



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

YIĞIN (BULK) SIVI MEMBRANLARIN AYIRMA
PERFORMANSLARINI ETKİLEYEN PARAMETRELERİN
İNCELENMESİ

Tuba KAYA DOĞAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mehmet BİLGİN

Mayıs, 2017

İSTANBUL

Bu çalışma 13.06.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

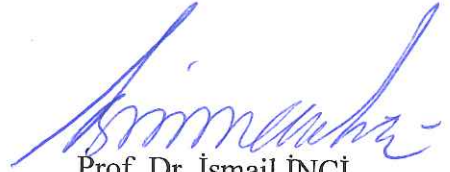
Tez Jürisi



Prof. Dr. Mehmet BİLGİN(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İsmail KIRBAŞLAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İsmail İNCİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Şaziye
ABDURRAHMANOĞLU
Marmara Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi



20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim süresince bilgi ve yardımını esirgemeyen, mühendis bakış açısıyla hareket etmeyi öğreten çok değerli hocam ve İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dekanımız sayın Prof. Dr. Mehmet BİLGİN 'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez sürecim boyunca gerek bilgi birikimiyle gerekse manevi desteğiyle yol gösteren, tecrübelerini paylaşan ve çözüm odaklı düşünmeye teşvik eden çok değerli hocam sayın Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ 'ye en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Deneysel çalışma sürecim boyunca bana her konuda yardımcı olmaya çalışan Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı'nın tüm değerli akademisyenlerine ve İstanbul Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Hayatım boyunca ufkumu açan, bilime yönelmemi sağlayan ve her zaman sevgisini hissettiren abim Uğur KAYA ve sevgi ve desteğini esirgemeyip her zaman yanımda olarak bana güç veren sevgili eşim Ural DOĞAN 'a teşekkürlerimi borç bilirim.

Bu tezi hayatım boyunca her zaman beni daha iyisini yapabileceğime inandıran, sevgilerini esirgemeyen, çıktığım her yolda beni en çok destekleyen ve herkesten çok mutlu olan emeklerini hiçbir zaman ödeyemeyeceğim annem Fadime KAYA ve ilk öğretmenim babam Sabri KAYA 'a ithaf ediyorum.

Mayıs 2017

Tuba KAYA DOĞAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ	xv
SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. AYIRMA İŞLEMLERİ	3
2.2.EKSTRAKSİYON.....	3
2.2.1.Katı-Sıvı Ekstraksiyon	4
2.2.2.Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon.....	4
2.2.3.Nernst Dağılım Kanunu	5
2.2.4.Ekstraksiyonda Çözücü Çeşitleri	5
2.2.5. Ekstraksiyonda Çözücü Seçimi.....	7
2.2.6.Reaktif Ekstraksiyon	8
2.3.MEMBRAN SİSTEMLER	10
2.3.1.Sıvı Membranlar	11
2.3.2.Sıvı Membran Sistemlerinin Transfer Mekanizmaları.....	14
2.3.3.Yığın (Bulk) Sıvı Membran Sistemleri	15
2.4.LİTERATÜRDE YAPILAN ÇALIŞMALAR	17
3. MALZEME VE YÖNTEM	19
3.1.FORMİK ASİT	19
3.2.TAŞIYICI REAKTİFLER.....	21
3.2.1.Tributilamin	21
3.2.2. Tributil Fosfat	22
3.3.SEYRELTİCİLER.....	24

3.3.1.Etil Butirat.....	24
3.3.2.Etil Dekanoat.....	25
3.3.3.1-Nonanol.....	25
3.4.REAKTİF EKSTRAKSİYON DENEMELERİ	26
3.5.YIĞIN (BULK) SIVI MEMBRAN DENEMELERİ	28
4. BULGULAR	31
4.1. REAKTİF EKSTRAKSİYON DENEMELERİNE AİT VERİLER	31
4.1.1. Su-Formik Asit-Tributilamin+Çözücü Sistemleri	31
4.1.2. Su-Formik Asit-Tributil Fosfat+Çözücü Sistemleri	33
4.2. YIĞIN SIVI MEMBRAN DENEMELERİNE AİT VERİLER	35
4.2.1. Formik Asit-Tributilamin-Etil Butirat Sistemleri	35
4.2.2. Formik Asit-Tributilamin+Etil Dekanoat Sistemleri	44
4.2.3. Formik Asit-Tributilamin+1-Nonanol Sistemleri	46
4.2.4. Formik Asit-Tributil Fosfat+Etil Butirat Sistemleri	48
4.2.5. Formik Asit-Tributil Fosfat+Etil Dekanoat Sistemleri	56
4.2.6. Formik Asit-Tributil Fosfat+1-Nonanol Sistemleri	58
4.3. YIĞIN (BULK) SIVI MEMBRANLARIN AYIRMA PERFORMANSINI ETKİLEYEN PARAMETRELER.....	63
4.3.1. Taşıyıcı Madde Etkisi	64
4.3.2. Çözücü Türü Etkisi	72
4.3.3. Faz Oranları Etkisi	76
4.3.4. Sıyırıcı Faz Türü Etkisi	78
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	82
5.1. REAKTİF EKSTRAKSİYON DENEMELERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ... ..	82
5.2. YIĞIN SIVI MEMBRAN SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	85
KAYNAKLAR	94
ÖZGEÇMİŞ.....	99

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Sıvı membran sistemlerinin transfer mekanizmaları.....	14
Şekil 2.2: Yığın (bulk) sıvı membran hücre çeşitlerine örnekler.....	16
Şekil 3.1: Formik asit yapısal ve molekül formülü.....	19
Şekil 3.2: Tributilamin yapısal ve molekül formülü.....	21
Şekil 3.3: Tributil fosfat yapısal ve molekül formülü.....	23
Şekil 3.4: Etil butirat yapısal ve molekül formülü.....	24
Şekil 3.5: Etil dekanolat yapısal ve molekül formülü.....	25
Şekil 3.6: 1-Nonanol yapısal ve molekül formülü.....	26
Şekil 3.7: Yığın (bulk) sıvı membran denemelerine ait cam hücre.....	28
Şekil 4.1: Su-FA-(TBA+çözücü) sistemlerinde organik fazdaki amin konsantrasyonuna göre dağılma katsayısı değerlerinin değişimi. Δ: Etil butirat; ○:1-nonanol; ◇: Etil dekanolat.....	32
Şekil 4.2: Su-FA-(TBA+çözücü) sistemlerinde organik fazdaki amin konsantrasyonuna göre yükleme faktörü değişimi. Δ: Etil butirat; ○:1-nonanol; ◇: Etil dekanolat.....	32
Şekil 4.3: Su-FA-(TBA+çözücü) sistemlerinde organik fazdaki amin konsantrasyonuna göre ekstraksiyon etkinliği yüzdesi değişimi. Δ: Etil butirat; ○:1-nonanol; ◇: Etil dekanolat.....	32
Şekil 4.4: Su-FA-(TBP+çözücü) sistemlerinde organik fazdaki amin konsantrasyonuna göre dağılma katsayısı değişimi. Δ: Etil butirat; ○:1-nonanol; ◇: Etil dekanolat.....	34
Şekil 4.5: Su-FA-(TBP+çözücü) sistemlerinde organik fazdaki amin konsantrasyonuna göre yükleme faktörü değişimi. Δ: Etil butirat; ○:1-nonanol; ◇: Etil dekanolat.....	34
Şekil 4.6: Su-FA-(TBP+çözücü) sistemlerinde organik fazdaki amin konsantrasyonuna göre ekstraksiyon etkinliği yüzdesi değişimi. Δ: Etil butirat; ○:1-nonanol; ◇: Etil dekanolat.....	34

- Şekil 4.7:** Formik asit-TBA-EB 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB, ■:1,5mol/L TBA+EB.37
- Şekil 4.8:** Formik asit-TBA-EB 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB, ■:1,5mol/L TBA+EB.37
- Şekil 4.9:** Formik asit-TBA-EB 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB, ■:1,5mol/L TBA+EB.37
- Şekil 4.10:** Formik asit-TBA-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 1N NaOH sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB, ■:1,5mol/L TBA+EB.39
- Şekil 4.11:** Formik asit-TBA-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 1N NaOH sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB, ■:1,5mol/L TBA+EB.39
- Şekil 4.12:** Formik asit-TBA-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 1N NaOH sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB, ■:1,5mol/L TBA+EB.39
- Şekil 4.13:** Formik asit-TBA-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 2N NaOH sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB, ■:1,5mol/L TBA+EB.41
- Şekil 4.14:** Formik asit-TBA-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 2N NaOH sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB, ■:1,5mol/L TBA+EB.41
- Şekil 4.15:** Formik asit-TBA-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 2N NaOH sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB, ■:1,5mol/L TBA+EB.41
- Şekil 4.16:** Formik asit-TBA-EB 1:2:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB.43

- Şekil 4.17:** Formik asit-TBA-EB 1:2:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB.43
- Şekil 4.18:** Formik asit-TBA-EB 1:2:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB.43
- Şekil 4.19:** Formik asit-TBA-ED 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+ED, ◆:1mol/L TBA+ED.....45
- Şekil 4.20:** Formik asit-TBA-ED 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+ED, ◆:1mol/L TBA+ED.....45
- Şekil 4.21:** Formik asit-TBA-ED 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+ED, ◆:1mol/L TBA+ED.....45
- Şekil 4.22:** Formik asit-TBA-NON 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+NON, ◆:1mol/L TBA+NON.....47
- Şekil 4.23:** Formik asit-TBA-NON 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+NON, ◆:1mol/L TBA+NON.....47
- Şekil 4.24:** Formik asit-TBA-NON 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+NON, ◆:1mol/L TBA+NON.....47
- Şekil 4.25:** Formik asit-TBP-EB 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBP+EB, ◆:1mol/L TBP+EB, ■:1,5mol/L TBP+EB. ..49
- Şekil 4.26:** Formik asit-TBP-EB 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBP+EB, ◆:1mol/L TBP+EB, ■:1,5mol/L TBP+EB. ..49
- Şekil 4.27:** Formik asit-TBP-EB 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBP+EB, ◆:1mol/L TBP+EB, ■:1,5mol/L TBP+EB. ..50
- Şekil 4.28:** Formik asit-TBP-EB 1:2:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri. ◆:1mol/L TBP+EB.51
- Şekil 4.29:** Formik asit-TBP-EB 1:2:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri. ◆:1mol/L TBP+EB.51

- Şekil 4.30:** Formik asit-TBP-EB 1:2:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri. ◆:1mol/L TBP+EB.51
- Şekil 4.31:** Formik asit-TBP-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 1N NaOH sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBP+EB, ◆:1mol/L TBP+EB, ■:1,5mol/L TBP+EB. ..53
- Şekil 4.32:** Formik asit-TBP-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 1N NaOH sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBP+EB, ◆:1mol/L TBP+EB, ■:1,5mol/L TBP+EB. ..53
- Şekil 4.33:** Formik asit-TBP-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 1N NaOH sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBP+EB, ◆:1mol/L TBP+EB, ■:1,5mol/L TBP+EB. ..53
- Şekil 4.34:** Formik asit-TBP-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 2N NaOH sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBP+EB, ◆:1mol/L TBP+EB, ■:1,5mol/L TBP+EB. ..55
- Şekil 4.35:** Formik asit-TBP-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 2N NaOH sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBP+EB, ◆:1mol/L TBP+EB, ■:1,5mol/L TBP+EB. ..55
- Şekil 4.36:** Formik asit-TBP-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 2N NaOH sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBP+EB, ◆:1mol/L TBP+EB, ■:1,5mol/L TBP+EB. ..55
- Şekil 4.37:** Formik asit-TBP-ED 1:1:1 sıyırma fazı: Su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBP+ED, ◆:1mol/L TBP+ED.57
- Şekil 4.38:** Formik asit-TBP-ED 1:1:1 sıyırma fazı: Su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBP+ED, ◆:1mol/L TBP+ED.57
- Şekil 4.39:** Formik asit-TBP-ED 1:1:1 sıyırma fazı: Su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBP+ED, ◆:1mol/L TBP+ED.57
- Şekil 4.40:** Formik asit-TBP-NON 1:1:1 sıyırma fazı: Su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBP+NON, ◆:1mol/L TBP+NON.59
- Şekil 4.41:** Formik asit-TBP-NON 1:1:1 sıyırma fazı: Su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBP+NON, ◆:1mol/L TBP+NON.59
- Şekil 4.42:** Formik asit-TBP-NON 1:1:1 sıyırma fazı: Su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBP+NON, ◆:1mol/L TBP+NON.59

Şekil 4.43: FA-TBA+EB-1:1:1-SF:Su ve FA-TBP+EB-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:0,5mol/L TBA+EB+Su, ◆:1mol/L TBA+EB+Su, ■:1,5mol/L TBA+EB+Su, Δ:0,5mol/L TBP+EB+Su, ◇:1mol/L TBP+EB+Su, □:1,5mol/L TBP+EB+Su.64

Şekil 4.44: FA-TBA+EB-1:1:1-SF:Su ve FA-TBP+EB-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:0,5mol/L TBA+EB+Su, ◆:1mol/L TBA+EB+Su, ■:1,5mol/L TBA+EB+Su, Δ:0,5mol/L TBP+EB+Su, ◇:1mol/L TBP+EB+Su, □:1,5mol/L TBP+EB+Su.65

Şekil 4.45: FA-TBA+EB-1:1:1-SF:Su ve FA-TBP+EB-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:0,5mol/L TBA+EB+Su, ◆:1mol/L TBA+EB+Su, ■:1,5mol/L TBA+EB+Su, Δ:0,5mol/L TBP+EB+Su, ◇:1mol/L TBP+EB+Su, □:1,5mol/L TBP+EB+Su.65

Şekil 4.46: FA-TBA+EB-1:1:1-SF:2N NaOH ve FA-TBP+EB-1:1:1-SF:2N NaOH sistemlerinde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:0,5mol/L TBA+EB+2N NaOH, ◆:1mol/L TBA+EB+2N NaOH, ■:1,5mol/L TBA+EB+2N NaOH, Δ:0,5mol/L TBP+EB+2N NaOH, ◇:1mol/L TBP+EB+2N NaOH, □:1,5mol/L TBP+EB+2N NaOH.66

Şekil 4.47: FA-TBA+EB-1:1:1-SF:2N NaOH ve FA-TBP+EB-1:1:1-SF:2N NaOH sistemlerinde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:0,5mol/L TBA+EB+2N NaOH, ◆:1mol/L TBA+EB+2N NaOH, ■:1,5mol/L TBA+EB+2N NaOH, Δ:0,5mol/L TBP+EB+2N NaOH, ◇:1mol/L TBP+EB+2N NaOH, □:1,5mol/L TBP+EB+2N NaOH.67

Şekil 4.48: FA-TBA+EB-1:1:1-SF:2N NaOH ve FA-TBP+EB-1:1:1-SF:2N NaOH sistemlerinde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:0,5mol/L TBA+EB+2N NaOH, ◆:1mol/L TBA+EB+2N NaOH, ■:1,5mol/L TBA+EB+2N NaOH, Δ:0,5mol/L TBP+EB+2N NaOH, ◇:1mol/L TBP+EB+2N NaOH, □:1,5mol/L TBP+EB+2N NaOH.67

Şekil 4.49: FA-TBA+ED-1:1:1-SF:Su ve FA-TBP+ED-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:0,5mol/L TBA+ED+Su, ◆:1mol/L TBA+ED+Su, Δ:0,5mol/L TBP+ED+Su, ◇:1mol/L TBP+ED+Su.68

Şekil 4.50: FA-TBA+ED-1:1:1-SF:Su ve FA-TBP+ED-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:0,5mol/L TBA+ED+Su, ◆:1mol/L TBA+ED+Su, Δ:0,5mol/L TBP+ED+Su, ◇:1mol/L TBP+ED+Su.69

Şekil 4.51: FA-TBA+ED-1:1:1-SF:Su ve FA-TBP+ED-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:0,5mol/L TBA+ED+Su, ◆:1mol/L TBA+ED+Su, Δ:0,5mol/L TBP+ED+Su, ◇:1mol/L TBP+ED+Su.69

- Şekil 4.52:** FA-TBA+NON-1:1:1-SF:Su ve FA-TBP+NON-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:0,5mol/L TBA+NON+Su, ◆:1mol/L TBA+NON+Su, Δ:0,5mol/L TBP+NON+Su, ◇:1mol/L TBP+NON+Su.70
- Şekil 4.53:** FA-TBA+NON-1:1:1-SF:Su ve FA-TBP+NON-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:0,5mol/L TBA+NON+Su, ◆:1mol/L TBA+NON+Su, Δ:0,5mol/L TBP+NON+Su, ◇:1mol/L TBP+NON+Su.71
- Şekil 4.54:** FA-TBA+NON-1:1:1-SF:Su ve FA-TBP+NON-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:0,5mol/L TBA+NON+Su, ◆:1mol/L TBA+NON+Su, Δ:0,5mol/L TBP+NON+Su, ◇:1mol/L TBP+NON+Su.71
- Şekil 4.55:** FA-TBA+EB-1:1:1-SF:Su, FA- TBA+ED-1:1:1-SF:Su ve FA-TBA+NON-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. +:1mol/L TBA+EB-Su, -:1mol/L TBA+ED-Su, ×:1mol/L TBA+NON-Su.73
- Şekil 4.56:** FA-TBA+EB-1:1:1-SF:Su, FA- TBA+ED-1:1:1-SF:Su ve FA-TBA+NON-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. +:1mol/L TBA+EB-Su, -:1mol/L TBA+ED-Su, ×:1mol/L TBA+NON-Su.73
- Şekil 4.57:** FA-TBA+EB-1:1:1-SF:Su, FA- TBA+ED-1:1:1-SF:Su ve FA-TBA+NON-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. +:1mol/L TBA+EB-Su, -:1mol/L TBA+ED-Su, ×:1mol/L TBA+NON-Su.74
- Şekil 4.58:** FA-TBP+EB-1:1:1-SF:Su, FA- TBP+ED-1:1:1-SF:Su ve FA-TBP+NON-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. +:1mol/L TBP+EB-Su, -:1mol/L TBP+ED-Su, ×:1mol/L TBP+NON-Su.75
- Şekil 4.59:** FA-TBP+EB-1:1:1-SF:Su, FA- TBP+ED-1:1:1-SF:Su ve FA-TBP+NON-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. +:1mol/L TBP+EB-Su, -:1mol/L TBP+ED-Su, ×:1mol/L TBP+NON-Su.75
- Şekil 4.60:** FA-TBP+EB-1:1:1-SF:Su, FA- TBP+ED-1:1:1-SF:Su ve FA-TBP+NON-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. +:1mol/L TBP+EB-Su, -:1mol/L TBP+ED-Su, ×:1mol/L TBP+NON-Su.76
- Şekil 4.61:** FA-TBA+EB-SF:Su-1:1:1 /1:2:1 ve FA-TBP+EB-SF:Su-1:1:1/1:2:1 sistemlerinde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:1mol/L TBP+EB+Su+1:2:1, ◆:1mol/L TBA+EB+Su+1:2:1, Δ:1mol/L TBP+EB+Su+1:1:1, ◇:1mol/L TBA+EB+Su+1:1:1.77

- Şekil 4.62:** FA-TBA+EB-SF:Su-1:1:1 /1:2:1ve FA-TBP+EB-SF:Su-1:1:1/1:2:1 sistemlerinde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:1mol/L TBP+EB+Su+1:2:1, ◆:1mol/L TBA+EB+Su+1:2:1, Δ:1mol/L TBP+EB+Su+1:1:1, ◇:1mol/L TBA+EB+Su+1:1:1.77
- Şekil 4.63:** FA-TBA+EB-SF:Su-1:1:1 /1:2:1ve FA-TBP+EB-SF:Su-1:1:1/1:2:1 sistemlerinde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:1mol/L TBP+EB+Su+1:2:1, ◆:1mol/L TBA+EB+Su+1:2:1, Δ:1mol/L TBP+EB+Su+1:1:1, ◇:1mol/L TBA+EB+Su+1:1:1.78
- Şekil 4.64:** FA-TBA/TBP+EB-1:1:1-SF: Su/1N NaOH/2N NaOH sistemlerinde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:1mol/L TBA+EB+Su, ◆:1mol/L TBA+EB+1N NaOH, ■:1mol/L TBA+EB+2N NaOH, Δ:1mol/L TBP+EB+Su ◇:1mol/L TBP+EB+1N NaOH, □:1mol/L TBP+EB+2N NaOH.79
- Şekil 4.65:** FA-TBA/TBP+EB-1:1:1-SF: Su/1N NaOH/2N NaOH sistemlerinde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:1mol/L TBA+EB+Su, ◆:1mol/L TBA+EB+1N NaOH, ■:1mol/L TBA+EB+2N NaOH, Δ:1mol/L TBP+EB+Su ◇:1mol/L TBP+EB+1N NaOH, □:1mol/L TBP+EB+2N NaOH.79
- Şekil 4.66:** FA-TBA/TBP+EB-1:1:1-SF: Su/1N NaOH/2N NaOH sistemlerinde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:1mol/L TBA+EB+Su, ◆:1mol/L TBA+EB+1N NaOH, ■:1mol/L TBA+EB+2N NaOH, Δ:1mol/L TBP+EB+Su ◇:1mol/L TBP+EB+1N NaOH, □:1mol/L TBP+EB+2N NaOH.80
- Şekil 5.1:** Formik asitin reaktif ekstraksiyon sistemlerinde tributilamin ve tributil fosfat konsantrasyonlarına göre yükleme değeri değişimi Δ:TBA+EB; ◇:TBA+ED; ○:TBA+NON; ▲:TBP+EB; ◆:TBP+ED; ●:TBP+NON.83
- Şekil 5.2:** Formik asitin reaktif ekstraksiyon sistemlerinde tributilamin ve tributil fosfat konsantrasyonlarına göre yükleme değeri değişimi Δ:TBA+EB; ◇:TBA+ED; ○:TBA+NON; ▲:TBP+EB; ◆:TBP+ED; ●:TBP+NON.83
- Şekil 5.3:** Formik asitin reaktif ekstraksiyon sistemlerinde tributilamin ve tributil fosfat konsantrasyonlarına göre ekstraksiyon etkinliği değişimi Δ:TBA+EB; ◇:TBA+ED; ○:TBA+NON; ▲:TBP+EB; ◆:TBP+ED; ●:TBP+NON.84
- Şekil 5.4:** Formik asidin taşıyıcı reaktan olarak 1mol/L TBA varlığında yığın (bulk) sıvı membran sistemlerine ait dağılma katsayısı grafiği.85
- Şekil 5.5:** Formik asidin taşıyıcı reaktan olarak 1mol/L tributilamin varlığında yığın (bulk) sıvı membran sistemlerine ait yükleme değeri grafiği.86
- Şekil 5.6:** Formik asidin taşıyıcı reaktan olarak 1mol/L tributilamin varlığında yığın (bulk) sıvı membran sistemlerine ait ekstraksiyon etkinliği grafiği.86
- Şekil 5.7:** Formik asidin taşıyıcı reaktan olarak 1mol/L tributilfosfat varlığında yığın (bulk) sıvı membran sistemlerine ait dağılma katsayısı grafiği.87

- Şekil 5.8:** Formik asidin taşıyıcı reaktan olarak 1mol/L tributilfosfat varlığında (bulk) sıvı membran sistemlerine ait yükleme değeri grafiği.....88
- Şekil 5.9:** Formik asidin taşıyıcı reaktan olarak 1mol/L tributilfosfat varlığında (bulk) sıvı membran sistemlerine ait ekstraksiyon etkinliği grafiği.....88
- Şekil 5.10:** Formik asidin taşıyıcı reaktan olarak 1mol/L tributilamin varlığında (bulk) sıvı membran sistemlerine ait besleme fazı akı grafiği.....90
- Şekil 5.11:** Formik asidin taşıyıcı reaktan olarak 1mol/L tributilamin varlığında (bulk) sıvı membran sistemlerine ait sıyırma fazı akı grafiği.....90
- Şekil 5.12:** Formik asidin taşıyıcı reaktan olarak 1mol/L tributil fosfat varlığında (bulk) sıvı membran sistemlerine ait besleme fazı akı grafiği.....91
- Şekil 5.13:** Formik asidin taşıyıcı reaktan olarak 1mol/L tributil fosfat varlığında (bulk) sıvı membran sistemlerine ait sıyırma fazı akı grafiği.....92

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Sıvı membranların sınıflarına ayrılması.	13
Tablo 2.2: Literatürdeki reaktif ekstraksiyon işlemlerine örnekler.	17
Tablo 2.3: Literatürdeki membran sistemlerine örnekler.	18
Tablo 3.1: Formik aside ait kimyasal ve fiziksel özellikler.	19
Tablo 3.2: Tributilamine ait fiziksel ve kimyasal özellikler.	22
Tablo 3.3: Tributil fosfat'a ait fiziksel ve kimyasal özellikler.	23
Tablo 3.4: Etil butirata ait fiziksel ve kimyasal özellikler.	24
Tablo 3.5: Etil dekanoat'a ait fiziksel ve kimyasal özellikler.	25
Tablo 3.6: 1-Nonanol'e ait fiziksel ve kimyasal özellikler.	26
Tablo 4.1: Su-FA-(TBA+çözücü) sistemlerine ait reaktif ekstraksiyon deneme sonuçları.	31
Tablo 4.2: Su-FA-(TBP+çözücü) sistemlerine ait reaktif ekstraksiyon deneme sonuçları.	33
Tablo 4.3: FA-TBA-EB-Su-1:1:1 sistemlerine ait yığın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0}= 2,2094$ mol/L).	35
Tablo 4.4: FA-TBA-EB-1N NaOH-1:1:1 sistemlerine ait yığın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0}= 2,2121$ mol/L).	38
Tablo 4.5: FA- TBA- EB - 2N NaOH - 1:1:1 sistemlerine ait yığın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0}= 2,2121$ mol/L).	40
Tablo 4.6: FA- TBA - EB - Su - 1:2:1 sistemlerine ait yığın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0}= 2,2150$ mol/L).	42
Tablo 4.7: FA- TBA - ED - Su - 1:1:1 sistemlerine ait yığın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0}= 2,2150$ mol/L).	44
Tablo 4.8: FA- TBA - NON - Su - 1:1:1 sistemlerine ait yığın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0}= 2,2094$ mol/L).	46

Tablo 4.9: FA- TBP - EB - Su - 1:1:1 sistemlerine ait yağın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0} = 2,2121$ mol/L).	48
Tablo 4.10: FA - TBP - EB - Su - 1:2:1 sistemlerine ait yağın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0} = 2,2094$ mol/L).	50
Tablo 4.11: FA - TBP - EB - 1N NaOH - 1:1:1 sistemlerine ait yağın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0} = 2,2121$ mol/L).	52
Tablo 4.12: FA - TBP - EB - 2N NaOH - 1:1:1 sistemlerine ait yağın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0} = 2,2121$ mol/L).	54
Tablo 4.13: FA - TBP - ED - Su - 1:1:1 sistemlerine ait yağın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0} = 2,2150$ mol/L).	56
Tablo 4.14: FA - TBP - NON - Su - 1:1:1 sistemlerine ait yağın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0} = 2,2100$ mol/L).	58
Tablo 4.15: Formik asidin yağın sıvı membran yöntemi ile sulu çözelti içinden ayrılmasına ait dağılma katsayısı (d), yükleme değeri (Z_k) ve ekstraksiyon etkinliği yüzdesi (E%) değerleri ($C_{FA,0} = 2,21$ mol/L, taşıyıcı:TBA).	60
Tablo 4.16: Formik asidin yağın sıvı membran yöntemi ile sulu çözelti içinden ayrılmasına ait dağılma katsayısı (d), yükleme değeri (Z_k) ve ekstraksiyon etkinliği yüzdesi (E%) değerleri ($C_{FA,0} = 2,21$ mol/L, taşıyıcı:TBP).	61
Tablo 4.17: Besleme fazında %10'luk FA ve membran fazda TBA kullanılan sistemlerin besleme-membran ve membran / sıyırma ara yüzeylerinde $t=10$ dk molar akılar.	62
Tablo 4.18: Besleme fazında %10'luk FA ve membran fazda TBP kullanılan sistemlerin besleme-membran ve membran / sıyırma ara yüzeylerinde $t=10$ dk molar akılar.	63
Tablo 5.1: Reaktif ekstraksiyon ve yağın (bulk) sıvı membran sistemlerine ait dağılma katsayısı (d), yükleme değeri (Z_k) ve ekstraksiyon etkinliği (%E) değerleri.	93

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
A_B	: Besleme-membran fazları ara yüzey alanı (cm^2)
A_S	: Membran-Sıyırma fazları ara yüzey alanı (cm^2)
$C_{A,B}$: Besleme fazındaki asit konsantrasyonu (mol/L)
$C_{A,S}$: Sıyırma fazındaki asit konsantrasyonu (mol/L)
$C_{\text{Asit}, 0}$: Besleme fazındaki başlangıç asit konsantrasyonu (mol/L)
$C_{\text{Amin}, \text{org}}$: Organik fazdaki amin konsantrasyonu (mol/L)
$C_{\text{Asit}, B}$: Besleme fazındaki anlık asit konsantrasyonu (mol/L)
C_{Asit, B_0}	: Besleme fazı başlangıç asit konsantrasyonu (mol/L)
C_{Asit, B_d}	: Besleme fazı denge asit konsantrasyonu (mol/L)
$C_{\text{Asit}, \text{org}}$: Organik fazdaki asit konsantrasyonu (mol/L)
$C_{\text{Asit}, \text{raf}}$: Rafinat fazdaki asit konsantrasyonu
C_E	: Ekstrakt fazda çözünen madde konsantrasyonu (mol/L)
$C_{\text{FA}, 0}$: Formik asit başlangıç konsantrasyonu (mol/L)
$C_{\text{FA}, \text{raf}}$: Rafinat fazdaki formik asit konsantrasyonu (mol/L)
$C_{\text{FA}, \text{org}}$: Organik fazdaki formik asit konsantrasyonu (mol/L)
$C_{\text{FA}, B}$: Besleme fazındaki formik asit konsantrasyonu (mol/L)
$C_{\text{FA}, M}$: Membran fazındaki formik asit konsantrasyonu (mol/L)
$C_{\text{FA}, S}$: Sıyırma fazındaki formik asit konsantrasyonu (mol/L)
C_R	: Rafinat fazda çözünen madde konsantrasyonu (mol/L)
C_{TBA}	: Tributilamin konsantrasyonu (mol/L)
$C_{\text{TBA}, 0}$: Tributilamin başlangıç konsantrasyonu (mol/L)
C_{TBP}	: Tributil fosfat konsantrasyonu (mol/L)
$C_{\text{TBP}, 0}$: Tributil fosfat başlangıç konsantrasyonu (mol/L)
C_{TR}	: Taşıyıcı reaktan konsantrasyonu (mol/L)
d	: Dağılma katsayısı
E	: Ekstraksiyon etkinliği değeri (%)
J_B	: Besleme-Membran fazları ara yüzeyindeki asidin akışı ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{dk}^{-1}$)
J_S	: Membran-Sıyırma fazları ara yüzeyindeki asidin akışı ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{dk}^{-1}$)

V_B	: Besleme fazı hacmi (cm ³)
V_S	: Sıyırma fazı hacmi (cm ³)
Z	: Reaktif ekstraksiyon denemelerine ait yükleme faktörü
Z_K	: Yığın sıvı membran denemelerine ait yükleme faktörü

Kısaltmalar	Açıklama
--------------------	-----------------

FA	: Formik Asit
DEHPA	: Dietilhekzil fosforik asit
EB	: Etilbutirat
ED	: Etil Dekanoat
HCA	: Heterosiklik Karboksilik Asit
NON	: 1-Nonanol
TBA	: Tributilamin
TBP	: Tributil Fosfat
TLA	: Trilauril Amin
TOA	: Trioktil Amin
B:M:S	: Besleme : Membran : Sıyırma
LM	: Liquid Membrane
BLM	: Bulk Liquid Membrane
ELM	: Emulsion Liquid membrane
SLM	: Supported Liquid Membrane
SLM-PV	: Supported Liquid Membrane-Pervaporation

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YIĞIN (BULK) SIVI MEMBRANLARIN AYIRMA PERFORMANSLARINI ETKİLEYEN PARAMETRELERİN İNCELENMESİ

Tuba KAYA DOĞAN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Mehmet BİLGİN

Formik asit (metanoik asit, HCOOH) en basit karboksilik asit olup yaygın olarak yem sanayiinde silaj katkısı olarak kullanılır. Formik asit ayrıca deri, parfüm, ilaç, gıda ve kozmetik endüstrisinde geniş bir kullanıma sahip olup, pek çok proseste pH düzenleyici olarak da kullanılır. Formik asidin endüstrideki bu geniş kullanımı gerek üretim proseslerinde ele geçen seyreltik çözeltilerinden, gerekse yan ürün olarak elde edildikleri ortamlardan ya da atık sulardan ayırma ve saflaştırılmalarını önemli kılmaktadır. Formik asidin seyreltik sulu çözeltilerinden ayrılmasına yönelik olarak literatürde S1V1-S1V1 ekstraksiyonu ve reaktif ekstraksiyon çalışmalarına sıkça rastlanmaktadır. S1V1 membranlar düşük enerji ihtiyacı, yüksek seçicilik, ölçeklendirme kolaylığı gibi özellikleri ile karboksilik asitlerin seyreltik sulu çözeltilerinden ayrılmasında alternatif olarak dikkat çeken bir tekniktir. Bu çalışmada % 10'luk formik asit çözeltisinin yığın membranlarla ayrılmasına yönelik olarak ayırma performansını etkileyen parametreler incelenmiştir. Çalışmamızda öncelikle reaktif ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda reaktan olarak tributil amin ve tributil fosfat, seyreltici olarak ise 1-nonanol, etil dekanolat ve etil butirat kullanılmıştır. Farklı başlangıç reaktan konsantrasyonları ile ekstraksiyon etkinliği değerlerinin değişimi incelenmiştir. Yığın membran denemelerinde ise membran fazda seyreltici türü, taşıyıcı türü, besleme : membran: sıyırıcı faz oranları ve sıyırma faz türünün ayırma performansına etkileri incelenmiş ve bu iki ayırma işleminin etkinlikleri karşılaştırılmıştır.

Mayıs 2017, 121 sayfa.

Anahtar kelimeler: Formik asit, reaktif ekstraksiyon, yğın sıvı membran.



SUMMARY

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF THE PARAMETERS EFFECTING THE SEPARATION PERFORMANCE OF BULK LIQUID MEMBRANES

Tuba KAYA DOĞAN

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Mehmet BİLGİN

Formic acid (methanoic acid, HCOOH) is the simplest carboxylic acid and it is mainly used as silage additive. It is also widely used in rubber, perfume, pharmaceutical and food industries, and also used to regulate the pH of chemical processes. In recent years, the recovery and concentration of formic acid from production media or waste solutions have great importance. In literature, there is a lot of investigations about formic acid recovery from aqueous solutions by liquid-liquid and reactive extraction methods. Liquid membranes, showing comparatively less energy requirement, high selectivity, and easy scale-up factor, are one of the modern and developing techniques for the separation of carboxylic acids from dilute aqueous solutions. In this study, the parameters effecting the separation of aqueous formic acid (10 %, w/w) by bulk liquid membranes are investigated. Once the reactive extraction experiments were studied. 1-nonanol, ethyl decanoate and ethyl butyrate were used as diluents and tributyl amine and tributylphosphate were used as extractants. The effect of initial extractant concentration on the extraction efficiency was determined. In bulk liquid membrane experiments, effects of diluent and extractant types in membrane phase, feed/membrane/strip phase ratio, and strip phase type on the separation process were examined and the investigated separation techniques were compared.

May 2017, 121 pages.

Keywords: Formic acid, reactive extraction, bulk liquid membrane.



1. GİRİŞ

Kimyasal üretim proseslerinde enerji kazancı, zamandan tasarruf, düşük işletme ve operasyon maliyeti, insan sağlığı ve çevre kirliliğine karşı hassasiyet, ham madde kaynaklarının korunması konuları her zaman odak noktası olmuş ve kullanılmakta olan proseslerin geliştirilmesine, yeni araştırmaların yapılmasına teşvik etmiştir.

Formik asit de dahil olmak üzere karboksilik asitlerin büyük çoğunluğu sulu çözeltilerinden fermantasyon yoluyla elde edilmekte olup, üretim sırasında kullanılan ham maddenin ayrıştırılması, üretim süreci sonunda oluşan yan ürünlerin uzaklaştırılması için çeşitli ayırma işlemleri kullanılmaktadır.

Tercih edilecek ayırma yönteminin işlem basamaklarının az, yüksek verimli ve ekonomik olması istenir. Endüstride sıklıkla tercih edilen fiziksel bir yöntem olan destilasyon işlemi yüksek enerji sarfıyatı ile operasyon maliyeti doğurmaktadır. Diğer bir ayırma işlemi olarak iyon değiştiricilerin kullanımı, sistemin farklı anyon gruplarını ihtiva etmesi durumunda uygulanamamaktadır. Bu gibi durumlarda tercih edilen ve ekonomik olan ekstraksiyon işlemi uygulanır.

