

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GALYUMUN UYGUN LİGANDLARLA
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Fatma YÜKSEL

98257

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof.Dr.Vefa AHSEN

GEBZE

2000

T.C. YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
GEBZE



Fatma YÜKSEL 'in tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21.08.2000 tarih ve 2000/118 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Konya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE : Prof.Dr. Vefa AHSEN
(Tez Danışmanı)

UYE : Prof.Dr. Adem KILIÇ

UYE : Yrd.Doç.Dr. Mehmet KOBYA

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15.09.2000 tarih ve 2000/121 sayılı kararı.

İmza Mühür
Yrd. Dr. Adem KILIÇ
Müh. ve Fen Bil. Ens. Md. V.

ÖZET

Periyodik cetvelde 3A grubunda bulunan galyum dünyada nadir bulunan elementlerdendir. Dünyadaki dağılımı yaygın olmasına rağmen mineraller içindeki miktarı %0,5-1 arasındadır. Dünyanın en önemli galyum bileşiği boksittir. Boksit %0.002-0.008 arasında galyum içerir ve galyum üretiminin büyük bir çoğunluğu boksitten alüminyum oksit üretimi için kullanılan Bayer prosesindeki sirküle eden aşırı bazik sodyum alüminat çözeltisindendir (Bayer sıvısı). Bu sıvı boksite ve konsantrasyona bağlı olarak 70-150 mg/L galyum içerir.

Bayer prosesinden ticari olarak galyum üretimi için Karbonasyon prosesi, Direkt elektroliz prosesi, Sıvı-sıvı ve sıvı-katı ekstraksiyonu gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Galyum, oksijen ve azot içeren Lewis bazlarıyla kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptir. Bu amaç için 1974 yılında Kelex 100 ticari adıyla bilinen süstitüe hidrokinolin çözeltilerinin kullanılabileceği keşfedildi. 1983 yılında Japon araştırmacılar, =NOH grubunun yanında -NH₂, -OH, SH veya =NH gibi diğer bir aktif grubunda bulunduğu şelatlayıcı reçinelerin galyum ekstraksiyonunda kullanılabileceğini keşfetti.

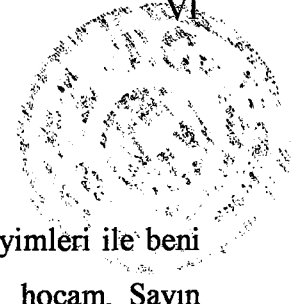
Bu çalışmada amidoksim gruplar içeren şelat oluşturunucu reçinelerin sentezi çalışılmıştır. Akrilonitrilin divinilbenzen ile süspansiyon polimerizasyonu sonucunda oluşan boncukların çapı 40-60 mesh arasında olanlar elenerek ayrılır ve hidroksilamin ile reaksiyona amidoksim bazlı şelatlayıcı reçine elde edilir. Ayrıca bu reçinenin galyum ekstraksiyonunda kullanılabilirliğini ispatlamak amacıyla kesikli ve kolon metodu kullanılarak Bayer sıvısıyla ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu sayede Seydişehir Alüminyum Tesislerinde yan ürün olarak çıkan ve değerlendirilemediği için atık durumunda olan galyumun kazanımıyla ülke ekonomisine destek amaçlanmıştır.

SUMMARY

Gallium is a relatively rare element that has found important applications in the semi-conductor industry. Since primary sources of gallium are scarce, most of the production of gallium derives from secondary sources, gallium is commercially produced from the Bayer solution obtained during the production of alumina, namely, an aqueous sodium aluminate solution. The Bayer solution is a very useful raw material because it contains Ga 70-150 mg/l. There are several methods for recovering gallium from aqueous sodium aluminate solutions, such as mercury amalgamation and electrolysis, but these processes are inefficient and expensive. In 1974 Rhone -Poulenc has patented a solvent extraction process that uses a substituted 8-hydroxy-quinoline extractant, such as, Kelex 100. This solvent extraction process offers substantial advantages over the conventional technology. However, the relatively low concentration of gallium in the feed solution suggests that an ion exchange process would be superior to solvent extraction in terms of energy consumption and reagent losses. In 1983 Japanese researchers discovered that some chelating resins, having a combination of one =NOH group and another active group such as -NH₂, -OH, -SH or =NH exhibit extracting properties for gallium.

In this work, the synthesis of resins that possess oxime functionality was studied. The beads, 40-60 mesh, formed via suspension polymerization of acrylonitrile with divinylbenzene were separated. Upon the treatment of those beads with hydroxylamine, amidoxime resin was generated and in order to demonstrate the use of this resin for the extraction of gallium, a study was undertaken using batch and column methods with the Bayer solution. With this purpose, gallium, a side product from the production of aluminum will be recovered.

TEŞEKKÜR



Bana bu çalışmayı öneren, çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendiren, her türlü desteği sağlayan Tez Danışmanım; değerli hocam, Sayın Prof.Dr. Vefa AHSEN'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm değerli hocam, Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr. Adem KILIÇ'a teşekkür ederim.

Ayrıca bilgi literatür birikimlerini benimle paylaşan Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi değerli hocam, sayın Yrd.DoçDr. Mehmet KOBYA' ya ve Petkim Petrokimya Sanayiinde Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarı'nda Başmühendis olarak görev yapan Yüksek Kimyager sayın Erol ERBAY'a teşekkür ederim.

