

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENTİTÜSÜ**

**SULU ORTAMDA İKİLİ AĞIR METAL
KARIŞIMLARININ AYRILMASI VE GERİ
KAZANILMASI**

Kimyager Şirin MOLLA

**FBE Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Göksel AKÇİN

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGELİSTESİ.....	vii
KISALTMALİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖNSÖZ.....	xi
ÖZET.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1 GİRİŞ.....	1
2 GENEL BÖLÜM.....	2
2.1 Parametrik Pumping Yöntemi ve Teorisi.....	2
2.1.1 Ayırma İşleminin Geliştirilmesi.....	4
2.2 Elementler Hakkında Genel Bilgi.....	6
2.2.1 Kadmiyum.....	6
2.2.2 Kobalt.....	9
2.2.3 Bakır.....	12
2.2.4 Nikel.....	15
2.3 Sitrik Asid Hakkında Genel Bilgi.....	17
2.4 Tartarik Asid Hakkında Genel Bilgi.....	19
2.5 İyon Değiştiriciler.....	19
2.5.1 İyon Değiştiricilerin Tanımı.....	19
2.5.2 İyon Değiştirmenin Teorik Temelleri.....	20
2.5.3 İyon Değiştiricilerin Sınıflandırılması.....	20
2.5.3.1 Katyon Değiştiriciler.....	20
2.5.3.2 Anyon Değiştiriciler.....	21
2.5.4 İyon Değiştiricilerde Aranılan Özellikler.....	22
2.5.5 İyon Değiştiricilerin Özellikleri.....	23
2.5.6 Rejenerasyon.....	24
2.5.7 İyon Değiştirici Reçinelerin Kullanım Öncesi Hazırlığı.....	24
2.5.7.1 Reçinenin Hazırlanması.....	24
2.5.7.2 Reçinenin Kolona Yerleştirilmesi.....	24
2.5.7.3 Reçine Hacminin Ölçülmesi.....	25
2.6 Amberlite IR 120 [Na ⁺].....	26
2.7 Önceki Çalışmalar.....	26

3	DENEL BÖLÜM.....	30
3.1	Kullanılan Materyal ve Malzemeler, Kimyasallar ve Hazırlanan Çözeltiler.....	30
3.1.1	Materyal ve Malzemeler.....	30
3.1.2	Kimyasallar.....	31
3.1.3	Hazırlanan Çözeltiler.....	31
3.2	Amberlite IR 120 [Na ⁺] Reçinesinin Hazırlanması.....	33
3.3	pH'ya Bağlı Prametrik Pumping Düzeneginin Kurulması.....	34
3.3.1	Deneylerin Yürütülmesi.....	35
3.4	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ve Enstrumental Parametreler.....	36
3.5	AAS Standart Grafikleri.....	37
3.6	Ni - Cd Çiftinin Ayrılması ve Geri Kazanımında pH Etkisinin İncelenmesi.....	39
3.6.1	Ni - Cd - Sitrik asid, pH: 3,0 / 6,0 çalışması.....	39
3.6.2	Ni - Cd - Sitrik asid, pH: 2,0 / 5,0 çalışması.....	42
3.7	Ni-Cd Çiftinin Ayrılması ve Geri Kazanımında Kelat Ajanı Etkisinin İncelenmesi.....	46
3.7.1	Ni - Cd -Tartarik asid, pH: 2,0 / 5,0 çalışması.....	46
3.8	Cu - Co Çiftinin Ayrılması ve Geri Kazanımında pH Etkisinin İncelenmesi.....	51
3.8.1	Cu - Co - Sitrik asid, pH: 3,0 / 6,0 çalışması.....	51
3.8.2	Cu - Co - Sitrik asid, pH: 2,0 / 5,0 çalışması.....	53
3.8.3	Cu - Co - Sitrik asid, pH: 2,0 / 5,5 çalışması.....	57
3.9	Cu - Co Çiftinin Ayrılması ve Geri Kazanımında Kelat Ajanı Etkisinin İncelenmesi.....	59
3.9.1	Cu - Co - Tartarik asid, pH: 2,0 / 5,5 çalışması.....	59
3.10	Cu - Ni Çiftinin Ayrılması ve Geri Kazanımında pH Etkisinin İncelenmesi.....	64
3.10.1	Cu - Ni - Sitrik Asid pH : 3,0 / 6,0 çalışması.....	64
3.10.2	Cu - Ni - Sitrik asid pH: 2,0 / 5,0 çalışması.....	67
3.11	Cu - Ni Çiftinin Ayrılması ve Geri Kazanımında Kelat Ajanı Etkisinin İncelenmesi.....	71
3.11.1	Cu - Ni - Tartarik asid pH: 3,0 / 6,0 çalışması.....	71
3.12	Gerçek Atık Su Örneğinin Çalışılması.....	75
4	SONUÇ VE DEĞERLENDİRME.....	79
	KAYNAKLAR.....	83
	ÖZGEÇMİŞ.....	85

SİMGE LİSTESİ

cm	Santimetre
L	Litre
mM	Milimolar
mL	Mililitre
mm	Milimetre
m	Metre
g	Gram
V	Hacim
d	Yoğunluk
x	Mol kesri
K	Stabilite sabiti

KISALTIMA LİSTESİ

- AAS : Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
IARC : The International Agency for Research on Cancer
DNA : Deoksiribonükleik Asid
NTP : National Toxicology Program
WHO : Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	pH'ya bağlı Parametrik Pumping yöntemiyle sulu çözeltilerden metal iyonu karışımının ayrılmasına yönelik Bartosch vd., (2000) 'e göre modifiye edilen sistem.....	2
Şekil 2.2	pH etkili parametrik pumping yönteminin denge diagramı (Bartosh vd., 2000)....	5
Şekil 2.3	Sitrik asid molekülü.....	18
Şekil 2.4	Tartarik asid molekülü.....	19
Şekil 2.5	Sülfone edilmiş ve dallanmış polistiren.....	21
Şekil 2.6	İkili çözeltilerin ayrılmasında son konsantrasyonlar. 1. yarı hacim: pH = 3 ve 2. yarı hacim pH=6, C ₀ (Na ₃ Sitrat)=5mM, C ₀ (Me)=5mM, reçine:0,5 meşdg(Bartosch vd., 2000)..	27
Şekil 2.7	Yapılan çalışmaların akım şeması.....	29
Şekil 3.1	Mekanik karıştırıcı.....	30
Şekil 3.2	Boş reçine sepeti ve 10. çevrimden sonra reçine sepeti.....	30
Şekil 3.3	pH'ya bağlı Parametrik Pumping yöntemiyle sulu çözeltilerden metal iyonu karışımının ayrılmasına yönelik dizayn edilen sistem.....	34
Şekil 3.4	Analitik marka Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	36
Şekil 3.5	Nikel için standart grafiği.....	37
Şekil 3.6	Kadmiyum için standart grafiği.....	38
Şekil 3.7	Bakır için standart grafiği.....	38
Şekil 3.8	Kobalt için standart grafiği.....	39
Şekil 3.9	pH:3,0 'da Ni - Cd - Sitrik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım (C: konsantrasyon ; C ₀ : başlangıç konsantrasyonu ; C/C ₀ : çözelti ortamında iyon şeklinde bulunan metallerin mol kesri.....	41
Şekil 3.10	pH: 6,0 'da Ni - Cd - Sitrik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.....	41
Şekil 3.11	pH: 3,0/6,0 da Ni-Cd-Sitrik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.....	42
Şekil 3.12	pH: 2,0'da Ni-Cd-Sitrik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.....	43
Şekil 3.13	pH: 5,0 'da Ni-Cd-Sitrik Asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.....	44
Şekil 3.14	pH : 5,0 ve pH : 6,0 'da Ni - Cd - Sitrik asid örneklerinin, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	44
Şekil 3.15	pH: 2,0 ve pH:3,0 'da Ni - Cd - Sitrik asid örneklerinin, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	45
Şekil 3.16	Ni - Cd - Sitrik Asid pH:3,0 / 6,0 ve pH: 2,0 / 5,0 örneklerinin, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	45
Şekil 3.17	Ni-Cd-Sitrik Asid pH: 3,0/6,0 ve pH: 2,0/5,0 örneklerinin sonkonsantrasyonları.....	46
Şekil 3.18	Ni - Cd -Sitrik asid 0. çevrim ve Ni - Cd - Sitrik Asid 10. çevrim.....	46
Şekil 3.19	pH: 2,0'da Ni-Cd-Tartarik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.....	48
Şekil 3.20	pH: 5,0'da Ni-Cd-Tartarik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.....	48
Şekil 3.21	pH: 2,0 / 5,0 'da Ni - Cd - Tartarik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	49
Şekil 3.22	pH: 5,0 'da Ni - Cd - Tartarik asid / Sitrik asid örneklerinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	49
Şekil 3.23	pH: 2,0 'da Ni - Cd - Tartarik asid /Sitrik asid örneklerinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	50
Şekil 3.24	pH: 2/5 Ni-Cd-Tartarik asid /Sitrik asid örneklerinde, son konsantrasyonların karşılaştırılması.....	50
Şekil 3.25	pH: 3,0 'da Cu-Co-Sitrik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.....	52
Şekil 3.26	pH: 6,0 'da Cu-Co-Sitrik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.....	52
Şekil 3.27	pH: 3,0 / 6,0 'da Cu - Co - Sitrik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	53
Şekil 3.28	pH: 2,0 'da Cu-Co-Sitrik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.....	54

Şekil 3.29	pH: 5,0 'da Cu-Co-Sitrik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.....	55
Şekil 3.30	Cu-Co-Sitrik asid pH: 2,0 / 5,0 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.....	55
Şekil 3.31	Cu - Co - Sitrik asid pH: 2,0 / 3,0 örneklerinin, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	56
Şekil 3.32	Cu – Co - Sitrik asid pH: 5,0 / 6,0 örneklerinin, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	56
Şekil 3.33	Cu-Co-Sitrik asid pH: 2,0 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.....	58
Şekil 3.34	Cu-Co-Sitrik asid pH: 5,5 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.....	58
Şekil 3.35	Cu – Co - Sitrik asid pH: 5,0 / 5,5 örneklerinin, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	59
Şekil 3.36	Cu - Co- Sitrik asid 0. çevrim ve Cu – Co – Sitrik asid 10. çevrim.....	59
Şekil 3.37	pH: 2,0'da Cu-Co-Tartarik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım..	61
Şekil 3.38	pH: 5,5 'ta Cu-Co-Tartarik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım..	61
Şekil 3.39	Cu – Co - Tartarik asid pH: 2,0 / 5,5 örneğinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	62
Şekil 3.40	Cu – Co – Sitrik asid / Tartarik asid pH: 5,5 örneklerinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	62
Şekil 3.41	Cu – Co – Tartarik asid pH: 2,0 ve Cu-Co-Sitrik asid pH:2,0 örneklerinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	63
Şekil 3.42	Cu-Co-Tartarik asid/Sitrik asid pH: 2,0/5,5 örneklerinin son konsantrasyonları..	63
Şekil 3.43	Cu – Co – Tartarik asid 0. çevrim ve Cu – Co - Tartarik asid 10. çevrim.....	64
Şekil 3.44	Cu – Ni – Sitrik asid pH: 3,0 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.....	65
Şekil 3.45	Cu – Ni – Sitrik asid pH: 6,0 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.....	66
Şekil 3.46	Cu – Ni – Sitrik asid pH: 3,0 / 6,0 örneklerinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	66
Şekil 3.47	Cu – Ni – Sitrik asid pH: 2,0 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.....	68
Şekil 3.48	Cu – Ni – Sitrik asid pH: 5,0 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.....	68
Şekil 3.49	Cu – Ni – Sitrik asid pH: 2,0 / 5,0 örneklerinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	69
Şekil 3.50	Cu – Sitrik asid pH: 3,0 / 6,0 ve pH:2,0 / 5,0 örneklerinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	69
Şekil 3.51	Ni – Sitrik asid pH: 3,0 / 6,0 ve pH: 2,0 / 5,0 örneklerinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	70
Şekil 3.52	Cu – Ni – Sitrik asid pH: 3,0 / 6,0 ve pH: 2,0 / 5,0 örneklerinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	70
Şekil 3.53	Cu – Ni – Sitrik asid 0. çevrim ve Cu – Ni – Sitrik asid 10. çevrim.....	71
Şekil 3.54	Cu-Ni-Tartarik asid pH: 3,0 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.....	72
Şekil 3.55	Cu-Ni-Tartarik asid pH: 6,0 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.....	73
Şekil 3.56	Cu – Ni – Tartarik asid pH: 3,0 / 6,0 örneklerinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	73
Şekil 3.57	Cu – Ni – Sitrik asid / Tartarik asid pH: 3,0 örneklerinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	74
Şekil 3.58	Cu – Ni – Sitrik asid / Tartarik asid pH: 6,0 örneklerinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	74
Şekil 3.59	Cu-Ni-Sitrik asid / Tartarik asid pH: 3,0/6,0 örneklerinin son konsantrasyonlarının Karşılaştırılması.....	75
Şekil 3.60	Atık su-Tartarik asid pH: 3,0 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.....	76
Şekil 3.61	Atık su – Tartarik asid pH: 6,0 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım..	77
Şekil 3.62	Atık su – Tartarik asid pH: 3,0 / 6,0 örneklerinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.....	77
Şekil 3.63	Atık su – Tartarik asid 0. çevrim ve Atık su – Tartarik asid 10. çevrim.....	78

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 Farklı pH değerlerinde (pH: 3,0/6,0) Ni ve Cd için ölçüm sonuçları.....	39
Çizelge 3.2 Farklı pH değerlerinde (pH: 2,0/5,0) Ni ve Cd için ölçüm sonuçları.....	43
Çizelge 3.3 Farklı pH değerlerinde (pH: 2,0/5,0) Ni ve Cd için ölçüm sonuçları.....	47
Çizelge 3.4 Farklı pH değerlerinde (pH: 3,0/6,0) Cu ve Co için ölçüm sonuçları.....	51
Çizelge 3.5 Farklı pH değerlerinde (pH: 2,0/5,0) Cu ve Co için ölçüm sonuçları.....	54
Çizelge 3.6 Farklı pH değerlerinde (pH: 2,0/5,5) Cu ve Co için ölçüm sonuçları.....	57
Çizelge 3.7 Farklı pH değerlerinde (pH: 2,0/5,5) Cu ve Co için ölçüm sonuçları.....	60
Çizelge 3.8 Farklı pH değerlerinde (pH: 3,0/6,0) Cu ve Ni için ölçüm sonuçları.....	65
Çizelge 3.9 Farklı pH değerlerinde (pH: 2,0/5,0) Cu ve Ni için ölçüm sonuçları.....	67
Çizelge 3.10 Farklı pH değerlerinde (pH: 3,0/6,0) Cu ve Ni için ölçüm sonuçları.....	72
Çizelge 3.11 Gerçek atık su örneği için farklı pH değerlerindeki ölçüm sonuçları.....	76

ÖNSÖZ

Tüm üniversite hayatım ve çalışmalarım boyunca bana karşı yakın ilgi ve desteğini, sonsuz sevgisini ve sabrını esirgemeyen, fikirleri ve önerileriyle bu güzel çalışmanın oluşturulup ortaya çıkarılmasında büyük emeği geçen çok değerli hocam sayın Prof. Dr. Göksel AKÇİN'e, ayrıca laboratuvar çalışmalarım süresince yanımda olan, engin fikirleri ve yorumlarıyla beni yönlendiren ve her türlü desteği veren sayın Yrd. Doç. Dr. Gülten ÇETİN'e, kendimi kötü hissettiğim her anımda benden manevi desteğini esirgemeyen çok sevdiğim arkadaşım ve dostum Arş. Gör. Şule DİNÇ'e , son olarak da hayatım ve eğitim hayatım boyunca hep yanımda olan, her türlü maddi ve manevi desteği sağlayan çok sevdiğim anneme ve babama, kardeşlerim makina mühendisi İsmail MOLLA'ya ve MD Neşe MOLLA'ya kalpten teşekkür ediyorum.

Şirin MOLLA

ÖZET

Endüstriyel atık sulardan ağır metallerin giderilmesi ve geri kazanılması oldukça önemli bir işlemdir ve bunun için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu çalışmada geliştirilen, farklı klat ajanları varlığında pH parametresi değiştirilerek uygulanan bir iyon değişimi yöntemi olan Parametrik Pumping atık sularda karışım halinde bulunan ağır metallerin birbirlerinden ayrılmasını ve dolayısıyla geri kazanımını sağlar. Burada uygulanan Parametrik Pumping yöntemi, ortamın pH değişimine bağlı olarak iyon değişimi işleminin gerçekleştirildiği yeni bir yöntemdir.

Yöntem, çözeltiliye bir kompleks ajanının eklenmesine, çözeltinin farklı pH değerlerinde iki eşit yarı hacme ayrılmasına ve her iki sıvı fazın periyodik olarak iyon değiştirici ile temasına dayanır.

Burada 2+ değerlikli Ni – Cd , Cu – Co ve Cu – Ni metal çiftlerinin birbirlerinden ayrılmasını gerçekleştirmek için, kompleks ajanları olarak sitrik asid ve tartarik asid kullanılarak , en uygun kompleks ajanı türü ve pH optimizasyonu araştırıldı. Çalışmalar düşük pH (< 3) ve yüksek pH (> 5) olarak iki farklı pH değerinde yürütüldü.

Daha kararlı kompleks oluşturan metal türlerinin yüksek pH'lı çözeltideki konsantrasyonları artarken, daha az kararlı kompleks oluşturan metal türlerinin düşük pH'lı çözeltideki konsantrasyonlarının artmakta olduğu gözlemlendi.

En son aşamada ise elde edilen optimum koşullarla endüstriyel atık sulara uygulama yapıldı.

Anahtar kelimeler: Parametrik pumping, iyon değiştiriciler, ağır metaller, kompleks ajanları, karışımların ayrılması

ABSTRACT

Removal and recovery of heavy metals from industrial waste waters is a quite important process and many different methods are applied for this. Parametric Pumping which is developed at that work and is an ion exchange process applied by different complexing agents and pH parameters, allows heavy metals from mixed waste solutions to be recovered as a single components and therefore to be recycled. Parametric Pumping which is dependent on the variation of the pH is an innovative ion exchange process.

The process is based on the addition of a complexing agent to the mixture, on its separation into two half volumes and a periodic contact of an ion exchanger with both liquid phases.

At that work in order to get the separation of binary divalent metal systems like Ni-Cd , Cu-Co and Cu-Ni , using citric acid and tartaric acid as a complexing agents , the most suitable complexing agent and pH optimization have been investigated. The experiments have been carried on two different pH values ; at low pH (< 3) and at high pH (> 5).

The kinds of metal species forming more stable complexes are concentrated in the high pH solution, the other ones forming less stable complexes are concentrated in the low pH solution.

In the last step the optimum conditions that are found were applied to industrial waste waters.

Keywords: Parametric pumping, ion exchange, heavy metals, complexing agents, separation of mixtures

1 GİRİŞ

Günümüzde ağır metallerin su yataklarından ayrılması ve giderilmesi giderek daha büyük önem kazanmaktadır. Bakır, nikel, krom çinko, kobalt, yada kadmiyum gibi toksik ağır metallerin insan vücudunda birikmesi sonucu ciddi sağlık problemlerinin geliştiği bilinmektedir (Oliver, 1997).

Ağır metaller son derece dirençlidirler, biyolojik olarak ve de sıcaklık etkisiyle parçalanmadıkları için toksik boyutlara erişerek hızla çevrede birikirler. Bu sebepten dolayı toksik ağır metal içeren endüstriyel atık sular için ayırma işlemi gereklidir. Deşarj yönetmeliklerine uyulması amacıyla, bu tür sular için deşarj edilmeden önce uygun bir yöntem kullanılarak arıtma işlemi uygulanmalıdır (Adjeman , 1994; Bohn vd., 1985).

Şimdiye kadar ağır metaller, yapılan çeşitli alışılmış işlemlerle; örneğin standart çöktürme metotları ile giderilmekteydi. Ağır metalleri çöktürmek için eklenen kimyasallar : alkali ve toprak alkali hidroksitleri, karbonatlar yada sülfatlar olarak sayılabilir. Bu işlemler etkilidir ve sayısız durumlarda uygulanabilirler. Fakat bu işlemler sadece katı atık üretir ve metal karışımlarının geri kazanımını ve geri dönüşümünü zorlaştırırlar (Peters vd., 1985).

Hidrometalürji ayırma işlemi gerektiren önemli endüstriyel alanlardan bir tanesidir. Madenlerin ayırımı genelde çözünmüş metal karışımlarının elde edilmesine neden olmaktadır ve metaller de buradan ayrı birer bileşen olarak geri kazanılmalıdırlar. Uygulanan genel yöntemler bazı durumlarda çok fazla etkili olmasalar da şunlardır : elektrolitik geri kazanım yada tipik iyon değiştirici işlemleri (Tavlarides vd., 1987; Grattan vd., 2007).

Seçici iyon değiştiricilerin kullanılması ağır metallerin uzaklaştırılmasında uygulanan en yaygın yollardan biridir. Fakat metallerin bu yöntemle uzaklaştırılması sırasında rejenerasyon için kayda değer miktarda kimyasal tüketimi yapılmaktadır.

Parametrik Pumping, metalurjik atık sularından yada ham hidrometalürjik çözeltilerden gelen ağır metallerin ayrılması ve geri kazanımını sağlayan ve iyon değiştirici reçinenin rejenerasyonunu gerektirmeyen alternatif bir iyon değiştirici yöntemdir (Bartosch vd., 2000).

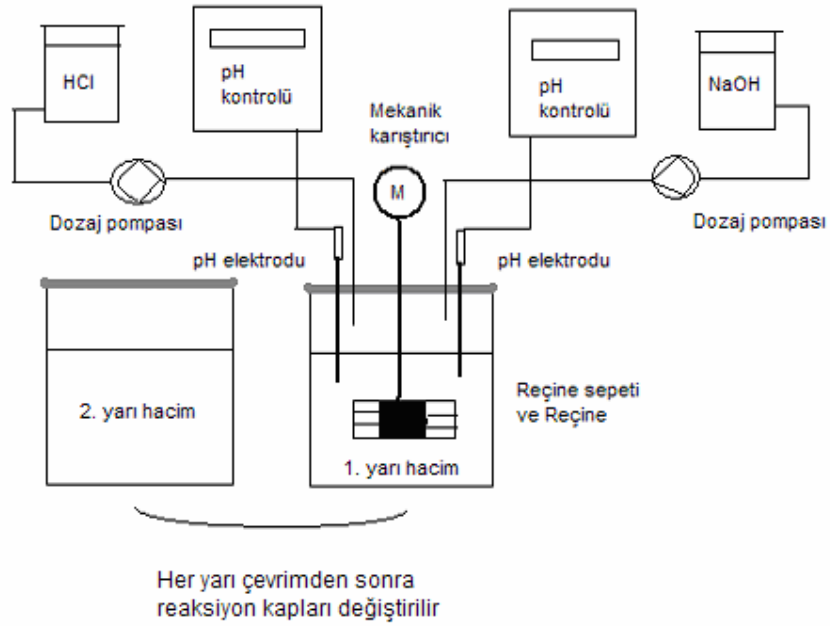
Bu çalışmanın amacı: Metal iyonlarının Parametrik Pumping yöntemi ile ayrılması, hazırlanan sentetik çözeltilerle pH ve en uygun kompleks ajanı optimizasyonunun yapılması ve gerçek atık su örneğine uygulanmasıdır.

2 GENEL BÖLÜM

2.1 Parametrik Pumping Yöntemi ve Teorisi

Parametrik Pumping yönteminin prensibi; orijinal çözeltinin şekil 2.1’de görüldüğü gibi iki yarı hacme (çözelti 1 ve çözelti 2) ayrılmasına dayanır.

Bu yarı hacimler periyodik değişimler halinde iyon değiştirici ile temas ettirilir. Ayrılma işlemi, her iki yarı hacim için farklı değerlere ayarlanan, katı ve sıvı faz arasındaki dengeyi etkileyen bir termodinamik parametrenin ayarlanması ile elde edilir. İyon değiştiricinin diğer sıvı fazla her temasında denge değişir ve sistem o anki yarı hacmin iyon değişimi dengesini sağlamaya çalışır. Eğer parametre değerleri uygun bir şekilde ayarlanmışsa, çözelti 1’den çözelti 2’ye yada çözelti 2’den çözelti 1’e bir miktar iyon taşınır.



Şekil 2.1 pH'ya bağlı Parametrik Pumping yöntemiyle sulu çözeltilerden metal iyonu karışımının ayrılmasına yönelik Bartosch vd., (2000) 'e göre modifiye edilen sistem.

Parametrik Pumping yönteminin en önemli özelliği, reçinenin rejenerasyon işlemi gerekliliği olmadan metalin ayrılma işleminin gerçekleştirilmesidir.

Parametrik Pumping yönteminde iyonik güç, sıcaklık ve pH gibi termodinamik parametreler

iyon değişim dengesini etkilemektedir.

Sıcaklık klasik olarak en büyük etkiye sahiptir, bunun sonucunda da en güçlü parametre olarak tasarlanmıştır. İyonik güç ve pH ise sıcaklığa kıyasla zayıf parametrelerdir.

Sıcaklığa bağlı Parametrik Pumping yöntemi ile yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında, pH değişimine bağlı olan yöntem, ekonomik olarak daha avantajlıdır. Çünkü burada suyun ısıtılması gerekmez.

Ağır metal karışımlarının kuvvetli asidik iyon değiştiricilerle ayrılmasında pH'ın etkisi yok denecek kadar azdır. Protonlar bu durumda tercih edilmeyen türlerdir ve iyon değişimi dengesinde önemli bir etkiye sahip değildirler. Bu tür sistemler için böyle kelat ajanı kullanılmadan gerçekleştirilen iyon değişiminde pH zayıf bir parametre kalmaktadır. Fakat sıvı faza bir kompleks ajanı eklenerek bu sorun çözülebilir. Bu bağlamda, ağır metal katyonlarının bir kısmı nötral yada anyonik olabilen kompleks türlerine dönüşmektedirler.

Parametrik Pumping yöntemi ile tatmin edici bir ayrılmaya neden olan böyle bir indirekt yöntemde, pH değeri güçlü bir parametreye dönüşebilmektedir.

pH etkili Parametrik Pumping çalışmalarının teorik olarak açıklanabilmesi için eşit konsantrasyonlarda A^{2+} ve B^{2+} gibi 2+ değerlikli katyonları içeren bir sistemin var olduğu düşünölmüştür. Bu sisteme katyonlarla aynı konsantrasyonda kompleks ajanı eklenir. Kompleks ajanı varlığında katyonların bir kısmı katyonik, nötral yada anyonik olabilen kompleks türlerine dönüşmektedir. Kendi özelliklerinden dolayı her iki metal için de kompleks oluşturmanın derecesi farklıdır. Kompleks oluşumu pH ile de değişim gösterir. Düşük pH' larda (<3) bütün metal katyonlarının kompleks oluşturması genelde zayıftır. Bununla birlikte pH yükseldikçe katyonlar kompleks türlerine dönüşürler. Değişik metal iyonları, kendi özelliklerine bağlı olarak farklı oranlarda kompleks oluşturmaktadırlar. Bunun sonucunda da kompleks oluşturmamış katyonların farklı konsantrasyonları meydana gelir. B^{2+} nın A^{2+} dan daha az kararlı kompleks oluşturduğu düşünöldüğünde, 3' ten büyük pH değerlerinde kompleks oluşturmamış B^{2+} katyonlarının konsantrasyonu A^{2+} dan daha fazla olacaktır.

Katyon değiştiricilerinin kullanıldığı herhangi bir parametrik pumping ayırma işleminde her iki pH değerinde de serbest katyonların varlığına ihtiyaç duyulmaktadır. Sonuç olarak kompleks ajanının kendi özellikleri ve metal iyonlarının toplam miktarına eşdeğer kompleks ajanı miktarı da ayırma işleminde önemli birer özelliktirler.

Kasyon değiştiricinin Parametrik Pumping yöntemindeki görevi iyonların seçici olarak adsorplanması değil iyonların transfer edilmesidir. Sonuç olarak ağır metaller için seçici reçineler Parametrik Pumping için uygun olmazken, standart kuvvetli asidik iyon değiştiricilerle en iyi performans sağlanmaktadır. Ayrıca dissosyasyon özelliklerinden dolayı zayıf asidik iyon değiştiriciler de Parametrik Pumping için uygun değildirler.

Metal kasyonlarının maksimum ekivalent miktarına bağlı olan kasyon değiştiricinin miktarı sınırlı tutulmalı ve metallerin tamamını tutması engellenmelidir, yoksa metallerin bir taraftan diğer tarafa taşınması geręekleřmez. Sonuç olarak sistemdeki iyon değiştirici miktarı da Parametrik Pumping için önemlidir.

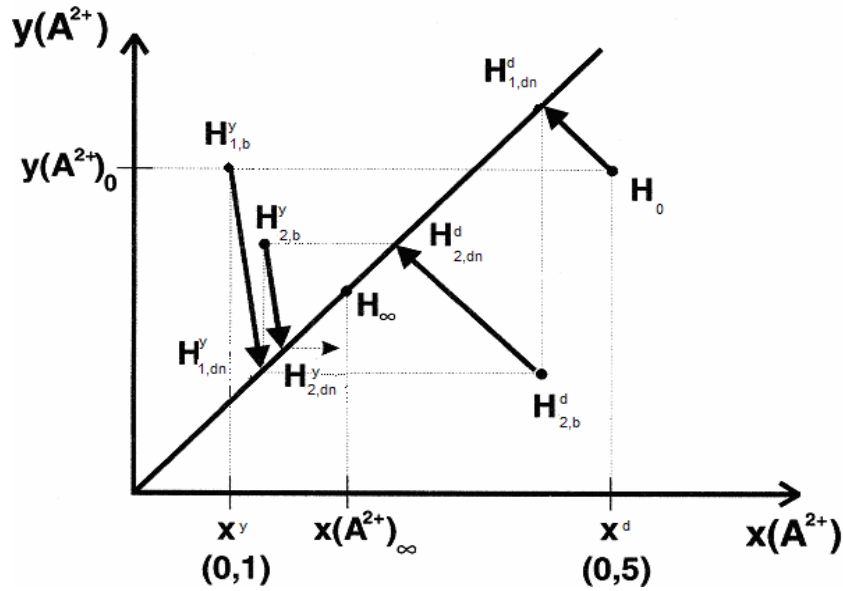
2.1.1 Ayırma İşleminin Geręekleřtirilmesi

İşlemlere başlamadan önce geręek zelti, Şekil 2.1' de görüldüğü gibi iki yarı hacme ayrılır. HCl ve NaOH eklenerek elde edilen iki çözeltinin pH' ları farklı iki değere (rneğin 3 ve 6'ya) ayarlanır. Bileşenlerin sorpsiyonu, bir çeşit reçine kabında muhafaza edilen iyon değiştirici tarafından geręekleřtirilir. Bu iyon değiştirici her iki yarı hacimle de dönüşümlü olarak temas ettirilir ve dengeye eriştirilir. Her bir yarı hacimle oluşan dengeye yarı çevrim, iki yarı çevrime ise bir tam çevrim adı verilmektedir.