Sulu ortamdan karboksilik asitlerin ayrılması işleminde kullanılan ekstraksiyon sonunda yeterli verim alınamaması sebebiyle yapılan araştırmalar sonucunda reaktif ekstraksiyon yöntemi bu sorun karşısına bir alternatif olarak geliştirilmiştir. Reaktif ekstraksiyon yönteminde homojen çözücü karışımının sulu ortamda bulunan karboksilik asitle reaksiyona girerek, asidin çözücünün bulunduğu ikinci faza alınması sağlanmaktadır.

Membran sistemler, enerji tasarrufu ve yüksek verim getiren basit mekanizmalar ile uygulandıklarından kısa sürede büyük önem kazanmıştır. Endüstriyel kullanımda genellikle katı membran sistemleri kullanılmakta olup, geliştirilen sıvı membran yöntemleri de uygulanmaya başlanmıştır.

Bu çalışmada önce tributilamin (TBA) ve tributil fosfat (TBP)'ın farklı seyrelticiler içindeki çözeltileri kullanılarak formik asidin reaktif ekstraksiyonu üzerine çalışılmıştır.

Daha sonra; formik asidin sulu çözeltilerinden yığın (bulk) sıvı membran yöntemi ile ayrılması ele alınmış ve membran fazındaki taşıyıcı reaktan etkisini gözlemlemek amacıyla yine tributilamin (TBA) ve tributil fosfat (TBP)'ın farklı seyrelticiler içindeki çözeltileri kullanılmıştır. Denemelerde çözücü olarak etil butirat, etil dekanat ve 1-nonanol kullanılmıştır. Denemeler sonunda iki ayırma sisteminin etkinlikleri karşılaştırılmıştır.



2. GENEL KISIMLAR

2.1. AYIRMA İŞLEMLERİ

Ayırma işlemleri; bir kimyasal proseste kullanılacak olan ham maddenin ve proses sonunda elde edilen ürünün, istenmeyen çeşitli yan bileşen veya yan ürünlerden uzaklaştırılması amacıyla kullanılan yöntemlerdir.

Kimyasal üretim yapan tesislerde ayırma işlemlerinin her yerde kullanılması, bu yöntemleri endüstride vazgeçilmez bir parça haline getirmiştir. Tipik bir kimyasal tesis ayırıştırıcılarla çevrilmiş bir reaktör olarak düşünüldüğünde, işletme maliyetlerinin %40-70'ini ayırma işlemlerinin oluşturduğu görülmektedir. Bu sebeple ayırma işlemleri kimya mühendisliğinde büyük önem taşımaktadır [1].

Eski uygarlıkların cevherden metal, bitkilerden boyar madde ve deniz suyundan tuz elde etmek için çeşitli ayırma işlemlerini kullandıkları bilinmektedir [2].

Çok fazlı sistemlerde ayırma işlemleri uygulanırken önce manyetik kuvvet ve santrifüj gibi yöntemler ile fazların birbirinden ayrılması sağlanıp, ayrılan fazlara ayırma işlemi olarak gereken yöntemler sırasıyla uygulanmaktadır. Ayırma işlemi olarak doğru yöntemin uygulanması için ayrılmak istenen maddelerin çözünürlük farkı, partikül boyutu, yoğunluk, afinite farkı gibi kimyasal ve fiziksel özellikleri dikkate alınmalıdır. Endüstride sıklıkla kullanılan ayırma işlemleri sırasıyla; destilasyon, iyon değiştirici işlemler, ekstraksiyon, solvent ekstraksiyonu ve reaktif ekstraksiyondur.

2.2.EKSTRAKSİYON

Ekstraksiyon; bir çözücü ya da çözücü karışımı yardımıyla, katı veya sıvı maddelerden oluşan bir çözelti içerisinde alınmak istenilen bileşenin ayrılması işlemidir.

Ekstraksiyon işleminde kullanılan çözücünün, ayrılmak istenilen çözelti bileşenleri ile reaksiyona girmeyecek özellikte olması gerekmektedir. Bu ayırma yönteminde dikkat edilecek diğer husus kullanılan maddelerin kaynama ve donma noktaları göz önüne alınarak seçilmiş olan ortam sıcaklığında ekstraksiyonun gerçekleştirilmesidir.

Ekstraksiyon madde halleri bakımından katı-sıvı ekstraksiyon ve sıvı-sıvı ekstraksiyon olmak üzere iki farklı gruba ayrılmaktadır.

2.2.1.Katı-Sıvı Ekstraksiyon

Katı haldeki bir maddenin içerisinde barındırdığı bir komponentin, sıvı bir çözücü ile çözdürülmek suretiyle katı madde içerisinden sıvı faza alınması ve uygun ayırma işlemi seçilerek bu komponentin elde edilmesi işlemine katı-sıvı ekstraksiyon denir. Katı-sıvı ekstraksiyon için uluslararası literatürde, Türkçe anlamı “yıkayarak ve filtreleyerek uzaklaştırmak” olan “*Leaching*” terimi de kullanılmaktadır.

Endüstride katı-sıvı ekstraksiyona ait uygulamalar aşağıda örneklenmiştir [3].

- Metalurji alanında; cevherden sülfirik asit vasıtasıyla bakırın bertaraf edilmesi.
- Gıda alanında; şekerin şeker pancarından eldesi, yeşil kahve çekirdeğinden kafein eldesi, yağlı tohumlardan yağ eldesi.

2.2.2.Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon

Farklı bileşenlerin oluşturduğu bir sıvı içerisinden, bu sıvı ile karışmayıp ikinci bir faz oluşturacak solvent vasıtası ile istenilen komponentin diğer faza aktarılması ile gerçekleşen ayırma işlemidir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonda, sıvı içinde çözülmüş halde olan ve alınmak istenen bileşene *solute*, ekstraksiyon bitiminde solutenin yüksek miktarda bulunduğu faza *ekstrakt faz*, ekstrakte edilmek istenen bileşenin azaldığı faza ise *rafinat faz* denir. Bu ayırma işlemi sırasıyla dört adımda yapılır. İlk adım; karışımın alınmak istenilen komponenti çezecek özellikte bir solvent ile temas etmesidir. İkinci adımda karışım ile kullanılan çözücünün 2 ayrı faz oluşturması iken üçüncü adım ise; alınmak istenen komponentin bulunduğu karışımdan ayrılmasıdır. Sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi sonunda genellikle diğer bir ayırma işlemi olan destilasyon yöntemi kullanılarak ekstrakt ve rafinat fazlardan çözücü geri alınır ve bu işlem dördüncü ve son adımdır [4].

Destilasyon ve kristalizasyon gibi doğrudan uygulanan ayırma işlemlerinin yüksek maliyetli oluşu sebebiyle 1920 yılından bu yana geliştirilerek sıvı-sıvı ekstraksiyon üzerinde çalışılmaktadır.

Karışımı oluşturan maddelerin uçuculukları çok yakın olduğu hallerde, komponentlerin kaynama noktasına gelindiğinde azeotrop meydana getirdiklerinde ya da bozunmaya uğradıklarında ve alınmak istenen komponentin çözelti içinde çok az miktarda bulunması halinde ayırma işlemi olarak sıvı-sıvı ekstraksiyon tercih edilir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonda çözeltinin, çözücünün ve alınmak istenen bileşenin kaynama-donma noktaları gibi fiziksel özelliklerine dikkat edilerek, denemelerin gerçekleştiği sıcaklık ayarlanabilmektedir. Sistemi oluşturan çözelti ve çözücünün farklı kimyasal özellikler taşıması fazlar arasında dağılım farkı oluşturur böylece sıvı-sıvı ekstraksiyonun verimli uygulanmasını sağlar [5].

2.2.3.Nernst Dağılım Kanunu

Birbiri ile karışmayan iki sıvı içine, her iki sıvıda çözünen bir madde eklenip karıştırıldığında, çözünen madde her iki sıvı arasında dağılıma uğramaktadır. Sıcaklığın sabit olduğu denge durumunda; çözünen maddenin fazlardaki konsantrasyonları oranı da sabit olmaktadır.

$$d = \frac{C_E}{C_R} \quad (2.1)$$

C_E = Ekstrakt fazda çözünen madde konsantrasyonu

C_R = Rafinat fazda çözünen madde konsantrasyonu

d = Dağılım katsayısı

olarak formüle edilir. Bu denklem *Nernst Dağılım Kanunu*' nu ifade etmekte olup sıvı-sıvı ekstraksiyonun temel prensibidir [6].

2.2.4.Ekstraksiyonda Çözücü Çeşitleri

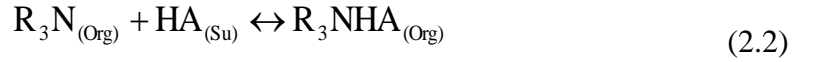
Karboksilik asitlerin ekstraksiyonu için kullanılan organik çözücüler hakkında King ve Kertes 1986 senesine ait denemelerinde çözücülerini kısaca amin yapılı, fosfor yapılı ve karbon yapılı olmak üzere üç ayrı başlığa ayırabileceklerini göstermişlerdir [7].

Karbon Yapılı Çözücüler: Bu çözücü grubu; doğası gereği tepkimeye girmez ve çözünürlük özellikleri esas alınarak asit moleküllerinin ekstraksiyonu gerçekleşir.

Gerçekleşen ekstraksiyon bir fiziksel ekstraksiyondur. Fonksiyonel grup içeren solventler ve hidrokarbonlar karbon yapılı çözücüler grubundadır. Bu kapsamda bir karboksilik asit, bir apolar hidrokarbon ve su ile temas ettiğinde, iki madde arasında serbest dağılım sergiler. Karbon yapılı ve oksijen donörü olan çözücüler ile ekstraksiyonda ise, alınan asit molekülleri su molekülleri ile birleşerek hidratlanmaktadır.

Amin Yapılı Çözücüler: Amin yapılı çözücüler varlığında ekstraksiyon; proton taşıyan organik ve inorganik bileşiklerin, suda karışmayan organik çözücüler içinde çözünen uzun zincirli yapıda alifatik aminler ile sulu ortamdan çıkarılması ile gerçekleşmektedir. Amin bazlı çözücüler, karboksilik asit ekstraksiyonu için oldukça uygundur. Zayıf ve güçlü asitlerin ekstraksiyon uygulamaları için ideal bir çözücüdür.

Yüksek etkinlik ve seçicilik ile birlikte ekstraksiyonun ortam sıcaklığına yakın sıcaklıklarda, elde edilen ürün konsantrasyonunun geri emisyonu işleminin ise yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesinde etkin role sahiptirler. Ekstraksiyon işleminde organik fazda kullanılan amin ve seyreltici türlerinin etkisi, asitlerin türünden daha önemlidir [8]. Asit (HA) ile alkil aminin (R_3N) oluşturduğu asit-baz reaksiyonu ekstraksiyon işleminin temelidir.



$$K_{Denge} = \frac{[R_3NHA]_{(Org)}}{[HA]_{(Su)} [R_3N]_{(Org)}} \quad (2.3)$$

Denklem, sistemde yüksek miktarda ayrılmamış asit molekülü olduğu durumda ise aşağıdaki gibi gösterilmektedir.



$$K_{(Denge)_n} = \frac{[R_3NHA(HA)_n]_{(Org)}}{[HA]_{(Su)}^n [R_3N]_{(Org)}} \quad (2.5)$$

Fosfor Yapılı Çözücüler: Fosfor yapılı çözücüler, karbon yapılı çözücülere nazaran daha güçlü koordinat bağları içerirler ve dağılma katsayıları daha yüksek değerlerdedir. Bu çözücülerde çözüme süreci daha spesifik olup, ekstrakte edilen asit miktarı başına düşen çözünen molekül sayısının deneysel olarak hesaplanmasına olanak sağlamaktadır [9]. Sadece çözünürlük değil, aynı zamanda reaktif ekstraksiyon yöntemi de fosfor yapılı çözücüler ile uygulanmaktadır. Karboksilik asitler ile bu asitlerin türevleri ve değerli radyoaktif metal iyonlarının ekstraksiyonunda kompleks bileşik oluşturan reaktan olarak fosfor yapılı çözücüler kullanılmıştır. Tributyl fosfat (TBP) ve tri-n-oktil fosfin oksit (TOPO) bu reaktanlara örnektir [10-12].

2.2.5. Ekstraksiyonda Çözücü Seçimi

Ekstraksiyon işleminin etkili olması için doğru çözücü seçimi çok önemlidir. Çözücü sistemde kullanılan tüm bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile düşük maliyet göz önünde bulundurularak seçilir. Çözücü seçiminde göz önüne alınacak kriterler aşağıda sıralanmıştır.

Dağılma Katsayısı: Bir çözücünün çözelti içinden geri kazanımındaki artış dağılma katsayısının artışı ile ifade edilir. Bu durumda çözücü-besleme oranı daha düşüktür. Daha düşük miktarda çözücü ve malzeme kullanımı olacağından ekonomik yönden olumlu etki eder.

Yoğunluk: Fazlar arasındaki büyük yoğunluk farkının olması fazların birbirinden ayrılmasını kolaylaştırmaktadır. Bu durum ekstrakt ve rafinat fazların ayrımı için endüstride ve denemelerde kullanılan cihaz kapasitelerinin artırılması gereksinimi oluşturur.

Ara Yüzey Gerilimi: Fazlar arasındaki ara yüzey geriliminin düşük olması emülsifikasyona neden olduğundan faz dağılımını kolaylaştırır. Ara yüzey geriliminin yüksek olmasıyla daha yüksek kapasitelerde ve daha hızlı işlem gerçekleştirilir.

Çözücünün Çözünürlüğü: Çözücü, rafinat faz ile mümkün olduğunca düşük çözünürlüğe sahip olmalıdır. Bu durum, ek bir ayırma işlemi kullanılmaması bakımından önemlidir.

Gerı Kazanılabilme: Ekstraksiyonda kullanılan çözücünün kolayca geri kazanılması istenir. Çözücünün geri kazanılması kütle transferinin temel alındığı ayırma işlemleriyle yapılır. Destilasyon ve fraksiyonlu destilasyon en sık kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemlerde, ayrılmak istenen bileşen ile çözücünün relatif uçuculuklarının farklı olması ve bileşen ile çözücünün azeotrop meydana getirmemesi gerekir.

Kimyasal Tepkime Eğilimleri: Ekstrakte edilecek çözeltiyi oluşturan komponentler ile çözücünün kimyasal tepkimeye girmesi oluşacak ürün miktarını, kalitesini ve çözücü sarfiyatını olumsuz yönde etkileyeceğinden dolayı dikkat edilmelidir.

Çözücü seçiminde maliyet, çevresel etki, aşındırma, yanıcılık, düşük viskozite, spesifik ısı, buharlaşma ısısı, düşük donma noktası dikkat edilmesi gereken diğer faktörlerdir [13].

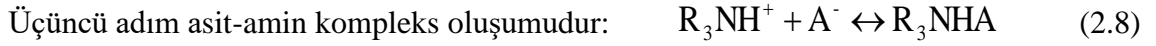
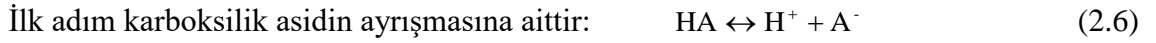
2.2.6.Reaktif Ekstraksiyon

Reaktif ekstraksiyon; karboksilik asitlerin çözücü ile reaksiyona girmesi esasına dayanarak uygulanan ayırma işlemidir. Organik fazdaki çözücünün sulu fazdaki karboksilik asit ile reaksiyona girmesiyle proton aktarımı ve hidrojen bağı oluşumu meydana gelir.

Reaktif ekstraksiyonda çözücü olarak karbon yapılı, fosfor yapılı ve amin yapılı çözücüler kullanılır. En sık tercih edilen çözücü aminlerdir ve organik fazla reaksiyonları sonucu asit-amin kompleksi meydana gelmektedir. [14]. Çözücüler; toksik etkiye sahip aminlerin bu etkilerini aza indirmek, çözme performansını yükseltmek, viskoz ve aşındırıcı özelliklerini azaltma hedeflenerek amine ilaveten ikinci bir çözücü de içerirler [15].

Organik asitlerin saflaştırılması işlemi fiziksel olarak sıvı-sıvı ekstraksiyon ile uygulanırken; reaktif ekstraksiyon yönteminin kuvvetli ve zayıf asitlerin ekstraksiyonunu yüksek performans ile gerçekleştirmesi, bu ayırma işleminin kullanımını yaygınlaştırmıştır [16].

Marr ve Haurer 1994 senesinde gerçekleştirdikleri denemeler bitiminde, reaktif ekstraksiyondaki reaksiyonların 3 adımda oluştuğunu gözlemlemiş ve aşağıda belirtilen tepkimelerle ifade etmişlerdir [17].



Reaktif ekstraksiyon işleminde, sistem dengeye ulaştığında ekstrakt fazdaki (organik faz) çözülmüş madde konsantrasyonunun, rafinat fazda kalan çözülmüş madde konsantrasyonuna oranı dağılma katsayısı (d)'ni verir ve aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$d = \frac{C_{Asit,org}}{C_{Asit,raf}} \quad (2.9)$$

Yükleme faktörü; kullanılan birim ekstraktan maddenin, kompleks bileşik oluşturması ile ekstrakte edilen asit miktarı olarak tanımlanır ve ekstrakt fazdaki (organik fazdaki) toplam asit konsantrasyonunun, ekstrakt fazdaki ekstraktan madde konsantrasyonuna oranı ile elde edilir. Yükleme değeri karboksilik asitlerin çözücünde ekstraktan madde olarak özellikle amin kullanılan ekstraksiyon denemelerine ait verim değerini ifade etmede kullanılır [18]. Ekstraktan maddenin amin olduğu durumda yükleme değeri eşitliği 2.10 eşitliğindeki gibi hesaplanmaktadır.

$$Z = \frac{C_{Asit,org}}{C_{Amin,org}} \quad (2.10)$$

Reaktif ekstraksiyon denemelerine ait ekstraksiyon etkinliği değeri 2.11'de sunulan eşitlik ile hesaplanmaktadır.

$$E = \left[1 - \left(\frac{C_{Asit,raf}}{C_{Asit,0}} \right) \right] \cdot 100 \quad (2.11)$$

2.3.MEMBRAN SİSTEMLER

Membranlar; doğada bulunan ya da yapay olarak üretilmiş organik ya da inorganik yapıda maddelerdir. Bu maddeler katı-sıvı-gaz halde maddelerin, buhar fazındaki maddelerin akışkan karışımların fazlar arası geçirilmede seçici bir set görevi yapmaktadırlar.

Uzun yıllardır üzerine çalışmalar yürütülen membran prosesleri doğa ve insan sağlığına zararlı maddelerin elenmesi, gelişime açık teknolojik sistem oluşturulabilmesi, kıymetli metal grupları içeren maddelerin kaybedilmemesi ve uygun bilanço sağlaması ile tercih edilmektedir [19].

Sterilizasyon, su şartlandırma, kimyevi maddelerin tekrar eldesi, renk verici malzeme oluşumu, yiyecek içecek mamül üretimi, sağlık sektöründe yapay organ üretimi, metal geri kazanımı, deniz suyundan tuz eldesi ve faydalı bileşenlerin ayrıştırılması vb. endüstride kullanımlarına sıklıkla rastlanmaktadır [20].

Membranlar yapı özellik ve kullanıldıkları ortam olarak farklı başlıklar altına ayrılırlar. Doğada bulunmaları ve yapay olarak laboratuvar şartlarında üretilebilmelerinden, özelliklerine göre membranlar doğal ve sentetik membran olmak üzere ikiye ayrılırlar. Yapılarına göre membranlar; elektriksel yüklü, mikro gözenekli, homojen ve asimetric olarak dört gruba ayrılırlar. Kullanıldıkları ortam bakımından sıvı-sıvı, sıvı-gaz ve gaz-gaz fazların ayrılması olarak üç başlıkta incelenirler [21,22].

Yıllardır kullanılagelen destilasyon, ekstraksiyon, adsorpsiyon ve absorpsiyon gibi ayırma işlemlerine kıyasla membran sistemler enerji kazancı, fayda maliyet dengesi, oda sıcaklığında uygulanabilirlik, modüler yapıda olmaları, çalışma hacminde değişikliğe elverişliliği ve kaliteli ürün seçimi yönlerinden avantaj teşkil eden bir ayırma teknolojisidir [23].

Membran sistemlerin uygulama mekanizmaları fiziksel ve kimyasal süreçler olmak üzere ikiye ayrılır. Membran sistemlere ait ayırma mekanizmalarında kimyasal özellikler esas alınarak gerçekleştirilen kimyasal prosesler; aktif taşınım, kolaylaştırılmış taşınım, destekli membranlar, hemodiyaliz ve sıvı membranlardan oluşur.

Membran sistemlerin fiziksel prosesleri şöyledir:

- a)Elektriksel Prosesler: Elektriksel yük ayırma mekanizması olarak kullanılır ve elektrodializ ile elektrostatik sıvı membranlar olmak üzere ikiye ayrılır.
- b)Difüzyonel Prosesler: Diyaliz, pervaporasyon, membran adsorpsiyonu, pertraksiyon ve membran ekstraksiyonu olmak üzere boyut, affinite gibi özelliklerin ayırma mekanizması olarak kullanıldığı fiziksel proseslerdir.
- c)Isıtma Prosesleri: Vakumlu membran destilasyonu ve membran destilasyonu olmak üzere buhar basıncının ayırma mekanizması olarak kullanıldığı süreçlerden oluşur.
- d)Başınca Dayalı Prosesler: Boyut ve affinite göz önüne alınarak ters osmoz, gaz ayırımı, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, mikro filtrasyon ile gerçekleştirilmektedir [24].

2.3.1.Sıvı Membranlar

Sıvı membranlar iki farklı gaz, iki farklı sıvı ya da biri gaz biri sıvı olmak üzere iki farklı faz arasında ve bu fazlarla karışmayan homojen ya da heterojen yapıdaki sıvı maddelere denmektedir.

Sıvı membranlarla ayırma işleminin mekanizması, kullanılan membran tabakası içinde difüzyon ve çözünürlük farkları ile fazlar arasındaki kimyasal özellik ve konsantrasyon farkları esas alınarak uygulanır.

Sıvı membran sistemlerinde verici olan faza besleme fazı, alıcı olan faza sıyırma fazı denir. Membran faz bu iki fazla karışmamalı ve ayrılmalarını sağlayarak temas halinde olmalıdır [25].

1968 yılında Avusturya’da su şartlandırma ve arıtma alanında atık sularından çinkonun bertaraf edilmesinde ve 1988 yılında Çin’de fenol gideriminde uygulanması; 1968 yılında bulunan sıvı membran sistemlerinin endüstriyel boyutta ilk kullanımlarıdır. Günümüzde yüksek madde aktarımı verimi ve seçicilik özellikleriyle sıvı membranlar biyomedikal, bioteknoloji, su arıtımı, hidrometalurji gibi alanlarda endüstriyel boyutlarda kullanılmaktadırlar [26-32].

Sıvı membran sistemlerinin olumlu ve olumsuz yönleri şöyle sıralanabilir:

- Yüksek ya da düşük konsantrasyonlarda uygulanabilirlik
- Ayırma faktöründe yüksek değerlere ulaşılması
- Kaliteli ve yüksek seçici geçirgenlik
- Diğer membranlara göre kütle alanının daha geniş olması
- Enerji sarfiyatını minimuma indirgeyerek yatırım ve uygulama bilançosunda azalma
- Heterojen çözeltilere uygulanabilirlik
- Diğer ayırma işlemlerini kullanma gereksinimini en aza indirmesi

Sıvı membranların olumlu yönleri yukarıdaki gibi sıralanırken, bu ayırma işleminin olumsuz tarafı ise sistemde sürekli olması gereken dengedir. Özellikle bulk likit membran sistemlerinde, deneme süresince belli aralıklarla verici ve alıcı fazlardan alınan analiz numune miktarları birbirleriyle tutarlı olmadığında sistemde denge sorunu yaşanmaktadır. Fazların karıştırılması sırasında oluşacak hız değişimleri de dalgalanma ve türbülans oluşturabileceğinden yine sistem stabilizasyonunu olumsuz yönde etkilemektedir [33-35].

Sıvı membranlar çeşitli başlıklar altında dallara ayrılarak sınıflandırılırlar [35,36]. Sıvı membranların sınıflandırılmasına ait bilgiler Tablo 2.1’de verilmiştir.

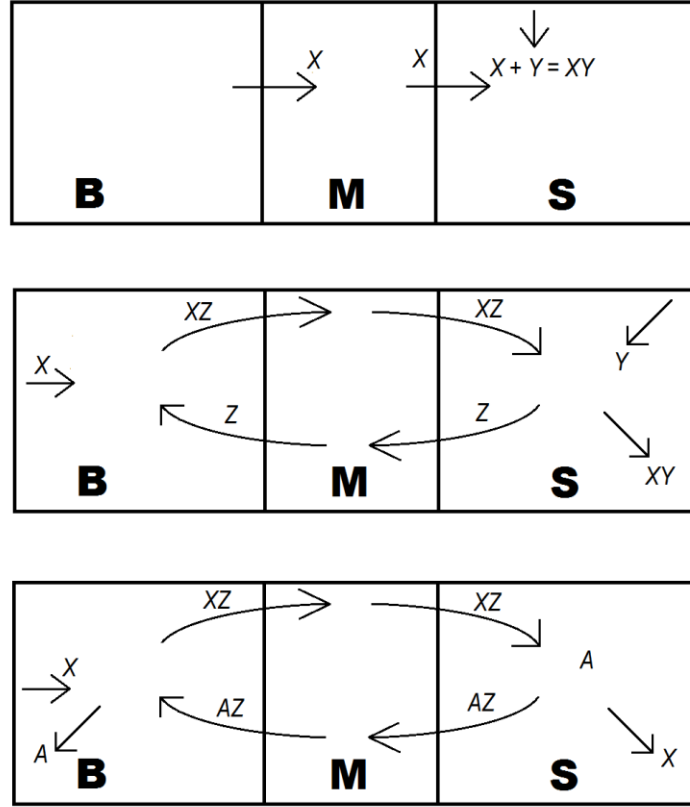
Tablo 2.1: Sıvı membranların sınıflarına ayrılması.

Tasarlanma Şekline Göre Sıvı Membranlar	<ul style="list-style-type: none"> → Yığın (Bulk) Sıvı Membranlar → Emülsiyon Sıvı Membranlar → Destekli Sıvı Membranlar
Taşıyıcı Cinsine Göre Sıvı Membranlar	<ul style="list-style-type: none"> → Nötral Taşıyıcılar → Suda Çözünen Polimerler → Suda Çözünmeyen Organik Taşıyıcılar → İyon Değiştiriciler
Taşıma Mekanizmasına Göre Sıvı Membranlar	<ul style="list-style-type: none"> → Basit Taşınım → Aktif Taşınım → Karşılıklı Taşınım → Kolaylaştırılmış Taşınım
Kullanım Sahalarına Göre Membranlar	<ul style="list-style-type: none"> → Metallerin Ayrılması → Organik Bileşiklerin Ayrımı-Geri Kazanımı → Fermentasyon ve Biyoreaktörler → Bioteknolojik Ürün Ayrımı-Geri Kazanımı → Analitik Uygulamalar → Farmasötik Ürün Ayrımı-Geri Kazanımı → Atık Su Arıtımı → Gaz Ayrımı
Membran Destek Tipine Göre Membranlar	<ul style="list-style-type: none"> → Kapiler Gözenekli Membranlar → Nötral Hidrofobik-Hidrofilik Membranlar → İyon Değiştirici Membranlar → Gözenekli Membranlar → Düz/Spiral Yapılı Membranlar

Literatür çalışmaları göstermektedir ki farklı denemelerde kullanılmak üzere geliştirilmiş sıvı membran tipi tasarımlar mevcuttur ancak bu tez denemelerinde yığın(bulk) sıvı membran yöntemi uygulanmış olup, bu ayırma işlemi üzerine literatür araştırmaları yapılmıştır.

2.3.2.Sıvı Membran Sistemlerinin Transfer Mekanizmaları

Sıvı membran uygulamalarında verici ve alıcı fazda çözünen maddelerin kimyasal potansiyel farkına dayanmakta olan transfer mekanizmaları; pasif taşınım, kolay taşınım ve çift yönlü karşılıklı taşınım olmak üzere üçe ayrılmaktadır.



Şekil 2.1: Sıvı membran sistemlerinin transfer mekanizmaları.

Pasif Taşınım: Diğer bir söylemle difüzyonel taşınım, taşıyıcı madde kullanılmadan difüzyon yoluyla madde taşınımının gerçekleştirildiği sıvı membran sistemidir. Şekil2.1'deki ilk gösterim pasif taşıma mekanizmasını anlatmaktadır. Besleme fazından membran faza oradan sıyırma fazına difüzyon yoluyla aktarılan X maddesi, sıyırma fazında geri dönüşümsüz olarak Y maddesi ile reaksiyona girerek XY bileşiğini oluşturur. Oluşan XY bileşiği membran fazda çözünmez v böylece sıyırma fazından geri membran faza difüzyonu gerçekleşememekte ve membran süresince konsantrasyon gradienti korunmuş olmaktadır. Bu sistem antibiotiklerin ayrılmasında, aminlerin ayrılmasında ve fenollerin gideriminde uygulanmaktadır.

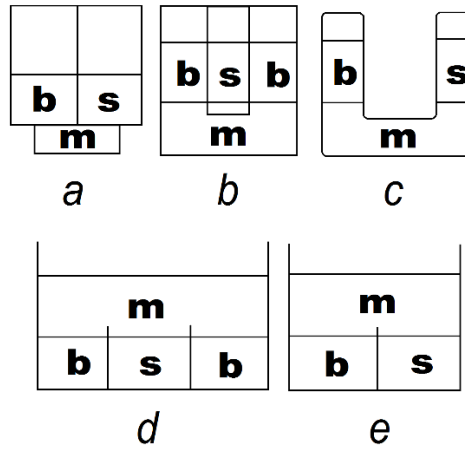
Kolay Taşınım: Bu mekanizmada membranda çözünmüş halde bulunan Z taşıyıcı maddedir ve besleme sıyırma fazları arasında gidip gelmektedir. Besleme fazı ile membran faz ara yüzeyinde X maddesi ile taşıyıcı Z maddesi bir bileşik oluşturur ve difüzyonla membran faza aktarılır. Bu bileşik membran fazda çözünmez ve sıyırma ara yüzeyinde Z taşıyıcısı X maddesinden ayrılarak tekrar besleme fazından diğer X moleküllerini membran ve sıyırma fazına taşımak amacıyla besleme fazına geri döner. Sıyırma fazın ihtiva ettiği Y maddesi X maddesi ile tepkimeye girerek XY bileşiği oluşturur. Kolay taşınım mekanizmasında aranan tek özellik taşıyıcı maddenin ekstrakte edilecek madde ile kompleks bileşik meydana getirebilir nitelikte olmasıdır. Şekil 2.1’de gösterilen orta kısımda yer alan mekanizma çizimi kolay taşınımı ifade etmektedir.

Çift Yönlü Aktif Taşınım: Çift yönlü aktif taşınım mekanizmasında besleme fazındaki X maddesinin membran faz ile sıyırma fazına taşınımı membran fazdan besleme fazına akışta olan AZ maddesinde Z molekülleriyle sağlanmaktadır. Membran faz ile sıyırma fazı ara yüzeyine ulaşan XZ bileşiği, sıyırma fazın içerdiği A maddesiyle tepkimeye girdiğinde X maddesi ayrılır ve A ve Z molekülleri reaksiyonla AZ bileşiği oluşturarak taşınım döngüsünü gerçekleştirmek üzere membran faza geri döner. Bu işleyiş çift yönlü taşınım mekanizmasının prensibini oluşturur. Şekil 2.1’de en altta resmedilen mekanizma çift yönlü aktif taşıma mekanizmasına aittir. Çift yönlü taşınım mekanizması taşınmanın aynı yönde olduğu symport (co-coupled) ve taşınmanın zıt yönlerde gerçekleştiği antiport(counter-coupled) taşınım olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşmektedir [26].

2.3.3.Yığın (Bulk) Sıvı Membran Sistemleri

Yığın (bulk) sıvı membranlar, farklı şekillerde hücreler içerisinde verici faz (besleme fazı), alıcı faz (sıyırma fazı) ve membran fazın sıralanarak oluşturduğu sistemlerdir. Besleme ve sıyırma fazları birbirleriyle temas etmez ve karışmazken membran faz her iki fazla temas halindedir ve besleme fazından sıyırma fazına madde taşınımını gerçekleştirmektedir. Bu görevi gerçekleştiren membran sıvısı sadece taşıyıcı reaktandan değil, taşıyıcı reaktan ile homojen olarak karışmış bir solventten oluşmaktadır.

Bulk likit membran sistemlerinde madde taşınımı fazlar arasında bulunan ara yüzeylerden gerçekleştirilirken, her faz aynı ve sabit hızda karıştırılmalıdır. Ancak bu şekilde ara yüzeylerde oluşacak dalgalanma ve türbülans akımların oluşumunun önüne geçilebilmektedir. Aksi durumda verici ve alıcı fazların birbirine teması ile sistem dengesi yitirilebilmektedir. Yığın (bulk) sıvı membran sistemlerinin çalışıldığı hücre tiplerinden birkaçı Şekil 2.1’de gösterilmektedir [37].



Şekil 2.2: Yığın (bulk) sıvı membran hücre çeşitlerine örnekler.

Şekil 2.1’de gösterilen özkütle farkının esas alınarak şekillendirilmiş olan hücre tiplerinden a, b ve c şıklarındaki hücreler sıvı membranın özkütlesinin, suyun özkütlesinden yüksek olduğu uygulamalarda kullanılırken; d ve e şıklarında gösterilen hücreler ise membran faz yoğunluğunun suyun yoğunluğundan az olduğu uygulamalarda kullanılmaktadır.

Yığın (bulk) sıvı membran tekniği, madde aktarım yöntemlerinin ve membran cins ve yapısının denemeler üzerindeki performanslarının gözlenmesi açısından küçük ölçekli tutulduğu araştırmalarda kullanılmaktadır. Bu membran sisteminin olumlu ve olumsuz yönleri incelendiğinde, ayırma işlemi olarak endüstriyel boyutlarda uygulanabilirliğinin olmadığı görülmektedir [38,39].

Yığın (bulk) sıvı membran sistemlerinin olumlu özellikleri;

- ✓ Taşıyıcı reaktan, çözücü ve organik madde yönünden sarfiyatın yok denecek kadar az olması.
- ✓ Deneme süresince her faza ait konsantrasyon değerlerinin ölçülebilmesi.

- ✓ Besleme, sıyırma ve membran fazların ve bu fazların temas noktaları olan ara yüzeylerin gözle görülebilir halde olması.
- ✓ Diğer ayırma işlemlerine göre oldukça basit düzeneklerde gerçekleştirilebilirliği.

Yığın (bulk) sıvı membran sistemlerinin olumsuz yönleri;

- ✗ Fazlara uygulanan karıştırma işlemi ile oluşabilecek türbülans akımının stabilizasyona negatif etkisi.
- ✗ Sistem dengesinin zayıflığı.
- ✗ Sanayi boyutundaki uygulamalarda yüksek miktarda organik madde gereksinimi.
- ✗ Ayırma işleminin uzun sürede gerçekleşmesiyle diğer sistemlerle kıyaslandığında zaman kaybına neden olması
- ✗ Membran tabakası kalınlaştıkça fazlar arası gerçekleşen madde taşınımı miktarında seyrelme görülmesidir.

2.4.LİTERATÜRDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Reaktif ekstraksiyon üzerine literatür çalışmalarına örnekler Tablo2.2’de gösterilmiştir.

Tablo 2.2: Literatürdeki reaktif ekstraksiyon işlemlerine örnekler.

Asit	Seyreltici	Reaktan	Referans
Formik Asit	Etil Valerat Dietil Adipat Dietil Sebakat 1-Octanol Heptan	TDA TBP	40
Bütirik Asit Asetik Asit Propiyonik Asit Valerik Asit	1-Oktanöl Kloroform Metil İzobutil Keton Tetraklorometan	Trioktil Amin	41
Formik Asit Monokloroasetik Asit Dikloroasetik Asit Trikloroasetik Asit	1-Oktanöl Kloroform Hekzan Tetraklorometan	Trioktil Amin	42
Propiyonik Asit	Kerosen 1-Dekanol	TBP	43

Tablo 2.2: (Devam)

Asit	Seyreltici	Reaktan	Referans
Formik Asit	Hekzan Ksilen 1-Oktanöl	Alamine 336	44
Formik Asit	1-Dekanöl MIBK 2-Oktanön Siklohekzil Dimetil ftalat	Dibenzil Amin	45

Membran sistemler üzerine literatür çalışmalarına örnekler Tablo2.3’de gösterilmiştir.

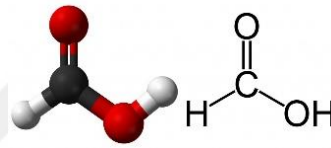
Tablo 2.3: Literatürdeki membran sistemlerine örnekler.

