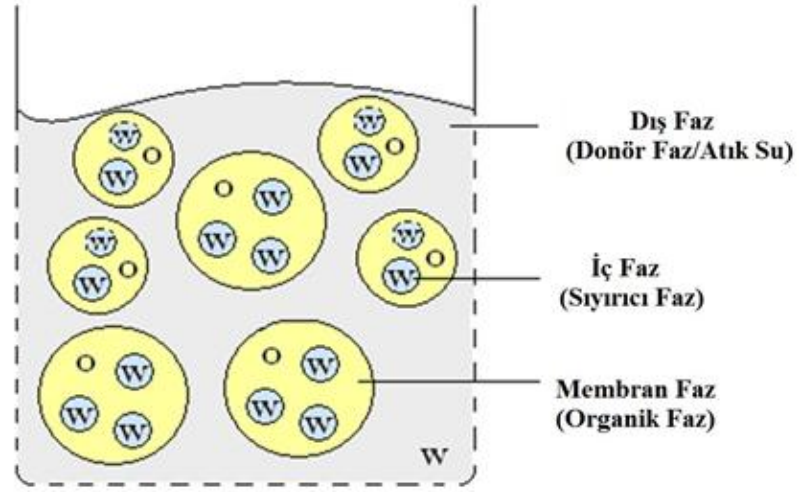


Şekil 2.2 Destekli Sıvı Membran Şeması

2.2.1.2 Emülsiyon Sıvı Membranlar

Sıvı membran ayırıştırması, farklı ayırma teknikleri etkinliği için güçlü potansiyel teknik sağlar. Bilinen proseslerle kıyaslandığında, emülsiyon sıvı membran (ELM) sıvı yüzey aktif membran (LSM) prosesi bazı etkileyici özelliklere sahiptir. Bunlar; basit operasyon, yüksek etkinlik, tek basamakta ekstraksiyon ve sıyırma, daha büyük ara yüzey alanı. Emülsiyon sıvı membran tekniği bilinen metotlarla daha düşük ayırma verimi sağlandığı atık sulardan hidrokarbonların ve farklı metal iyonların geri kazanımı ve giderilmesi için büyük potansiyele sahiptir (Kislik, 2010).

Emülsiyon sıvı membranlarda temel prensip, donör faz ve akseptör fazlar arasındaki kimyasal potansiyel fark, iki fazda da membran boyunca kütle transferinin yürütücü kuvvetidir. ELM'de sistem yağ-su-yağ (O/W/O) olabileceği gibi su-yağ-su da (W/O/W) olabilir. ELM teknolojisi yüksek transfer verimi, diğer geleneksel ayırma yöntemlerine göre ekonomik olması, düşük enerji tüketimi, kütle transferi için kullanılacak büyük yüzey alanından dolayı yüksek transport verimliliği gibi sayısız avantajları vardır. Ekstraktın düşük derişimleri için ELM ayırma ve saflaştırma metotları içinde en etkin olanıdır (Malik ve diğ. 2011).

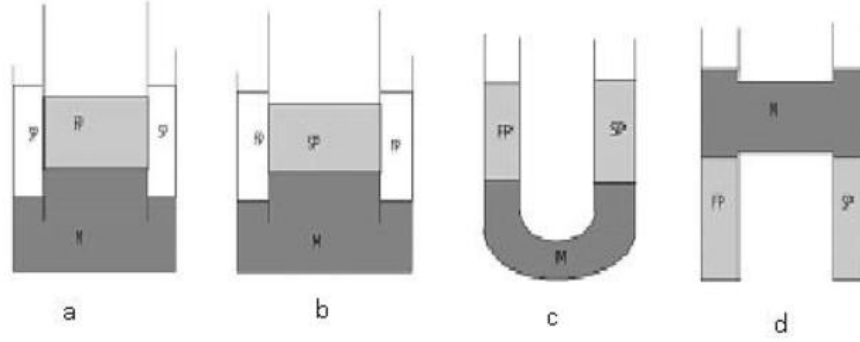


Şekil 2.3 Su-yağ-su (w/o/w) fazlarından oluşan emülsiyon (Gri alan dış faz ve açık mavi kısım ise iç faz).

2.2.1.3 Hacimli (Bulk) Sıvı Membranlar

Emülsiyon sıvı membranların ve destekli sıvı membranların kararlılıklarıyla ilgili problemler araştırmacıları hacimli sıvı membran ve hacimli su-karışmayan sıvı membranlara yönlendirdi (Kislik 2010). Membran teknolojileri arasında, BLM tekniği, sıvı membrandaki taşınımın seçiciliğini ve etkinliğini kontrol altına alan sıvı membran tekniklerinden biridir. Bu teknik laboratuvar ortamında ayırma proseslerinin etkinliğini geliştirmek için ucuzdur ve kolay kullanışlıdır. BLM donör faz, organik faz ve akseptör faz içerir. Organik faz iki sulu faz arasında metal iyonlarının transferi için taşıyıcı içerir. Donör faz metal iyonlarını, akseptör faz ise metal iyonlarının salındığı kısımdır (Alpaydin ve diğ. 2011).

BLM çeşitleri Şekil 2.4'de gösterilmiştir (Diaconu ve diğ. 2015).



Şekil 2.4 Hacimli sıvı membran düzenekleri. a) duvar içi duvar b) duvar içi duvar c) U tipi d) H tipi

2.3 Ultraviyole ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

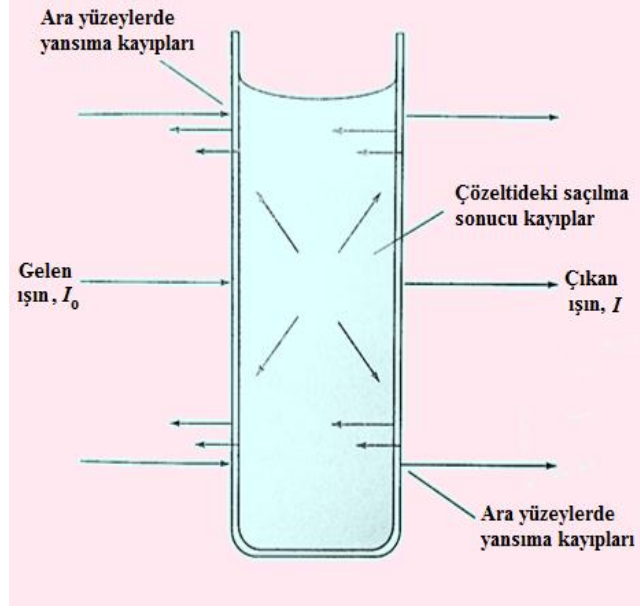
Moleküler absorpsiyon spektroskopisi görünür bölgede ve morötesi ışınlarda büyük miktarda organik, inorganik ve biyolojik türlerin kantitatif miktarının belirlenmesinde geniş çapta kullanılır. Moleküler absorpsiyon spektroskopisi ışın yolu b olan ışık geçirgen bir çözeltinin geçirgenliğinin ve absorpsiyonunun ölçümüne dayanır.

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (2.1)$$

Eşitlikte gösterilen bütün değerlerin tanımları tabloda gösterilmiştir. Bu eşitlik Lambert-Beer yasasının matematiksel gösterimidir (Skoog ve diğ. 1998).

Tablo 2. 7 Absorpsiyon ölçümü için önemli terimler ve semboller

Terim ve Sembol	Tanımı	Diğer İsmi ve Sembolü
Işın gücü, I, I_0	Dedektörün 1 cm^2 'lik alanına bir saniyede düşen ışının enerjisi (erg)	Işın şiddeti I, I_0
Absorbans, A	$\log \frac{I_0}{I}$	Optik yoğunluk D ; ekstinksiyon E
Geçirgenlik, T	$\frac{I}{I_0}$	Transmittans T
Işın yolu, b	-	l, d
Absorptivite, a	$\frac{A}{bc}$	Ekstinksiyon katsayısı k
Molar absorptivite, ϵ	$\frac{A}{bc}$	Molar ekstinksiyon katsayısı



Şekil 2.5 Yansımaya ve saçılma kayıpları (Skoog ve diğ. 1998).

2.3.1 Absorbansı Etkileyen Faktörler

Çözücü türü, sıcaklık, pH, bozucu maddeler absorbansın farklılaşmasına sebebiyet verir. Kaliteli ve stabil bir sonuç alabilmek için kullanılan 2 kabında birbirine eş ve kabın üzerinde ışın yolunu değiştirmeyecek çatlak, çizik, kırık vs. olmamalıdır. Kapların temizlenmesi metanol ile ıslatılmış özel kağıtlarla silinmeli, aksi uygulamalar kap üzerinde çiziklere sebebiyet verebilir.

2.3.2 Ultraviyole Spektrofotometreleri

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Işığın şiddetinin azalması absorplamanın arttığını gösterir. Örneğin derişimi belirli bir dalgaboyundaki absorpsiyonunu ölçerek bulunur. UV-görünür bölge spektroskopisi genellikle çözeltideki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde kullanılır. Birçok molekül UV veya Vis dalgaboylarını absorplar ve farklı moleküller farklı dalga boylarını absorplarlar. Bir absorpsiyon

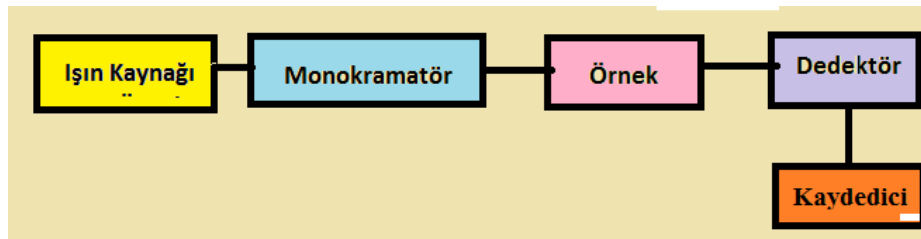
spektrumu molekülün yapısını gösteren birçok absorplama bantlarından oluşmaktadır.

Ultraviyole spektrofotometreleri genellikle görünür bölgeyi içine alırlar. Çalışma alanları 200 nm'den 1000 nm'ye kadar değişir. Ultraviyole spektrofotometreleri yapılarına göre iki kısma ayrılırlar (Gündüz 2007);

- Tek ışın demetli spektrofotometreler
- Çift ışın demetli spektrofotometreler

2.3.3 Tek ışın demetli spektrofotometreler

Bir lambanın aynada yansıtılan ışın demeti bir kere de giriş aynasında yansıtıldıktan sonra giriş aralığından geçerek toplayıcı iç bükey aynaya, orada da yansıtıldıktan sonra Littrow prizmasına gelir. Böyle bir prizma üzerine düşen ışın demeti, dispersiyona uğrayarak, geldiği yüzeyden geri döner (fakat biraz daha farklı yönde). Geri dönen ışın demeti artık dalga boylarına ayrılmış olan ışın demetleri halindedir. Littrow prizması bir düzeneyle döndürüldüğünden tek dalga boyu demetler sırasıyla çıkış aralığından bir filtreye, oradan da çözelti veya çözücü kabına gelirler. Çözelti veya çözücünden geçtikten sonra detektöre (fotocele) ulaşırlar. Detektörde şiddetleriyle orantılı elektrik akımı meydana getirirler (Gündüz 2007).

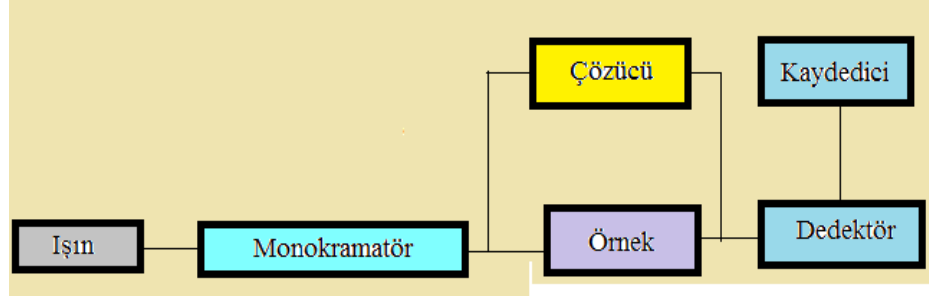


Şekil 2.6 Tek Işık Yollu Spektrofotometrenin Şematik Yapısı

2.3.4 Çift ışın demetli spektrofotometreler

Işın kaynağı gene hidrojen ve volfram (tungsten) lambalarıdır. Cihazda iki tane Littrow prizması bulunur. Çıkış aralığından gelen ışın demeti ışın demeti

bölücüsünde ikiye ayrılır. Ayrılan demetlerden birisi çözücünden öteki de çözücüden geçerek ayrı ayrı detektörlere ulaşırlar. Detektörler arasındaki akım farkı yazıcıdan absorpsiyon veya geçirgenlik olarak okunur (Gündüz 2007).



Şekil 2.7 Çift Işık Yollu Spektrofotometrenin Şematik Gösterimi.

3. MATERYAL VE SİSTEM

3.1 Materyal ve Çözeltiler

Deneysel çalışmalarda kullanılan mol/L derişimli stok çözeltilerin hazırlanmasında $\text{mol/L} = [\text{mg/M}] / (\text{v ml}/1000) = [m' W_2/M] / [v \text{ ml}/1000] = [V \text{ ml} W_2 \rho]/(v \text{ ml}/1000)$ bağıntısı kullanılarak, gerekli büyüklükler hesaplanmıştır.

Stok 1.24×10^{-3} M TOPO (tri-n-oktil fosfinoksit), $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{PO}$ çözeltisi: 0.048 g TOPO (Merck) yeni distillenmiş kerosen (gazyağı) ile 100 mL'ye tamamlanarak, hazırlanmıştır.

Stok standart 1.00×10^{-3} M Potasyum Dikromat Çözeltisi: 0.147 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck) distille su ile 500 mL'e tamamlanarak, hazırlanmıştır.

2.00 M'lık Hidroklorik Asit (HCl) çözeltisi: Yoğunluğu 1.19 g/cm^3 olan %37'lik HCl (Merck) stoğundan 41.45 mL alınıp saf su ile 250 mL'e tamamlanarak, hazırlanmıştır.

1.00 M HCl içerisinde 5.0×10^{-4} M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Çözeltisi: 250 mL 1.0×10^{-3} M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çözeltisi üzerine 250 mL 2.0 M HCl eklenerek toplam 500 mL 1.0 M HCl içerisinde 5.0×10^{-4} M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çözeltisi hazırlanmıştır.

Stok 1.00 M Amonyum Karbonat $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ çözeltisi: 48 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Merck) tartılarak, distille su ile 500 mL'e tamamlanarak, hazırlanmıştır.

TOA (tri oktil amin), $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{N}$ çözeltisi: Yoğunluğu 0.81 g/cm^3 olan %93'lük TOA'den 0.06 mL alınarak kerosen ile 100 mL'e tamamlanmıştır.

TOMAC (Metil trioktil amonyumklorür), $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2]_3\text{N}(\text{Cl}) \text{CH}_3$ çözeltisi: 0.050 g TOMAC (Merck) tartılarak 100 mL kerosen içerisinde çözülerek, hazırlanmıştır.

Aliquat 336 çözeltisi: Yoğunluğu 0.884 g/cm^3 olan 0.057 mL Aliquat 336 (Sigma Aldrich) 100 mL kerosende çözülerek, hazırlanmıştır.

3.10×10^{-4} M TOPO çözeltisi: 1.24×10^{-3} M TOPO çözeltisinden 25 mL alınarak, kerosen ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

6.20×10^{-4} M TOPO çözeltisi: 1.24×10^{-3} M TOPO çözeltisinden 50 mL alınarak, kerosen ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

1.86×10^{-3} M TOPO çözeltisi: 0.072 g TOPO (Merck) yeni distillenmiş kerosen ile 100 mL'ye tamamlanarak, hazırlanmıştır.

2.48×10^{-3} M TOPO çözeltisi: 0.096 g TOPO (Merck) yeni distillenmiş kerosen ile 100 mL'ye tamamlanarak, hazırlanmıştır.

2.50×10^{-4} M (1.0 M HCl içeren) $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi: 62.5 mL 1.0×10^{-3} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi üzerine 125 mL 2.0 M HCl ilavesi ile 250 mL'ye tamamlanarak, 1.00 M HCl içerisinde 2.5×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi hazırlanmıştır.

1.00×10^{-3} M (1 M HCl içeren) $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi: 0.147 g $K_2Cr_2O_7$ (Merck) 250 mL distille su ile tamamlanarak, hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiden 125 mL alınarak üzerine 125 mL 2.0 M HCl çözeltisi eklenerek, hazırlanmıştır.

2.0 M'lık H_2SO_4 çözeltisi: Yoğunluğu 1.84 g/cm^3 olan %96'lık H_2SO_4 stok çözeltisinden 27.76 mL alınarak, distille su ile 250 mL'ye tamamlanarak, hazırlanmıştır.

2.0 M'lık H_3PO_4 çözeltisi: Yoğunluğu 1.71 g/cm^3 olan %85'lik fosforik asit stoğundan 33.72 mL alınarak, distille su ile 250 mL'ye tamamlanarak, hazırlanmıştır.

1.0 M'lık Amonyum bikarbonat (NH_4HCO_3) çözeltisi: 19.75 g NH_4HCO_3 tartılarak, 250 mL distille suda çözülerek, hazırlanmıştır.

1.0 M'lık Amonyum asetat (CH_3COONH_4) çözeltisi: 19.27 g CH_3COONH_4 tartılarak, 250 mL distille suda çözülerek, hazırlanmıştır.

0.50 M Amonyum Karbonat [$(NH_4)_2CO_3$] çözeltisi: 1.00 M'lık amonyum karbonat çözeltisinden 125 mL alınarak, distille su ile 250 mL'ye tamamlanarak, hazırlanmıştır.

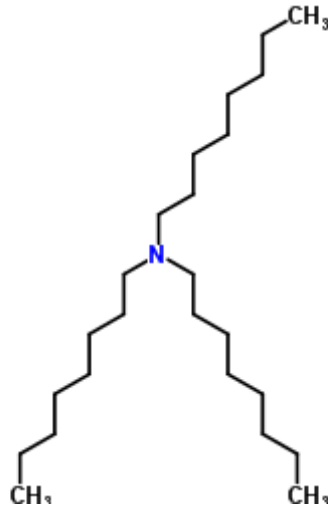
1.50 M Amonyum Karbonat ($(NH_4)_2CO_3$) çözeltisi: 36 g $(NH_4)_2CO_3$ üzerine 250 mL distille su ile eklenerek, hazırlanmıştır.

3.2 Taşıyıcı Ligant Türlerinin Seçimi

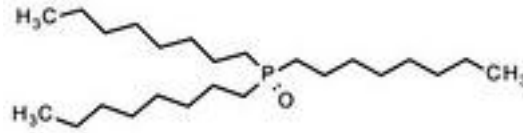
Literatürde incelenen çalışmalar ışığında, donör fazdan organik faza dikromat iyonlarının taşınmasında taşıyıcı ligand olarak; TOPO (Tri-n-oktil fosfinoksit), TOA (Tri oktil amin), TOMAC (Metil trioctil amonyumklorür), Aliquat 336 kullanılmıştır. Kullanılan bu ligantların özellikleri Tablo 3.1'de ve kimyasal yapıları ise Şekil 3.1-4'de verilmiştir.

Tablo 3. 1 Taşıyıcı ligantların kimyasal özellikleri

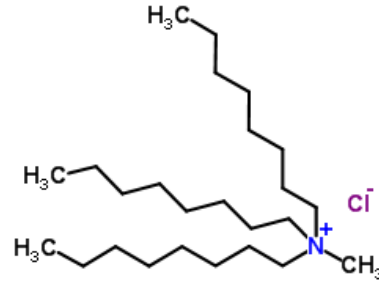
Taşıyıcı Ligand	TOPO	TOA	TOMAC	Aliquat 336
Cas. No.	78-50-2	1116-76-3	5137-55-3	63393-96-4
Mol. Formülü	$C_{24}H_{51}OP$	$C_{24}H_{51}N$	$C_{25}H_{54}NCl$	$C_{25}H_{54}NCl$
Mol. Küt. (g/mol)	386.63	353.67	404.16	404.16
E. Noktası ($^{\circ}C$)	50-52	-39 $^{\circ}C$	-20 $^{\circ}C$	-20 $^{\circ}C$
K. Noktası ($^{\circ}C$)	202 (2 mmHg)	365-367	225 $^{\circ}C$	225 $^{\circ}C$
Parlama Noktası ($^{\circ}C$)	252 $^{\circ}C$	168 $^{\circ}C$	132 $^{\circ}C$	132 $^{\circ}C$
Yoğunluk (g/mL)	0.88	0.809 (25 $^{\circ}C$)	0,884 (25 $^{\circ}C$)	0.884 (25 $^{\circ}C$)



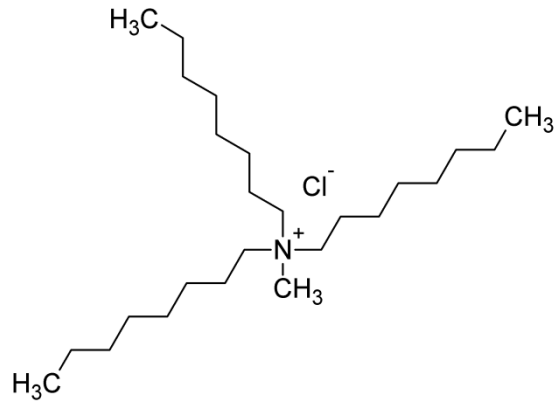
Şekil 3.1 Tri n oktil amin



Şekil 3.2 Tri oktil fosfin oksid



Şekil 3.3 Trioktil metil amonyum klorür



Şekil 3.4 Aliquat 336

3.3 Kullanılan Cihazlar

DeneySEL çalışmalarımız esnasında sıcaklık değişimini engellemek ve kinetik çalışmalar için farklı sıcaklıklara uzun süreli erişebilmek için resimde görünen Wise Circu-WCR-P8 olan kreostat cihazı kullanılmıştır (Resim 3.1).



Resim 3.1 Kreostat cihazı

Çözelti ortamında değişen krom iyonları derişimini belirlemek üzere çözeltilerin absorbandsının ölçülmesinde Shimadzu UV-1201V model ultraviyole görünür bölge spektrofotometresi kullanılmıştır (Resim 3.2).