Tez çalışmasının belirlenmesinden itibaren literatür araştırmalarında ve analizlerin yapılmasında büyük yardımını gördüğüm TÜBİTAK-MAM Kimya Müh. Bölümü'nden Sayın Hayrettin Yüzer'e ve değerli bilgilerinden faydalandığım, büyük ilgi ve yardımlarını gördüğüm TÜBİTAK-MAM Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Grubunun tüm çalışanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca gerektiği her anda yanımda bulduğum, yardımlarını ve ilgilerini benden esirgemeyen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü'nde çalışan tüm çalışma arkadaşlarıma, Arş.Grv. Mahmut DURMUŞ ve Arş.Grv. Devrim ATILLA'ya da teşekkür ederim.

Ayrıca bütün yaşantım boyunca her zaman yanımda olan; beni benden daha çok düşünen; sevgi, emek ve sabırlarıyla bana destek olan sevgili aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XII
GRAFİKLER DİZİNİ	XIII
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER	3
2.1. Polimer Bilgileri	3
2.1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler	3
2.1.2. Polimerizasyon Reaksiyonları	8
2.1.2.1. Basamaklı Polimerizasyon	8
2.1.2.2. Katılma Polimerizasyonu	10
2.1.2.2.1. Serbest Radikal Polimerleşmesi	11
2.1.2.2.1.1. Başlama	11
2.1.2.2.1.2. Büyüme	12
2.1.2.2.1.3. Sonlanma	12
2.1.2.2.2. İyonik Polimerleşme	13
2.1.3. Polimerizasyon Sistemleri	14
2.1.3.1. Kütle Polimerleşmesi	14
2.1.3.2. Çözelti Polimerleşmesi	15
2.1.3.3. Emülsiyon Polimerleşmesi	15
2.1.3.4. Süspansiyon Polimerleşmesi	16
2.2. İyon Değiştiriciler	17
2.2.1. Tarihsel Bakış	17
2.2.2. Tanım ve Prensipleri	18
2.2.3. İyon Değiştirici Reçine Tipleri	21
2.2.4. İyon Değiştirme Kapasitesi	22

2.2.5. Nem Alıkonma Kapasitesi	23
2.2.6. Çapraz Bağlanma Derecesinin Etkileri	23
2.3. Oksimler	24
2.3.1 Oksimlerin Tanımı	24
2.3.2 Oksim Grubunun Yapısı	25
2.3.3 Oksimlerin UV Spektroskopisi	25
2.3.4 Oksimlerin İnfrared Spektroskopisi	26
2.3.5 Oksim Komplekslerinde Bağlanma Şekilleri	27
2.3.6 Amidoksimler	28
2.4 Galyum	32
2.4.1 Galyum Hakkında Genel Bilgiler	32
2.4.2 Galyumun Doğada Bulunuşu	34
2.4.2.1 Galyumun Boksitten Kazanımı	34
2.4.2.1.1 Karbonasyon Prosesi	35
2.4.2.1.2 Direkt Elektroliz Prosesi	35
2.4.2.1.3 Şelatlama Ajanları İle Ekstraksiyon	36
2.4.2.1.3.1 Hidrokinolinler	36
2.4.2.1.3.2 Amidoksim Bazlı Reçineler	37
2.4.2.2 Galyum İçin Potansiyel Kaynaklar	38
2.4.3. Galyumun Depolanması Ve Taşınması	39
2.4.4 Galyumun Kullanım Alanları	39
2.4.5 Türkiye’de Galyum	40
3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER	41
3.1. Kullanılan Maddeler	41
3.2. Kullanılan Aletler	41
4. DENEYSEL KISIM	42
4.1. Monomerlerin Saflaştırılması	42
4.1.1. Akrilonitrilin Saflaştırılması	42
4.1.2. Divinilbenzenin Saflaştırılması	42
4.2. İyon Değiştirici Reçinelerin Sentezleri	42
4.2.1 %5 Ve %10 DVB İle Çapraz Bağlanmış Poliakrilonitrilin Sentezi	42

4.2.3 Poliakrilonitril-Divinilbenzen Kopolimeri Üzerindeki Nitril Gruplarının Amidoksime Çevrilmesi	43
4.3. Ekstraksiyon Çalışmaları	43
4.3.1. Kesikli Yöntemle Ekstraksiyon Çalışmaları	45
4.3.1.1. Ekstraksiyon Öncesi Ön Muamale Denemeleri	45
4.3.1.2. Farklı Oranlarda Çapraz Bağlayıcı İçeren Reçinelerin Kesikli Ekstraksiyonu	45
4.3.1.3. Farklı Sürelerde Oksimlenmiş Reçinelerin Kesikli Ekstraksiyonu	45
4.3.2. Kolon Yöntemiyle Ekstraksiyon Çalışmaları	46
5. SONUÇ VE TARTIŞMALAR	47
5.1. %5 Ve %10 DVB İçeren Poliamidoksim Reçinelerinin Sentezlerinin Sonuç ve Yorumları	47
5.2. Ekstraksiyon Çalışmaları Sonuç ve Yorumları	53
5.2.1. Kesikli Yöntemle Ekstraksiyon Çalışmaları Sonuç ve Yorumları	53
5.2.2. Kolon Yöntemiyle Ekstraksiyon Çalışmaları Sonuç ve Yorumları	55
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	61

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
A°	Angstrom
AN	Akrilonitril
APT	Bağlı Proton Testi
ASTM	American Society for Testing and Materials
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
BPO	Benzoilperoksit
BV	Yatak Hacmi (Bed Volume)
DVB	Divinilbenzen
FAB	Hızlı Atom Bombardımanı
ICP	Inductive Coupled Plasma
FT-IR	Fourier Transform Kırmızı Ötesi
KMD	Kritik Misel Derişimi
L	Ligand
M	Metal
ppm	Milyonda Bir (Parts Per Million)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
UV	Mor Ötesi (Ultraviyole)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