Asit	Membran	Taşıyıcı Reaktan	Solvent	Referans
Formik Asit Asetik Asit Propiyonik Asit Bütirik Asit	BLM	TBA	Oleil Alkol	46
Formik Asit Asetik Asit Propiyonik Asit Bütirik Asit	BLM	TBA	Oktil Asetat Oleil Alkol Diisobutil Keton	47
Formik Asit Asetik Asit Propiyonik Asit Valerik Asit	BLM ELM	Dibenzil amin Trioktil amin Tripropil amin	Dietil Sebakat Dietil Süksinat Dietil Malonat İzoamil Alkol Etil Kaprilat Etil Valerat	48
Sitrik Asit Laktik Asit	SLM LM	TOA	Ksilen	49
Bütirik Asit İsobütirik Asit Propiyonik Asit	SLM-PV	Poli-dimetil- siloksan	Silikalit SA-5	50
Asetik Asit Bütirik Asit	SLM-PV	TLA	Hekzakekan Oleil Alkol	51
Bütirik Asit HCA Fenilalanin	BLM	TOA DEHPA	Dodekan Ksilen	52

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1.FORMİK ASİT

Formülünde karbonil grubuna bağlı alkil grubu içermeyen, tek karbonlu en basit karboksilli asittir. Sistematik adlandırılışı metanoik asit olan formik asidin yapısal ve molekül formülü Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1: Formik asit yapısal ve molekül formülü.

Doğada karıncaların tehlike ile karşılaştıklarında kendilerini savunmak için salgıladıkları sıvıda bulunan formik asit, adını Latince karınca anlamına gelen “formica” sözcüğünden almıştır. Formik asidin ısırgan otunun yaprakları üzerindeki tüylerde de bulunduğu bilinmektedir. Formik asidin özellikleri Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Formik aside ait kimyasal ve fiziksel özellikler.

<i>Molekül Ağırlığı</i>	46,026 g/mol
<i>Yoğunluk</i>	1,214 g/cm ³
<i>Erime Noktası</i>	8 °C
<i>Kaynama Noktası</i>	101 °C
<i>Parlama Noktası</i>	48 °C
<i>Suda Çözünürlük</i>	Çözünür
<i>Viskozite</i>	1,57 cP
<i>Kırılma İndisi</i>	1,3701-1,3721 (20 °C’ de)
<i>Asidite</i>	3,75

Keskin, delici ve sülfüroz aside (H_2SO_3) benzer bir kokusu olan formik asit renksiz bir sıvıdır. Formik asit su ve polar organik solventlerle karışabilir bir nebze de hidrokarbonlarda çözülebilmektedir [53].

Kimyasal sentezde önemli bir ara ürün olan formik asit kayda değer miktarda bazı kimyasallar üretilirken özellikle de asetik asit üretilirken yan ürün olarak oluşmaktadır.

Kuvvetli bir baz eşliğinde metanol ve karbon monoksit birleştiğinde metil format oluşur. Sanayide bu reaksiyon sıvı hal ve yüksek basınç şartlarıyla uygulanmaktadır ($80^\circ C$ ve 40 atm). Kuvvetli baz olarak da genellikle sodyum metoksit kullanılır. Oluşturulan metil formatın hidrolizi ile formik asit elde edilir [54].



Metil formatın verimli hidrolizi için aşırı miktarda su gerektiğinden bir diğer yol metil formatın amonyak ile reaksiyonundan formamid elde edilmesidir.

Elde edilen formamid, sülfirik asit ile hidrolize edildiğinde formik asit elde edilirken yan ürün olarak amonyum sülfat oluşur.



Burada oluşan amonyum sülfatın bertaraf edilmesi ihtiyacı bu yaklaşımın dezavantajıdır. Bu nedenle bazı üreticiler yapılan hidroliz işlemindeki aşırı miktarda sudan formik asidi ayırmak için daha az enerji harcayan ve daha verimli yöntemler geliştirmektedirler. Bu yöntemlerden biri de formik asidin sudan organik bir baz ile sıvı sıvı ekstraksiyon yöntemi kullanılarak ayrılmasıdır. Bu yöntem endüstride BASF tarafından kullanılmıştır [55].

Doğal gaz ve ham petrol sahalarında da bulunan formik asidin sıvı sıvı faz davranışının bilinmesi kimya ve petro kimya endüstrileri açısından büyük önem arz etmektedir [56].

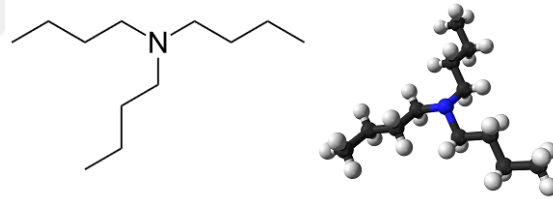
Taşıdığı koruyucu ve anti-bakteriyel özellikleri sebebiyle formik asit endüstride;

- Tekstil alanında,
- Deri tabaklama alanında,
- Kauçuk işleme ve organik lateks üretiminde,
- İlaç endüstrisinde,
- Hayvan yemi endüstrisinde,
- Arıcılık alanında kullanılmaktadır.

3.2.TAŞIYICI REAKTİFLER

3.2.1.Tributilamin

Tersiyer bir amin olan tributilaminin sistematik ismi “N,N-Dibutil-1-butanamin”dir. Tributilaminin yapısal ve molekül formülü Şekil 3.2’de gösterildiği gibidir.



Şekil 3.2: Tributilamin yapısal ve molekül formülü.

Açık sarı renkli ve kokulu bir sıvı olan tributilamin cilt ile temas ettiğinde tahriş edici özelliğe sahiptir. Yüksek miktarda tributilamine mağruz kalınması insan sağlığı için toksik etki oluşturacağından oldukça zararlıdır [57].

Tributilamine ait fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 3.2’de gösterilmiştir.

Tablo 3.2: Tributilamine ait fiziksel ve kimyasal özellikler.

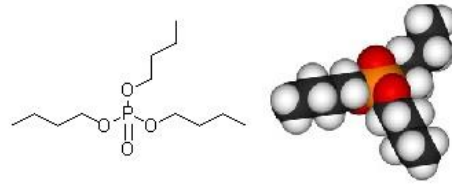
<i>Molekül Formülü</i>	$C_{12}H_{27}N$
<i>Görünüş</i>	<i>Açık sarı renkli sıvı</i>
<i>Molekül Ağırlığı</i>	185,35 g/mol
<i>Yoğunluk</i>	0,778 g/cm ³
<i>Erime Noktası</i>	-70 °C
<i>Kaynama Noktası</i>	216 °C
<i>Parlama Noktası</i>	86 °C
<i>Suda Çözünürlük</i>	<i>Az çözünür</i>
<i>Kırılma İndisi</i>	1,3701-1,3721 (20 °C' de)

Tributilamin genellikle çözücü olarak endüstride yer almakta olup kullanım alanları aşağıda sıralanmıştır.

- Farmasotik
- Kuanter amonyum bileşikleri
- Zirai Kimyasallar
- Yüzey aktif maddeler
- Yağ katkıları
- Korozyon önleyiciler
- Boya üretimi
- Kauçuk sertleştirilmesi [58]

3.2.2. Tributil Fosfat

Sistematik adlandırılışı “Tri-n-butil fosfat” olan tributil fosfatın (TBP) renksiz ve kokusuzdur. Tributil fosfata ait yapısal ve molekül formülü şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3: Tributil fosfat yapısal ve molekül formülü.

Genel olarak ayırıştırma ve saflaştırma işlemlerinde görev alan tributil fosfat birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda sıralanmıştır.

- Plastik, vinil reçineleri, selüloz esterleri ve cilalar için çözücü olarak görev alır.
- Uçak hidrolik yağların kullanılır.
- Elektrokimyasal proseslerde kullanılır.
- Cevherlerdeki ender toprak metallerinin çözelti özütleyicisi olarak kullanılır.
- Pigment Öğütme işlemlerinde kullanılır.
- Köpük giderici ajan olarak kullanılır.

Tributil fosfatın kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 3.3’de verilmiştir [59].

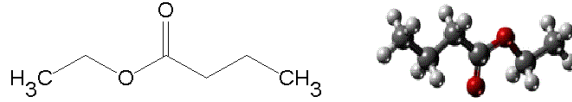
Tablo 3.3: Tributil fosfat’a ait fiziksel ve kimyasal özellikler.

Molekül Formülü	$C_{12}H_{27}O_4P$
Görünüş	Renksiz sıvı
Molekül Ağırlığı	266,32 g/mol
Yoğunluk	0,976 g/cm ³
Erime Noktası	<-80 °C
Kaynama Noktası	130 °C
Suda Çözünürlük	0,4 g/L
Kırılma İndisi	1,421(20 °C’ de)

3.3.SEYRELTİCİLER

3.3.1.Etil Butirat

Etil butanoat ya da butirik eter olarak da adlandırılan etil butirat meyveli hoş kokulu bir esterdir. Şekil 3.4’de etil butiratın yapısal ve molekül formülü verilmiştir.



Şekil 3.4: Etil butirat yapısal ve molekül formülü.

Propilenglikol, parafin ve kerosende çözünen etil butiratın sudaki çözünürlüğü oldukça azdır. Genellikle çözücü olarak kullanılır ve birçok meyvenin içeriğinde doğal halde bulunur. Etil butiratın kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 3.4’de sunulmuştur.

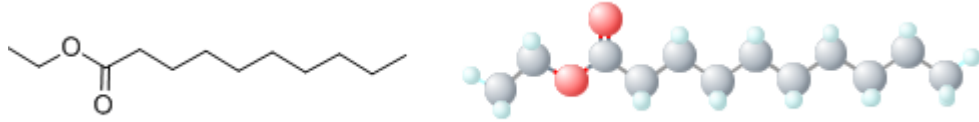
Tablo 3.4: Etil butirata ait fiziksel ve kimyasal özellikler.

<i>Molekül Formülü</i>	$C_6H_{12}O_6$
<i>Görünüş</i>	<i>Renksiz</i>
<i>Molekül Ağırlığı</i>	<i>116,16 g/mol</i>
<i>Yoğunluk</i>	<i>0,878 g/cm³</i>
<i>Erime Noktası</i>	<i>-97 °C</i>
<i>Kaynama Noktası</i>	<i>121 °C</i>
<i>Suda Çözünürlük</i>	<i>Az çözünür</i>

Etil butirat endüstride, alkollü içeceklerin aromalandırılmasında, parfüm yapımında, selülozun sertleştirilmesinde ve plastik eldesinde ve meyve sularında taze tat elde etmek amacıyla kullanılmaktadır.

3.3.2.Etil Dekanoat

Yağ asitlerinin karboksilik ester türevi olan etil dekanoat literatürde ethyl caprate olarak da adlandırılmaktadır. Şekil 3.5’de etil dekanoatın yapısal ve molekül formülü gösterilmektedir.



Şekil 3.5: Etil dekanoat yapısal ve molekül formülü.

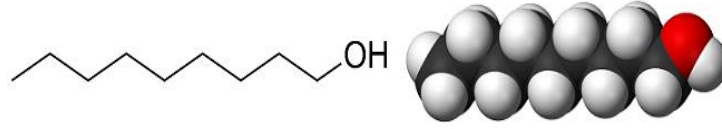
Etil dekanoat aroma verici özelliği ile alkollü içeceklerde kullanılmaktadır. Vişne, ananas, böğürtlen, erik, ayva, papaya ve kavrulmuş fındık aromalarını elde etmek için etil dekanoat kullanılmaktadır [60]. Etil dekanoatın fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.5’de verilmiştir.

Tablo 3.5: Etil dekanoat’a ait fiziksel ve kimyasal özellikler.

<i>Molekül Formülü</i>	$C_{12}H_{24}O_2$
<i>Görünüş</i>	<i>Renksiz sıvı</i>
<i>Molekül Ağırlığı</i>	<i>200,32 g/mol</i>
<i>Yoğunluk</i>	<i>0,862 g/cm³</i>
<i>Erime Noktası</i>	<i>-26 °C</i>
<i>Kaynama Noktası</i>	<i>245 °C</i>
<i>Çözünürlük</i>	<i>0,0159mg/ml (25 °C’ de)</i>

3.3.3.1-Nonanol

Alkoller sınıfında yer alan 1-nonanol düz zincir yapısına sahip bir kimyasaldır. Şekil3.6’da 1-nonanolün yapısal ve molekül formülü verilmiştir.



Şekil 3.6: 1-Nonanol yapısal ve molekül formülü.

1-nonanolün esanslı bir kokusu vardır. Bu koku turunc kokusunu ya da esans üretilen Güney Asya'ya ait otlardan olan Sitronella'nın yağını andırmaktadır.

Doğada portakal yağından oluşan 1-nonanolün endüstrideki görevi yapay limon yağı üretimidir. Aynı zamanda çeşni ve parfüm üretiminde de nonanol esterleri ile çalışılmaktadır. 1-nonanole ait fiziksel ve kimyasal özellikler verilmiştir.

Tablo 3.6: 1-Nonanol'e ait fiziksel ve kimyasal özellikler.

<i>Molekül Formülü</i>	$C_9H_{20}O$
<i>Görünüş</i>	<i>Şeffaf çok açık sarı sıvı</i>
<i>Molekül Ağırlığı</i>	<i>144,26 g/mol</i>
<i>Yoğunluk</i>	<i>0,828 g/cm³</i>
<i>Erime Noktası</i>	<i>-7 °C</i>
<i>Kaynama Noktası</i>	<i>215 °C</i>

3.4.REAKTİF EKSTRAKSİYON DENEMELERİ

Formik asit kullanılarak gerçekleştirilen yığın (bulk)sıvı membran denemelerinin etkinliğini karşılaştırmak amacıyla aynı reaktan ve seyrelticiler ile ilk olarak reaktif ekstraksiyon yöntemi ile çalışılmıştır.

Reaktif ekstraksiyon denemelerinde organik fazda reaktan olarak tributilamin (TBA) ve tributil fosfat (TBP), çözücü olarak etil butirat (EB), etil dekanoat (ED) ve 1-nonanol kullanılmıştır.

Tributilamin ve tributil fosfatın seyrelticiler içindeki konsantrasyonları 0-1mol/L aralığında olacak şekilde (reaktan+seyreltici) çözeltileri hazırlanmıştır. %10'luk olarak hazırladığımız formik asitten 5 ml ve hazırlanan (reaktan+seyreltici) karışım çözeltisinden 5ml alınarak çalkalayıcı su banyosunda (Marka – model: NÜVE – ST402) oda sıcaklığında (298.15 K'de) iki saat süre ile karıştırılması sağlanmıştır. İki saat sonunda çalkalayıcı su banyosundan alınan numuneler santrifüj tüplerine aktarılıp NÜVE marka NS200 model santrifüj cihazında 4000rpm devirde 10 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminin ardından, rafinat (sulu) fazdan enjektör kullanılarak bir miktar numune alınıp tartılmıştır. Tartılan numune fenol ftalein indikatörlüğünde 0,1N NaOH ile titre edilmiş ve böylelikle rafinat (sulu) fazda kalan asit miktarı tayin edilmiştir. Organik fazdaki asit konsantrasyonu kütle balansı referans alınarak hesaplanmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda dağılma reaktif ekstraksiyon denemelerine ait dağılma katsayısı (d), yükleme değeri (Z) ve ekstraksiyon etkinliği (E) değerleri, aşağıda verilen denklemler ile hesaplanmıştır.

Rekatif ekstraksiyon denemelerinde, sistem dengeye ulaştığında organik fazdaki madde konsantrasyonunun, rafinant fazda kalan madde konsantrasyonuna oranı dağılma katsayısını vermektedir.

$$d = \frac{C_{Asit,org}}{C_{Asit,raf}} \quad (3.5)$$

Yükleme faktörü kullanılan birim ekstraktan maddenin kompleks bileşik oluşturarak ekstrakte edilen asit miktarı olarak tanımlanır ve organik fazdaki toplam asit konsantrasyonunun ($C_{Asit,org}$), organik fazdaki ekstraktan konsantrasyonuna oranı ile elde edilir.

$$Z = \frac{C_{Asit,org}}{C_{Amin,org}} \quad (3.6)$$

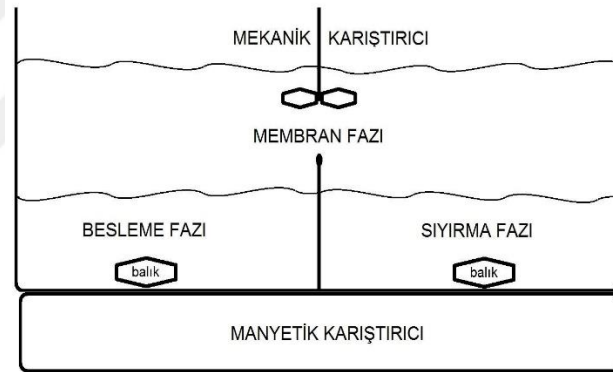
Reaktif ekstraksiyon denemelerine ait ekstraksiyon etkinliği değeri ise aşağıda verilen eşitlik ile hesaplanmaktadır.

$$E = \left[1 - \left(\frac{C_{Asit,raf}}{C_{Asit,0}} \right) \right] \cdot 100 \quad (3.7)$$

Gerçekleştirilen reaktif ekstraksiyon denemelerinin pH ölçümleri WTW marka pH3210 model pH metre ile gerçekleştirilmiştir.

3.5.YIĞIN (BULK) SIVI MEMBRAN DENEMELERİ

Yığın (bulk) sıvı membran denemeleri 298.15 K'de ortadan bir panel ile ayrılmış iki hazneli cam hücre içinde çalışılmıştır. Sol haznede besleme fazı (verici faz), sağ haznede sıyırma fazı (alıcı faz) bulunmaktadır. Besleme ve sıyırma fazları birbirlerinden cam panel ile ayrılmakta ve böylece birbirlerine karışmaları önlenmiş olmaktadır. Membran faz ise besleme ve sıyırma fazlarının her ikisi ile temas halinde olup, cam hücrenin üst kısmında yer almaktadır. Besleme ve sıyırma fazları alttan manyetik karıştırıcı ile, membran faz ise üstten cam uçlu IKA RW16 BASIC model mekanik karıştırıcı ile deneme süresince 100 devir/dk sabit hızla karıştırılmıştır. Denemelerin gerçekleştirildiği cam hücre Şekil 3.7'de şematik olarak sunulmuştur.



Şekil 3.7: Yığın (bulk) sıvı membran denemelerine ait cam hücre.

Çalışan denemelerde besleme fazı için ağırlık %10'luk formik asit (FA, Merck >%99), sıyırma fazı için su, 1N ve 2N NaOH kullanılmıştır. Membran fazda ise taşıyıcı reaktif olarak tributilamin (TBA) ve tributil fosfat (TBP) ile seyreltici olarak etil butirat (EB), etil dekanolat (ED) ve 1-nonanol (NON) kullanılmıştır.

Tributilamin ve tributil fosfatın seyrelticiler içerisindeki konsantrasyonları 0,5mol/L, 1mol/L ve 1.5mol/L olacak şekilde seçilmiştir.

Faz oranları hacimsel olarak 1:1:1 olan denemelerde besleme fazı 10ml, membran faz 10ml ve sıyırma fazı 10 ml olacak şekilde ayarlanırken, 1:2:1 olan denemelerde besleme fazı 10ml, membran faz 20ml, sıyırma fazı 10ml olacak şekilde çalışılmıştır.

Denemelerde belirli aralıklarla besleme ve sıyırma fazlarından numuneler alınmıştır. Besleme fazından alınan numuneler fenol ftalein indikatörlüğünde 0,1N NaOH ile titre edilerek kalan asit miktarı tayini gerçekleştirilmiştir. Sıyırma fazında su kullanılan denemelerde bu fazdan alınan numuneler fenolftalein indikatörlüğünde 0,1N NaOH ile titre edilirken, sıyırma fazı olarak 1N ve 2N NaOH kullanılan denemeler metiloranji indikatörlüğünde 0,1N HCl ile titre edilerek alıcı faza geçen asit miktarı tayini yapılmıştır.

Çalışılan yığın (bulk) sıvı membran denemelerinde sistem dengeye ulaştığında elde edilen verilerden yola çıkılarak, denemelere ait dağılım katsayısı (d), yükleme değeri (Z_k) ve ekstraksiyon etkinliği (E) değerleri aşağıda verilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır. [46]

$$d = \frac{C_{Asit,Bo} - C_{Asit,Bd}}{C_{Asit,Bd}} \quad (3.8)$$

$$Z_k = \frac{C_{Asit,Bo} - C_{Asit,B}}{C_{TR}} \quad (3.9)$$

$$E = \left(1 - \frac{C_{Asit,B}}{C_{Asit,Bo}}\right) \cdot 100 \quad (3.10)$$

Besleme, sıyırma ve membran fazlarının birbirleri ile temas ettikleri ara yüzeylerde kütle aktarımı da gerçekleştiğinden besleme-membran faz (ekstraksiyon) ara yüzeyindeki ve membran-sıyırma fazı ara yüzeyindeki maksimum akı değerleri ayrı ayrı aşağıda sunulan denklemler ile hesaplanmıştır.

$$J_B = -\frac{V_B}{A_B} \cdot \frac{dC_{A,B}}{dt} \quad (3.11)$$

$$J_S = \frac{V_S}{A_S} \cdot \frac{dC_{A,S}}{dt} \quad (3.12)$$

J_B = Besleme-membran ara yüzeyindeki asit akı miktarı ($\text{mol.cm}^{-3}.\text{dk}^{-1}$)

J_S = Membran- Sıyırma ara yüzeyindeki asit akı miktarı ($\text{mol.cm}^{-3}.\text{dk}^{-1}$)

V_B = Besleme fazının hacmi (cm^3)

V_S = Sıyırma fazının hacmi (cm^3)

A_B = Besleme-membran fazları ara yüzey alanı (cm^2)

A_S = Membran-sıyırma fazları ara yüzey alanı (cm^2)

Besleme ve sıyırma fazlarına ait asit konsantrasyon değerlerinin, zamana bağlı olarak değişimini gösteren grafik çizilmiş ve bu grafikten elde edilen eğim çizgisine en uygun ($\max R^2$) eşitliğe ulaşılmıştır. Bu eşitliğin türevi alındığında, konsantrasyon derecelendirmesi verileri elde edilmiştir. Bu veriler denklemde yerine konularak her iki fazdaki başlangıç akılarını (initial flux) verecek şekilde hesaplamalar yapılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. REAKTİF EKSTRAKSİYON DENEMELERİNE AİT VERİLER

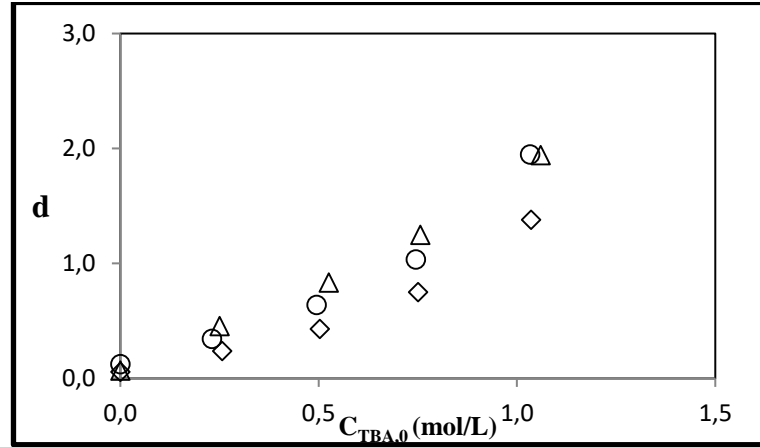
4.1.1. Su-Formik Asit-Tributilamin+Çözücü Sistemleri

Ağırlıkça %10'luk formik asit (2,17 mol/L) kullanılarak yapılan denemelerde kullanılan formik asidin tributilamin ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak etil butirat, etil dekanat ve 1-nonanol kullanıldığı durumda; organik fazda başlangıç amin konsantrasyonu ($C_{TBA,0}$), denge halinde rafinat fazda bulunan asit konsantrasyonu ($C_{FA,raf}$), denge halinde organik fazda bulunan asit konsantrasyonu ($C_{FA,org}$) olmak üzere deneysel verilerden elde edilen dağılma katsayıları (d), yükleme değerleri (Z_k), ekstraksiyon etkinliği yüzdesi (%E) ve rafinant fazın pH değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

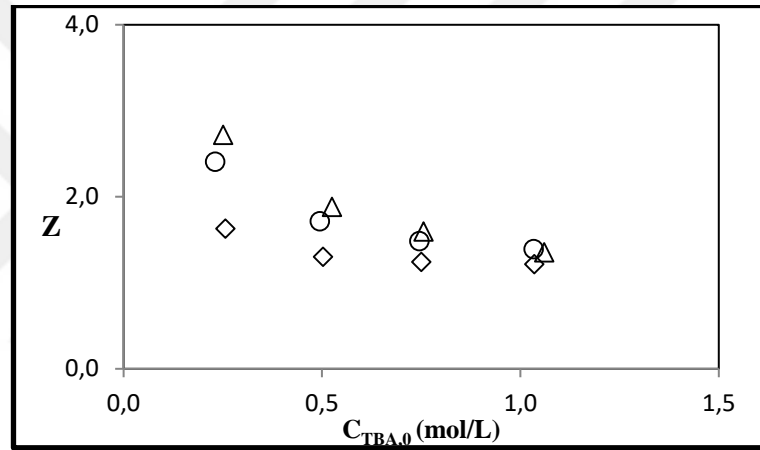
Tablo 4.1: Su-FA-(TBA+çözücü) sistemlerine ait reaktif ekstraksiyon deneme sonuçları.

Çözücü	$C_{TBA,0}$ mol/L	$C_{FA,raf}$ mol/L	$C_{FA,org}$ mol/L	d	Z	% E	pH
Etil Bütirat	0,0000	2,0316	0,1411	0,0694	0,0000	6,49	1,75
	0,2503	1,4920	0,6806	0,4562	2,7192	31,33	2,59
	0,5248	1,1850	0,9877	0,8334	1,8819	45,46	2,92
	0,7556	0,9664	1,2063	1,2483	1,5964	55,52	3,26
	1,0593	0,7384	1,4343	1,9424	1,3540	66,01	3,68
Etil Dekanoat	0,0000	2,0561	0,1166	0,0567	0,0000	5,37	1,48
	0,2564	1,7551	0,4176	0,2380	1,6291	19,22	2,56
	0,5025	1,5198	0,6529	0,4296	1,2994	30,05	2,87
	0,7502	1,2404	0,9323	0,7517	1,2428	42,91	3,16
	1,0350	0,9132	1,2595	1,3792	1,2168	57,97	3,48
1-Nonanol	0,0000	1,9316	0,2411	0,1248	0,0000	11,10	1,70
	0,2307	1,6178	0,5549	0,3430	2,4052	25,54	2,52
	0,4944	1,3257	0,8470	0,6390	1,7134	38,99	2,85
	0,7448	1,0676	1,1051	1,0352	1,4838	50,86	3,15
	1,0327	0,7373	1,4354	1,9468	1,3899	66,07	3,39

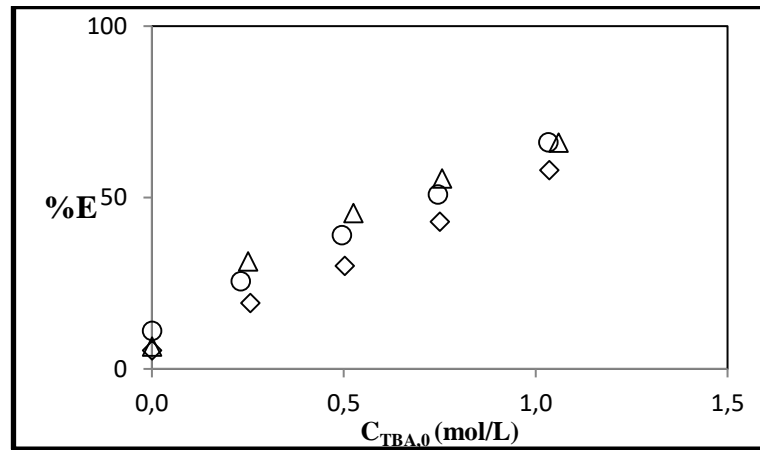
Denemelerden elde edilen verilerden yararlanılarak organik fazdaki amin konsantrasyonuna bağlı olarak formik asidin farklı çözücüler için (etil butirat, etil dekanat, 1-nonanol) dağılma katsayısı değişim grafiği Şekil 4.1.'de, yükleme faktörü değişim grafiği Şekil4.2.'de ve ekstraksiyon etkinliği yüzdesi değişim grafiği Şekil 4.3.'de sunulmuştur.



Şekil 4.1: Su-FA-(TBA+çözücü) sistemlerinde organik fazdaki amin konsantrasyonuna göre dağılım katsayısı değerlerinin değişimi. Δ : Etil butirat; \circ :1-nonanol; \diamond : Etil dekanolat.



Şekil 4.2: Su-FA-(TBA+çözücü) sistemlerinde organik fazdaki amin konsantrasyonuna göre yüklenme faktörü değişimi. Δ : Etil butirat; \circ :1-nonanol; \diamond : Etil dekanolat.



Şekil 4.3: Su-FA-(TBA+çözücü) sistemlerinde organik fazdaki amin konsantrasyonuna göre ekstraksiyon etkinliği yüzdesi değişimi. Δ : Etil butirat; \circ :1-nonanol; \diamond : Etil dekanolat.

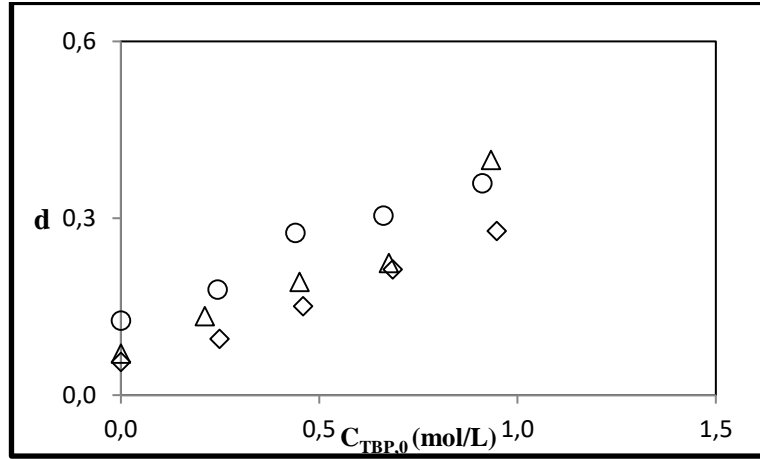
4.1.2. Su-Formik Asit-Tributil Fosfat+Çözücü Sistemleri

Denemelerde asit olarak ağırlıkça %10'luk formik asit (2,17 mol/L), taşıyıcı olarak tributil fosfat ve seyreltici olarak etil butirat, etil dekanoat ya da 1-nonanol kullanıldığı durumda; organik fazda tributil fosfatın başlangıç konsantrasyonu ($C_{TBP,0}$), denge halinde rafinat fazdaki asit konsantrasyonu ($C_{FA,raf}$), denge halinde organik fazda bulunan asit konsantrasyonu ($C_{FA,org}$) olmak üzere denemelerden elde edilen dağılma katsayıları (d), yükleme faktörleri (Z_k), ekstraksiyon etkinliği yüzdesi değerleri (%E) ve rafinant fazın pH değerleri Tablo 4.2.'de verilmiştir.

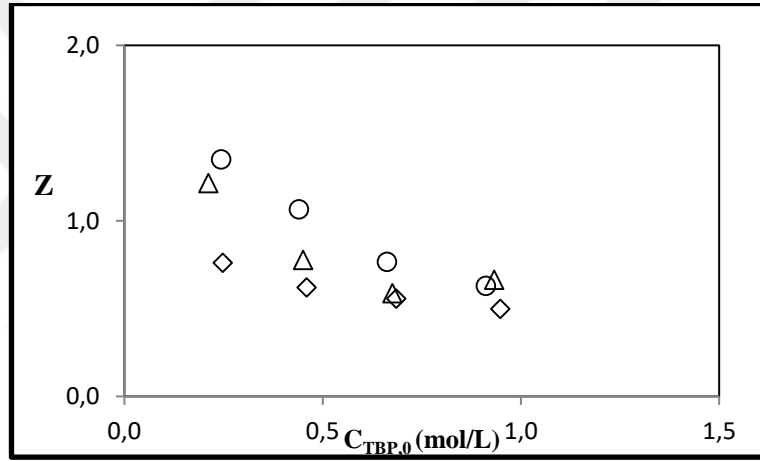
Tablo 4.2: Su-FA-(TBP+çözücü) sistemlerine ait reaktif ekstraksiyon deneme sonuçları.

Çözücü	$C_{TBP,0}$ mol/L	$C_{FA,raf}$ mol/L	$C_{FA,org}$ mol/L	d	Z	% E	pH
Etil Bütirat	0,0000	2,0298	0,1428	0,0704	0,0000	6,57	1,78
	0,2111	1,9159	0,2568	0,1340	1,2162	11,82	1,79
	0,4502	1,8224	0,3503	0,1922	0,7780	16,12	1,83
	0,6753	1,7750	0,3977	0,2240	0,5889	18,30	1,84
	0,9325	1,5528	0,6198	0,3992	0,6647	28,53	1,86
Etil Dekanoat	0,0000	2,0570	0,1157	0,0562	0,0000	5,32	1,53
	0,2481	1,9837	0,1889	0,0952	0,7617	8,70	1,51
	0,4591	1,8878	0,2849	0,1509	0,6205	13,11	1,50
	0,6849	1,7912	0,3814	0,2130	0,5569	17,56	1,67
	0,9475	1,6997	0,4730	0,2783	0,4992	21,77	1,69
1-Nonanol	0,0000	1,9290	0,2437	0,1263	0,0000	11,21	1,83
	0,2439	1,8432	0,3294	0,1787	1,3508	15,16	1,85
	0,4395	1,7038	0,4688	0,2752	1,0668	21,58	1,79
	0,6615	1,6654	0,5073	0,3046	0,7669	23,35	1,81
	0,9113	1,5986	0,5741	0,3592	0,6300	26,43	1,82

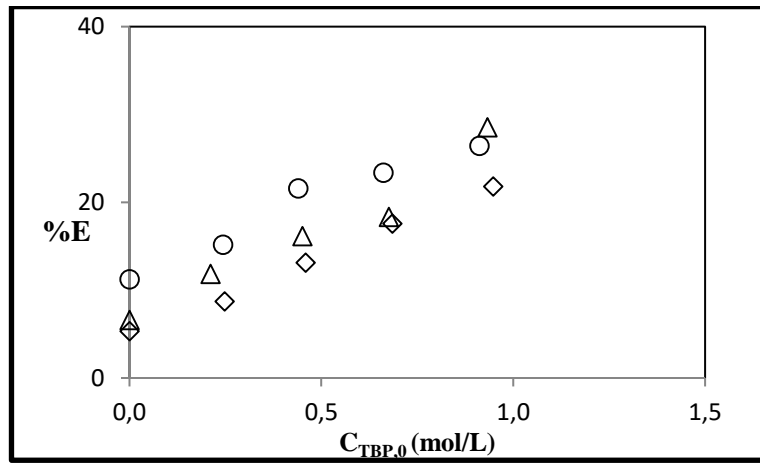
Denemelerden elde edilen verilerden yararlanılarak organik fazdaki tributil fosfat konsantrasyonuna bağlı olarak formik asidin farklı çözücüler için (etil butirat, etil dekanoat, 1-nonanol) dağılma katsayısı değişim grafiği Şekil 4.4.'de, yükleme faktörü değişim grafiği Şekil 4.5.'de ve ekstraksiyon etkinliği yüzdesi değişim grafiği Şekil 4.6.'de sunulmuştur.



Şekil 4.4: Su-FA-(TBP+çözücü) sistemlerinde organik fazdaki amin konsantrasyonuna göre dağılım katsayısı değişimi. Δ : Etil butirat; \circ : 1-nonanol; \diamond : Etil dekanolat.



Şekil 4.5: Su-FA-(TBP+çözücü) sistemlerinde organik fazdaki amin konsantrasyonuna göre yükleme faktörü değişimi. Δ : Etil butirat; \circ : 1-nonanol; \diamond : Etil dekanolat.



Şekil 4.6: Su-FA-(TBP+çözücü) sistemlerinde organik fazdaki amin konsantrasyonuna göre ekstraksiyon etkinliği yüzdesi değişimi. Δ : Etil butirat; \circ : 1-nonanol; \diamond : Etil dekanolat.

4.2. YIĞIN SIVI MEMBRAN DENEMELERİNE AİT VERİLER

Yığın sıvı membran sistemlerine ait denemelerin tamamı sabit karıştırma hızında (100devir/dk) gerçekleştirilmiştir. Membran fazdaki taşıyıcı türü (tributilamin, tributil fosfat), çözücü türü (etil butirat, etil dekanat, 1-nonanol), sıyırma fazı tür ve konsantrasyonu (su, 1N NaOH, 2N NaOH) ve B:M:S hacim oranlarının (1:1:1, 1:2:1) ayırma üzerine etkileri incelenmiştir.