Resim 3.2 UV/Visible spektrofotometre cihazı

Deneyisel çalışmalara başlamadan önce çözeltilerin pH değerlerinin tespiti ve deney esnasında oluşabilecek pH değişikliğinin tespiti için WTW marka Microprocessor pH metresi kullanılmıştır (Resim 3.3).



Resim 3.3 pH metre

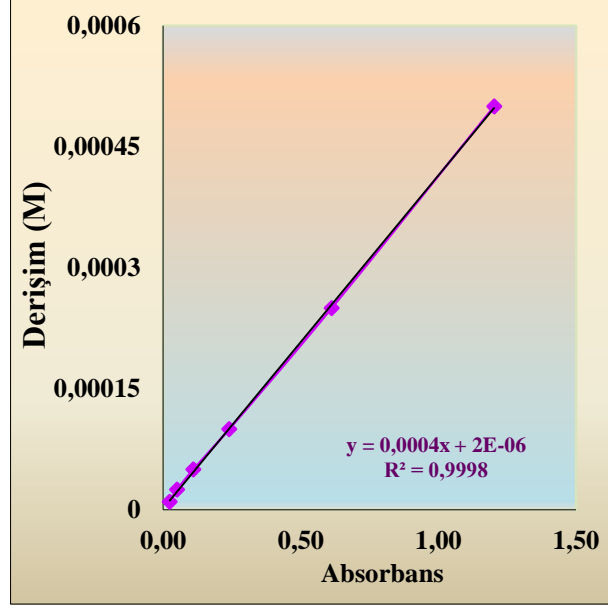
Deney esnasında organik fazın donör faza ve akseptör faza ilerleyebilmesi için gereken akıyı ve basma kuvvetini sağlamak için BT30-2J (YZ1515X başlıklı) marka peristaltik pompa kullanılmıştır (Resim 3.4).



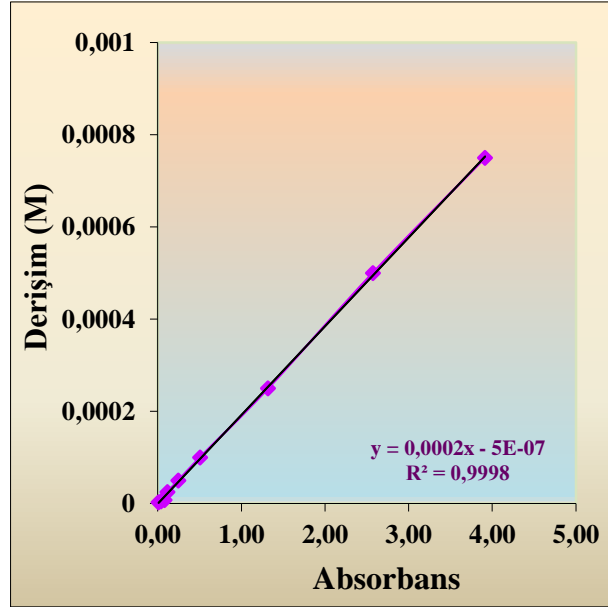
Resim 3.4 Peristaltik pompa

3.4 Metot

Ekstraksiyonun esası organik fazda çözünen taşıyıcı reaktifin donör fazdaki dikromat iyonlarını alıp akseptör faza bırakması esasına dayanmaktadır. Dikromat iyonu hem asidik ortamda hem de bazik ortamda görünür bölgede absorbands verdiğinden dolayı dikromat iyonu için herhangi bir görünür bölgede absorbands yapabilen komplekse dönüştürmeye gerek duyulmamıştır. Dikromat iyonunun belli derişimlerde hem asidik ortamda hem de bazik ortamda absorbandsları ölçülerek şekillerde verilen kalibrasyon grafikleri(Şekil 3.5 ve 3.6) hazırlanmıştır.



Şekil 3.5 Asidik ortamda dikromat iyonlarının absorbans-derişim değişim grafiği



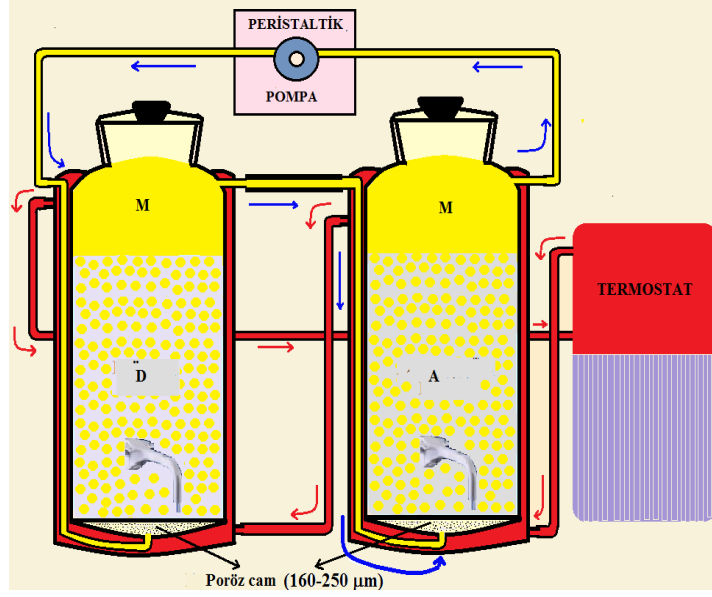
Şekil 3. 6 Bazik ortamda dikromat iyonlarının absorbans-derişim değişim grafiği

3.5 Ekstraksiyon Sistemi ve Çalışması

Deneyel çalışmalarımızda Şekil 3.7’de verilen deney sistemi kullanılmıştır. Deney sistemi R. Donat-H. Cetisli tarafından tasarlanmıştır. Sistemdeki iki reaktörün boyutları aynıdır. Düzenekte dörör faz D, membran-organik faz M ve akseptör faz A olarak simgelenmiştir.

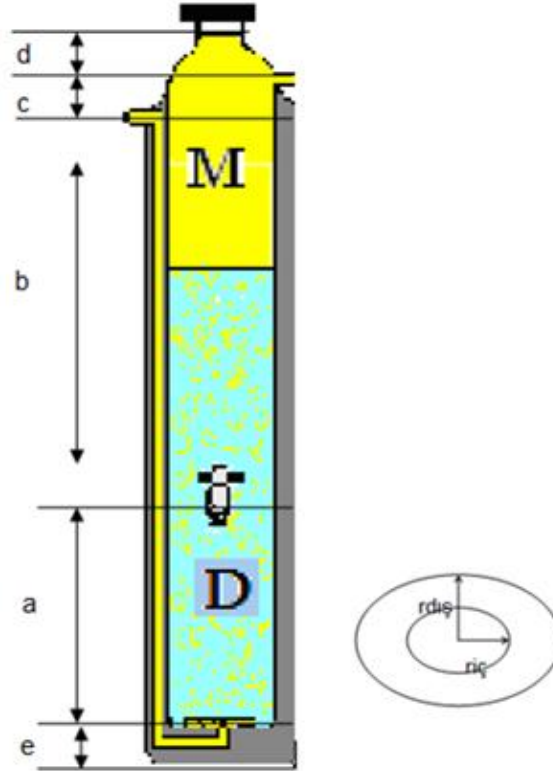
D Donör faz; ekstrakte edilmek istenen dikromat iyonu içerikli genellikle asidik sulu çözeltisinden, **M Membran-Organik faz**; taze distilenmiş kerosen içinde hazırlanmış taşıyıcı ligant çözeltisinden, **A Akseptör faz** ise dikromat iyonunun aktarılmak istenen genellikle bazik sulu çözeltisinden oluşmaktadır. Kerosen su veya sulu fazda çözünmemekte veya çözünürlüğü ihmal edilmektedir. **T** sabit sıcaklık sıvı banyosu (kreostat) olup sabit sıcaklıktaki sıvı su sürekli akış ile reaktör ceketinde sirkülasyonu sağlanarak ekstraksiyon sistemi-reaktör sıcaklığı sabit tutulmuştur. **M** membran-organik faz sıvısı, **P** peristaltik pompası ile sabit (rpm) akış hızında donör ve akseptör faz alt giriş noktalarına basılmıştır. Peristaltik pompa rpm değeri değiştirilerek **M** membran-organik fazın akış hızı, oluşturulan damlacık büyüklüğü ve sayısı değiştirilmiştir. **M** Membran-Organik faz **D** Donör ve **A** akseptör sulu fazları içinden damlacıklar halinde geçerken dikromat iyonunun donör fazdan alınması ve akseptör faza bırakılması sağlanmıştır. **M** Membran-Organik fazın donör ve akseptör faza girişinde gözenek çapı değişen poröz cam kullanılmış ve organik fazın damlacıklar halinde dağılarak ilgili fazlarda yukarı doğru hareketi sağlanarak taşıyıcı reaktif-dikromat iyonu teması sağlanmıştır. Donör faz ve akseptör fazdaki zamanla değişen dikromat iyonu derişimi, **D** ve **A** musluklarından alınan örneklerin UV görünür bölge spektrofotometrede uygun dalga boyunda absorbands değerleri okunarak belirlenmiştir.

Belirtilen tarzda gerçekleştirilen ekstraksiyon “**Çok Damlacıklı Sıvı Membran-Multi Dropped Liquid Membrane (MDLM)**” olarak tanımlanmıştır(Donat ve diğ. 2015, 2017 ve Durmaz ve diğ. 2016).



Şekil 3.7 Çok damlacıklı sıvı membran-MDLM deney düzeneği (M: Organik faz, D: Donör faz, A: Akseptör faz).

Sistemde bulunan reaktör tabanlarında (e) farklı gözenek çapına sahip poröz cam filtre kullanılmıştır. Farklı reaktörlerde farklı poroziteli cam filtre kullanılmıştır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 MDLM ile ekstraksiyon sistemi için bir reaktörün boyutları

Reaktör imalatında kullanılan cam malzemenin çapı ve toplam yüksekliği değiştirilerek farklı hacim ve boyutta reaktörler imal edilmiştir. Tablo 3.2’de MDLM ekstraksiyon sistemindeki reaktör türlerinin boyutları ile reaktör türlerinin hacim(Tablo3.3) ve gözenek(Tablo 3.4) değerleri verilmiştir.

Tablo 3. 2 MDLM esktraksiyon sistemindeki reaktör türlerinin boyutları

Reaktör	$r_{iç}$ (cm)	$r_{dış}$ (cm)	a(cm)	b(cm)	c(cm)	d(cm)	e(cm)
A	1.50	3	5	8	2	2	1.5
B	1.25	2	5	15	2	2	1.5
C	1.25	2.5	8	15	2	2	1.5
D	1.50	2.5	6	16	2	2	1.5

Tablo 3. 3 MDLM ekstraksiyon sistemindeki reaktör türlerinin hacim değerleri

Reaktör	a(cm ³)	a+b(cm ³)	a+b+c(cm ³)	a+b+c+d(cm ³)
A	50	140	165	175
B	25	85	100	110
C	50	125	135	140
D	50	150	175	180

Tablo 3.4 MDLM ekstraksiyon sistemindeki reaktör türlerinin gözenek değerleri

Porozite No	00	0	1	2
Gözenek (µm)	250-500	160-250	100-160	40-100

Reaktör boyutu, peristaltik pompa rpm değeri aynı kaldığı, reaktörde kullanılan poröz cam filtre numarası değiştiğinde oluşan M membran-organik faz damlacık boyutu ve sayısı değişmektedir. Reaktör boyutu ve poröz cam filtre numarası sabit tutulup peristaltik pompa rpm değeri değiştiğinde de oluşan M membran-organik faz damlacık boyutu ve sayısı değişmektedir.

Peristaltik pompa rpm değeri, reaktörde kullanılan poröz cam filtre numarası sabit tutulup reaktör türü ($r_{iç}$, a ve b boyutu) ve $V_{membran\ faz}/V_{sulu\ faz}$ hacim oranı değiştiğinde oluşan M membran-organik faz damlacık boyut ve sayısının sabit (değişebilir) kaldığı kabul edilmiş, membran faz damlacığının donör ve akseptör sulu faz içinde kalış süresi veya aldığı yolun büyüklüğü değişmektedir. Membran faz ile sulu fazın temas süresi farklılaşmasına bağlı olarak taşıyıcı reaktif-dikromat iyonu temas süresi farklılaşmaktadır.

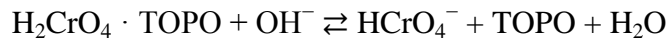
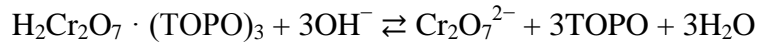
3.6 Taşınım Mekanizması

Kromat iyonlarının ekstraksiyon eşitliğindeki formları pH ile ilintilidir ve sulu çözeltilerde HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} ve HCr_2O_7^- gibi çeşitli formlarda bulunurlar. Bunlardan biri pH değerine göre baskın türdür. Asidik çözeltilerde dikromat iyonları baskındır ama çözeltideki Cr(VI) iyonları düşük seviyelere düştükçe HCrO_4^- 'ye dönüşebilir. Asidik sulu çözeltide dikromatın TOPO ile ekstraksiyonu kimyasal reaksiyonlar ile açıklanabilir. Bu reaksiyonlarda bir ya da birden fazla TOPO molekülü içerir. Bu reaksiyonlar (Huang ve diğ. 1998);

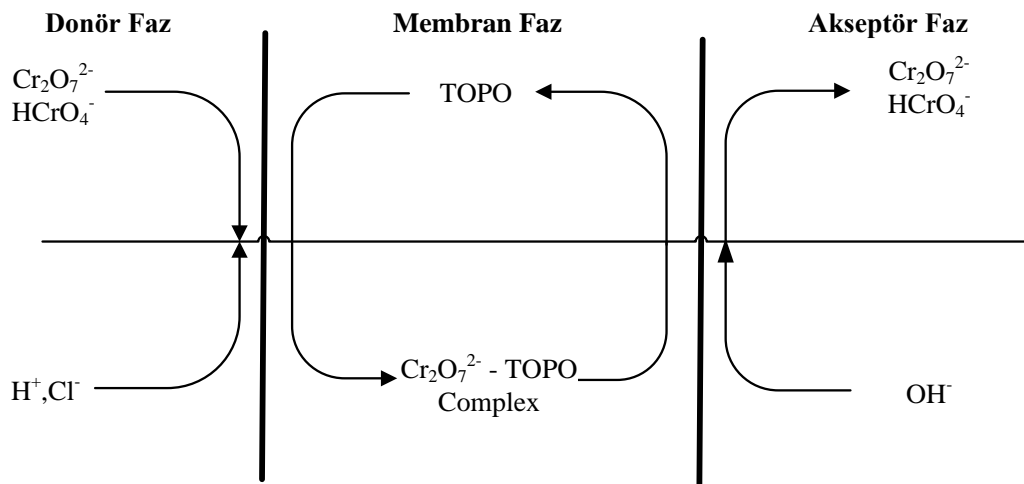


şeklindedir.

Donör fazdan organik faza gerçekleşen kimyasal reaksiyon bu şekilde olup organik fazdan akseptör faza gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibidir.



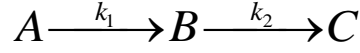
HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonlarının membran sisteminde taşınım şeması Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9 Taşınım mekanizmasının şematik gösterimi

3.7 Kinetik Hesaplamalar

Ekstraksiyon kinetiği grafiklerine göre sulu ve organik fazlardaki dikromat iyonlarının zamanla değişimi art arda gerçekleşen 1. mertebe tepkime modeli ile uyumaktadır. Bu model sisteme uyarlandığında,



A donör, B organik ve C 'de akseptör fazdaki dikromat iyonlarının derişimini simgelemektedir. k_1 ve k_2 reaksiyon hız sabitleridir.

Tüm deney sonuçları için donör fazda belirlenen dikromat iyonlarının derişimleri kullanılarak zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ değişim grafikleri oluşturulmuştur. C_o dikromat iyonlarının başlangıç konsantrasyonunu, C_e ise herhangi bir t anındaki dikromat iyonlarının konsantrasyonunu sembolize etmektedir. k_1 reaksiyon hız sabitini bu grafiğin eğimi hesaplanarak bulunabilmektedir. Ayrıca gerçekleştirilen her deney için zamana karşılık donör, organik ve akseptör fazlardaki dikromat iyonlarının derişimleri grafiğe geçirilmiş, k_1 , k_2 , t_{\max} ve $C_{B\max}$ değerleri hesaplanmıştır. t_{\max} organik fazdaki dikromat iyonlarının maksimum derişime ulaştığı süre ve $C_{B\max}$ da organik fazdaki dikromat iyonlarının ulaştığı maksimum derişimi sembolize etmektedir. k_2 , t_{\max} ve $C_{B\max}$ değerleri 3.1, 3.2 ve 3.3 formülleri yardımı ile hesaplanmıştır.

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_1 / k_2)}{k_1 - k_2} \quad (3.1)$$

$$C_{B\max} = C_o \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} \quad (3.2)$$

$$k_2 = \frac{-\ln\left(\frac{C_{B\max}}{C_{Ao}}\right)}{t_{\max}} \quad (3.3)$$

Ayrıca her bir deney için, k_1 ve k_2 reaksiyon hız sabitlerine bağlı olarak sırasıyla, membran giriş (J_d^{max}) ve membrandan çıkış (J_a^{max}) hızları sırasıyla 3.4 ve 3.5 formülleri yardımıyla hesaplanmıştır.

$$J_d^{\max} = \left. \frac{dR_d}{d_t} \right|_{\max} = -k_1 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_1/(k_1-k_2)} \quad (3.4)$$

$$J_a^{\max} = \left. \frac{dR_a}{d_t} \right|_{\max} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_2/(k_1-k_2)} \quad (3.5)$$

Deneysel çalışmalarda elde edilen veriler, Yrd. Doç. Dr. Ramazan DONAT tarafından hazırlanan Microsoft Office Excel programı kullanılarak, k_1 , k_2 , t_{\max} , $C_{B\max}$, J_d^{\max} ve J_a^{\max} hesaplanmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE DEĞİŞKENLER

Ekstraksiyon çalışmaları,

1. Taşıyıcı reaktif türü etkisi,
2. Donör fazda asit türü etkisi,
3. Donör fazda asit derişimi etkisi,
4. Donör fazda dikromat iyon derişimi etkisi,
5. Akseptör faz türü etkisi,
6. Akseptör fazda amonyum karbonat derişimi etkisi,
7. Taşıyıcı ligand derişimi etkisi,
8. Membran faz akış hızı etkisi,
9. Reaktördeki faz hacmi oranı etkisi,
10. Reaktör porozite (damlacık büyüklüğü ve sayısı) etkisi,
11. Reaktör türü etkisi,
12. Sıcaklık etkisi değişkenleri esas alınarak, gerçekleştirilmiştir.

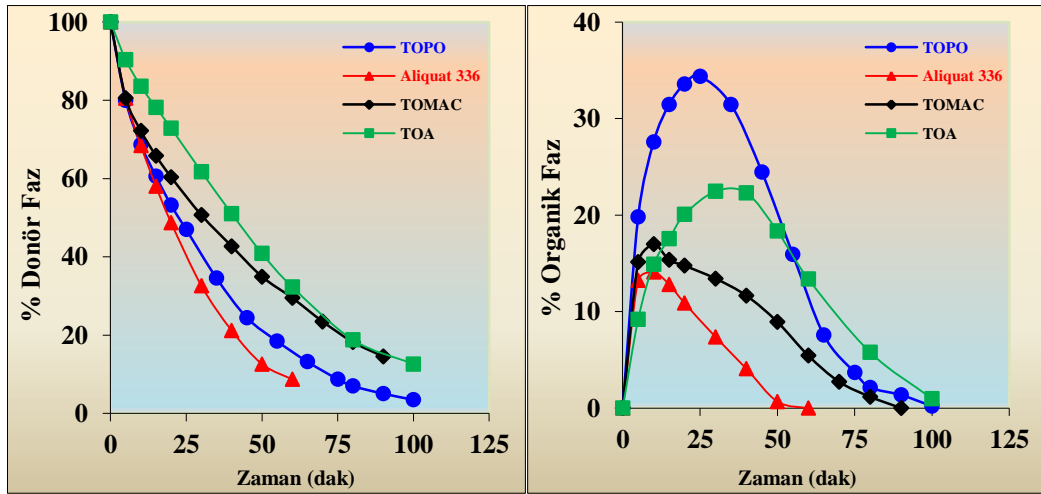
4.1 Taşıyıcı Reaktif Türü Etkisi

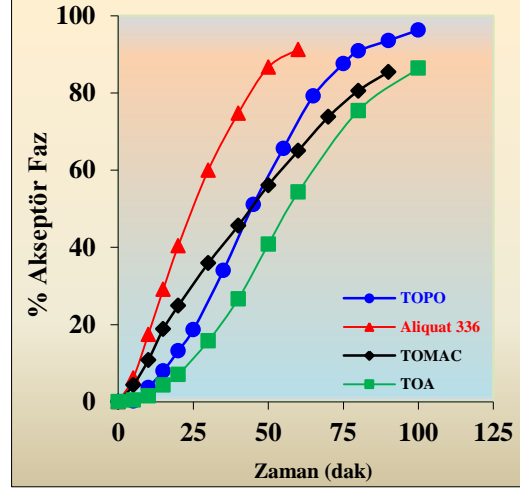
Taşıyıcı reaktif türü etkisi incelenirken; donör ve akseptör faz hacimleri 103 mL, organik faz hacmi 83 mL, donör fazda 5.00×10^{-4} M $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ ve 1.00 M hidroklorik asit, akseptör fazın amonyum karbonat derişimi 1.00 M, peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 100 rpm ve sıcaklık 25°C olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır. Bu şartlarda çalıştırılan MDLM sistemi kullanılarak dört farklı taşıyıcı ligand derişimleri için (2.13×10^{-6} M TOA, 1.24×10^{-3} M TOPO, 1.24×10^{-3} M TOMAC, 1.24×10^{-3} M Aliquat 336) sulu ve organik fazlardaki dikromat iyonlarının her üç fazda konsantrasyonlarının derişimi incelenmiştir. Farklı taşıyıcı ligantlarla gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler kullanılarak, oluşturulan her üç fazdaki dikromat iyonlarının yüzde derişim değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.1'de ise farklı taşıyıcı ligantlar ile gerçekleştirilen deneyler için üç fazdaki

dikromat iyonlarının derişimlerinin yüzde değişiminin zamana karşı grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.1 Farklı taşıyıcı ligant varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri.