1.1	Poliamidoksim Reçinesini Kesiti	2
2.1	Polivinilklorür Kesiti	4
2.2	Polimetilen Kesiti	4
2.3	Dallanmış Polietilen Kesiti	5
2.4	Üre-formaldehit Reçinesi Kesiti	5
2.5	Stiren-Maleikanhidrit Ardaşık Kopolimeri Kesiti	6
2.6	Stiren-Metilmetakrilat Rastgele Kopolimeri Kesiti	6
2.7	Stiren-İzopren Blok Kopolimeri Kesiti	7
2.8	Katyon Değişirici Reçine Örneği	19
2.9	Vic-dioksimlerin İzomer Yapıları	25
2.10	Oksim ve Nitron Yapıları	25
2.11	Oksimlerin <i>cis</i> ve <i>trans</i> Formları	26
2.12	Oksim Komplekslerinin Bağlanma Şekilleri	27
2.13	Amidoksimlerin İzomer Halleri	28
2.14	Monoamidoksim eldesi	29
2.15	Aromatik Nitrillerden Oksim Eldesi	29
2.16	Süstitüe amidoksimlerin Eldesi	30
2.17	Siyanojen di-N-Oksitle Sentezlenen Oksimler	31
2.18	Kinoksalin Türevinin Tautomer Şekilleri	31
2.19	Galyumun Kristal Yapısı	33
2.20	Amidoksimin Hidroksamik Asite Dönüşümü	38
4.1	Poliamidoksim Reçinesinin Sentez Şeması	44

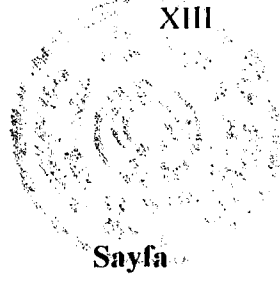
Spektrum

5.1	Poliakrilonitrilin İnfrared Spektrumu	48
5.2	Poliamidoksimin İnfrared Spektrumu	48

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Mendeleev'in Eka-Alüminyum İçin Tahminleri ve Galyumun Özelliklerinin Karşılaştırılması	32
5.1. %5 ve %10 DVB İçeren Poliakrilonitril ve Poliamidoksim Reçinelerinin Teorik Elementel Analiz Değerleri	48
5.2.1. %5 ve %10 DVB İçeren ve Farklı Sürelerde Oksimlenmiş Poliamidoksim Reçinelerinin Teorik Elementel Analiz Değerleri	48
5.3. %5 ve %10 DVB İçeren ve Farklı Sürelerde Oksimlenmiş Poliamidoksim Reçinelerinin İnfrared Spektrofotometresinden Bulunan Pik Oranları Değerleri	51
5.4. Farklı Sürelerde Oksimlenmiş %5 ve %10 DVB İçeren Poliamidoksim Reçinelerinin Bayer Sıvısıyla Yapılan Galyum Ekstraksiyonu Sonuçları	54
5.5. %5 ve %10 DVB İçeren Poliamidoksim Reçinelerinin Bayer Sıvısıyla Galyum Ekstraksiyonu Sonuçları	54
5.6. %10 DVB İçeren Poliamidoksim Reçinesinin Ön Muamele Sonrası Bayer Sıvısıyla Galyum Ekstraksiyonu Sonuçları	55
5.7. %10 DBV İçeren Reçinenin Kullanıldığı Kolon Yöntemiyle Yapılan Galyum Ekstraksiyonu Sonuçları	56
5.8. 0.1M HCl İle Yapılan Rejenerasyon Sonuçları	57
5.9. 0.1M HCl ile Yapılan Rejenerasyon Sonucunda Alınan Numunelerin Asitlik Değerleri	58

GRAFİKLER DİZİNİ



Grafik

Sayfa

5.1. % 5 DVB İçeren Poliamidoksimin Oksimleme Reaksiyonu Süresine Göre Pik Şiddetleri Oranlarının Grafiği	52
5.2. % 10 DVB İçeren Poliamidoksimin Reçinesinin Oksimleme Reaksiyonunu Süresine Göre Pik Şiddetlerinin Oranlarının Grafiği	52
5.3. % 10 DVB İçeren Poliamidoksim Reçinesinin Kolon Yöntemiyle Yapılan Galyum Ekstraksiyonu Sonuçlarının Ekstraksiyon Süresine Göre Grafiği	56



1. GİRİŞ

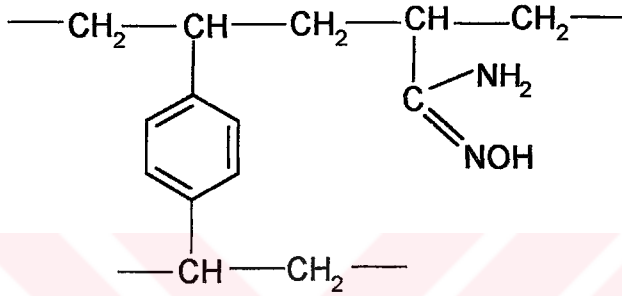
Periyodik cetvelde 3A grubunda yer alan galyum dünyada nadir bulunan elementlerdendir. Dünyadaki dağılımı yaygın olmasına rağmen mineraller içindeki miktarı %0,5-1 arasındadır. Dünyanın en önemli galyum bileşiği boksittir. Boksit %0.002-0.008 arasında galyum içerir ve galyum üretiminin büyük bir çoğunluğu boksitten alüminyum oksit üretimi için kullanılan Bayer prosesindeki sirküle eden aşırı bazik sodyum alüminat çözeltisindendir (Bayer sıvısı). Bu sıvı boksitin konsantrasyonuna bağlı olarak 70-150 mg/L galyum içerir.