4.2.1. Formik Asit-Tributilamin-Etil Butirat Sistemleri

Yığın sıvı membran sisteminde ağırlıkça %10'luk formik asidin sulu çözelti içerisinde karıştırma sabit tutulduğu durumda, membran faz taşıyıcısı olarak tributilamin ve seyreltici olarak etil butirat kullanıldığı durumlardaki denemelere ait veriler aşağıdaki tablolarda sunulmuştur.

Tablo 4.3: FA-TBA-EB-Su-1:1:1 sistemlerine ait yığın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0} = 2,2094 \text{ mol/L}$)

Membran Faz	C_{TBA} (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{FA,B}$ (mol/L)	$C_{FA,S}$ (mol/L)	$C_{FA,M}$ (mol/L)
EB+TBA	0,5	1:1:1	SU	0	2,2094	0,0000	0,0000
				5	1,6448	0,0787	0,5040
				10	1,3788	0,0893	0,7505
				20	1,3124	0,1967	0,7125
				50	1,2595	0,2230	0,7366
				80	1,1871	0,2885	0,7423
				140	1,0923	0,4054	0,7190
				200	0,9319	0,4451	0,8263
				290	0,8558	0,5405	0,8041
				380	0,8318	0,5743	0,7913
				470	0,8278	0,5818	0,7869
540	0,8314	0,5814	0,7838				
EB+TBA	1	1:1:1	SU	0	2,2128	0,0000	0,0000
				5	1,3739	0,1000	0,7518
				10	1,0590	0,1010	1,0411
				20	0,8563	0,1681	1,1624
				50	0,7938	0,2979	1,1023
				80	0,7600	0,4000	1,0394
				140	0,6965	0,4245	1,0714
				200	0,6322	0,6027	0,9666
				290	0,6098	0,5977	0,9863
				380	0,6052	0,5921	0,9954
				470	0,6136	0,5960	0,9847
540	0,6129	0,5956	0,9856				

Tablo 4.3: (Devam.)

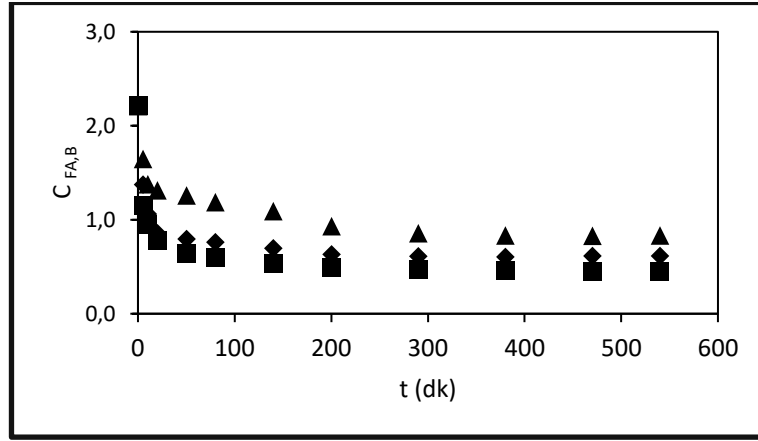
Membran Faz	$C_{TBA,0}$ (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{FA,B}$ (mol/L)	$C_{FA,S}$ (mol/L)	$C_{FA,M}$ (mol/L)
				0	2,2128	0,0000	0,0000
				5	1,1489	0,0368	1,0162
				10	0,9498	0,0565	1,1770
				20	0,7826	0,1198	1,2672
				50	0,6424	0,2632	1,2605
EB+TBA	1,5	1:1:1	SU	80	0,5996	0,2778	1,2825
				140	0,5280	0,3243	1,3017
				200	0,4919	0,3524	1,3065
				290	0,4678	0,3620	1,3179
				380	0,4645	0,4054	1,2817
				470	0,4459	0,4188	1,2846
				540	0,4459	0,4186	1,2846

Denemeler; zamanla birlikte besleme fazındaki asit miktarının membran faz aracılığı ile sıyırma fazına taşınması esasına dayanılarak yapılmış olup Tablo 4.3’de gösterilen denemelerde besleme fazındaki asit miktarı membran faz aracılığı ile sıyırma fazı olan su içerisine aktarılmıştır. Bu aktarım sırasında tüm denemeler için aynı dakikalarda besleme ve sıyırma fazlarından numuneler alınmıştır. Numune analizleri sonucu sistemin dengeye ulaştığı görüldüğü 540. dakikada denemeler sonlandırılmıştır.

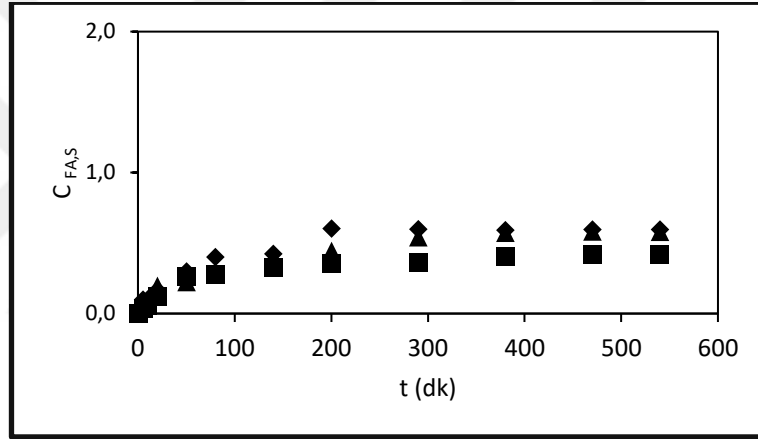
Reaktif ekstraksiyon verilerine baktığımızda tributilamin miktarı arttırıldığında, dağılma katsayısı (d), yükleme değeri (Z) ve ekstraksiyon etkinliği yüzdesi (%E) değerlerinde gözlenen artış sebebiyle yağın sıvı membran denemeleri 0,5mol/L-1mol/L-1,5mol/L olmak üzere tributilaminin konsantrasyonu arttırılarak gerçekleştirilmiştir.

Denemelerde, yağın membran sistemi ve reaktif ekstraksiyon arasında devamlılık sağlamak amacıyla sıyırma fazında ilk önce su kullanılarak çalışılmıştır. Sıyırma fazı farklılığının ayırma işlemi üzerindeki etkisini gözlemleyebilmek adına önce ekivalent miktarın yarısı kadar (1N) NaOH ve ekivalent miktar (2N) NaOH ile denemeler gerçekleştirilmiştir.

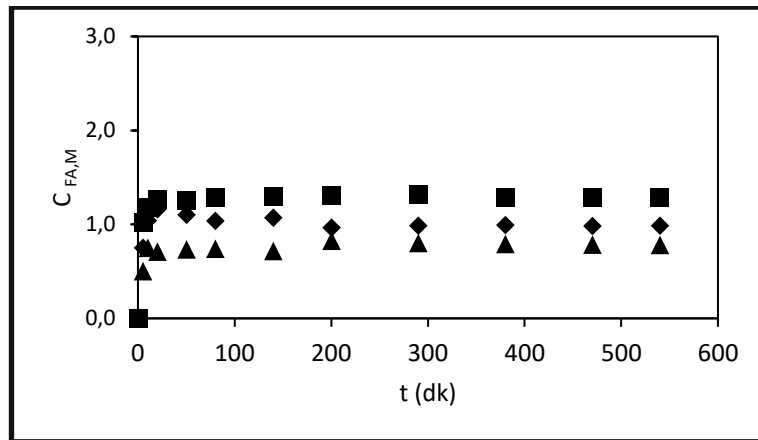
Tablo 4.3’de verilen denemelere ait sonuçlar, Şekil4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da grafiksel olarak sunulmuştur.



Şekil 4.7: Formik asit-TBA-EB 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB, ■:1,5mol/L TBA+EB.



Şekil 4.8: Formik asit-TBA-EB 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB, ■:1,5mol/L TBA+EB.

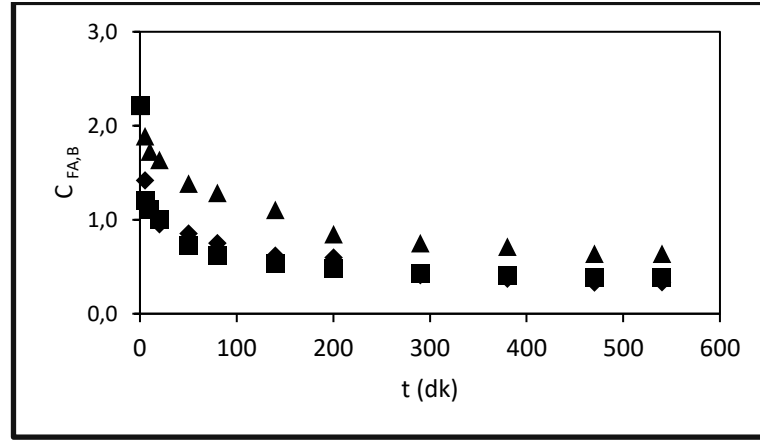


Şekil 4.9: Formik asit-TBA-EB 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB, ■:1,5mol/L TBA+EB.

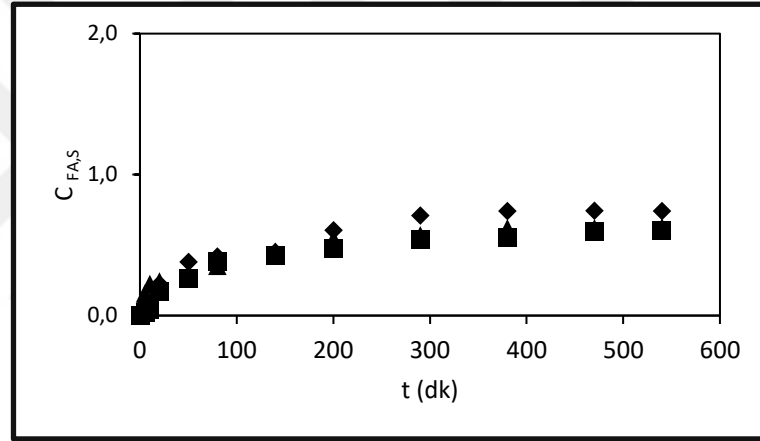
Tablo 4.4: FA-TBA-EB-1N NaOH-1:1:1 sistemlerine ait yığın sıvı membran deneme sonuçları.
($C_{FA,0} = 2,2121$ mol/L).

Membran Faz	C_{TBA} (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{FA,B}$ (mol/L)	$C_{FA,S}$ (mol/L)	$C_{FA,M}$ (mol/L)
EB+TBA	0,5	1:1:1	1N NaOH	0	2,2121	0,0000	0,0000
				5	1,8882	0,1573	0,1958
				10	1,7229	0,2228	0,3031
				20	1,6377	0,2424	0,3700
				50	1,3840	0,2780	0,5854
				80	1,2862	0,3534	0,6107
				140	1,1060	0,4536	0,6895
				200	0,8459	0,5413	0,8476
				290	0,7488	0,5690	0,9080
				380	0,7113	0,6183	0,8970
				470	0,6378	0,6198	0,9594
540	0,6378	0,6255	0,9543				
EB+TBA	1	1:1:1	1N NaOH	0	2,2094	0,0000	0,0000
				5	1,4183	0,0826	0,7197
				10	1,1242	0,0909	0,9854
				20	0,9519	0,2248	1,0182
				50	0,8543	0,3802	0,9610
				80	0,7514	0,4186	1,0141
				140	0,6165	0,4505	1,1018
				200	0,5977	0,6047	0,9744
				290	0,4108	0,7093	1,0344
				380	0,3738	0,7409	1,0332
				470	0,3324	0,7436	1,0649
540	0,3341	0,7423	1,0646				
EB+TBA	1,5	1:1:1	1N NaOH	0	2,2121	0,0000	0,0000
				5	1,1985	0,0196	0,9869
				10	1,1041	0,0476	1,0490
				20	1,0049	0,1713	1,0336
				50	0,7241	0,2647	1,2014
				80	0,6153	0,3827	1,1947
				140	0,5311	0,4253	1,2290
				200	0,4848	0,4764	1,2243
				290	0,4314	0,5392	1,2152
				380	0,4052	0,5556	1,2221
				470	0,3887	0,5984	1,1991
540	0,3892	0,6000	1,1963				

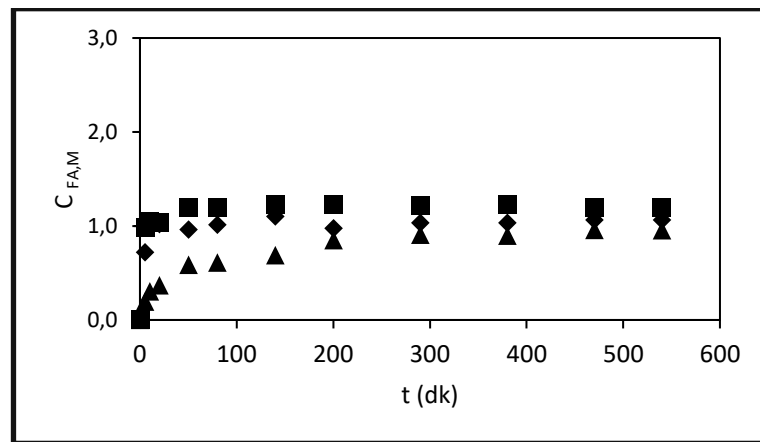
Tablo 4.4’de verilen denemelere ait sonuçlar, Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de grafiksel olarak sunulmuştur.



Şekil 4.10: Formik asit-TBA-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 1N NaOH sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB, ■:1,5mol/L TBA+EB.



Şekil 4.11: Formik asit-TBA-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 1N NaOH sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB, ■:1,5mol/L TBA+EB.

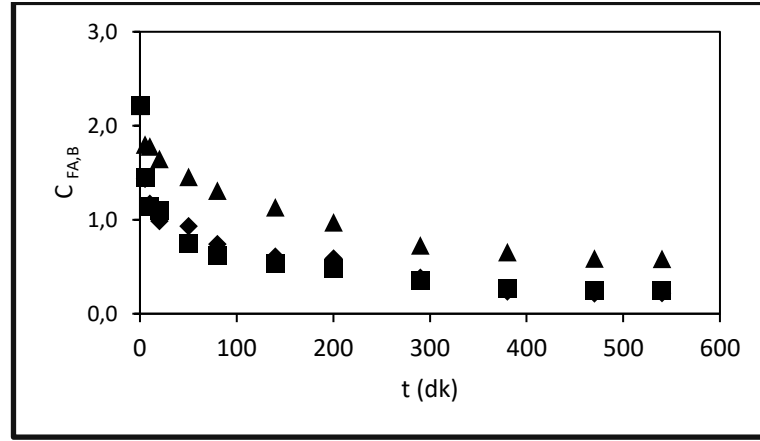


Şekil 4.12: Formik asit-TBA-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 1N NaOH sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB, ■:1,5mol/L TBA+EB.

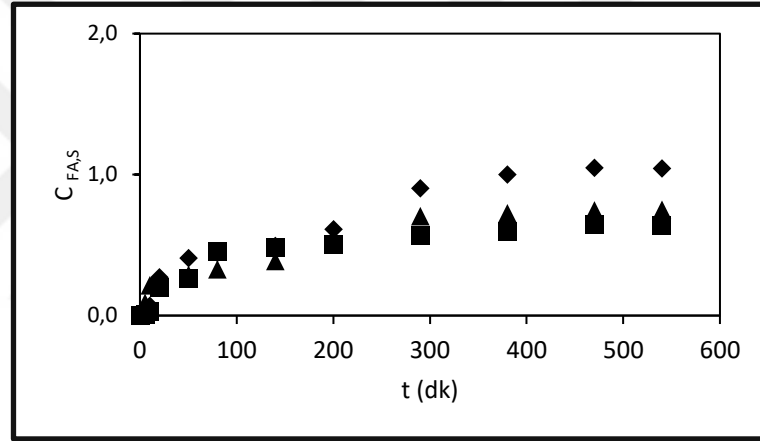
Tablo 4.5: FA- TBA- EB - 2N NaOH - 1:1:1 sistemlerine ait yığın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0} = 2,2121$ mol/L).

Membran Faz	C_{TBA} (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{FA,B}$ (mol/L)	$C_{FA,S}$ (mol/L)	$C_{FA,M}$ (mol/L)
EB+TBA	0,5	1:1:1	2N NaOH	0	2,2121	0,0000	0,0000
				5	1,8005	0,0892	0,3473
				10	1,7803	0,2143	0,2544
				20	1,6450	0,2500	0,3570
				50	1,4563	0,2890	0,5070
				80	1,3083	0,3271	0,6146
				140	1,1314	0,3871	0,7273
				200	0,9729	0,5030	0,7701
				290	0,7278	0,7055	0,8103
				380	0,6552	0,7245	0,8527
				470	0,5872	0,7455	0,8932
540	0,5834	0,7500	0,8920				
EB+TBA	1	1:1:1	2N NaOH	0	2,2094	0,0000	0,0000
				5	1,4349	0,0392	0,7448
				10	1,1704	0,0687	0,9645
				20	0,9857	0,2704	0,9491
				50	0,9319	0,4076	0,8695
				80	0,7396	0,4436	1,0059
				140	0,6072	0,4940	1,0749
				200	0,5872	0,6111	0,9837
				290	0,3841	0,9035	0,8852
				380	0,2368	1,0000	0,9103
				470	0,2147	1,0476	0,8796
540	0,2182	1,0446	0,8773				
EB+TBA	1,5	1:1:1	2N NaOH	0	2,2121	0,0000	0,0000
				5	1,4537	0,0114	0,7551
				10	1,1391	0,0296	1,0308
				20	1,0963	0,1959	0,9187
				50	0,7515	0,2650	1,1620
				80	0,6184	0,4536	1,1060
				140	0,5329	0,4848	1,1478
				200	0,4795	0,5050	1,1744
				290	0,3508	0,5714	1,2225
				380	0,2704	0,5981	1,2640
				470	0,2474	0,6434	1,2413
540	0,2460	0,6413	1,2432				

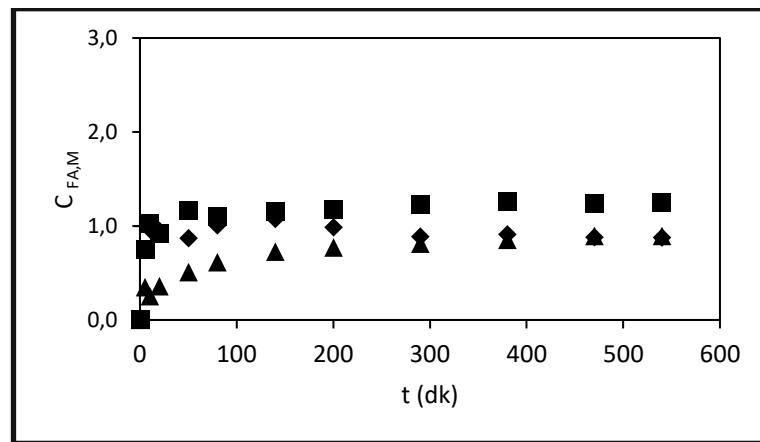
Tablo 4.5’de verilen denemelere ait sonuçlar, Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de grafiksel olarak sunulmuştur.



Şekil 4.13: Formik asit-TBA-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 2N NaOH sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB, ■:1,5mol/L TBA+EB.



Şekil 4.14: Formik asit-TBA-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 2N NaOH sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB, ■:1,5mol/L TBA+EB.

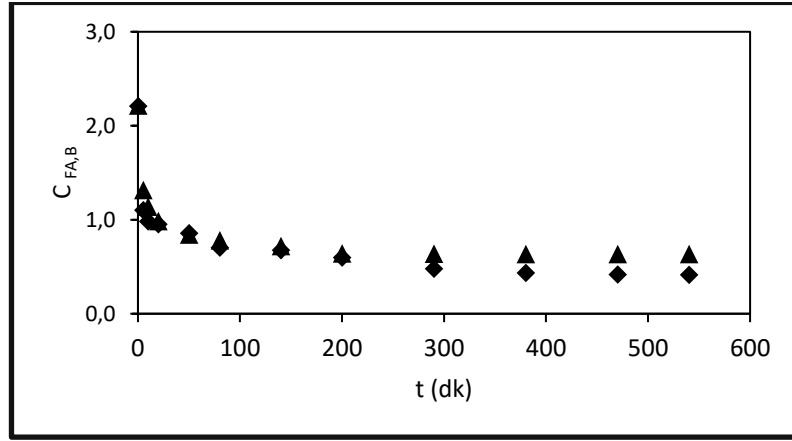


Şekil 4.15: Formik asit-TBA-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 2N NaOH sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri. ▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB, ■:1,5mol/L TBA+EB.

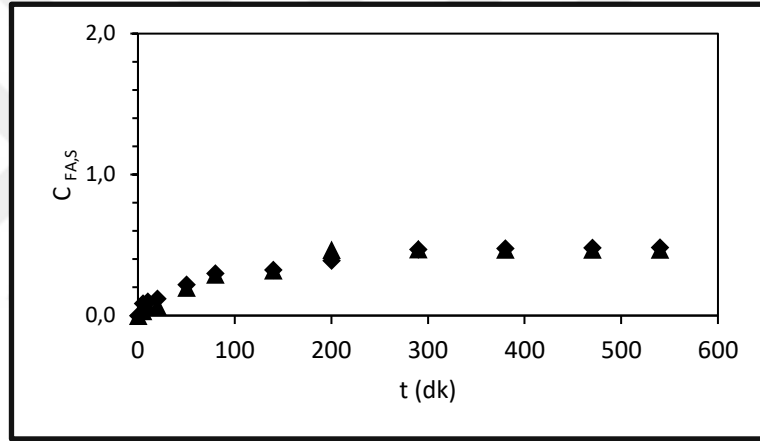
Yığın sıvı membran sistemlerinde faz oranlarının değiştirildiği durumdaki etkiyi gözlemek amacıyla faz oranlarının 1:1:1 olduğu 0,5mol/L TBA-sıyırma fazı: su ve 1mol/L TBA-sıyırma fazı: su olan denemeler, B:M:S faz oranı 1:2:1 durumu ile tekrar çalışılmıştır. Bu denemelere ait veriler Tablo 4.6 'da deneme sonuçlarından elde edilen verilerin, besleme, sıyırma ve membran fazlarına ait değişimlerin grafiksel gösterimi sırası ile Şekil 4.16 - Şekil 4.18'de sunulmuştur.

Tablo 4.6: FA- TBA - EB - Su - 1:2:1 sistemlerine ait yığın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0} = 2,2150$ mol/L).

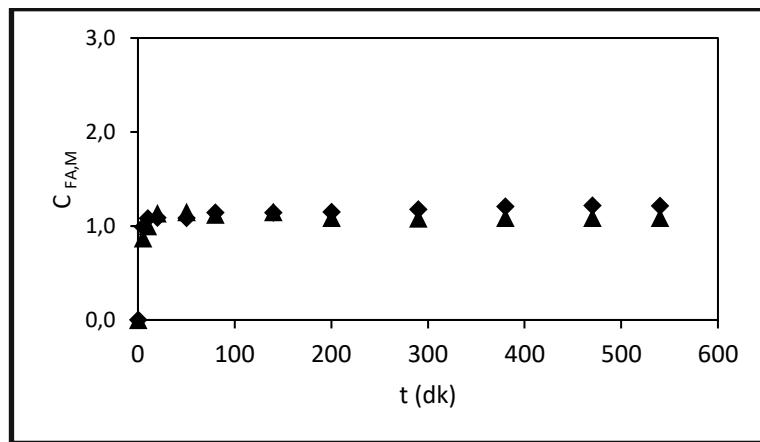
Membran Faz	C_{TBA} (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{FA,B}$ (mol/L)	$C_{FA,S}$ (mol/L)	$C_{FA,M}$ (mol/L)
EB+TBA	0,5	1:2:1	SU	0	2,2150	0,0000	0,0000
				5	1,3156	0,0338	0,8682
				10	1,1392	0,0699	0,9985
				20	0,9864	0,0690	1,1368
				50	0,8437	0,1984	1,1497
				80	0,7814	0,2927	1,1203
				140	0,7206	0,3209	1,1474
				200	0,6411	0,4664	1,0871
				290	0,6392	0,4723	1,0807
				380	0,6356	0,4682	1,0873
				470	0,6362	0,4688	1,0859
540	0,6362	0,4688	1,0859				
EB+TBA	1	1:2:1	SU	0	2,2094	0,0000	0,0000
				5	1,1019	0,0850	0,9872
				10	0,9808	0,0981	1,0817
				20	0,9529	0,1201	1,0864
				50	0,8561	0,2186	1,0830
				80	0,7043	0,2988	1,1407
				140	0,6744	0,3235	1,1432
				200	0,5986	0,3896	1,1480
				290	0,4794	0,4700	1,1750
				380	0,4347	0,4755	1,2055
				470	0,4173	0,4798	1,2159
540	0,4140	0,4837	1,2151				



Şekil 4.16: Formik asit-TBA-EB 1:2:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB.



Şekil 4.17: Formik asit-TBA-EB 1:2:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB.



Şekil 4.18: Formik asit-TBA-EB 1:2:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲:0,5mol/L TBA+EB, ◆:1mol/L TBA+EB.

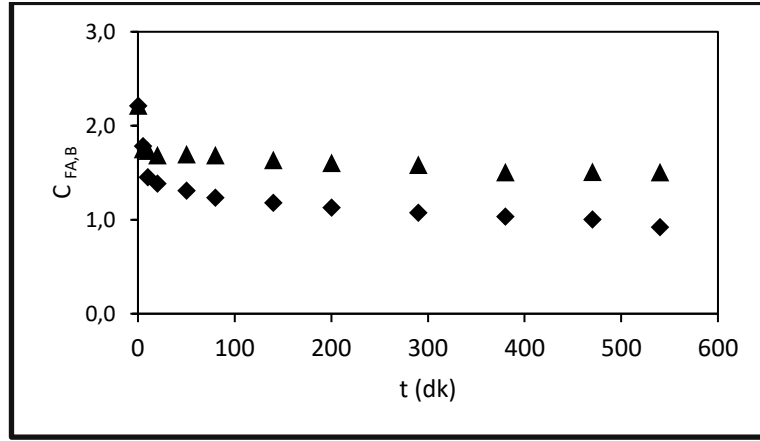
4.2.2. Formik Asit-Tributilamin+Etil Dekanoat Sistemleri

Yığın sıvı membran sisteminde ağırlıkça %10'luk formik asidin sulu çözeltilerinden membran faz taşıyıcısı olarak tributilamin ve seyreltici olarak etil dekanat kullanıldığı durumlardaki denemelere ait veriler Tablo 4.7'de sunulmuştur.

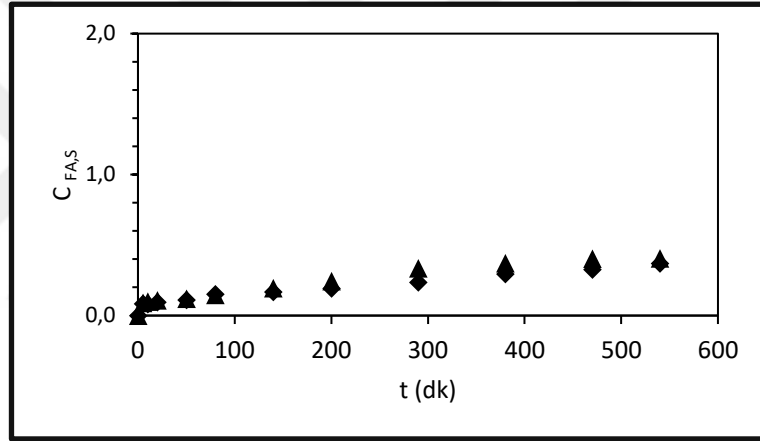
Tablo 4.7: FA- TBA - ED - Su - 1:1:1 sistemlerine ait yığın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0} = 2,2150$ mol/L).

Membran Faz	C_{TBA} (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{FA,B}$ (mol/L)	$C_{FA,S}$ (mol/L)	$C_{FA,M}$ (mol/L)
ED+TBA	0,5	1:1:1	SU	0	2,2150	0,0000	0,0000
				5	1,7519	0,0909	0,3915
				10	1,7337	0,0980	0,4024
				20	1,6860	0,1087	0,4397
				50	1,6960	0,1190	0,4198
				80	1,6874	0,1471	0,4013
				140	1,6366	0,1942	0,4060
				200	1,6052	0,2439	0,3886
				290	1,5856	0,3346	0,3192
				380	1,5081	0,3704	0,3594
				470	1,5108	0,4040	0,3231
540	1,5079	0,4049	0,3245				
ED+TBA	1	1:1:1	SU	0	2,2128	0,0000	0,0000
				5	1,7809	0,0826	0,3694
				10	1,4537	0,0800	0,6924
				20	1,3834	0,0946	0,7458
				50	1,3075	0,1099	0,8031
				80	1,2340	0,1515	0,8334
				140	1,1794	0,1667	0,8698
				200	1,1300	0,1923	0,8916
				290	1,0756	0,2362	0,9009
				380	1,0332	0,2932	0,8912
				470	1,0014	0,3261	0,8845
540	0,9201	0,3685	0,9081				

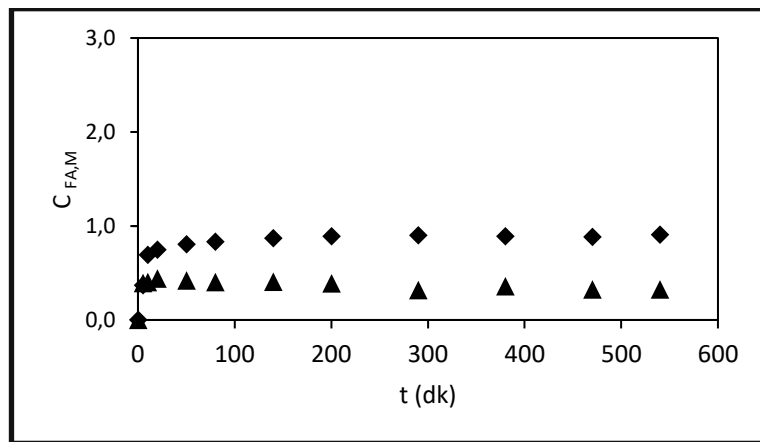
Tablo 4.7 'de deneme sonuçlarından elde edilen verilerin, besleme, sıyırma ve membran fazlarına ait değişimlerin grafiksel gösterimi sırası ile Şekil 4.19 - Şekil 4.21'de sunulmuştur.



Şekil 4.19: Formik asit-TBA-ED 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲:0,5mol/L TBA+ED, ◆:1mol/L TBA+ED.



Şekil 4.20: Formik asit-TBA-ED 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲:0,5mol/L TBA+ED, ◆:1mol/L TBA+ED.



Şekil 4.21: Formik asit-TBA-ED 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲:0,5mol/L TBA+ED, ◆:1mol/L TBA+ED.

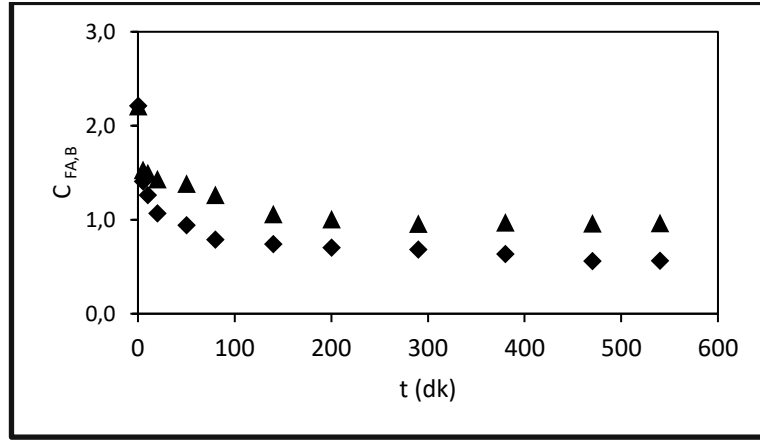
4.2.3. Formik Asit-Tributilamin+1-Nonanol Sistemleri

Yığın sıvı membran sisteminde ağırlıkça %10'luk formik asidin sulu çözeltilerinden membran faz taşıyıcısı olarak tributilamin ve seyreltici olarak 1-nonanol kullanıldığı durumlardaki denemelere ait veriler Tablo 4.8'de sunulmuştur.

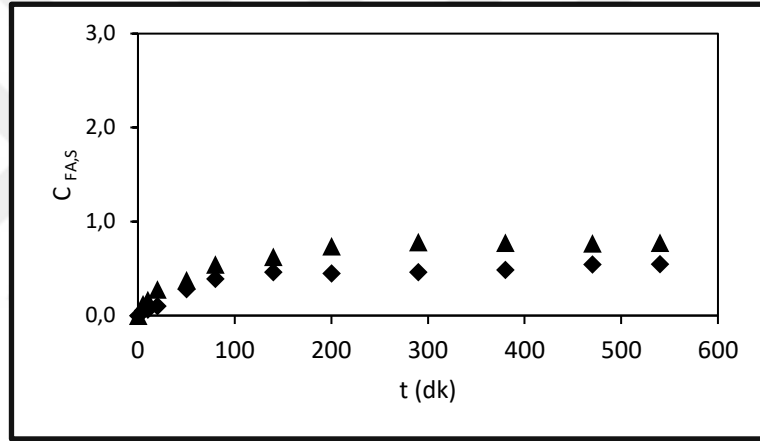
Tablo 4.8: FA- TBA - NON - Su - 1:1:1 sistemlerine ait yığın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0} = 2,2094$ mol/L).

Membran Faz	C_{TBA} (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{FA,B}$ (mol/L)	$C_{FA,S}$ (mol/L)	$C_{FA,M}$ (mol/L)
NON+TBA	0,5	1:1:1	SU	0	2,2094	0,0000	0,0000
				5	1,5314	0,1220	0,5752
				10	1,4970	0,1653	0,5672
				20	1,4327	0,2778	0,5231
				50	1,3851	0,3774	0,4730
				80	1,2656	0,5419	0,4286
				140	1,0601	0,6250	0,5395
				200	1,0058	0,7368	0,4800
				290	0,9588	0,7826	0,4757
				380	0,9727	0,7746	0,4686
				470	0,9622	0,7692	0,4840
540	0,9639	0,7759	0,4762				
NON+TBA	1	1:1:1	SU	0	2,2128	0,0000	0,0000
				5	1,4087	0,0535	0,7599
				10	1,2612	0,0645	0,8878
				20	1,0663	0,1005	1,0335
				50	0,9429	0,2804	0,9817
				80	0,7880	0,3902	1,0172
				140	0,7406	0,4615	0,9919
				200	0,7042	0,4494	1,0336
				290	0,6836	0,4622	1,0402
				380	0,6345	0,4865	1,0605
				470	0,5613	0,5422	1,0725
540	0,5644	0,5455	1,0655				

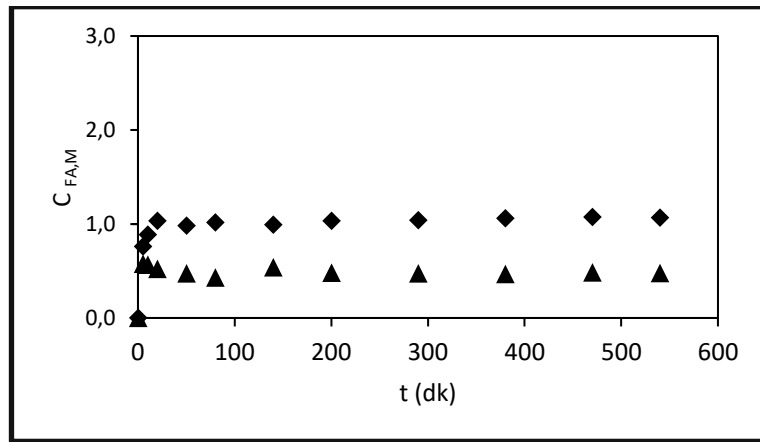
Tablo 4.8 'de deneme sonuçlarından elde edilen verilerin, besleme, sıyırma ve membran fazlarına ait değişimlerin grafiksel gösterimi sırası ile Şekil 4.22 - Şekil 4.24'de sunulmuştur.



Şekil 4.22: Formik asit-TBA-NON 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲:0,5mol/L TBA+NON, ◆:1 mol/L TBA+NON.



Şekil 4.23: Formik asit-TBA-NON 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲:0,5mol/L TBA+NON, ◆:1 mol/L TBA+NON.



Şekil 4.24: Formik asit-TBA-NON 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBA konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲:0,5mol/L TBA+NON, ◆:1 mol/L TBA+NON.