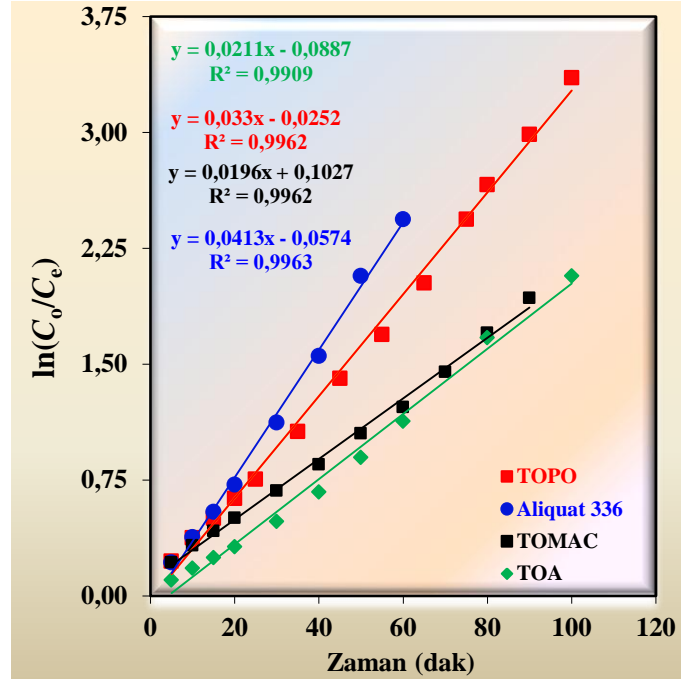
2.13x10⁻⁶ M TOA				1.24x10⁻³ M TOPO			
t (dak)	% D	% M	% A	t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00	0	100.0	0.00	0.00
5	90.40	9.18	0.42	5	80.00	19.81	0.19
10	83.60	14.90	1.50	10	68.74	27.57	3.69
15	78.16	17.54	4.30	15	60.58	31.46	7.96
20	72.88	20.06	7.06	25	46.99	34.37	18.64
30	61.76	22.46	15.78	45	24.47	24.47	51.07
40	51.04	22.30	26.66	65	13.20	7.57	79.22
50	40.88	18.34	40.78	75	8.74	3.69	87.57
60	32.32	13.38	54.30	80	6.99	2.14	90.87
80	18.80	5.78	75.42	90	5.05	1.36	93.59
100	12.62	0.97	86.41	100	3.50	0.19	96.31
1.24x10⁻³ M TOMAC				1.24x10⁻³ M Aliquat 336			
t (dak)	% D	% M	% A	t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00	0	100.0	0.00	0.00
5	80.58	15.12	4.30	5	80.58	13.24	6.18
10	72.23	16.99	10.78	10	68.48	14.10	17.42
20	60.39	14.76	24.85	15	58.06	12.82	29.13
30	50.68	13.42	35.90	20	48.74	10.87	40.39
40	42.72	11.65	45.63	30	32.62	7.38	60.00
60	29.51	5.44	65.05	40	21.17	4.08	74.76
80	18.24	1.18	80.58	50	12.62	0.68	86.70
90	14.56	0.00	85.44	60	8.74	0.00	91.26





Şekil 4. 1 Farklı taşıyıcı ligant varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım grafikleri.

Farklı taşıyıcı ligant kullanılarak donör fazdan organik faza taşınan dikromat iyonlarının zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ değişim grafikleri çizilerek (Şekil 4.2) reaksiyon hız sabiti değerleri her bir ligant için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Tablo 4.1'deki bulgular ve hesaplanan hız sabitleri (k_1 ve k_2) kullanılarak paket program ile hesaplanan kinetik bulgular Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2 Farklı taşıyıcı ligant varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonu için $\ln(C_o/C_e)$ grafikleri

Tablo 4.2 Farklı taşıyıcı ligant varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular.

Taşıyıcı Ligant	$k_1 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$t_{1/2}$ (dak)	t_{max} (dak)	$C_{Bmax} \cdot 10^4$ (mmol)	$J_d^{max} \cdot 10^2$ (dak)	$J_a^{max} \cdot 10^2$ (dak)
Aliquat 336	4.13	19.50	17	10	71.78	-2.72	2.72
TOMAC	1.96	7.11	35	25	86.91	-1.20	1.20
TOA	2.11	4.97	33	30	116.23	-1.12	1.12
TOPO	3.30	3.76	21	29	17.70	-1.29	1.29

Şekil 4.1 ve Tablo 4.2 esas alındığında Aliquat 336 ligantının dikromat iyonunu çok hızlı ekstrakte ettiği, membran fazda fazla biriktirmediği, akseptör faza da hızla aktardığı görülmektedir. TOPO taşıyıcı ligantının membran fazda en yüksek birikmeye neden olduğu ancak 90 ve 100 dak süre sonunda hem TOMAC hem de TOA'dan daha etkin akseptör faza dikromat taşıdığı gözlenmektedir.

4.2 Donör Fazda Asit Türü Etkisi

Donör fazda kullanılan asit türleri incelenirken; donör ve akseptör faz hacimleri 103 mL, organik faz hacmi ise 83 mL, donör fazda 5.00×10^{-4} M $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ ve 1.00 M hidroklorik asit, organik fazda 1.24×10^{-3} M TOPO, akseptör fazda 1.00 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 100 rpm ve sıcaklık 25°C da çalışılmıştır. Bu şartlarda çalıştırılan MDLM ekstraksiyon sistemi kullanılarak 3 farklı asit türü için (1.00 M HCl, 1.00 M H_2SO_4 , 1.00 M H_3PO_4) sulu ve organik fazlardaki dikromat iyonlarının her üç fazdaki konsantrasyonlarının zamanla değişimi incelenmiştir. Farklı asit türlerinde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler kullanılarak oluşturulan zamana karşı üç fazdaki dikromat iyonlarının yüzde değişim değerleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

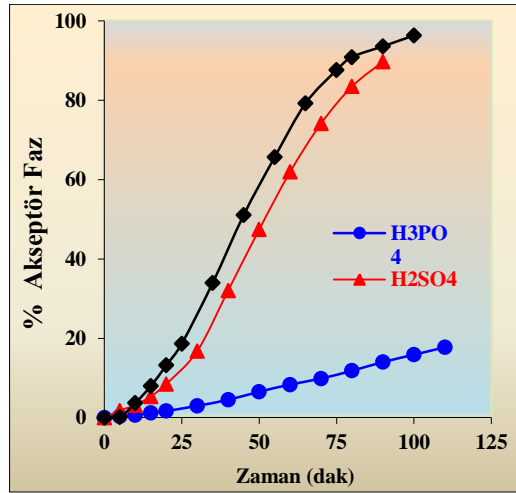
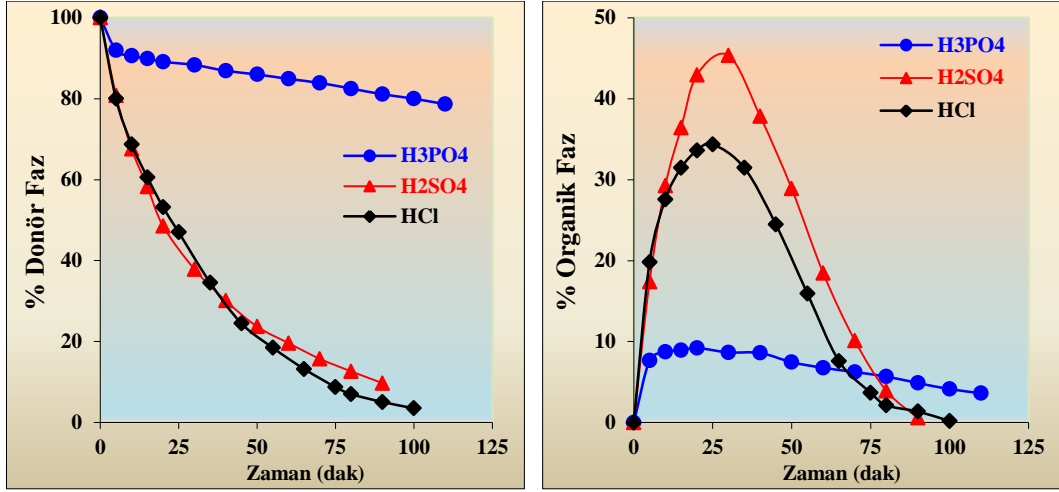
Donör fazda kullanılan farklı asit türlerinin donör fazdan organik faza azalan dikromat iyonlarının zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ değişim grafikleri çizilerek, (Şekil 4.4) reaksiyon hız sabiti değerleri her bir sıcaklık için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Tablo 4.3'deki veriler ve hesaplanan hız sabitleri (k_1 ve k_2) kullanılarak, paket program ile hesaplanan kinetik bulgular, Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.3 Donör fazda farklı asit türlerinin varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri.

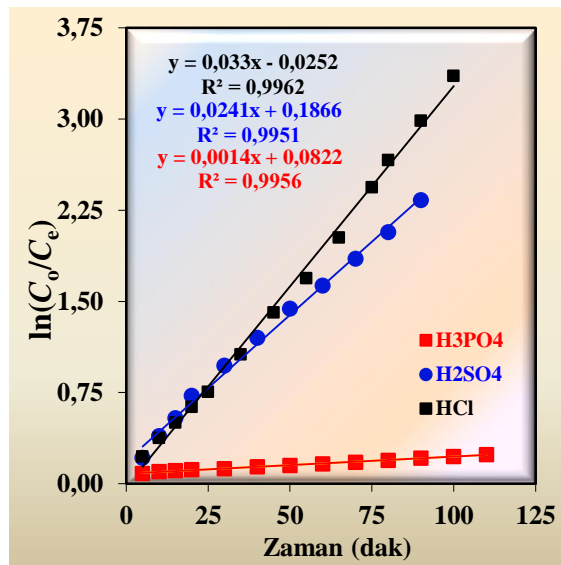
HCl				H₂SO₄			
t (dak)	% D	% M	% A	t (dak)	D %	M %	A %
0	100.0	0.00	0.00	0	100.0	0.00	0.00
5	80.00	19.81	0.19	5	80.82	17.40	1.78
10	68.74	27.57	3.69	10	67.57	29.25	3.18
15	60.58	31.46	7.96	15	58.25	36.41	5.34
45	24.47	24.47	51.07	40	30.10	37.84	32.06
55	18.45	15.92	65.63	50	23.69	28.89	47.42
65	13.20	7.57	79.22	60	19.61	18.45	61.94
80	6.99	2.14	90.87	70	15.73	10.13	74.14
100	3.50	0.19	96.31	90	9.71	0.58	89.71

H₃PO₄			
t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00
5	92.00	7.66	0.34
10	90.60	8.74	0.66
15	89.90	8.92	1.18
20	89.13	9.21	1.66
30	88.35	8.67	2.98
40	86.90	8.60	4.50
50	86.00	7.46	6.54
60	84.90	6.76	8.34
70	83.90	6.24	9.86
80	82.50	5.68	11.82
100	80.00	4.14	15.86
110	78.64	3.62	17.74

Şekil 4.3’de ise farklı asit türleri ile gerçekleştirilen deneyler için üç fazdaki dikromat iyonu derişiminin yüzde değişiminin zamana karşı grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.3 Donör fazda farklı asit türlerinin varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değişim grafikleri



Şekil 4.4 Donör fazda farklı asit türlerinin varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonu için $\ln(C_0/C_e)$ grafikleri

Tablo 4.4 Donör fazda farklı asit türlerinin varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular.

Asit Türü	$k_1 \cdot 10^2$ (dak^{-1})	$k_2 \cdot 10^2$ (dak^{-1})	$t_{1/2}$ (dak^{-1})	t_{max} (dak^{-1})	$C_{Bmax} \cdot 10^4$ (mmol)	$J_d^{max} \cdot 10^2$ (dak)	$J_a^{max} \cdot 10^2$ (dak)
H ₃ PO ₄	0.14	11.97	495	20	5.71	-0.13	0.13
H ₂ SO ₄	2.41	1.49	29	52	236.42	-0.68	0.68
HCl	3.30	3.76	21	29	177.22	-1.29	1.29

Donör fazda kullanılan asit türünün ekstraksiyon için önemli olduğu, fosforik asitin etkin olmadığı, sülfürik asit ile hidroklorik asitin benzer özellik gösterdiği bulunmuştur. Sülfürik asit kullanımında akseptör faza aktarımın düşük hızda olması membran fazda dikromatın daha fazla birikmesine neden olmaktadır. Bu nedenle en etkin asit türünün hidroklorik asit olduğu belirlenmiştir.

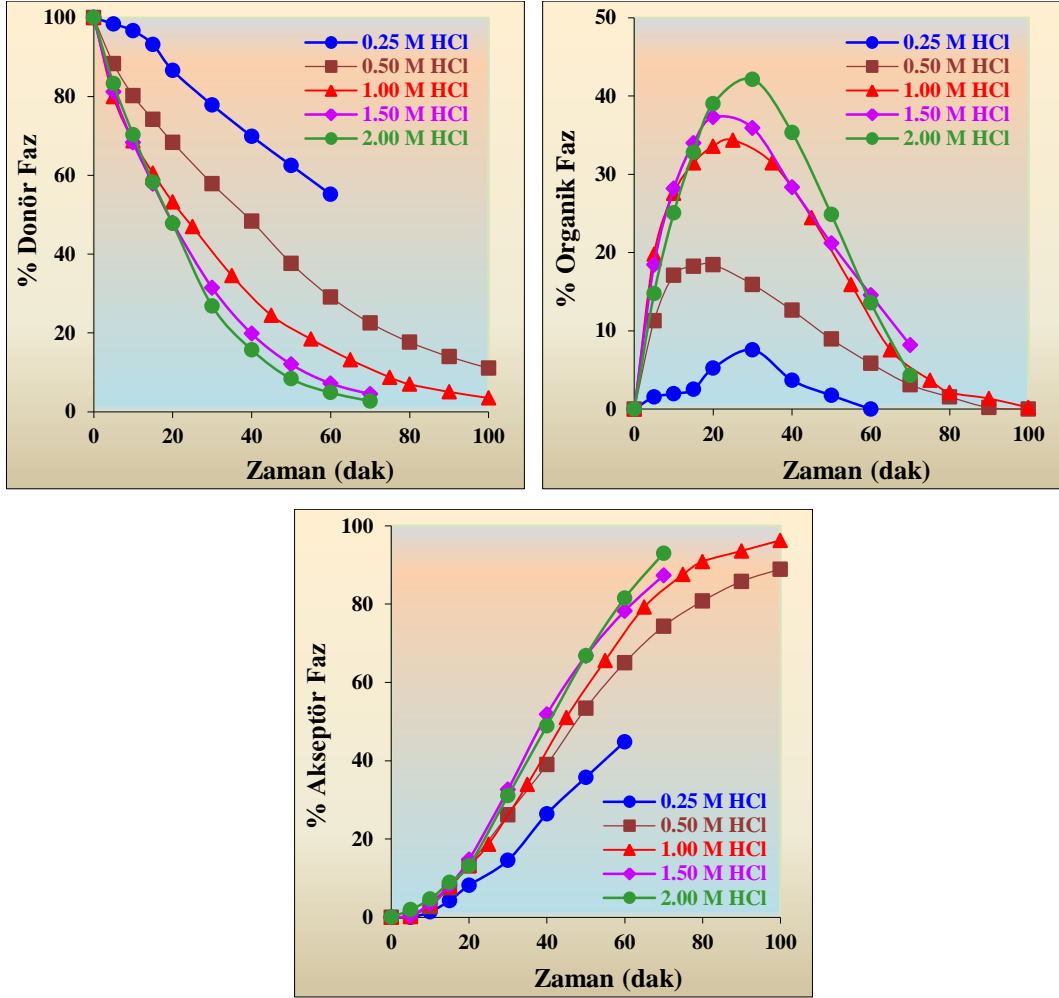
4.3 Donör Fazda Asit Değişimi Etkisi

Donör fazda kullanılan asit değişimi etkisi incelenirken; donör ve akseptör faz hacimleri 103 mL, organik faz hacmi ise 83 mL, donör fazda 5.0×10^{-4} M $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ ve 1.00 M hidroklorik asit, organik fazda 1.24×10^{-3} M TOPO, akseptör fazda 1.0 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 100 rpm ve sıcaklık 25°C şartlarında çalışılmıştır. Bu şartlarda çalıştırılan MDLM ekstraksiyon sistemi kullanılarak HCl değişimi için (0.25, 0.50, 1.00, 1.50 ve 2.00 M HCl) dikromat iyonunun her üç fazdaki konsantrasyonlarının zamanla değişimi incelenmiştir. Farklı asit değişimlerinde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler kullanılarak, oluşturulan her üç fazdaki dikromat iyonunun yüzde değişim değerleri, Tablo 4.5’de verilmiştir. Şekil 4.5’de ise farklı asit değişimleri ile gerçekleştirilen deneyler için üç fazdaki dikromat iyonu değişimlerinin yüzde değişiminin zamana karşı grafikleri verilmiştir.

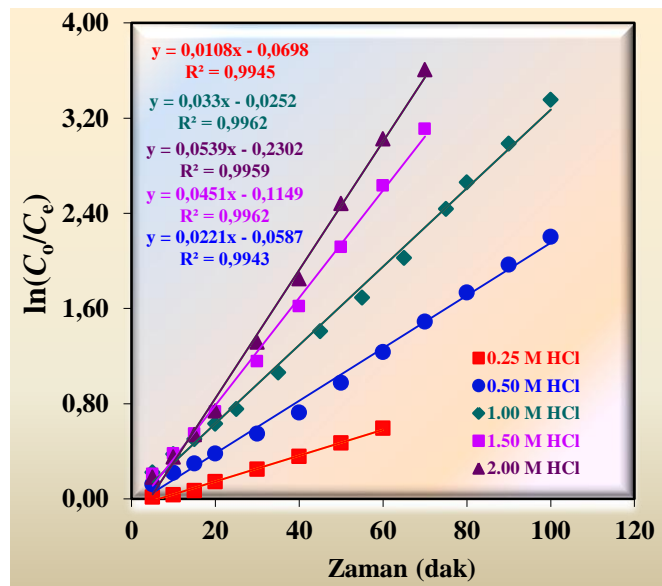
Donör fazda kullanılan hidroklorik asitin farklı değişimlerinin, donör fazdan organik faza azalan dikromat iyonlarının zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ değişim grafikleri çizilerek (Şekil 4.6) reaksiyon hız sabiti değerleri her bir HCl değişimi için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Tablo 4.5’deki veriler ve hesaplanan hız sabitleri (k_1 ve k_2) kullanılarak, paket program ile hesaplanan kinetik veriler, Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.5 Donör fazda farklı derişimli HCl varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri

0.25 M HCl				0.50 M HCl			
t (dak)	% D	% M	% A	t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00	0	100.0	0.00	0.00
5	98.45	1.55	0.00	5	88.35	11.26	0.39
10	96.70	1.94	1.36	10	80.19	17.09	2.72
15	93.20	2.52	4.27	20	68.35	18.45	13.20
20	86.60	5.24	8.16	40	48.35	12.62	39.03
30	77.86	7.57	14.56	60	29.13	5.83	65.05
40	69.90	3.69	26.41	80	17.67	1.55	80.78
50	62.52	1.75	35.73	90	13.98	0.19	85.83
60	55.15	0.00	44.85	100	11.07	0.00	88.93
1.00 M HCl				1.50 M HCl			
t (dak)	% D	% M	% A	t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00	0	100.0	0.00	0.00
5	80.00	19.81	0.19	5	81.17	18.45	0.39
10	68.74	27.57	3.69	10	68.35	28.16	3.50
15	60.58	31.46	7.96	15	57.86	33.98	8.16
35	34.56	31.46	33.98	20	47.96	37.28	14.76
55	18.45	15.92	65.63	30	31.46	35.92	32.62
75	8.74	3.69	87.57	40	19.81	28.35	51.84
80	6.99	2.14	90.87	50	12.04	21.17	66.80
90	5.05	1.36	93.59	60	7.18	14.56	78.25
100	3.50	0.19	96.31	70	4.47	8.16	87.38
2.00 M HCl							
t (dak)	% D	% M	% A				
0	100.0	0.00	0.00				
5	83.30	14.76	1.94				
10	70.29	25.05	4.66				
15	58.25	32.82	8.93				
20	47.77	39.03	13.20				
30	26.80	42.14	31.07				
40	15.73	35.34	48.93				
50	8.35	24.85	66.80				
60	4.85	13.59	81.55				
70	2.72	4.27	93.01				



Şekil 4.5 Donör fazda farklı derişimli HCl varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değişim grafikleri



Şekil 4.6 Donör fazda farklı derişimli HCl varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonu için $\ln(C_0/C_e)$ grafikleri

Tablo 4.6 Donör fazda farklı derişimli HCl varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular.

HCl Derişimi (M)	$k_1 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$t_{1/2}$ (dak)	t_{max} (dak)	$C_{Bmax} \cdot 10^4$ (mmol)	$J_d^{max} \cdot 10^2$ (dak)	$J_a^{max} \cdot 10^2$ (dak)
0.25	1.08	10.6	64	24	40.35	-0.83	0.83
0.50	2.21	6.76	3	25	305.54	-4.01	4.01
1.00	3.30	3.76	21	29	177.22	-1.29	1.29
1.50	4.51	3.94	16	24	202.27	-1.54	1.54
2.00	5.39	4.29	13	21	211.34	-1.76	1.76

Bulgular ve hesaplanan değerler 0.25 M HCl'in yetersiz kaldığını, derişim arttıkça ekstraksiyonun etkinleştğini, membran fazda daha fazla dikromat biriktğini göstermiştir. Maliyet ve diğer hususlar dikkate alındığında en etkin asit derişiminin 1.00 M olduğu sonucuna varılmıştır.