Başlangığta iyon değiştirici A^{2+} ve B^{2+} (rneğin $A^{2+} : Cu^{2+}$ ve $B^{2+} : Ni^{2+}$) kasyonları ile yüklenir. Birinci yarı çevrimde iyon değiştirici düşük pH' lı çözelti ile temas eder. Bundan sonra B^{2+} iyonları iyon değiştirici tarafından bırakılırken A^{2+} iyonları adsorbe olacaktır. Düşük pH' da kompleks oluşma oranı az olacaktır. İkinci yarı hacimde ise reçine A^{2+} iyonu ile yüklü iken daha yüksek pH' lı çözelti ile temas eder, burada kompleks oluşturma derecesi daha yüksektir ve artık her iki kasyon da farklı konsantrasyonlara sahiptir. Bu adımda A^{2+} kasyonları B^{2+} kasyonları ile kısmen yer değiştirir. Yükselen pH' dan dolayı kompleks oluşumu fazladır. Bir sonraki yarı çevrimde reçine yine düşük pH' lı çözelti ile temas ettirilir. Burada B^{2+} iyonları A^{2+} iyonları ile yer değiştirir. Dördüncü yarı çevrimdeki gelişmeler de belli bir miktar kompleks oluşumu ile ikinci yarı evrimdekine benzerdir. Görüldüğü gibi yüksek pH' lı yarı hacimde B^{2+} taşıyan türler artmaktadır. Sistem dengeye erişene kadar her çevrimde taşınan iyon miktarı giderek azalmaktadır. Son aşamada bir tane reçine fazı kompozisyonu değişik kompozisyonlardaki iki sıvı faz ile dengeye erişmiş bulunmaktadır. Sıvı ve reçine fazlarının kompozisyonlarındaki gelişmeler bir denge diagramı (Şekil 2.2) ile

açıklanabilir. Gelişmeleri daha basite indirgemek amacıyla:

- A^{2+} , B^{2+} iyonları ve sitrik asid konsantrasyonlarının eşit olduğu kabul edilir.
 $c(A) = c(B) = c(S.A.)$ ($c(A)$: A iyonlarının mM cinsinden konsantrasyonu)
($c(B)$: B iyonlarının mM cinsinden konsantrasyonu)
($c(S.A.)$: sitrik asidin mM cinsinden konsantrasyonu)
- Sadece 1:1 kompleksler meydana gelir
- Düşük pH'da kompleks oluşmuyorsa A^{2+} ve B^{2+} iyonları mol kesirleri birbirine eşit olur, $x[A^{2+}] = x[B^{2+}] = 0,5$ ($x[A^{2+}]$: sıvı fazdaki A'nın eşdeğer mol kesri; $c(A^{2+})/(c(A^{2+}) + c(B^{2+}))$)
- Yüksek pH'da A'nın %90'ı, B'nin % 10'u kompleks oluşturuyor, yani A'nın %10'u serbest katyon şeklinde ve B'nin de %90'ı serbest katyon şeklindedir. O zaman toplam katyon konsantrasyonu düşük pH'dakinin yarısı kadardır ve eşdeğer mol kesirleri de $x[A^{2+}] = 0,1$; $x[B^{2+}] = 0,9$ dur.
- Reçine A yada B'nin her ikisinin birden adsorplanmasına izin vermez, o zaman α ikili ayırma faktörü: $\alpha(A,B) = 1$ 'dir ve izoterm de diagramdaki gibi diagonaldır.



Şekil 2.2 pH etkili parametrik pumping yönteminin denge diagramı (Bartosh vd., 2000)

Şekil 2.2 reçine ve sıvı fazlarının faz kompozisyonlarını göstermektedir. Ayırma işleminden önce reçine fazının bilinen bir kompozisyonu vardır, $y(A^{2+})_0$. 1. yarı çevrimde (reçinenin düşük pH'lı çözelti ile temasında) sistemin kompozisyonu H_0 'dan $H_{1,dn}^d$ 'ye doğru giden bir işlem çizgisini takip eder. (İndislerin anlamları d: düşük pH; y: yüksek pH; 1,2.. : çevrim

numarası ; b: başlangıç; dn: denge' dir) 2. yarı çevrimde (reçinenin yüksek pH'lı çözelti ile temasında) sıvı fazdan B^{2+} iyonları adsorplanır ve eşdeğer miktarda da A^{2+} desorbe olur. Kompozisyondaki değişimden dolayı kompleks oluşumunda da , desorbe olan A^{2+} iyonlarının bazılarının kompleks türlerine dönüştüğünden dolayı, bir değişim meydana gelir. Sonuç olarak toplam katyon konsantrasyonu az bir miktar azalır. A^{2+} 'nin ortadan kalkması (kompleks oluşturması)'ndan dolayı $H^y_{1,b}$ (başlangıç durumundan) $H^y_{1,dn}$ (denge noktası)'na doğru işlem çizgisi 1. yarı hacimdeki değişime paralel değildir, ondan daha diktir.

3. yarı hacimde bu kompozisyondaki reçine tekrar 1. yarı çevrim sonrasında dengeye erişmiş düşük pH'lı çözelti ile temas eder. Sistem tekrar $H^d_{2,b}$ 'den $H^d_{2,dn}$ 'ye doğru olan işlem çizgisini takip eder. 4. yarı çevrimde ise 2.'de olduğu gibi bir yol izlenir. Sonuç olarak düşük pH'lı çözeltilerde A^{2+} katyonlarının konsantrasyonu azalırken yüksek pH'lı çözeltilerde A taşıyan türlerin konsantrasyonu artmaktadır. $x(B^{2+})$ için de tam tersi bir durum söz konusudur; düşük pH'lı çözeltilerde B^{2+} katyonlarının konsantrasyonu artarken yüksek pH'lı çözeltilerde B^{2+} katyonlarının konsantrasyonu azalmaktadır.

En sonunda sistemler izotermin üzerinde tek bir nokta şeklinde ifade edilen $H_{\infty} (x(A^{2+})_{\infty})$ için , her iki yarı çözelti için de eşit olan fakat toplam katyon konsantrasyonları farklı olan, sistem dengesine erişirler. Grafik açıklamalarından, iki pH değerindeki serbest katyon konsantrasyonlarının farkı ne kadar büyükse ayrılma işleminin de o derece etkili olduğu sonucuna varılmaktadır (Bartosch vd., 2000).

2.2 Elementler Hakkında Genel Bilgi

2.2.1 Kadmiyum

Sembol	: Cd
Atom numarası	: 48
Atom ağırlığı	: 112,411 g/mol
Oda koşullarında (25°C , 298 K)	: gümüş renkli katı metal

Kimyasal Özellikleri

Elektronik konfigürasyonu: [Kr].4d¹⁰.5s²

Kabuk yapısı : 2.8.18.18.2

Elektronegatiflik : 1.69 (Pauling birimine göre)

İzotopları : ^{188}Cd , ^{109}Cd , ^{110}Cd , ^{111}Cd , ^{112}Cd , ^{113}Cd , ^{114}Cd , ^{116}Cd , ^{117}Cd

Fiziksel Özellikleri

Yoğunluk : 8,650 g/mL

Erime noktası : 321,07°C (594,22 K)

Kaynama noktası : 767°C (1040 K)

Molar hacim : 13,00 ml/mol

Buharlaşma entalpisi : 100 kJ mol⁻¹

Atomlaşma entalpisi : 112 kJ mol⁻¹

Bileşikleri : CdH₂, CdF₂, CdCl₂, CdBr₂, CdI₂, CdO, CdS, CdSe, CdTe, Cd₃N₂

Kadmiyum parlak, gümüşü-beyaz renkli, iletken bir metaldir. Yüzeyi hafif mavimsidir ve bıçakla kesilebilecek kadar yumuşaktır. Fakat havada çok çabuk kararır. Asidlerde çözünür ama bazlarda çözünmez.

Kadmiyumun yaklaşık dörtte üçü Ni-Cd pillerinde kullanılır, kalan dörtte bir kısmı ise pigmentlerde, dökümhane ürünlerinde ve plastiklerde dengeleyici olarak kullanılır. Özellikle çeliğin elektrokaplamaında kullanılır, burada 0,05 mm kalınlığında kadmiyum filmi oluşturarak denize karşı tam bir koruma sağlar. Kadmiyumun nötronları absorplama kabiliyeti de vardır, bu amaçla nükleer füzyonu kontrolde bariyer olarak kullanılır.

Kadmiyumun doğada tek başına bulunduğu minerali yoktur. Genel olarak yeryüzünün kabuk kısmında çinko mineralinde CdCO₃ veya CdS halinde çok az miktarda bulunur. Hemen hemen bütün çinko filizlerinde bulunduğu için çinko elde ederken yan ürün olarak kadmiyum elde edilir. Çevreye yılda 25 000 ton civarında kadmiyum geçer. Bu miktarın yaklaşık olarak yarısı kayaların rüzgarlar tarafından parçalanması sonucu nehirlere geçer, geri kalanı ise insan aktiviteleri sonucu çevreye bırakılır, örneğin gübre ve pestisidlerde bulunduğu için uygulamadan sonra çevreye topraktan geçer.

Kadmiyum madeni işletimi yoktur. Çünkü zaten çinko filizlerinin, sferit (ZnS) 'in içerisinde %3 oranında CdS olarak bulunan bir safsızlıktır, eritilmesi sonucu yan ürün olarak gereğinden fazla kadmiyum elde edilir. Sonuç olarak kadmiyumun üretim bölgeleri çinko madenleridir. Dünyada yıllık kadmiyum üretimi yaklaşık 14 000 tondur.

Kadmiyumun sağlığa etkileri: kadmiyum ve bileşikleri yüksek derecede zehirli maddedir.

İnsanlar kadmiyumu temel olarak gıdalardan alırlar. Karaciğer, mantarlar, midye, kabuklu hayvanlar, kakao tozu, kurutulmuş deniz yosunu gibi kadmiyumca zengin besinler insan vücudundaki kadmiyum konsantrasyonunu büyük oranda arttırabilmektedirler. Sigara içen kişilerin vücudundaki kadmiyum miktarı da yüksektir. Tütün dumanı ile kadmiyum akciğerlere taşınır oradan da kan aracılığı ile vücudun diğer kısımlarına taşınır, taşındığı ve biriktiği yerlere belli hasarlara neden olur.

Diğer bir kadmiyuma maruz kalma durumu da atıkların yada havaya kadmiyum bırakan fabrikaların yakınında oturan insanlarda veya metal rafineri endüstrisinde çalışan işçilerde meydana gelir. Kadmiyum soluyan kişilerde ciddi akciğer hasarları oluşur, hatta bu ölümlere bile neden olabilir.

Kadmiyumun karaciğere taşınması kan yoluyla gerçekleşir. Burada proteinlere bağlanarak kompleks oluşturur ve böbreklere taşınır. Böbreklerde birikir ve filtre mekanizmasını bozar. Bu durumda da proteinlerin ve şekerin vücuttan atılmasına ve daha ileriki aşamalarda da çeşitli böbrek hasarlarına neden olmaktadır. Böbreklerde biriken kadmiyumun vücuttan atılması çok uzun zaman alır.

Kadmiyumun sebep olduğu diğer sağlık problemleri:

- İshal , mide ağrıları ve şiddetli kusma
- Kemik kırılmaları ve çatlama ları
- Üreme bozuklukları hatta doğumdan önce ölümlere
- Merkezi sinir sisteminde hasara
- Bağışıklık sisteminde hasara
- Psikolojik bozukluklara
- DNA hasarına yada kanser gelişimine neden olmaktadır.

Kadmiyumun çevreye etkileri: endüstrideki kadmiyum içeren atık sular genel olarak toprakta son bulur. Bu atıksuların kaynakları ise çinko üretimi, fosfat madenleri işletimi ve biyo gübrelerdir. Kadmiyum aynı zamanda evsel atıkların yakılması ve fosil yakıtları ile de havaya geçer. Yönerge ve düzenlemelerden dolayı sulara, evsel yada endüstriyel atık sular dan çok az miktarlarda kadmiyum karışmaktadır.

Kadmiyum emisyonunun diğer bir önemli kaynağı da yapay fosfat gübrelerdir. Gübre uygulandıktan sonra kadmiyumun bir kısmı toprağa geçer, geri kalan kısmı ise gübre üretimi sırasında meydana gelen atıklar aracılığı ile sulara karışır. Kanalizasyon sularına karışan kadmiyum uzak mesafelere taşınabilir. Böylece kadmiyum yönünden zengin kanalizasyon suları yüzey sularıyla birlikte toprağı da kirletebilir.

Kadmiyum topraktaki organik maddeler tarafından kuvvetli bir şekilde adsorplanır. Bu yüzden toprakta yüksek miktarda kadmiyum bulunması tehlikelidir, besin yoluyla insanlara geçmektedir. Asidik topraklardaki kadmiyum bitkiler tarafından çok kolay alınır. Yaşamak için bu bitkilere ihtiyaç duyan hayvanlar için bu durum potansiyel bir tehlike demektir, özellikle de sadece bitkiyle beslenen hayvanlar üzerinde. Kadmiyum onların bedenlerinde birikebilir.

Solucanlar ve diğer toprak organizmaları kadmiyum zehirlenmesine son derece duyarlıdır, çok düşük konsantrasyonlarda bile ölebilirler. Topraktaki kadmiyum konsantrasyonu yüksek olduğunda mikroorganizmaların topraktaki işlemleri etkilenebilmektedir. Bu da bütün toprak ekosistemini etkiler.

Kadmiyum su ekosistemindeki hayvanlarda; midyelerde, istridyelerde, istakozlarda, ve balıklarda birikebilir. Su organizmalarındaki kadmiyum duyarlılığı büyük ölçüde değişim göstermektedir. Tuzlu su organizmaları tatlı su organizmalarına kıyasla kadmiyum zehirlenmelerine karşı daha dirençlidir (WHO, 1997).

Yiyeceklerle yada içeceklerle alınan kadmiyum hayvanlarda yüksek kan basıncına, karaciğer hastalıklarına, sinir yada beyin hasarlarına neden olmaktadır.

2.2.2 Kobalt

Sembölü : Co

Atom numarası : 27

Atom ağırlığı : 58.9332 g/mol

Oda koşullarında (25°C , 298 K) : Metalik gri renkli katı

Kimyasal özellikleri

Elektronik konfigürasyonu : [Ar].3d⁷.4s²

Kabuk yapısı	: 2.8.15.2
Elektronegatiflik	: 1.88 (Pauling birimine göre)
Elektron ilgisi	: 63.7kJ/mol
İzotopları	: ⁵⁶ Co, ⁵⁷ Co, ⁵⁸ Co, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Co, ⁶¹ Co

Fiziksel Özellikleri

Yoğunluk	: 8,900 g/ mL
Erime noktası	: 1495 °C (1768 K)
Kaynama noktası	: 2927 °C (3200 K)
Molar hacim	: 6,67 mL/ mol
Buharlaştırma entalpisi	: 357 kJ mol ⁻¹
Atomlaştırma entalpisi	: 426 kJ mol ⁻¹

Bileşikleri : CoF₃, CoF₄, CoCl₂, CoCl₂.6H₂O, CoCl₃, CoBr₂, CoI₂, CoO, Co₃O₄, CoS, CoS₂, Co₂S₃, CoTe

Kobalt ferromanyetik özelliğe sahip, gümüşü-beyaz, sert, parlak, kırılğan ve birçok bileşik oluşturabilen kimyasal olarak aktif bir elementtir. Havada stabildir ve sudan etkilenmez. Seyreltik asidlerde az miktarda çözünür.

Birçok alaşımda (uzay araçlarının motorlarında ve türbinli uçak yapımında kullanılan süperalaşımlar, korozyona dirençli alaşımlar, yüksek hızlı tekerleklerde kullanılan çeliklerin yapımında), mıknatıs ve manyetik kayıt ortamlarında, petrol ve kimya endüstrilerinde katalizör olarak, boya ve mürekkeplerde kurutma ajanı olarak kullanılır. Mavi kobalt tabak, renkli cam, porselen, çini ve fayans renklendirmede ve kuyumculukta önemlidir. Radyoaktif izotoplarından Co-60 tıpta ve aynı zamanda gıdaları radyasyondan kurtararak tüketicileri korumak amacıyla kullanılır.

Yeryüzündeki kobaltın çoğu yerkürenin iç kısmında bulunur. Dünyanın kabuk kısmında ve doğal sularda bulunma oranı düşüktür. Buralardan suda çözünmeyen CoS (kobalt sülfür) olarak çöktürülerek alınır.

Topraktaki ortalaması 8 ppm olmasına rağmen 0,1 ppm kadar az olan yerler de mevcuttur, bazı topraklarda ise 70 ppm'e kadar çıkabilmektedir.

Serbest metal olarak değil de genelde cevher şeklinde bulunur. Bu yüzden de tek başına çıkarılamaz, nikel ve bakır maden işletmelerinin bir yan ürünü olarak elde edilir. Yıllık üretimi yaklaşık 17 000 tondur. Dünyadaki en büyük kobalt üreticileri Kongo Cumhuriyeti,

Çin, Zambiya, Rusya ve Avustralya'dır.

Kobaltın sağlığa etkileri: doğa tarafından gizlenmiş durumda olduğu için insanlar kobaltı soluyarak, içme sularıyla yada kobalt içeren gıdalar tüketerek alırlar. Toprağa yada tortu parçacıklarına bağlı olmadığı zaman hayvan ve bitkiler tarafından kolayca alınır ve onların bünyelerinde birikir.

Kobalt insanlar için yararlıdır. Çünkü B₁₂ vitamininin bir parçasıdır. Ayrıca alyuvar üretimini tetiklediği için hamile kadınlarda anemi tedavisi için kullanılır. Kobaltın vücuda günlük alım miktarı 1 mg'a kadar çıkabilir. Fakat B₁₂ vitamini tarafından alınan miktarı dışında geri kalanı adsorplanmadan atılır.

Çok yüksek miktarlarda alınan kobalt insan sağlığına zarar verebilir. Hava yoluyla aşırı miktarda kobalt bulunduğu zaman astım ve zatürre gibi akciğer hastalıklarının tetiklenmesine neden olur. Bu genelde kobaltla çalışan insanlarda meydana gelir.

Bitkiler kirletilmiş topraklarda yetişse bile gövdelerinde, özellikle de meyve ve tohum gibi bizim tükettiğimiz kısımlarında, çok az miktarda kobalt birikir. Fakat maden ocakları ve kobalt işletmelerine yakın topraklarda çok yüksek konsantrasyonlarda kobalt bulunabilir, dolayısıyla oralarda yetişen bitkileri tüketen insanlarda bazı sağlık problemleri oluşabilir. Yüksek miktarda kobaltın alınması sonucu oluşan sağlık problemleri şöyle sıralanabilir:

- Mide bulantısı ve kusma
- Görme bozuklukları
- Kalp problemleri
- Tiroid bozuklukları

Ayrıca radyoaktif kobaltın radyasyon yayması sonucu da bazı sağlık sorunları oluşabilir. Bu kısırlığa, saç dökülmesine, kusmaya, kanamalara, ishale, komaya hatta ölüme bile sebep olabilir. Radyasyon bazen tümör parçalamak için kanser hastalarında kullanılır. Bu hastalarda da saç dökülmesi, ishal ve kusma görülebilir.

Kobalt tozu öksürük, nefes darlığı, düşük akciğer fonksiyonları, kalıcı sakatlık hatta ölüm gibi semptomlarla astım ve benzeri hastalıklara sebep olabilir. Kobalta maruz kalmak kilo kaybına, deri hastalıklarına ve solunum hipersensitivitesine de neden olabilmektedir.

IARC kobalt ve bileşiklerini grup 2B' de (insanlar üzerinde kanserojen olabilen ajanlar)

gösterilmektedir. Ayrıca Almanya Federal Cumhuriyeti tarafından hayvanlar üzerinde yapılan deneylerle kanserojen olduğu gösterilmiştir.

Kobaltın çevreye etkileri: kobalt çevrede elementel halde havada, suda, toprakta, kayalarda, bitki ve hayvanlarda bulunur. Hava ve suya rüzgarın tozu taşımasıyla, yüzey sularına da yağmur sularının kobalt içeren kaya parçalarını koparıp sürüklemesi ile geçebilmektedir.

İnsanlar ise kobaltı kömür yakarak, kobalt içeren madenler işleterek ve kobalt içeren kimyasallar üreterek çevreye geçişini sağlar.

Kobaltın radyoaktif izotopları çevrede doğal olarak bulunmazlar, nükleer operasyonlar ve nükleer kazalar sonucu üretilirler. Son derece kısa yarı ömürleri vardır. Bu yüzden de tehlikeli değildirler.

Kobalt çevreye bir kere geçince imha edilmez. Başka parçacıklarla reaksiyona girebilir veya toprak ve su birikintileri tarafından adsorplanır. Sadece asidik ortamlarda hareketli hale geçer.

Çok az miktarda kobalt içeren topraklarda yetişen bitkiler kobaltdan yoksundurlar ve bu bitkilerle beslenen hayvanlar kobalt eksikliğinden hastalanır. Diğer taraftan maden ocaklarına yakın yerlerdeki topraklarda çok yüksek kobalt konsantrasyonları yüzünden burada yetişen bitkilerle beslenen hayvanlarda da sağlık problemleri görülmektedir. Fakat yine de kobaltın besin zincirini etkilemediği düşünülür. Bu yüzden bizim tükettiğimiz meyve, sebze, balık ve diğer hayvanların bünyelerinde genelde yüksek miktarda kobalt yoktur.

2.2.3 Bakır

Sembölü : Cu

Atom numarası : 29

Atom ağırlığı : 63,546 g/ mol

Oda koşullarında (25°C , 298 K) : Turuncu renkli yumuşak metal

Kimyasal Özellikleri

Elektronik konfigürasyonu : [Ar].3d¹⁰.4s¹

Kabuk yapısı : 2.8.18.1

Elektronegatiflik : 1.90 (Pauling birimine göre)

Elektron ilgisi : 118.4kJ/mol

İzotopları : ^{59}Cu , ^{60}Cu , ^{61}Cu , ^{62}Cu , ^{63}Cu , ^{64}Cu , ^{65}Cu , ^{67}Cu

Fiziksel Özellikleri

Yoğunluk : 8,920 g/mL
 Erime noktası : 1084,62 °C (1557,77 K)
 Kaynama noktası : 2927 °C (3200 K)
 Molar hacim : 7,11 mL/ mol
 Buharlaştırma entalpisi : 300 kJ mol⁻¹
 Atomlaştırma entalpisi : 338 kJ mol⁻¹

Bileşikleri : CuF, CuF₂, CuCl, CuCl₂, CuCl₂.2H₂O, CuBr, CuBr₂, CuI, CuO, Cu₂O, CuS, Cu₂S, CuSe, Cu₂Se, CuTe, Cu₂Te

Bakır yüzey merkezli kübik kristal yapısına sahip kızıllımsı bir metaldir. Bant yapısından dolayı kırmızı ve turuncu ışığı yansıtır ve görünür bölgedeki diğer frekansları absorplar, bundan dolayı da güzel bir kızıl renge sahiptir. Son derece iyi bir ısı ve elektrik iletkeni ve düşük kimyasal reaktiviteye sahip bir elementtir. Havada çoğunlukla yüzeyinde grimsi bir film oluşur, bu kaplama sayesinde metal hasar almaktan korunur.

Bakırın çok geniş çerçeveli kullanımı vardır. Örneğin endüstride, tarımda uygulamaları vardır. Çoğu elektrik malzemesi için (%60) ; çatı yapımı ve bina tesisatı gibi inşaat sektörlerinde (%20) ; endüstriyel makinalarda (%15) ve alaşımlarda kullanılır. En temel alaşımları : bronz, pirinç (bir bakır-çinko alaşımı), top ve silah yapımında kullanılan ve çok sağlam bir alaşım olan, hatta silah metali olarak da bilinen bakır-kalay-çinko alaşımı, madeni para yapımında kullanılan bakır-nikel alaşımı olarak sayılabilir. Bakır kolayca işlenerek iyi bir tel haline getirilebilmesinden ve yüksek elektrik iletkenliğine sahip olmasından dolayı elektrik kablosu yapımı için mükemmel bir malzemedir.

Dünyadaki bakır üretimi son yüzyıllarda artmıştır ve hala artmaktadır. Dolayısıyla çevredeki bakır miktarı da gün geçtikçe daha fazla ve daha fazla artmaktadır. Bakır çevreye doğal kaynaklar ve insan aktiviteleri yoluyla geçebilmektedir. Doğal yollara rüzgarla oluşan tozlar, çürüyen bitkiler, orman yangınları ve deniz dalgalanmaları ve püskürtmeleri örnek olarak verilebilir. İnsan aktiviteleri ise maden ocakları işletimi, metal üretimi ve endüstrileri, fosfat gübreleri üretimi olarak sıralanabilir. Bu nedenlerden dolayı bakır çevrede çok yaygın olan bir elementtir. Yıllık üretimi 12 milyon ton civarındadır. Bu rakamın yaklaşık 2 milyon tonu geri dönüşüm sonucu elde edilir. Günümüzde bakır maden ocakları Şili, Endonezya, Amerika,

Avustralya ve Kanada'da işletilmektedir.

Bakırın sağlığa etkileri: çok çeşit gıdada, içme sularında ve havada bulunabilir. Bu yüzden de her gün yiyeceklerle, içeceklerle ve soluyarak büyük miktarda bakır alırız. Bakır sağlık için gerekli bir eser elementtir. İnsanlar büyük konsantrasyonlarda bakır alımını kaldıracırsa de çok çok fazla bakır bazı sağlık problemlerine neden olur.

Havadaki bakır konsantrasyonları son derece düşüktür, bu yüzden solunum yoluyla bakıra maruz kalmak gözardı edilebilir. Fakat bakır filizlerinin eritildiği fırınlara ve bakır işletmelerine yakın oturanlar böyle bir maruziyet yaşayabilirler. Bakıra uzun süreli maruz kalmak burun, boğaz ve gözlerin tahriş olmasına, baş ve mide ağrısına, baş dönmesine, kusma ve ishale neden olabilmektedir. Bunun dışında karaciğer ve böbrek hasarına hatta ölüme bile sebep olabilir. Bakırın kanserojen olup olmadığı henüz belirlenmemiştir.

Endüstriyel ortamlarda bakır tozlarına yada dumanlarına maruz kalmak burun mukozasında değişime neden olmaktadır. Kronik bakır zehirlenmesi ise siröz, beyin hasarı, korneada bakır birikmesi gibi semptomlarla karakterize edilen Wilson hastalığına sebep olmaktadır.

Bakırın çevreye etkileri: bakır içeren atık sular nehir ve akarsulara verilerek nehir yataklarında çökmesi ve birikmesi sonucu kirliliğe neden olmaktadır. Suda çözünebilir bakır bileşikleri genelde tarım uygulamaları sonucu serbest kalır. Serbest kalınca hareketsizdir, çok uzaklara gitmez ve yeraltı sularına neredeyse hiç karışmaz. Fakat yüzey sularıyla, atık parçacık tortuları yada serbest iyon şeklinde uzak mesafelere taşınabilir. Havaya genelde fosil yakıtlarının yakılması ile geçer. Havaya karışan bakır yağmurla yere düşene kadar orada kalır, sonra da toprağa geçer. Toprağa geçtiği zaman organik madde ve minerallere kuvvetli bir şekilde bağlanır.

Bakır çevrede parçalanmaz bu yüzden toprakta bulunduğu zaman bitki ve hayvanlarda birikebilir. Bakır yönünden zengin topraklarda sadece sınırlı sayıda bitki yaşamını sürdürme şansına sahiptir. Bakır atıkları üreten fabrikaların etrafında bitki olmamasının sebebi budur. Bitkiler üzerindeki negatif etkilerinden dolayı tarım alanlarında fazla miktarda bakır bulunması ciddi bir problemdir. Toprağın asidliğine ve organik madde varlığına bağlı olarak bakır tarım alanlarının üretimini ciddi bir şekilde etkileyebilir. Buna rağmen hala bakır içeren gübreler kullanılmaktadır. Tarım alanları bakır ile kirlendiği zaman hayvanlar da sağlıkları için tehlikeli olabilecek miktarda bakır adsorplar. Bakır zehirlenmelerinden en çok etkilenen hayvanlar koyunlardır.

Mikroorganizma ve solucanların aktivitelerini negatif etkileyerek toprak işlemlerini yavaşlatır. Bundan dolayı organik maddelerin parçalanması ciddi anlamda yavaşlayabilir.

2.2.4 Nikel

Sembölü	: Ni
Atom Numarası	: 28
Atom ağırlığı	: 58,6934 g/mol
Oda koşullarında (25°C , 298 K)	: gümüşümsü parlak metalik katı

Kimyasal Özellikleri

Elektronik konfigürasyonu	: [Ar].3d ⁸ .4s ²
Kabuk yapısı	: 2.8.16.2
Elektron ilgisi	: 112 kJmol ⁻¹
Elektronegatiflik	: 1.91 (Pauling birimine göre)
İzotopları	: ⁵⁶ Ni, ⁵⁷ Ni, ⁵⁸ Ni, ⁵⁹ Ni, ⁶⁰ Ni, ⁶¹ Ni, ⁶² Ni, ⁶³ Ni

Fiziksel Özellikleri

Yoğunluk	: 8,908 g/ mL
Erime noktası	: 1455°C (1728 K)
Kaynama noktası	: 2913°C (3186 K)
Molar hacim	: 6,59 mL/mol
Buharlaşma entalpisi	: 378 kJ mol ⁻¹
Atomlaşma entalpisi	: 431 kJ mol ⁻¹

Bileşikleri : NiF₂, NiCl₂.6H₂O, NiCl₂, NiBr₂, NiI₂, NiO, Ni₂O₃, NiS, NiS₂, Ni₃S₂, NiSe

Nikel gümüşü-beyaz, sert, iletken bir metaldir. Oldukça iyi bir elektrik ve ısı iletkenidir. Bilinen birçok bileşğinde (+2) değerlik almasına rağmen başka değerlikler de alabilmektedir. Birçok kompleks bileşiği oluşturur. Nikel bileşiklerinin çoğu mavi yada yeşil renklidir. Seyreltik asitlerde az çözünmesinin yanında nitrik asid ile muamele edilince pasif hale gelir. Nikel temel olarak alaşım yapımında kullanılır. Alaşımaları güç, iletkenlik, korozyon ve ısıya karşı dirençle karakterize edilmektedir.