Bayer prosesinden ticari olarak galyum üretimi için Karbonasyon prosesi, Direkt elektroliz prosesi, Sıvı-sıvı ve sıvı-katı ekstraksiyonu gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Karbonasyon prosesinde Bayer sıvısı karbondioksit ile iki aşamada muamele edilerek galyum, galyum hidroksit olarak çöktürülür. Bu yöntemde Bayer sıvısının prosese geri döndürülememesi, reaktif olarak çok miktarda maddenin gerekli olması ve çok zaman alıcı olması karşılaşılan dezavantajlardandır. Direkt elektroliz yönteminde de civa kullanılmasından dolayı birçok zorluklar ve istenilmeyen durumlarla karşılaşmaktadır. Şelat oluşturuvcu reaktiflerle ekstraksiyon yöntemi galyumun geri kazanımı için en uygun yol olarak görülmektedir. Galyum, oksijen ve azot içeren lewis bazlarıyla kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptir. Bu amaçla 1974 yılında **Kelex 100** ticari adıyla bilinen süstitüe hidroksikinolin çözeltilerinin kullanılabileceği keşfedildi. Ama bu yöntemde ortamda bulunan sodyum ve alüminyum da galyum ile birlikte ekstrakte edilmektedir. Ayrıca sıvı-sıvı ekstaksiyonunda, büyük miktardaki çalışmalarda sıvıların ayrılması sırasında zorluklarla karşılaşmaktadır. 1983 yılında bir Japon firması galyum seçici ekstaksiyonu için amidoksim grupları içeren iyon değişim reçinelerinin kullanılmasına yönelik bir patent aldı.

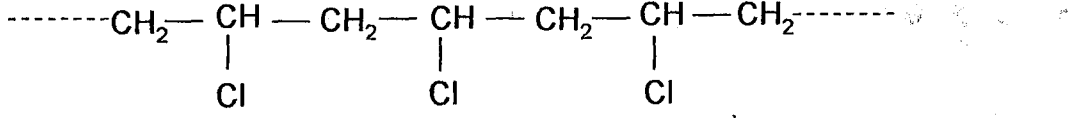
Galyum, birçok bileşiğinin yarı iletken olarak kullanılması, dünyada eser miktarda bulunması ve kullanımında büyük saflıklar istenilmesinden dolayı oldukça pahalı bir elementtir (500-600 \$/kg). Ülkemizde ETİBANK Seydişehir Alüminyum Tesisleri'nde boksitten alüminyum oksit üretilirken boksit filizi içinde bulunan önemli miktardaki galyum bazik sodyum alüminat çözeltisine geçer ve genelde safsızlık olarak alüminyum ile birlikte çöker. Bu kadar değerli bir maddenin

değerlendirilmeyerek bir anlamda çöpe atılması ve gerekli olduğunda yurtdışından ithal edilmesi anlaşılır gibi değildir

Bu çalışmanın esas amacı galyumun Bayer Sıvısından kazanımıdır. Bu amaçla galyum ile kompleks yapabilecek, amidoksim fonksiyonel grupları içeren reçinelerin sentezleri ve bu reçinelerin kesikli ve kolon tipinde ekstraksiyon yetenekleri incelenerek galyumun geri kazanımı için en uygun yöntemler araştırıldı. Şekil 1.1’de sentezlenen poliamidoksim reçinenin kesiti verilmiştir.



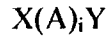
Şekil 1.1. Poliamidoksim Reçinesinin Kesiti



Şekil 2.1. Polivinilklorür Kesiti

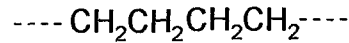
Polimeri oluşturan yapı birimleri hemen hemen monomere benzer. Bir polimer molekülünde tekrarlanan bu yapı birimlerinden yüzlercesi biraradadır ve bu nedenle polimerler yüksek molekül ağırlığına sahiptirler.

En basit polimer türü, bir tek monomerin reaksiyonundan oluşan polimerlerdir. Bu tür polimerlere **homopolimer** denir.



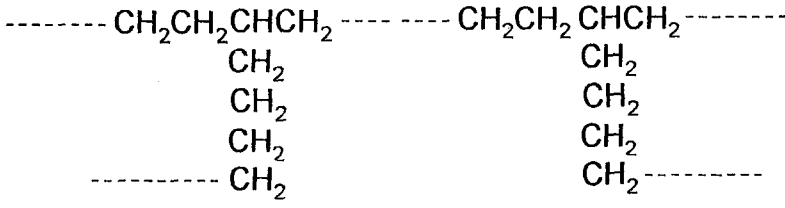
Formülü ile verilen bu polimerde **A**, yinelenen birimi; **X** ve **Y**, zincirin başında ve sonunda bulunan fonksiyonel grupları; **i**, birim sayısını gösterir. Bir homopolimer, **doğrusal** (lineer) olabileceği gibi dallanabilir veya üç boyutlu bir **ağ** (şebeke) yapısı gösterebilir. Üç boyutlu yapının oluşması için monomerin ikiden fazla fonksiyonlu grubunun olması gerekir.