4.4 Donör Fazda Dikromat İyon Derişimi Etkisi

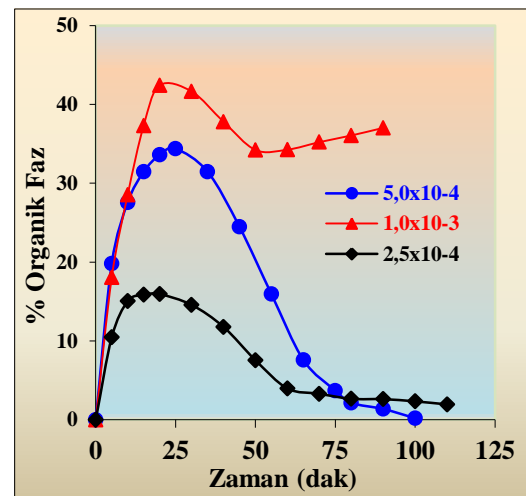
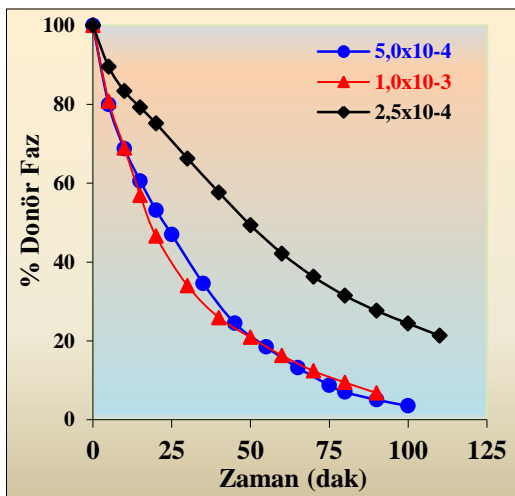
Donör fazda kullanılan dikromat derişimi incelenirken; donör ve akseptör faz hacimleri 103 mL, organik faz hacmi ise 83 mL, organik fazda 1.24×10^{-3} M TOPO, akseptör fazda 1.00 M $(NH_4)_2CO_3$ ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 100 rpm ve sıcaklığın 25°C olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır. Bu şartlarda çalıştırılan MDLM ekstraksiyon sistemi kullanılarak üç farklı dikromat derişimi için (2.50×10^{-4} M $[Cr_2O_7]^{2-}$, 5.00×10^{-4} M $[Cr_2O_7]^{2-}$, 1.00×10^{-3} M $[Cr_2O_7]^{2-}$) dikromat iyonlarının her üç fazdaki derişimlerinin zamanla değişimi incelenmiştir. Farklı dikromat derişimlerinde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler kullanılarak oluşturulan her üç fazdaki dikromat iyonlarının yüzde değişim değerleri Tablo 4.7'de verilmiştir. Şekil 4.7'de ise farklı dikromat derişimleri ile gerçekleştirilen deneyler için üç fazdaki dikromat iyonu derişimi yüzde değişiminin zamana karşı grafikleri verilmiştir.

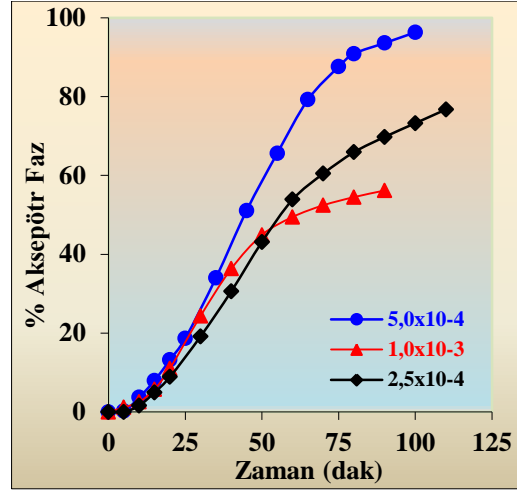
Donör fazda kullanılan dikromatın farklı derişimlerinin, donör fazdan organik faza azalan dikromat iyonlarının zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ değişim grafikleri çizilerek, (Şekil 4.8) reaksiyon hız sabiti değerleri her bir sıcaklık için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Tablo 4.7'deki veriler ve hesaplanan hız sabitleri (k_1 ve k_2) kullanılarak, hesaplanan kinetik veriler, Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.7 Donör fazda farklı derişimli dikromat varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri

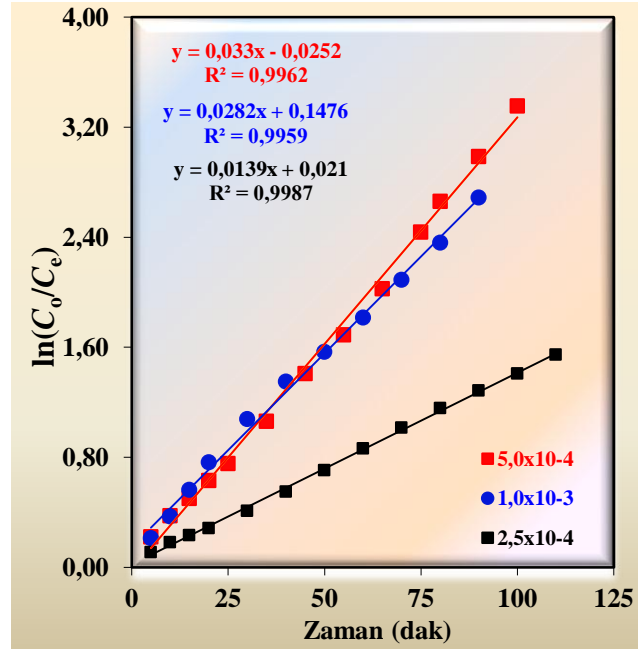
$2.50 \times 10^{-4} \text{ M } [\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$				$5.00 \times 10^{-4} \text{ M } [\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$			
t (dak)	% D	% M	% A	t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00	0	100.0	0.00	0.00
5	89.53	10.47	0.00	5	80.00	19.81	0.19
10	83.36	15.04	1.60	10	68.74	27.57	3.69
20	75.21	15.92	8.86	20	53.20	33.59	13.20
30	66.27	14.57	19.16	25	46.99	34.37	18.64
40	57.65	11.77	30.58	35	34.56	31.46	33.98
50	49.34	7.54	43.12	45	24.47	24.47	51.07
60	42.16	3.97	53.88	55	18.45	15.92	65.63
80	31.46	2.65	65.89	75	8.74	3.69	87.57
100	24.42	2.33	73.26	90	5.05	1.36	93.59
110	21.32	1.94	76.74	100	3.50	0.19	96.31

$1.00 \times 10^{-3} \text{ M } [\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$			
t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00
5	80.80	18.04	1.16
10	68.93	28.55	2.52
20	46.56	42.42	11.02
30	34.00	41.64	24.36
40	25.88	37.80	36.32
50	20.88	34.22	44.90
60	16.28	34.26	49.46
80	9.44	36.06	54.50
90	6.80	37.02	56.18





Şekil 4.7 Donör fazda farklı derişimli dikromat varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değişim grafikleri.



Şekil 4.8 Donör fazda farklı derişimli dikromat varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonu için $\ln(C_0/C_e)$ grafikleri

Tablo 4.8 Donör fazda farklı derişimli dikromat varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular.

Dikromat derişimi (M)	$k_1 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$t_{1/2}$ (dak)	t_{max} (dak)	$C_{Bmax} \cdot 10^4$ (mmol)	$J_d^{max} \cdot 10^2$ (dak)	$J_a^{max} \cdot 10^2$ (dak)
$2.50 \cdot 10^{-4}$	1.39	5.46	50	34	41.17	-0.87	0.87
$5.00 \cdot 10^{-4}$	3.30	3.76	21	29	177.72	-1.29	1.29
$1.00 \cdot 10^{-3}$	2.82	2.09	25	41	436.76	-0.88	0.88

Şekil, tablo ve kinetik bulguların birlikte değerlendirilmesi sonucu donör fazda 5.00×10^{-4} M dikromat varlığında ekstraksiyonun en etkin olduğu belirlenmiştir. Bu şartlarda sistemdeki taşıyıcı reaktif toplam mol sayısı dikromat iyonu toplam mol sayısının 2 katı olmaktadır.

4.5 Akseptör Faz Türü Etkisi

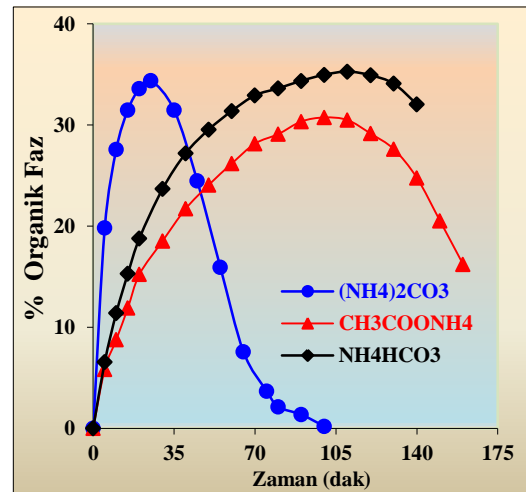
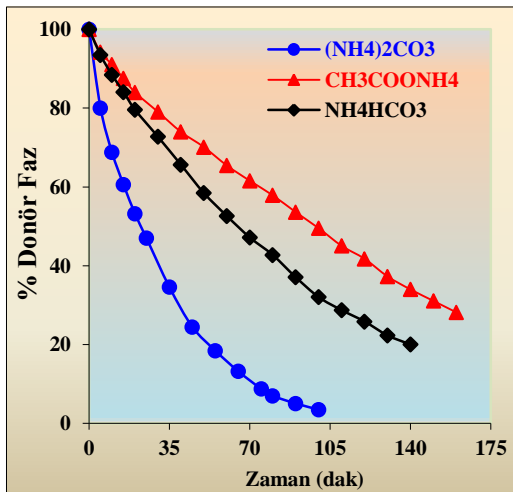
Akseptör fazda kullanılan ortam türü incelenirken; donör ve akseptör faz hacimleri 103 mL, organik faz hacmi ise 83 mL, donör fazda 5.00×10^{-4} M $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ ve 1.00 M hidroklorik asit, organik fazda 1.24×10^{-3} M TOPO, peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 100 rpm ve sıcaklığın 25°C olacak şekilde ayarlanarak, çalışılmıştır. Bu şartlarda çalıştırılan MDLM ekstraksiyon sistemi kullanılarak üç farklı akseptör ortam türü için (1.00 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 1.00 M NH_4HCO_3 , 1.00 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$) dikromat iyonunun her üç fazdaki derişiminin zamanla değişimi incelenmiştir. Farklı akseptör ortam türleriyle gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler kullanılarak oluşturulan her üç fazdaki dikromat iyonlarının yüzde değişim değerleri Tablo 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9'da ise farklı akseptör ortam türleriyle gerçekleştirilen deneyler için üç fazdaki dikromat iyonu derişimlerinin yüzde değişiminin zamana karşı grafikleri verilmiştir.

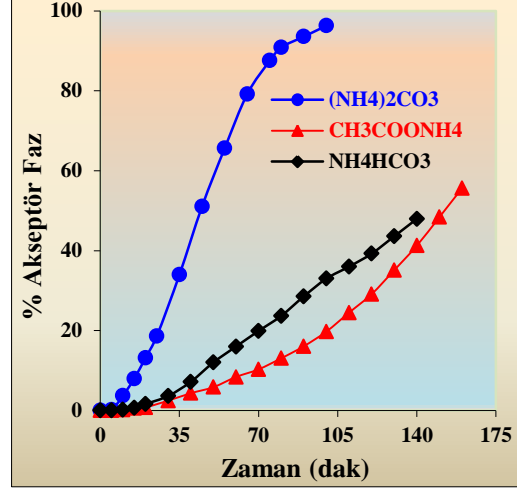
Akseptör fazda kullanılan türlerin farklılaştırılmasıyla, donör fazdan organik faza azalan dikromat iyonlarının zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ değişim grafikleri çizilerek (Şekil 4.10) reaksiyon hız sabiti değerleri her bir ortam türü için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Tablo 4.9'daki veriler ve hesaplanan hız sabitleri (k_1 ve k_2) kullanılarak paket program ile hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.9 Akseptör fazda farklı ortam türü varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri

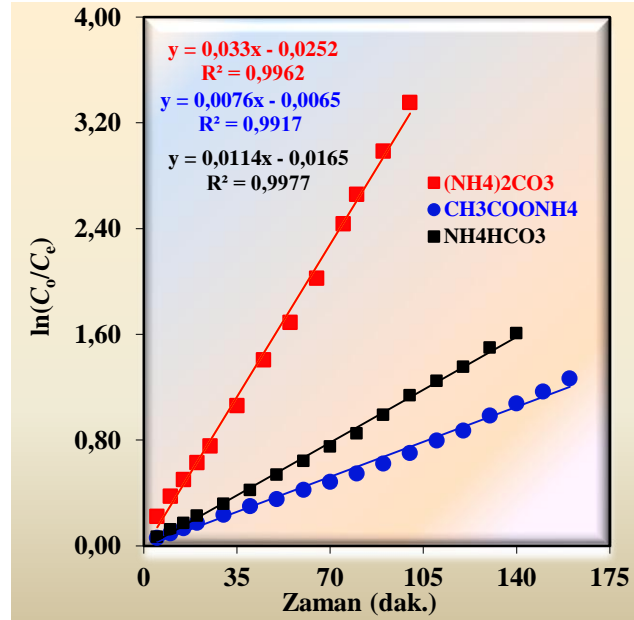
1.00 M (NH ₄) ₂ CO ₃				1.00 M NH ₄ HCO ₃			
t (dak)	% D	% M	% A	t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00	0	100.0	0.00	0.00
5	80.00	19.81	0.19	5	93.44	6.56	0.00
10	68.74	27.57	3.69	10	88.40	11.41	0.19
15	60.58	31.46	7.96	15	84.08	15.28	0.64
20	53.20	33.59	13.20	20	79.60	18.78	1.62
35	34.56	31.46	33.98	40	65.63	27.19	7.18
45	24.47	24.47	51.07	50	58.45	29.53	12.02
55	18.45	15.92	65.63	60	52.62	31.38	16.00
65	13.20	7.57	79.22	70	47.18	32.92	19.90
75	8.74	3.69	87.57	80	42.72	33.60	23.68
80	6.99	2.14	90.87	100	32.04	34.95	33.01
100	3.50	0.19	96.31	140	20.00	32.04	47.96

1.0 M CH ₃ COONH ₄			
t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00
10	91.04	8.77	0.19
15	87.52	11.90	0.58
20	84.00	15.22	0.78
30	79.03	18.51	2.46
40	73.98	21.70	4.32
60	65.44	26.18	8.38
80	57.86	29.08	13.06
100	49.51	30.73	19.76
120	41.75	29.13	29.12
140	33.98	24.76	41.26
160	28.16	16.20	55.64





Şekil 4.9 Akseptör fazda farklı ortam türü varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değişim grafikleri



Şekil 4.10 Farklı akseptör ortam türü varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonu için $\ln(C_0/C_e)$ grafikleri

Tablo 4.10 Farklı akseptör ortam türü varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular

Akseptör Türü	$k_1 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$t_{1/2}$ (dak)	t_{max} (dak)	$C_{Bmax} \cdot 10^4$ (mmol)	$J_d^{max} \cdot 10^2$ (dak)	$J_a^{max} \cdot 10^2$ (dak)
(NH ₄) ₂ CO ₃	3.30	3.76	21	29	177.72	-1.29	1.29
NH ₄ HCO ₃	1.14	1.26	61	83	180.08	-0.44	0.44
CH ₃ COONH ₄	0.76	1.28	91	100	142.65	-0.35	0.35

Tablo, şekil ve kinetik bulguların birlikte değerlendirilmesi sonucu akseptör fazda sıyrıcı olarak amonyum karbonatın en etkin olduğu, diğer kimyasalların etkin olmadığı, dikromatın membran fazda kaldığı belirlenmiştir.

4.6 Akseptör Fazda Amonyum Karbonat Derişimi Etkisi

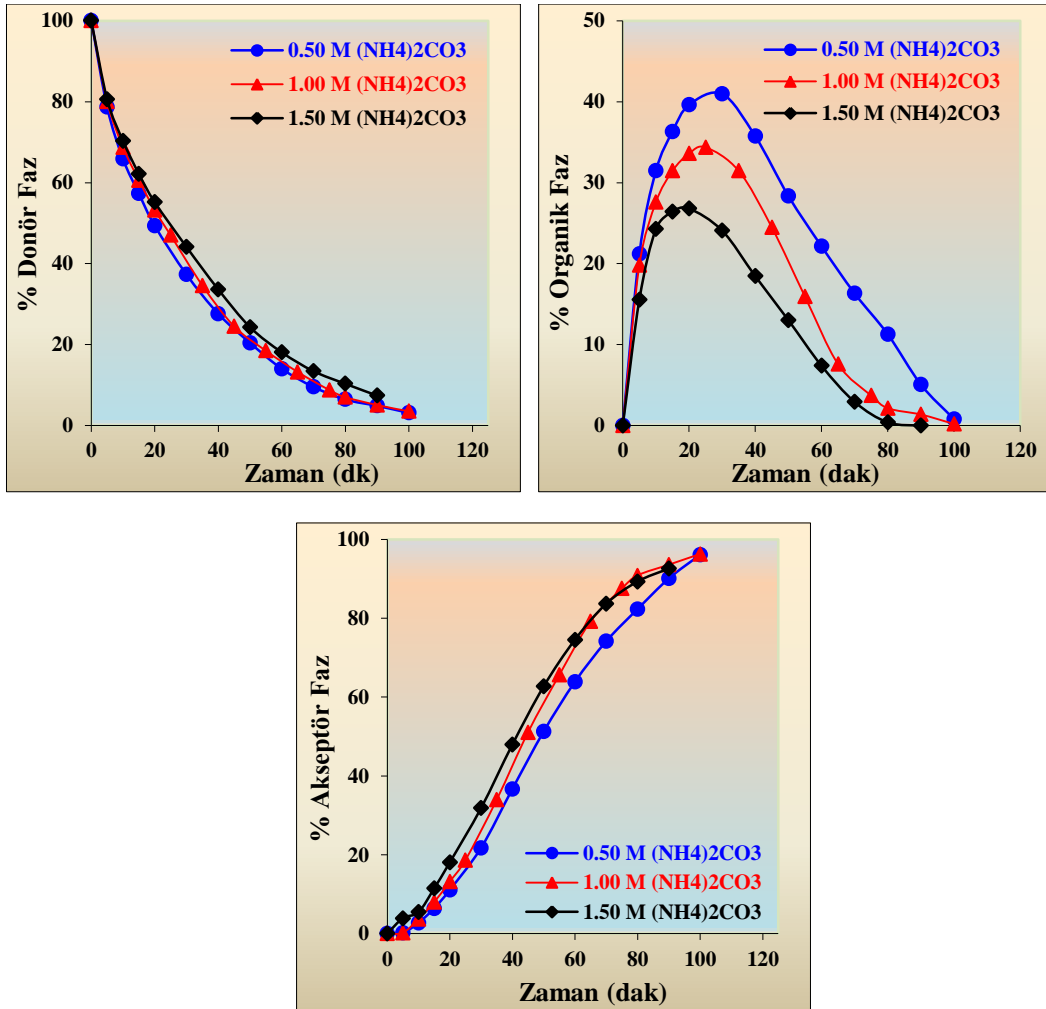
Akseptör fazda kullanılan amonyum karbonatın farklı derişimleri incelenirken; donör ve akseptör faz hacimleri 103 mL, organik faz hacmi ise 83 mL, donör fazda 5.00×10^{-4} M $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ ve 1.00 M hidroklorik asit, organik fazda 1.24×10^{-3} M TOPO ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 100 rpm ve sıcaklığın 25°C olacak şekilde ayarlanarak, çalışılmıştır. Bu şartlarda çalıştırılan MDLM ekstraksiyon sistemi kullanılarak amonyum karbonatın farklı derişimleri için (0.50 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 1.00 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 1.50 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) dikromat iyonunun her üç fazdaki derişimlerinin zamanla değişimi incelenmiştir. Farklı amonyum karbonat derişimleriyle gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler kullanılarak oluşturulan her üç fazdaki dikromat iyonlarının yüzde değişim değerleri Tablo 4.11’de verilmiştir. Şekil 4.11’de ise farklı amonyum karbonat derişimleriyle gerçekleştirilen deneyler için üç fazdaki dikromat iyonu derişimlerinin yüzde değişiminin zamana karşı grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.11 Akseptör fazda farklı derişimli amonyum karbonat varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri

0.50 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$				1.00 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$			
t (dak)	% D	% M	% A	t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00	0	100.0	0.00	0.00
5	78.64	21.17	0.19	5	80.00	19.81	0.19
10	65.83	31.46	2.72	10	68.74	27.57	3.69
15	57.28	36.31	6.41	15	60.58	31.46	7.96
20	49.32	39.61	11.07	20	53.20	33.59	13.20
30	37.28	40.97	21.75	35	34.56	31.46	33.98
40	27.57	35.73	36.70	45	24.47	24.47	51.07
50	20.39	28.35	51.26	55	18.45	15.92	65.63
60	13.98	22.14	63.88	65	13.20	7.57	79.22
70	9.51	16.31	74.17	75	8.74	3.69	87.57
80	6.41	11.26	82.33	80	6.99	2.14	90.87
90	4.85	5.05	90.10	90	5.05	1.36	93.59
100	3.11	0.78	96.12	100	3.50	0.19	96.31

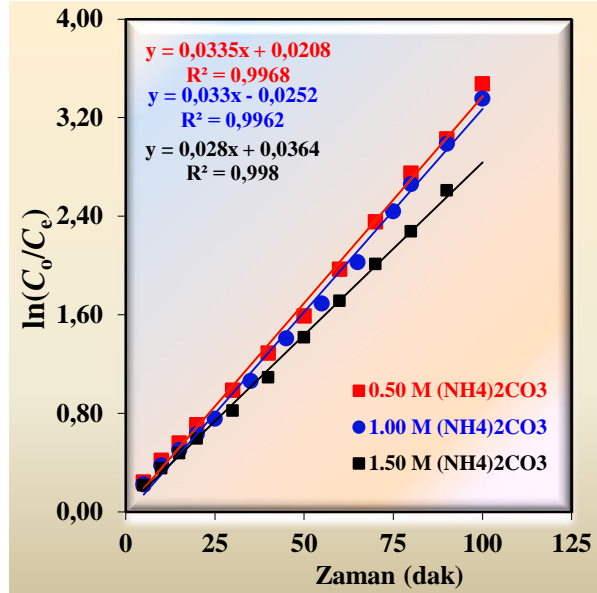
Tablo 4.11'nin devamı

1.50 M (NH ₄) ₂ CO ₃			
t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00
5	80.58	15.53	3.88
10	70.29	24.27	5.44
15	62.14	26.41	11.46
20	55.15	26.80	18.06
30	44.08	24.08	31.84
40	33.59	18.45	47.96
50	24.27	13.01	62.72
60	18.06	7.38	74.56
80	10.29	0.39	89.32
90	7.38	0.00	92.62



Şekil 4.11 Akseptör fazda farklı derişimli amonyum karbonat varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değışim grafikleri

Akseptör fazda kullanılan amonyum karbonatın farklı derişimleriyle, donör fazdan organik faza azalan dikromat iyonlarının zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ değişim grafikleri çizilerek (Şekil 4.12) reaksiyon hız sabiti değerleri her bir sıcaklık için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Tablo 4.11'deki veriler ve hesaplanan hız sabitleri (k_1 ve k_2) kullanılarak hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4. 12 Akseptör fazda farklı derişimli amonyum karbonat varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonu için $\ln(C_o/C_e)$ grafikleri.