Nikelin yaklaşık %65'i paslanmaz çelik yapımında, %12'si süper alaşımların yapımında,

kalan %23'ü ise alaşım çelikleri, şarj edilebilir piller, katalizör ve başka kimyasalların yapımında, madeni para yapımında, dökümhane ürünlerinde ve kaplamacılıkta kullanılır.

Yeryüzündeki nikelin çoğuna ulaşamaz çünkü gezegenin iç kısmında %10'u nikel olan demir – nikel madeninde kilitlemiş bir şekilde bulunmaktadır. Denizlerde çözülmüş olarak bulunan nikelin toplam miktarı ise 8 milyar ton olarak hesaplanmıştır. Kömür ve petrolde de kayda değer miktarda bulunmaktadır, sebebi ise organik bileşiklerin nikeli adsorplama yeteneklerinin güçlü olmasıdır.

Topraktaki nikel içeriği bazı yerlerde 0,2 ppm kadar düşük olabildiği gibi bazı balçık ve killi topraklarda 450 ppm kadar yüksek olabilmektedir, ama ortalama olarak 20 ppm civarındadır.

Nikel bazı enzimlerinin temel parçası olduğundan dolayı bazı fasulye türlerinde bulunur. Nikel açısından zengin diğer bir bitki ise çaydır.

Nikelin ekstrakte edildiği madenlerin çoğu demir – nikel sülfür madenleridir. Rusyada, Avustralyada, Kübada, Kanada ve Güney Afrikada nikelin işlendiği maden ocakları vardır. Yıllık üretimi 500 000 tonu geçmektedir.

Nikelin sağlığa etkileri: doğada çok düşük oranda bulunan bir element olmasına rağmen insanlar nikeli çok değişik uygulamalarda kullanır. En yaygın olarak ise çelik ve diğer metal ürünlerinde, kuyumculukta, kullanılır. Doğal olarak gıdalarda da az miktarda bulunur fakat çikolata ve yağlarda diğer gıdalara oranla miktarı biraz daha fazladır.

Kirletilmiş topraklarda yetiştirilen meyve ve sebzeler tüketilince insan vücudundaki nikel konsantrasyonu artmaktadır. Ayrıca sigara içicileri yüksek miktarlarda nikel almaktadırlar.

Nikel vücuda havadan, içme sularından, tüketilen gıdalardan ve sigara dumanı ile girebilmektedir. Nikelin az miktarda alınması doğaldır fakat yüksek miktarları insan sağlığı için tehlikeli olabilmektedir. Yüksek miktarda nikelin sebep olduğu sağlık problemleri şöyle sıralanabilir:

- Akciğer, burun, gırtlak, prostat kanseri gelişimi
- Nikel buharına maruz kalınca baş dönmesi ve hastalanma
- Akciğer yetmezliği
- Solunum yetmezliği
- Nefes darlığı

- Astım ve kronik bronşit
- Özellikle takıların neden olduğu deride kızarıklık ve alerji
- Kalp düzensizliği

Nikel buharının solunması tahrip edicidir ve zatürreye sebep olabilmektedir. Duyarlı kişilerin nikel ve bileşiklerine maruz kalması, onlarda “ nikel kaşıntısı” olarak bilinen dermatolojik bir hastalığın gelişimine neden olmaktadır. Bunun ilk belirtisi ise meydana gelen kaşıntının ardından derinin çatlamasıdır, son aşamada ise deri ülserine dönüşebilmektedir.

Nikel ve bileşikleri NTP (ulusal teknoloji programı) tarafından kanserojenler listesine eklenmiştir. IARC (uluslararası kanser araştırma ajansı) nikel bileşiklerini grup1 (insanlarda kansere sebep olduğu yeterli vakanın bulunduğu grup) ve nikeli de grup 2B (insanlarda kansere sebep olan ajanlar) içerisinde göstermektedir.

Nikelin çevreye etkileri: nikel fabrikalardan ve çöp yığınlarından havaya, buradan da çeşitli yollarla, örneğin yağmur damlalarıyla reaksiyona girerek, toprağa geçmektedir. Havanın nikelden temizlenmesi genelde çok zaman almaktadır. Ayrıca atıksularda bulunması halinde yeryüzü sularına da geçebilmektedir.

Çevreye bırakılan nikel bileşiklerinin büyük bir kısmı toprak tarafından adsorplanır ve orada birikir. Asidik yerlerde ise nikel daha hareketlidir ve kolayca yeraltı sularına geçer.

Kumlu topraklardaki yüksek nikel konsantrasyonları bitkilere hasar vermektedir ve sulardaki yüksek nikel miktarları da alglerin büyüme oranını azaltmaktadır. Ayrıca mikroorganizmaların da üreme ve gelişmelerini etkiler fakat onlar zamanla nikel karşı direnç kazanırlar.

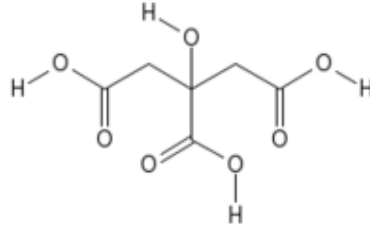
Nikelin az miktarlarda hayvanların gıdalarında da bulunması doğaldır. Fakat maksimum tolere edilebilir miktar aşıldığında tehlikeli olmaya başlar. Bu da hayvanlarda değişik kanser türlerinin gelişmesine neden olmaktadır [1,3].

2.3 Sitrik Asid Hakkında Genel Bilgi

Sitrik asid oda sıcaklığında beyaz kristalize toz halindedir. Anhidrit formda yada bir tane su molekülü içeren monohidrat halinde bulunabilir. Sitrik asidin anhidrit formu sıcak sudan kristalize edilince elde edilirken monohidrat formu soğuk sudan kristallenmesi ile elde edilir.

Kimyasal olarak diğer karboksilik asitlerin özelliklerini gösterir. 175°C nin üzerinde ısıtıldığında CO₂ ve H₂O olarak parçalanır.

Turunçgillerde bulunan zayıf bir asittir. Doğal bir koruyucudur, gıda ve içeceklere asidik tat vermesi amacıyla katılır. Biyokimyada, sitrik asid döngüsü için önemli bir maddedir. Bundan dolayı neredeyse bütün canlıların metabolizmasında bulunur. Sitrik asid çok büyük oranda limonda bulunmasıyla birlikte bütün meyve ve sebzelerde bir miktar bulunur.



Şekil 2.3 Sitrik asid molekülü

Sitrik asidin asidliği , çözeltilerde her biri proton kaybedebilen üç karboksil grubundan meydana gelmektedir (şekil 2.3). Protonlar verildiği zaman sitrat iyonu oluşmaktadır. Sitratlar asidik çözeltilerin pH kontrolleri için mükemmel birer tampondurlar. Sitrat iyonları birçok metal iyonu ile sitratlar adı verilen tuzları meydana getirir. Sitratlar metal iyonları ile kelat oluşturabilirler, bu da onların su yumuşatmasında kullanılmalarını sağlar.

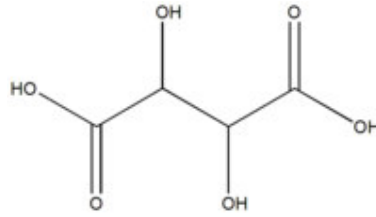
Sitrik asid gıda ve meşrubatlarda koruyucu ve tatlandırıcı olarak kullanılır. E330 simgesi ile ifade edilir. Gıdalarda bulunan metaller sitrat tuzları halindeyken biyolojik ortama geçişleri kolaylaşır. Ayrıca sitratlar tampon özelliklerinden dolayı temizlik ürünleri ve ilaç sektörlerinde pH kontrolü amacıyla kullanılırlar. Sitrik asidin metallerle kelat oluşturabilmesi onun sabun ve çamaşır deterjanlarında kullanımını sağlar. Bu özelliğinden dolayı su yumuşatıcılarına gerek kalmadan temizleyicilerin köpük oluşturmasını ve daha iyi çalışmasını sağlar. Benzer olarak sitrik asid su yumuşatılmasında kullanılan iyon değiştiricilerin rejenerasyonunda da kullanılır.

2.4 Tartarik Asid Hakkında Genel Bilgi

Tartarik asid karboksilik asidlerin bir dihidroksi türevidir (şekil 2.4). Beyaz kristalize bir organik asittir. Özellikle üzümde olmak üzere birçok bitkide bulunur. Şarapta rastlanan en temel asidlerden bir tanesidir. Gıda katkı maddesi olarak ve içeceklere ekşi tat vermesi amacıyla eklenir, E334 simgesi ile ifade edilir. Bunun yanında antioksidan özelliği de vardır. Tartarik asid vücutta malik asid üretimini inhibe eden bir kas toksinidir ve yüksek dozları felçe hatta ölüme neden olabilmektedir. Buna rağmen birçok besinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Tartarik asidin tuzları tartaratlar olarak bilinirler. En önemli tuzları potasyum tartarat, potasyum sodyum tartarat ve antimon potasyum tartarat olarak sayılabilir.

Tartarik asid ilk olarak eskiden tartar olarak bilinen potasyum tartarattan izole edilmiştir. Kiralitesi ise 1832’de polarize ışığı döndürdüğünü gözleyen Jean Baptiste Biot tarafından ortaya çıkarılmıştır. Daha sonraki yıllarda ise Luis Pasteur tartarik asidin kristallerinin şekillerini incelemiş ve asimetric bir yapıya sahip olduğunu açıklamıştır.



Şekil 2.4 Tartarik asid molekülü

Doğada bulunan tartarik asid kiraldır ve L(+) Tartarik asid formunda bulunur. Ayna görüntüsü (enantiyomeri) D(-) Tartarik asid’dir, ve akiral formu olan mezotartarik asid yapay olarak elde edilebilir. Organik kimyada başka kirale moleküllerin sentezinde ham madde olarak kullanılır [2].

2.5 İyon Değişiriciler

2.5.1 İyon Değişiricilerin Tanımı

Temasa geldikleri elektrolit çözeltilerin aynı işaretli anyon ve katyonlarını, stokiometrik ve

tersinir olarak değiştirebilecek, oynak anyon ve katyonlar içeren çözünmeyen katı veya karışmayan sıvı maddelerdir.

Bir kimyasal analiz sırasında bir iyonun miktarının tayinini veya onun diğer kısımlarından ayrılmasını çoğunlukla diğer başka iyonların bulunması güçleştirir.

Bu gibi durumlarda çözeltilerdeki anyon ve katyonların çok çabuk ayrılmasını sağlayan ve çözeltilerdeki yabancı bir iyonu değiştirme yönteminden yararlanılır.

2.5.2 İyon Değiştirmenin Teorik Temelleri

İyon değiştiriciler daima ya yüksek polimer anyon ya da yüksek polimer katyon içeren tuzlar halinde bulunurlar. Bu yüksek polimerlerin aę şeklinde olan yapısından dolayı bu yapı içinde yalnız monomer olan zıt iyonlar değil aynı zamanda su ve diğer iyonlar da bulunmaktadır.

2.5.3 İyon Değiştiricilerin Sınıflandırılması

İskelet yapılarına göre sınıflandırma

Polistirenik iskelet yapılı olanlar

Poliakrilik iskelet yapılı olanlar

Kimyasal fonksiyonlarına göre sınıflandırma

Katyon değiştiriciler

- Kuvvetli asidik katyon değiştiriciler
- Zayıf asidik katyon değiştiriciler

Anyon değiştiriciler

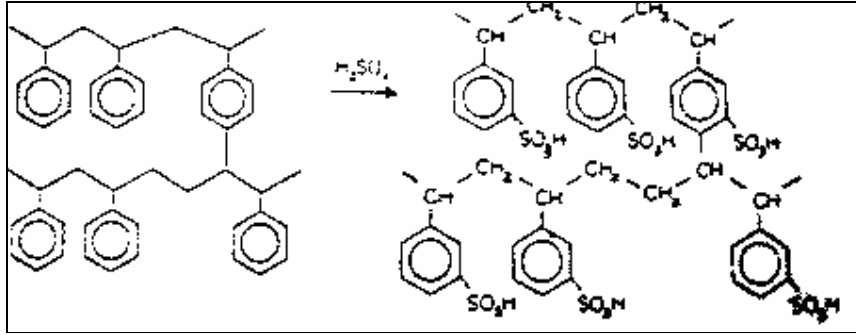
- Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler
- Zayıf bazik anyon değiştiriciler

Amfoter iyon değiştiriciler

2.5.3.1 Katyon Değiştiriciler

- Kuvvetli Asidik Katyon Değiştiriciler

Meydana gelen inert polistiren kürecikleri derişik sülfürük asit ile sülfonasyona tabi tutulur ve dallanmış bir şebeke yapısına sahip sülfone bir polistiren elde edilir (şekil 2.5). Bunlar en çok kullanılan kuvvetli asidik katyon değiştirici reğinelerdir.



Şekil 2.5 Sülfone edilmiş ve dallanmış polistiren

- Zayıf Asidik Katyon Değiştiriciler

Bunlar genelde hidroliz edilen poliakrilik bir iskelet yapısından elde edilirler. Ayrıca başlangıç maddesi olarak metil poliakrilat veya poliakrilonitril de kullanılabilir.

2.5.3.2 Anyon Değiştiriciler

Katyon değiştirici reçineler, Kuvvetli Asit Katyon Değiştirici (Sülfon Asidi Grubu) ve Zayıf Asit Katyon Değiştirici reçineler (Karboksilik Grup) olarak iki ana gruba ayrıldıkları halde, Anyon Değiştirici Reçineler için çeşitli tipler mevcuttur, çünkü reçinenin baziklik derecesi kullanılan amin çeşitlerine bağlıdır.

- Kuvvetli Bazik Anyon Değiştiriciler

Tip I Kuvvetli Bazik Anyon Değiştiricilerinde Fonksiyonel grup olarak Benziltrimetilamonyum grupları kullanılmaktadır. Bu reçineler zayıf asitler de dahil bütün anyonların uzaklaştırılmasında kullanılırlar.

Tip II Kuvvetli Bazik Anyon Değiştiricilerinde fonksiyonel grup Benzildimetiletamonyum grupları kullanılmaktadır. Bu reçineler ise, bütün anyonları tutacak kadar bazikliğe sahiptirler ve NaOH ile rejenere edildikleri zaman daha kolay tuttıkları anyonları bırakırlar. Ayrıca daha fazla bir işletme kapasitesine ve rejenerasyon randımanına sahiptirler. Buna karşılık kimyasal olarak daha az stabildirler, Tip I reğinelere göre kağakları daha fazladır.

- Zayıf Bazik Anyon Değiştiriciler

Fonksiyonel grupları bir amin olan bazik anyon değiştiricilere Zayıf Bazik Anyon Değiştiriciler denir. Baziklik dereceleri çok değişkendir. Tersiyer amin içeren reçineler orta baziktir. Primer amin içeren reçineler çok az kullanılırlar, daha düşük bir baziklik derecesine sahiptirler. En çok kullanılan zayıf bazik reçineler tersiyer amin fonksiyonel grupları olanlardır. İşlem görecektek çözeltideki kuvvetli asitleri tutarlar, fakat nötr tuzlar ve zayıf asitler üzerinde hiçbir etkileri yoktur.

Polistirenik reğinelerle benzerlik gösterirler, küresel tanecikler bir akrilik ester ve kopolimerize Divinilbenzenden itibaren bir katalizörle süspansiyon halindeki bir ortamda reaksiyona girer. Bu şekilde meydana getirilen akrilik poliester genellikle primer, sekonder veya tersiyer bir aminle muamele edilip aktif hale getirilir. Primer aminler polimerin esterinin aminolizini meydana getirir ve onu amid haline sokar. İskelete bağlanmış olan poliamin anyon değiştirici bir aktif grubu meydana getirir.

Genel olarak eğer polistiren yapıda sülfonikasit yerine karboksil grupları geğerse zayıf asidik, kuarter amonyum grupları geğerse kuvvetli bazik, tersiyer amin grupları geğerse zayıf bazik iyon değiştiriciler elde edilir.

2.5.4 İyon Değiştiricilerde Aranacak Özellikler

- Yeterli miktarda değişebilen iyonları iğermesi,
- Malzemenin suda veya hangi sıvıda kullanılacaksa o sıvıda erimemesi,
- Malzeme dokusunun süngerimsi olması ve hidrate olmuş H, Na, K, Ca, Mg, -OH, Cl, NO₃, SO₄ gibi iyonların kolayca girip çıkmasına imkan vermesi,

- Aktif grupların (değişecek iyonların bulunduğu kısımların) iyonik olması,
- Fiziksel ve kimyasal bakımdan dayanıklı olması (asitlere, sıcağa karşı dayanıklı olması ve ufalanmaması),
- Granül büyüklüğünün 0.3 ile 1.19 mm kadar olması,
- Fiyatının uygun olması.

2.5.5 İyon Değiştiricilerin Özellikleri

Kapasite

Bir reçine önce değiştirme kapasitesi ile karakterize edilir. Toplam değiştirme kapasitesi demek reçine içinde mevcut olan ve ölçülebilen azami hareketli iyon miktarıdır.

Bir iyon değiştiricinin faydalı kapasitesi (işletme kapasitesi, dinamik kapasite) daima toplam kapasitesinin altındadır. Belli şartlar altında belirli bir reaksiyonda ve denge halinde bir iyon değiştirici reçinenin performansını ölçer.

İyon değiştirme kapasitesi aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

- İyon değiştirici malzemenin tabiatına
- Suyun iyon değiştirici yatağından geçme hızına
- Suyun (sıvının) içindeki maddesel tuzların miktarına
- Kullanılan rejenerasyon maddesinin miktarına
- Rejenerasyon metoduna
- Arzu edilen arıtım derecesine

Bununla birlikte çeşitli reçineler arasında bir ayırım yapmak için, bunların maksimum iyon değiştirme kapasiteleri verilmektedir. Maksimum kapasite; reçine ihtiyacından oldukça fazla rejenerasyon maddesiyle, iyice rejenere edildikten sonra içerisinden, iyonlarını tamamen tüketinceye kadar , tuzlu su geçirilmek suretiyle tayin edilir.

Bu işlem esnasında, reçinenin tuttuğu toplam iyon miktarı ağırlığına maksimum kapasite denir. En yüksek kapasite bu şekilde elde edilir.

Su İçeriği

Bir iyon değiştiricinin su muhtevası onun en önemli karakteristiklerinden birisi olup bazı

iyonlara karşı affinitesini tahmin etmeyi ve uzun bir çalışma süreci onunda yapısal değişimini takip etmeye yarar. Reçinenin cinsine göre su içeriği yaklaşık % 45- 60 arasında değişmektedir.

Sıcaklık

Sıcaklığa karşı dayanıklılık fonksiyonel grupların kararlılığı ile sınırlandırılmıştır. Çok kararlı olan katyon değiştiriciler 120 ° C- 150 ° C 'ye kadar çalışabilirler. Anyon değiştiriciler eğer uzun bir süre boyunca çalışacaklarsa 60 ° C 'nin üzerinde sıcaklığa maruz kalmamalıdır.

Zehirlenme

İyon değiştirici reçinelerin zehirlenme sebepleri içlerine çalışma esnasında çöken yabancı maddeler veya yüksek moleküler yapıya sahip polielektrolitlerin reçinede tutulmalarıdır. Bu olaya özellikle anyon değiştiricilerde rastlanır, sorpsiyon olayı denilen yüksek moleküler yapıya sahip organik asidlerin tersinir bir reaksiyon vermemelerinden dolayı meydana gelir.

2.5.6 Rejenerasyon

Rejenerasyonun amacı iyon değiştirici tarafından tutulan iyonları çıkarmak ve bunların yerine muamele edilecek olan çözeltide olması istenen iyonları geçirmektir.Reçine, cinsine göre NaCl, NaOH, HCl, H₂SO₄, HNO₃ ile rejenere edilip eski işler haline geri döndürülür.

2.5.7 İyon Değiştirici Reçinelerin Kullanım Öncesi Hazırlığı

2.5.7.1 Reçinenin Hazırlanması

Reçine hangi forma (H⁺ veya Na⁺) sokulmak isteniyorsa en uygun çözelti, örneğin HCl, H₂SO₄, NaCl, NaOH ile muamele edilir.

2.5.7.2 Reçinenin Kolona Yerleştirilmesi

Reçine kuru kolona boşaltılmaz. Yarısına kadar su doldurulup, reçinenin üçte biri kolona doldurulur ve bu işlem en az üç kez yapılır. Reçine kuru ise 24 saat suda bekletilip kolona

aktarılır. Su içinde bekleme kolonda yapılırsa kolon çatlayabilir.

Reçine, ters akımla yatağın % 50'si genişleyecek şekilde yıkanır. Bu işlem hava kabarcıklarını engeller, tozları temizler.

Ters yıkama durdurulur, belli bir süre beklenir.

Reçine yatağının 3 cm üzerine kadar su ile doldurulur, fazlası akıtılır. Reçine hacmi ölçülür.

2.5.7.3 Reçine Hacminin Ölçülmesi

Hacim ölçüsü, iyon değiştiriciler için geçerlidir. İyon değiştirici reçineler için uluslararası olarak kabul edilen hacim tanımı şöyledir; hangi iyonik formda olursa olsun, belli miktar tartılıp ölçü kabına konarak ters yıkama ve dekantasyona bırakılıp hacim tartılır. En sağlıklı ölçüm işletme kolonunda yapılır. Reçine kolona konulduktan sonra kolondaki yüksekliği ve kolonun yarıçapı ölçülür. Bu değerler silindirin hacmi formülünde ($V = \pi r^2 h$) yerine konarak hesaplanır.

(Helfferich, 1962 ; Akçin, 2001)

2.6 Amberlite IR 120 [Na⁺]

Bu çalışmada Amberlite IR 120 , sülfone edilmiş jel tipi kuvvetli asidik katyon değiştirici olan reçine kullanıldı. Ters akım rejenere birimlerinde su yumuşatmada [Na⁺] formu, su demineralizasyonunda ise [H⁺] formu kullanılmaktadır.

Bu reçinenin temel prensipleri; mükemmel fiziksel, kimyasal ve termal stabiliteye sahip olması, iyon değiştirme kinetiğinin iyi olması ve yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip olması olarak sıralanabilir.

Özellikleri

Matriks : stiren divinil benzen kopolimeri

Fonksiyonel grupları : sülfonik asid

Fiziksel form : kehribar tanecikleri

İyonik form : sodyum

Toplam değiştirme kapasitesi : $\geq 2,0$ mmol/ mL ([Na⁺] formda)

Nem tutma kapasitesi : % 45 – 50 ([Na⁺] formda)

Tanecik büyüklüğü : 0,3- 1,18 mm

pH aralığı : 0 – 14

(Rohm and Haas company, 1999)

2.7 nceki alışmalar

Literatürde Parametrik Pumping yöntemi başlıca 3 değişik Şekilde uygulanmaktadır:

1. Sıcaklığa bağlı (termal) Parametrik Pumping
2. İyonik güce bağlı Parametrik Pumping
3. pH' ya bağlı Parametrik Pumping

Sıcaklığa bağlı (termal)Parametrik Pumping ilk olarak Wilhelm vd. (1966) tarafından NaCl ve suyu ayırmak amacıyla geliştirilmiştir. Literatürde termal parametrik pumpingle ilgili çok değişik çalışmalar bulunmaktadır (Rolke ve Wilhelm, 1969 ; Rice, 1973 ; Butts vd., 1973 ; Camero ve Sweed, 1976; Grevillot vd., 1980 ; Grevillot vd., 1984 ; Ferreira vd., 1991 ; Ferreira vd., 1995 ; Sheng ve Costa, 1997 ; Simon vd., 1997 ; Simon vd., 1998 ; Davesac vd., 2000 ; Otero vd., 2005).

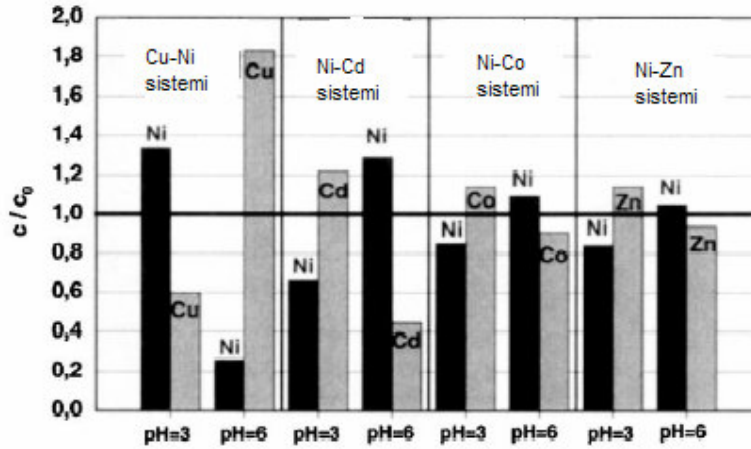
İyonik gücün değişimine bağlı Parametrik Pumping alışmaları Ahmed, (1980) tarafından yrtlmştr.

pH'ya bağlı Parametrik Pumping alışmaları ise ilk olarak Sadabell ve Sweed (1970) tarafından alkali metallerin ayrılması için geliştirilmiş ancak sınırlı bir başarı sağlanabilmiştir. Bunu takip eden çalışmalarda ise temel olarak protein ve enzimlerin ayrılmasına odaklanılmıştır. Bu gibi durumlarda pH kesin etki göstermektedir, bunun sebebi ise hedefteki türlerin yk değişimidir. Karışımların, pH etkili Parametrik Pumping ile ayrılması, sadece pH değişiminin sorpsiyon dengesi üzerinde kayda değer bir etkiye sahip olduğu durumlarda meydana gelmektedir (Shaffer ve Hamrin, 1975; Chen vd., 1979 ; Chen vd., 1981).

Bartosch vd., (2000) yürüttükleri çalışmalarda, pH değişimli Parametrik Pumping yöntemiyle ikili sentetik metal karışımlarının ayrılması için gerekli olan optimum şartları araştırmıştır. Çalışmalarında, kuvvetli asidik katyon değiştirici olan Purolite C100 E reçinesini kullanılarak üç seri çalışma ile ayırma işlemi için uygun olan kompleks ajanı, kompleks ajanının miktarı ve uygun reçine miktarı araştırılmıştır.

İlk adımda tartarik asid, sitrik asid, nitrilotriasetik asid ve glukonik asidin her biri 5 mM CuCl_2 ve NiCl_2 'den oluşan karışımlarla çalışılmış ve en iyi ayrılma eğilimi sitrik asid ve tartarik asidle elde edildiği gözlenmiştir. Çalışmaların bir sonraki adımında uygun kompleks ajanı miktarının tespit edilmesine yoğunlaşarak bakır/nikel/sitrik asid sistemi üzerinde kompleks ajanı miktarının etkisi çalışılmış ve maksimum ayrılma eğilimi sitrik asidin eşdeğer miktarının 0,5 olduğu durumda elde edilmiştir. Son adımda ise iyon değiştirici miktarının etkisi çalışılmış ve deney yine bakır/nikel/sitrik asid sistemi ile yürütülerek iyon değiştiricinin optimum eşdeğer miktarı 0,5 olarak tesbit edilmiş.

Elde ettikleri optimum şartlarla da nikel/bakır , nikel/kadmiyum , nikel/çinko ve nikel/kobalt ikili karışımlarını çalışmışlardır (şekil 2. 6).



Şekil 2.6 İkili çözeltilerin ayrılmasında son konsantrasyonlar. 1. yarı hacim: pH = 3 ve 2. yarı hacim pH = 6, $C_0(\text{Na}_3\text{Sitrat}) = 5 \text{ mM}$, $C_0(\text{Me}) = 5 \text{ mM}$, reçine: 0,5 meşdg. (Bartosch vd., 2000)

En iyi sonuçlar bakır/nikel sistemi için elde edilmiştir. Ağır metal klorür tuzları ve sitrik asid başlangıç konsantrasyonları 5 mM olarak alınınca optimum sitrik asid ve iyon değiştirici eşdeğer miktarı 0,5 olarak bulunmuştur.

Kiefer ve Höll ,(2001) ise bu çalışmanın devamını getirmişlerdir. Aynı iyon değiştirici,

kuvvetli asidik katyon değiştirici Purolite C100 E, kullanılarak deneyler üçlü sentetik metal karışımları üzerinden yürütölmüş ve çalışmalar divalent Cu/Ni/Zn/sitrik asid , Cu/Ni/Cd/sitrik asid ile ve ikisi divalent biri trivalent olan Cu/Ni/Cr(III)/sitrik asid ve Cu/Ni/Fe(III)/sitrik asid ile yürütölmüştür.