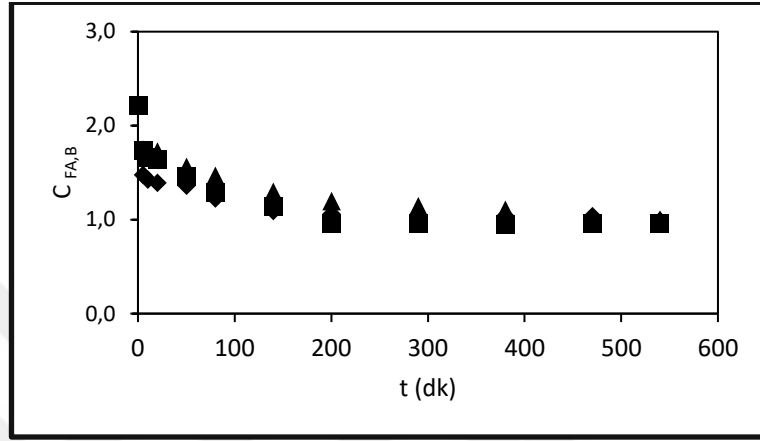
4.2.4. Formik Asit-Tributil Fosfat+Etil Butirat Sistemleri

Yığın sıvı membran sisteminde ağırlıkça %10'luk formik asidin sulu çözeltilerinden membran faz taşıyıcısı olarak tributil fosfat ve seyreltici olarak etil butirat kullanıldığı durumlardaki denemelere ait veriler aşağıdaki tablolarda sunulmuştur.

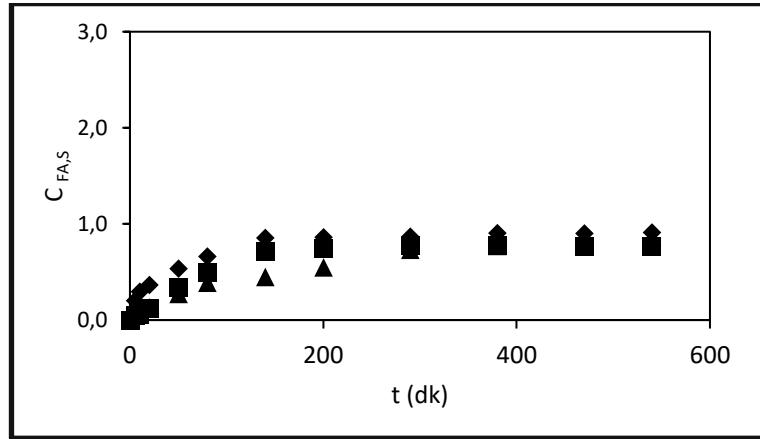
Tablo 4.9: FA- TBP - EB - Su - 1:1:1 sistemlerine ait yığın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0} = 2,2121$ mol/L).

Membran Faz	C_{TBP} (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{FA,B}$ (mol/L)	$C_{FA,S}$ (mol/L)	$C_{FA,M}$ (mol/L)
EB+TBP	0,5	1:1:1	SU	0	2,2121	0,0000	0,0000
				5	1,7433	0,0741	0,4140
				10	1,6974	0,1224	0,4136
				20	1,7244	0,1316	0,3775
				50	1,5626	0,2703	0,4057
				80	1,4643	0,3871	0,3882
				140	1,2968	0,4487	0,4891
				200	1,1976	0,5479	0,4871
				290	1,1421	0,7328	0,3578
				380	1,1029	0,7722	0,3502
				470	0,9998	0,8649	0,3549
540	0,9978	0,8671	0,3509				
EB+TBP	1	1:1:1	SU	0	2,2128	0,0000	0,0000
				5	1,4752	0,2020	0,5598
				10	1,4235	0,2941	0,5216
				20	1,3902	0,3663	0,4844
				50	1,3586	0,5351	0,3529
				80	1,2239	0,6625	0,3563
				140	1,0925	0,8556	0,2905
				200	1,0608	0,8613	0,3076
				290	1,0448	0,8681	0,3157
				380	1,0394	0,9043	0,2848
				470	1,0367	0,9005	0,2896
540	0,9878	0,9101	0,2988				
EB+TBP	1,5	1:1:1	SU	0	2,2128	0,0000	0,0000
				5	1,7369	0,0469	0,4466
				10	1,6594	0,0595	0,5113
				20	1,6419	0,1258	0,4655
				50	1,4630	0,3371	0,4386
				80	1,2900	0,4955	0,4499
				140	1,1425	0,7175	0,3710
				200	0,9562	0,7491	0,5086
				290	0,9600	0,7749	0,4783
				380	0,9521	0,7778	0,4819
				470	0,9548	0,7619	0,4948
540	0,9547	0,7650	0,4924				

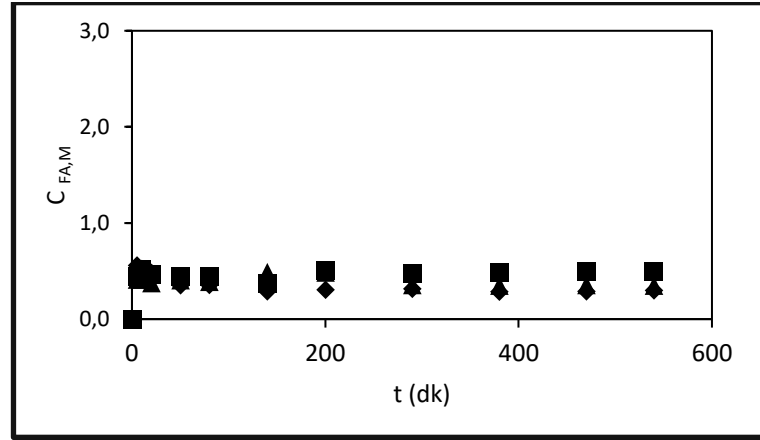
Tablo 4.9 'daki deneme sonuçlarından elde edilen verilerin, besleme, sıyırma ve membran fazlarına ait değişimlerin grafiksel gösterimi sırası ile Şekil 4.25 - Şekil 4.27'de sunulmuştur.



Şekil 4.25: Formik asit-TBP-EB 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲:0,5mol/L TBP+EB, ◆:1mol/L TBP+EB, ■:1,5mol/L TBP+EB.



Şekil 4.26: Formik asit-TBP-EB 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲:0,5mol/L TBP+EB, ◆:1mol/L TBP+EB, ■:1,5mol/L TBP+EB.

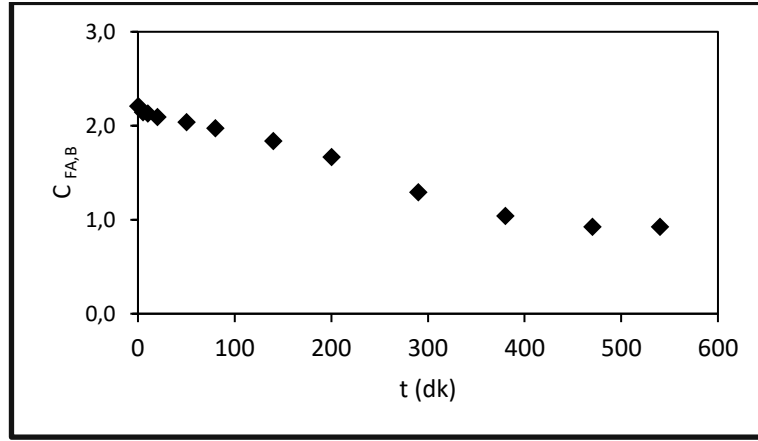


Şekil 4.27: Formik asit-TBP-EB 1:1:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲:0,5mol/L TBP+EB, ◆:1mol/L TBP+EB, ■:1,5mol/L TBP+EB.

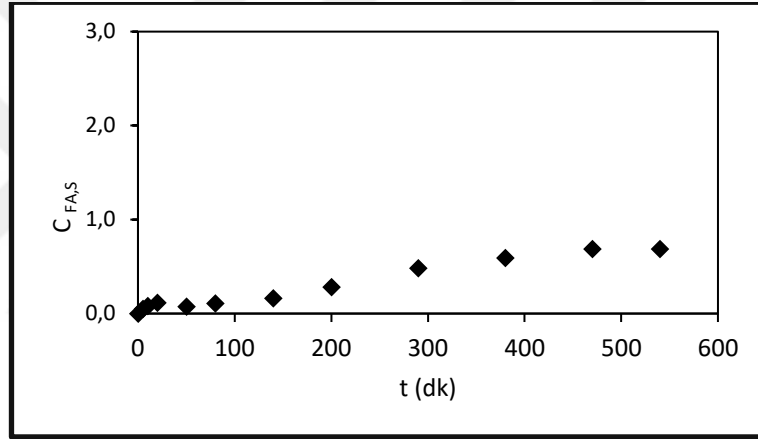
Tablo 4.10: FA - TBP - EB - Su - 1:2:1 sistemlerine ait yığın sıvı membran deneme sonuçları.
($C_{FA,0} = 2,2094$ mol/L).

Membran Faz	C_{TBP} (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{FA,B}$ (mol/L)	$C_{FA,S}$ (mol/L)	$C_{FA,M}$ (mol/L)
EB+TBP	1	1:2:1	SU	0	2,2094	0,0000	0,0000
				5	2,1428	0,0483	0,0239
				10	2,1299	0,0816	0,0047
				20	2,0939	0,1136	0,0114
				50	2,0379	0,0719	0,1112
				80	1,9727	0,1075	0,1447
				140	1,8383	0,1606	0,2315
				200	1,6653	0,2797	0,2909
				290	1,2928	0,4833	0,4586
				380	1,0386	0,5909	0,5911
				470	0,9255	0,6855	0,6021
				540	0,9230	0,6867	0,6002

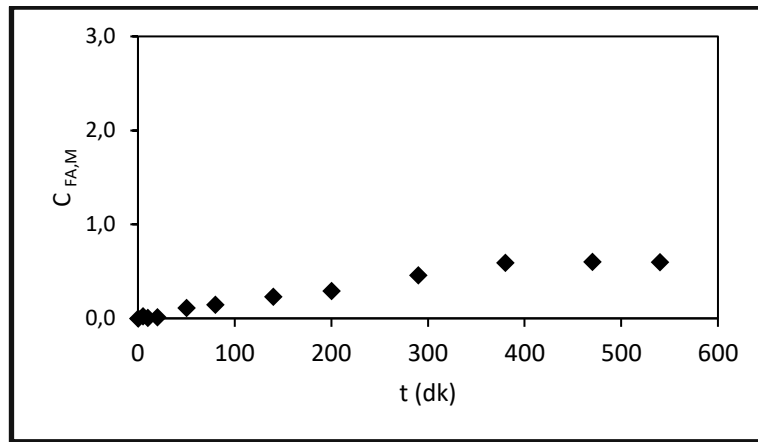
Tablo 4.10 'de denemeden elde edilen verilerin, besleme, sıyırma ve membran fazlarına ait değişimlerin grafiksel gösterimi sırası ile Şekil 4.28 - Şekil 4,30'da sunulmuştur.



Şekil 4.28: Formik asit-TBP-EB 1:2:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri.
◆: 1mol/L TBP+EB.



Şekil 4.29: Formik asit-TBP-EB 1:2:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri.
◆: 1mol/L TBP+EB.

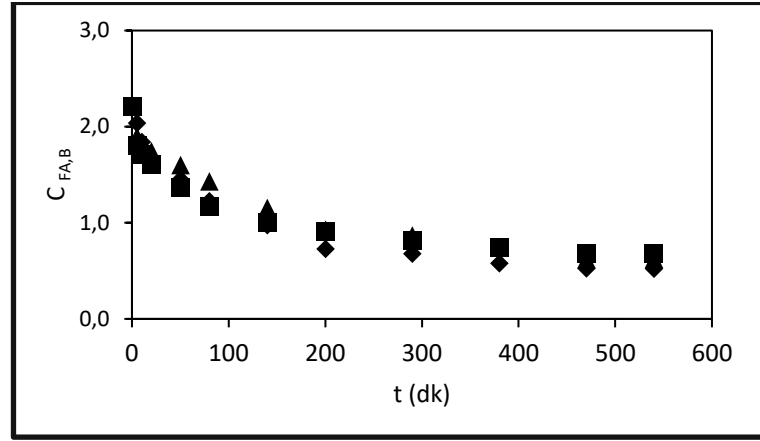


Şekil 4.30: Formik asit-TBP-EB 1:2:1 sıyırma fazı: su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri.
◆: 1mol/L TBP+EB.

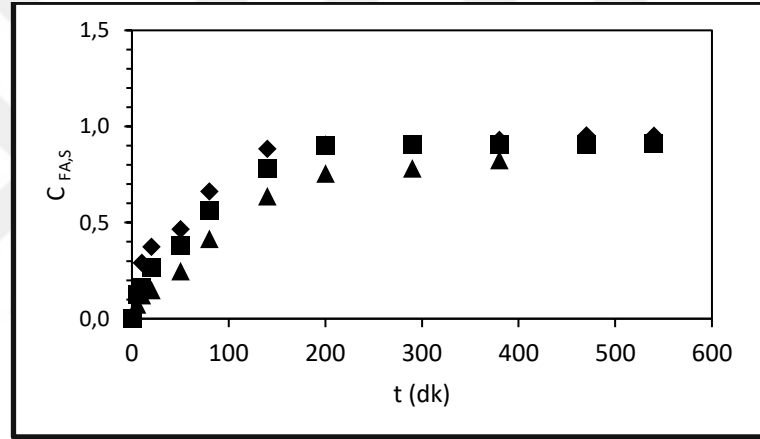
Tablo 4.11: FA - TBP - EB - 1N NaOH - 1:1:1 sistemlerine ait yığın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0} = 2,2121$ mol/L).

Membran Faz	C_{TBP} (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{FA,B}$ (mol/L)	$C_{FA,S}$ (mol/L)	$C_{FA,M}$ (mol/L)
EB+TBP	0,5	1:1:1	1N NaOH	0	2,2121		0,0000
				5	1,8974	0,0741	0,2586
				10	1,7746	0,1228	0,3368
				20	1,7422	0,1497	0,3436
				50	1,6008	0,2481	0,3909
				80	1,4293	0,4152	0,3993
				140	1,1539	0,6377	0,4487
				200	0,9291	0,7549	0,5410
				290	0,8691	0,7817	0,5668
				380	0,7428	0,8258	0,6389
				470	0,6212	0,9153	0,6612
540	0,6235	0,9138	0,6570				
EB+TBP	1	1:1:1	1N NaOH	0	2,2094	0,0000	0,0000
				5	2,0354	0,1525	0,0360
				10	1,8397	0,2908	0,1038
				20	1,6287	0,3750	0,2346
				50	1,4505	0,4652	0,3225
				80	1,2225	0,6622	0,3511
				140	0,9727	0,8837	0,3665
				200	0,7267	0,9046	0,5656
				290	0,6766	0,9084	0,6062
				380	0,5763	0,9306	0,6747
				470	0,5235	0,9531	0,6990
540	0,5227	0,9522	0,6997				
EB+TBP	1,5	1:1:1	1N NaOH	0	2,2121	0,0000	0,0000
				5	1,8059	0,1266	0,3093
				10	1,7068	0,1620	0,3768
				20	1,6054	0,2647	0,3859
				50	1,3708	0,3789	0,5121
				80	1,1725	0,5614	0,5372
				140	0,9998	0,7835	0,4960
				200	0,9058	0,9008	0,4700
				290	0,8139	0,9077	0,5442
				380	0,7364	0,9071	0,6151
				470	0,6766	0,9081	0,6683
540	0,6766	0,9129	0,6639				

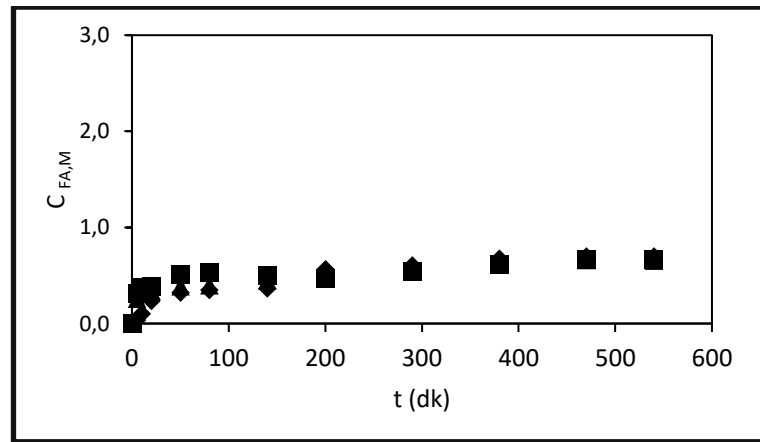
Tablo 4.11 'deki denemelerden elde edilen verilerin, besleme, sıyırma ve membran fazlarına ait değişimlerin grafiksel gösterimi sırası ile Şekil 4.31 - Şekil 4.33'de sunulmuştur.



Şekil 4.31: Formik asit-TBP-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 1N NaOH sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲ :0,5mol/L TBP+EB, ◆:1mol/L TBP+EB, ■:1,5mol/L TBP+EB.



Şekil 4.32: Formik asit-TBP-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 1N NaOH sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲ :0,5mol/L TBP+EB, ◆:1mol/L TBP+EB, ■:1,5mol/L TBP+EB.

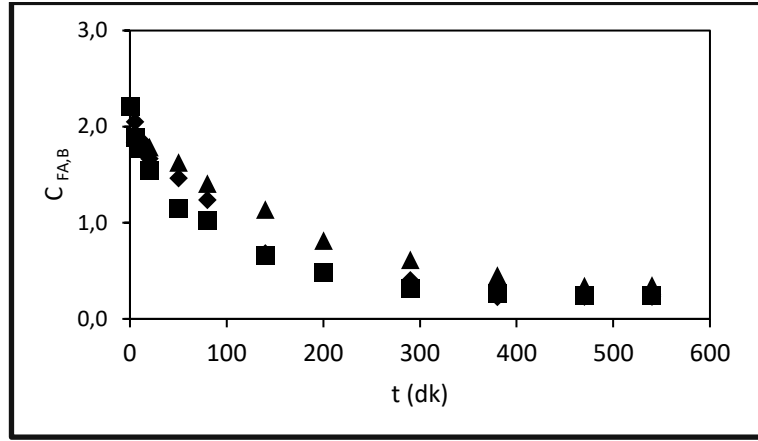


Şekil 4.33: Formik asit-TBP-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 1N NaOH sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲ :0,5mol/L TBP+EB, ◆:1mol/L TBP+EB, ■:1,5mol/L TBP+EB.

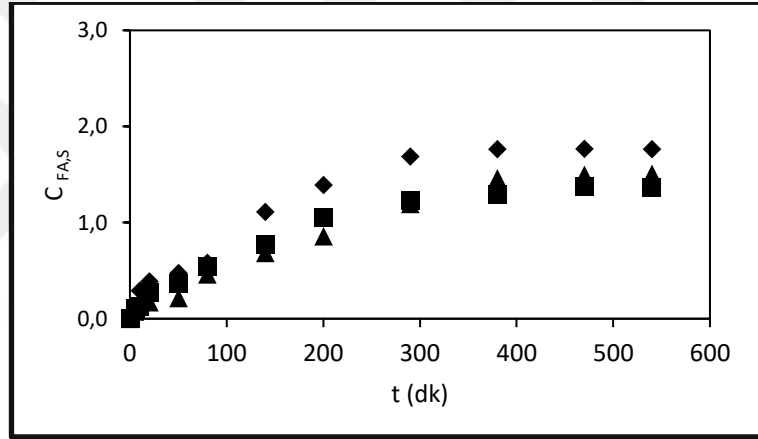
Tablo 4.12: FA - TBP - EB - 2N NaOH - 1:1:1 sistemlerine ait yığın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0} = 2,2121$ mol/L).

Membran Faz	C_{TBP} (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{FA,B}$ (mol/L)	$C_{FA,S}$ (mol/L)	$C_{FA,M}$ (mol/L)
EB+TBP	0,5	1:1:1	2N NaOH	0	2,2121	0,0000	0,0000
				5	1,9349	0,0769	0,2195
				10	1,8183	0,1250	0,2939
				20	1,7860	0,1707	0,2840
				50	1,6256	0,2143	0,4041
				80	1,4063	0,4615	0,3910
				140	1,1360	0,6842	0,4392
				200	0,8144	0,8584	0,5706
				290	0,6134	1,1935	0,4328
				380	0,4504	1,4604	0,3075
				470	0,3427	1,4975	0,3517
540	0,3489	1,5074	0,3331				
EB+TBP	1	1:1:1	2N NaOH	0	2,2094	0,0000	0,0000
				5	2,0493	0,1013	0,0714
				10	1,8675	0,2906	0,0761
				20	1,6675	0,3871	0,1841
				50	1,4642	0,4746	0,3003
				80	1,2384	0,5830	0,4131
				140	0,6797	1,1124	0,4213
				200	0,4812	1,3902	0,3020
				290	0,4015	1,6875	0,0530
				380	0,2276	1,7642	0,1092
				470	0,2310	1,7674	0,0950
540	0,2331	1,7653	0,0946				
EB+TBP	1,5	1:1:1	2N NaOH	0	2,2121	0,0000	0,0000
				5	1,8882	0,1092	0,2366
				10	1,7713	0,1308	0,3348
				20	1,5387	0,2759	0,4313
				50	1,1489	0,3696	0,7162
				80	1,0286	0,5401	0,6701
				140	0,6606	0,7685	0,7906
				200	0,4770	1,0566	0,6790
				290	0,3173	1,2268	0,6464
				380	0,2670	1,2891	0,6219
				470	0,2446	1,3697	0,5602
540	0,2474	1,3671	0,5557				

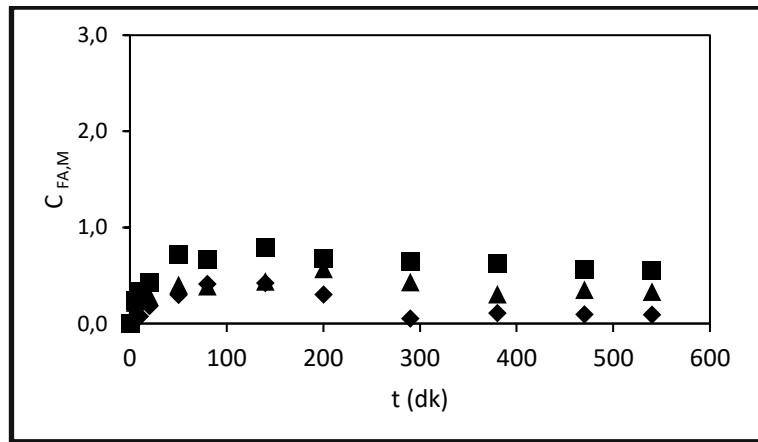
Tablo 4.12 'deki denemeden elde edilen verilerin, besleme, sıyırma ve membran fazlarına ait değişimlerin grafiksel gösterimi sırası ile Şekil 4.34 - Şekil 4.36'da sunulmuştur.



Şekil 4.34: Formik asit-TBP-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 2N NaOH sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲ :0,5mol/L TBP+EB, ◆:1mol/L TBP+EB, ■:1,5mol/L TBP+EB.



Şekil 4.35: Formik asit-TBP-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 2N NaOH sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲ :0,5mol/L TBP+EB, ◆:1mol/L TBP+EB, ■:1,5mol/L TBP+EB.



Şekil 4.36: Formik asit-TBP-EB 1:1:1 sıyırma fazı: 2N NaOH sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲ :0,5mol/L TBP+EB, ◆:1mol/L TBP+EB, ■:1,5mol/L TBP+EB.

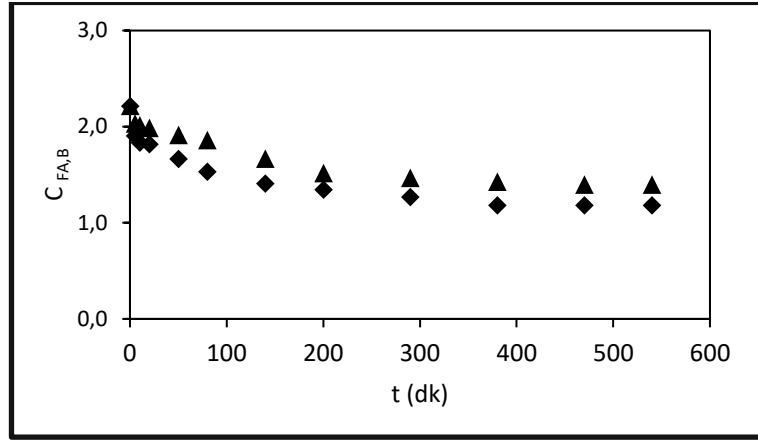
4.2.5. Formik Asit-Tributil Fosfat+Etil Dekanoat Sistemleri

Yığın sıvı membran sisteminde ağırlıkça %10'luk formik asidin sulu çözeltilerinden membran faz taşıyıcısı olarak tributil fosfat ve seyreltici olarak etil dekanolat kullanıldığı durumlardaki denemelere ait veriler aşağıdaki tablolarda sunulmuştur.

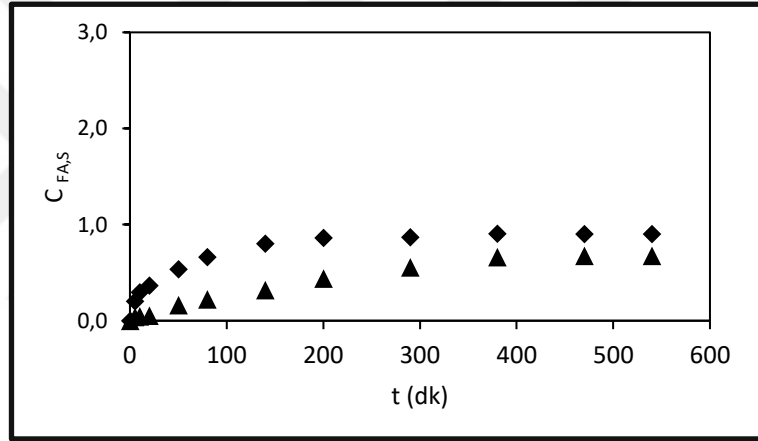
Tablo 4.13: FA - TBP - ED - Su - 1:1:1 sistemlerine ait yığın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0} = 2,2150$ mol/L).

Membran Faz	C_{TBP} (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{FA,B}$ (mol/L)	$C_{FA,S}$ (mol/L)	$C_{FA,M}$ (mol/L)
ED+TBP	0,5	1:1:1	SU	0	2,2150	0,0000	0,0000
				5	2,0336	0,0392	0,1537
				10	2,0127	0,0459	0,1688
				20	1,9868	0,0528	0,1891
				50	1,9141	0,1613	0,1587
				80	1,8611	0,2222	0,1528
				140	1,6658	0,3186	0,2565
				200	1,5169	0,4396	0,2854
				290	1,4658	0,5547	0,2201
				380	1,4271	0,6604	0,1504
				470	1,3970	0,6751	0,1621
540	1,3968	0,6763	0,1606				
ED+TBP	1	1:1:1	SU	0	2,2128	0,0000	0,0000
				5	1,9050	0,2020	0,1274
				10	1,8343	0,2941	0,1084
				20	1,8160	0,3663	0,0548
				50	1,6643	0,5351	0,0419
				80	1,5317	0,6625	0,0451
				140	1,4065	0,8021	0,0264
				200	1,3450	0,8613	0,0224
				290	1,2664	0,8681	0,0910
				380	1,1794	0,9043	0,1393
				470	1,1794	0,9005	0,1416
540	1,1794	0,9000	0,1422				

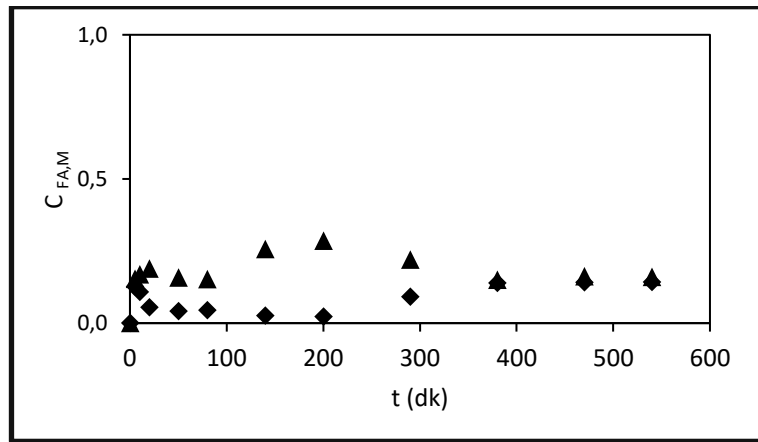
Tablo 4.13 'deki denemelerden elde edilen verilerin, besleme, sıyırma ve membran fazlarına ait değişimlerin grafiksel gösterimi sırası ile Şekil 4.37 - Şekil 4,39'da sunulmuştur.



Şekil 4.37: Formik asit-TBP-ED 1:1:1 sıyırma fazı: Su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲:0,5mol/L TBP+ED, ◆:1mol/L TBP+ED.



Şekil 4.38: Formik asit-TBP-ED 1:1:1 sıyırma fazı: Su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲:0,5mol/L TBP+ED, ◆:1mol/L TBP+ED.



Şekil 4.39: Formik asit-TBP-ED 1:1:1 sıyırma fazı: Su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲:0,5mol/L TBP+ED, ◆:1mol/L TBP+ED.

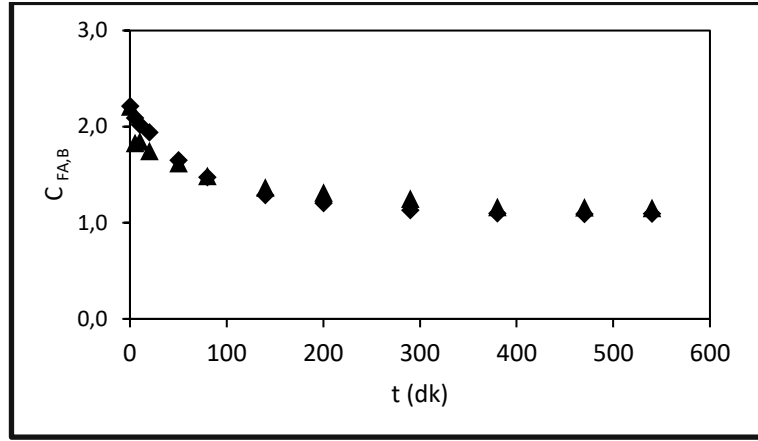
4.2.6. Formik Asit-Tributil Fosfat+1-Nonanol Sistemleri

Yığın sıvı membran sisteminde ağırlıkça %10'luk formik asidin sulu çözeltilerinden membran faz taşıyıcısı olarak tributil fosfat ve seyreltici olarak 1-nonanol kullanıldığı durumlardaki denemelere ait veriler aşağıdaki tablolarda sunulmuştur.

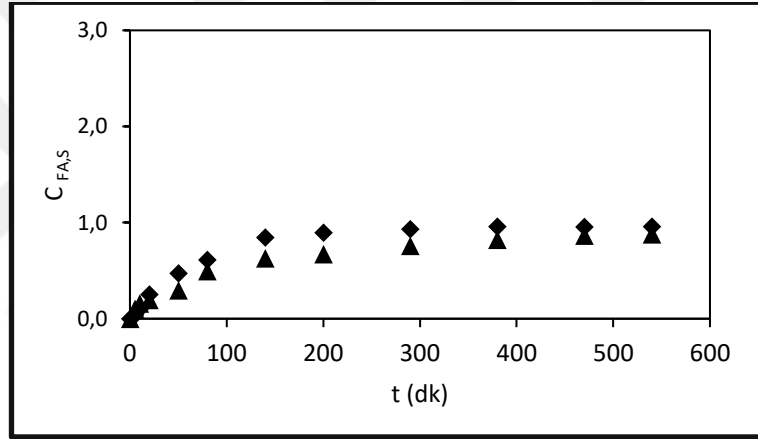
Tablo 4.14: FA - TBP - NON - Su - 1:1:1 sistemlerine ait yığın sıvı membran deneme sonuçları. ($C_{FA,0} = 2,2100$ mol/L).

Membran Faz	C_{TBP} (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{FA,B}$ (mol/L)	$C_{FA,S}$ (mol/L)	$C_{FA,M}$ (mol/L)
NON+TBP	0,5	1:1:1	SU	0	2,2100	0,0000	0,0000
				5	1,8308	0,1026	0,2961
				10	1,8480	0,1595	0,2229
				20	1,7462	0,1948	0,2916
				50	1,6203	0,2960	0,3196
				80	1,4865	0,4944	0,2577
				140	1,3667	0,6288	0,2389
				200	1,3122	0,6723	0,2451
				290	1,2514	0,7568	0,2187
				380	1,1644	0,8222	0,2348
				470	1,1602	0,8655	0,1928
540	1,1525	0,8789	0,1849				
NON+TBP	1	1:1:1	SU	0	2,2128	0,0000	0,0000
				5	2,0895	0,0405	0,0916
				10	2,0210	0,1036	0,1021
				20	1,9403	0,2510	0,0421
				50	1,6519	0,4734	0,1189
				80	1,4735	0,6103	0,1582
				140	1,2867	0,8434	0,1073
				200	1,2026	0,8936	0,1301
				290	1,1290	0,9302	0,1625
				380	1,0979	0,9581	0,1628
				470	1,0914	0,9548	0,1711
540	1,0939	0,9589	0,1646				

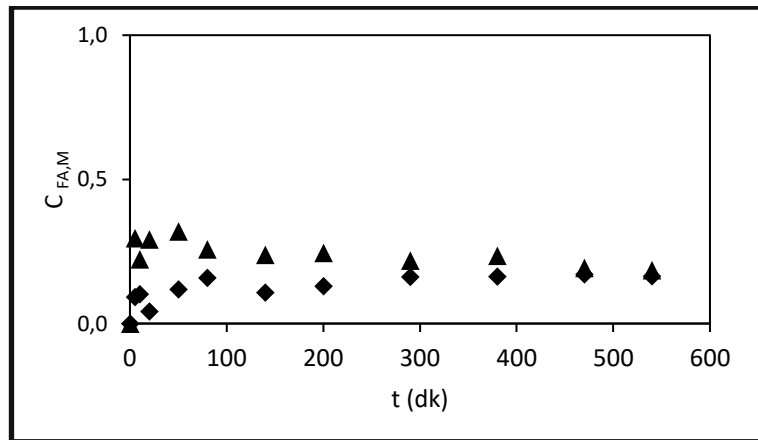
Tablo 4.14 'deki denemelerden elde edilen verilerin, besleme, sıyırma ve membran fazlarına ait değişimlerin grafiksel gösterimi sırası ile Şekil 4.40 - Şekil 4.42'de sunulmuştur.



Şekil 4.40: Formik asit-TBP-NON 1:1:1 sıyırma fazı: Su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲:0,5mol/L TBP+NON, ◆:1mol/L TBP+NON.



Şekil 4.41: Formik asit-TBP-NON 1:1:1 sıyırma fazı: Su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲:0,5mol/L TBP+NON, ◆:1mol/L TBP+NON.



Şekil 4.42: Formik asit-TBP-NON 1:1:1 sıyırma fazı: Su sisteminde farklı TBP konsantrasyonlarında zamanla bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri.
▲:0,5mol/L TBP+NON, ◆:1mol/L TBP+NON.

Yapılan deneyler sonucu elde ettiğimiz verilerle denemelere ait dağılma katsayısı (d), yükleme değeri (Z_k) ve ekstraksiyon etkinliği yüzdesi (%E) değerleri hesaplanmış olup, tributil amin ile yapılan denemelere ait veriler Tablo 4.15’de, tributil fosfat ile yapılan denemelere ait veriler Tablo 4.16’da sunulmuştur.

Tablo 4.15: Formik asidin yığın sıvı membran yöntemi ile sulu çözelti içinden ayrılmasına ait dağılma katsayısı (d), yükleme değeri (Z_k) ve ekstraksiyon etkinliği yüzdesi (E%) değerleri ($C_{FA,0} = 2,21$ mol/L, taşıyıcı:TBA).

Membran Sistemi	$C_{FA,0}$	$C_{FA,d}$	d	Z_k	%E
0.5 mol/LTBA+EB 1:1:1 SF:Su	2,2094	0,8314	1,66	2,76	62,37
1 mol/LTBA+EB 1:1:1 SF:Su	2,2128	0,6129	2,61	1,60	72,30
1.5 mol/LTBA+EB 1:1:1 SF:Su	2,2128	0,4459	3,96	1,18	79,85
0.5 mol/LTBA+EB 1:2:1 SF:Su	2,2150	0,6362	2,48	3,16	71,28
1 mol/LTBA+EB 1:2:1 SF:Su	2,2094	0,4140	4,34	1,80	81,26
0.5 mol/LTBA+EB 1:1:1 SF: 1N NaOH	2,2121	0,6378	2,47	3,15	71,17
1 mol/LTBA+EB 1:1:1 SF: 1N NaOH	2,2094	0,3341	5,61	1,88	84,88
1.5 mol/LTBA+EB 1:1:1 SF: 1N NaOH	2,2121	0,3892	4,68	1,22	82,40
0.5 mol/LTBA+EB 1:1:1 SF: 2N NaOH	2,2121	0,5834	2,79	3,26	73,63
1 mol/LTBA+EB 1:1:1 SF: 2N NaOH	2,2094	0,2182	9,13	1,99	90,13
1.5 mol/LTBA+EB 1:1:1 SF:2N NaOH	2,2121	0,2460	7,99	1,31	88,88
0.5 mol/LTBA+ED 1:1:1 SF:Su	2,2150	1,5079	0,47	1,41	31,92
1 mol/LTBA+ED 1:1:1 SF:Su	2,2128	0,9201	1,40	1,29	58,42
0.5 mol/LTBA+NON 1:1:1 SF:Su	2,2094	0,9639	1,29	2,49	56,38
1 mol/LTBA+NON 1:1:1 SF:Su	2,2128	0,5644	2,92	1,65	74,49

Tablo 4.16: Formik asidin yağın sıvı membran yöntemi ile sulu çözelti içinden ayrılmasına ait dağılım katsayısı (d), yükleme değeri (Z_k) ve ekstraksiyon etkinliği yüzdesi ($E\%$) değerleri ($C_{FA,0} = 2,21$ mol/L, taşıyıcı:TBP).