Tablo 4.12 Akseptör fazda farklı derişimli amonyum karbonat varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular

Amonyum Karbonat derişimi (M)	$k_1 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$t_{1/2}$ (dak)	t_{max} (dak)	$C_{Bmax} \cdot 10^4$ (mmol)	$J_d^{max} \cdot 10^2$ (dak)	$J_a^{max} \cdot 10^2$ (dak)
0.50	3.35	2.63	21	34	212.79	-1.09	1.09
1.00	3.30	3.76	21	29	177.72	-1.29	1.29
1.50	2.80	2.92	25	35	185.29	-1.05	1.05

Akseptör ortamında farklı derişimli amonyum karbonat kullanılması toplam ekstraksiyon verimi üzerinde etkin farklılaşmaya neden olmamaktadır. Ancak derişimin artması ile membran fazda dikromat kalış süre ve miktarını azalmaktadır. Hız sabiti ve yarılanma süresi dikkate alındığında en uygun sıyırıcı derişiminin 1.00 M amonyum karbonat olduğu sonucuna varılmıştır.

4.7 Taşıyıcı Ligant (TOPO) Derişimi Etkisi

Organik membran fazda kullanılan TOPO'nun farklı derişimleri incelenirken; donör ve akseptör faz hacimleri 103 mL, organik faz hacmi ise 83 mL, donör fazda 5.00×10^{-4} M $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ ve 1.00 M hidroklorik asit, akseptör fazda 1.00 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 100 rpm ve sıcaklık 25°C olacak şekilde ayarlanarak, çalışılmıştır. Bu şartlarda çalıştırılan sürekli ekstraksiyon sistemi kullanılarak taşıyıcı ligantın (TOPO) farklı derişimleri için (3×10^{-4} M TOPO, $6,2 \times 10^{-4}$ M TOPO, $1,24 \times 10^{-3}$ M TOPO, $1,84 \times 10^{-3}$ M TOPO) ekstraksiyonlarda dikromat iyonunun her üç fazdaki derişimlerinin zamanla değişimi incelenmiştir. Farklı TOPO derişimleriyle gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda elde edilen veriler kullanılarak her üç fazdaki dikromat iyonlarının yüzde değişim değerleri Tablo 4.13'de verilmiştir. Şekil 4.13'de ise farklı TOPO derişimleriyle gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için üç fazdaki dikromat iyonu derişimlerinin yüzde değişiminin zamana karşı grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.13 Membran fazda farklı derişimli TOPO varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri

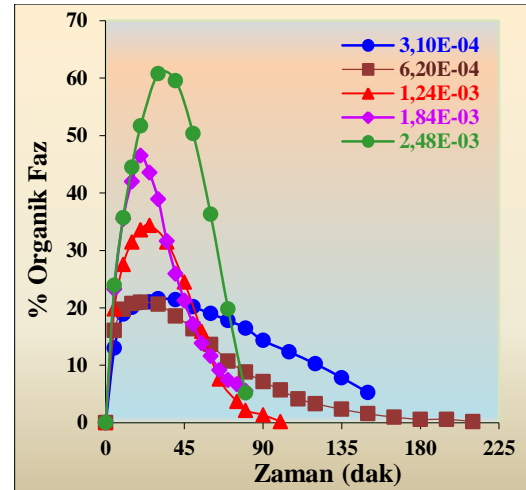
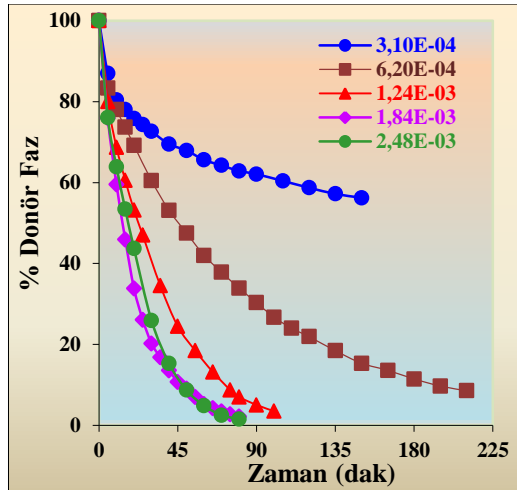
3.00×10^{-4} M TOPO				6.20×10^{-4} M TOPO			
t (dak)	% D	% M	% A	t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00	0	100.0	0.00	0.00
5	86.99	13.01	0.00	5	83.36	16.72	0.58
10	80.40	18.88	0.72	10	78.00	19.72	2.28
20	75.84	20.92	3.24	20	69.20	20.96	9.84
30	72.64	21.56	5.80	40	53.12	18.60	28.28
40	69.52	21.40	9.08	50	47.52	16.32	36.16
50	67.92	20.20	11.88	60	42.00	13.64	44.36
60	65.60	19.00	15.40	70	37.84	10.70	51.46
80	62.88	16.48	20.64	90	30.32	7.16	62.52
90	62.08	14.32	23.60	100	26.72	5.71	67.57
120	58.72	10.24	31.04	150	15.34	1.55	83.11
135	57.20	7.84	34.96	180	11.46	0.58	87.96
150	56.24	5.24	38.52	210	8.54	0.19	91.26
1.24×10^{-3} M TOPO				1.84×10^{-3} M TOPO			
t (dak)	% D	% M	% A	t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00	0	100.0	0.00	0.00
5	80.00	19.81	0.19	5	75.92	23.24	0.84
10	68.74	27.57	3.69	10	59.52	35.48	5.00

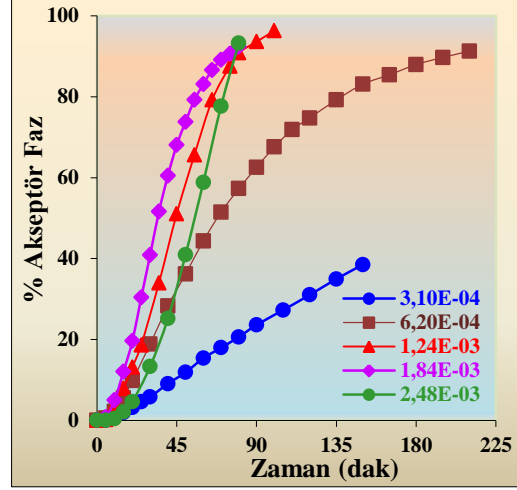
Tablo 4.13'ün devamı

15	60.58	31.46	7.96	15	45.92	42.00	12.08
25	46.99	34.37	18.64	25	26.08	43.52	30.40
35	34.56	31.46	33.98	30	20.24	38.92	40.84
45	24.47	24.47	51.07	35	16.80	31.60	51.60
55	18.45	15.92	65.63	40	13.60	25.92	60.48
65	13.20	7.57	79.22	45	10.72	21.24	68.04
75	8.74	3.69	87.57	50	9.04	17.16	73.80
90	5.05	1.36	93.59	70	3.44	7.43	89.13
100	3.50	0.19	96.31	80	2.14	5.50	92.36

2.48×10^{-3} M TOPO

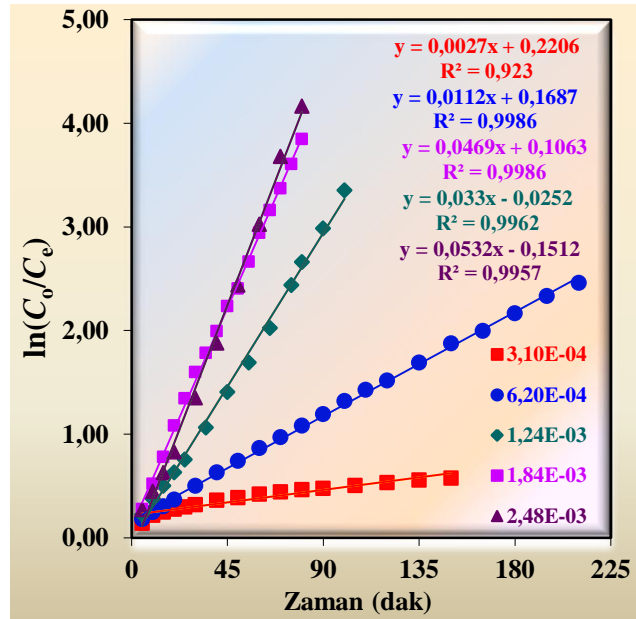
t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00
5	76.08	23.92	0.00
10	63.88	35.68	0.44
15	53.40	44.48	2.12
20	43.69	51.67	4.64
30	25.92	60.76	13.32
40	15.28	59.56	25.16
50	8.72	50.32	40.96
60	4.85	36.31	58.83
70	2.52	19.81	77.67
80	1.55	5.21	93.24





Şekil 4.13 Membran fazda farklı derişimli TOPO varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değişim grafikleri.

Organik fazda kullanılan TOPO'nun farklı derişimleriyle, donör fazdan organik faza azalan dikromat iyonlarının zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ değişim grafikleri çizilerek (Şekil 4.14) reaksiyon hız sabiti değerleri her bir sıcaklık için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Tablo 4.13'deki veriler ve hesaplanan hız sabitleri (k_1 ve k_2) kullanılarak hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14 Membran fazda farklı derişimli TOPO varlığında ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunu için $\ln(C_o/C_e)$ grafiği.

Tablo 4.14 Membran fazda farklı derişimli TOPO varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular.

TOPO Derişimi (M)	$k_1 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$t_{1/2}$ (dak)	t_{max} (dak)	$C_{Bmax} \cdot 10^4$ (mmol)	$J_d^{max} \cdot 10^2$ (dak)	$J_a^{max} \cdot 10^2$ (dak)
$3.1 \cdot 10^{-4}$	0.27	5.11	257	30	23.07	-0.23	0.23
$6.2 \cdot 10^{-4}$	1.12	2.95	62	53	108.16	-0.62	0.62
$1.24 \cdot 10^{-3}$	3.30	3.76	21	29	177.72	-1.29	1.29
$1.84 \cdot 10^{-3}$	4.69	2.72	15	28	242.90	-1.29	1.29
$2.48 \cdot 10^{-3}$	5.32	1.48	13	34	314.67	-0.90	0.90

Bu bölümde ekstraksiyonda etkin olduğu belirlenen taşıyıcı ligant TOPO nun organik çözücülü membran fazdaki derişimi değiştirilerek ekstraksiyon üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Tablo, şekil ve kinetik bulguların birlikte değerlendirilmesi sonucu düşük derişimlerde taşınımın zayıfladığı, verimin düştüğü belirlenmiştir. $1.24 \cdot 10^{-4}$ M ve daha yüksek derişimlerde etkin taşınım ve verim gözlenmektedir. Maliyet unsuru esas alındığında en etkin derişimin $1.24 \cdot 10^{-4}$ M olduğu sonucuna varılmıştır.

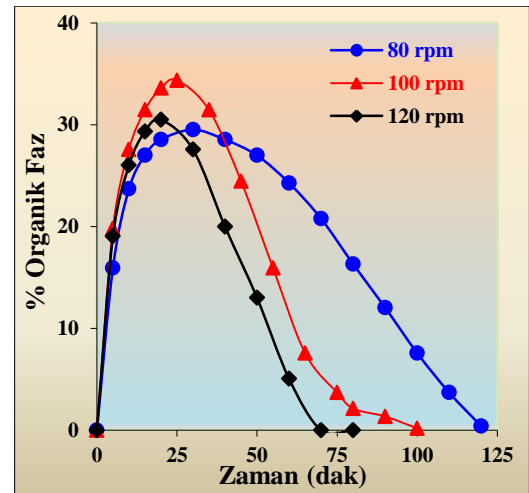
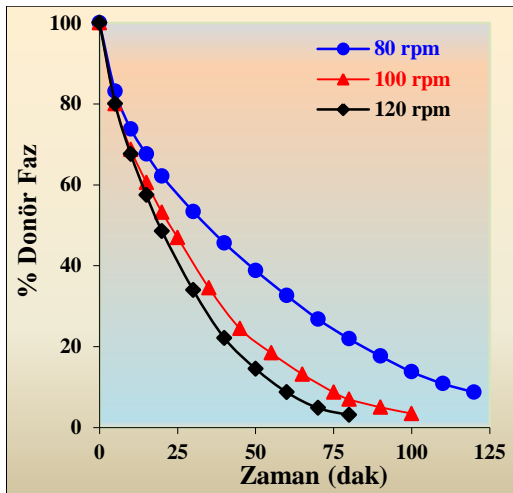
4.8 Membran Faz Akış Hızı Etkisi

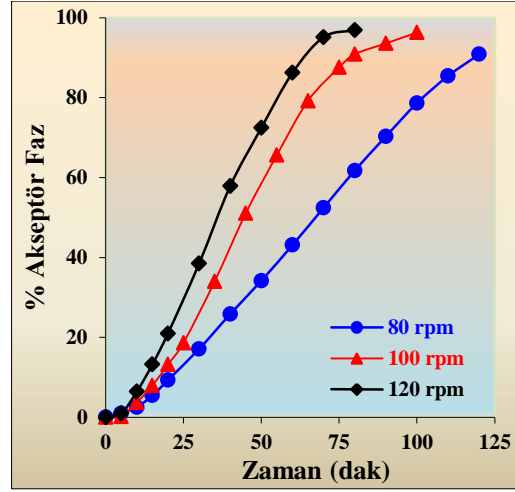
Sistemde membran fazın sulu çözeltiler içinde sirkülasyonunu sağlayan peristaltik pompanın farklı aktarım (rpm) hızlarının ekstraksiyona etkisi incelenirken; donör ve akseptör faz hacimleri 103 mL, organik faz hacmi ise 83 mL, donör fazda $5.0 \cdot 10^{-4}$ M $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ ve 1.00 M hidroklorik asit, akseptör fazda 1.00 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, organik fazda $1.24 \cdot 10^{-3}$ M TOPO ve sıcaklık 25°C olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır. Bu şartlarda çalıştırılan sürekli ekstraksiyon sistemi kullanılarak peristaltik pompanın farklı aktarım rpm hızları için (80-100-120 rpm) ekstraksiyonlarda dikromat iyonunun her üç fazdaki derişimlerinin zamanla değişimi incelenmiştir. Farklı aktarım hızlarında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler kullanılarak zamana karşı her üç fazdaki dikromat iyonlarının yüzde değişim değerleri Tablo 4.15’de verilmiştir. Şekil 4.15’de ise farklı aktarım hızlarında gerçekleştirilen deneyler için üç fazdaki dikromat iyonlarının derişimlerinin yüzde değişiminin zamana karşı grafikleri verilmiştir.

Tablo 4. 15 Membran faz farklı akış (rpm) hızlarındaki ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri

80 rpm				100 rpm			
t dak	% D	% M	% A	t dak	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00	0	100.0	0.00	0.00
5	83.11	15.92	0.97	5	80.00	19.81	0.19
10	73.79	23.69	2.52	10	68.74	27.57	3.69
20	62.14	28.54	9.32	20	53.20	33.59	13.20
30	53.40	29.51	17.09	25	46.99	34.37	18.64
40	45.63	28.54	25.83	35	34.56	31.46	33.98
50	38.83	26.99	34.17	45	24.47	24.47	51.07
60	32.62	24.27	43.11	55	18.45	15.92	65.63
80	21.94	16.31	61.75	75	8.74	3.69	87.57
100	13.79	7.57	78.64	90	5.05	1.36	93.59
120	8.74	0.39	90.87	100	3.50	0.19	96.31

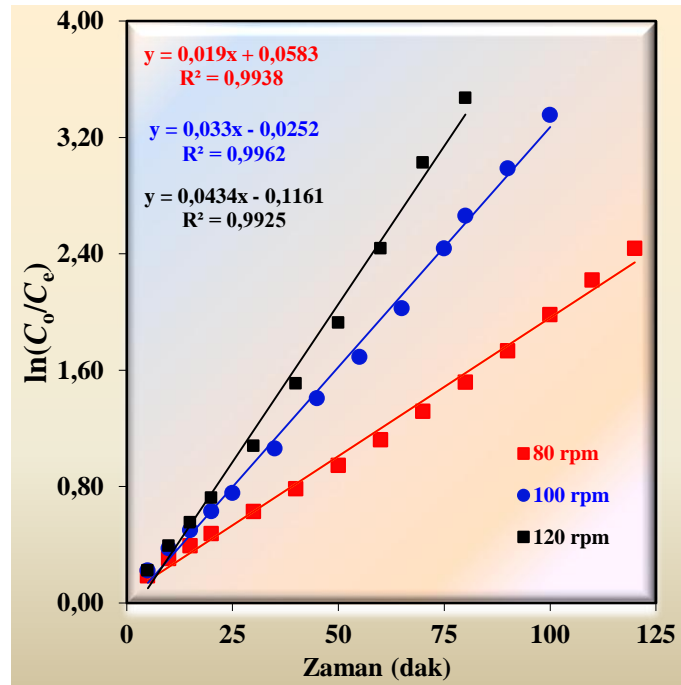
120 rpm			
t dak	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00
5	80.00	19.03	0.97
10	67.57	26.02	6.41
15	57.48	29.32	13.20
20	48.54	30.49	20.97
30	33.98	27.57	38.45
40	22.14	20.00	57.86
50	14.56	13.01	72.43
60	8.74	5.05	86.21
70	4.85	0.00	95.15
80	3.11	0.00	96.89





Şekil 4. 15 Membran faz farklı akış (rpm) hızlarındaki ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değişim grafikleri.

Sistemin akış hızının farklılaştırılmasıyla, donör fazdan organik faza azalan dikromat iyonlarının zamana karşı $\ln(C_0/C_e)$ değişim grafikleri çizilerek (Şekil 4.16), reaksiyon hız sabiti değerleri her bir akış hızı için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Tablo 4.15'deki veriler ve hesaplanan hız sabitleri (k_1 ve k_2) kullanılarak paket program ile hesaplanan kinetik bulgular, Tablo 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4. 16 Membran faz farklı akış (rpm) hızlarındaki ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunu için $\ln(C_0/C_e)$ grafiği.

Tablo 4. 16 Membran faz farklı akış (rpm) hızlarındaki gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular.