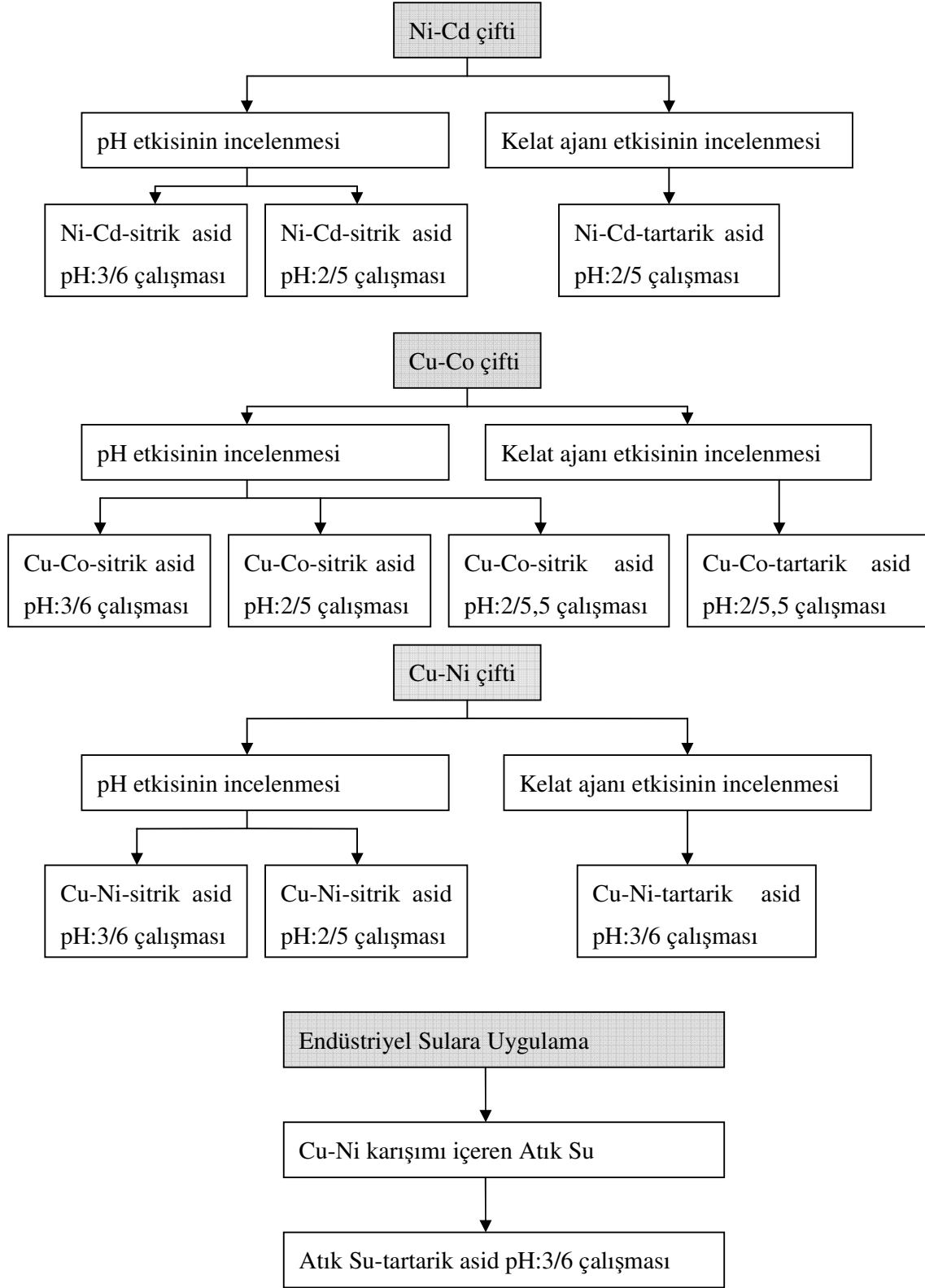
Elde edilen sonuçlara göre bakırın büyük bir miktarı yüksek pH'lı çözeltiliye pompalanırken diğer iki metalin tek bir bileşikmiş gibi davranıp az bir miktarda düşük pH'lı çözeltiliye pompalandığı ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak sadece güçlü bir kompleks yapıcı metal olan bakırın ayrılması ve geri dönüşümü elde edilmiştir.

Cu/Ni/Cr(III) sisteminde ise düşük kompleks oluşturma özelliğine rağmen baskın olarak düşük pH'lı çözeltiliye pompalanan element nikel olmuş, bakır ve krom(III) konsantrasyonları ise her iki çözeltilide de değişmemiş.

Cu/Ni/Fe(III) sisteminde de benzer sonuçlar elde edilmiş ve nikel düşük pH'lı çözeltiliye pompalanmış fakat Cu/Ni/Cr(III) sisteminden farklı olarak yüksek pH'lı çözeltilide Fe(III) konsantrasyonu artmışır.

Biz bu çalışmalardan yola çıkarak Ni-Cd ve Cu-Co ikili sistemlerinde değişik pH'larda çalışmalar yaptık. Ayrıca farklı olarak Cu-Co iyon çifti ile çalıştık ve endüstriyel atık suya uygulama yaptık.

Bu çalışmada hedeflenen Ni-Cd, Cu-Co, Cu-Ni çifti ve endüstriyel atık su uygulamasının akım şeması aşağıda, şekil 2.7 'de verilmiştir.



Şekil 2.7 Yapılan çalışmaların akım şeması

3 DENEL BÖLÜM

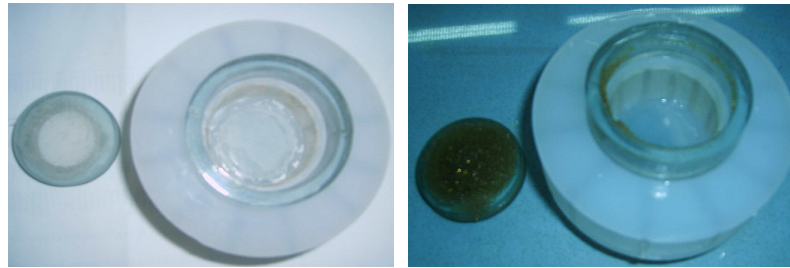
3.1 Kullanılan Materyal ve Malzemeler, Kimyasallar ve Hazırlanan Çözeltiler

3.1.1 Materyal ve Malzemeler

- Heidolph RZR 2021 marka mekanik karıştırıcı (şekil 3.1)
- ALLDOS Eichler GmbH marka pompa
- DURCO A.S. marka pH ölçer
- Analytikjena marka Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (şekil 3.4)
- Sartorus A 200S marka analitik terazi
- Reçine sepeti, şekil 3.2 'de görüldüğü gibi özel olarak imal ettirilmiştir.



Şekil 3.1 Mekanik karıştırıcı



Şekil 3.2 Boş reçine sepeti ve 10. çevrimden sonra reçine sepeti

3.1.2 Kimyasallar

- Merck. Sitrik Asid Monohidrat 1. 00242
- Merck. Sodyum Hidroksit 1. 06462
- Merck. Sodyum Klorür 1. 06400
- Merck. Nitrik Asid 1.00441, %65, d = 1,40 kg/L
- Merck. Hidroklorik Asid 1.00314 , % 37 , d = 1,19 kg/L
- Merck. Kobalt (II) Klorür Heksahidrat 1. 02539
- Merck. Nikel (II) Klorür Heksahidrat 1. 06717
- Merck. L(+) Tartarik asid 1. 00804
- Merck. Bakır (II) Klorür Dihidrat 1. 02733
- Alfa Aesar. Kadmiyum Klorür Anhidriti 036629 ,ACS min. %99
- Merck. Kadmiyum Standart Çözeltisi 1. 19777
- Merck. Bakır Standart Çözeltisi 1. 19786
- Merck. Kobalt Standart Çözeltisi 1. 19785
- Merck. Nikel Standart Çözeltisi 1. 19792
- Merck. AMBERLITE IR120 1. 15966

3.1.3 Hazırlanan Çözeltiler

- 1 M HCl : 86,6 mL % 37'lik d = 1,18 g/mL derişik HCl' den alınarak 1 L'ye saf su ile tamamlandı.
- 1 M NaOH : 40 g NaOH tartılarak saf su ile 1 L'ye tamamlandı.
- 1 M NaCl : 58,5 g NaCl tartılarak saf su ile 1 L'ye tamamlandı.

1,0 L'de $5 \times 10^{-3} \times 59$ g Co^{2+} varsa

1,5 L'de $1,5 \times 5 \times 10^{-3} \times 59$ g Co^{2+} vardır.

59 g Co^{2+} 238 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 'da varsa

$1,5 \times 5 \times 10^{-3} \times 59$ g Co^{2+} X g'da vardır

X = 1,7850 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ /1,5 L

1L'de $5 \times 10^{-3} \times 210,14$ g sitrik asid varsa

1,5 L'de X g vardır

X = 1,5760 g sitrik asid /1,5 L

3.2 Amberlite IR 120 [Na^+] Reçinesinin Hazırlanması

İyon değiştiricinin hazırlanmasında kolona alınan reçineden üçer defa sırasıyla aşağıda belirtilen çözeltiler geçirilmiştir.

- 1 M HCl (1,0 L)
- Distile su (1,0 L)
- 1 M NaOH (1,0 L)
- Distile su (1,0 L)
- 1 M NaCl (1,0 L)
- Distile su (1,0 L)

Efluent pH'sı 5,0 civarında oluncaya kadar iyon değiştiriciden su geçirilerek iyon değiştiricinin hazırlanması tamamlanmıştır. Reçinenin hazırlanması işlemi 400 ml/ saat efluent akış hızı ile gerçekteştirilmiştir.

3.3 pH'ya Bağlı Parametrik Pumping Düzeneğinin Kurulması

pH'ya bağlı Parametrik Pumping yöntemiyle sulu çözeltilerden metal iyonu karışımının ayrılmasına yönelik dizayn edilen sistem şekil 2.1 ve şekil 3.3'te görölmektedir. Sistem Bartosch vd., (2000) 'nin dizayn ettiği sisteme göre modifiye edilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi kurulan sistem: her biri 1,5 L çözeltilerden oluşan iki reaksiyon kabından, iyon değiştiriciyi barındıran 5 cm çapında bir reçine sepetinden oluşmaktadır. Ayrıca her iki stok çözeltilere ait birer pH kontrol biriminden oluşan bir on-line pH kontrol sistemi bulunarak, pH kontrolünün daha rahat yapılması amaçlanmıştır. Bunun dışında pH kontrol birimlerinin her birine bağlı olan birer pH elektrodundan ve gerektiğinde çözeltilere asid yada baz içeren stok kaplardan ilave ederek pH ayarı yapmak amacıyla iki adet dozaj pompası bulunmaktadır. On-line pH ayarlaması olmadığı zaman düşük pH'lı çözeltilerin pH'sı yükselmeye, yüksek pH'lı çözeltilerin pH'sı ise artmaya başlar. Bunun sebebi iyon değiştirici üzerinde kalan küçük miktardaki çözeltilerin bir yarı hacimden ötekine taşınmasıdır. Ayrılmanın etkinliğini bozan bu pH değişimleri de otomatik ayarlama ile dengelenmektedir.



Şekil 3.3 pH'ya bağlı Parametrik Pumping yöntemiyle sulu çözeltilerden metal iyonu karışımının ayrılmasına yönelik dizayn edilen sistem

3.3.1 DeneYlerin Yürütülmesi

Çalışmalara başlanmadan önce pH elektrodlarının kalibrasyonları yapıp, çözeltilerin hangi pH'ya ayarlanması isteniyorsa pompa değerleri ona göre düzenlenmiştir.

Ayrılma işleminin gerçekleştirileceği maddeler tartılıp gerekli hacme tamamlanarak iki çözelti de hazırlanmıştır (Ni-Cd-Sitrik asid pH: 3/6 çalışmasının hacmi 1,250 L olarak alınmıştır,fakat reaksiyon kapları küçük geldiği için çözeltinin taşma tehlikesi nedeniyle ve daha rahat çalışılması amacıyla bir sonraki Ni-Cd-Sitrik asid pH: 2/5 çalışmasında çözelti hacmi 1,0 L olarak alınmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda; Ni-Cd-Tartarik asid pH: 2/5, Cu-Co-Sitrik asid pH: 3/6, Cu-Co-Sitrik asid pH: 2/5, Cu-Co-Sitrik asid pH: 2,0/5,5 , Cu-Co-Tartarik asid pH: 2,0/5,5 , Cu-Ni-Sitrik Asid pH:3/6, Cu-Ni-Sitrik asid pH: 2/5, Cu-Ni-Tartarik asid pH: 3/6 ve endüstriyel atık su örneğinde ise daha büyük hacimli kaplar alınarak çözelti hacmi 1,5 L olarak alınmıştır). Çalışmaya başlanmadan önce her iki çözeltiden de 0,5 er mL örnek alınıp saf su ile 20 mL'ye tamamlanmıştır.

İyon değiştirici reçine sepeti içine tartılıp mekanik karıştırıcıya takılıp reaksiyon kaplarının bir tanesine daldırılarak 120 rpm hızla döndürülmeye başlanmıştır. On-line pH kontrol sistemi sayesinde çözeltinin ilk pH'sı ölçülüp istenilen pH'ya ayarlanmıştır, örneğin 3'e. 1 saat sonunda 1. yarı çevrim tamamlanarak, mekanik karıştırıcı durdurulup reçine sepeti dışarıya çıkartılarak karıştırıcı son hızla 10 dakika kadar döndürülmüştür, böylece reçine sepeti üzerinde kalan çözelti kütlelerinin reaksiyon kabına geri alınması sağlanmıştır.

Reçine sepeti diğer reaksiyon kabına daldırılıp tekrar 120 rpm hızla döndürülmeye başlanarak pompalar yardımıyla pH istenilen değere ayarlanmıştır, örneğin 6'ya. 1 saat sonunda 2. yarı çevrim tamamlanıp tekrar aynı işlemler uygulanarak ilk reaksiyon kabıyla 3. yarı çevrim çalışmaya başlanmıştır.

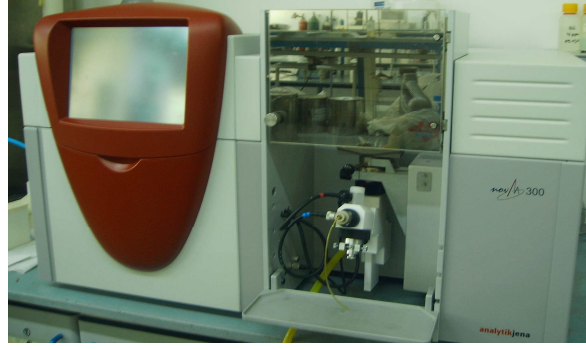
Her yarı çevrim sonunda reaksiyon kabından 0,5 mL örnek alınarak saf su ile 20 mL'ye tamamlanmıştır.

Her bir çözelti, her birinin süresi 1 saat olan 10 yarı çevrimden; toplam çalışma ise 20 yarı çevrimden yada 10 tam çevrimden oluşmaktadır.

Bütün ölçümler Analytikjena marka Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile alınmıştır.

3.4 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ve Enstrümental Parametreler

Bu çalışmada Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Cd^{2+} metallerinin miktarlarının ölçümleri aşağıda gösterilen Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile yapılmıştır.



Şekil 3.4 Analytikjena markalı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Cd^{2+} için Enstrümental Parametreler

Lamba akımı	: 4 mA
Yakıt	: Hava- asetilen
Dalga boyu (λ)	: 228,8 nm
Bant genişliği	: 0,5 nm
Optimum çalışma aralığı	: 0,02- 3,0 mg/ mL

Ni^{2+} için Enstrümental Parametreler

Lamba akımı	: 4 mA
Yakıt	: Hava- asetilen
Dalga boyu (λ)	: 232,0 nm
Bant genişliği	: 0,2 nm
Optimum çalışma aralığı	: 0,01- 2,0 mg/ mL

Cu^{2+} için Enstrümental Parametreler

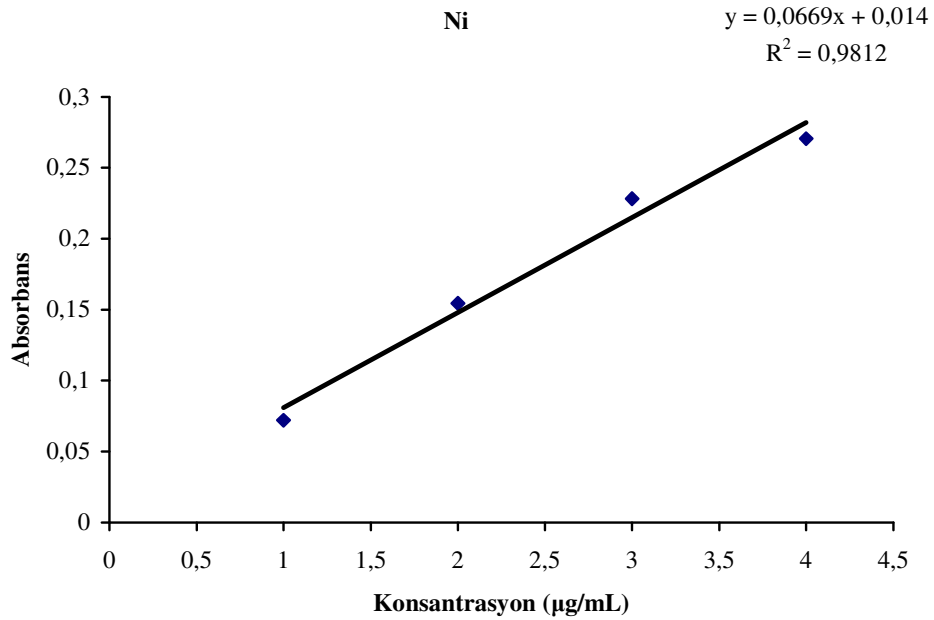
Lamba akımı	: 4 mA
Yakıt	: Hava- asetilen

Dalga boyu (λ) : 324,7 nm
Bant genişliği : 0,5 nm
Optimum alışma aralığı : 0,03- 10,0 mg/ mL

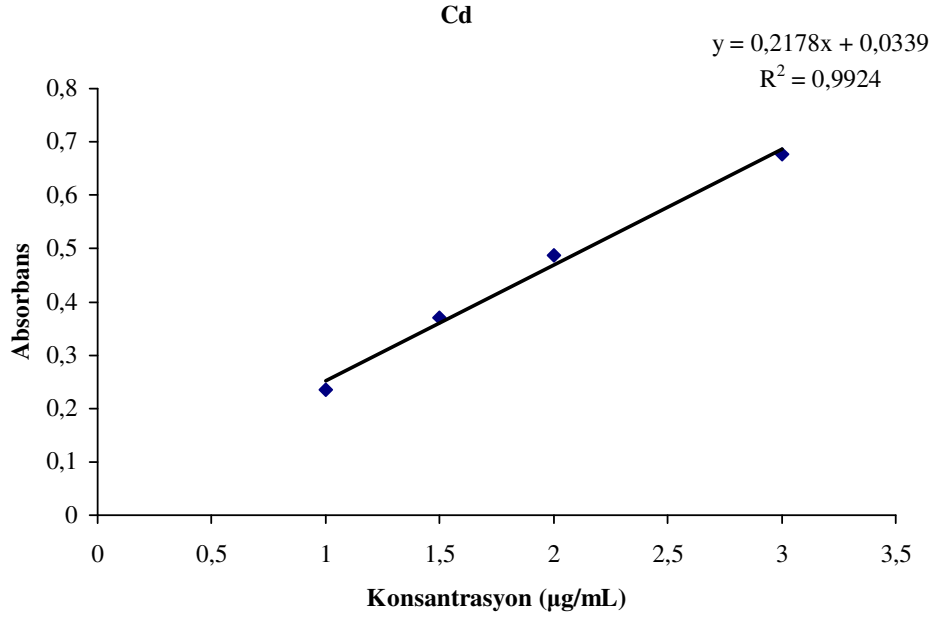
Co²⁺ için Enstrümantal Parametreler

Lamba akımı : 7 mA
Yakıt : Hava- asetilen
Dalga boyu (λ) : 240,7 nm
Bant genişliği : 0,2 nm
Optimum alışma aralığı : 0,05- 15,0 mg/ mL
(FAAS, Analytical Methods; Varian)

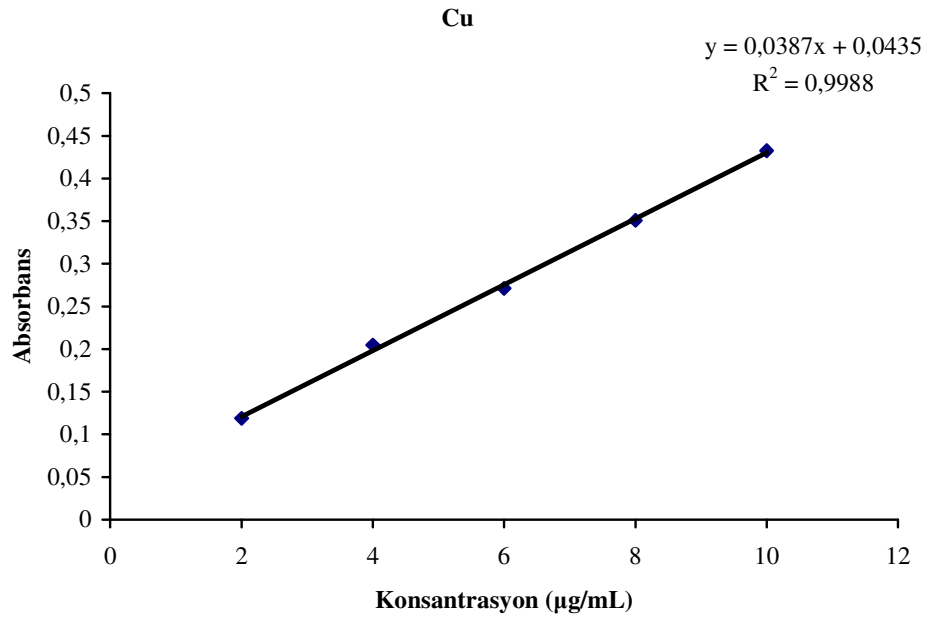
3.5 AAS Standart Grafikleri



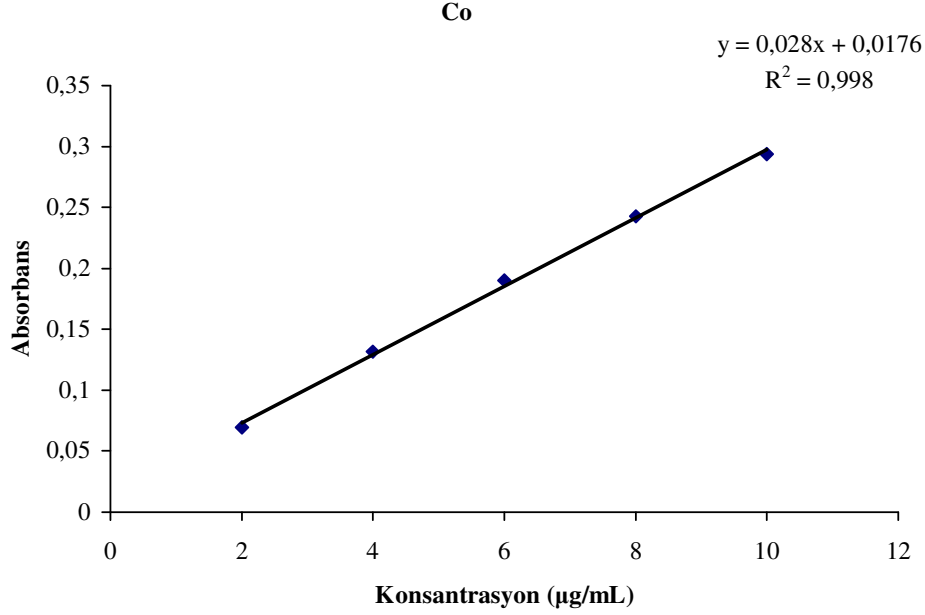
şekil 3.5 Nikel için standart grafiği



Şekil 3.6 Kadmiyum için standart grafiği



Şekil 3.7 Bakır için standart grafiği



Şekil 3.8 Kobalt için standart grafiği

3.6 Ni - Cd Çiftinin Ayrılması ve Geri Kazanımında pH Etkisinin İncelenmesi

3.6.1 Ni - Cd - Sitrik asid, pH: 3,0 / 6,0 çalışması

İyon değiştirici : Amberlite IR-120 [Na⁺] formunda; 5,0 g

NiCl₂.6H₂O : 5,75 mM

CdCl₂ : 4,65 mM

} Ayrılması istenen sentetik metal karışımının bileşimi

Kelat ajanı : Sitrik asid; 5,0 mM

K_(Ni-sitrik asid) : 5x10⁻¹⁵

K_(Cd-sitrik asid) : 1x10⁻⁴

Çözelti Hacmi : 1,250 L

Karıştırma hızı ve süresi : 120 rpm, 1 saat

Alınan örnekler : (0,5 mL örnek + 19,5 mL distile su) olarak seyreltilmiştir.

Hazırlanan çözeltinin hacmi 1250 mL'dir, buradan 0,5 mL örnek alınıp 20 mL'ye tamamlanmaktadır. AAS cihazı tarafından okunan değer ise mg/L cinsindedir. Bu nedenle AAS'de okunan tüm değerlere bir düzeltme hesabı yapılmıştır.

Düzeltilme hesabına örnek: (pH=3'te nikelin 0. zaman diliminde ölçülen, C = 6,762 mg/L değeri için yapılmıştır) 1250 mL ' den 0,5 mL örnek alınıp 20 ml'ye tamamlanmakta ve 20 mL örnekte (6,762 mg/L) ölçülen miktar kadar Ni bulunmaktadır. Bu değer nikel için aynı zamanda C₀, başlangıç konsantrasyonudur.

1000 mL' de 6,762 mg nikel varsa

20 mL' de X mg vardır

$X = (20 \times 6,762) / 1000 = 0,135 \text{ mg} / 20 \text{ mL}$ (0,5 mL örneğin saf su ile 20 mL'ye tamamlanması durumunda)

0,5 mL örnekte $(20 \times 6,762) / 1000$ mg nikel varsa

1250 mL' de X mg nikel olur

$X = (1250 \times 20 \times 6,762) / (1000 \times 0,5) = 338,10 \text{ mg} / 1250 \text{ mL}$

1250 mL' de $(1250 \times 20 \times 6,762) / (1000 \times 0,5)$ mg nikel varsa

1000 mL' de X mg nikel olur

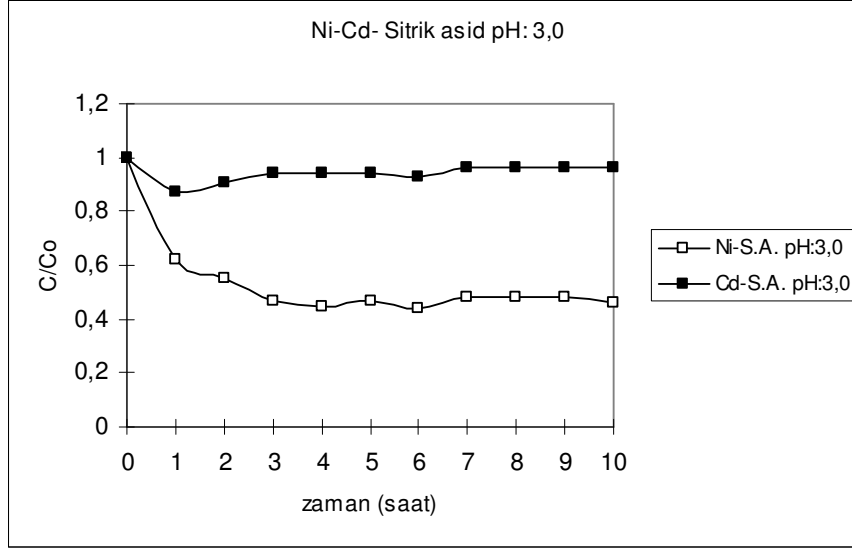
$X = (1250 \times 20 \times 6,762 \times 1000) / (1000 \times 0,5 \times 1250) = (6,762 \times 20) / 0,5 = 270,48 \text{ mg/L}$

$C/C_0 = 270,48 / 270,48 = 1,000$

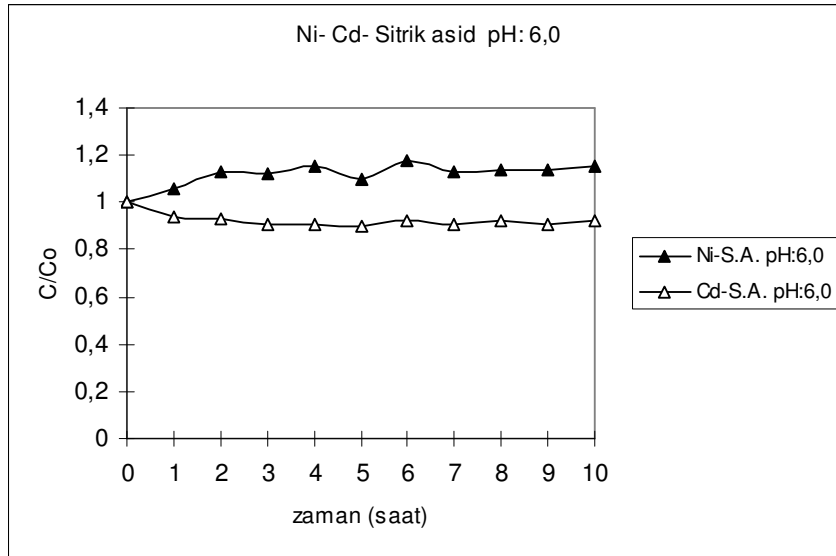
$C/C_0 = 166,80 / 270,48 = 0,617$

Çizelge 3.1 Farklı pH değerlerinde (pH: 3,0/6,0) Ni ve Cd için ölçüm sonuçları

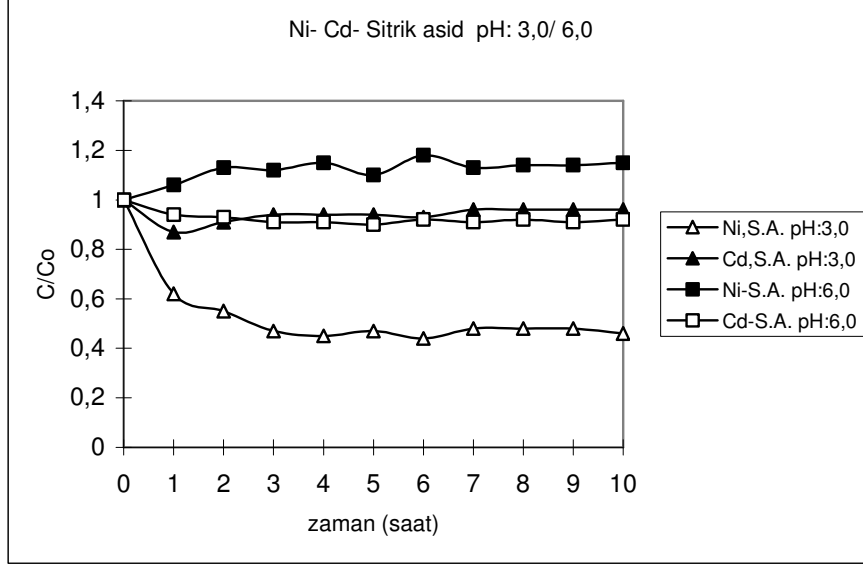
saat	Ni						Cd					
	pH: 3,0			pH: 6,0			pH: 3,0			pH: 6,0		
	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co
0	6,762	270,48	1,000	6,643	265,72	1,000	5,226	208,96	1,000	5,167	207,68	1,000
1	4,170	166,80	0,617	7,079	283,16	1,066	4,564	182,56	0,874	4,867	194,68	0,937
2	3,771	150,84	0,558	7,543	301,72	1,135	4,752	190,08	0,909	4,868	194,72	0,937
3	3,216	128,64	0,476	7,437	297,48	1,119	4,888	195,52	0,936	4,720	188,80	0,909
4	3,079	123,16	0,455	7,647	305,88	1,151	4,922	196,88	0,942	4,742	189,68	0,913
5	3,239	129,56	0,479	7,338	293,52	1,105	4,892	195,58	0,936	4,706	188,24	0,906
6	2,993	119,72	0,443	7,831	313,24	1,179	4,871	194,84	0,932	4,822	192,88	0,928
7	3,288	131,52	0,486	7,523	300,92	1,132	5,005	200,20	0,958	4,750	190,00	0,915
8	3,258	130,32	0,482	7,604	304,16	1,145	4,968	198,72	0,951	4,777	191,08	0,920
9	3,237	129,48	0,479	7,593	303,72	1,143	4,995	199,80	0,956	4,733	189,32	0,911
10	3,160	126,40	0,467	7,683	307,32	1,156	4,957	198,28	0,949	4,790	191,60	0,922



Şekil 3.9 pH:3,0 'da Ni - Cd - Sitrik asid örneğinde, C/C_0 ile çevrim arasındaki dağılım (C : konsantrasyon ; C_0 : başlangıç konsantrasyonu ; C/C_0 : çözelti ortamında iyon şeklinde bulunan metallerin mol kesri).