Doğrusal homopolimerler binlerce tekrarlanan üniteden oluşan tek bir zincir moleküldür. Çözünebilme özellikleri iyidir. Doğrusal homopolimerlere örnek olarak polimetilen zinciri verilebilir.



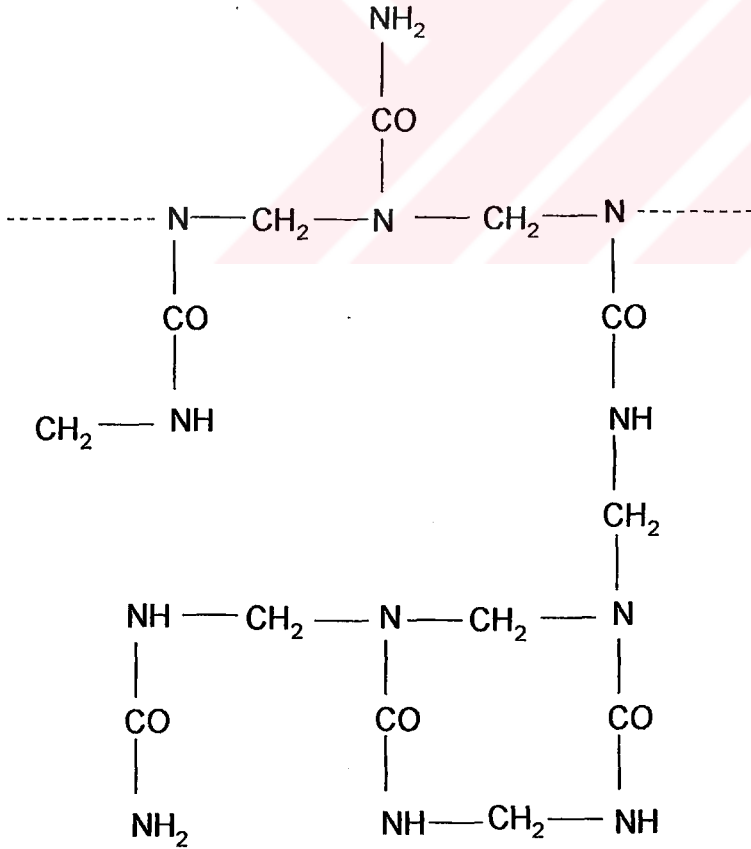
Şekil 2.2. Polimetilen Kesiti

Dallanmış homopolimerlerde ana zincire bağlanmış yan zincirler bulunmaktadır. Dallanmış polimerlerde dal yoğunluğuna bağlı olarak uygun çözücülerde çözünebilirler fakat dallanma arttıkça çözünürlük azalır. Yüksek sıcaklık ve basınçta etilenin polimerizasyonu ile elde edilen dallanmış polietilen örnek olarak gösterilebilir.



Şekil 2.3. Dallanmış Polietilen Kesiti

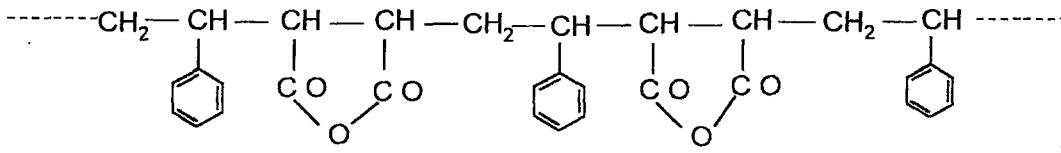
Üzerinde ikiden fazla fonksiyonel grup bulunduran monomerlerde öncelikle dallanma gözlenir. Daha sonra bu dallar birbirleriyle de bağlanarak (çapraz bağlanma) bir ağ (şebeke) yapısı gösterir. Ağ yapılı polimerler çözücülerde çözünmez ancak şişme özelliği gösterebilirler. Elmasın üç boyutlu ağ yapısı bu tür polimerler için oldukça güzel bir örnektir. Üre-formaldehit polimerleri de yine örnek gösterilebilir.



Şekil 2.4. Üre-Formaldehit Reçinesi Kesiti

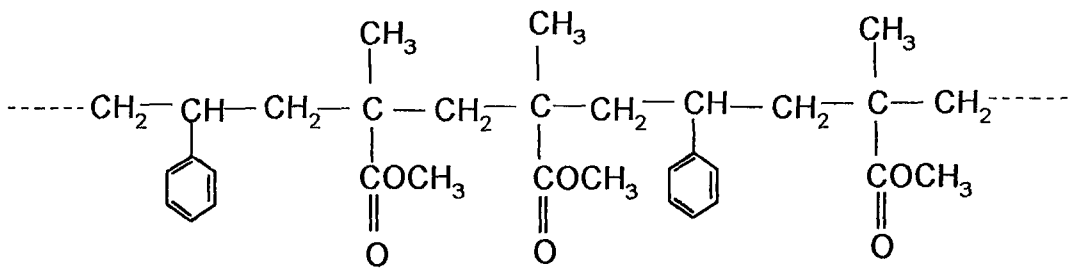
İki farklı monomerin reaksiyonundan elde edilen polimerlere **kopolimer** adı verilir. Homopolimer gibi kopolimer de hem basamaklı hem de katılma polimerizasyonu ile elde edilebilir.

Basamaklı polimerizasyonda monomerlerin birbirleriyle sırasıyla reaksiyona girmelerinden dolayı elde edilen polimerdeki monomerler ardarda dizilir. Bu tür kopolimere **ardaşık (alternatif) kopolimer** adı verilir. Stiren ve maleikanhidritin polimerizasyonu sonucu oluşan kopolimer ardaşık kopolimere örnek verilebilir.