Akış Hızı (rpm)	$k_1 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	t_1 (da)	t_{max} (dak)	$C_{Bmax} \cdot 10^4$ (mmol)	$J_d^{max} \cdot 10^2$ (dak)	$J_a^{max} \cdot 10^2$ (dak)
80	1.90	2.91	30	42	150.93	-0.85	0.85
100	3.30	3.76	20	29	177.72	-1.29	1.29
120	4.34	5.97	10	20	160.14	-1.85	1.85

Peristaltik pompa rpm değerinin değiştirilmesi membran fazın gerek donör ve gerekse akseptör faz içinden akış hızını artırmakta, sulu fazlarda oluşan membran damlacık sayıları ve boyutlarını değiştirmektedir. Taşıyıcı ligant ile dikromat iyonu etkileşim yüzey alanının farklılaşmasına neden olarak ekstraksiyon hızı ve verimini etkilemektedir. Ancak rpm değerinin gereğinden fazla yükseltilmesi membran fazın köpüklenmesine neden olduğu için aşırı hızlı akışlar ekstraksiyon prosesini olumsuz etkilemektedir. Yapılan çalışma sonucu elde edilen veri, değişim grafiği ve hesaplanan kinetik bulgular birlikte değerlendirildiğinde en etkin akış hızının 120 rpm de sağlandığı, ekstraksiyon prosesinin güvenliği için 100 rpm değerinin de uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

4.9 Reaktördeki Faz Hacmi Oranı Etkisi

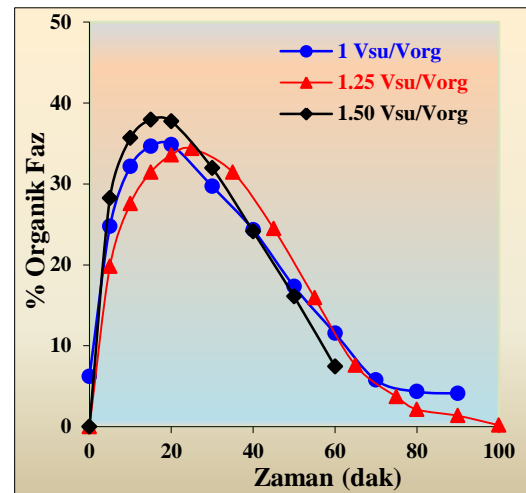
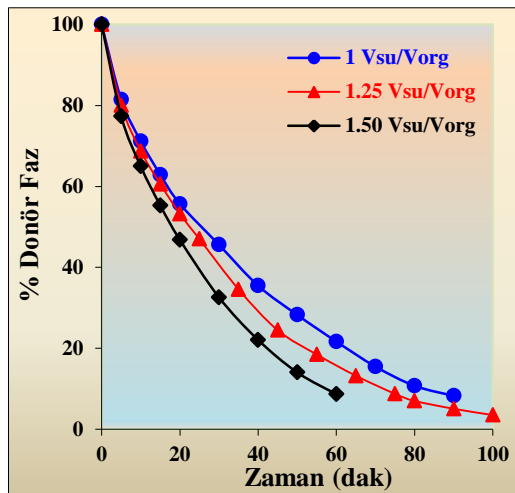
Bu bölümde donör fazda 1,00 M hidroklorik asit ve 5.00×10^{-4} M $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$, akseptör fazda 1.00 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, organik fazda 1.24×10^{-3} M TOPO, peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 100 rpm ve sıcaklık 25°C olacak şekilde ve sulu donör (akseptör ile aynı hacimde) faz hacminin organik membran faz hacmi oranı farklı kılınarak ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu şartlarda çalıştırılan sürekli ekstraksiyon sistemi kullanılarak sulu faz hacminin membran faz hacmi oranı ($V_{\text{su/org}} = 1.00$ (97ml/97ml), $V_{\text{su/org}} = 1.25$ (103ml/83ml), $V_{\text{su/org}} = 1.50$ (109 ml/73 ml)) olacak şekilde gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda dikromat iyonunun her üç fazdaki derişimlerinin zamanla değişimi incelenmiştir. Sulu faz hacminin organik faz hacmine oranının farklılaştırılmasıyla gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler kullanılarak her üç fazdaki dikromat iyonlarının yüzde değişim değerleri Tablo 4.17'de verilmiştir. Şekil 4.17'da ise Sulu fazların hacminin organik faz hacmine

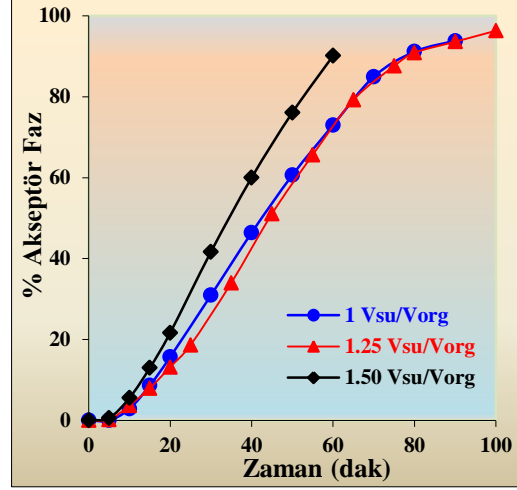
oranının farklılaştırılmasıyla gerçekleştirilen deneyler için üç fazdaki dikromat iyonlarının derişimlerinin yüzde değişiminin zamana karşı grafikleri verilmiştir.

Tablo 4. 17 Sulu faz-membran faz hacmi oranı farklı olmasındaki ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri.

$V_{su/org} = 1.00$				$V_{su/org} = 1.25$			
t (dak)	% D	% M	% A	t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	6.19	0.00	0	100.0	0.00	0.00
10	71.13	32.16	2.89	10	68.74	27.57	3.69
20	55.67	34.85	15.67	20	53.20	33.59	13.20
30	45.57	29.69	30.93	25	46.99	34.37	18.64
40	35.46	24.33	46.39	45	24.47	24.47	51.07
50	28.25	17.32	60.62	65	13.20	7.57	79.22
60	21.65	11.55	72.99	75	8.74	3.69	87.57
80	10.72	4.33	91.13	90	5.05	1.36	93.59
90	8.25	4.12	93.81	100	3.50	0.19	96.31

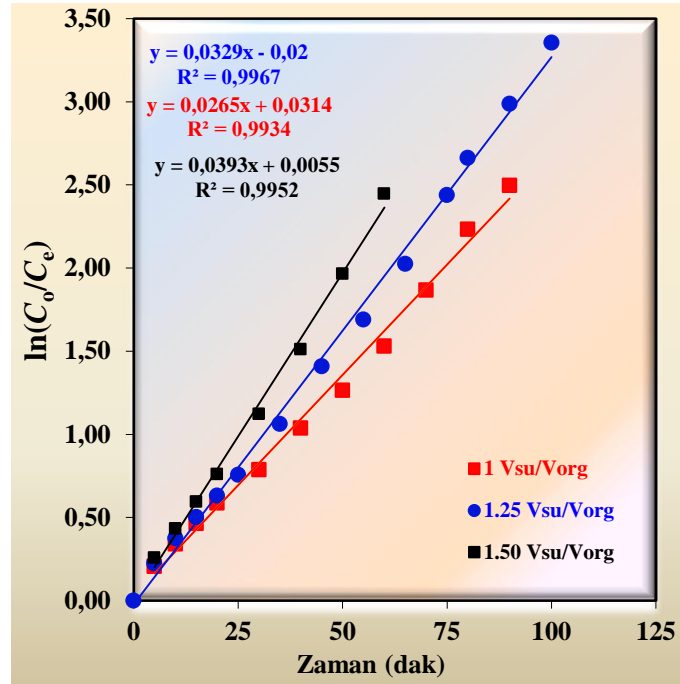
$V_{su/org} = 1.50$			
t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00
5	77.32	28.25	0.62
10	64.95	35.67	5.57
15	55.26	37.94	12.99
20	46.80	37.73	21.65
30	32.58	31.96	41.65
40	22.06	24.12	60.00
50	14.02	16.08	76.08
60	8.66	7.42	90.10





Şekil 4. 17 Sulu faz-membran faz hacmi oranı farklı olmasındaki ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değişim grafikleri.

Sulu ve organik fazlar arasındaki hacim oranlarının farklılaştırılmasıyla, donör fazdan organik faza azalan dikromat iyonlarının zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ değişim grafikleri çizilerek (Şekil 4.18) reaksiyon hız sabiti değerleri her bir sıcaklık için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Tablo 4.17'deki veriler ve hesaplanan hız sabitleri (k_1 ve k_2) kullanılarak, hesaplanan kinetik veriler, Tablo 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4. 18 Sulu faz-membran faz hacmi oranı farklı olmasındaki ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunu için $\ln(C_o/C_e)$ grafiği.

Tablo 4. 18 Sulu faz-membran faz hacmi oranı farklı olmasındaki ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular.

Hacim Oranı (V_{su}/V_{org})	$k_1 \cdot 10^2$ (dak^{-1})	$k_2 \cdot 10^2$ (dak^{-1})	$t_{1/2}$ (dak)	t_{max} (dak)	$C_{Bmax} \cdot 10^4$ (mmol)	$J_d^{max} \cdot 10^2$ (dak)	$J_a^{max} \cdot 10^2$ (dak)
1.0	2.65	3.01	26	35	167.12	-1.04	1.04
1.25	3.30	3.76	21	29	177.72	-1.29	1.29
1.5	3.93	3.66	18	27	184.87	-1.39	1.39

İki rektörün toplam hacmi 291 cm^3 olup sulu faz olan donör ve akseptör daima aynı hacimde olması sağlanmıştır. Sistemin uygun çalışabilmesi için tüm fazların hacimleri deneme yanılma ile belirlenmiştir. Faz hacmi oranını aşırı değiştirmek mümkün değildir. Faz hacmi oranının değiştirilmesi sistemdeki toplam dikromat iyonu ve taşıyıcı ligand miktarını değiştirdiği gibi sınırlı da olsa fazların temas süresini de değiştirmektedir. Deneysel bulgular ekstraksiyon verimi üzerinde aşırı farklılaşma olmadığını, hız sabitlerinin büyüdüğünü, yarılanma sürelerinin küçüldüğünü göstermektedir. Ekstraksiyon sisteminin güvenli çalıştırılması için V_{su}/V_{org} 1.25 oranının uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

4.10 Reaktör Porozitesi (Damlacık Büyüklüğü ve Sayısı) Etkisi

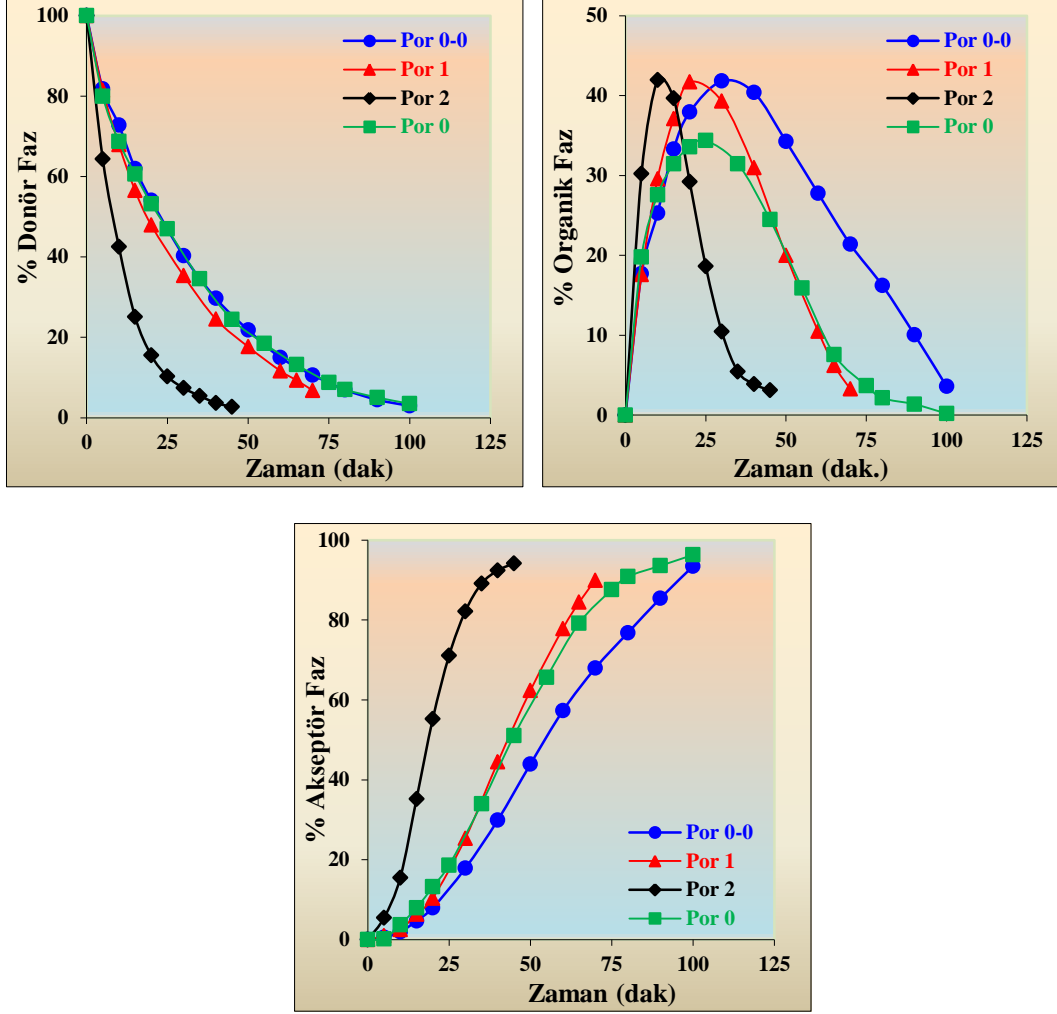
Sistemde bulunan reaktör tabanlarında farklı gözenek çapına sahip poröz cam filtre kullanılmıştır. Membran-Organik faz filtreden geçerken damlacıklara ayrılmakta (MDLM) ve fazın akış hızı, damlacık büyüklüğü, damlacık üzerindeki kuvvetlerin bileşkesine bağlı olarak donör veya akseptör faz içinde yukarı yönde hareket etmektedir. Farklı reaktörlerde farklı porozite nolu cam filtre kullanılarak membran damlacık büyüklüğünün ve damlacık sayısının değiştirilmesi sağlanmıştır.

Bu bölümde donör fazda 1.00 M hidroklorik asit ve $5.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$, akseptör fazda 1.00 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, organik fazda $1.24 \times 10^{-3} \text{ M}$ TOPO, peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 100 rpm ve sıcaklık 25°C olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır. Değişken olarak aynı boyut ve hacimlerdeki reaktörlerde kullanılan cam filtre porozite nosu farklı seçilmiştir. Kullanılan reaktörlerde porozite nosu sırası ile 00 – 0 – 1 ve 2 cam filtre (Tablo 3.4) kullanılmıştır.

Bu şartlarda çalıştırılan sürekli ekstraksiyon sistemi kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyonda dikromat iyonlarının her üç fazdaki derişimlerinin zamanla değişimi belirlenmiştir. Her üç fazdaki dikromat iyonlarının yüzde değişim değerleri Tablo 4.19’da verilmiştir. Şekil 4.19’da ise gerçekleştirilen deneyler için üç fazdaki dikromat iyonlarının derişimlerinin yüzde değişiminin zamana karşı grafikleri verilmiştir.

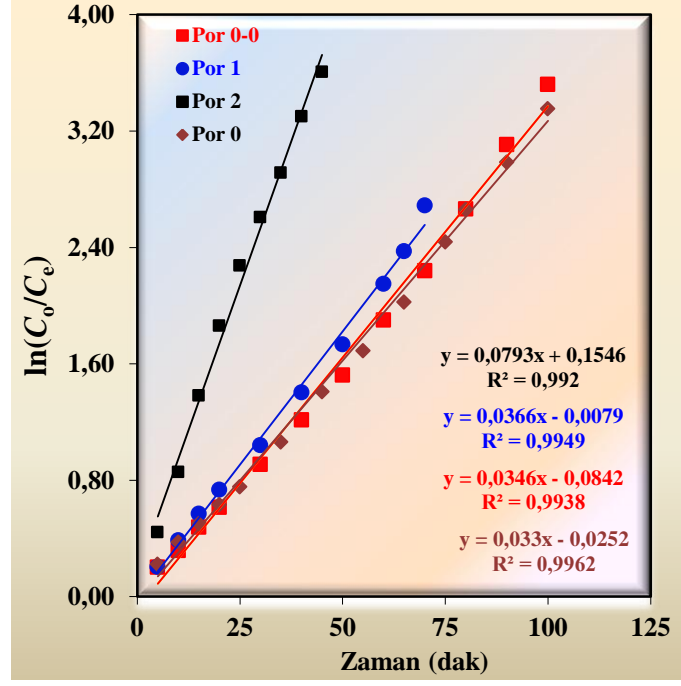
Tablo 4. 19 Reaktörlerde kullanılan cam filtre porozite nosu farklı olmasında gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri.

Porozite: 0				Porozite: 1			
t (dak)	% D	% M	% A	t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00	0	100.0	0.00	0.00
5	80.00	19.81	0.19	5	81.44	17.58	0.98
10	68.74	27.57	3.69	10	67.92	29.58	2.50
15	60.58	31.46	7.96	15	56.56	37.10	6.34
20	53.20	33.59	13.20	20	47.92	41.70	10.38
25	46.99	34.37	18.64	30	35.36	39.30	25.34
45	24.47	24.47	51.07	40	24.56	30.98	44.46
65	13.20	7.57	79.22	50	17.67	20.00	62.33
80	6.99	2.14	90.87	60	11.65	10.49	77.86
90	5.05	1.36	93.59	65	9.32	6.21	84.47
100	3.50	0.19	96.31	70	6.80	3.26	89.94
Porozite: 2				Porozite: 00			
t (dak)	% D	% M	% A	t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00	0	100.0	0.00	0.00
5	64.32	30.22	5.46	5	81.76	17.70	0.54
10	42.52	41.98	15.50	10	72.80	25.30	1.90
15	25.12	39.66	35.22	15	62.00	33.30	4.70
20	15.53	29.21	55.26	20	54.08	37.94	7.98
25	10.29	18.64	71.07	30	40.32	41.82	17.86
30	7.38	10.44	82.18	40	29.68	40.38	29.94
35	5.44	5.44	89.13	60	14.96	27.76	57.28
40	3.69	3.88	92.43	80	6.96	16.22	76.82
45	2.72	3.11	94.17	100	2.96	3.58	93.46



Şekil 4. 19 Reaktörlerde kullanılan cam filtre porozite nosu farklı olmasında gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değişim grafikleri.

Sistemde bulunan reaktör tabanlarında kullanılan poröz cam filtrenin, gözenek çaplarının farklılaştırılmasıyla, donör fazdan organik faza azalan dikromat iyonlarının zamana karşı $\ln(C_0/C_e)$ değişim grafikleri çizilerek (Şekil 4.20) reaksiyon hız sabiti değerleri her bir sıcaklık için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Tablo 4.19'deki veriler ve hesaplanan hız sabitleri (k_1 ve k_2) kullanılarak hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4. 20 Reaktörlerde kullanılan cam filtre porozite nosu farklı olmasında gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunu için $\ln(C_0/C_e)$ grafiği.

Tablo 4. 20 Reaktörlerde kullanılan cam filtre porozite nosu farklı olmasında gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular.

Porozite Türü	$k_1 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$t_{1/2}$ (dak)	t_{max} (dak)	$C_{Bmax} \cdot 10^4$ (mmol)	$J_d^{max} \cdot 10^2$ (dak)	$J_a^{max} \cdot 10^2$ (dak)
00	3.46	2.66	20	33	215.02	-1.11	1.11
0	3.30	3.76	21	29	177.72	-1.29	1.29
1	3.66	2.82	19	31	214.70	-1.18	1.18
2	7.93	6.16	9	14	213.86	-2.56	2.56

Şekil ve tablo değerleri değerlendirildiğinde cam filtre gözenekliliği-damlacık boyutu büyüdükçe ekstraksiyon süresi kısalmakta, hız sabitleri büyümektedir. Çalışılan reaktörlerde cam filtre porozite no'su (2) en büyük olan en etkin olduğu belirlenmiştir. Damlacık boyutunun büyümesi taşıyıcı ligant-dikromat iyonu etkileşimini sınırlamamakta ve etkin olarak gerçekleşmektedir. Membran fazda dikromat birikmesi daha sınırlı düzeyde kalmaktadır.

Reaktör imalatları çalışma sürecinde farklı zamanlarda yapıldığı için en etkin cam filtreli reaktör diğer parametrelerin çalışılmasında kullanılamamıştır.

4.11 Reaktör Türü Etkisi

Sistemi oluşturan reaktör cam malzemesinin çapı ve toplam yüksekliği değiştirilerek farklı hacim ve boyutta reaktörler imal edilmiştir. Farklılaştırılan reaktörlerinin çapı ve hacim değerleri Tablo 3.2 ve Tablo 3.3’de verilmiştir. Reaktör türü değiştirildiğinde membran faz damlasının donör ve akseptör sulu faz içinde kalış süresi veya aldığı yolun büyüklüğünün değişmesi sağlanmıştır.

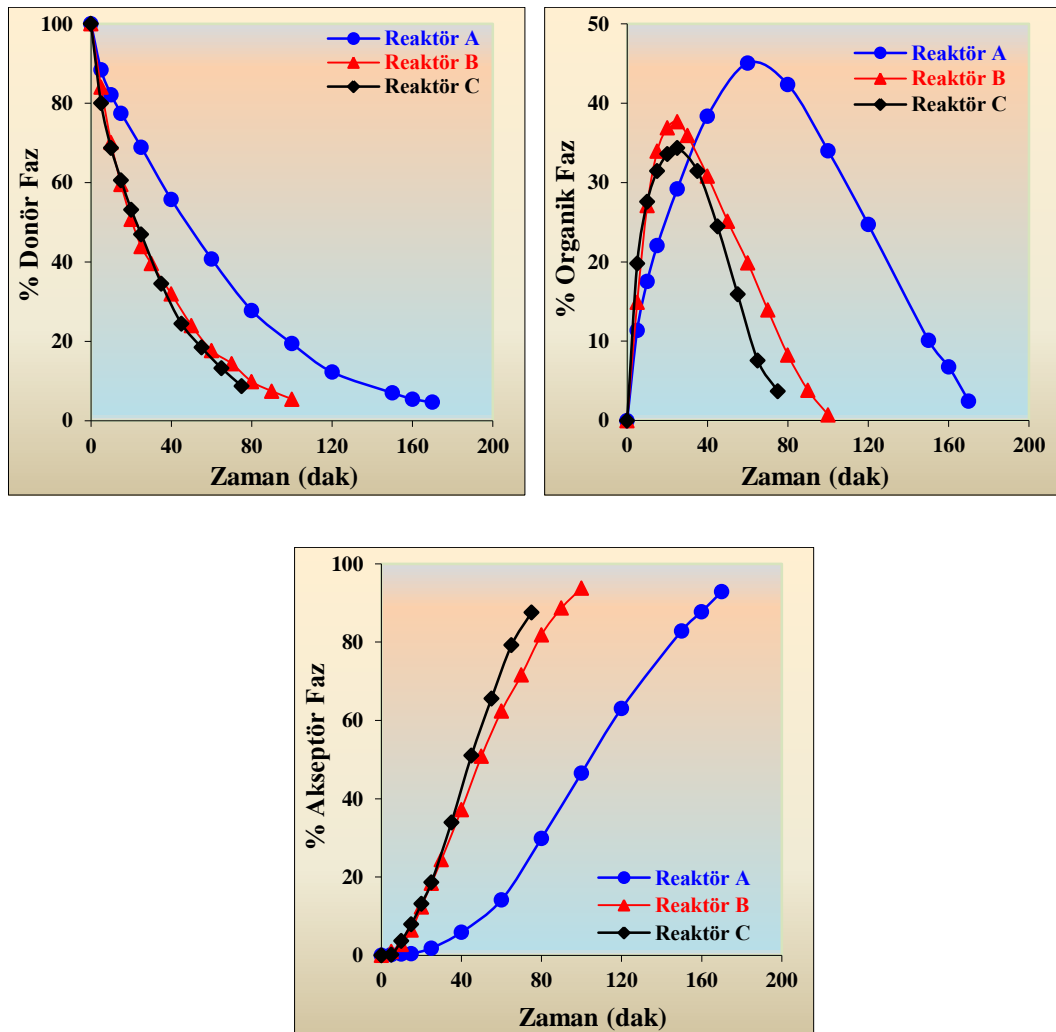
Bu bölümde donör fazda 1,00 M hidroklorik asit ve 5.00×10^{-4} M $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$, akseptör fazda 1.00 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, organik fazda 1.24×10^{-3} M TOPO, peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 100 rpm ve sıcaklık 25°C olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır. Kullanılan reaktörlerin cam filte porozite nosu aynı olup 0’dır. MDLM sürekli ekstraksiyon sistemi kullanılarak farklı reaktör türleri için (Reaktör A, Reaktör B ve Reaktör C) dikromat iyonunun her üç fazdaki derişimlerinin zamanla değişimi incelenmiştir. Deneylerden elde edilen veriler kullanılarak zamanla her üç fazdaki dikromat iyonlarının yüzde değişim değerleri Tablo 4.21’de verilmiştir. Şekil 4.21’da ise tanımlanan şartlardaki deneyler için üç fazdaki dikromat iyonu derişimi yüzde değişiminin zamana karşı grafikleri verilmiştir.