Membran Sistemi	$C_{FA,0}$	$C_{FA,d}$	d	Z_k	$E\%$
0.5 mol/LTBP+EB 1:1:1 SF:Su	2,2121	0,9978	1,22	2,43	54,89
1 mol/LTBP+EB 1:1:1 SF:Su	2,2128	0,9878	1,24	1,22	55,36
1.5 mol/LTBP+EB 1:1:1 SF:Su	2,2128	0,9547	1,32	0,84	56,85
1 mol/LTBP+EB 1:2:1 SF:Su	2,2094	0,9230	1,39	1,29	58,22
0.5 mol/LTBP+EB 1:1:1 SF: 1N NaOH	2,2121	0,6235	2,55	3,18	71,81
1 mol/LTBP+EB 1:1:1 SF: 1N NaOH	2,2094	0,5227	3,23	1,69	76,34
1.5 mol/LTBP+EB 1:1:1 SF: 1N NaOH	2,2121	0,6766	2,27	1,02	69,41
0.5 mol/LTBP+EB 1:1:1 SF: 2N NaOH	2,2121	0,3489	5,34	3,73	84,23
1 mol/LTBP+EB 1:1:1 SF: 2N NaOH	2,2094	0,2331	8,48	1,98	89,45
1.5 mol/LTBA+EB 1:1:1 SF:2N NaOH	2,2121	0,2474	7,94	1,31	88,82
0.5 mol/LTBP+ED 1:1:1 SF:Su	2,2150	1,3968	0,59	1,64	36,94
1 mol/LTBP+ED 1:1:1 SF:Su	2,2128	1,1794	0,88	1,03	46,70
0.5 mol/LTBP+NON 1:1:1 SF:Su	2,2100	1,1525	0,92	2,11	47,85
1 mol/LTBP+NON 1:1:1 SF:Su	2,2128	1,0939	1,02	1,12	50,57

Her deneme için besleme, membran ve sıyırma fazları arasında gerçekleşen kütle transferine ait molar akılar denemelerin 5., 10. ve 15. dakikaları için hesaplanmış olup bu dakikalara ait akı değerlerinin ortalaması alındığında, 10. dakikadaki akı değerine çok yakın bir sonuç elde edilmiştir.

Besleme fazında %10'luk formik asit ve membran fazda taşıyıcı olarak tributilamin kullanılan yığın sıvı membran sistemlerinde besleme-membran ve membran sıyırma ara yüzeylerindeki 10. dakika için hesaplanan molar akılar Tablo 4.17'de, membran fazda taşıyıcı olarak triütilfosfat kullanılan yığın sıvı membran sistemlerinde besleme-membran ve membran sıyırma arayüzeylerindeki 10. dakika için hesaplanan molar akılar Tablo 4.18'de sunulmuştur.

Tablo 4.17: Besleme fazında %10'luk FA ve membran fazda TBA kullanılan sistemlerin besleme-membran ve membran / sıyırma ara yüzeylerinde t=10 dk molar akılar.

Membran Sistemi	Faz	V (cm ³)	A (cm ²)	(dC _A /dt) _{t=10dk}	J _t (mol/cm ² dk)
0.5 mol/LTBA+EB	Besleme	14,1	4,52	-0,0305	0,0950
1:1:1 SF:Su	Sıyırma	13,3	3,14	0,0072	0,0306
1 mol/LTBA+EB	Besleme	14,1	4,52	-0,0375	0,1170
1:1:1 SF:Su	Sıyırma	13,3	3,14	0,0078	0,0330
1.5 mol/LTBA+EB	Besleme	14,1	4,52	-0,0396	0,1236
1:1:1 SF:Su	Sıyırma	13,3	3,14	0,0065	0,0276
0.5 mol/LTBA+EB	Besleme	15,6	4,90	-0,0345	0,1099
1:2:1 SF:Su	Sıyırma	13,7	4,67	0,0049	0,0143
1 mol/LTBA+EB	Besleme	15,6	4,90	-0,0325	0,1033
1:2:1 SF:Su	Sıyırma	13,7	4,67	0,0056	0,0166
0.5 mol/LTBA+EB	Besleme	14,1	4,52	-0,0198	0,0616
1:1:1 SF: 1N NaOH	Sıyırma	13,3	3,14	0,0064	0,0270
1 mol/LTBA+EB	Besleme	14,1	4,52	-0,0361	0,1126
1:1:1 SF: 1N NaOH	Sıyırma	13,3	3,14	0,0103	0,0436
1.5 mol/LTBA+EB	Besleme	14,1	4,52	-0,0349	0,1087
1:1:1 SF: 1N NaOH	Sıyırma	13,3	3,14	0,0088	0,0372
0.5 mol/LTBA+EB	Besleme	14,1	4,52	-0,0189	0,0589
1:1:1 SF: 2N NaOH	Sıyırma	13,3	3,14	0,0088	0,0372
1 mol/LTBA+EB	Besleme	14,1	4,52	-0,0339	0,1056
1:1:1 SF: 2N NaOH	Sıyırma	13,3	3,14	0,0136	0,0575
1.5 mol/LTBA+EB	Besleme	14,1	4,52	-0,0360	0,1121
1:1:1 SF:2N NaOH	Sıyırma	13,3	3,14	0,0094	0,0400
0.5 mol/LTBA+ED	Besleme	14,10	4,52	-0,0110	0,0342
1:1:1 SF:Su	Sıyırma	13,30	3,14	0,0009	0,0039
1 mol/LTBA+ED	Besleme	14,10	4,52	-0,0243	0,0757
1:1:1 SF:Su	Sıyırma	13,30	3,14	0,0008	0,0034
0.5 mol/LTBA+NON	Besleme	14,10	4,52	-0,0191	0,0595
1:1:1 SF:Su	Sıyırma	13,30	3,14	0,0083	0,0354
1 mol/LTBA+NON	Besleme	14,10	4,52	-0,0330	0,1028
1:1:1 SF:Su	Sıyırma	13,30	3,14	0,0063	0,0266

Tablo 4.18: Besleme fazında %10'luk FA ve membran fazda TBP kullanılan sistemlerin besleme-membran ve membran / sıyırma ara yüzeylerinde $t=10$ dk molar akılar.

Membran Sistemi	Faz	V (cm ³)	A (cm ²)	(dC _A /dt) _{t=10dk}	J _t (mol/cm ² dak)
0.5 mol/LTBP+EB	Besleme	14,10	4,52	-0,0146	0,0455
1:1:1 SF:Su	Sıyırma	13,30	3,14	0,0075	0,0318
1 mol/LTBP+EB	Besleme	14,10	4,52	-0,0184	0,0573
1:1:1 SF:Su	Sıyırma	13,30	3,14	0,0125	0,0528
1.5 mol/LTBP+EB	Besleme	14,10	4,52	-0,0163	0,0508
1:1:1 SF:Su	Sıyırma	13,30	3,14	0,0066	0,0279
1 mol/LTBP+EB	Besleme	15,60	4,90	-0,0044	0,0142
1:2:1 SF:Su	Sıyırma	13,70	4,67	0,0028	0,0082
0.5 mol/LTBP+EB	Besleme	14,10	4,52	-0,0126	0,0392
1:1:1 SF: 1N NaOH	Sıyırma	13,30	3,14	0,0027	0,0114
1 mol/LTBP+EB	Besleme	14,10	4,52	-0,0191	0,0595
1:1:1 SF: 1N NaOH	Sıyırma	13,30	3,14	0,0070	0,0296
1.5 mol/LTBP+EB	Besleme	14,10	4,52	-0,0200	0,0623
1:1:1 SF: 1N NaOH	Sıyırma	13,30	3,14	0,0058	0,0247
0.5 mol/LTBP+EB	Besleme	14,10	4,52	-0,0127	0,0396
1:1:1 SF: 2N NaOH	Sıyırma	13,30	3,14	0,0024	0,0102
1 mol/LTBP+EB	Besleme	14,10	4,52	-0,0158	0,0492
1:1:1 SF: 2N NaOH	Sıyırma	13,30	3,14	0,0067	0,0283
1.5 mol/LTBP+EB	Besleme	14,10	4,52	-0,0246	0,0766
1:1:1 SF:2N NaOH	Sıyırma	13,30	3,14	0,0078	0,0329
0.5 mol/LTBP+ED	Besleme	14,10	4,52	-0,0058	0,0180
1:1:1 SF:Su	Sıyırma	13,30	3,14	0,0027	0,0116
1 mol/LTBP+ED	Besleme	14,10	4,52	-0,0116	0,0360
1:1:1 SF:Su	Sıyırma	13,30	3,14	0,0085	0,0358
0.5 mol/LTBP+NON	Besleme	14,10	4,52	-0,0129	0,0402
1:1:1 SF:Su	Sıyırma	13,30	3,14	0,0046	0,0194
1 mol/LTBP+NON	Besleme	14,10	4,52	-0,0132	0,0412
1:1:1 SF:Su	Sıyırma	13,30	3,14	0,0114	0,0481

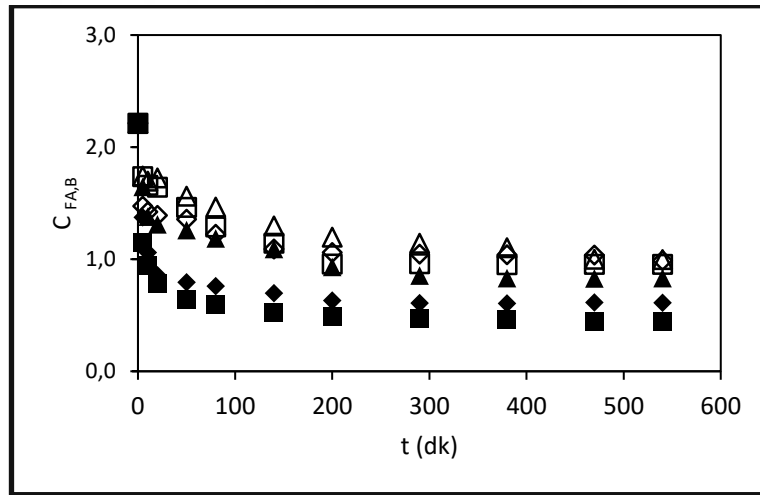
4.3. YIĞIN (BULK) SIVI MEMRANLARIN AYIRMA PERFORMANSINI ETKİLEYEN PARAMETRELER

Çalışılan denemeler taşıyıcı madde etkisi, çözücü türü etkisi, faz oranları değişimi ve sıyırıcı faz türü etkisi olmak üzere dört ayrı başlıkta yığın (bulk) sıvı membranların ayırma performanslarını etkileyen parametreler olarak belirlenmiş ve karşılaştırılarak incelenmiştir.

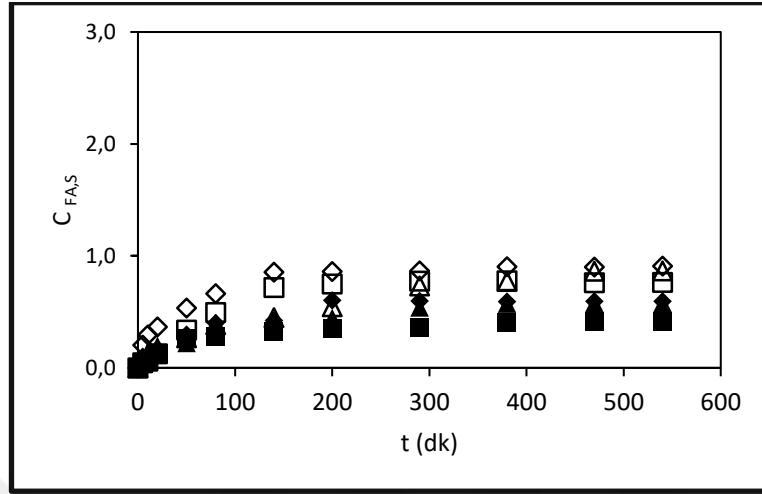
4.3.1. Taşıyıcı Madde Etkisi

Taşıyıcı madde etkisini belirlemek amacıyla, karıştırmanın sabit tutulduğu ve besleme-membran-sıyırma faz oranlarının 1:1:1 olduğu durumda besleme fazında %10'luk formik asit, sıyırma fazında su ya da 2N NaOH, membran bileşiminde seyreltici olarak etil butirat, etil dekanolat ya da 1-nonanol ve taşıyıcı olarak 0,5mol/L - 1mol/L - 1.5mol/L konsantrasyonlarında tributilamin ya da tributil fosfat kullanılan sistemler için yirmi farklı kombinasyonla denemeler çalışılmıştır. Membran fazda taşıyıcı olarak kullanılan tributilamin ve tributil fosfatın yığın (bulk) sıvı membranların ayırma performansına etkisini gözlemleyebilmek için deney sonuçları karşılaştırılmıştır.

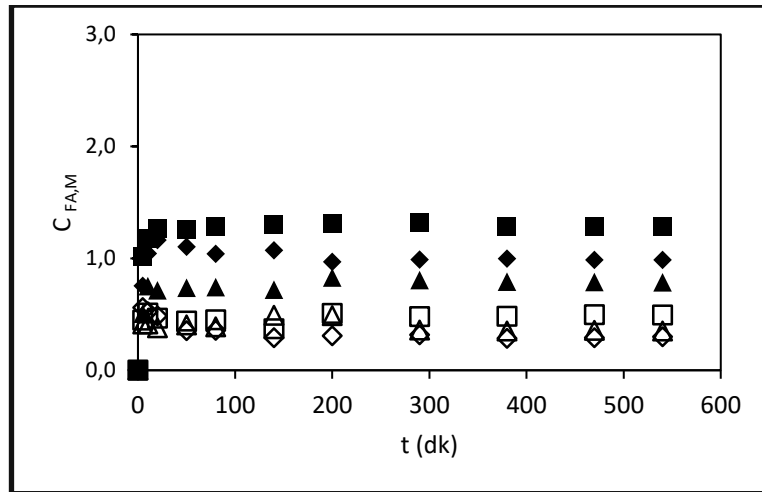
Besleme-membran-sıyırma faz oranlarının 1:1:1 olduğu durumda besleme fazında %10'luk formik asit, sıyırma fazında su, membran bileşiminde seyreltici olarak etilbutirat, taşıyıcı olarak 0,5mol/L - 1mol/L - 1.5mol/L konsantrasyonlarında tributilamin yada tributil fosfat kullanılan sistemlere ait sonuçlar Şekil 4.43 - Şekil 4.45'de grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 4.43: FA-TBA+EB-1:1:1-SF:Su ve FA-TBP+EB-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:0,5mol/L TBA+EB+Su, ◆:1mol/L TBA+EB+Su, ■:1,5mol/L TBA+EB+Su, △:0,5mol/L TBP+EB+Su, ◇:1mol/L TBP+EB+Su, □:1,5mol/L TBP+EB+Su.



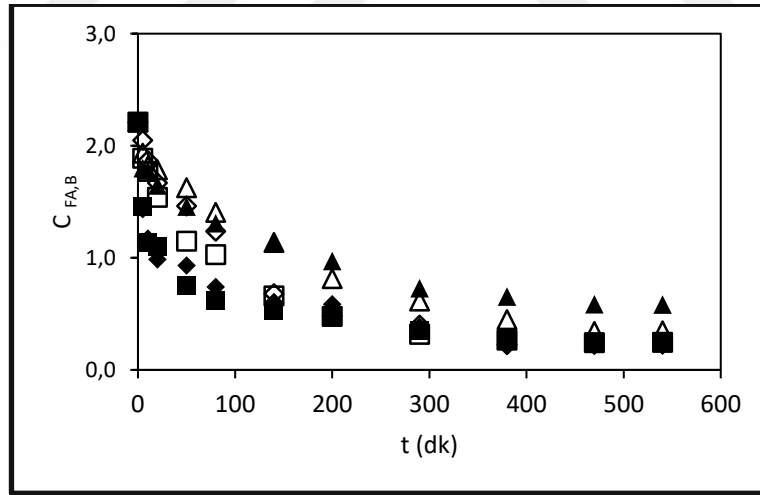
Şekil 4.44: FA-TBA+EB-1:1:1-SF:Su ve FA-TBP+EB-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:0,5mol/L TBA+EB+Su, ◆:1mol/L TBA+EB+Su, ■:1,5mol/L TBA+EB+Su, △:0,5mol/L TBP+EB+Su, ◇:1mol/L TBP+EB+Su, □:1,5mol/L TBP+EB+Su.



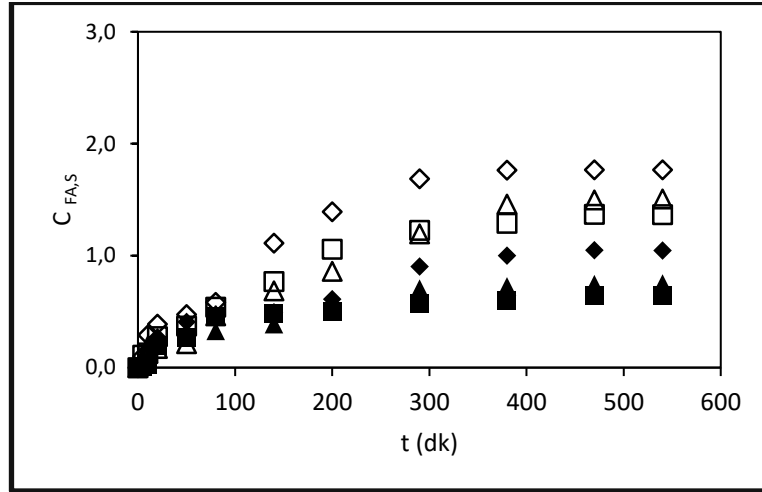
Şekil 4.45: FA-TBA+EB-1:1:1-SF:Su ve FA-TBP+EB-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:0,5mol/L TBA+EB+Su, ◆:1mol/L TBA+EB+Su, ■:1,5mol/L TBA+EB+Su, △:0,5mol/L TBP+EB+Su, ◇:1mol/L TBP+EB+Su, □:1,5mol/L TBP+EB+Su.

Grafikler incelendiğinde taşıyıcı olarak TBA ve TBP karşılaştırıldığında; besleme fazında kalan asit miktarı TBA varlığında daha az olmakla birlikte, sıyırma faza geçen asit miktarı TBP varlığında daha fazladır. Bu durumun diğer bir açıklaması Şekil 4.45 de membran fazda kalan asit miktarının taşıyıcı TBA olduğu durumda daha fazla olması şeklinde kendini göstermektedir.

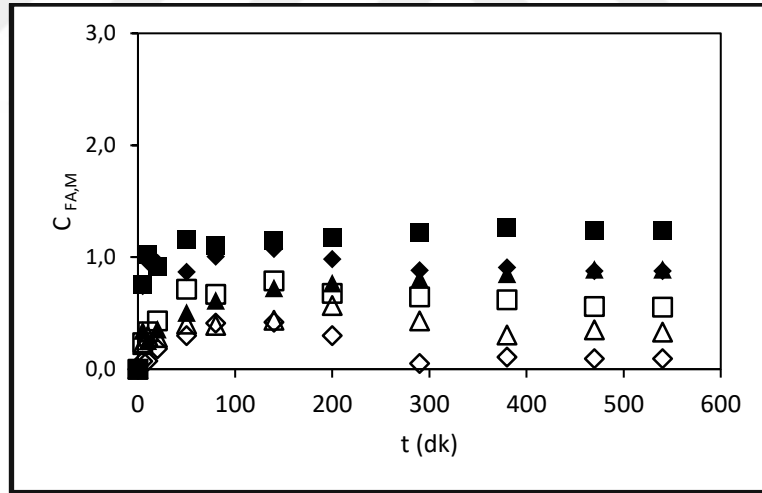
Besleme-membran-sıyırma faz oranlarının 1:1:1 olduğu durumda besleme fazında %10'luk formik asit, sıyırma fazında 2N NaOH, membran bileşiminde seyreltici olarak etil butirat, taşıyıcı olarak 0,5mol/L - 1mol/L - 1.5mol/L konsantrasyonlarında tributilamin ya da tributil fosfat kullanılan sistemlere ait sonuçlar Şekil 4.46 - Şekil 4.48'de grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 4.46: FA-TBA+EB-1:1:1-SF:2N NaOH ve FA-TBP+EB-1:1:1-SF:2N NaOH sistemlerinde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi.
 ▲:0,5mol/L TBA+EB+2N NaOH, ◆:1mol/L TBA+EB+2N NaOH,
 ■:1,5mol/L TBA+EB+2N NaOH Δ:0,5mol/L TBP+EB+2N NaOH,
 ◇:1mol/L TBP+EB+2N NaOH, □:1,5mol/L TBP+EB+2N NaOH.



Şekil 4.47: FA-TBA+EB-1:1:1-SF:2N NaOH ve FA-TBP+EB-1:1:1-SF:2N NaOH sistemlerinde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi.
 ▲:0,5mol/L TBA+EB+2N NaOH, ◆:1mol/L TBA+EB+2N NaOH,
 ■:1,5mol/L TBA+EB+2N NaOH △:0,5mol/L TBP+EB+2N NaOH,
 ◇:1mol/L TBP+EB+2N NaOH, □:1,5mol/L TBP+EB+2N NaOH.

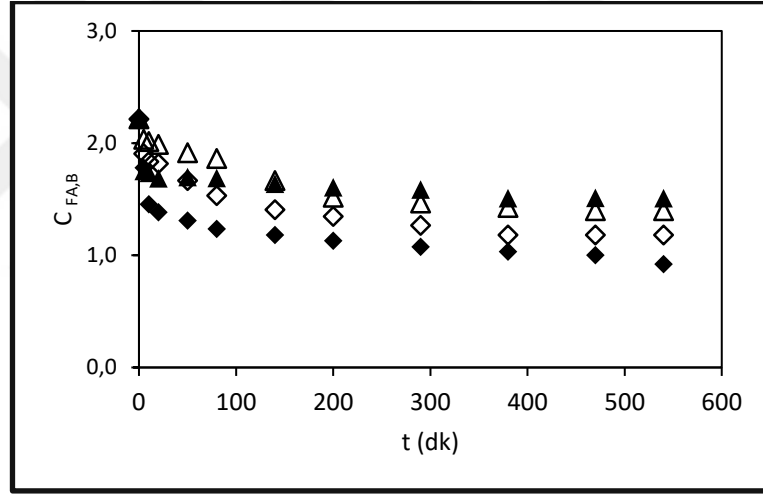


Şekil 4.48: FA-TBA+EB-1:1:1-SF:2N NaOH ve FA-TBP+EB-1:1:1-SF:2N NaOH sistemlerinde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi.
 ▲:0,5mol/L TBA+EB+2N NaOH, ◆:1mol/L TBA+EB+2N NaOH,
 ■:1,5mol/L TBA+EB+2N NaOH △:0,5mol/L TBP+EB+2N NaOH,
 ◇:1mol/L TBP+EB+2N NaOH, □:1,5mol/L TBP+EB+2N NaOH.

Sıyırma fazında 2N NaOH kullanılan sistemlerde taşıyıcı madde (TBA ve TBP) açısından değerlendirme yapıldığında taşıyıcı madde farkının, besleme fazındaki asit değişimi açısından önemli bir fark oluşturmadığı fakat sıyırma ve membran fazdaki asit değişimi

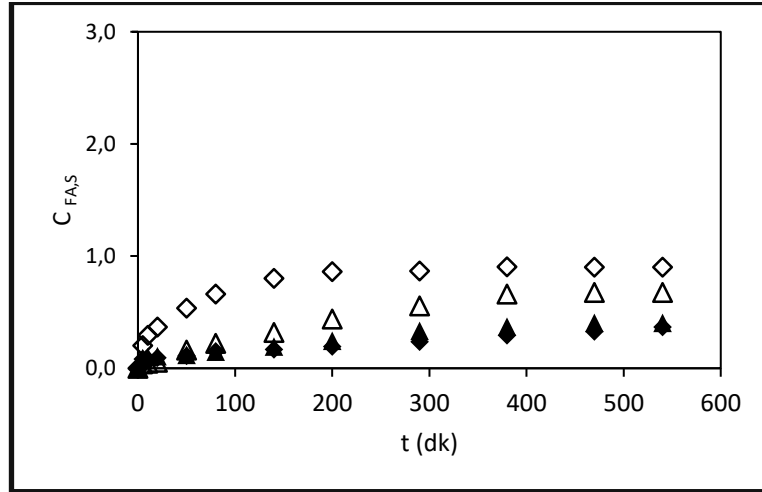
açısından farklılık gösterdikleri görülmüştür. Sıyırma fazına geçen asit miktarı taşıyıcı olarak TBP bulunduğu durumda daha fazladır. Bu durumun diğer bir açıklaması da Şekil 4.48 de görüldüğü gibi membran fazda kalan asit miktarının taşıyıcı olarak TBA olduğu durumda daha fazla olmasıdır.

Besleme-membran-sıyırma faz oranlarının 1:1:1 olduğu durumda besleme fazında %10'luk formik asit, sıyırma fazında su, membran bileşiminde seyreltici olarak etil dekanoat, taşıyıcı olarak 0,5mol/L - 1mol/L konsantrasyonlarında tributilamin ya da tributil fosfat kullanılan sistemlere ait sonuçlar Şekil 4.49 - Şekil 4.51'de grafiksel olarak verilmiştir.

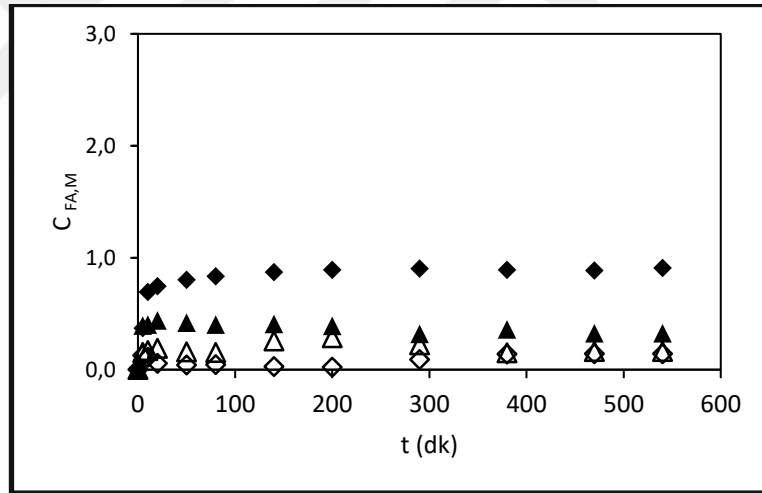


Şekil 4.49: FA-TBA+ED-1:1:1-SF:Su ve FA-TBP+ED-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲ :0,5mol/L TBA+ED+Su, ◆ :1mol/L TBA+ED+Su, △ :0,5mol/L TBP+ED+Su, ◇ :1mol/L TBP+ED+Su.

Şekil 4.49'daki grafiğe baktığımızda membran fazda taşıyıcı olarak tributilamin ve tributil fosfat kullanılan denemelerde taşıyıcı madde konsantrasyonu arttıkça besleme fazında kalan asit konsantrasyonunun azaldığı gözlenmiştir. Membran fazda 1mol/L tributilamin kullanılan denemede besleme fazından membran faza geçen asit miktarının en yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.50: FA-TBA+ED-1:1:1-SF:Su ve FA-TBP+ED-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:0,5mol/L TBA+ED+Su, ◆:1mol/L TBA+ED+Su, △:0,5mol/L TBP+ED+Su, ◇:1mol/L TBP+ED+Su.

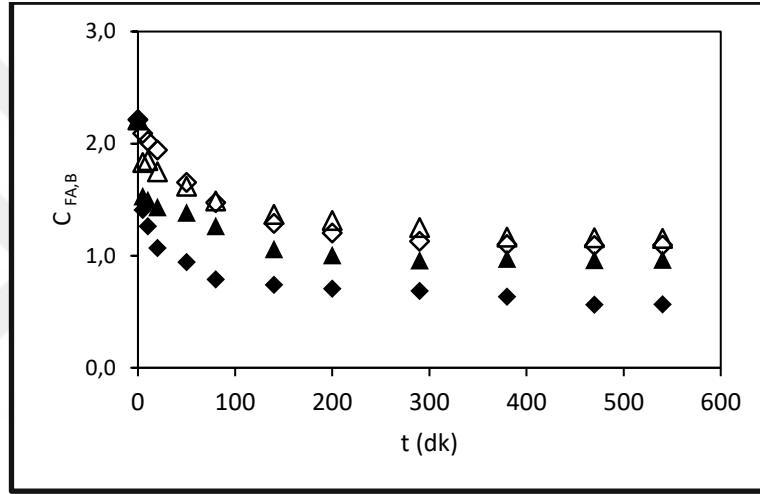


Şekil 4.51: FA-TBA+ED-1:1:1-SF:Su ve FA-TBP+ED-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:0,5mol/L TBA+ED+Su, ◆:1mol/L TBA+ED+Su, △:0,5mol/L TBP+ED+Su, ◇:1mol/L TBP+ED+Su.

Sıyırma ve membran fazlarındaki asit konsantrasyonlarının zamanla değişimini gösteren Şekil 4.50 ve Şekil 4.51'deki grafikler incelendiğinde sıyırma fazının su ve membran fazda seyreltici olarak etil dekanoat ile birlikte taşıyıcı olarak tributilamin kullanılan denemelerde besleme fazındaki asit zamanla membran geçebildiğini fakat membran fazdan sıyırma fazına aktarılamadığı gözlenmektedir.

Membran fazda tributil fosfat kullanılarak çalışılan denemelerde ise besleme fazından membran faza geçen asit konsantrasyonunun düşük olmasına karşılık membran fazdan sıyırma fazına asit taşınımının etkili bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir.

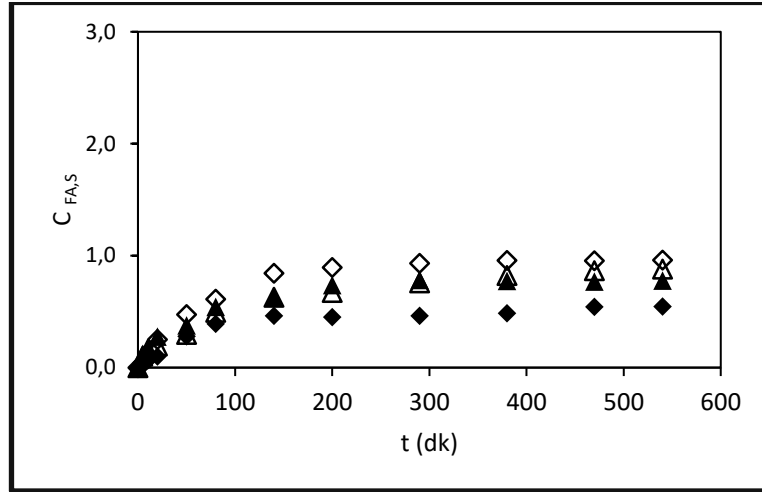
Besleme-membran-sıyırma faz oranlarının 1:1:1 olduğu durumda besleme fazında %10'luk formik asit, sıyırma fazında su, membran bileşiminde seyreltici olarak 1-nonanol, taşıyıcı olarak 0,5mol/L - 1mol/L konsantrasyonlarında tributilamin ya da tributil fosfat kullanılan sistemlere ait sonuçlar Şekil 4.52 - 4.54'de grafiksel olarak verilmiştir.



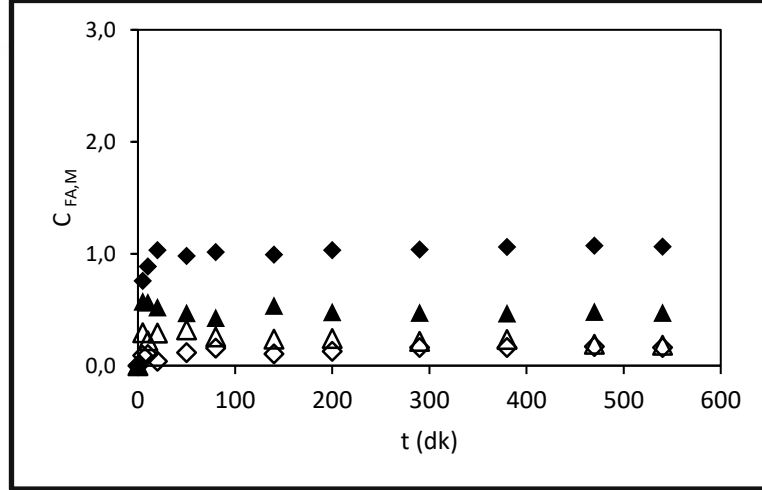
Şekil 4.52: FA-TBA+NON-1:1:1-SF:Su ve FA-TBP+NON-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:0,5mol/L TBA+NON+Su, ◆:1 mol/L TBA+NON+Su, △:0,5mol/L TBP+NON+Su, ◇:1 mol/L TBP+NON+Su.

Şekil 4.52'de verilen besleme fazındaki asit konsantrasyonunun zamanla değişimini gösteren grafiği incelediğimizde diğer deneme şartlarında da olduğu gibi membran fazda taşıyıcı olarak tributilamin kullanılan denemelerin taşıyıcı olarak tributil fosfat kullanılan denemelere göre daha etkili bir şekilde besleme fazından membran faza asit geçişi sağladığı görülmektedir.

Membran fazda tributilamin konsantrasyonu artışının besleme fazında kalan asit konsantrasyonunu düşürdüğü gözlenirken tributil fosfat konsantrasyonu artışının besleme fazında kalan asit miktarında belirgin bir değişim yapmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.53: FA-TBA+NON-1:1:1-SF:Su ve FA-TBP+NON-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:0,5mol/L TBA+NON+Su, ◆:1mol/L TBA+NON+Su, △:0,5mol/L TBP+NON+Su, ◇:1mol/L TBP+NON+Su.



Şekil 4.54: FA-TBA+NON-1:1:1-SF:Su ve FA-TBP+NON-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:0,5mol/L TBA+NON+Su, ◆:1mol/L TBA+NON+Su, △:0,5mol/L TBP+NON+Su, ◇:1mol/L TBP+NON+Su.

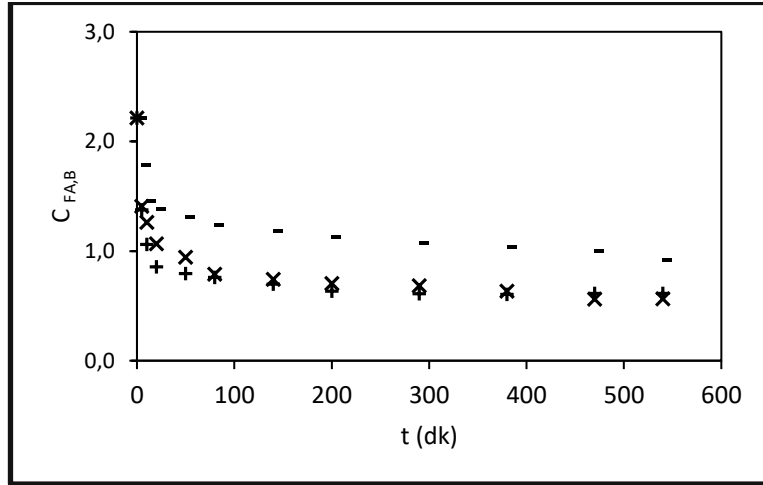
Şekil 4.53 ve Şekil 4.54’de sırasıyla verilen sıyırma fazındaki asit konsantrasyonları ve membran fazdaki asit konsantrasyonlarına ait zamana bağlı değişim grafiklerine bakıldığında da yine benzer sonuçla karşılaşmaktayız. Membran fazda taşıyıcı reaktan olarak tributilamin kullanılan denemelerde tributilamin konsantrasyonu arttıkça membran fazda tutulan asit konsantrasyonu artarken, sıyırma fazına taşınan asit konsantrasyonu azalmıştır. Taşıyıcı reaktan tributil fosfat olduğu durumda ise membran fazda daha az asit tutulmasına karşılık, membran fazdan sıyırma fazına taşınımının tributilamine göre daha olumlu sonuç verdiği gözlemlenmektedir.

Yapılan denemelerde taşıyıcı reaktan madde olarak tributilaminin besleme fazından membran faza daha iyi asit çekebildiğini fakat aynı oranda membran fazdan sıyırma fazına asit bırakmadığı görülmüştür. Tributil fosfat kullanıldığında ise besleme fazından az miktarda asidin membran fazına geçmesinde rol oynamasına rağmen, membran fazdan sıyırma fazına asit taşımaya daha elverişli olduğu görülmüştür.