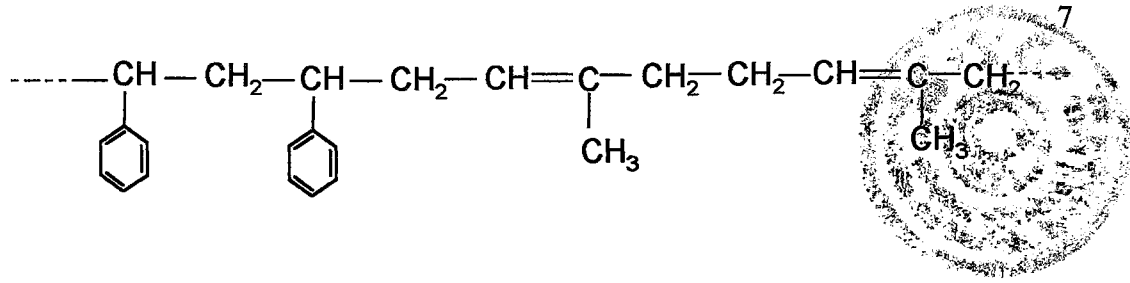
Şekil 2.5. Stiren-Maleikanhidrit Ardaşık Kopolimeri Kesiti

Katılma polimerizasyonunda ise iki monomer, reaktivlik oranlarına bağlı olarak ardarda dizilerek alternatif kopolimer oluşturabileceği gibi gelişigüzel de dizilebilirler. Bu tür kopolimerlere **rastgele kopolimer** denir. Stiren ve metilmetakrilatın serbest radikal polimerizasyonu ile bir rastgele kopolimer elde edilir.



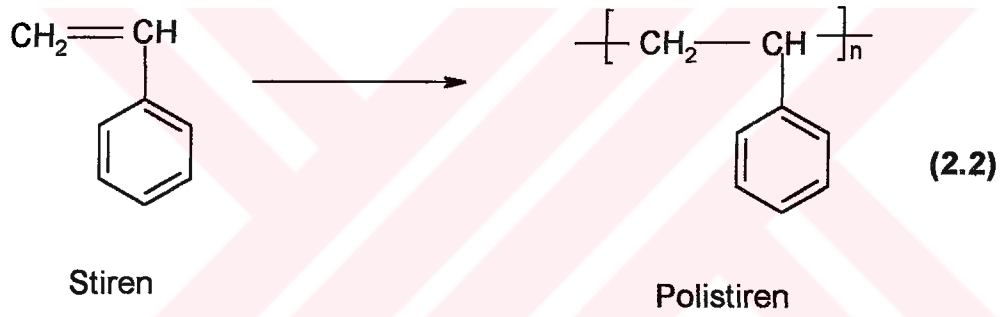
Şekil 2.6. Stiren-Metilmetakrilat Rastgele Kopolimeri Kesiti

Başka bir kopolimer türü de uzun homopolimer parçaların birleşmesiyle oluşabilir. Bu tür kopolimerlere de **blok kopolimer** adı verilir. Stiren ve izopren monomerlerinin reaksiyonundan bir blok kopolimer oluşabilir.[Oğian, 1970]



Şekil 2.7. Stiren-İzopren BlokKopolimeri Kesiti

Polimerlerin varlığı 1920-1930 yılları arasında kabul edilmeye başlanmıştır. Daha önceki yıllarda selüloz, nişasta, ipek gibi doğal polimerlerin birer kolloidal agregat olduğu kabul ediliyordu. Polimerler konusunda ilk deneysel bulgu 1920 yılında Staudinger tarafından yayınlanmıştır. Staudinger ilk defa polistirenin formülünü yazmıştır.



Daha sonra Carothers 1929 yılında kondensasyon polimerleri sentezlerini gerçekleştirmiş ve 1940'larda ise Flory polimerlerin yapıları, polimerizasyon kinetiği ve polimer çözeltilerin termodinamiği konularında önemli gelişmeler kaydetmiştir.

Polimerleri çeşitli kriterlere göre sınıflandırmak mümkündür. Genelde;
 Sentez biçimine göre: doğal ve sentetik polimerler,
 Kimyasına göre: organik ve inorganik polimerler,
 Sentez reaksiyonuna göre: kondensasyon ve zincir polimerleri,
 Yapılarına göre: doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı, ardaşık, blok, rastgele
 v.s. gibi sınıflandırılabilir.[Pişkin, 1987]

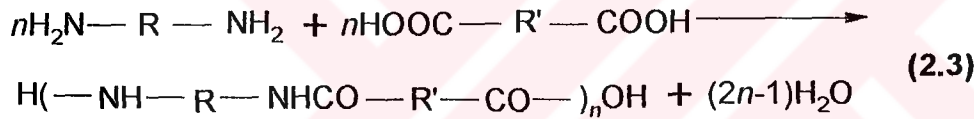


2.1.2. Polimerizasyon Reaksiyonları

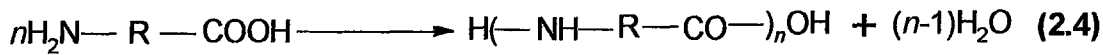
Polimerleşme reaksiyonları ilk kez Carothers tarafından **kondensasyon** (basamaklı) ve **katılma** (zincir) polimerizasyon reaksiyonları olmak üzere ikiye ayrılmıştır.[Billmeyer, 1971]