Şekil 3.10 pH: 6,0 'da Ni - Cd - Sitrik asid örneğinde, C/C_0 ile çevrim arasındaki dağılım.



Şekil 3.11 pH: 3,0/6,0 da Ni – Cd - Sitrik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.

3.6.2 Ni – Cd – Sitrik asid, pH:2,0 / 5,0 çalışması

İyon değiştirici : Amberlite IR-120 [Na⁺] formunda; 5,0 g

NiCl₂.6H₂O : 4,5 mM

CdCl₂ : 3,98 mM

} Ayrılması istenen sentetik metal karışımının bileşimi

Kelat ajanı : Sitrik Asid; 5mM

K_(Ni-sitrik asid) : 5x10⁻¹⁵

K_(Cd-sitrik asid) : 1x10⁻⁴

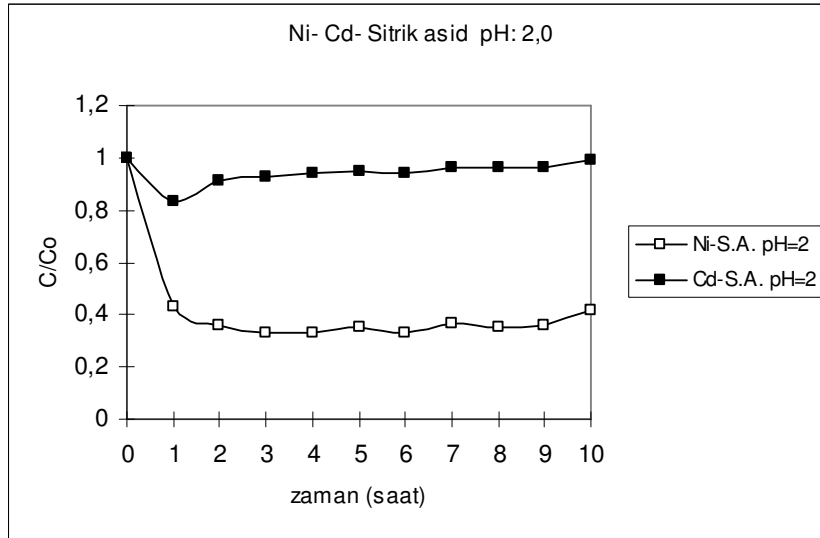
Çözelti Hacmi : 1,0 L

Karıştırma hızı ve süresi : 120 rpm, 1 saat

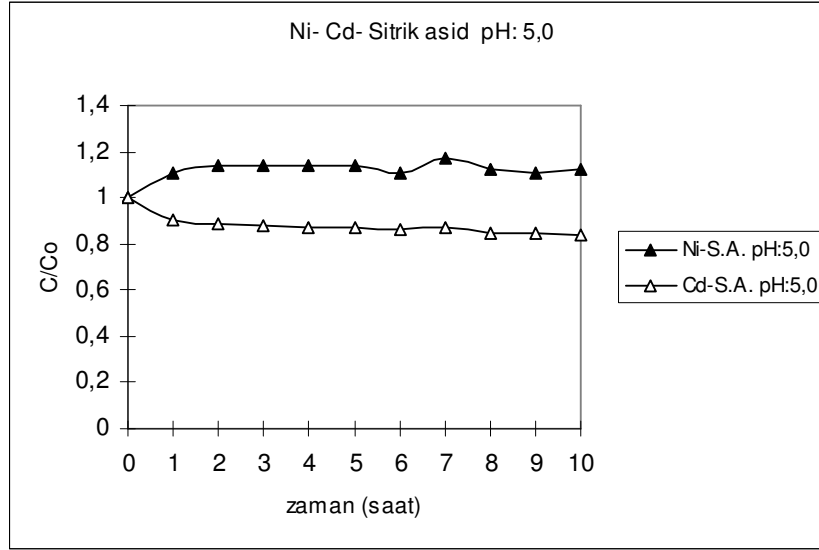
Alınan örnekler : (0,5 mL örnek + 19,5 mL distile su) olarak seyreltilmiştir.

Çizelge 3.2 Farklı pH değerlerinde (pH: 2,0/5,0) Ni ve Cd için ölçüm sonuçları

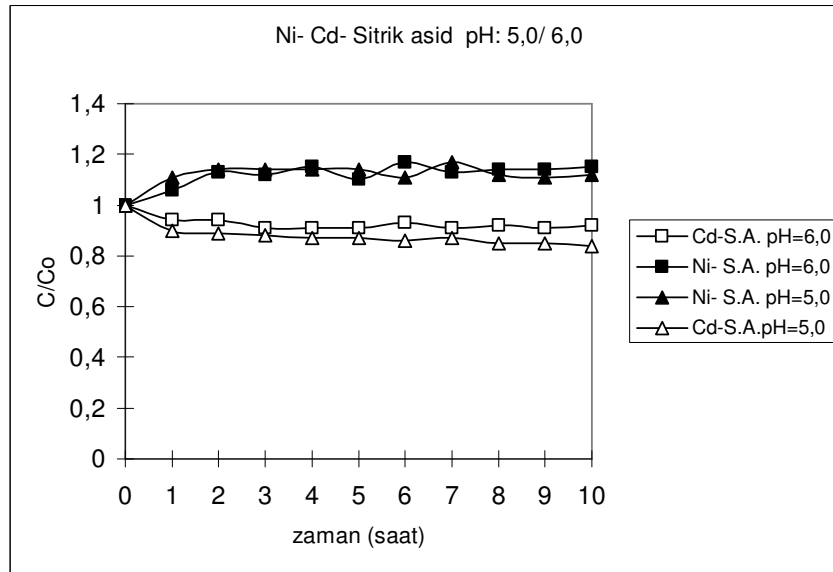
saat	Ni						Cd					
	pH: 2,0			pH: 5,0			pH: 2,0			pH: 5,0		
	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co
0	6,436	257,44	1,000	6,478	259,12	1,000	5,040	205,60	1,000	5,131	205,24	1,000
1	2,783	111,32	0,432	7,208	288,32	1,113	4,249	169,96	0,826	4,645	185,80	0,905
2	2,310	92,40	0,359	7,381	295,24	1,139	4,679	187,16	0,910	4,570	182,80	0,891
3	2,122	84,88	0,329	7,392	295,68	1,141	4,769	190,76	0,928	4,548	181,92	0,886
4	2,119	84,76	0,329	7,368	294,72	1,137	4,813	192,52	0,936	4,479	179,16	0,873
5	2,247	89,88	0,349	7,420	296,80	1,145	4,911	196,44	0,955	4,470	178,80	0,871
6	2,137	85,48	0,330	7,216	288,64	1,114	4,860	194,40	0,945	4,398	175,92	0,857
7	2,379	95,16	0,369	7,619	304,76	1,176	4,953	198,12	0,963	4,477	179,08	0,872
8	2,266	90,64	0,352	7,248	289,92	1,118	4,919	196,76	0,957	4,376	175,04	0,853
9	2,354	94,16	0,365	7,204	288,16	1,112	4,961	198,44	0,965	4,348	173,92	0,847
10	2,697	107,88	0,419	7,263	290,52	1,112	5,099	203,96	0,992	4,331	173,24	0,844



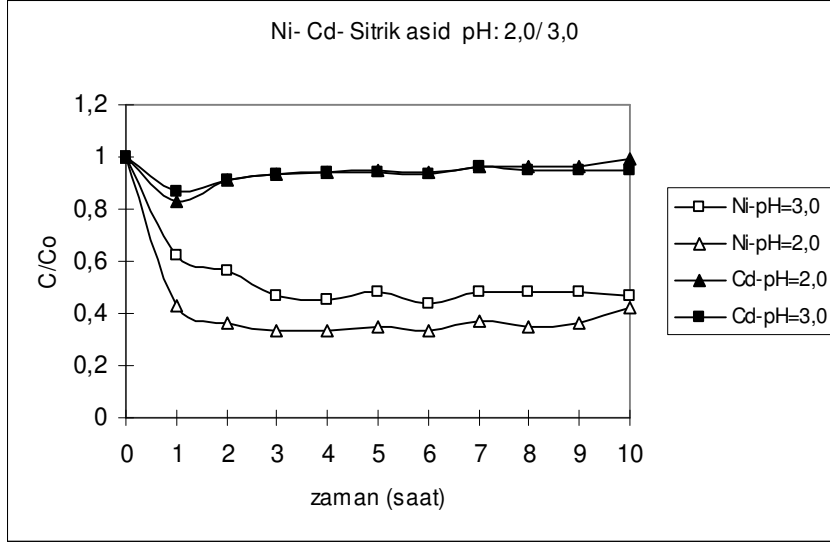
Şekil 3.12 pH: 2,0'da Ni – Cd - Sitrik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.



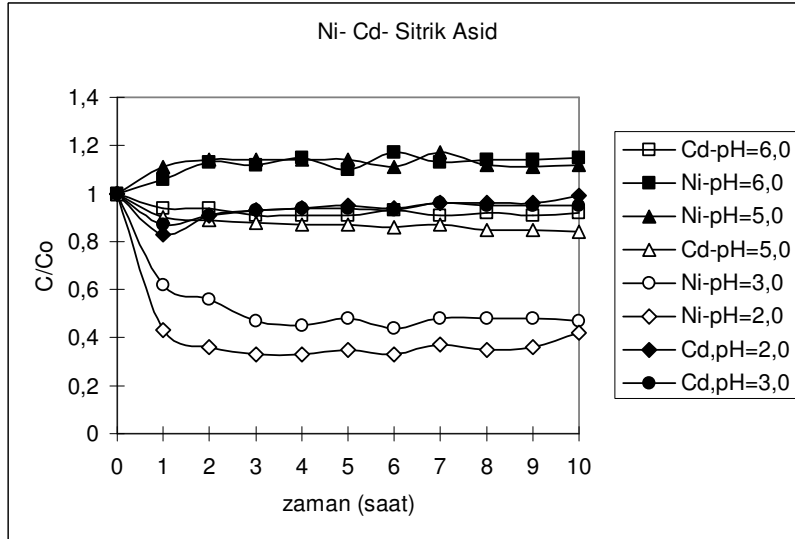
Şekil 3.13 pH: 5,0 'da Ni – Cd - Sitrik Asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.



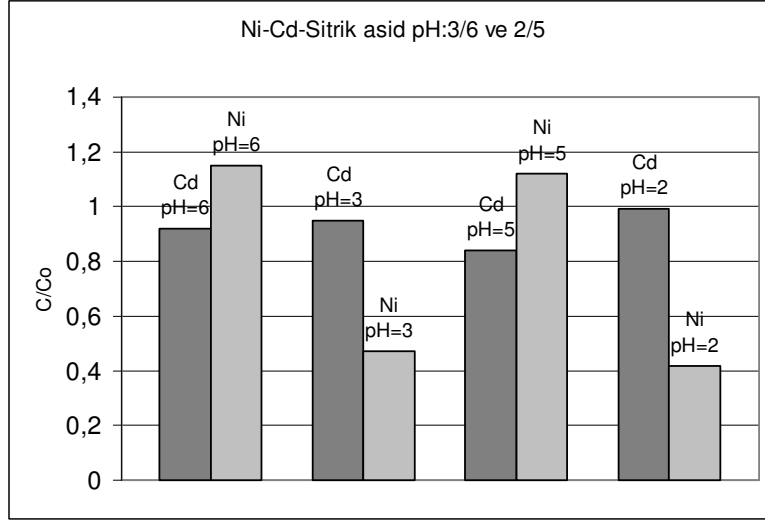
Şekil 3.14 pH : 5,0 ve pH : 6,0 'da Ni – Cd - Sitrik asid örneklerinin, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.



Şekil 3.15 pH: 2,0 ve pH:3,0 'da Ni – Cd - Sitrik asid örneklerinin, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması



Şekil 3.16 Ni – Cd - Sitrik Asid pH:3,0 / 6,0 ve pH: 2,0 / 5,0 örneklerinin, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.



Şekil 3.17 Ni – Cd - Sitrik Asid pH:3,0 / 6,0 ve pH: 2,0 / 5,0 örneklerinin son konsantrasyonları

Laboratuvar çalışmalarında 0. çevrimdeki yani deneye başlamadan önceki Ni – Cd - Sitrik Asid çözeltisinin rengi ve 10. çevrim sonundaki renk değişimi aşağıda görülmektedir.



Şekil 3.18 Ni - Cd -Sitrik asid 0. çevrim ve Ni – Cd - Sitrik Asid 10. çevrim

3.7 Ni-Cd Çiftinin Ayrılması ve Geri Kazanımında Kelat Ajanı Etkisinin İncelenmesi

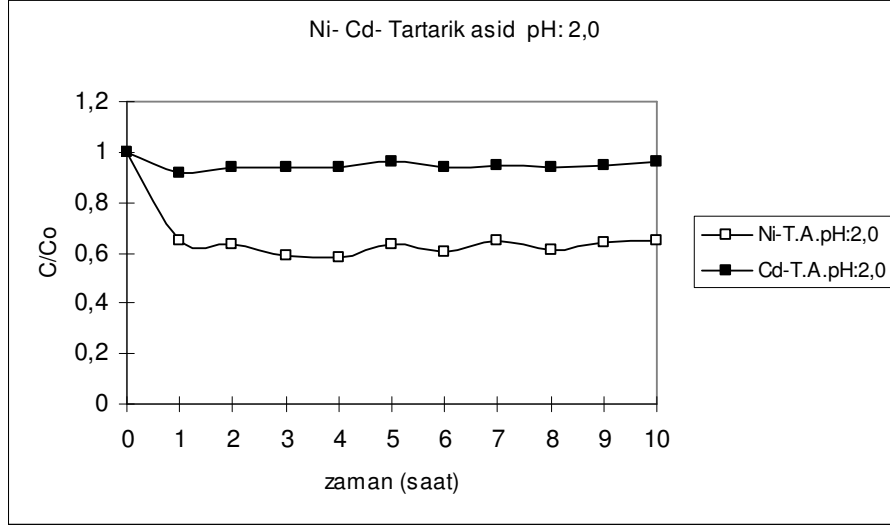
3.7.1 Ni – Cd -Tartarik asid, pH: 2,0 / 5,0 çalışması

İyon değiştirici : Amberlite IR-120 [Na⁺] formunda; 5,0 g

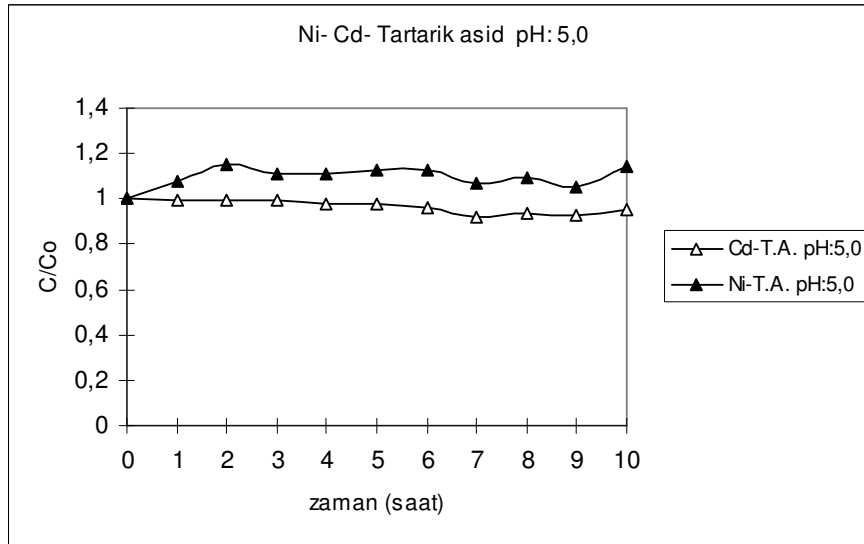
NiCl ₂ .6H ₂ O	: 6,02 mM	} Ayrılması istenen sentetik metal karışımının bileşimi
CdCl ₂	: 5,31 mM	
Kelat ajanı	: Tartarik asid; 5,0 mM	
K _(Ni-tartarik asid)	: 1,2x10 ⁻¹⁰	
K _(Cd-tartarik asid)	: 1,58x10 ⁻³	
Çözelti Hacmi	: 1,5 L	
Karıştırma hızı ve süresi	: 120 rpm, 1 saat	
Alınan örnekler	: (0,5 mL örnek + 19,5 mL distile su) olarak seyreltilmiştir.	

Çizelge 3.3 Farklı pH değerlerinde (pH: 2,0/5,0) Ni ve Cd için ölçüm sonuçları

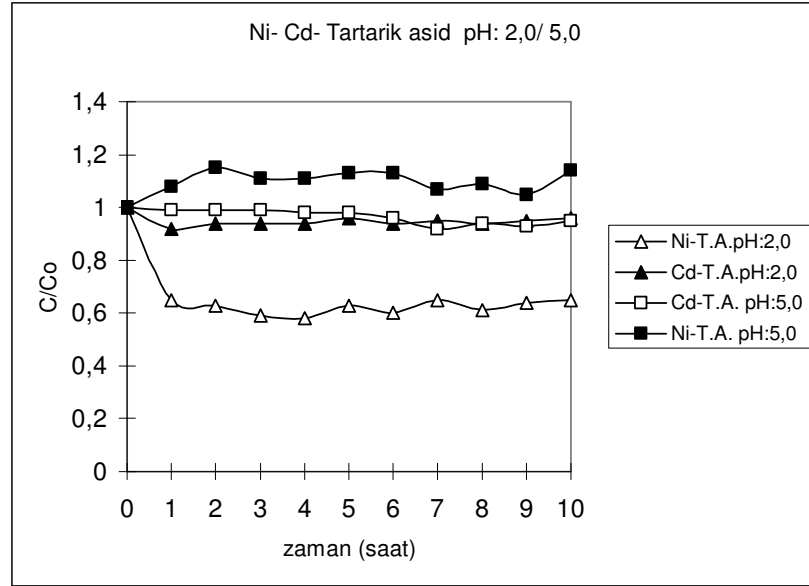
saat	Ni						Cd					
	pH: 2,0			pH: 5,0			pH: 2,0			pH: 5,0		
	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co
0	5,890	235,60	1,000	5,703	228,12	1,000	4,317	172,68	1,000	4,111	164,44	1,000
1	3,811	152,44	0,647	6,198	247,92	1,087	3,965	158,60	0,918	4,073	162,92	0,990
2	3,811	152,44	0,647	6,574	262,96	1,115	4,039	161,56	0,935	4,073	162,92	0,990
3	3,505	140,20	0,595	6,324	252,96	1,108	4,047	161,88	0,937	4,073	162,92	0,990
4	3,446	137,84	0,585	6,338	253,52	1,111	4,047	161,88	0,937	4,029	161,15	0,980
5	3,732	149,28	0,633	6,447	257,88	1,130	4,131	165,24	0,957	4,020	160,82	0,978
6	3,534	141,36	0,600	6,437	257,48	1,128	4,056	162,24	0,939	3,942	157,69	0,959
7	3,837	153,48	0,651	6,130	254,20	1,075	4,129	165,16	0,956	3,793	151,72	0,922
8	3,610	144,40	0,613	6,211	248,44	1,089	4,062	162,48	0,941	3,876	155,04	0,943
9	3,767	150,68	0,639	5,992	239,68	1,050	4,098	163,92	0,949	3,821	152,84	0,929
10	3,861	154,44	0,655	6,501	260,04	1,139	4,143	165,72	0,959	3,928	157,12	0,955



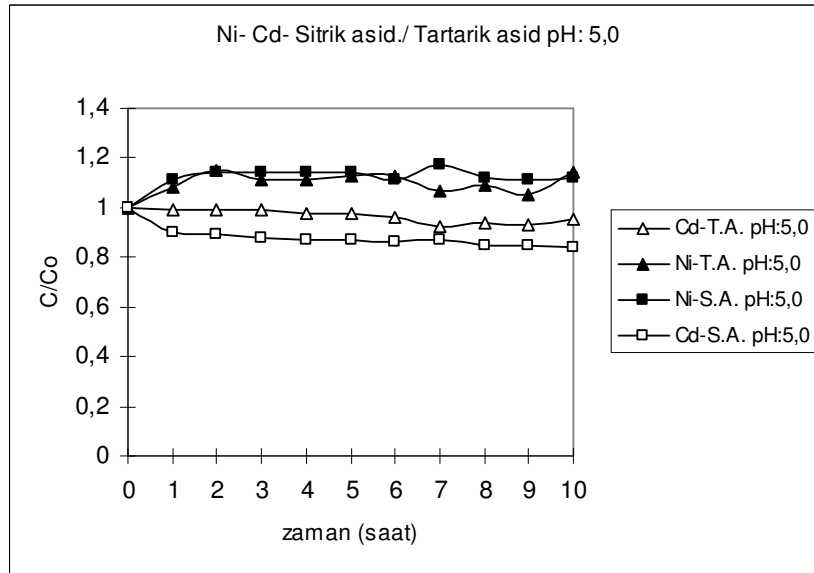
Şekil 3.19 pH: 2,0 'da Ni – Cd - Tartarik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.



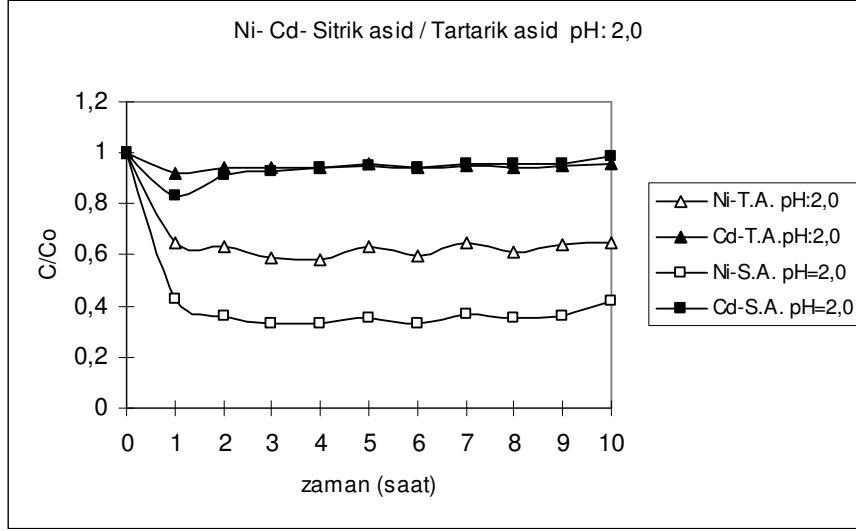
Şekil 3.20 pH: 5,0 'da Ni – Cd - Tartarik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.



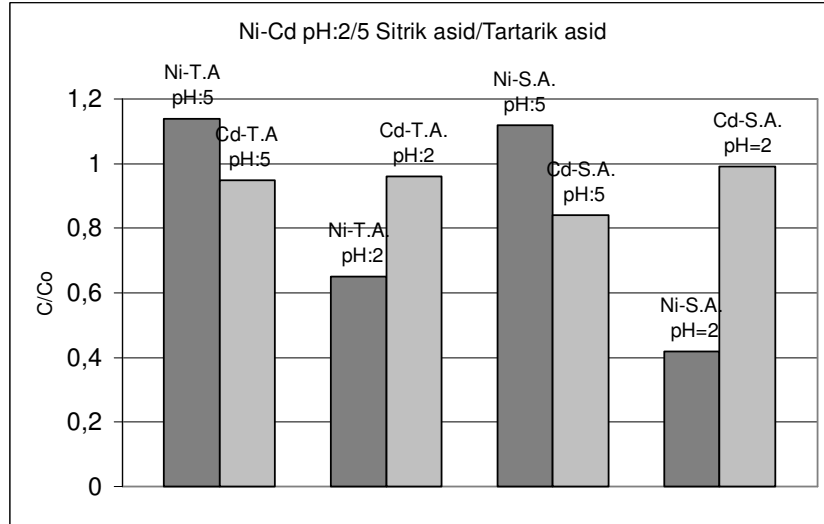
Şekil 3.21 pH: 2,0 / 5,0 'da Ni – Cd - Tartarik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılımların karşılaştırılması.



Şekil 3.22 pH: 5,0 'da Ni – Cd – Tartarik asid / Sitrik asid örneklerinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılımların karşılaştırılması.



Şekil 3.23 pH: 2,0 'da Ni – Cd – Tartarik asid /Sitrik asid örneklerinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılımların karşılaştırılması.



Şekil 3.24 pH: 2/5 Ni – Cd – Tartarik asid /Sitrik asid örneklerinde, son konsantrasyonların karşılaştırılması.

3.8 Cu - Co Çiftinin Ayrılması ve Geri Kazanımında pH Etkisinin İncelenmesi

3.8.1 Cu - Co - Sitrik asid, pH: 3,0 / 6,0 çalışması

İyon değiştirici : Amberlite IR-120 [Na⁺] formunda; 5,0 g

CuCl₂.2H₂O : 6,42 mM

CoCl₂.6H₂O : 7,98 mM

} Ayrılması istenen sentetik metal karışımının bileşimi

Kelat ajanı : Sitrik asid; 5,0 mM

K_(Cu-sitrik asid) : 1x10⁻¹⁸

K_(Co-sitrik asid) : 1,48x10⁻⁵

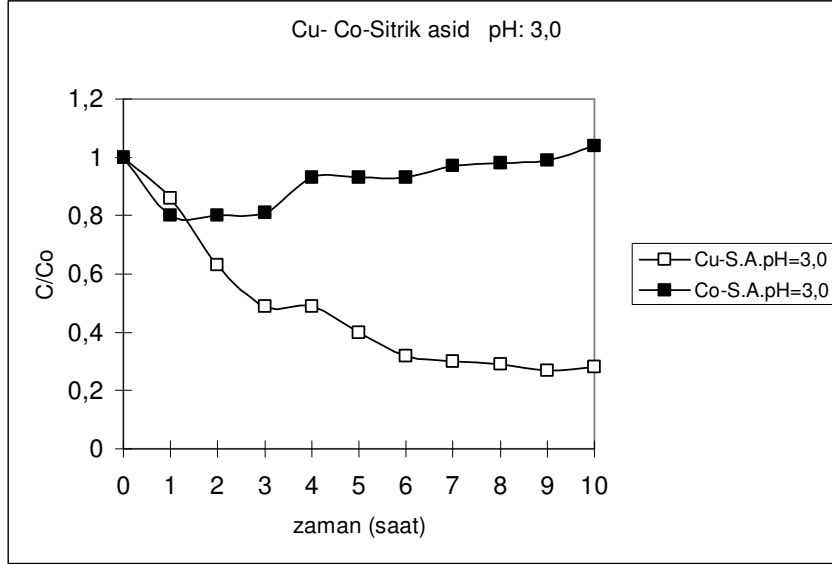
Çözelti Hacmi : 1,5 L

Karıştırma hızı ve süresi : 120 rpm, 1 saat

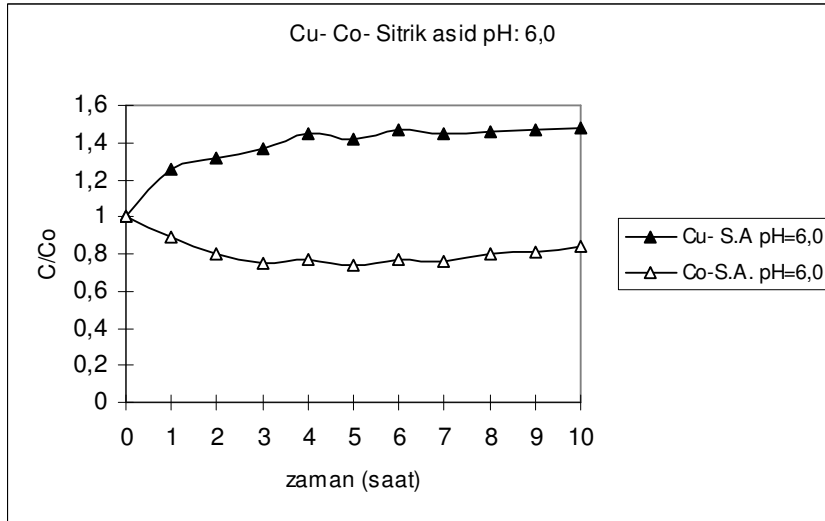
Alınan örnekler : (0,5 mL örnek + 19,5 mL distile su) olarak seyreltilmiştir.