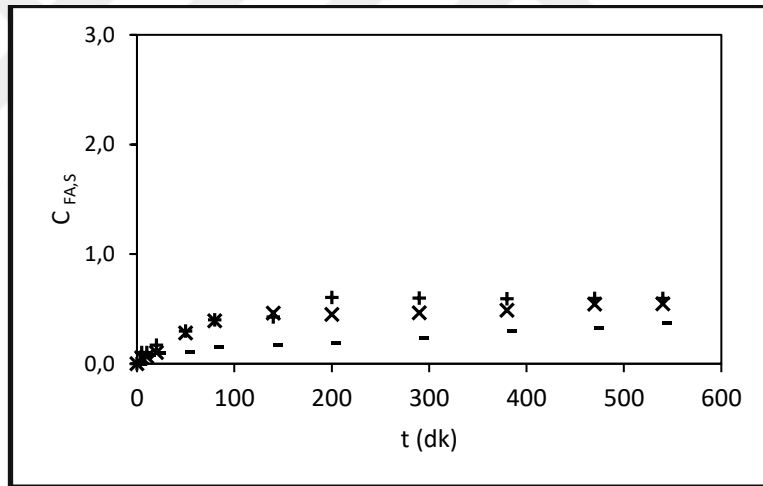
4.3.2. Çözücü Türü Etkisi

Çözücü türü etkisini belirlemek amacıyla, karıştırmanın sabit tutulduğu ve besleme-membran-sıyırma faz oranlarının 1:1:1 olduğu durumda besleme fazında %10’luk formik asit, sıyırma fazında su, membran bileşiminde seyreltici olarak etil butirat, etil dekanat ya da 1-nonanol ve taşıyıcı 1mol/L tributilamin ya da 1mol/L tributil fosfat kullanılan sistemler için denemeler yapılmıştır. Membran fazda çözücü olarak kullanılan solventlerin (etil butirat, etil dekanat ve 1-nonanol) yığın (bulk) sıvı membranların ayırma performansına etkisini gözlemleyebilmek için deney sonuçları karşılaştırılmıştır.

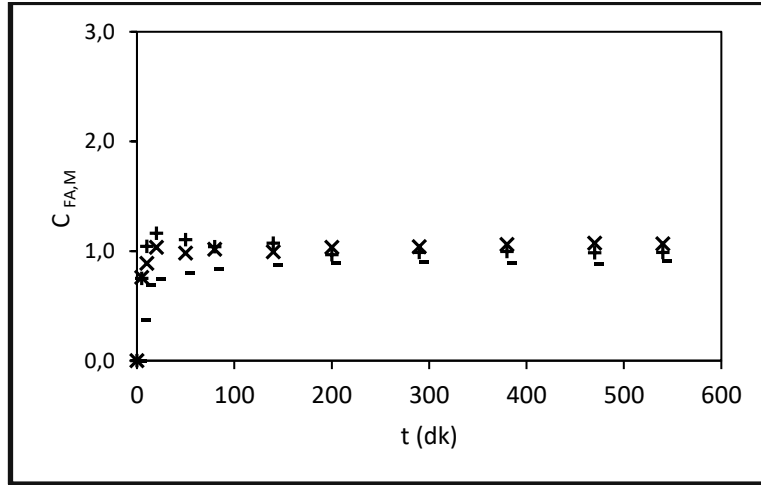
Membran fazda taşıyıcı olarak tributilamin kullanılan denemelere ait veriler grafiksel olarak Şekil 4.55 - Şekil 4.57’de verilmiştir.



Şekil 4.55: FA-TBA+EB-1:1:1-SF:Su, FA-TBA+ED-1:1:1-SF:Su ve FA-TBA+NON-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. +:1mol/L TBA+EB-Su, -:1mol/L TBA+ED-Su, x:1mol/L TBA+NON-Su.



Şekil 4.56: FA-TBA+EB-1:1:1-SF:Su, FA-TBA+ED-1:1:1-SF:Su ve FA-TBA+NON-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. +:1mol/L TBA+EB-Su, -:1mol/L TBA+ED-Su, x:1mol/L TBA+NON-Su.

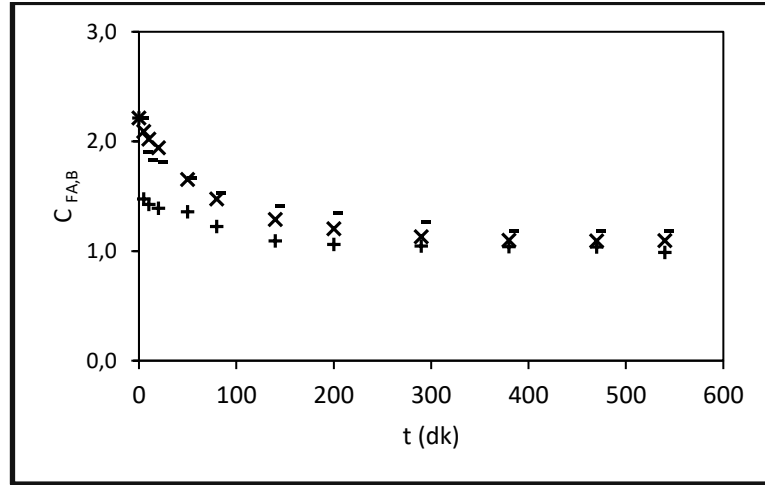


Şekil 4.57: FA-TBA+EB-1:1:1-SF:Su, FA- TBA+ED-1:1:1-SF:Su ve FA- TBA+NON-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. +:1mol/L TBA+EB-Su, -:1mol/L TBA+ED-Su, x:1mol/L TBA+NON-Su.

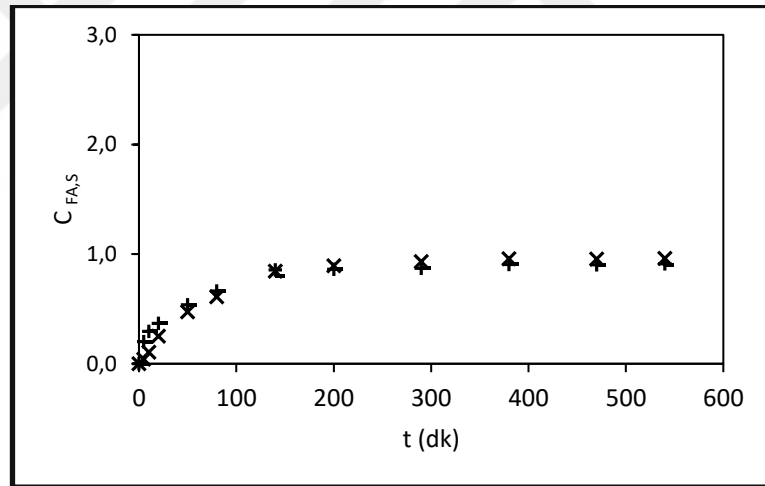
Şekil 4.55 incelendiğinde membran fazda taşıyıcı olarak tributilamin ve çözücü olarak etil butirat ve 1-nonanol kullanılan denemelerde besleme fazındaki asit konsantrasyonu değerleri arasında belirgin bir fark görülmemektedir. Çözücü olarak etil dekonat kullanılan denemelere kıyasla etil butirat ve 1-nonanol ile çalışılan denemelerde besleme fazından membran faza geçen asit konsantrasyonunun daha yüksek olduğu görülmektedir.

Şekil 4.56 ve Şekil 4.57'de verilen grafikler incelendiğinde çözücü olarak etil butirat ve 1-nonanol kullanılan denemelerin membran ve sıyırma fazlarındaki asit konsantrasyonlarının benzer değerlerde görülmektedir. Besleme fazından membran fazına geçen asit konsantrasyonu etilbutirat ve 1-nonanol ile çalışılan denemelerde, etil dekanat ile çalışılan denemeye kıyasla az bir farkla daha çok membran fazda tutulduğu ve yine sıyırma fazına aktarılmış olan asit konsantrasyonunun da daha fazla olduğu anlaşılmaktadır.

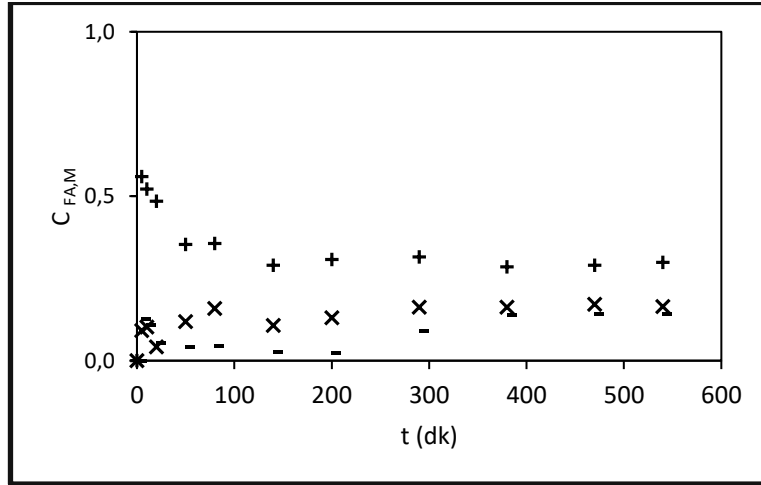
Membran fazda taşıyıcı olarak tributil fosfat kullanılan denemelere ait veriler grafiksel olarak Şekil 4.58 - Şekil 4.60'da verilmiştir.



Şekil 4.58: FA-TBP+EB-1:1:1-SF:Su, FA- TBP+ED-1:1:1-SF:Su ve FA- TBP+NON-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi.
+ :1mol/L TBP+EB-Su, - :1mol/L TBP+ED-Su, x :1mol/L TBP+NON-Su.



Şekil 4.59: FA-TBP+EB-1:1:1-SF:Su, FA- TBP+ED-1:1:1-SF:Su ve FA- TBP+NON-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi.
+ :1mol/L TBP+EB-Su, - :1mol/L TBP+ED-Su, x :1mol/L TBP+NON-Su.

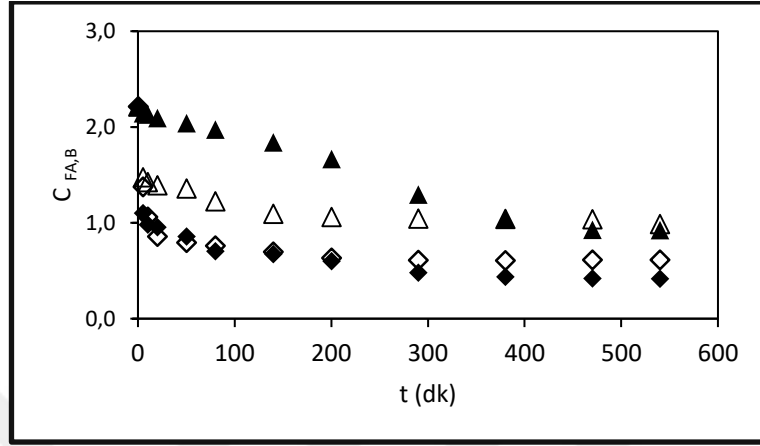


Şekil 4.60: FA-TBP+EB-1:1:1-SF:Su, FA- TBP+ED-1:1:1-SF:Su ve FA- TBP+NON-1:1:1-SF:Su sistemlerinde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. +:1mol/L TBP+EB-Su, -:1mol/L TBP+ED-Su, ×:1mol/L TBP+NON-Su.

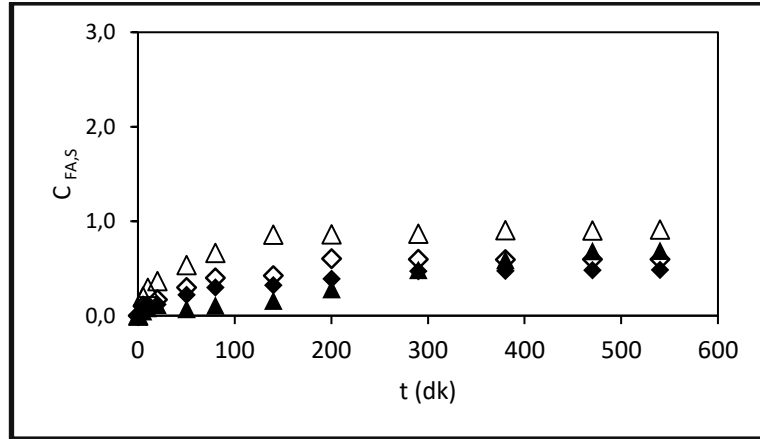
Membran fazda taşıyıcı olarak tributil fosfat kullanılarak çalışılan denemelerde Şekil 4.58 ve Şekil 4.59’da verilen grafiklerden de görüldüğü üzere çözücülerin besleme ve sıyırma fazlarda bulunan asit konsantrasyon değerleri arasında belirgin bir fark bulunmamakla birlikte Şekil 4.60’daki membran fazdaki asit konsantrasyon değişimi gösteren grafiğe baktığımızda membran fazda kalan asit miktarının etil butirat ile çalışılan denemede diğer solventlerle çalışılan denemelere kıyasla daha fazla olduğu görülmüştür.

4.3.3. Faz Oranları Etkisi

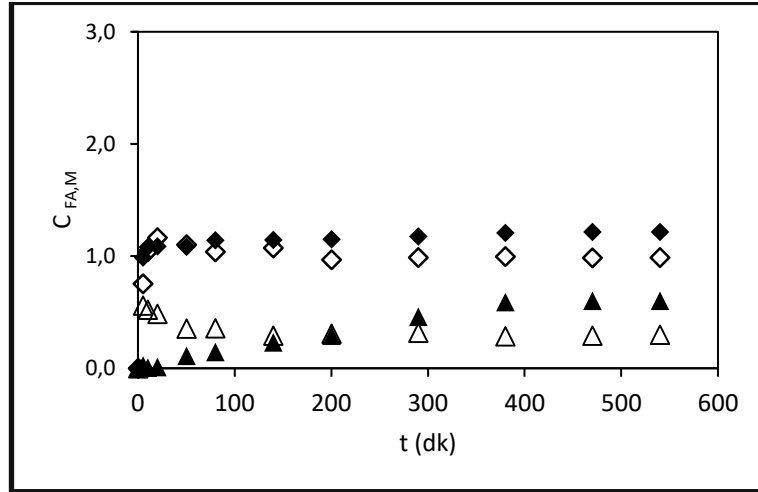
Faz oranları etkisini belirlemek amacıyla, besleme fazında %10’luk formik asit, sıyırma fazında su, membran bileşiminde seyreltici olarak etil butirat ve taşıyıcı 1mol/L tributilamin ya da 1mol/L tributil fosfat kullanılan sistemler için besleme-membran-sıyırma faz oranları 1:1:1 ve 1:2:1 olarak denemeler yapılmıştır. Faz oranı değişiminin, yığın (bulk) sıvı membranların ayırma performansına etkisini gözlemleyebilmek için deney sonuçları karşılaştırılmış ve Şekil 4.61 - Şekil 4.63’de verilmiştir.



Şekil 4.61: FA-TBA+EB-SF:Su-1:1:1 /1:2:1 ve FA-TBP+EB-SF:Su-1:1:1/1:2:1 sistemlerinde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:1mol/L TBP+EB+Su+1:2:1, ◆:1mol/L TBA+EB+Su+1:2:1, △:1mol/L TBP+EB+Su+1:1:1, ◇:1mol/L TBA+EB+Su+1:1:1.



Şekil 4.62: FA-TBA+EB-SF:Su-1:1:1 /1:2:1 ve FA-TBP+EB-SF:Su-1:1:1/1:2:1 sistemlerinde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:1mol/L TBP+EB+Su+1:2:1, ◆:1mol/L TBA+EB+Su+1:2:1, △:1mol/L TBP+EB+Su+1:1:1, ◇:1mol/L TBA+EB+Su+1:1:1.



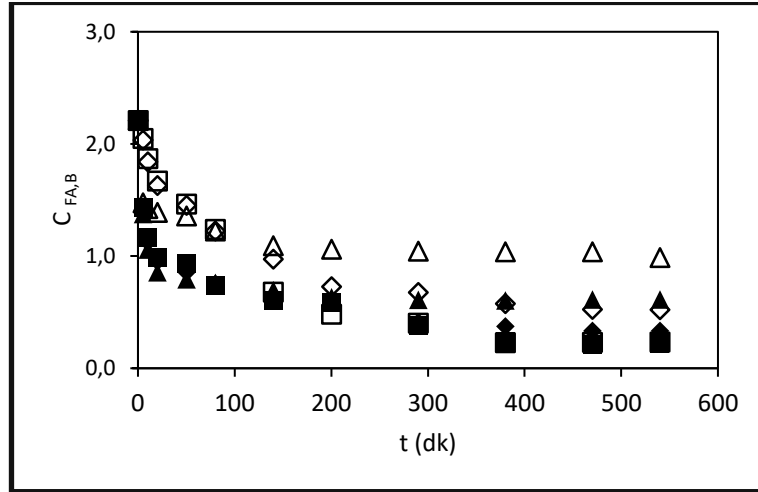
Şekil 4.63: FA-TBA+EB-SF:Su-1:1:1 / 1:2:1 ve FA-TBP+EB-SF:Su-1:1:1/1:2:1 sistemlerinde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲: 1 mol/L TBP+EB+Su+1:2:1, ◆: 1 mol/L TBA+EB+Su+1:2:1, △: 1 mol/L TBP+EB+Su+1:1:1, ◇: 1 mol/L TBA+EB+Su+1:1:1.

Grafikler incelendiğinde, taşıyıcı olarak tributilamin ve tributil fosfat ile çalışan 4 deneme için membran faz hacminin iki katına çıkmasının besleme fazında kalan asit konsantrasyonunu düşürdüğü görülmektedir.

Membran faz hacminin artmasıyla membran fazda kalan asit miktarı artmış ve buna bağlı olarak da sıyırma fazına geçen asit miktarı azalmıştır.

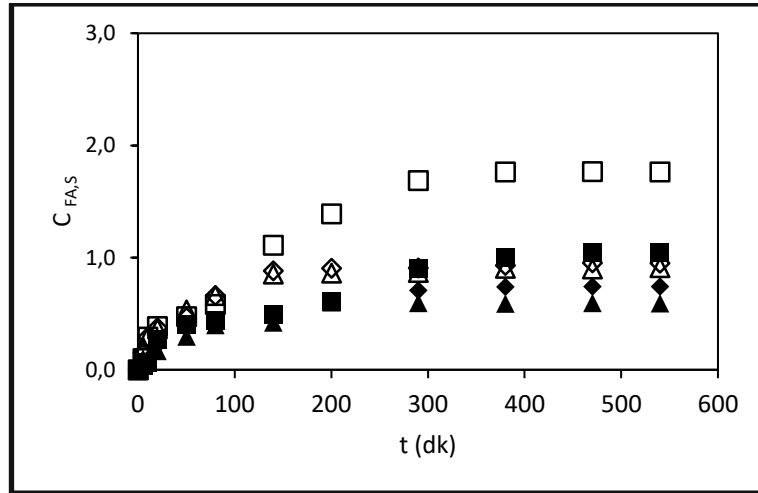
4.3.4. Sıyırıcı Faz Türü Etkisi

Besleme-membran-sıyırma faz oranlarının 1:1:1 olduğu durumda besleme fazında %10'luk formik asit, membran bileşiminde seyreltici olarak etil butirat, ve taşıyıcı 1 mol/L tributilamin ya da 1 mol/L tributil fosfat kullanılan sistemler için sıyırma fazında su, 1N NaOH ve 2N NaOH kullanılarak denemeler yapılmıştır. Sıyırıcı fazın değişiminin, yığın (bulk) sıvı membranların ayırma performansına etkisini gözlemleyebilmek için deney sonuçları karşılaştırılmış ve Şekil 4.64 - Şekil 4.66'da verilmiştir.

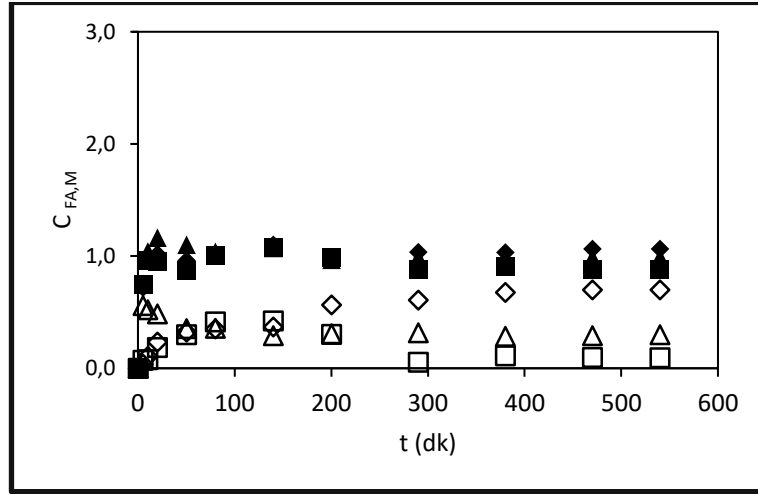


Şekil 4.64: FA-TBA/TBP+EB-1:1:1-SF: Su/1N NaOH/2N NaOH sistemlerinde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:1mol/L TBA+EB+Su, ◆:1mol/L TBA+EB+1N NaOH, ■:1mol/L TBA+EB+2N NaOH, △:1mol/L TBP+EB+Su ◇:1mol/L TBP+EB+1N NaOH, □:1mol/L TBP+EB+2N NaOH.

Besleme fazındaki zamana bağlı asit konsantrasyonu değişimini gösteren grafik Şekil4.64 incelendiğinde sıyırıcı fazda 2N NaOH kullanılan denemelerin besleme fazından membran faza asit geçişinde en etkili denemeler olduğu görülmektedir.



Şekil 4.65: FA-TBA/TBP+EB-1:1:1-SF: Su/1N NaOH/2N NaOH sistemlerinde zamana bağlı sıyırıcı fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:1mol/L TBA+EB+Su, ◆:1mol/L TBA+EB+1N NaOH, ■:1mol/L TBA+EB+2N NaOH, △:1mol/L TBP+EB+Su ◇:1mol/L TBP+EB+1N NaOH, □:1mol/L TBP+EB+2N NaOH.



Şekil 4.66: FA-TBA/TBP+EB-1:1:1-SF: Su/1N NaOH/2N NaOH sistemlerinde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:1mol/L TBA+EB+Su, ◆:1mol/L TBA+EB+1N NaOH, ■:1mol/L TBA+EB+2N NaOH, △:1mol/L TBP+EB+Su ◇:1mol/L TBP+EB+1N NaOH, □:1mol/L TBP+EB+2N NaOH..

Şekil 4.65’de verilen sıyırma fazındaki asit konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi gösteren grafik incelendiğinde; membran fazda taşıyıcı reaktan olarak TBP kullanılan denemelerde sıyırma fazının su ve 1N NaOH olduğu durumlarda sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyon değerleri arasında belirgin fark olmazken, sıyırma fazında 2N NaOH kullanımının membran fazdan sıyırma fazına asit geçişinde en etkili sistemi oluşturduğu görülmektedir.

Membran fazda taşıyıcı reaktan olarak TBA olduğu durumda sıyırma fazı su, 1N NaOH ve 2N NaOH kullanılan denemelere ait asit konsantrasyon değerlerinin birbirini yakın değerler olmakla birlikte en iyi sonucun sıyırma fazında 2N NaOH kullanılan deneme olduğu görülmektedir.

Şekil 4.66’da membran fazdaki asit konsantrasyonunun zamanla bağlı değişimini gösteren grafik incelendiğinde diğer denemelerde olduğu gibi membran fazda taşıyıcı olarak tributilamin kullanılan denemelerde tributilamin besleme fazından membran faza çektiği asidi membran fazda tutarken, tributil fosfat ile çalışılan denemelerde besleme fazından çekilen asidin kolaylıkla sıyırma fazına aktarıldığı görülmektedir.

Sıyırıcı faz olarak su yerine 1N NaOH kullanılması sıyırma fazına çekilen asit konsantrasyonunda belirgin bir fark oluşturmamıştır. Sıyırma fazında ekivalent miktarda (2N NaOH) kullanılması, sıyırma fazındaki alıcı ajan miktarının atması sebebiyle bu faza geçen asit konsantrasyonunu arttırıcı yönde etki göstermiştir.



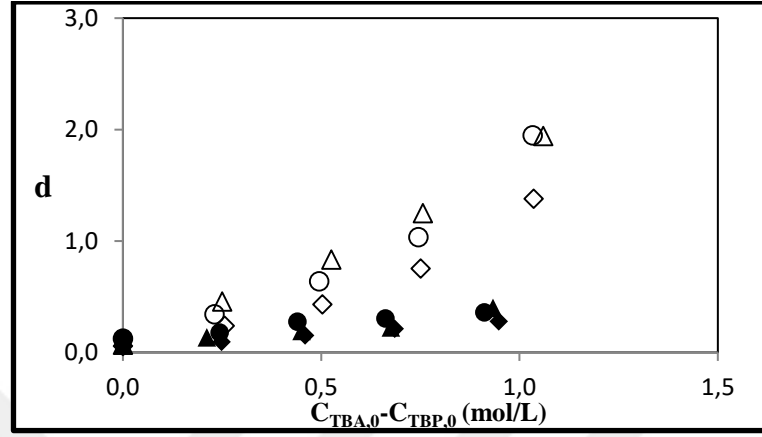
5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. REAKTİF EKSTRAKSİYON DENEMELERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

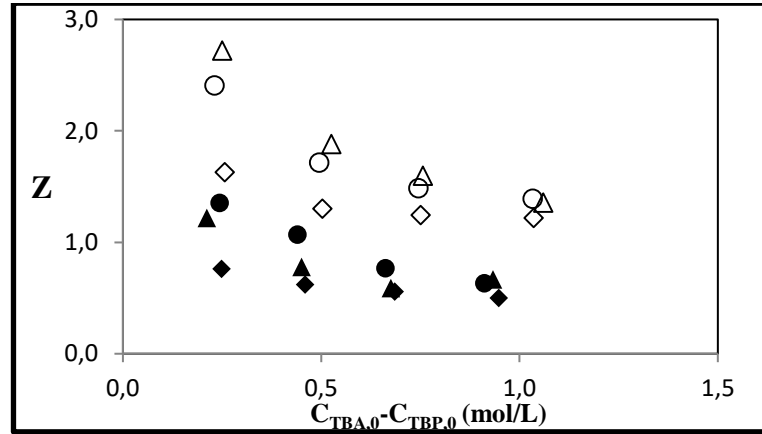
%10'luk formik asit ile gerçekleştirilen reaktif ekstraksiyon denemelerine ait Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de sunulan veriler değerlendirildiğinde, organik fazda tributilamin konsantrasyonu arttırıldıkça, formik asidin dağılma katsayılarının arttığı, organik fazda tributil fosfat kullanıldığı durumda ise tributilaminin kullanıldığı denemelere göre dağılma katsayılarının artışının daha az oranda olduğu gözlemlenmiştir.

Kullanılan tributilamin konsantrasyonu arttırıldıkça dağılma katsayısı değerlerinin arttığı ve tributilamin konsantrasyonunun en yüksek olduğu noktada ($C_{TBA,0} = 1 \text{ mol/L}$) üç seyreltici için dağılma katsayısı değerleri 1'in üzerinde değerlere ulaştığı gözlenirken, tributil fosfat konsantrasyonu arttırıldıkça dağılma katsayısı değerlerinde yine artış olduğu fakat tributil fosfat konsantrasyonunun en yüksek olduğu noktada ($C_{TBP,0} = 1 \text{ mol/L}$) üç seyreltici için de dağılma katsayısı değerlerinin tributilamin kullanılan denemelere kıyasla çok düşük rakamlarda seyrettiği görülmüştür (Tablo 4.1 – Tablo 4.2).

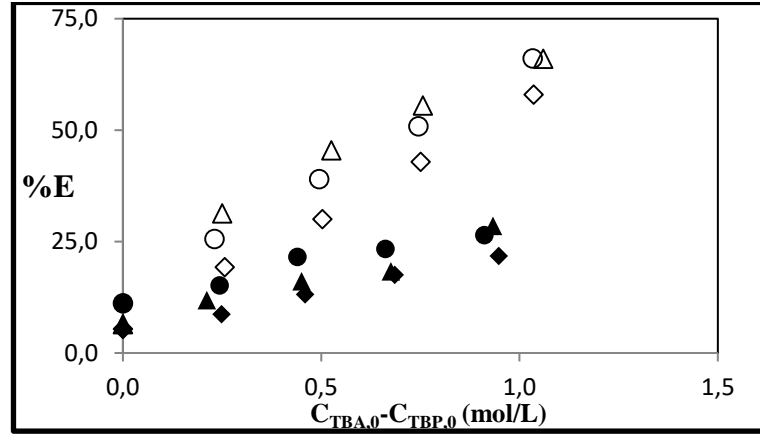
Elde edilen sonuçlar doğrultusunda reaktif ekstraksiyonda saf seyreltici kullanmak yerine taşıyıcı olarak tributilamin ya da tributil fosfat kullanımının etkili olduğunu hatta tributilamin kullanımının tributil fosfatlı denemelere kıyasla daha da etkili olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 5.1: Formik asitin reaktif ekstraksiyon sistemlerinde tributilamin ve tributil fosfat konsantrasyonlarına göre yüklenme değeri değişimi Δ:TBA+EB; ◊:TBA+ED; ○:TBA+NON; ▲:TBP+EB; ◆:TBP+ED; ●:TBP+NON.



Şekil 5.2: Formik asitin reaktif ekstraksiyon sistemlerinde tributilamin ve tributil fosfat konsantrasyonlarına göre yüklenme değeri değişimi Δ:TBA+EB; ◊:TBA+ED; ○:TBA+NON; ▲:TBP+EB; ◆:TBP+ED; ●:TBP+NON.



Şekil 5.3: Formik asitin reaktif ekstraksiyon sistemlerinde tributilamin ve tributil fosfat konsantrasyonlarına göre ekstraksiyon etkinliği değişimi Δ :TBA+EB; \diamond :TBA+ED; \circ :TBA+NON; \blacktriangle :TBP+EB; \blacklozenge :TBP+ED; \bullet :TBP+NON.

Şekil 5.1'deki %10'luk formik asitin reaktif ekstraksiyon sistemlerinde tributilamin ve tributil fosfat konsantrasyonlarına göre dağılım katsayılarını gösteren grafiği çözücülerin etkinliği yönünden incelediğimizde, tributil fosfat açısından çözücüler arasında belirgin bir fark olmadığı, tributilamin kullanılan denemelerde ise etil butirat ve 1-nonanolün yaklaşık değerlere sahipken etil dekanolatın daha düşük dağılım katsayısı değerlerine sahip olduğu gözlemlenmektedir.

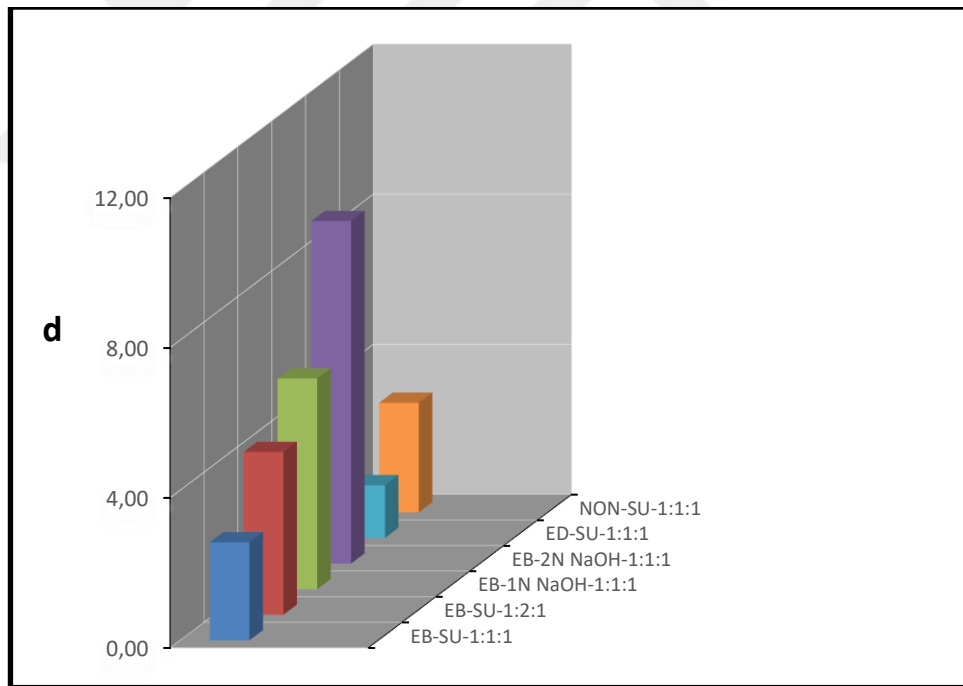
Şekil 5.2'deki %10'luk formik asidin reaktif ekstraksiyon sistemlerinde tributilamin ve tributil fosfat konsantrasyonlarına göre yükleme değerlerini gösteren grafik incelendiğinde; tributilamin konsantrasyonu artışı ile özellikle çözücü olarak etil butirat ve 1-nonanol kullanılan denemelere ait yükleme değerleri çözücü olarak etil dekanolat kullanılan denemelerdeki yükleme değerlerine kıyasla oldukça azalmıştır. Tributil fosfat kullanılan reaktif ekstraksiyon denemelerinde ise tributilamin ile çalışılan denemelere kıyasla daha az da olsa yükleme değerlerinde düşüş olduğu gözlemlenmektedir.

Sistemde ekstraktan yani amin miktarı arttıkça yükleme değeri azalmaktadır. Bu durum ekstrakte edilen asit miktarının arttığını göstermektedir. Fakat birim amin tarafından asit ekstraksiyonunun azaldığı görülmektedir.

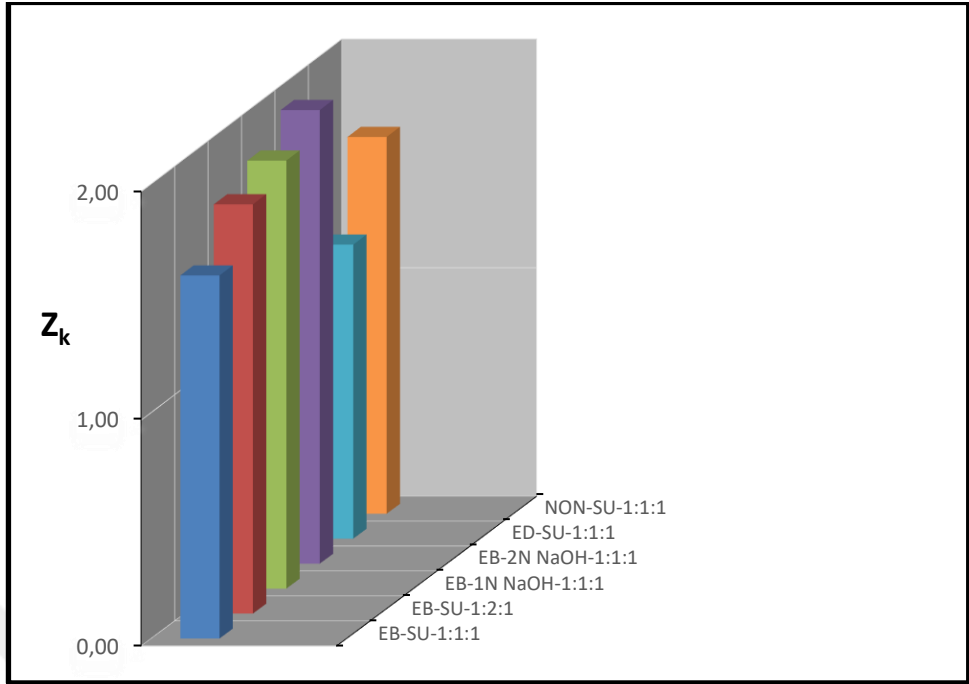
Reaktif ekstraksiyon denemelerine ait ekstraksiyon etkinliğini gösteren Şekil 5.3 grafiğini incelediğimizde sistemde tributilamin konsantrasyonu artışı ile ekstraksiyon etkinliğinin %55'i aşkın değerler aldığı, tributil fosfat kullanılarak çalışılan denemelerde ise ekstraksiyon etkinliğinin %20'lerde değerlere ulaşıldığı görülmüştür. Buradan yola çıkarak, reaktif ekstraksiyonda tributilamin kullanımının tributil fosfat kullanımına kıyasla yarı yarıya daha verimli olduğu görülmektedir.