Tablo 4. 21 Reaktör boyut ve hacminin farklı olmasında gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri.

Reaktör Türü: A				Reaktör Türü: B			
t (dak)	% D	% M	% A	t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00	0	100.00	0.00	0.00
5	88.40	11.38	0.22	5	84.08	14.90	1.02
10	82.14	17.52	0.34	10	70.08	27.10	2.82
15	77.48	22.06	0.46	15	59.52	33.98	6.50
25	68.93	29.21	1.86	20	50.72	36.90	12.38
40	55.73	38.37	5.90	30	39.60	35.93	24.47
60	40.78	45.04	14.18	40	31.92	30.82	37.26
80	27.77	42.33	29.90	50	24.00	25.14	50.86
100	19.42	34.00	46.58	60	17.68	19.90	62.42
120	12.23	24.71	63.06	70	14.40	13.94	71.66
150	6.99	10.11	82.90	80	9.84	8.26	81.90
160	5.44	6.78	87.78	90	7.44	3.82	88.74
170	4.66	2.44	92.90	100	5.44	0.74	93.82

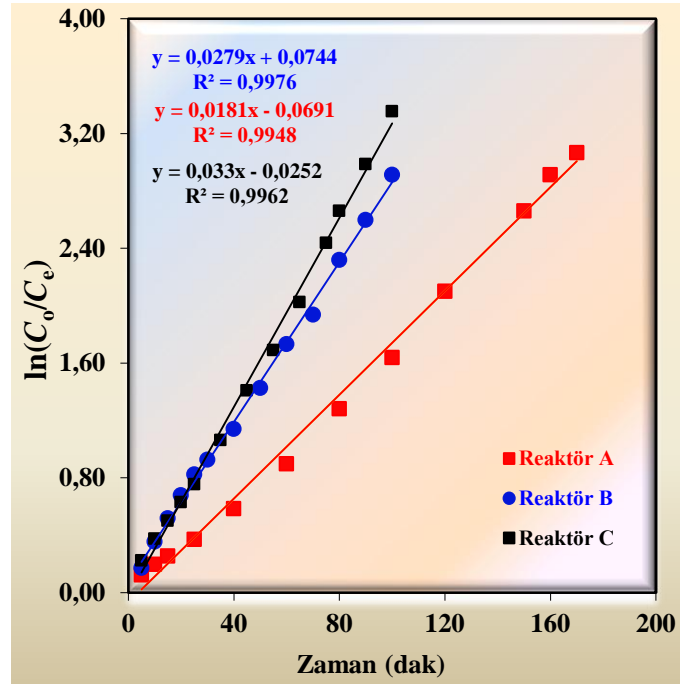
Tablo 4.21'in devamı

Reaktör Türü: C			
t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00
5	80.00	19.81	0.19
10	68.74	27.57	3.69
15	60.58	31.46	7.96
20	53.20	33.59	13.20
25	46.99	34.37	18.64
35	34.56	31.46	33.98
45	24.47	24.47	51.07
55	18.45	15.92	65.63
65	13.20	7.57	79.22
80	6.99	2.14	90.87
100	3.50	0.19	96.31



Şekil 4. 21 Reaktör boyut ve hacminin farklı olmasında gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değişim grafikleri.

Ekstraksiyonun gerçekleştirildiği reaktörün özelliklerinin farklılaştırılmasıyla, donör fazdan organik faza azalan dikromat iyonlarının zamana karşı $\ln(C_0/C_e)$ değişim grafikleri çizilerek (Şekil 4.22) reaksiyon hız sabiti değerleri her bir sıcaklık için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Tablo 4.21'deki veriler ve hesaplanan hız sabitleri (k_1 ve k_2) kullanılarak paket program ile hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4. 22 Reaktör boyut ve hacminin farklı olmasında gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunu için $\ln(C_0/C_e)$ grafiği.

Tablo 4. 22 Reaktör boyut ve hacminin farklı olmasında gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular.

Reaktör Türü	$k_1 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$t_{1/2}$ (dak)	t_{max} (dak)	$C_{Bmax} \cdot 10^4$ (mmol)	$J_d^{max} \cdot 10^2$ (da)	$J_a^{max} \cdot 10^2$ (dak)
A	1.81	1.90	38	54	185.08	-0.68	0.68
B	2.79	2.66	25	37	194.01	-1.00	1.00
C	3.30	3.76	21	29	177.72	-1.29	1.29

Kullanılan reaktörlerden Reaktör A'nın çapı büyük, fazların temas ettiği yol kısa, toplam hacim en büyük olan reaktördür. Diğer iki reaktörün toplam hacimleri biri diğerine yakın, fazların temas ettiği yol biri diğerine eşittir. Reaktör imalatında

karşılaşılan sorunlar ve güçlükler nedeni ile tüm değişkenleri planlandığı gibi gerçekleştirilememiştir.

Bu bölümde hedeflenen amaç taşıyıcı ligantın bulunduğu damlacık ile donör ve akseptör faz temas yolu ve süresinin etkisini belirlemek idi. Reaktör A da temas yolu ve süresi en kısa olanıdır. Bu reaktörde toplam ekstraksiyon süresi artmış, membran fazda dikromat birikmesi daha fazla gerçekleşmiş, hızlar düşük bulunmuş, yarılanma süresi büyümüştür. Verimli ve hızlı ekstraksiyon için fazların yeterli bir süre temas etmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

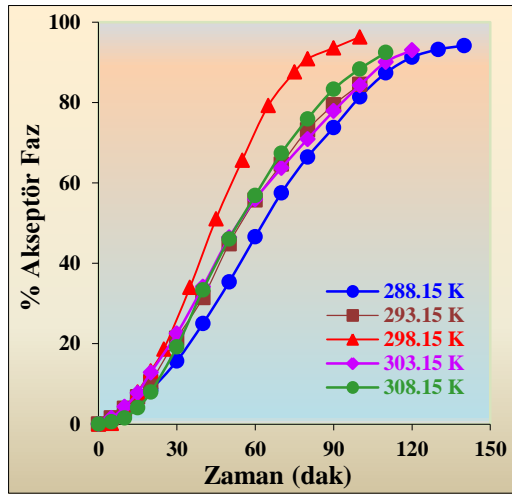
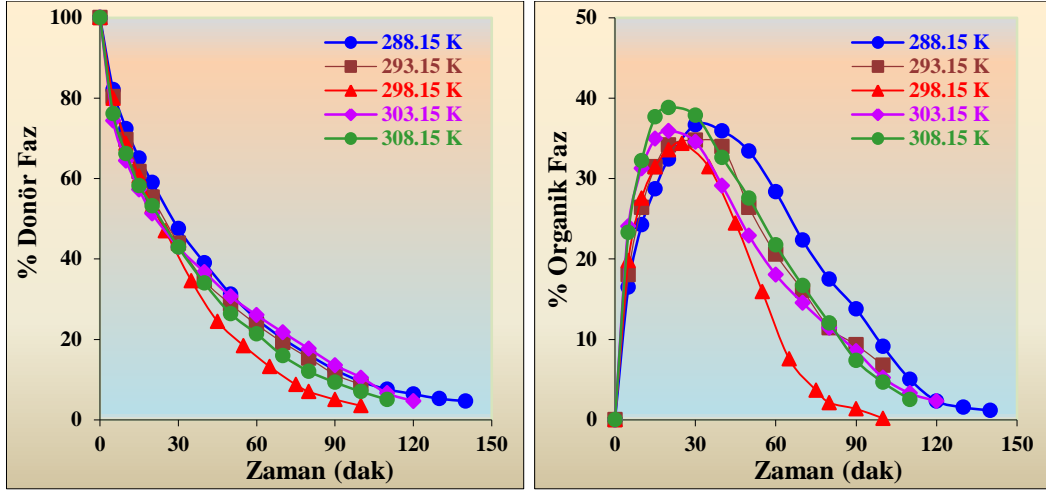
4.12 Sıcaklık Etkisi (Kinetik Çalışma)

Bu bölümde de donör ve akseptör faz hacimleri 103 mL, organik faz hacmi ise 83 mL, donör fazda 1.00 M hidroklorik asit ve 5.00×10^{-4} M $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$, organik fazda 1.24×10^{-3} M TOPO, akseptör fazda 1.00 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 100 rpm olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır. Diğer parametrelerin çoğunluğunda olduğu gibi cam filtre porozite numarası 0 olan C reaktör türü kullanılmıştır. Ekstraksiyon üzerine sıcaklığı etkisini belirlemek üzere MDLM sisteminin sabit tutulan sıcaklığı kriyostat sıcaklığı değiştirilerek değiştirilmiştir. Bu amaç ile kriyostat ve sistem sıcaklığı sırası ile 15, 20, 25, 30 ve 35°C sabit tutularak, ekstraksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Deneylede dikromat iyonlarının her üç fazdaki derişimleri farklı zamanlarda belirlenmiştir. Deneylelerden elde edilen veriler kullanılarak zamanla her üç fazdaki dikromat iyonu yüzde değişim değerleri Tablo 4.23'de verilmiştir. Şekil 4.23'de ise gerçekleştirilen deneyleler için üç fazdaki dikromat iyonu derişimi yüzde değişiminin zamana karşı grafikleri verilmiştir.

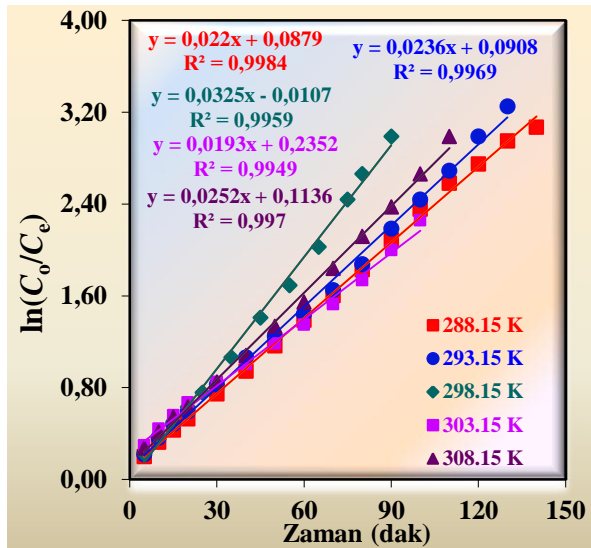
Sistem sıcaklığının farklılaştırılmasıyla, donör fazdan organik faza azalan dikromat iyonlarının zamana karşı $\ln(C_0/C_e)$ değişim grafikleri çizilerek (Şekil 4.24) reaksiyon hız sabiti değerleri her bir sıcaklık için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Tablo 4.23'deki veriler ve hesaplanan hız sabitleri (k_1 ve k_2) kullanılarak paket program ile hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.24'de verilmiştir.

Tablo 4. 23 Farklı sabit sıcaklıklarda gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde dağılım değerleri.

Sıcaklık: 15 ^o C				Sıcaklık: 20 ^o C			
t (dak)	% D	% M	% A	t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00	0	100.0	0.00	0.00
5	82.14	16.50	1.36	5	80.39	18.06	1.55
10	72.43	24.27	3.30	10	69.71	26.41	3.88
20	59.03	32.43	8.54	20	55.34	34.17	10.49
30	47.57	36.70	15.73	30	43.88	34.76	21.36
40	39.03	35.92	25.05	40	34.56	33.98	31.46
60	25.05	28.35	46.60	60	23.69	20.58	55.73
80	16.12	17.48	66.41	80	15.34	11.46	73.20
100	9.51	9.13	81.36	100	8.74	6.80	84.47
120	6.41	2.33	91.26	120	5.05	2.14	92.82
140	4.66	1.17	94.17	130	3.88	2.14	93.98
Sıcaklık: 25 ^o C				Sıcaklık: 30 ^o C			
t (dak)	% D	% M	% A	t (dak)	% D	% M	% A
0	100.0	0.00	0.00	0	100.0	0.00	0.00
5	80.00	19.81	0.19	5	74.37	24.08	1.55
10	68.74	27.57	3.69	10	64.47	31.26	4.27
15	60.58	31.46	7.96	15	57.28	34.95	7.77
25	46.99	34.37	18.64	30	42.91	34.56	22.52
35	34.56	31.46	33.98	40	36.70	29.13	34.17
45	24.47	24.47	51.07	50	30.68	22.91	46.41
55	18.45	15.92	65.63	60	26.02	18.06	55.92
65	13.20	7.57	79.22	70	21.75	14.56	63.69
75	8.74	3.69	87.57	80	17.67	11.46	70.87
80	6.99	2.14	90.87	90	13.59	8.54	77.86
100	3.50	0.19	96.31	120	4.66	2.33	93.01
Sıcaklık: 35 ^o C							
t (dak)	% D	% M	% A				
0	100.0	0.00	0.00				
5	76.12	23.30	0.58				
10	66.21	32.23	1.55				
20	53.20	38.83	7.96				
30	42.91	37.86	19.22				
40	33.98	32.62	33.40				
50	26.41	27.57	46.02				
60	21.36	21.75	56.89				
70	15.92	16.70	67.38				
80	12.04	12.04	75.92				
100	6.99	4.66	88.35				
110	5.05	2.52	92.43				



Şekil 4. 23 Farklı sabit sıcaklıklarda gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunun fazlardaki yüzde değişim grafikleri.



Şekil 4. 24 Farklı sabit sıcaklıklarda gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda zamana karşı dikromat iyonunu için $\ln(C_0/C_e)$ grafiği.

Tablo 4. 24 Farklı sabit sıcaklıklarda gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için hesaplanan kinetik bulgular

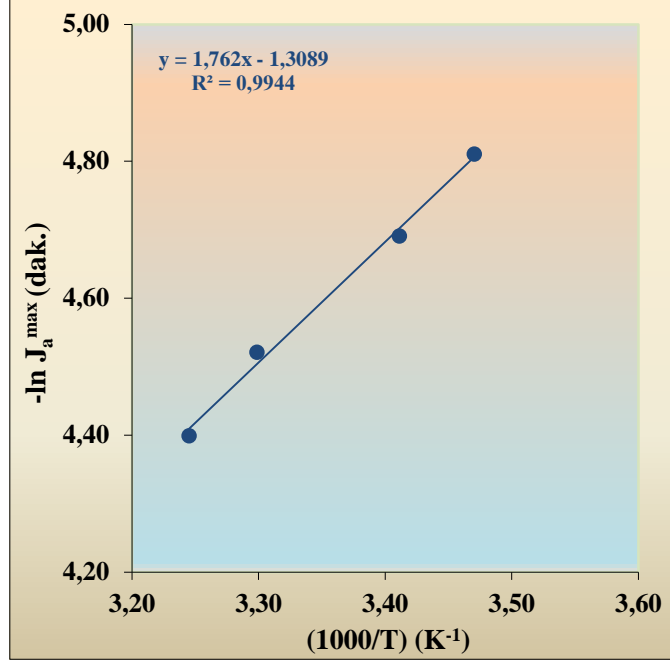
Sıcaklık (°C)	$k_1 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$t_{1/2}$ (dak)	t_{max} (dak)	$C_{Bmax} \cdot 10^4$ (mmol)	$J_d^{max} \cdot 10^2$ (dak)	$J_a^{max} \cdot 10^2$ (dak)
15	2.20	2.23	32	45	188.25	-0.82	0.82
20	2.36	2.65	29	40	178.74	-0.92	0.92
25	3.30	3.76	21	29	177.72	-1.29	1.29
30	2.52	4.73	28	20	133.84	-1.23	1.23
35	1.93	5.39	36	26	104.06	-1.09	1.09

TOPO taşıyıcı ligant kullanılarak MDLM sistemi ile dikromat iyonu ekstraksiyonu üzerinde sıcaklığın etkisi beklenen ve genellikle kinetik çalışmalarda karşılaşılan tarzda olmamıştır. Çalışılan sıcaklık aralığında ekstraksiyon süresi sıcaklık artışı ile önce azalırken daha yüksek sıcaklıklarda artış belirlenmiştir. Membran fazda birikim, hız sabitlerindeki değişim, yarılanma süresindeki değişimde de aynı sonuç ile karşılaşılmıştır. 15°C-25°C aralığında sıcaklık artışı olumlu yönde etkilerken 25°C-35°C sıcaklık aralığında sıcaklık artışı olumsuz etkilemektedir.

Sıcaklığın artışı çözücü kerosenin buharlaşma hızını artırmaktadır ancak çok yüksek sıcaklıklara çıkılmamıştır.

En etkin ekstraksiyon için çalışılan sıcaklıklardan 25°C olduğu sonucuna varılmıştır. Farklı sıcaklıklarda ligant-dikromat etkileşmesinin hızı, kararlılığı, taşınım türü gibi bu aşamada öngörülemeyen faktörlerin bileşkesi bu sonucun çıkmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Dikromat iyonlarının membran sistemimizde taşınımına ait aktivasyon enerjisini hesaplamada 288.15, 293.15, 303.15 ve 308.15K sıcaklıkları kullanılmış ve 1/T'ye karşılık maksimum membran çıkış hızlarının değerleri ($\ln J_a^{max}$) grafiğe geçirilerek, elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerji değeri bulunmuştur (Şekil 4.25).



Şekil 4. 25 288.15-308.15K sıcaklık aralığında 1/T değerlerinin $\ln J_a^{max}$ hızlarına karşılık grafiği.

Şekildeki çizilen grafikten elde edilen doğrular yardımıyla taşıyıcı TOPO için aktivasyon enerjisi 288.15-303.15 K sıcaklık aralığı için 3.50 kkal/mol olarak bulunmuştur. Literatürde de belirtildiği gibi, difüzyon kontrollü proseslerde aktivasyon enerjisi değerleri 10 kkal/mol'den küçüktür (Lazarova ve Boyadzhiev 1993). Bu çalışmada TOPO taşıyıcı için, dikromat iyonunun taşınım işlemi sonucu farklı sıcaklıklar için bulunan aktivasyon enerji değeri 10 kkal/mol'den küçük olması taşınımının difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Dikromat iyonu ekstraksiyonu diğer bazı çalışmacılar tarafından gerçekleştirilmiştir. TOPO da taşıyıcı ligant olarak kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmada ekstraksiyon sistemi planlanmış, muhtelif türlerde reaktörler yaptırılmış, ekstraksiyon sistemi farklılaştırılmıştır. Sistem ve ekstraksiyon türü için **“Çok Damlacıklı Sıvı Membran-Multi Dropped Liquid Membrane (MDLM)”** tanımlamasının uygun ve gerekli olduğu sonucuna varılmıştır. Bu tanım ve adla yapılan bazı çalışmalar yayınlanmıştır.

Çok damlacıklı sıvı membran sistemi ile dikromat iyonu ekstraksiyonu için yaygın kullanılan ligantlardan 4 tane seçilmiş, tri n oktil amin (TOA), tri oktil fosfin oksit (TOPO), trioktil metil amonyum klorür(TOMAC) ve alquat 336 ile çalışılmıştır. En etkin taşıyıcı ligantın TOPO olduğu belirlenmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda taşıyıcı ligant olarak sadece TOPO kullanılmıştır.

Taşıyıcı ligantın taşınacak yalın metal katyonu veya oksijen anyonu ile etkileşebilmesi için donör fazda uygun asidik çözelti kullanılması gerekmektedir. Donör fazın oluşturulmasında hidroklorik asit, sülfürik asit ve fosforik asit kullanılarak ekstraksiyonlar gerçekleştirilmiş, donör fazın hazırlanmasında en uygun asitin hidroklorik asit olduğu belirlenmiştir. Sülfürik asit de etkin bulunmasına karşın gerek maliyet ve gerekse işletme şartlarındaki diğer olumsuzluklar dikkate alınarak bundan sonraki çalışmalarda sadece hidroklorik asit kullanılmıştır.

Donör fazın hazırlanmasında kullanılan hidroklorik asit derişiminin etkisini belirlemek üzere sırası ile 0.25 – 0.50 – 1.0 – 1.5 – 2.0 M sulu asit çözeltisi kullanılmıştır. Yapılan ekstraksiyon çalışması sonunda donör fazda dikromat iyonu hazırlanmasında en etkin asit derişiminin 1,0 M olduğu sonucuna varılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda donör fazın hazırlanmasında 1.00 M hidroklorik asit kullanılmıştır.

Donör fazda ekstrakte edilecek dikromat iyonu derişiminin etkisi çalışmasında önceki optimum şartlarda üç farklı dikromat derişimi varlığında gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon verimi, ekstraksiyon süresi, membran fazda birikim

ve hız sabitleri dikkate alındığında optimum dikromat iyonu derişiminin 5.0×10^{-4} M olduğu belirlenmiştir. Bu şartlarda sistemdeki taşıyıcı reaktif toplam mol sayısı dikromat iyonu toplam mol sayısının 2 katı olmaktadır.

Ekstraksiyon üzerinde akseptör faz türünün etkisi çalışmasında sulu akseptör faz oluşturulmasında üç farklı tuz, aynı derişimli amonyum karbonat, amonyum bikarbonat ve amonyum asetat kullanılmıştır. Ekstraksiyon verimi, ekstraksiyon süresi, membran fazda birikim, hız sabitleri ve yarılanma süresi bakımından sıyırma özelliği en mükemmel tuzun amonyum karbonat olduğu bulunmuştur.