Çizelge 3.4 Farklı pH değerlerinde (pH: 3,0/6,0) Cu ve Co için ölçüm sonuçları

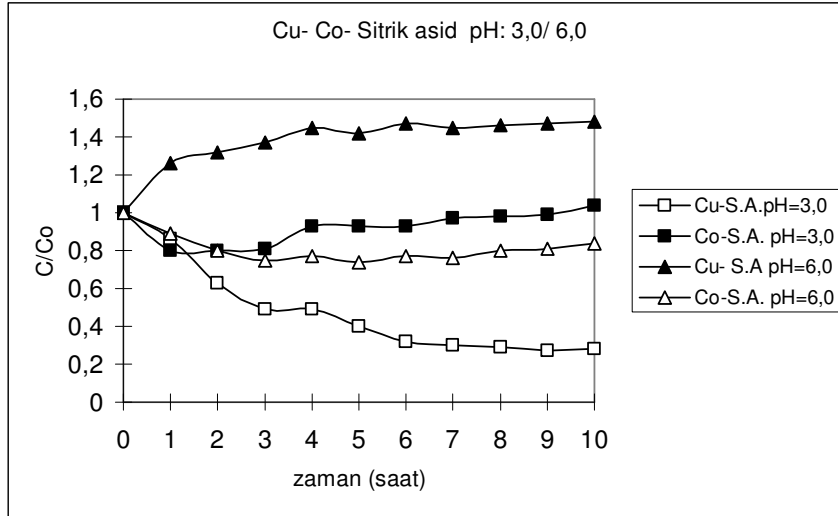
saat	Cu						Co					
	pH: 3,0			pH: 6,0			pH: 3,0			pH: 6,0		
	mg/L	Cx(20/ 0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/ 0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/ 0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/ 0,5)	C/Co
0	6,796	271,84	1,000	7,096	282,76	1,000	7,852	314,08	1,000	8,733	349,32	1,000
1	5,876	235,04	0,864	8,897	355,88	1,258	6,328	253,15	0,806	7,795	311,80	0,893
2	4,267	170,68	0,628	9,323	372,92	1,319	6,344	253,77	0,808	7,010	280,40	0,803
3	3,343	133,72	0,492	9,683	387,32	1,369	6,343	253,72	0,808	6,595	263,80	0,755
4	3,331	133,24	0,490	10,27	410,80	1,453	7,285	291,40	0,928	6,729	269,16	0,770
5	2,717	108,68	0,399	10,04	401,60	1,420	7,292	291,68	0,928	6,432	257,28	0,736
6	2,213	88,52	0,326	10,42	416,80	1,474	7,302	292,08	0,929	6,784	271,36	0,777
7	2,062	82,48	0,303	10,23	409,20	1,447	7,644	305,76	0,973	6,686	267,44	0,765
8	1,995	79,80	0,293	10,35	414,00	1,465	7,677	307,08	0,977	7,026	281,04	0,804
9	1,863	74,52	0,274	10,38	415,20	1,468	7,709	308,36	0,982	7,120	284,80	0,815
10	1,903	76,12	0,280	10,44	417,60	1,477	8,133	325,32	1,036	7,402	296,08	0,847



Şekil 3.25 pH: 3,0 'da Cu- Co- Sitrik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.



Şekil 3.26 pH: 6,0 'da Cu - Co - Sitrik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.



Şekil 3.27 pH: 3,0 / 6,0 'da Cu – Co - Sitrik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılımların karşılaştırılması.

3.8.2 Cu - Co - Sitrik asid, pH: 2,0 / 5,0 çalışması

İyon değiştirici : Amberlite IR-120 [Na⁺] formunda; 5,0 g

CuCl₂.2H₂O : 7,48 mM

CoCl₂.6H₂O : 10,48 mM

} Ayrılması istenen sentetik metal karışımının bileşimi

Kelat ajanı : Sitrik asid; 5,0 mM

K_(Cu-sitrik asid) : 1x10⁻¹⁸

K_(Co-sitrik asid) : 1,48x10⁻⁵

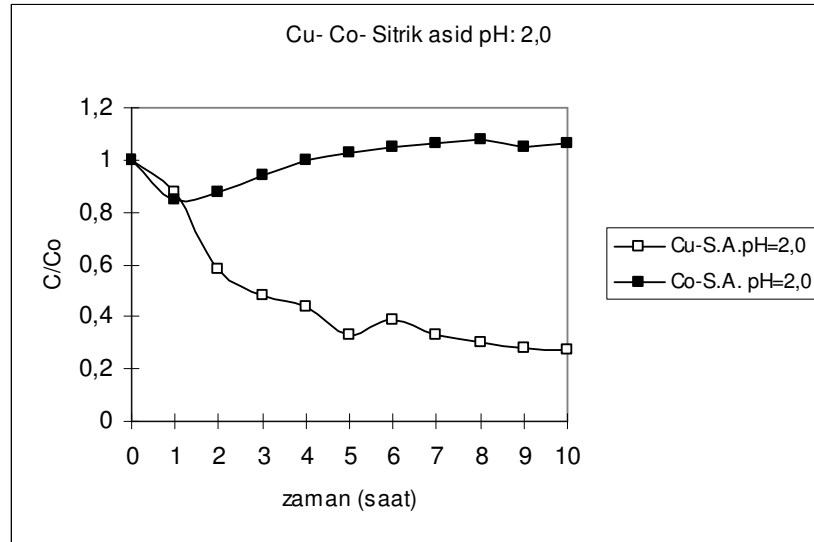
Çözelti Hacmi : 1,5 L

Karıştırma hızı ve süresi : 120 rpm, 1 saat

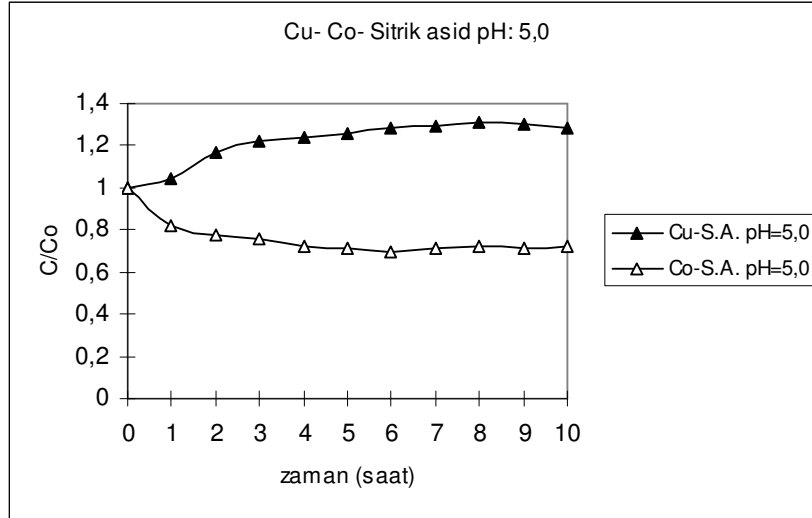
Alınan örnekler : (0,5 mL örnek + 19,5 mL distile su) olarak seyreltilmiştir.

Çizelge 3.5 Farklı pH değerlerinde (pH: 2,0/5,0) Cu ve Co için ölçüm sonuçları

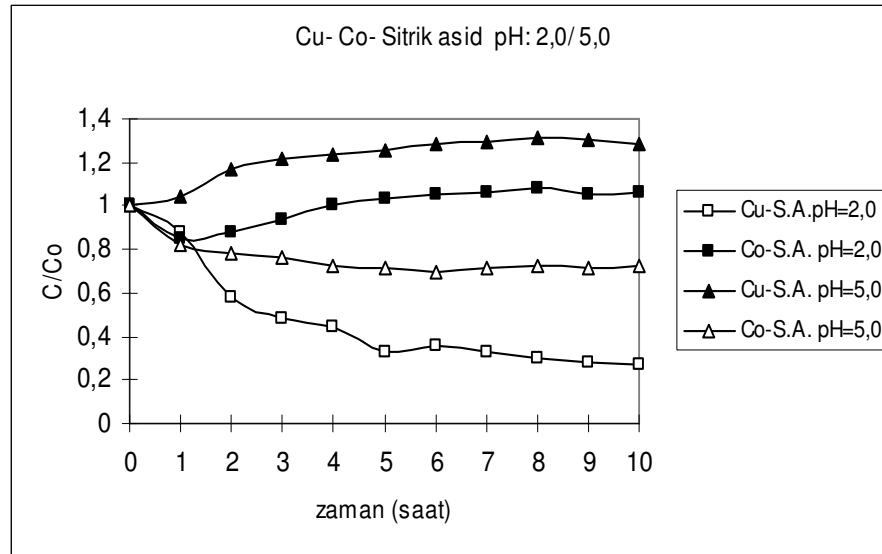
saat	Cu						Co					
	pH: 2,0			pH: 5,0			pH: 2,0			pH: 5,0		
	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co
0	7,919	316,76	1,000	8,147	325,88	1,000	10,31	412,40	1,000	11,74	469,60	1,000
1	6,964	287,56	0,908	8,473	338,92	1,040	8,750	350,00	0,848	9,605	384,20	0,818
2	4,612	184,48	0,582	9,549	381,96	1,172	9,138	365,52	0,886	9,173	366,92	0,781
3	3,854	154,16	0,486	9,908	396,32	1,216	9,680	387,20	0,939	8,995	359,80	0,766
4	3,519	140,76	0,444	10,08	403,20	1,237	10,30	412,02	1,000	8,520	340,80	0,726
5	2,591	103,64	0,327	10,31	412,40	1,265	10,64	425,61	1,032	8,402	336,08	0,716
6	3,128	125,12	0,395	10,40	416,00	1,276	10,88	435,20	1,055	8,303	332,12	0,707
7	2,601	104,04	0,328	10,53	421,20	1,292	10,92	436,79	1,059	8,348	333,92	0,711
8	2,425	97,00	0,306	10,67	426,80	1,309	11,11	444,40	1,078	8,496	339,84	0,724
9	2,286	91,44	0,288	10,55	422,00	1,295	10,87	434,80	1,054	8,398	335,92	0,715
10	2,194	87,76	0,277	10,42	416,80	1,279	10,91	436,39	1,058	8,460	338,40	0,720



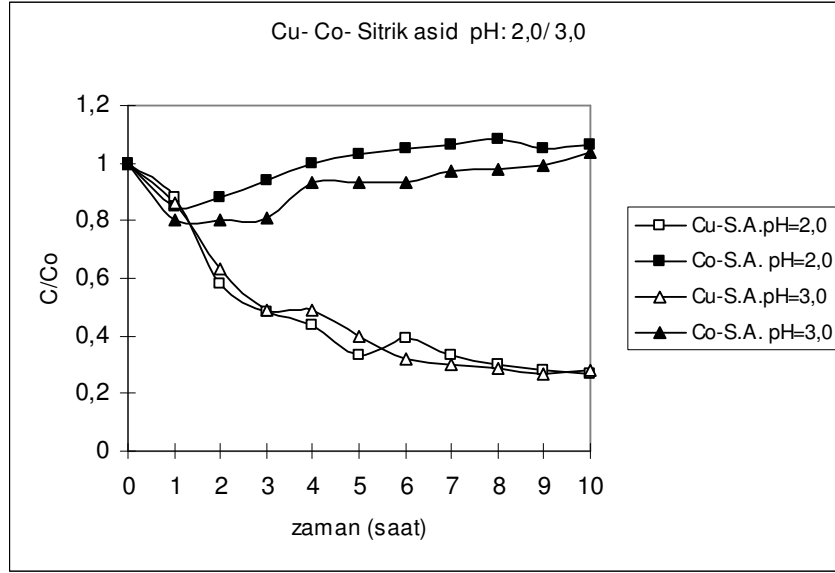
Şekil 3.28 pH: 2,0 'da Cu – Co - Sitrik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.



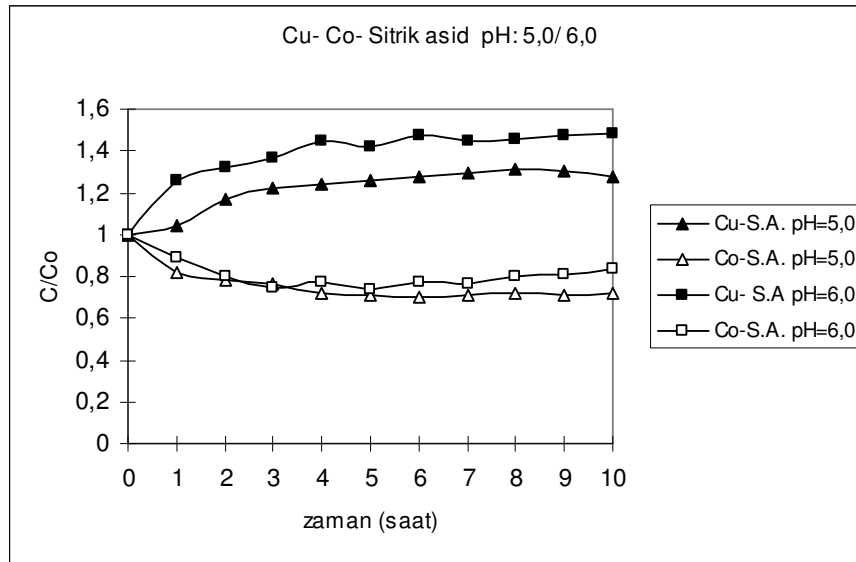
Şekil 3.29 pH: 5,0 'da Cu – Co - Sitrik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.



Şekil 3.30 Cu - Co - Sitrik asid pH: 2,0 / 5,0 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım



Şekil 3.31 Cu - Co - Sitrik asid pH: 2,0 / 3,0 örneklerinin, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.



Şekil 3.32 Cu - Co - Sitrik asid pH: 5,0 / 6,0 örneklerinin, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.

3.8.3 Cu – Co – Sitrik asid, pH: 2,0 / 5,5 çalışması

İyon değiştirici : Amberlite IR-120 [Na⁺] formunda; 5,0 g

CuCl₂.2H₂O : 7,05 mM
 CoCl₂.6H₂O : 7,01 mM

} Ayrılması istenen sentetik metal karışımının bileşimi

Kelat ajanı : Sitrik asid; 5,0 mM

K_(Cu-sitrik asid) : 1x10⁻¹⁸

K_(Co-sitrik asid) : 1,48x10⁻⁵

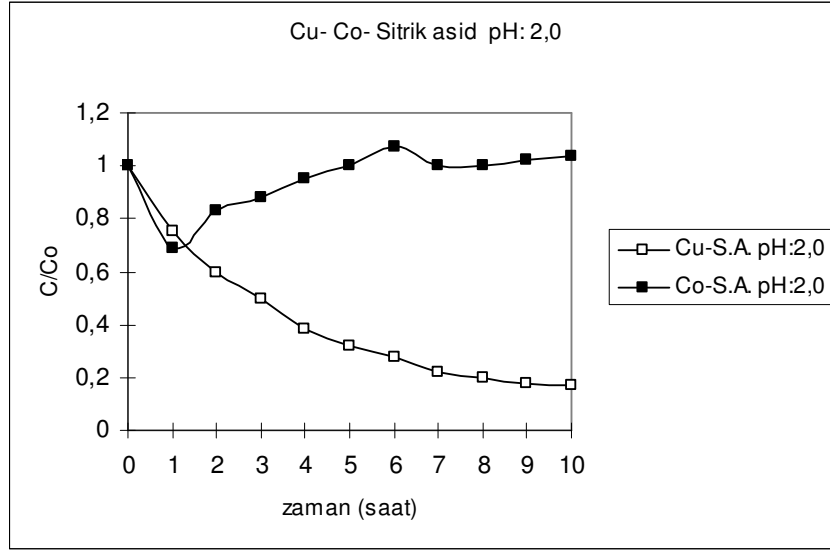
Çözelti Hacmi : 1,5 L

Karıştırma hızı ve süresi : 120 rpm, 1 saat

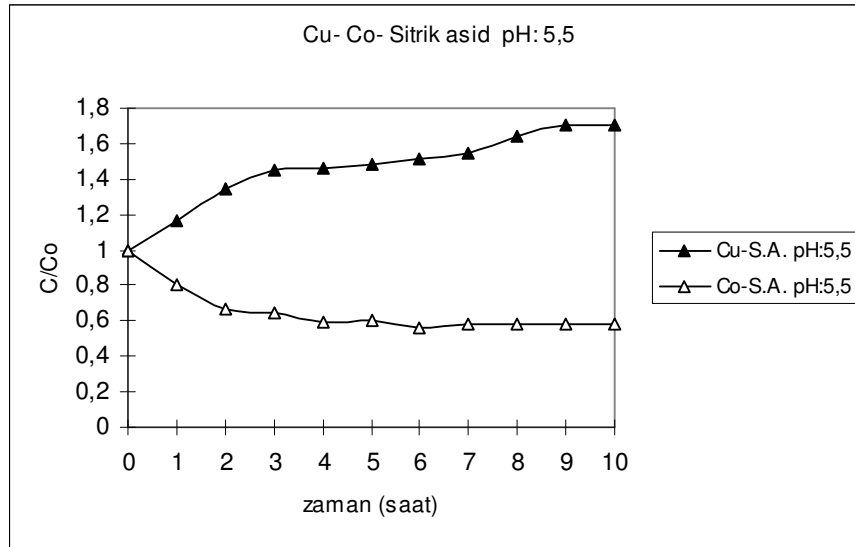
Alınan örnekler : (0,5 mL örnek + 19,5 mL distile su) olarak seyreltilmiştir.

Çizelge 3.6 Farklı pH değerlerinde(pH: 2,0/5,5) Cu ve Co için ölçüm sonuçları

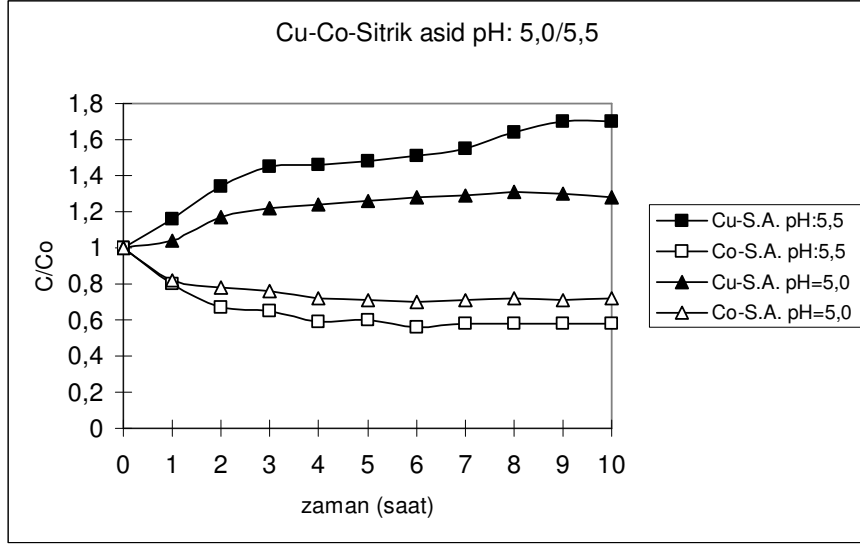
saat	Cu						Co					
	pH: 2,0			pH: 5,5			pH: 2,0			pH: 5,5		
	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co
0	7,462	298,48	1,000	6,576	263,04	1,000	6,896	275,84	1,000	7,054	282,16	1,000
1	5,599	223,96	0,750	7,608	304,32	1,156	4,762	190,48	0,690	5,683	227,32	0,806
2	4,497	179,88	0,603	8,791	315,64	1,337	5,704	228,16	0,827	4,747	189,88	0,673
3	3,740	149,59	0,501	9,535	381,41	1,450	6,072	242,88	0,880	4,595	183,80	0,651
4	2,829	113,16	0,379	9,621	384,84	1,463	6,549	261,96	0,949	4,182	167,28	0,593
5	2,410	96,40	0,323	9,791	391,66	1,489	6,835	273,84	0,993	4,398	175,92	0,623
6	2,134	85,36	0,286	9,943	397,72	1,512	7,385	295,40	1,071	3,974	158,96	0,563
7	1,638	65,52	0,219	10,21	408,40	1,555	6,793	275,52	0,998	4,098	163,92	0,581
8	1,546	61,84	0,207	10,78	431,20	1,639	6,801	275,53	0,999	4,126	165,04	0,585
9	1,376	55,04	0,184	11,12	444,79	1,691	7,037	281,48	1,021	4,330	173,20	0,586
10	1,291	51,64	0,173	10,73	429,21	1,632	7,159	286,36	1,039	4,110	164,39	0,580



Şekil 3.33 Cu – Co – Sitrik asid pH: 2,0 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.



Şekil 3.34 Cu – Co – Sitrik asid pH: 5,5 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.



Şekil 3.35 Cu – Co - Sitrik asid pH: 5,0 / 5,5 örneklerinin, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.

Laboratuvar çalışmalarında 0. çevrimdeki yani deneye başlamadan önceki Cu - Co - Sitrik Asid çözeltisinin rengi ve 10. çevrim sonundaki renk değişimi aşağıda görülmektedir.



Şekil 3.36 Cu - Co- Sitrik asid 0. çevrim ve Cu – Co – Sitrik asid 10. çevrim

3.9 Cu - Co Çiftinin Ayrılması ve Geri Kazanımında Kelat Ajanı Etkisinin İncelenmesi

3.9.1 Cu – Co - Tartarik asid, pH: 2,0 / 5,5 çalışması

İyon değiştirici : Amberlite IR-120 [Na⁺] formunda; 5,0 g

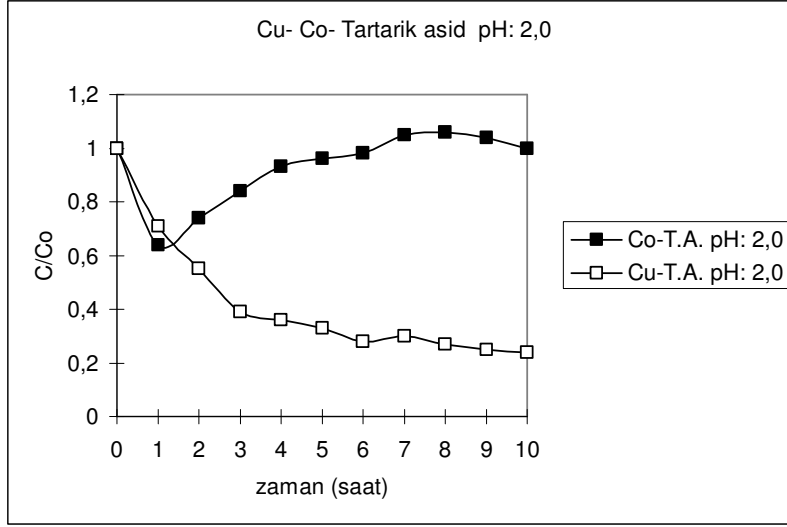
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 7,27 mM
 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 8,10 mM

} Ayrılması istenen sentetik metal karışımının bileşimi

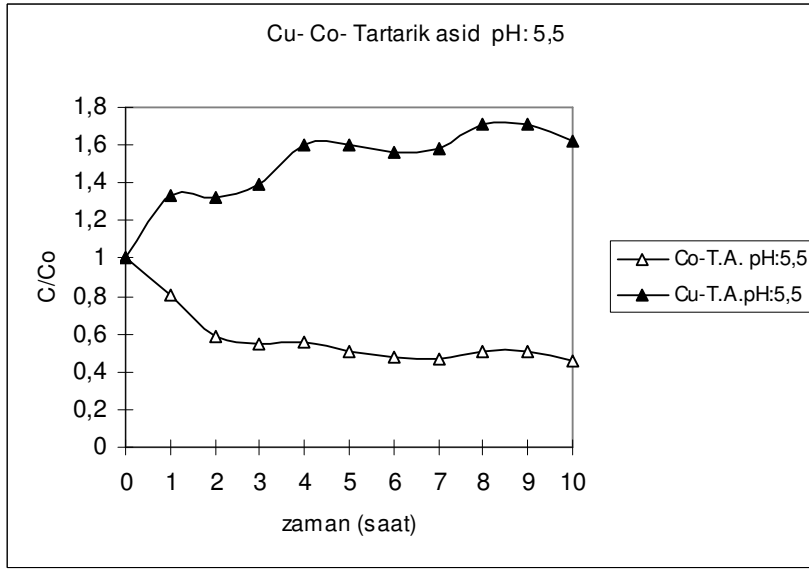
Kelat ajanı : Tartarik asid; 5,0 mM
 $K_{(\text{Cu-tartarik asid})}$: $6,3 \times 10^{-4}$
 $K_{(\text{Co-tartarik asid})}$: $7,9 \times 10^{-3}$
 Çözelti Hacmi : 1,5 L
 Karıştırma hızı ve süresi : 120 rpm, 1 saat
 Alınan örnekler : (0,5 mL örnek + 19,5 mL distile su) olarak seyreltilmiştir.

Çizelge 3.7 Farklı pH değerlerinde (pH: 2,0/5,5) Cu ve Co için ölçüm sonuçları

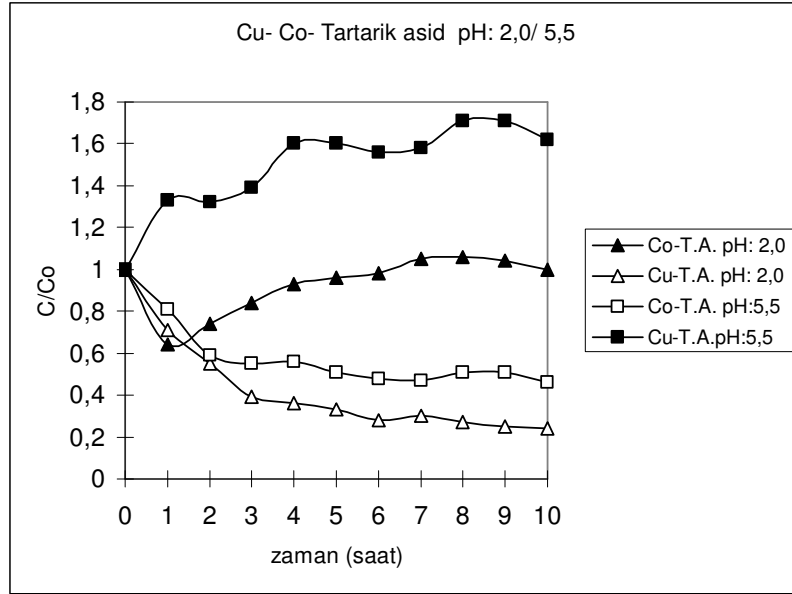
saat	Cu						Co					
	pH: 2,0			pH: 5,5			pH: 2,0			pH: 5,5		
	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co
0	7,703	308,12	1,000	7,668	306,72	1,000	7,968	318,72	1,000	7,863	314,52	1,000
1	5,450	218,00	0,707	10,23	409,20	1,334	5,073	202,92	0,636	6,346	253,84	0,807
2	4,267	170,68	0,554	10,12	404,80	1,319	5,924	236,96	0,743	4,952	186,08	0,591
3	3,009	120,36	0,391	10,66	426,40	1,390	6,696	267,84	0,840	4,368	174,72	0,555
4	2,816	112,64	0,365	12,29	491,60	1,603	7,397	295,88	0,928	4,402	176,08	0,559
5	2,534	101,36	0,329	12,30	491,61	1,603	7,689	307,56	0,965	4,018	160,72	0,511
6	2,205	88,20	0,286	11,97	478,80	1,561	7,803	312,12	0,979	3,835	153,40	0,487
7	2,365	64,60	0,307	12,11	484,40	1,579	8,383	335,32	1,052	3,760	150,40	0,478
8	2,112	84,48	0,274	13,13	525,21	1,712	8,432	337,28	1,058	4,022	160,88	0,511
9	1,965	78,60	0,255	13,03	521,20	1,699	8,249	329,96	1,035	4,071	162,84	0,517
10	1,848	73,92	0,239	12,35	494,00	1,611	8,000	320,00	1,004	3,673	146,92	0,467



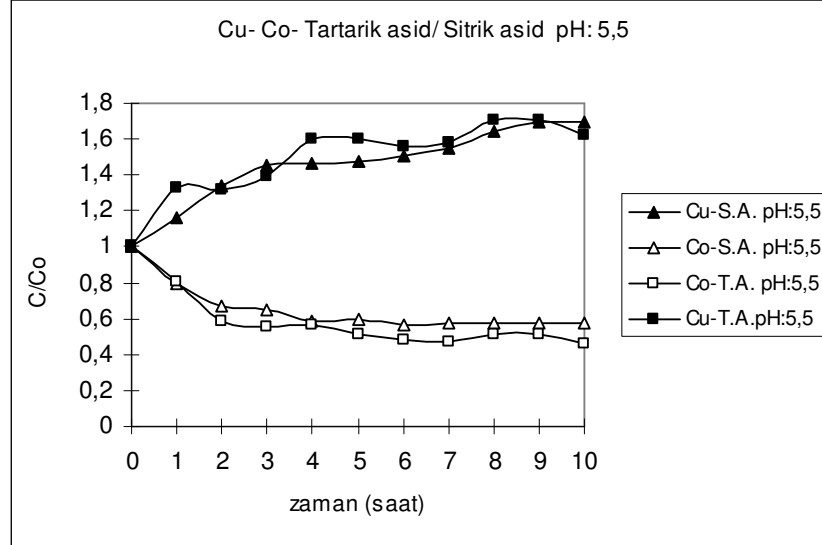
Şekil 3.37 pH: 2,0 'da Cu- Co - Tartarik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.



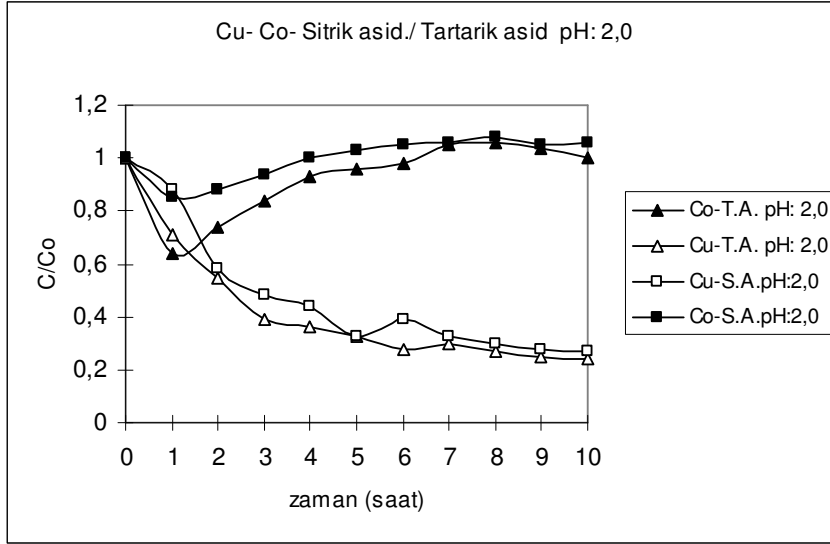
Şekil 3.38 pH: 5,5 'ta Cu- Co - Tartarik asid örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.



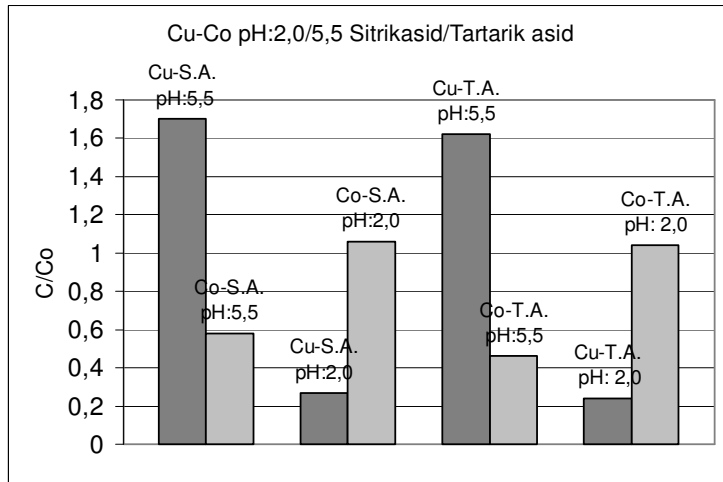
Şekil 3.39 Cu – Co - Tartarik asid pH: 2,0 / 5,5 örneğinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.