5.2. YIĞIN SIVI MEMBRAN SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

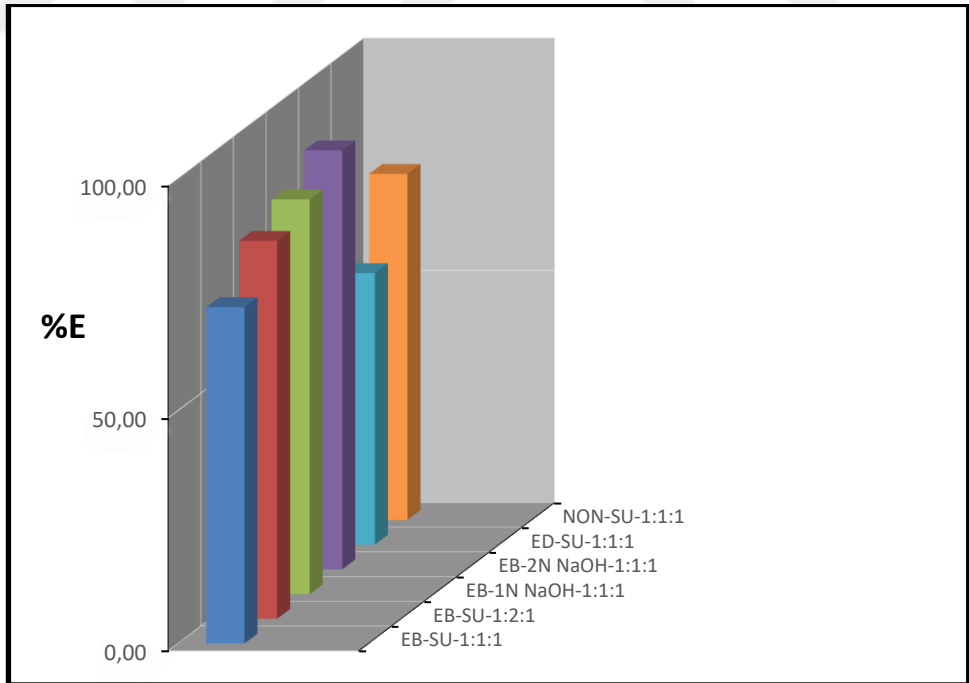
Denemelerin performans etkilerini gözlemlemek amacıyla tributilamin ile yapılan denemelere ait dağılma katsayısı (d) değerleri Şekil 5.4'de, yükleme değeri (Z_k) Şekil 5.5'de ve ekstraksiyon etkinliği yüzdesi (%E) Şekil 5.6'da karşılaştırmalı grafiksel olarak sunulmuştur.



Şekil 5.4: Formik asidin taşıyıcı reaktan olarak 1 mol/L TBA varlığında yığın (bulk) sıvı membran sistemlerine ait dağılma katsayısı grafiği.

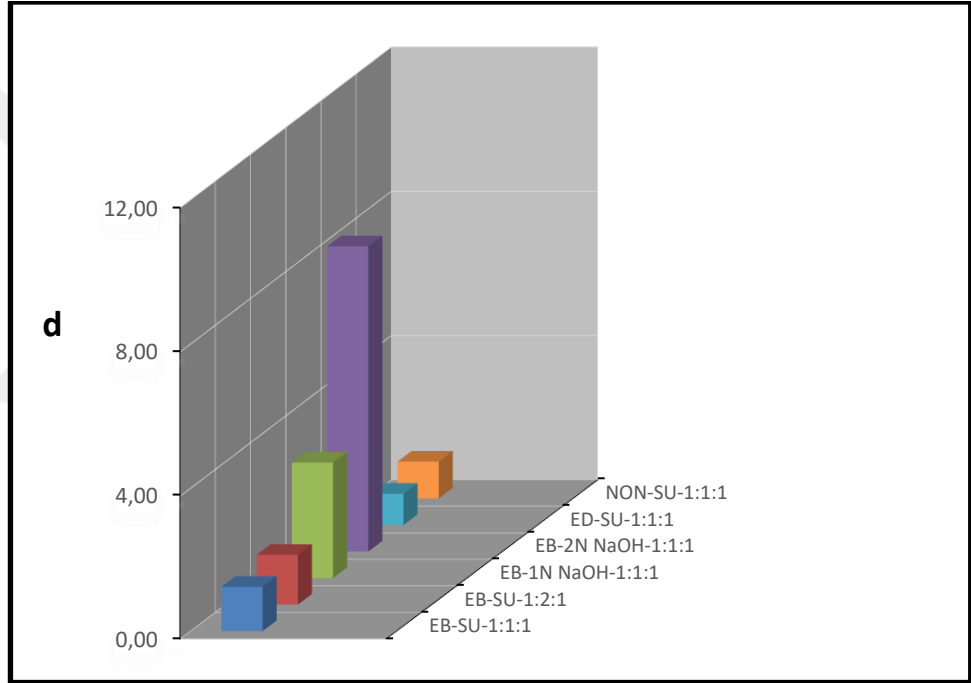


Şekil 5.5: Formik asidin taşıyıcı reaktan olarak 1mol/L tributilamin varlığında yığın (bulk) sıvı membran sistemlerine ait yükleme değeri grafiği.

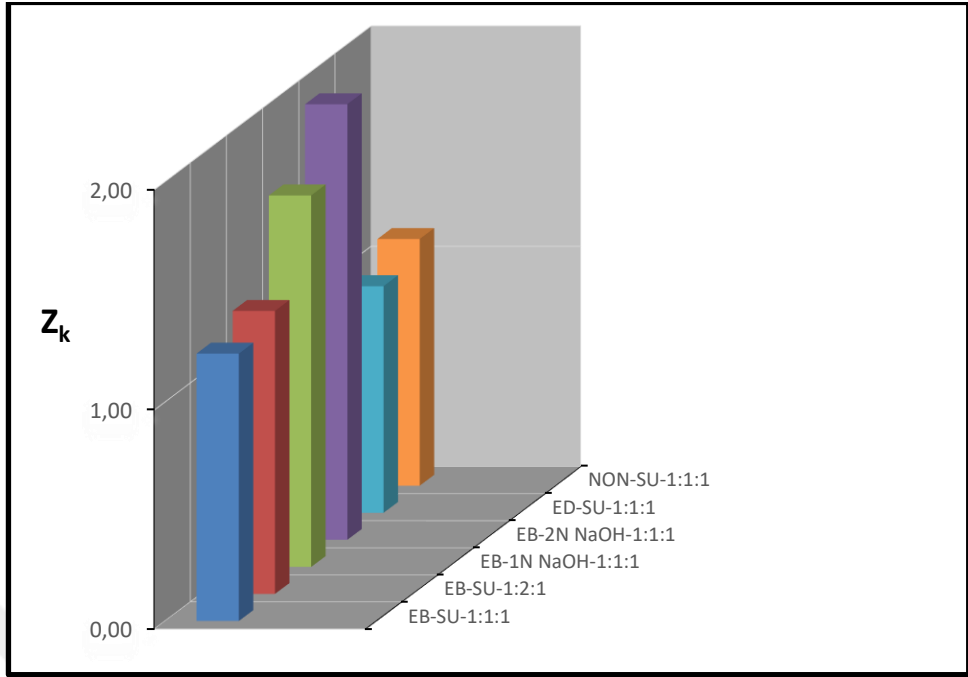


Şekil 5.6: Formik asidin taşıyıcı reaktan olarak 1mol/L tributilamin varlığında yığın (bulk) sıvı membran sistemlerine ait ekstraksiyon etkinliği grafiği.

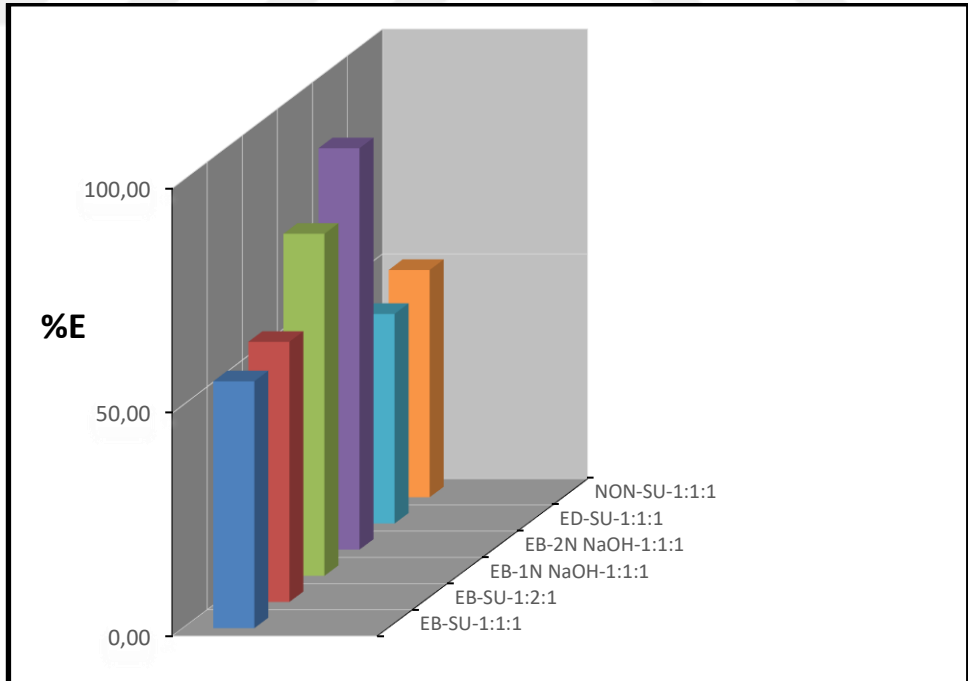
Denemelerin performans etkilerini gözlemlemek amacıyla tributil fosfat ile yapılan denemelere ait dağılma katsayısı (d) değerleri Şekil 5.7’de, yükleme değeri (Z_k) Şekil 5.8’de ve ekstraksiyon etkinliği yüzdesi (%E) Şekil 5.9’da karşılaştırmalı grafiksel olarak sunulmuştur.



Şekil 5.7: Formik asidin taşıyıcı reaktan olarak 1 mol/L tributilfosfat varlığında (bulk) sıvı membran sistemlerine ait dağılma katsayısı grafiği.



Şekil 5.8: Formik asidin taşıyıcı reaktan olarak 1 mol/L tributilfosfat varlığında (bulk) sıvı membran sistemlerine ait yükleme değeri grafiği.

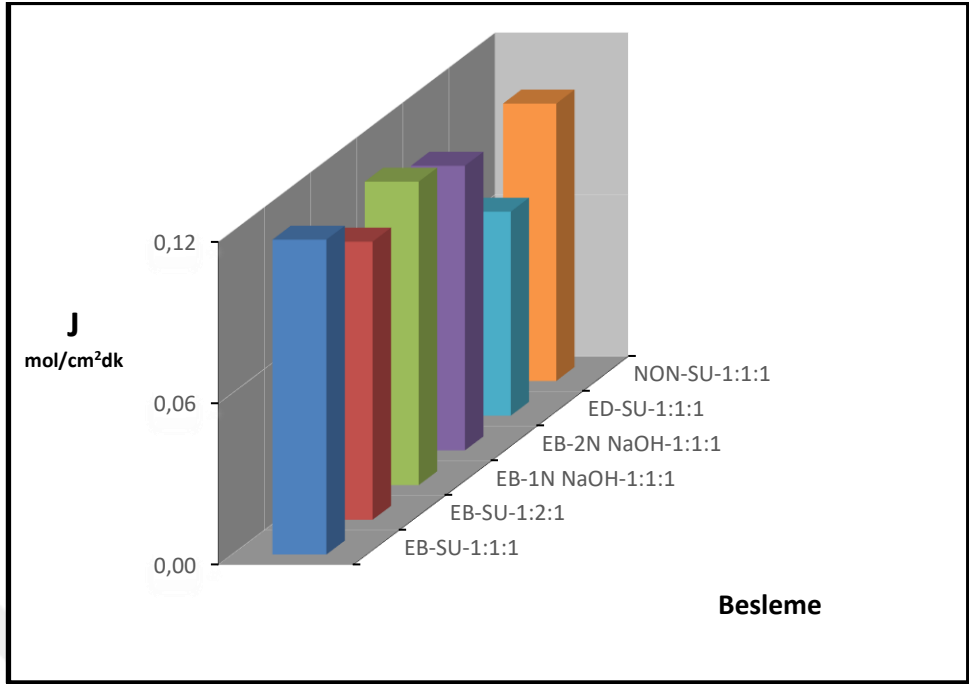


Şekil 5.9: Formik asidin taşıyıcı reaktan olarak 1 mol/L tributilfosfat varlığında (bulk) sıvı membran sistemlerine ait ekstraksiyon etkinliği grafiği.

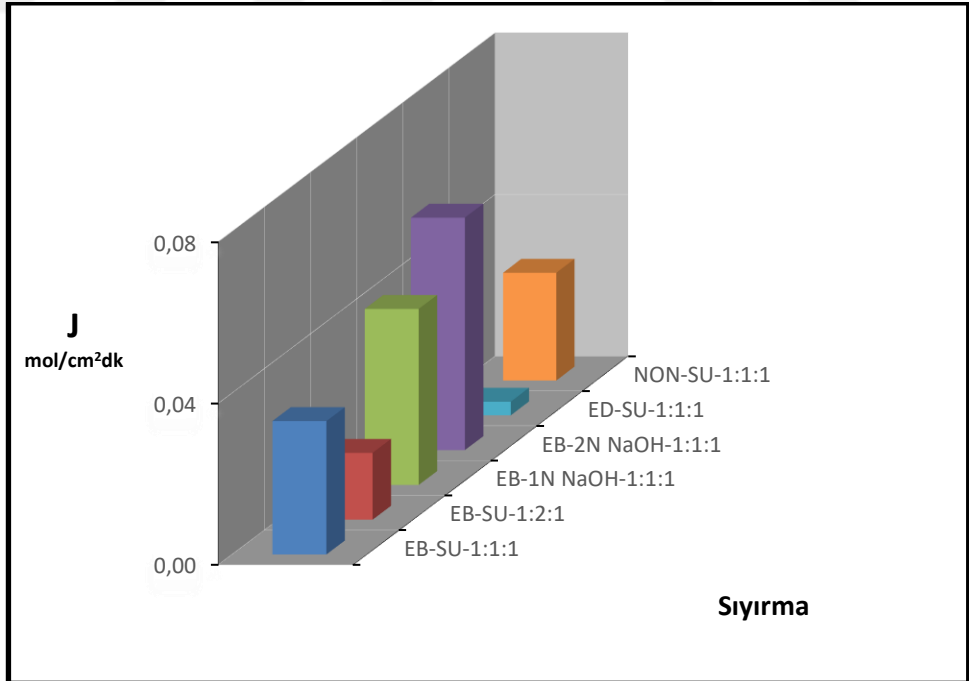
Grafiklerden de görüldüğü gibi taşıyıcı reaktan olarak 1mol/L tributilamin ya da 1mol/L tributil fosfat kullanılan denemelerin her birinden elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında; çözücü olarak etil butirat ve sıyırma fazında ekivalent miktar 2N NaOH ile çalışan denemelerin yığın (bulk) sıvı membran sistemlerinde ayırma performansının en iyi olan denemeler oldukları anlaşılmaktadır.

Denemelerin performans etkilerini gözlemlemek amacıyla tributilamin ile yapılan denemelerin besleme ve sıyırma fazları akı değerleri Şekil5.10 ve Şekil 5.11'de karşılaştırmalı grafiksel olarak sunulmuştur.





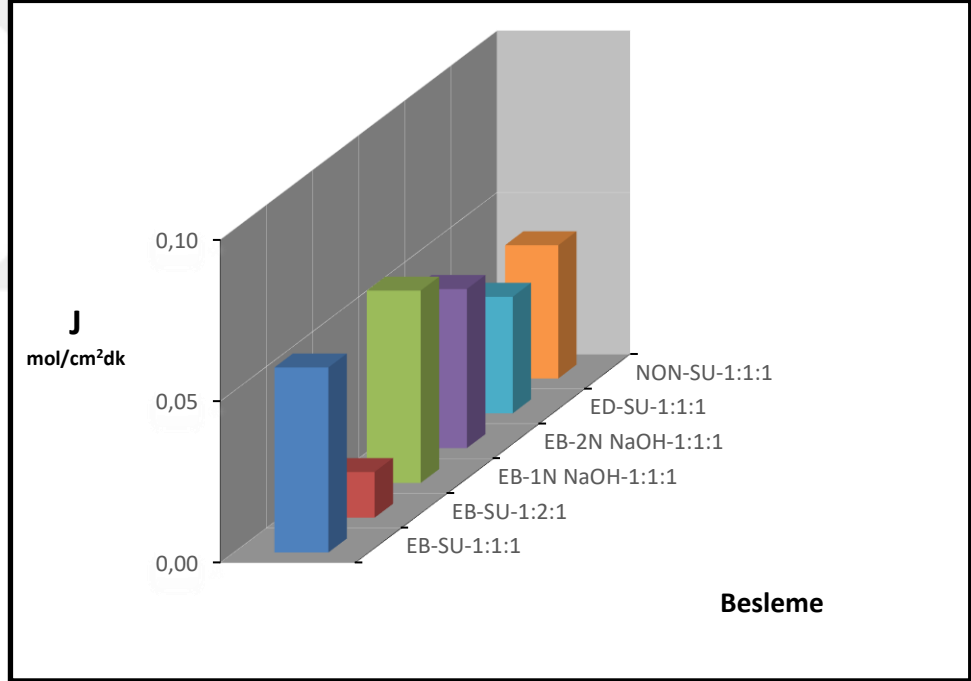
Şekil 5.10: Formik asidin taşıyıcı reaktan olarak 1 mol/L tributilamin varlığında yığın (bulk) sıvı membran sistemlerine ait besleme fazı akı grafiği.



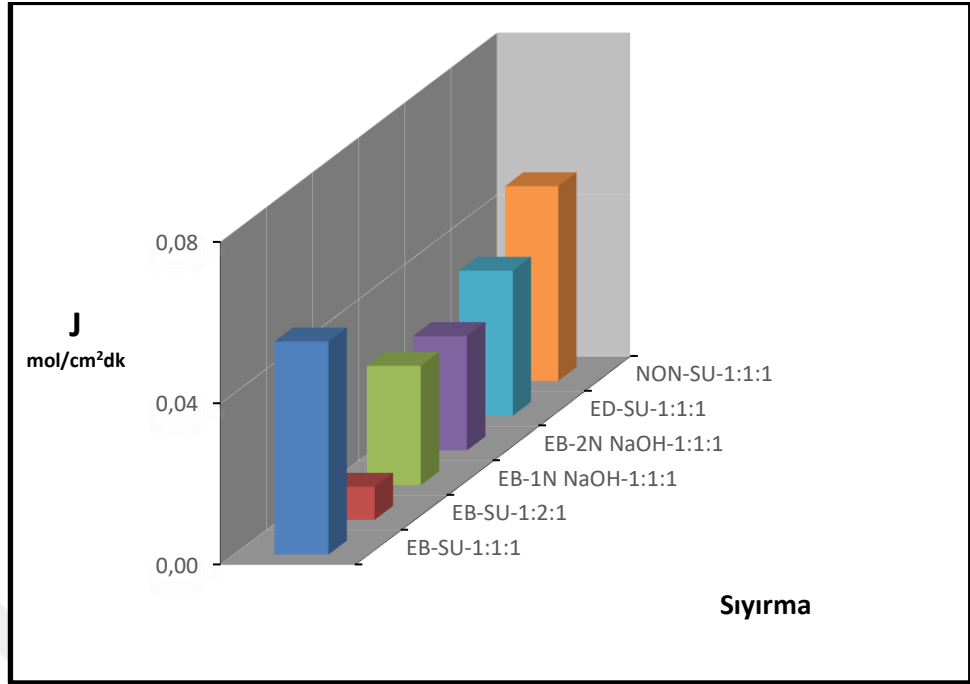
Şekil 5.11: Formik asidin taşıyıcı reaktan olarak 1 mol/L tributilamin varlığında yığın (bulk) sıvı membran sistemlerine ait sıyırma fazı akı grafiği.

Çözücü olarak etil dekonat kullanılan denemede besleme ve sıyırma fazlarında membran yüzeyinde oluşan akının diğer tüm denemelere kıyasla oldukça düşük olduğu gözlenirken en yüksek akı değerlerine çözücü olarak etil butirat ve sıyırıcı fazda 2N NaOH kullanılan denemede ulaşılmıştır.

Denemelerin performans etkilerini gözlemlemek amacıyla tributil fosfat ile yapılan denemelerin besleme ve sıyırma fazları akı değerleri Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'de karşılaştırmalı grafiksel olarak sunulmuştur.



Şekil 5.12: Formik asidin taşıyıcı reaktan olarak 1mol/L tributil fosfat varlığında (bulk) sıvı membran sistemlerine ait besleme fazı akı grafiği.



Şekil 5.13: Formik asidin taşıyıcı reaktan olarak 1mol/L tributil fosfat varlığında yığın (bulk) sıvı membran sistemlerine ait sıyırma fazı akı grafiği.

Membran fazda tributil fosfat kullanılan denemelere ait akı değerlerini gösteren grafikler incelendiğinde, B:M:S=1:2:1 oranında ve çözücü olarak etil butirat, sıyırma fazı olarak da su kullanıldığı durumda besleme ve sıyırma fazları ile membran ara yüzeylerinde oluşan akının en düşük olduğu görülmektedir. Bu durum muhtemelen, besleme fazından membran fazına geçen asidin TBP ile oluşturduğu kompleksin, uygun pH koşulları nedeniyle kısmen suda çözünmek suretiyle tekrar besleme fazına geri dönmesiyle açıklanabilir.

Akı değerlerinin en yüksek olduğu denemenin B:M:S=1:1:1 faz oranında, çözücü olarak etil butirat ve sıyırıcı faz olarak su kullanılan deneme olduğu gözlenmektedir.

Aynı çalışma koşullarına ait reaktif ekstraksiyon ve yığın (bulk) sıvı membran denemelerine ait sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 5.1’de sunulmuştur.

Tablo 5.1: Reaktif ekstraksiyon ve yığın (bulk) sıvı membran sistemlerine ait dağılma katsayısı (d), yükleme değeri (Z_k) ve ekstraksiyon etkinliği (%E) değerleri.

Çözücü	Ekstraksiyon	d	Z	%E	BLM	d	Z_k	%E
Etil butirat	$C_{TBA,0}=0$ mol/L	0,07		6,49	-	-	-	-
	$C_{TBP,0}=0$ mol/L	0,07		6,57	-	-	-	-
	$C_{TBA,0}=0,5$ mol/L	0,83	1,88	45,46	1:1:1 SF:SU $C_{TBA,0}=0,5$ mol/L	1,66	2,76	62,37
	$C_{TBP,0}=0,5$ mol/L	0,19	0,78	16,12	1:1:1 SF:SU $C_{TBP,0}=0,5$ mol/L	1,22	2,43	54,89
	$C_{TBA,0}=1$ mol/L	1,94	1,35	66,01	1:1:1 SF:SU $C_{TBA,0}=1$ mol/L	2,61	1,6	72,3
	$C_{TBP,0}=1$ mol/L	0,40	0,66	28,53	1:1:1 SF:SU $C_{TBP,0}=1$ mol/L	1,24	1,22	55,36
Etil dekanolat	$C_{TBA,0}=0$ mol/L	0,06		5,37	-	-	-	-
	$C_{TBP,0}=0$ mol/L	0,06		5,32	-	-	-	-
	$C_{TBA,0}=0,5$ mol/L	0,43	1,30	30,05	1:1:1 SF:SU $C_{TBA,0}=0,5$ mol/L	0,47	1,41	31,92
	$C_{TBP,0}=0,5$ mol/L	0,15	0,62	13,11	1:1:1 SF:SU $C_{TBP,0}=0,5$ mol/L	0,59	1,64	36,94
	$C_{TBA,0}=1$ mol/L	1,38	1,22	57,97	1:1:1 SF:SU $C_{TBA,0}=1$ mol/L	1,40	1,17	52,72
	$C_{TBP,0}=1$ mol/L	0,28	0,50	21,77	1:1:1 SF:SU $C_{TBP,0}=1$ mol/L	0,88	1,03	46,7
1-nonanol	$C_{TBA,0}=0$ mol/L	0,12		11,10	-	-	-	-
	$C_{TBP,0}=0$ mol/L	0,13		11,21	-	-	-	-
	$C_{TBA,0}=0,5$ mol/L	0,64	1,71	38,99	1:1:1 SF:SU $C_{TBA,0}=0,5$ mol/L	1,29	2,49	56,38
	$C_{TBP,0}=0,5$ mol/L	0,28	1,07	21,58	1:1:1 SF:SU $C_{TBP,0}=0,5$ mol/L	0,92	2,11	47,85
	$C_{TBA,0}=1$ mol/L	1,95	1,39	66,07	1:1:1 SF:SU $C_{TBA,0}=1$ mol/L	2,92	1,65	74,49
	$C_{TBP,0}=1$ mol/L	0,36	0,63	26,43	1:1:1 SF:SU $C_{TBP,0}=1$ mol/L	1,02	1,12	50,57

Sonuç olarak; reaktif ekstraksiyona kıyasla yığın (bulk) sıvı membran denemelerinin dağılma katsayıları, yükleme değerleri ve ekstraksiyon etkinlikleri yönünden daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Sıvı membran sistemlerinde ise; tributilaminin tributil fosfata göre daha iyi bir ayırma gerçekleştirdiği görülmüştür. Ayrıca sıvı membran sistemlerinin kontinü olarak uygulanabilirliği nedeniyle klasik ekstraksiyona göre avantajlı olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

- [1]. Wankat, P.C., 2011, *Separation Process Engineering Includes Mass Transfer Analysis*, 3rd Ed., Prentice Hall, ISBN:0-13-138227-6.
- [2]. Akdoğan, A.Y., 2015, Ayırma Prosesleri-Ekstraksiyon, *İnovatif Kimya Dergisi*, (18),19.
- [3]. Seader, J.D., Henley, E. J., Roper, D.K., 2015, *Separation Process Principles*, 3rd Ed., John Willey&Son's, Inc. United States of America, ISBN: 978-0-470-48183-7.
- [4]. Brown, G.G., 1955, *Unit Operations*, John Willey&Sons, Inc., New York,297.
- [5]. Treybal, R.E., 1951, *Liquid Extraction*, 1st Ed.,MacGraw-Hill Book Company,Inc., NewYork-Toronto-London.
- [6]. Madan, R.L., 2015, *Physical Chemistry*, MacGraw-Hill Education (India) Private Limited, New Delhi, ISBN: 12-5906-254-6.
- [7]. Kertes, A.S., King, C.J., 1986, Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic Acids, *Bioeng.*, 28,269-282
- [8]. Kislik, V.S., 2012, *Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches*, Elsevier, Amsterdam-The Netherlands, ISBN:978-0-444-53778-2.
- [9]. Datta, D., Kumar, S., Uslu, H., 2015, Status of The Reactive Extraction As A Method of Separation, *Journal of Chemistry*, Vol2015,16,Article ID:853789.
- [10]. Bizek, V., Horacek, M., Kousova, J. Heyberger,A. Prochazka J., 1992, Mathematical Model of Extraction of Citric Acid with Amine, *Chemical Engineering Science*,Vol47-iss6 1433-1140
- [11]. Zhenyu, L., Wei, O., Youyuan, D., 2002, Extraction Behaviour of Amino Sulfonic Acid By Tertiary and Quaternary Amines, *Ind. End. Chem. Res.*, 41,5812-5815.
- [12]. Hano, T., Matsumato, M., Ohtake, T., Sasaki, K., Hori, F., 1990, Extracition Chemistry of Organic Acids with Tri-n-Octylphosphine Oxide, *Journal of Chemical Engineering of Japan*,734-737.
- [13]. Bart, H.J., 2001, *Reactive Extraction*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, ISBN:978-3-642-07430-1, Chapter 1,8-9.
- [14]. Hong, Y.K., Hong, W.H., Han, D.H., 2001, Application of Reactive Extraction to Recovery of Carboxylic Acids, *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, (6)386-394.

- [15]. Tuyun, A.F., Uslu, H., Gökmen, S., Yorulmaz, Y.,2010, Pikolinik Asidin Tri-Oktil Amin (TOA) ile Reaktif Ekstraksiyonu, *UKMK9*, Ankara.
- [16]. Kahya, E.,2000, *Laktik Asidin Fermantasyon Ortamundan Reaktif Ekstraksiyon ile Ayrılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [17]. Haurer, E., Mar, R., 1994, Liquid Extraction in Biotechnology, *Int. Chem. Eng.* ,34, 178-187.
- [18]. İnci, İ., Hasdemir, M., Bilgin, M., Aydın, A., 1998, Laktik Asitin Alamin-336 ile Çeşitli Seyreltici Çözücüler Kullanılarak Ekstraksiyonunun İncelenmesi, *Tr. J. Engin. Environ. Sci.*, 24(2000)45-51.
- [19]. Li, N. N., Long, R.B., Henley, E.J.,1965, Membrane Separations Process, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol57, No:3.
- [20]. Baker, R. W.,2004, *Membrane Technology and Applications*, 2nd Ed., JohnWilley& Son's, England, ISBN:97870470854457.
- [21]. Salt, Y., Dinçer, S., 2006, Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran Prosesleri, *Sigma Mühendislik ve Fen bilimleri Dergisi*, 4.
- [22]. Strathmann, H., Giorno, L., Drioli, E., 2006, *An Introduction to Membrane Science and Technology*, Consiglio Nazionale Delle Ricerche, Roma, ISBN:978-8880800637.
- [23]. Bal, M.,2006, *Seyreltik Bakır Çözeltilerinden Destekli Sıvı Membran Prosesleri ilke Bakırın Ekstraksiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [24]. Drioli, E., Curcio, E., Fontananova, E., 2006, Mass Transfer Operations-Membrane Separations, *Chemical Engineering and Chemical Process Technology*, Italy.
- [25]. Gürel, L., Büyükgüngör, H., 2006, İleri Arıtımda Sıvı Membranlar, *Journal of Engineering and Natural Science*, Sigma,2006/2.
- [26]. Acar, F.N., Malkoç, E., 2002, Sıvı Membranların Mekanizması ve uygulama Alanları, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8(2),255-263.
- [27]. Ayyıldız Turan, N., 2006, *Sularda Bulunan Siyanürün Emülsiyon Sıvı Membran Tekniği kullanılarak Giderimi*, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [28]. Ayyıldız, H. F., 2004, *İyon Değiştirici Membranlarla Bor Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [29]. Kaleli, B.,2006, *Atık Suların İleri Arıtımında Mebran Proseslerin kullanımının Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [30]. Büyükdere, A., 2008, *Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Membran Teknolojileri ile Arıtılması ve Geri Kazanılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [31]. Eyüpoğlu, V., 2007, *Seyreltik Sulu Çözeltilerden Destekli Sıvı Membran Prosesi ile Kromun Ekstraksiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [32]. Yıldız, Y., 2008, *Sulu Çözeltilerden Kobalt ve Nikelin Sıvı Membranla Ayrılması*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [33]. Pattlio, C., 1995, *Membranes Liquid Membranes in Particular*, Rensselaer Polytechnic Institute.
- [34]. Porter, M. C., 1990, *Handbook of Industrial Membrane Technology*, Noyes Publications, New Jersey-USA, ISBN: 0815512058.
- [35]. Kislik, V. S., 2010, *Liquid Membrane Principle and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, Elsevier, Amsterdam-The Netherlands, ISBN:978-0-444-53218-3.
- [36]. Bartsch, R. A., Way, J. D., 1996, *Chemical Separations with Liquid Membranes*, ACS Symposium Series American Chemical Society Washington DC, ISBN:9780841234475.
- [37]. Kamiński, W., Kwapiński, 2000 Applicability of Liquid Membranes in Environmental Protection, *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol9, (1)37-43.
- [38]. Schlosser, Š., Sabolová, E., 1999, Transport of Butyric Acid Through Layered Bulk Liquid Membranes, *Chemical Papers*,53(6),403-411.
- [39]. Cichy, W., Schlosser, Š., Szymanowski, J., 2005, Extraction and Pertracyion of Phenol Through Bulk Liquid Membranes, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80(2),189-197.
- [40]. Şahin, S., Bayazit, Ş.S., Bilgin, M., İnci, İ., 2010, Investigation of Formic Acid Separation from Aqueous Solutions by Reactive Extraction: Effects of Extractant and Diluent, *Journal of Chemical Eng. Data*, 55,1519-1522.
- [41]. Li, Z., Qui, W., Dai, Y., 2002, Liquid-Liquid Equilibria of Acetic Propionic Butyric and Valeric Acids with Trioctylamine as Extractant, *Journal of Chemical Eng. Data*, 47, 843-848.
- [42]. Li, Z., Qui, W., Dai, Y., 2003, Liquid -Liquid Equilibria of Aueous Acetic Acid Darivatives with Trioctylamine and Select Organic Diluents, *Journal of Chemical Eng. Data, China*,48, 1113-1119.

- [43]. Kumar, S., Datta, D., Babu, B.V., 2011, Differential Evolution Approach for Reactive Extraction of Propionic Acid using Tri-n-Butyl Phosphate (TBP) in kerosene and 1-Dekanol, *Material and Manufacturing Processes*, 26, 1222-1228.
- [44]. Martı, M. E., Oflaz, K., 2013, Formik Asidin Alamine-336 ve Çeşitli Çözücülerle Tepkimeli Özütleme, *S.Ü. Müh. Bilim ve Tekn. Derg.*, 1,3.
- [45]. Aşçı, Y. S., Dramur, U. M., Bilgin, M., 2010, Formik Asitin Sulu Ortamdan Reaktif Ekstraksiyon Yöntemi ile Ayrılmasının İncelenmesi, *9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, UKMK-IX, Ankara.
- [46]. Baylan, N., Çehreli, S., Özparlak, N., 2017, Transport and Separation of Carboxylic Acids Through Bulk Liquid Membranes Containing Tributylamine, *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol38, no:6, 895-900.
- [47]. Özparlak, N., 2014, *Bazı Organik Asitlerin Sulu Çözeltilerinden Amin İçeren Yığın Sıvı Membranla Ayrılmasının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [48]. Başlıoğlu, B., 2012, *Karboksilli Asitlerin Sulu Ortamlardan Sıvı Membran Tekniği Kullanılarak Ayrılmasının İncelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [49]. Juang, R.S., Huang, R. H., Wu, R.T., 1997, Separation of Citric and Lactic Acids in Aqueous Solutions by Solvent Extraction and Liquid Membrane Processes, *Journal of Membrane Science Taiwan*, 136, 89-99.
- [50]. Kabra, M. M., Netke, S.A., Sowant, S.B., Joshi, J.B., Pangarkar, V.G., 1995, Pervaporative Separation of Carboxylic Acid-Water Mixtures, *Separation Technology India*, 5, 259-263.
- [51]. Qin, Y., Sheth, J.P., Sirkar, K.K., 2003, Pervaporation Membranes That Are Highly Selective for Acetic Acid over Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* New Jersey, 42, 582-595.
- [52]. Schlosser, Š., Sabolová, E., Kertész, R., Kubisová, L., 2001, Factors Influencing Transport Through Liquid Membranes and Membrane Based Solvent Extraction, *Journal.Sep. Sci.* 24, 509-518.
- [53]. Cohen, J.B., 1900, *Practical Organic Chemistry*, MacMillan Press Ltd., London.
- [54]. Reutemann, W., Kieczka, H., 2000, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. - Wiley-VCH, ISBN:9783527306732.
- [55]. Formik asit, https://en.wikipedia.org/wiki/Formic_acid [Ziyaret Tarihi: 19Nisan2017].
- [56]. İnce, E., Kırbaşlar, Ş.İ., Şahin, S., 2007, Liquid-Liquid Equilibria for Ternary Systems of Water+Formic Acid+Dibasic Esters, *Journal of Chemical & Engineering Data*, DOI:10.1021/je, 52, 1889-1893.

- [57]. *Material Safety Data Sheet Tributylamine MSDS*, 2013, <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927629>, [Ziyaret Tarihi: 19Nisan2017].
- [58]. <http://chemicaland21.com/industrialchem/organic/>, [Ziyaret Tarihi: 19Nisan2017].
- [59]. Oecd, Sids, 2001, TBP, *Initial Assesment Report for 12th SIAM*, Paris, France.
- [60]. *Ethyldekanoat*, 2017, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8048#section=3> D-Conformer, [Ziyaret Tarihi: 20Nisan2017]



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Tuba KAYA DOĞAN
Doğum Yeri	Üsküdar / İSTANBUL
Doğum Tarihi	16.11.1987
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	05356448959
E-Posta Adresi	tubakaya1611@hotmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Bölümü
Mezuniyet Yılı	2010

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Temel İşlemler ve Termodinamik
Mezuniyet Tarihi	2017

Makale ve Bildiriler	
Kaya, T., Bilgin, M., 2015, Phase Equilibria of Bulk Liquid Membrane Systems For The Separation Of Formic Acid From Its Aqueous Solution, <i>41st Conference on Phase Equilibria, Coimbra</i> , 25-27 Mart 2015, Portekiz, 102-102.	
Bilgin, M., Kaya, T., 2014, Formik Asidin Sulu Çözeltilerden Tributilamin Ve Tributülfosfat İçeren Çözücü Sistemleri ile Reaktif Ekstraksiyonu, <i>11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir</i> , 2-5 Eylül 2014, Türkiye, 612-613.	