2.1.2.1. Basamaklı Polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyon reaksiyonları genel olarak en az iki fonksiyonel grubu bulunan küçük moleküller arasında meydana gelir. Çok fonksiyonlu monomer molekülleri birbirinden farklı moleküller olabileceği gibi, değişik fonksiyonel grupları bulunan tek bir monomer molekülü de olabilir. Poliamidlerin sentezinde bu iki tür monomerin uğradığı polimerizasyon reaksiyonlarına örnekler verilebilir. Poliamidler diaminlerin diasitlerle reaksiyonundan oluşabileceği gibi,



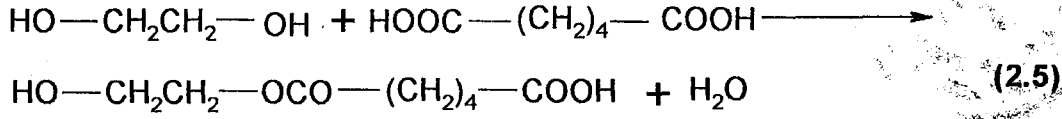
amino asitlerin birbirleriyle reaksiyon vermesiyle de elde edilebilirler:



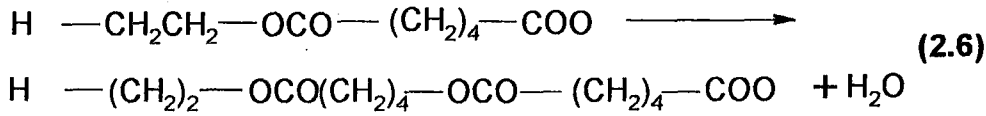
Basamaklı polimerizasyon sırasında polimer molekülünün yanında bazı küçük moleküllerde oluşur. Örneğin, dikarboksilli asitler ile glikollerden poliesterlerin ve dikarboksilli asitler ile diaminlerden poliamidlerin oluşmasında su yan ürün olarak çıkar. Reaksiyona giren maddelerin yapısına göre sudan başka amonyak, karbondioksit, sodyumbromür, klorlu hidrojenazot, metanol gibi küçük moleküller de meydana gelebilir.

Basamaklı polimerizasyon, polimerin molekül ağırlığının yavaş yavaş artması ile ilerler. Etilen glikol (bir diol) ile adipik asit (bir diasit) arasında kondensasyon reaksiyonu ile bir poliester sentezini inceleyelim:

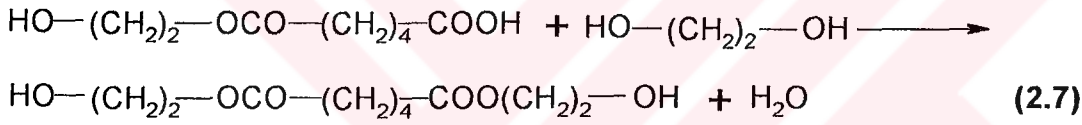
İlk basamakta bir dimer oluşur,



Bu dimer, daha sonra kendisi gibi bir dimerle reaksiyon vererek bir tetramer oluşturur,



ya da, henüz reaksiyona girmemiş bir monomerle kondensasyona girerek bir trimer verir.



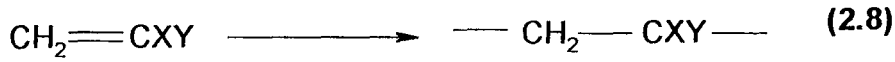
Meydana gelen tetramer ve trimer, birbirleriyle, kendi aralarında, bir başka monomerle veya bir dimerle reaksiyona girebilir. Böylece polimerizasyon basamaklı bir yolla adım adım ilerlerken polimerin molekül ağırlığı da sürekli olarak artar.

Polikondenzasyon reaksiyonuna uğrayan monomer molekülleri ikiden fazla fonksiyonel grup içeriyorsa üç boyutlu bir polimerik yapı elde edilir. Bu tür polimerlerin yapıları yukarıda anlatılan doğrusal polimerlerden çok daha karmaşıktır. Polimerizasyon ortamında bulunan monomerlerden en az biri üç fonksiyonlu ise önce bir dallanma görülecektir. Bazen bir polimer molekülündeki bir veya birkaç dal öbür polimer moleküllerine çapraz bağlarla bağlanır ve bir ağ yapısı ortaya çıkar. Üç-boyutlu polimerizasyon, reaksiyon karışımında sonsuz büyük bir polimer şebekesinin meydana gelmesi başka bir deyişle bir jel oluşması ile sonuçlanabilir. Jelin meydana gelmesi ile birlikte karışımın birbiri içinde iki farklı kısım belirir. Bütün çözücülerde çözünmeyen bir jel ve çözünür nitelikteki bir sol. Bu sol ekstraksiyonla jelden ayrılabilir. Polimerizasyon jel noktasının ötesine geçerse jelin büyüdüğü görülür. Bu sırada, viskoz bir sıvı olan karışım viskozitesi sonsuz olan bir

esnek madde haline dönüşür. Jel noktasında karışımın molekül ağırlığı sayı ortalaması düşük olduğu halde, molekül ağırlığı ağırlık ortalaması sonsuz (çok büyük) olur.

2.1.2.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

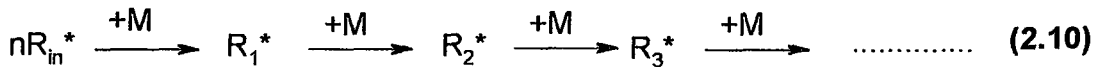
Bu polimerizasyon türünde ise çok sayıda doymamış moleküller doğrudan birbirine bağlanarak büyük bir polimer molekülü oluşturur. Bu büyük molekülde monomer molekülleri tek bağlarla bağlanırlar.