Şekil 3.40 Cu – Co – Sitrik asid / Tartarik asid pH: 5,5 örneklerinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.



Şekil 3.41 Cu – Co – Tartarik asid pH: 2,0 ve Cu-Co-Sitrik asid pH:2,0 örneklerinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.



Şekil 3.42 Cu – Co – Tartarik asid/Sitrik asid pH: 2,0/5,5 örneklerinin son konsantrasyonları

Laboratuar çalışmalarında 0. çevrimdeki yani deneye başlamadan önceki Cu - Co - Tartarik Asid çözeltisinin rengi ve 10. çevrim sonundaki renk değişimi aşağıda görülmektedir.



Şekil 3.43 Cu – Co – Tartarik asid 0. çevrim ve Cu – Co - Tartarik asid 10. çevrim

3.10 Cu - Ni Çiftinin Ayrılması ve Geri Kazanımında pH Etkisinin İncelenmesi

3.10.1 Cu – Ni – Sitrik Asid pH : 3,0 / 6,0 çalışması

İyon değiştirici : Amberlite IR-120 [Na⁺] formunda; 5,0 g

CuCl₂.2H₂O : 6,30 mM

NiCl₂.6H₂O : 6,12 mM

} Ayrılması istenen sentetik metal karışımının bileşimi

Kelat ajanı : Sitrik asid; 5,0 mM

K_(Cu-sitrik asid) : 1x10⁻¹⁸

K_(Ni-sitrik asid) : 5x10⁻¹⁵

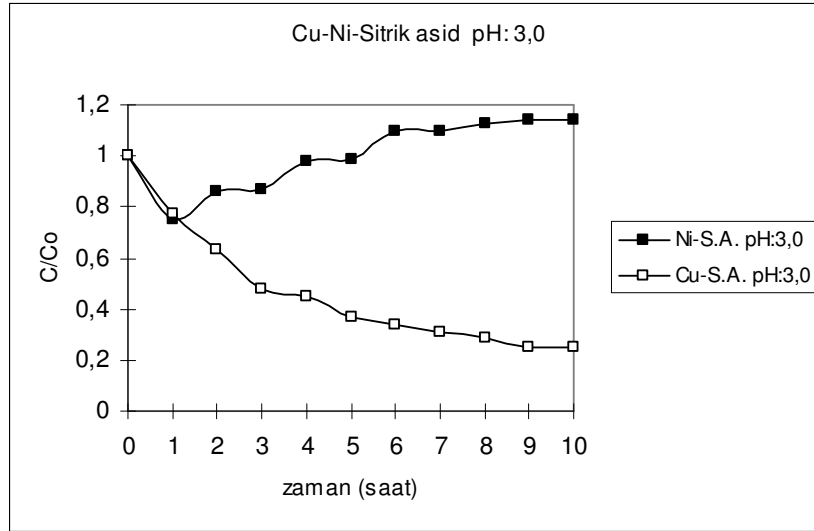
Çözelti Hacmi : 1,5 L

Karıştırma hızı ve süresi : 120 rpm, 1 saat

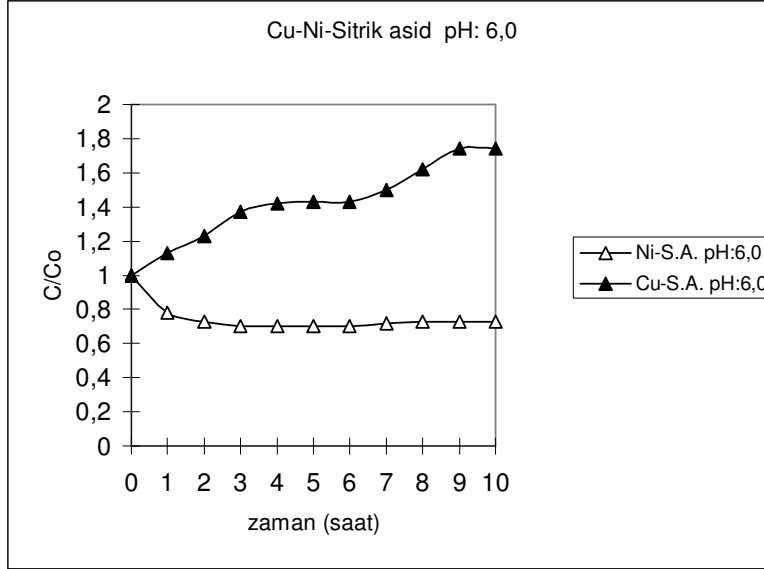
Alınan örnekler : (0,5 mL örnek + 19,5 mL distile su) olarak seyreltilmiştir.

Çizelge 3.8 Farklı pH değerlerinde (pH: 3,0/6,0) Cu ve Ni için ölçüm sonuçları

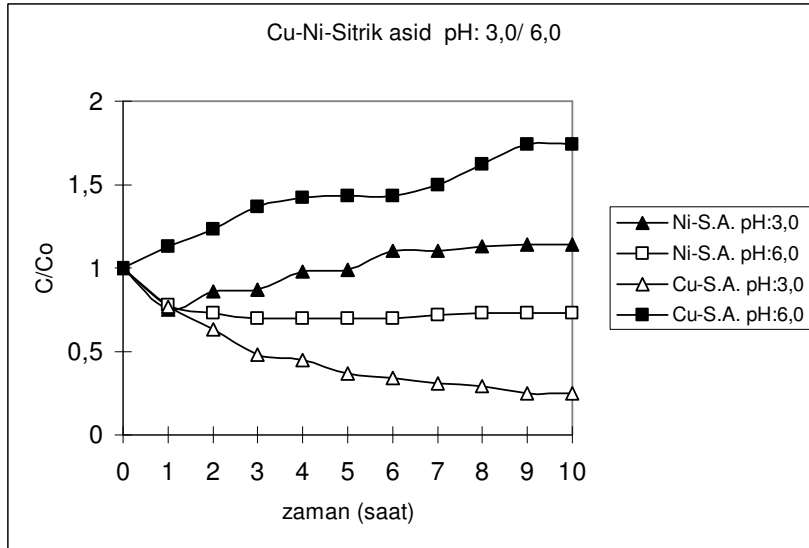
saat	Cu						Ni					
	pH: 3,0			pH: 6,0			pH: 3,0			pH: 6,0		
	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co
0	6,675	267,00	1,000	7,073	282,92	1,000	5,990	239,60	1,000	6,220	248,80	1,000
1	5,165	206,60	0,774	7,969	318,76	1,126	4,510	180,40	0,753	4,860	194,40	0,781
2	4,190	167,60	0,627	8,731	349,24	1,234	5,170	206,80	0,863	4,560	182,40	0,733
3	3,204	128,16	0,480	9,694	387,76	1,370	5,175	207,00	0,864	4,386	175,44	0,705
4	3,008	120,32	0,450	10,050	402,00	1,421	5,850	234,00	0,976	4,380	175,20	0,705
5	2,504	100,16	0,375	10,090	403,60	1,426	5,930	237,20	0,989	4,159	166,36	0,668
6	2,305	92,20	0,345	10,080	403,20	1,425	6,539	261,56	1,092	4,335	173,40	0,696
7	2,088	83,52	0,312	10,610	424,40	1,500	6,520	260,80	1,089	4,460	178,40	0,717
8	1,933	77,32	0,289	11,450	458,00	1,618	6,800	272,00	1,135	4,540	181,60	0,729
9	1,695	67,80	0,253	12,320	492,80	1,742	6,810	272,40	1,137	4,539	181,61	0,729
10	1,695	67,80	0,253	12,320	492,80	1,742	6,810	270,40	1,137	4,540	181,60	0,729



Şekil 3.44 Cu – Ni – Sitrik asid pH: 3,0 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.



Şekil 3.45 Cu – Ni – Sitrik asid pH: 6,0 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.



Şekil 3.46 Cu – Ni – Sitrik asid pH: 3,0 / 6,0 örneklerinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.

3.10.2 Cu – Ni – Sitrik asid pH: 2,0 / 5,0 çalışması

İyon değiştirici : Amberlite IR-120 [Na⁺] formunda; 5,0 g

CuCl₂.2H₂O : 6,00 mM
 NiCl₂.6H₂O : 6,45 mM

} Ayrılması istenen sentetik metal karışımının bileşimi

Kelat ajanı : Sitrik asid; 5,0 mM

K_(Cu-sitrik asid) : 1x10⁻¹⁸

K_(Ni-sitrik asid) : 5x10⁻¹⁵

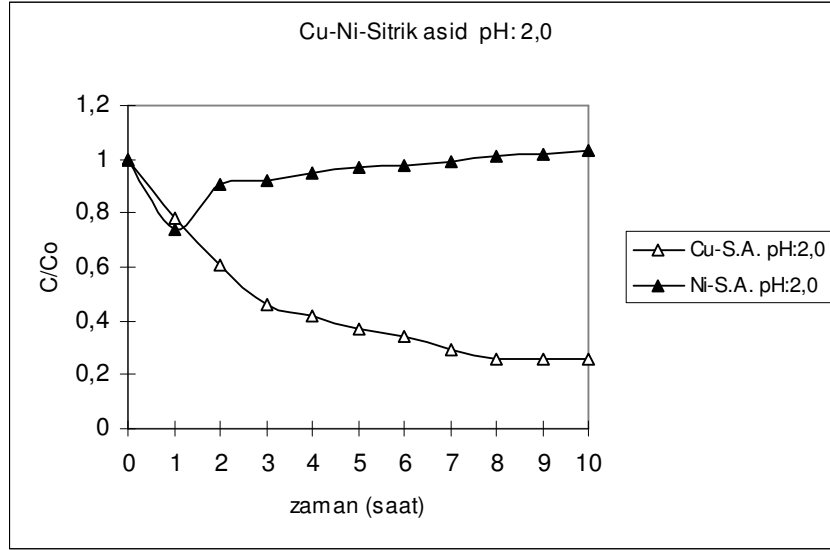
Çözelti Hacmi : 1,5 L

Karıştırma hızı ve süresi : 120 rpm, 1 saat

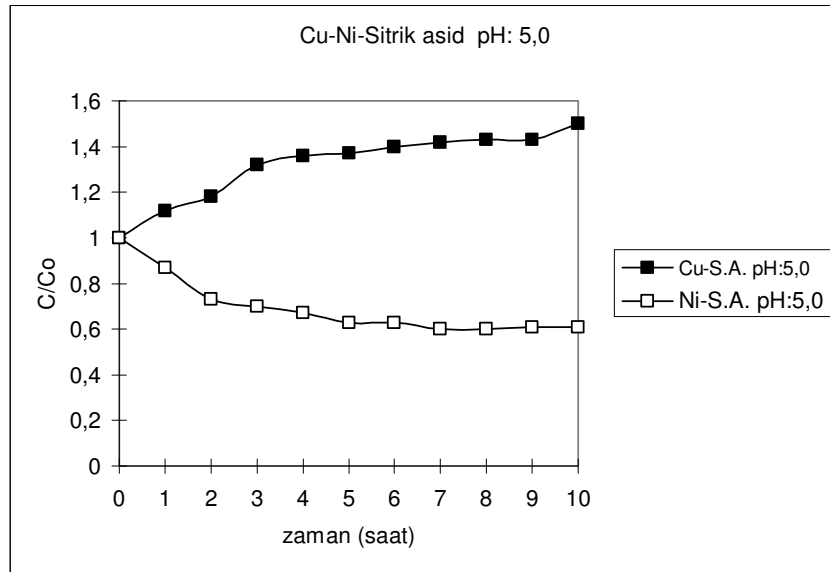
Alınan örnekler :(0,5 mL örnek + 19,5 mL distile su) olarak seyreltilmiştir.

Çizelge 3.9 Farklı pH değerlerinde (pH: 2,0/5,0) Cu ve Ni için ölçüm sonuçları

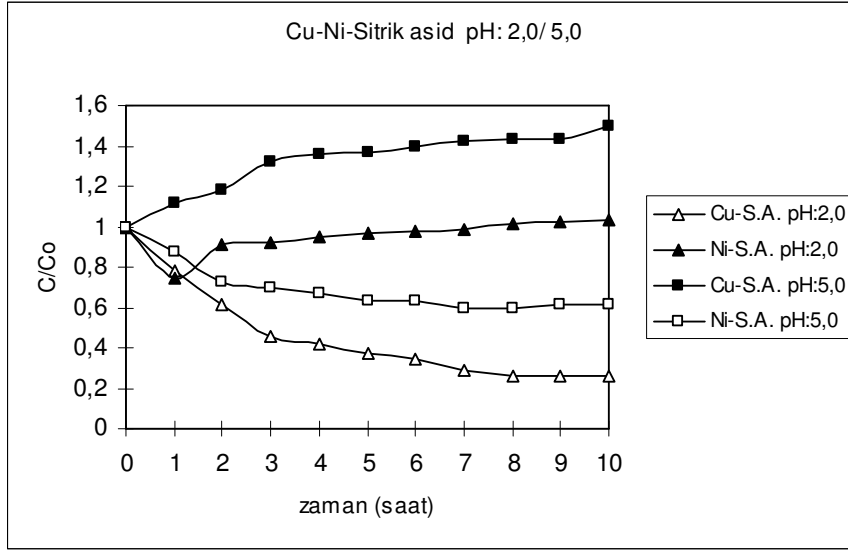
saat	Cu						Ni					
	pH: 2,0			pH: 5,0			pH: 2,0			pH: 5,0		
	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co
0	6,351	254,04	1,000	6,485	259,40	1,000	6,307	252,28	1,000	6,342	253,68	1,000
1	4,961	198,44	0,781	7,282	291,28	1,123	4,693	187,72	0,744	5,520	220,80	0,810
2	3,916	156,64	0,616	7,694	307,76	1,186	5,744	229,76	0,911	4,619	184,76	0,728
3	2,961	118,44	0,466	8,541	341,64	1,317	5,799	231,96	0,919	4,472	178,88	0,705
4	2,685	107,40	0,423	8,829	353,16	1,361	5,978	239,12	0,947	4,243	169,72	0,669
5	2,387	95,48	0,376	8,915	356,60	1,375	6,138	245,52	0,973	3,984	159,36	0,628
6	2,183	87,32	0,344	9,109	364,36	1,404	6,239	249,56	0,989	3,996	159,84	0,630
7	1,837	73,48	0,289	9,214	368,56	1,421	6,240	249,57	0,990	3,749	149,96	0,591
8	1,684	67,36	0,265	9,323	372,92	1,437	6,390	255,60	1,013	3,809	152,36	0,600
9	1,703	68,12	0,268	9,272	370,88	1,429	6,275	251,00	1,000	3,896	155,84	0,610
10	1,702	68,08	0,268	9,912	396,48	1,528	6,525	261,00	1,035	3,893	155,68	0,610



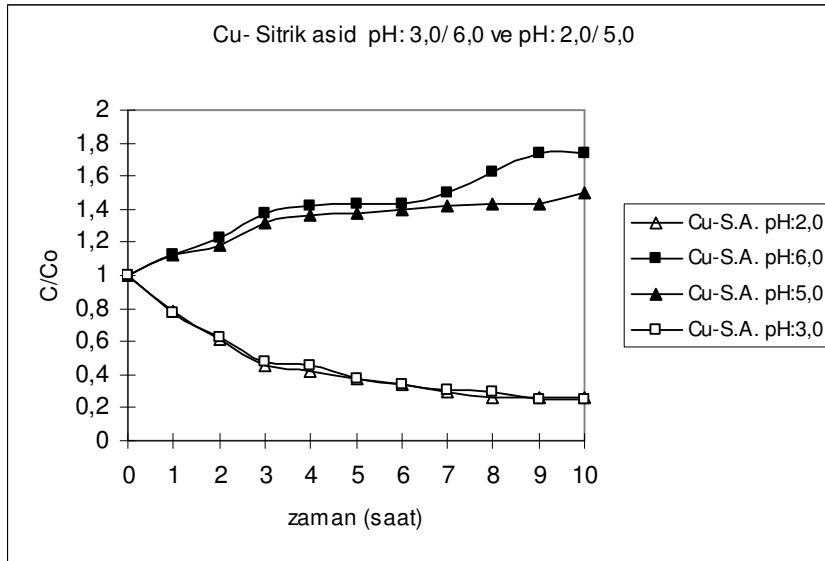
Şekil 3.47 Cu – Ni – Sitrik asid pH: 2,0 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.



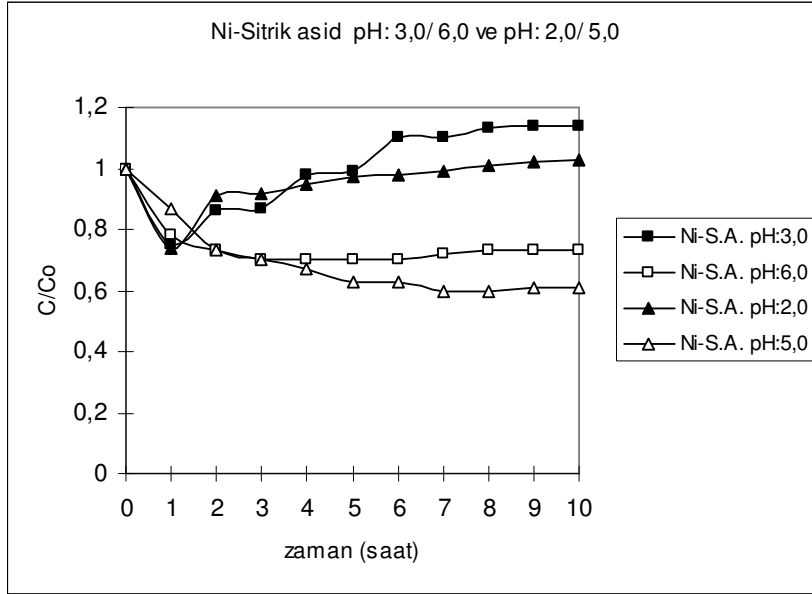
Şekil 3.48 Cu – Ni – Sitrik asid pH: 5,0 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.



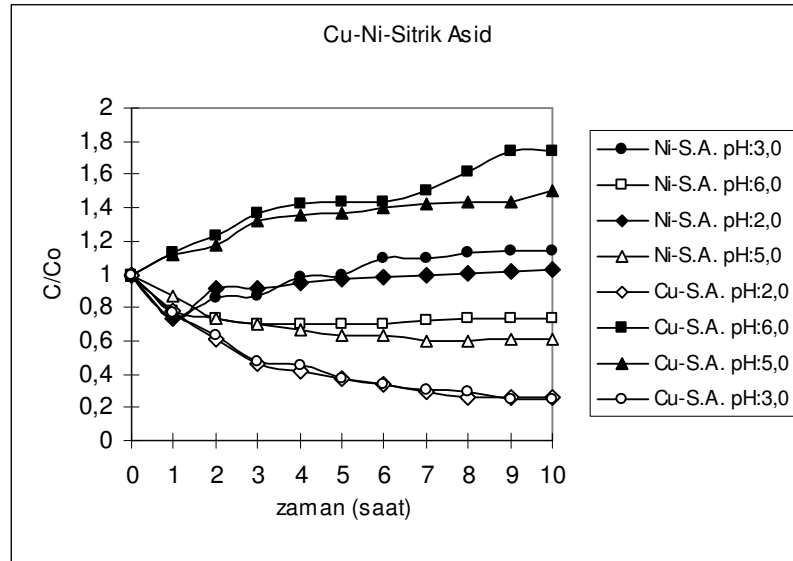
Şekil 3.49 Cu – Ni – Sitrik asid pH: 2,0 / 5,0 örneklerinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.



Şekil 3.50 Cu – Sitrik asid pH: 3,0 / 6,0 ve pH:2,0 / 5,0 örneklerinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.



Şekil 3.51 Ni – Sitrik asid pH: 3,0 / 6,0 ve pH: 2,0 / 5,0 örneklerinde, C/C_0 ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.



Şekil 3.52 Cu – Ni – Sitrik asid pH: 3,0 / 6,0 ve pH: 2,0 / 5,0 örneklerinde, C/C_0 ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.

Laboratuar çalışmalarında 0. çevrimdeki yani deneye başlamadan önceki Cu - Ni - Sitrik Asid çözeltisinin rengi ve 10.çevrim sonundaki renk değişimi aşağıda görülmektedir.



Şekil 3.53 Cu – Ni – Sitrik asid 0. çevrim ve Cu – Ni – Sitrik asid 10. çevrim

3.11 Cu – Ni Çiftinin Ayrılması ve Geri Kazanımında Kelat Ajanı Etkisinin İncelenmesi

3.11.1 Cu – Ni – Tartarik asid pH: 3,0 / 6,0 çalışması

İyon değiştirici : Amberlite IR-120 [Na⁺] formunda; 5,0 g

CuCl₂.2H₂O : 6,52 mM

NiCl₂.6H₂O : 6,33 mM

} Ayrılması istenen sentetik metal karışımının bileşimi

Kelat ajanı : Tartarik asid; 5,0 mM

K_(Cu-tartarik asid) : 6,3x10⁻⁴

K_(Ni-tartarik asid) : 1,2x10⁻¹⁰

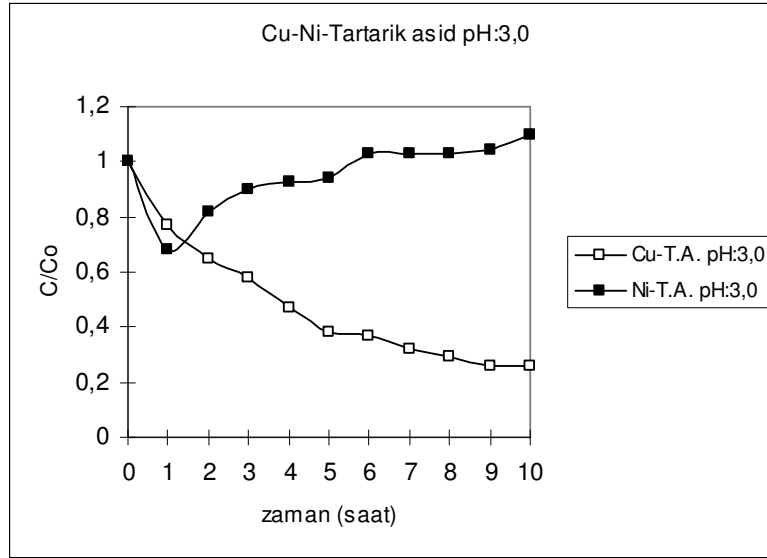
Çözelti Hacmi : 1,5 L

Karıştırma hızı ve süresi : 120 rpm, 1 saat

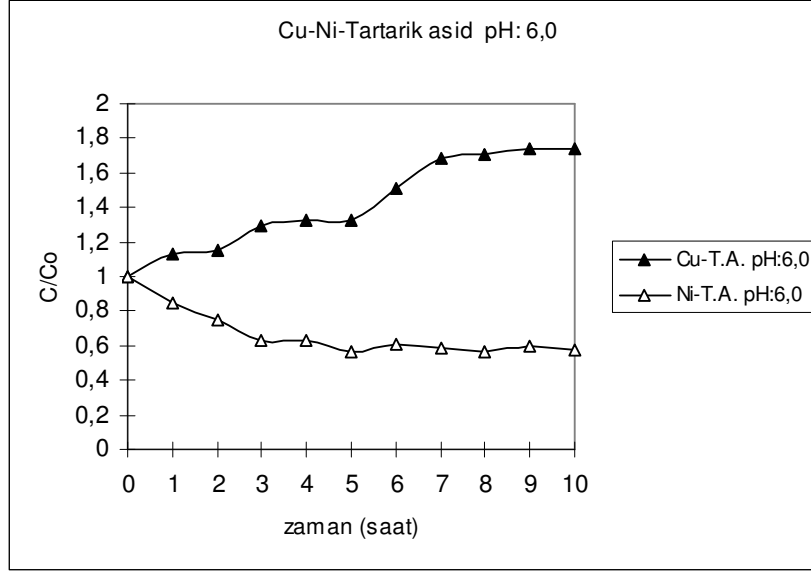
Alınan örnekler : (0,5 mL örnek + 19,5 mL distile su) olarak seyreltilmiştir.

Çizelge 3.10 Farklı pH değerlerinde (pH: 3,0/6,0) Cu ve Ni için ölçüm sonuçları

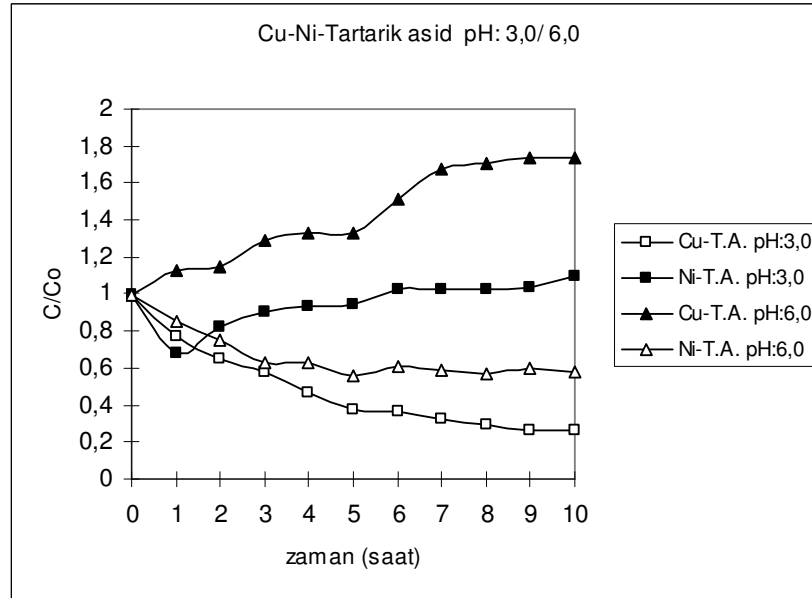
saat	Cu						Ni					
	pH: 3,0			pH: 6,0			pH: 3,0			pH: 6,0		
	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co
0	6,902	270,08	1,000	6,813	272,52	1,000	6,196	274,84	1,000	6,168	246,72	1,000
1	5,346	213,84	0,774	7,718	308,72	1,133	4,214	168,56	0,680	5,221	208,84	0,846
2	4,473	178,92	0,648	7,810	312,40	1,146	5,063	202,52	0,817	4,627	185,08	0,750
3	4,033	161,32	0,584	8,768	350,72	1,286	5,591	223,64	0,902	3,914	156,56	0,634
4	3,263	130,52	0,473	9,054	362,16	1,328	5,742	229,68	0,926	3,872	154,88	0,627
5	2,629	105,16	0,381	9,055	362,16	1,328	5,818	232,72	0,939	3,490	139,60	0,565
6	2,556	102,24	0,370	10,270	410,80	1,507	6,377	255,08	1,029	3,731	149,24	0,605
7	2,249	89,96	0,325	11,460	458,40	1,682	6,325	253,00	1,021	3,649	145,96	0,591
8	1,999	79,96	0,289	11,650	466,00	1,709	6,349	253,96	1,024	3,542	141,68	0,574
9	1,785	71,40	0,258	11,890	474,80	1,742	6,453	258,12	1,041	3,714	148,56	0,602
10	1,839	73,56	0,266	11,890	474,80	1,742	6,858	274,32	1,106	3,601	144,04	0,584



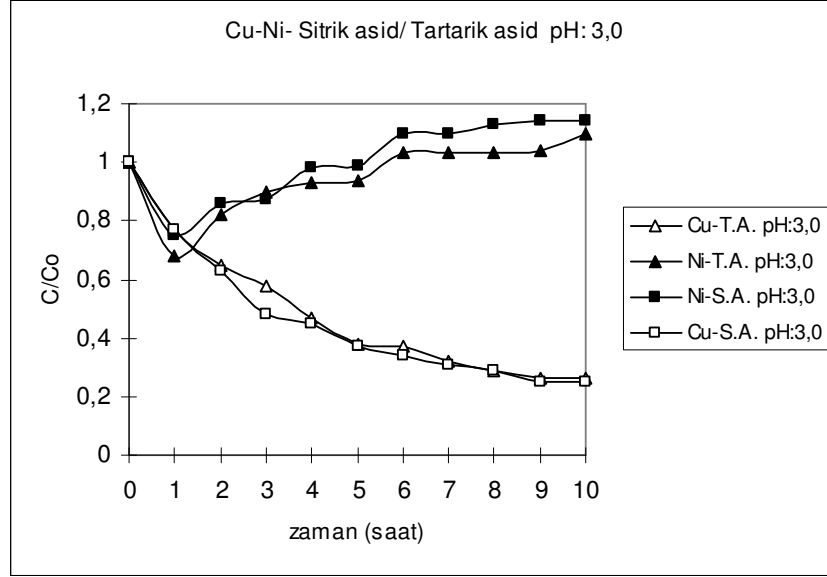
Şekil 3.54 Cu – Ni – Tartarik asid pH: 3,0 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.



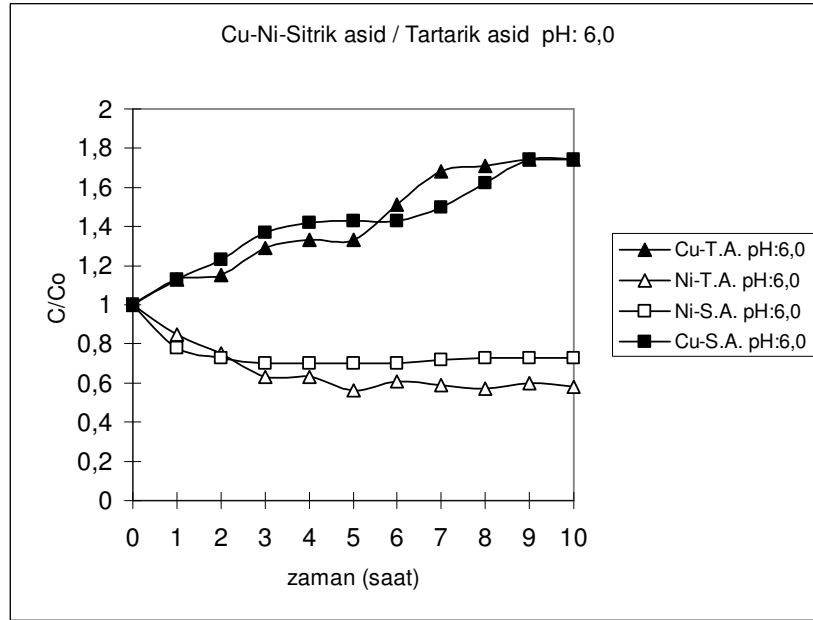
Şekil 3.55 Cu – Ni – Tartarik asid pH: 6,0 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.