Akseptör fazda kullanılan tuz derişiminin etkisi çalışmasında amonyum karbonatın derişimi 0.50, 1.00 ve 1.50 M seçilmiştir. Ekstraksiyon verimi, süresi ve yarılanma süresi bakımından 0.50 ve 1.00 M tuz derişimi benzer özellik gösterirken membran fazdan akseptör faza geçiş hızı ve buna bağlı olarak membran fazda birikim esas alındığında 1.00 M derişim daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

Donör ve akseptör faz bileşenlerinin ekstraksiyon üzerine etkisi tamamlandıktan sonra belirlenen optimum şartlarda taşıyıcı ligand derişiminin etkisi çalışılmıştır. Bu amaç ile taze distillenmiş kerozen içinde 3.00×10^{-4} , 6.2×10^{-4} , 1.24×10^{-3} ve 1.84×10^{-3} M derişimli TOPO içeren membran faz hazırlanarak çalışmalar tekrarlanmıştır. İlk iki düşük derişimli TOPO varlığında ekstraksiyon süresi iki kat sürdürülmesine rağmen verim %90 altında kalmıştır. Son iki yüksek derişimli TOPO varlığında ekstraksiyon süresi %20 daha kısa bulunmuştur. Dikromatın membran fazdan akseptör faza taşınım hızı en yüksek ve dolayısıyla membran fazda orta düzeyde birikimin gerçekleştiği 1.24×10^{-3} M TOPO derişimi en etkin taşıyıcı ligand derişimi olduğu sonucuna varılmıştır. Bu şartlarda sistemdeki toplam TOPO mol sayısı toplam dikromat mol sayısının iki katı olduğu sonucu bir molekül dikromatın 2 molekül TOPO ile etkileştiği ve en etkin taşınımın gerçekleştiği bulgusunu güçlendirmektedir.

Yukarıda belirtilen değişkenlerin çalışılmasında reaktör türü (C) ve toplam hacmi (290 ml), donör=akseptör faz hacmi (103 mL) / membran faz hacmi(83 mL), reaktör cam filtre prozite nosu(0), membran fazı donör ve akseptör faz içinden çok sayıda damlacıklar halinde akışını sağlayan peristaltik pompa rpm, sistem sıcaklığı (25°C) sabit tutulmuştur. Belirtilen sabit sistem şartlarında ekstraksiyon optimum şartları belirlenmiştir ki; donör fazın hazırlanmasında 1.00 M hidroklorik asit içinde

5.00×10^{-4} M dikromat çözeltisi, akseptör fazın hazırlanmasında 1.00 M amonyum karbonat çözeltisi, membran fazın hazırlanmasında ise taze distillenmiş kerosen içinde 1.24×10^{-3} M TOPO çözeltisi kullanılmasının en etkin ekstraksiyon şartları olduğu sonucuna varılmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde ekstraksiyon (MDLM) sistem şartlarının ekstraksiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Suda çözünmeyen kerosenli membran fazın sulu donör ve akseptör faz içinde çok sayıda damlacıklar halinde reaktör tabanından membran faz hacmine kadar akışı sabit hızla (rpm) çalışan peristaltik pompa ile sağlanmıştır. Reaktör alt kısmındaki cam filtre membran fazın damlacıklara ayrılmasını sağlamıştır. Cam filtre porozitesi sabit tutulduğundan peristaltik pompa rpm değeri değiştirilmesinde, membran damlacığının donör ve akseptör faz içinde kalış süresi etkin olarak değişmektedir. Kalış ve temas süresinin değişmesi dikromatın donör fazdan alınması ve akseptör faza bırakılmasını etkilemektedir. Bu amaç ile peristaltik pompa rpm değeri 80 – 100 – 120 olmak üzere üç farklı akış için çalışma yapılmıştır. Ekstraksiyon süre ve verimi sırası ile 120 dak - %90.87, 100 dak - %96.31, 80 dak - %96.89 olarak belirlenmiştir. Yaklaşık aynı verimin farklı sürelerde elde edilmesi membran fazın toplam sirkülasyon sayısı ile orantılı olduğu sonucunu göstermektedir. Dikromat aktarım hız sabitlerinin düzenli artışı, yarılanma süresi ve t_{max} sürelerinin düzenli azalışı da damlacıkların temas süresinden çok membran fazın akış-devir daim sayısı ile orantılı olduğunu doğrulamaktadır. Daha yüksek rpm değerlerinde membran fazın köpürmesine ve ekstraksiyon sistem işletmesine olumsuz etki yapmaktadır. Önceki çalışmalarda olduğu gibi bundan sonraki çalışmalarda da peristaltik pompa 100 rpm değerinde çalıştırılmıştır.

Belirtilen optimum şartlarda donör=akseptör faz hacmi(V_{sulu})/mambran faz hacmi(V_{org}) oranı değiştirilerek çalışılmıştır. Bu parametre ile taşıyıcı ligant/dikromat oranı değiştiği gibi damlacıkların sulu fazda aldığı yol, dolayısıyla temas süresi de değişmektedir. Hacim oranları 1.00, 1.25 ve 1.50 olacak şekilde sistem hazırlanmış ve çalışılmıştır. Ekstraksiyon verim ve süresi, hız sabitlerinin büyüklüğü düzenli artarken yarılanma süresi ise azalmaktadır. Membran fazı daha az olmak olumsuzluk değil olumlu etkilemektedir. Böylece ligant ve organik çözücü maliyeti düşecektir. Verilen düzende temas süresi artmaktadır ki ekstraksiyonu olumlu yönde

etkilemektedir. En etkin ekstraksiyon hacimler oranı 1.50 olmasında gerçekleşmektedir. Diğer değişkenlerin incelenmesinde hacim oranı 1.25 alındığı için bundan sonraki çalışmalarda da bu oran kullanılmıştır.

Belirlenen optimum ekstraksiyon sistemi ve diğer değişkenler sabit tutularak C reaktör türünün cam filtre porozite nosu değişen sistem imal ettirilmiş ve porozite nosu 00, 0, 1 ve 2 olan reaktörler sistemde kullanılmıştır. Cam filtre porozite nosu büyüdükçe gözenek boyutu küçülmektedir. Böylece oluşan membran damla boyutu etkin oranda küçülmekte, sulu faz ile temas eden toplam membran yüzey alanı büyümekte, basınç nedeni ile akış hızı kısmen artmaktadır. Dört farklı cam filtre kullanılmasında toplam ekstraksiyon verimi %90 altına düşmezken gözenek boyutu küçüldükçe ekstraksiyon süresi azalmakta, hız sabitlerinde düzenli değişme yoksa da genel olarak artmakta, yarılanma süresi ise düzenli azalmaktadır. Membran fazdaki dikomat birikmesi 2 nolu cam filtrede en düşük olmaktadır. Sonuçlar cam filtre porozitesinin önemli bir değişken olduğunu göstermiş olup damlacık boyutu küçüldükçe, damla sayısı arttıkça, toplam membran yüzey alanı büyüdükçe dikromat taşınması daha etkin hale gelmektedir. İşletme maliyeti için önemli bir faktör olduğu sonucuna varılmıştır.

Yukarıda açıklanan optimum şartlarda cam filtre nosu aynı olan farklı boyutlu ve hacimli reaktör imal ettirilerek MDLM sistemi kısmen değiştirilmiştir. Bu bölümde kullanılan MDLM sistemindeki reaktörlere ait bazı özellikler aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 5.1 ve Tablo 5.2). C ve B reaktörü aynı iç çaplı ancak C B'den 3 cm daha uzun. A reaktörü iç çapı en büyük ancak membran damlanın aldığı yol en kısadır. Ekstraksiyon verimi, süresi, membran fazda birikim dikkate alındığında B ve C reaktörleri arasında çok büyük farklılık bulunmaz iken A reaktörü kullanıldığında membran fazda birikim artmakta, ekstraksiyon süresi %70 artmaktadır. Tablo 4.22'de verilen kinetik bulgular daha düzenli değişmektedir. Reaktör sıralamasına (A –B–C) göre hız sabitleri düzenli artmakta, yarılanma ve t_{max} süreleri düzenli azalmaktadır. Verilen düzende damla membranın donör ve akseptör fazda aldığı yol artmakta, temas süresi artmakta, dikromatın taşıyıcı ligant ve sıyırıcı ortam ile etkileşim süresi artmaktadır. Ekstraksiyonda taşıyıcı ligant ile taşınan grubun temas süresi ve kompleksin sıyırıcı ortamda temas süresi gerekli dengenin kurulması için önemli parametrelerden birisidir. Reaktörlerdeki bu yolun uzatılması önemli bir sonuçtur.

Tablo 5. 1 MDLM ekstraksiyon sistemindeki reaktör türlerinin boyutları

Reaktör	$r_{iç}$ (cm)	$r_{dış}$ (cm)	a(cm)	b(cm)	c(cm)	d(cm)	e(cm)
A	1.50	3	5	8	2	2	1.5
B	1.25	2	5	15	2	2	1.5
C	1.25	2.5	8	15	2	2	1.5
D	1.50	2.5	6	16	2	2	1.5

Tablo 5. 2 MDLM ekstraksiyon sistemindeki reaktör türlerinin boyutları

Reaktör	a(cm ³)	a+b(cm ³)	a+b+c(cm ³)	a+b+c+d(cm ³)
A	50	140	165	175
B	25	85	100	110
C	50	125	135	140
D	50	150	175	180

Çalışılan en son değişken sistem sıcaklığıdır. C reaktörünün ve diğer optimum şartların kullanıldığı ekstraksiyonda sistem sıcaklığı 15 – 20 – 25 - 30 ve 35°C alınarak, tekrarlanmıştır. Kriyostat sıcaklığı ayarlanarak tüm MDLM sisteminin termal dengede ve sabit sıcaklıkta olması sağlanmıştır. Tüm kinetik çalışmalarda beklenen sonuç sıcaklıkla olayın ya olumlu ya da olumsuz yönde etkilenmesidir. Çalışmamızda bu sonuca ulaşamamıştır. Düşük sıcaklıktan 25°C kadar yaklaşık aynı verim için ekstraksiyon süresi azalırken daha yüksek sıcaklıklarda artmıştır. Tablo 4.24'de görüldüğü gibi hız sabitleri, yarılanma ve t_{max} süreleri de benzer değişim göstermiştir. Bulgular ekstraksiyon için en uygun sıcaklığın 25°C olduğunu göstermektedir.

Yapılan çalışma ve bulgulardan ekstraksiyon sisteminin orijinal olduğu, reaktör boyutlarının imalat şartları nedeni ile daha farklı kılınmadığı, peristaltik pompa zamanla aynı debide akış sağlayamadığı, ortamdaki iyon derişiminin kesiksiz-sürekli belirlenemediği gibi hata kaynakları olduğu düşünülmektedir.

Gerekli hesaplama ve planlamadan sonra reaktör boyutları, cam filtre porozite numaraları yeniden belirlenmeli, aynı cam malzemeden seri reaktör imalatı yapılarak bilhassa MDLM sistem şartlarının etkisi daha optimize edilmelidir. MDLM sistemi iyileştirildikten sonra yayınlanan ekstraksiyon çalışmaları veya yeni çalışmalar planlanmalıdır.

6. KAYNAKÇA

Alpaydin, S., Saf, A. Ö., Bozkurt, S., & Sirit, A., “Kinetic study on removal of toxic metal Cr(VI) through a bulk liquid membrane”, *Desalination*, 275, 166–171 (2011).

Bayat, O., “*Metalik Cevherleri Zenginleştirme Yöntemleri*”, Adana: Çukurova Üniversitesi, 12 – 13, (2009).

Berk, V., “*Yüzey İşlemler Teknolojileri*”, 62, (2004).

Bhowal, A., Bhattacharyya, G., Inturu, B., & Datta, S., “Continuous removal of hexavalent chromium by emulsion liquid membrane in a modified spray column”, *Separation and Purification Technology*, 99, 69 – 76, (2012).

Chakraborty, M., Bhattacharya, C., Datta, S., “Studies on Transport Mechanism of Nickel (II) from an Acidic”, *Journal of Energy, Heat and Mass Transfer*, 24, 75 – 88, (2002).

Chiha, M., Samar, M. H., & Hamdaoui, O., “Extraction of chromium (VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM)”, *Desalination*, 194, 69 – 80, (2006).

Devlet Planlama Teşkilatı, “*Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Metal Madenler Alt Komisyonu Krom Çalışma Grubu Raporu DPT:2626 - ÖİK: 637*”, Ankara: T.C. Kalkınma Bakanlığı, (2001).

Diaconu, I., Ruse, E., Aboul-Enein, H. Y., Bunaciu, A. A., “Analytical Applications of Transport through Bulk Liquid Membranes”, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, (2015).

Donat, R., Durmaz, Ö., Cetişli, H., “Transportation and kinetic analysis of Mo(VI) ions through a MDLM system containing TNOA as carrier”, *Journal of Hazardous Materials*, 294, 17 – 26, (2015).

Durmaz, Ö., “Sıvı Membran Tekniği İle Bazı Ağır Metal İyonlarının Ekstraksiyonlarının İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2016).

Durmaz, Ö., Donat, R., Cetişli, H., “Transportation of Pb(II) ions with D2EHPA as Carrier by MDLM System”, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 5, 47-56, (2016).

- Durmaz, Ö., Donat, R., Cetişli, H., “The kinetic analysis of optimization and selective transportation of Cu(II) ions with TNOA as carrier by MDLM system”, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25, 415-425, (2017).
- Erden, K. E., “Sıvı Membran Tekniği İle Uranyum İyonlarının Farklı Taşıyıcı Ligandlarla Seçimli Ekstraksiyonunun İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi Nükleer Bilimleri Enstitüsü, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı*, İzmir, (2013).
- Fei, D., Lifeng, Z., Dang, Y., Zhou, X., Xiao, J., “Studies on the extraction of chromium(III) by emulsion liquid membrane”, *Journal of Hazardous Materials*, 178, 130 – 135, (2010).
- Frites, M., Samar, M. E., Boutefnouchet, N., Abbaci, A., “Extraction of Chromium(VI) From Aqueous Solution by Liquid Surfactant Membrane”, *Asian Journal of Chemistry*, 17, 1397 – 1405, (2005).
- Garcia, M. G., Acosta, A. O., Marchese, J., “Emulsion liquid membrane pertraction of Cr(III) from aqueous solutions using PC-88A as carrier”, *Desalination*, 318, 88 – 96, (2013).
- Gibb, H. J., Lees, P. S., Pinsky, P. F., Rooney, B. C., “Clinical Findings of Irritation Among Chromium Chemical Production Workers”, *American Journal of Industrial Medicine*, 38(2), 127 – 131, (2000).
- Gibb, H. J., Lees, P. S., Pinsky, P. F., Rooney, B. C., “Lung Cancer Among Workers in Chromium Chemical Production”, *American Journal of Industrial Medicine*, 38(2), 115 – 126, (2000).
- Goyal, R. K., Jayakumar, N. S., Hashim, M. A., “Chromium removal by emulsion liquid membrane using [BMIM]+[NTf2]- as stabilizer and TOMAC as extractant”, *Desalination*, 278, 50-56, (2011).
- Güler, L., Büyükgüngör, H., “İleri Arıtımda Sıvı Membranlar”, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 2, 30-44, (2006).
- Gümüş, A., “*Metalik Maden Yatakları*”, İstanbul: Çağlayan Basımevi, (1979).
- Gündüz, T., “*Çevre Sorunları*”, Ankara: Bilge Yayıncılık, (1994).
- Gündüz, T., “*İnstrümental Analiz*”, Ankara: Gazi Kitabevi, (2007).
- Hasan, M. A., Selim, M. T., Mohamed, K. M., “Removal of chromium from aqueous waste solution using liquid emulsion membrane”, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1537 – 1541, (2009).
- Huang, T. C., Huang, C. C., Chen, D. H., “Extraction Equilibria of Chromium(VI) from Sulfuric Acid Solutions with Tri-n-octylphosphine Oxide”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 73, 43 – 53, (1998).

Huang, T.-C., Huang, C.-C., Chen, D.-H., “Transport of Chromium(VI) through a Supported Liquid Membrane Containing Tri-n-octylphosphine Oxide”, *Separation Science and Technology*, 33(13), 1919-1935, (1998).

Kadous, A., Didi, M.A., Villemin, D., “Extraction of uranium(VI) using D₂EHPA/TOPO based supported liquid membrane”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 280, 157-165, (2009).

Kislik, S.V., “*Liquid membranes: principles and applications in chemical separations and wastewater treatment*”, First Ed., Elsevier, UK, (2010).

Koç, Ş., “*Maden Yatakları Ders Notları*”, Ankara: Ankara Üniversitesi, 71 – 72, (2010).

Koçak, İ., “*Ters osmoz sistemiyle sudan borun uzaklaştırılması*”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, (2007).

Konczyk, J., Kozłowski, C., Walkowiak, W., “Removal of chromium(III) from acidic aqueous solution by polymer inclusion membranes with D2EHPA and Aliquat 336”, *Desalination*, 263, 211 – 216, (2010).

Kozłowski, C. A., Walkowiak, W., “Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers”, *Journal of Membrane Science*, 266, 143 – 150, (2005).

Kumbasar, R. A., “Studies on extraction of chromium (VI) from acidic solutions containing various metal ions by emulsion liquid membrane using Alamine 336 as extractant”, *Journal of Membrane Science*, 325, 460 – 466, (2008).

Lanouette, H. K., Paulson, G. E., “Heavy Metal Removal”, *Chemical Engineering Deskbook Issue I*, 73 – 80, (1977).

Lazarova Z., Boyadzhiev, L., “Kinetic aspects of copper (II) transport across liquid membrane containing LIX-860 as a carrier”, *Journal of Membrane Science*, 78, 239 – 245, (1993).

Li N.N., “Separating hydrocarbons with liquid membranes”, *US Patent* 3, 410, 794, (1968).

Cahn, R.P., Li, N.N., “Separation of Phenol from Waste Water by the Liquid Membrane Technique”, *Separation Science And Technology*, 9, 505 – 519, (1974).

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, www.mta.gov.tr, (24.09.2017), http://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/images/b_h/krom.jpg.

Malik, M. A., Hashim, M. A., Nabi, F., “Extraction of Metal Ions by ELM Separation”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33, 346 – 356, (2011).

- Mane, C. P., Mahamuni, S. V., Kolekar, S. S., Han, S. H., Anuse, M. A., “Hexavalent chromium recovery by liquid–liquid extraction with 2-octylaminopyridine from acidic chloride media and its sequential separation from other heavy toxic metal ions”, *Arabian Journal of Chemistry*, 9, 1420 – 1427, (2016).
- Muthuraman, G., Teng, T. T., Leh, C. P., Norli, I., “Use of bulk liquid membrane for the removal of chromium (VI) from aqueous acidic solution with tri-n-butyl phosphate as a carrier”, *Desalination*, 249, 884 – 890, (2009).
- Nawaz, R., Ali, K., Ali, N., Khaliq, A., “Removal of Chromium(VI) from Industrial Effluents Through Supported Liquid Membrane Using Trioctylphosphine Oxide as a Carrier”, *Journal of Brazilian Chemical Society*, 27, 209 – 220, (2016).
- Neplenbroek, A. M., Bargeman, D., Smolders, C. A., “Nitrate removal using supported liquid membranes: transport mechanism”, *Journal of Membrane Science*, 67, 107 – 119, (1992).
- Nosrati, S., Jayakumar, N. S., Hashim, M. A., “Extraction performance of chromium (VI) with emulsion liquid membrane by Cyanex 923 as carrier using response surface methodology”, *Desalination*, 266, 286 – 290, (2011).
- Occupational Safety and Health Administration, “*Hexavalent Chromium*”, Washington DC: US Department of Labor, OSHA 3373-10, (2009).
- Parhi, P. K., “Supported Liquid Membrane Principle and Its Practices: A Short Review”, *Journal of Chemistry*, 11, (2013).
- Patterson, J. W., “*Industrial wastewater treatment technology*”, Second Edition, Stoneham: Butterworth Publishers, 261 – 270, (1985).
- Rajasimman, M., Karthic, P., “Application of response surface methodology for the extraction of chromium (VI) by emulsion liquid membrane”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41, 105-110, (2010).
- Riesefeld, E. H., Nernst, W., “Ueber elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel”, *Annalen der Physik*, 313, 600 – 608, (1902).
- Sadyrbaeva, T. Z., “Removal of chromium(VI) from aqueous solutions using a novel hybrid liquid membrane—electrodialysis process”, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 99, 183 – 191, (2016).
- Saravanan, S., Begum, K. S., Anantharaman, N., “Removal of Hexavalent Chromium by Emulsion Liquid Membrane Technique”, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 42, 333 – 342, (2006).
- Shupack, S. I., “The Chemistry of Chromium and Some Resulting Analytical Problems”, *Environmental Health Perspectives*, 92, 7 – 11, (1991).

Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R., “*Principles of Instrumental Analysis*”, Belmont: Thomson Brooks/Cole, (1998).

Smith, R. G., Lec, D. H. K., “*Chromium in Metallic Contaminants and Human Health*”, New York: Academic Press, (1972).

Taşkaya, B., “Tarım ve Çevre”, *Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü*, (2007).

Tchobanoglous, G., Burton, F. L., “*Wastewater Engineering: Treatment Disposal Reuse*”, McGraw-Hill, (1991).

Tuck, D. G., Walters, R. M., “The Extraction of Chromium(v1) from Aqueous Solution by Tri-n-butyl Phosphate”, *Journal of Chemical Society*, 0, 1111 – 1120, (1963).

Venkateswaran, P., Palanivelu, K., “Studies on recovery of hexavalent chromium from plating wastewater by supported liquid membrane using tri-n-butyl phosphate as carrier”, *Hydrometallurgy*, 78, 107 – 115, (2005).

Zhang, W., Liu, J., Ren, Z., Wang, S., “Kinetic study of chromium(VI) facilitated transport through a bulk liquid membrane using tri-n-butyl phosphate as carrier”, *Chemical Engineering Journal*, 150, 83 – 89, (2009).

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	:Tuncay BALKAYA
Doğum Yeri ve Tarihi	:İSTANBUL 29.09.1989
Lisans	:Pamukkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
Elektronik posta	:tncyblky@gmail.com
İletişim Adresi	:Kazım Karabekir Mah. 1042 Sok. No 30 D:5 Esenler İSTANBUL