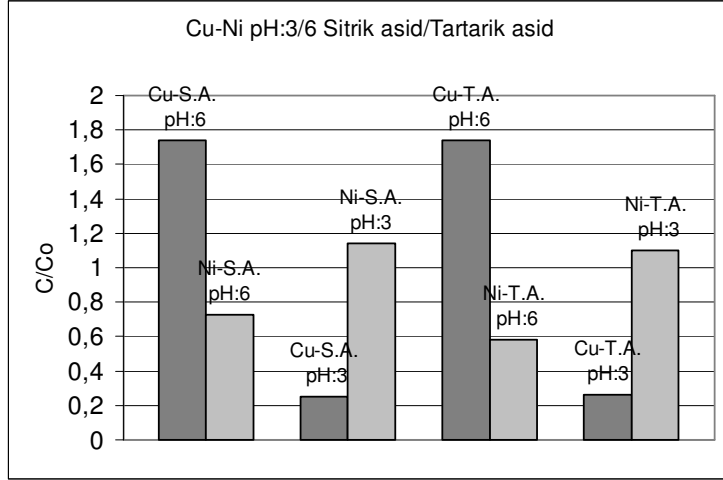
Şekil 3.56 Cu – Ni – Tartarik asid pH: 3,0 / 6,0 örneklerinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.



Şekil 3.57 Cu – Ni – Sitrik asid / Tartarik asid pH: 3,0 örneklerinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.



Şekil 3.58 Cu – Ni – Sitrik asid / Tartarik asid pH: 6,0 örneklerinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.



Şekil 3.59 Cu – Ni – Sitrik asid / Tartarik asid pH: 3,0/6,0 örneklerinin son konsantrasyonlarının karşılaştırılması

3.12 Gerçek Atık Su Örneğinin Çalışılması

Ön analizler:

Cu: 44 mg/ L

Ni: 1850 mg/ L

Zn: yok

Seyreltme oranları: 238 ml atık su alınıp 1500 ml' ye tamamlanmıştır.

Seyreltmeden sonraki Cu ve Ni miktarları:

Cu²⁺ : 0.123 mM

Ni²⁺ : 5,527 mM

Kelat ajanı : Tartarik asid; 5,0 mM

$K_{(Cu-tartarik\ asid)}$: $6,3 \times 10^{-4}$

$K_{(Ni-tartarik\ asid)}$: $1,2 \times 10^{-10}$

İyon değiştirici : Amberlite IR-120 [Na⁺] formunda; 5,0 g

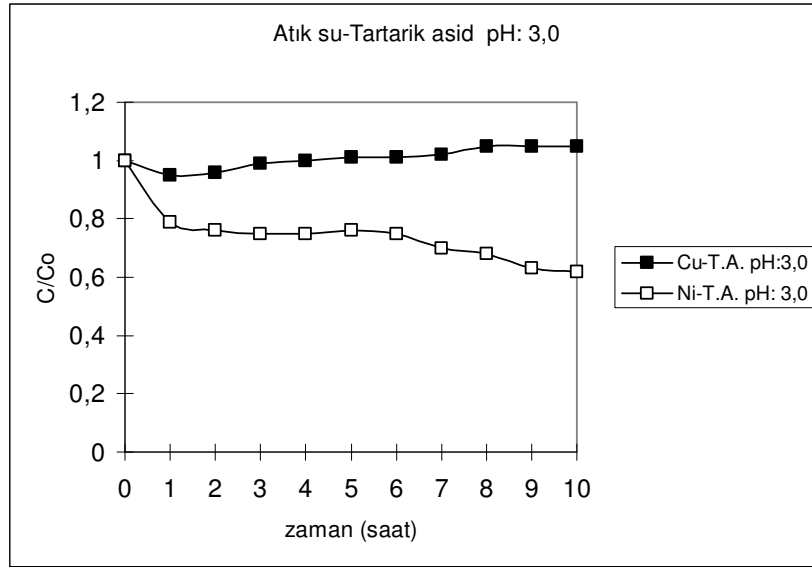
Çözelti Hacmi : 1,5 L

Karıştırma hızı ve süresi : 120 rpm, 1 saat

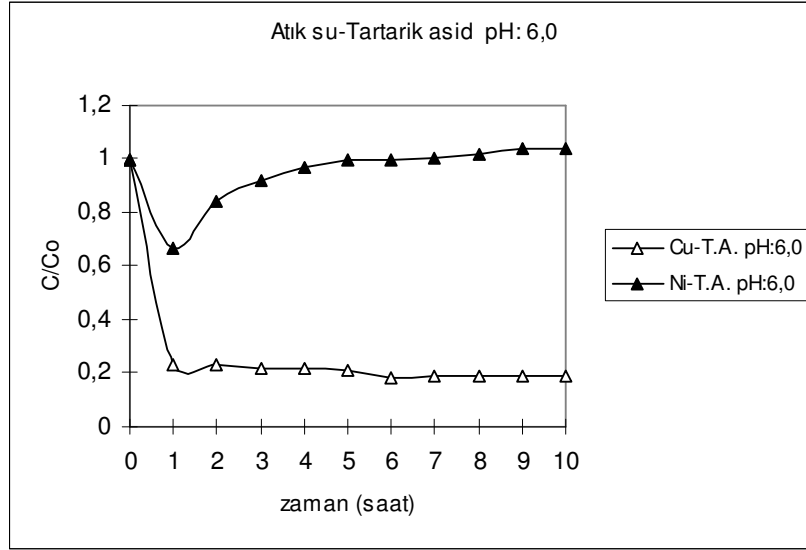
Alınan örnekler :(0,5 mL örnek + 19,5 mL distile su) olarak seyreltilmiştir

Çizelge 3.11 Gerçek atık su örneği için farklı pH değerlerindeki ölçüm sonuçları

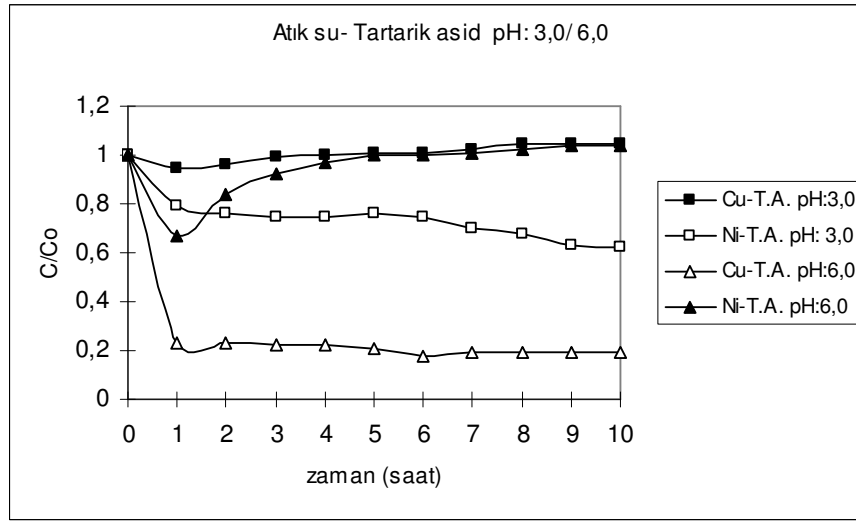
saat	Cu						Ni					
	pH: 3,0			pH: 6,0			pH: 3,0			pH: 6,0		
	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co	mg/L	Cx(20/0,5)	C/Co
0	0,123	4,92	1,000	0,210	8,40	1,000	5,527	221,08	1,000	6,187	247,48	1,000
1	0,117	4,67	0,950	0,047	1,88	0,238	4,402	176,08	0,796	4,173	166,92	0,674
2	0,118	4,72	0,960	0,047	1,88	0,238	4,219	168,76	0,763	5,218	208,72	0,843
3	0,121	4,87	0,990	0,046	1,87	0,224	4,133	165,32	0,747	5,705	228,20	0,922
4	0,123	4,92	1,000	0,047	1,91	0,227	4,133	165,32	0,747	5,991	239,64	0,968
5	0,124	4,96	1,010	0,046	1,84	0,219	4,230	169,20	0,765	6,190	247,60	1,000
6	0,125	5,02	1,020	0,039	1,56	0,189	4,133	165,32	0,747	6,192	247,68	1,000
7	0,125	5,02	1,020	0,040	1,60	0,190	3,874	154,96	0,701	6,220	248,80	1,005
8	0,130	5,20	1,057	0,041	1,64	0,195	3,769	150,76	0,682	6,332	253,28	1,023
9	0,130	5,20	1,057	0,040	1,64	0,195	3,482	139,28	0,629	6,453	258,12	1,043
10	0,130	5,20	1,057	0,040	1,64	0,195	3,450	138,00	0,624	6,450	258,00	1,043



Şekil 3.60 Atık su – Tartarik asid pH: 3,0 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.

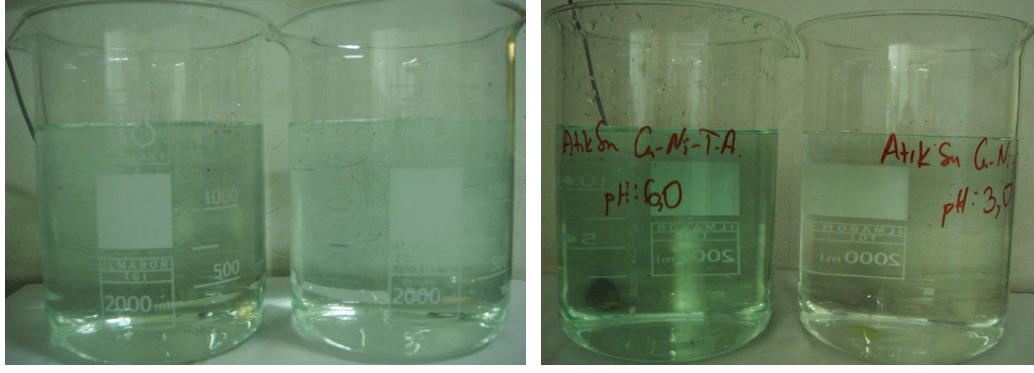


Şekil 3.61 Atık su – Tartarik asid pH: 6,0 örneğinde, C/Co ile çevrim arasındaki dağılım.



Şekil 3.62 Atık su – Tartarik asid pH: 3,0 / 6,0 örneklerinde, C/Co ile çevrimler arasındaki dağılımların karşılaştırılması.

Laboratuar çalışmalarında 0. çevrimdeki yani deneye başlamadan önceki Cu-Ni- Tartarik Asid içeren endüstriyel atık su çözeltilisinin rengi ve 10. çevrim sonundaki renk değişimi aşağıda görülmektedir



Şekil 3.63 Atık su – Tartarik asid 0. çevrim ve Atık su – Tartarik asid 10. çevrim

4 SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada ikili ağır metal karışımlarının pH etkili Parametrik Pumping yöntemi ile birbirlerinden ayrılma eğilimleri incelendi.

İkili metal karışımları olarak Ni-Cd , Cu-Co ve Cu-Ni çiftleri ile çalışıldı. Çalışmaları özetleyen akım şeması şekil 2.7’de, fotoğrafı da şekil 3.3’te verilmişti.

Ni-Cd çifti için ön araştırma olarak Bartosch vd., (2000) nin yürüttükleri çalışmalar göz önüne alındı, bazı parametreler (kompleks ajanı olarak tartarik asid ve pH olarak da pH: 2/5) değiştirilerek daha ileri çalışmalar yapıldı ve sonuçlar karşılaştırıldı.

Bartosch vd., (2000)’nın bütün çalışmalarında kuvvetli asidik katyon değiştirici olarak Purolite C100 E reçinesini kullandığı kaydedilmişti. Bu çalışmada ise kuvvetli asidik katyon değiştirici olarak benzer özelliklere sahip olan Amberlite IR 120 reçinesi kullanıldı. Ayrıca Bartosch vd., (2000) bir yarı çevrim süresini 30 dakika olarak alırken burada iyon değişim ve ayırma etkinliklerinin tamamlanması lehinde olması için 60 dakika olarak çalışıldı.

Ni-Cd-Sitrik asid pH: 3/6 çalışması Bartosch vd., (2000) ile aynı parametrelerde bizim düzenlediğimiz sistemde çalışıldı.

Yürütülen Ni-Cd-Sitrik asid pH: 3/6 çalışmasının sonuçları Bartosch vd., (2000)’nin sonuçları ile karşılaştırılınca birbirleri ile tutarlı olduğu görüldü (şekil 2.6 ve şekil 3.11).

Bu çiftin ayrılması ve geri kazanımının daha da geliştirilmesi amacıyla pH’nın ve kompleks ajanı türünün ayrılma üzerindeki etkileri araştırıldı. Bu nedenle Bartosch vd., (2000)’den farklı olarak Ni-Cd-Sitrik asid pH: 2/5 çalışması yürütüldü.

Ni-Cd-Sitrik asid pH: 3/6 ve Ni-Cd-Sitrik asid pH: 2/5 çalışmalarını karşılaştırınca (şekil 3.14, şekil 3.15, şekil 3.16 ve şekil 3.17) pH: 5 ve pH: 6 daki sonuçların birbiriyle çok benzer olduğu ayrıca pH: 2’ de pH: 3’e göre biraz daha iyi bir ayrılma elde edildiği gözlemlendi. Buradan yola çıkılarak kompleks ajanı olarak tartarik asid kullanılan çalışma pH: 2/5’te yürütüldü.

Ni-Cd-Sitrik asid pH: 2/5 ve Ni-Cd-Tartarik asid pH: 2/5 çalışmaları karşılaştırılınca sitrik asid ile olan çalışmanın Ni²⁺ iyonlarının ayrılması lehinde olduğu ortaya çıktı (şekil 3.22 , şekil 3.23 ve şekil 3.24). Fakat yine de iyi bir ayrılma için yeterli performans sağlanamadı.

Sonuç olarak sitrik asid ile daha pozitif bir ayrılma eğilimi olsa da her iki kompleks ajanı için de iyi bir ayrılma elde edilemedi.

Cu-Co çiftinin ayrılması ilk olarak bu çalışmada incelendi. Cu-Co-Sitrik asid pH: 3/6 çalışmasında şekil 3.27’de görüldüğü gibi iyi bir ayrılma eğilimi gözlemlendi. pH: 3’te metallerin birbirlerinden ayrılma eğilimi varken (şekil 3.25) , pH: 6’da Cu^{2+} iyonlarının %40 civarında geri kazanımıyla birlikte ayrılma eğiliminin de olduğu gözlemlendi. Ayrıca 4. çevrimden sonra ayrılmanın tamamlandığı görülmektedir. Bu durumda Cu-Co-Sitrik asid çalışması burada kesilerek zamandan tasarruf sağlanabilir (şekil 3.26).

Sitrik asidle pH: 2/5’te yapılan çalışmada ise pH: 5’te Cu^{2+} iyonlarının sadece %20 civarında geri kazanımı söz konusu olduğu bulundu (şekil 3.29). Sitrik asidli ortamda pH: 3/6 ve pH: 2/5 çalışmaları karşılaştırılınca pH: 3/6’da daha etkili bir geri kazanım olduğu görüldü (şekil 3.31 ve şekil 3.32).

Cu-Co-Sitrik asid pH: 2,0/5,5 çalışmasında çok etkin bir ayrılma olduğu ortaya çıktı. 10. çevrimden sonra pH: 5,5’te Cu^{2+} iyonlarının %70’ten fazlası geri kazanılırken Co^{2+} iyonlarının yaklaşık %40’ının uzaklaştırıldığı (şekil 3.34) , pH: 2,0’de ise Cu^{2+} iyonlarının yaklaşık %80’inin uzaklaştırıldığı gözlemlendi (şekil 3.33).

Cu-Co-Tartarik asid pH: 2,0/5,5 çalışmasında da çok iyi bir ayrılma ortaya çıktı. pH: 5,5’te Cu^{2+} iyonlarının yaklaşık %60’ının geri kazanıldığı, Co^{2+} iyonlarının ise yaklaşık %50’sinin uzaklaştırıldığı gözlemlendi (şekil 3.39).

Sonuç olarak Cu-Co çifti için en iyi geri kazanım ve ayrılma sitrik asidli ortamda pH: 2,0/5,5 koşullarında sağlandığı kanısına varıldı (şekil 3.40 , şekil 3.41 ve şekil 3.42).

Endüstriyel atık suyun içeriği Cu-Ni karışımından oluştuğu için Cu-Ni çifti için ön çalışma yapılarak optimum koşullar belirlendi.

İlk adım olarak Cu-Ni-Sitrik asid pH: 3/6 çalışması yürütülerek bulunan sonuçlar Bartosch vd., (2000) ile karşılaştırıldı ve birbirleri ile tutarlı olduğu görüldü (şekil 3.46 ve şekil 2.6). pH: 6’da %60 civarında Cu^{2+} iyonlarının geri kazanımı ve yaklaşık %40 Ni^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması söz konusu iken pH: 3’te %80 Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması ve %20 Ni^{2+} iyonlarının geri kazanımı olduğu ortaya çıkarılarak pH: 6’ya göre Cu^{2+} iyonları açısından daha etkin bir ayrılma potansiyeli gözlemlendi.

Cu-Ni-Sitrik asid pH: 2/5 ve Cu-Ni-Sitrik asid pH: 3/6 çalışmaları karşılaştırıldığında (şekil

3.50 , şekil 3.51 ve şekil 3.52) pH: 3'te pH: 2'ye göre ayrılma etkinliğinin daha fazla olduğu, pH: 6'da yaklaşık %60 oranında Cu^{2+} iyonlarının geri kazanımı varken pH: 5'te bu oran yaklaşık %50'ye düştüğü gözlemlendi. Dolayısıyla pH: 2/5'te daha az etkin bir ayrılma potansiyelinin olduğu bulundu. Buradan yola çıkılarak Cu-Ni-Tartarik asid çalışması pH: 3/6'da yürütüldü. Elde edilen sonuçlar Cu-Ni-Sitrik asid pH: 3/6 çalışması ile karşılaştırıldı (şekil 3.57 , şekil 3.58 ve şekil 3.59). Sitrik asid ve tartarik asidin her ikisi ile de yüksek pH'da geri kazanım olduğu ama ayrılma eğiliminin az olduğu ortaya çıkarıldı. Hem sitrik asid hem de tartarik asid ile %60'lara varan Cu^{2+} iyonlarının geri kazanımı söz konusu iken pH: 6'da tartarik asidli ortamda daha iyi bir ayrılma eğiliminin olduğu gözlemlendi. Dolayısıyla pH: 3/6'da , tartarik asidli ortamda Cu-Ni çifti için yeterince iyi bir ayrılma ve geri kazanım eğilimi gözlemlendiği için endüstriyel atık su örneğinin benzer koşullarda çalışılmasına karar verildi.

Daha önceki Cu-Ni çifti çalışmaları 1:1 konsantrasyonlarda yürütülerek oldukça iyi ayrılma ve geri kazanım eğiliminin olduğu tesbit edildi. pH: 3'te Cu^{2+} iyonlarının bir kısmı reçine tarafından adsorbe olurken Ni^{2+} iyonlarının bir kısmı desorbe oluyordu. pH: 6'da ise Cu^{2+} iyonlarının desorpsiyonu ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu meydana gelmekteydi.

Çalışılan endüstriyel atık sudaki Cu^{2+} iyonlarının konsantrasyonu 0,11 mM ve Ni^{2+} iyonlarının konsantrasyonu 5 mM olarak seyreltilince konsantrasyonların 1:1 durumu sağlanamadı. Bu nedenle Gerçek atık su-Tartarik asid pH: 3/6 çalışmasında pH: 3'te Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu ve pH: 6'da Ni^{2+} iyonlarının desorpsiyonu meydana geldi (şekil 3.62) , bunun sebebi ise ortamdaki Cu^{2+} iyonlarının konsantrasyonunun Ni^{2+} iyonlarının konsantrasyonundan çok düşük (0,11 mM) olmasıdır.

Düşük pH'larda oluşan kompleksler kararsızdır, bundan dolayı Ni^{2+} iyonlarının çoğu pH: 3'te iyonik halde kalarak reçine tarafından adsorplandığı ve yüksek pH'larda neredeyse bütün metallerin kararlı kompleks oluşturdukları göz önüne alınarak, ortamdaki Cu^{2+} iyonlarının çok düşük konsantrasyonda olması sebebiyle Ni^{2+} iyonlarının pH: 6 çözeltilisine taşındığı gözlemlendi.

Endüstriyel atık su çalışmasının 10. çevriminden sonra (şekil 3.63), Ni^{2+} iyonlarının bir kısmının pH:6 çözeltilisine transfer edildiği ve pH: 3 çözeltilisindeki Ni^{2+} iyonlarının da yaklaşık %40 oranında uzaklaştırıldığı gözlemlendi.

Sonuçları özetleyecek olursak:

- Kompleks ajanı ile daha kararlı kompleks oluşturan metaller yüksek pH'lı çözeltiliye taşınırken daha az kararlı kompleks oluşturanlar düşük pH'lı çözeltiliye geçer.
- Ni-Cd iyon çiftinin ayrılması ve geri kazanılmasında en iyi ayrılma etkinliği, Amberlite IR 120 reçinesi ile sitrik asid kelat ajanı varlığında pH 2/5 te ; Cu-Co çifti için en iyi geri kazanım ve ayrılma etkinliği Amberlite IR 120 reçinesi ile sitrik asidli ortamda pH: 2,0/5,5 koşullarında ; Cu-Ni çifti için en iyi geri kazanım ve ayrılma etkinliği Amberlite IR 120 reçinesi ile tartarik asidli ortamda pH: 3/6'da gerçekleşti. Elde edilen verilerin metal iyonu çiftlerinin farklı pH ve kelat ajanlarıyla oluşan komplekslerinin stabilite sabitlerinin varlığında değerlendirilmesi yapıldı ve söz konusu ayırma etkinlikleri ile geri kazanımların metal-sitrik asid ve metal-tartarik asid komplekslerinin stabilite sabitleri ile de yüksek pH değerlerinde desteklendiği kaydedildi. Ayrıca çalışılan metal iyonlarının yüksek pH'lardaki sorpsiyon dengesinin, düşük pH'larda desorpsiyon dengesi lehine değiştiği gözlemlendi.
- pH'ya bağlı Parametrik Pumping yönteminde, metal karışımına bir kompleks ajanı eklenmesi daha etkin bir ayrılma ile sonuçlanır. Bu durumda pH güçlü bir parametreye dönüşür. Ayrıca her iki çözeltinin iyon değişimi dengesine erişebilmesi amacıyla yapılan on-line pH ayarlanması, ayrılma işleminin etkinliğini arttırmaktadır.
- Kompleks ajanı miktarının her iki pH değerinde de serbest katyonlar var olacak şekilde seçilmesi gerekmektedir. Metallerin tümü nötral yada anyonik kompleksleri halinde olursa ayrılma işlemi gerçekleşmez.
- Ayrılma ve geri kazanımların diğer metotlarla daha fazla olduğu bilinmesine rağmen bu yöntemin çeşitli avantajları vardır. Bunlar : bu yöntemde rejenerant kullanılmaması ve saf olarak elde edilen metallerin tekrar kullanıma hazır olması olarak sayılabilir.
- Bu çalışmanın bundan sonraki araştırmalara ışık tutması açısından yararlı olacağı tahmin edilmektedir.

KAYNAKLAR

Adjemain, A., (1994), EU R&D Activity and strategy for sustainable development in the mineral industries, in: 'Hydrometallurgy '94', Institution of Mining and Metallurgy and society of chemical Industry, Chapman&Hall, London, Glasgow, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, 3-11.

Ahmed, Z.M., (1980), "Ionic Strength Parametric Pumping: Effect of Operation Parameters on the Separation Process", *React. Poly., Ion Exch., Sorbents*, 5: 227-235.

Akçin, G., (2001), Yüksek Lisans Ders Notları, Y.T.U. İstanbul.

Bartosch, C., Höll, W. H., ve Kiefer, R., (2000), "Separation of Heavy Metals by Parametric Pumping with Variation of pH, Part I: Application of Cation Exchangers in Binary Systems", *Reactive and Functional Polymers* 45 :197-210.

Bohn, H.L., McNeal, B.L. ve O'Connor, A.G., (1985), *Soil Chemistry*, Second ed., Wiley-Interscience Publications, New York, USA.

Butts, T.J., Sweed, N.H. ve Camero, A.A., (1973), "Batch Fractionation of Ionic Mixtures by Parametric Pumping", *I&EC Fundamental*, 12: 467-472.

Camero, A.A. ve Sweed, N.H., (1976), "Separation of Nonlinearly Sorbing Solutes by Parametric Pumping", *AIChE Journal*, 22: 369-376.

Chen, H.T., Wong, Y.W. ve Wu, S., (1979), "Continuous Fractionation of Protein Mixtures by Parametric Pumping", *AIChE Journal*, 25: 320-327.

Chen, H.T., Ahmed, Z.M. ve Rollen, V., (1981), "Parametric Pumping with pH and Ionic Strength: Enzyme Purification", *I&EC Fundamental*, 20: 171-174.

Davesac, R.R., Pinto, L.T., Da Silva, F.A., Ferreira, L.M. ve Rodrigues, A.E., (2000), "A Package for Thermal Parametric Pumping Adsorptive Processes", *Chemical Engineering Journal*, 76: 115 – 125.

Ferreira, L.M., Costa, C. ve Rodrigues, A.E., (1991), "Adsorptive Parametric Pumping", *Proc. Int., Conf. Environmental Pollution, Interscience Enterprises, Geneva, Switzerland*, 2:849-856.

Ferreira, L.M. ve Rodrigues, L.M., (1995), "Adsorptive Separation by Thermal Parametric Pumping, Part II: Experimental Study of the Purification of Aqueous Phenolic Solutions at Pilot Scale", *Adsorption I*, 233-252.

Flame Atomic Absorption Spectrometry, Analytical Methods; Varian, Varian Tachtron Pty Limited, Mulgrave Victoria, Australia, Publication No: 85-100009-00.

Grattan, J.P., Gilbertson, D.D. ve Hunt, C.O., (2007), "The Local and Global Dimensions of Metalliferous Pollution Derived from a Reconstruction of an Eight Thousand Year Record of Copper Smelting and Mining at a Desert-Mountain Frontier in Southern Jordan", *Journal of Archeological Science*, 34: 83-110.

Grevillot, G., Dodds, J.A. ve Marques, S., (1980), "Separation of Silver-Copper Mixtures by Ion Exchange Parametric Pumping", *J. Chromatogr.*, 201: 329-342.

Grevillot, G., Marques, S. ve Tondeur, D., (1984), "Donnan Partition Parametric Pumping. Concentration and Dilution Effects in Ion-Exchange Parametric Pumping", *React. Polymers*, 2: 71-77.

- Helfferich, F., (1962), Ion Exchange , McGraw- Hill Book Company.
- Kiefer, R. ve Höll, W.H., (2001), “Separation of Heavy Metals by Parametric Pumping with Variation of pH. Part II: Application of Cation Exchangers in Ternary Systems”, *Reactive&Functional Polymers*, 47: 193-200
- Oliver, M.A., (1997), “Soil and Human Health: a review”, *Eur. J. Soil Sci.*, 48: 573-592
- Otero, M., Zabkova, M. ve Rodrigues, A.E., (2005), “ Phenolic Wastewaters Purification by Thermal Parametric Pumping: Modelling and Pilot-Scale Experiments”, *Water Research*, 39: 3467 – 3478.
- Peters, R. W., Ku Young, ve Bhattacharyya, D. (1985), “Evaluation of Recent Treatment Techniques of Removal of Heavy Metals from Industrial Waste Streams”, *AIChE Symposium Series*, 81 (243) : 166-201.
- Rice, R.G., (1973), “Dispersion and Ultimate Separation in the Parametric Pumping”, *I&EC Fundamental*, 12: 406-412.
- Rohm and Haas Company ,(1999), Resin Information, USA.
- Rolke, R.W. ve Wilhelm, R.H., (1969), “Recuperative Parametric Pumping – Model Development and Experimental Evaluation”, *I&EC Fundamental*, 8: 337-349.
- Sadabell, J. E. ve Sweed, N. H., (1970) “Parametric Pumping with pH”, *Separation Science*, 5: 171-181.
- Shaffer, A.G. ve Hamrin, C.E., (1975), “Enzyme Separation by Parametric Pumping”, *AIChE Journal*, 21: 782-786.
- Sheng, P. ve Costa, C.A.V., (1997), “Modelling of Selectivity Inverted Two-Column Thermal Direct Mode Parametric Pumping” *Separation and Purification Technology*, 12: 81 – 95.
- Simon, G., Grevillot, G., Hanak, L., Szanya, T. ve Marton, G., (1998), “Theoretical Study of Adsorptive Parametric Pumping and Thermal Swing Chromatography with Flow Rate”, *Chemical Engineering Journal*, 70: 71-80.
- Tavlarides, L.L., Bae, J. H. ve Lee, C. K., (1987), “Solvent Extraction Membranes and Ion Exchange in Hydrometallurgical Dilute Metal Separations”, *Separ. Sci. Technol.*, 581-617.
- WHO, (1997), Health and Environment in Sustainable Development, WHO, Geneva.
- Wilhelm, R. H., Rice, A. W. ve Bendelius, A. R., (1966),” Parametric Pumping: A Dynamic Principle for Separating Fluid Mixtures”, *I&EC Fundam.* ,5: 141-144.

INTERNET KAYNAKLARI

- [1] <http://en.wikipedia.org> (ekim, 2006)
- [2] www.kimyaevi.com (ekim, 2006)
- [3] <http://www.lenntech.com/heavy-metals.htm> (aralık, 2006)

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	14.12.1979	
Doğum yeri	Varna / BULGARİSTAN	
Lise	1995-1998	Namık Kemal Lisesi, İstanbul
Lisans	1999-2005	Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen – Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2005-2007	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Programı

Staj yaptığı kurum(lar)

Haz.-Tem. 2004	Modern Karton / Kağıt Fabrikası
Ekim-Aralık 2003	Carl-von Ossietzky Üniversitesi (Oldenburg - Almanya)