Zincir polimerizasyonu başlama, büyüme, sonlanma olmak üzere üç aşamada gerçekleşir. Öncelikle bir başlatıcı veya katalizör sayesinde reaktif bir madde (R^*) üretilir. (başlama, initiation)



Bu reaktif merkez bir monomere katılır ve yeni bir aktif merkez oluşur, bu aktif merkeze de yeni monomer molekülleri sırayla katılır. (büyüme, propagation)



Polimerizasyon, çeşitli sebeplerle bir noktada durur. (sonlanma, termination)

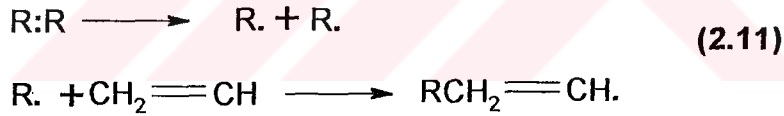
Zincir (katılma) polimerleşmesi başlama aşamasında oluşan aktif merkeze bağlı olarak serbest radikal ve iyonik (anyonik veya katyonik) polimerleşmesi olarak sınıflandırılabilir.

2.1.2.2.1 Serbest Radikal Polimerleşmesi

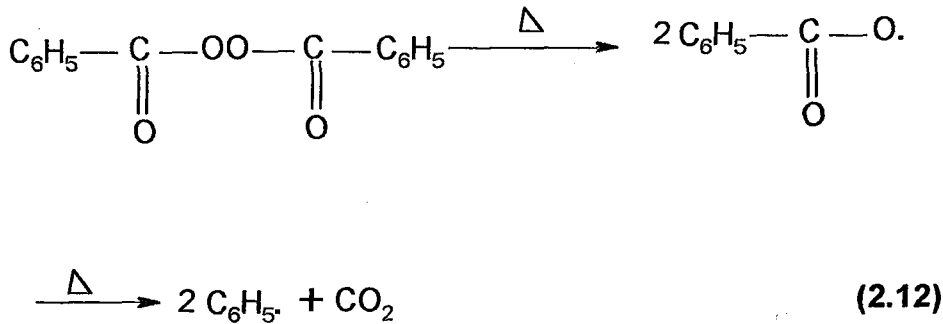
Serbest radikal polimerizasyonları, zincir taşıyıcısı çiftleşmemiş tek bir elektronu bulunan ara maddeler (serbest radikal) olan polimerizasyon reaksiyonlarıdır. Serbest radikaller katalizör ya da başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur. Serbest radikal polimerizasyonu başlama, büyüme, sonlanma olmak üzere üç aşamada oluşurlar.

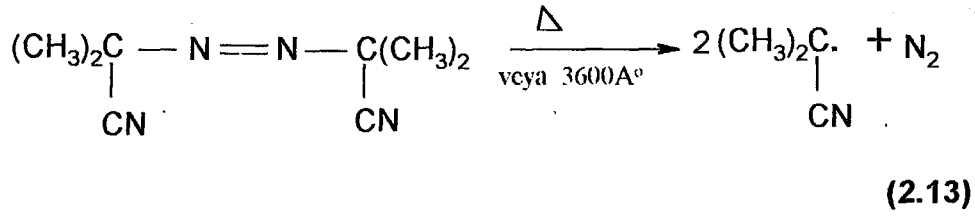
2.1.2.2.1.1 Başlama

Bu aşamada monomer moleküllerinin bir kısmı ısı, fotokimyasal veya iyonizasyon radyasyonu yoluyla serbest radikaller haline dönüştürülür. Ama en yaygın olarak kullanılan yöntem ortama, monomere göre daha kararsız, ısı veya ışın verildiğinde kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturabilen uygun bir başlatıcının ilave edilmesidir. Başlatıcının parçalanması ile oluşan bu serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Bu şekilde polimerizasyon başlatılmış olur.



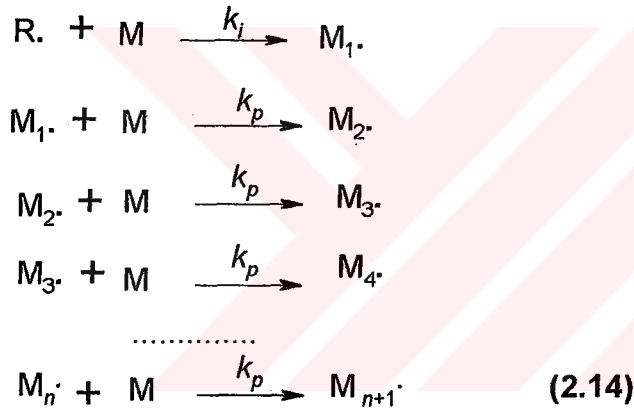
Radikal polimerleşmede başlatıcı olarak peroksitler (benzoil peroksit, tersiyerbütillhidro peroksit), diazo bileşikleri (azobisizobutironitril) veya redoks başlatıcılar kullanılabilir.





2.1.2.2.1.2. Büyüme

Bu basamakta, daha önce oluşan zincir radikali monomer molekülleri ile tek tek reaksiyona girerek büyür. Oluşan reaksiyonlar şu şekilde gösterilebilir.



Burada k_i başlama basamağının k_p ise büyüme reaksiyonunun hız sabitidir ve 10^2 - 10^4 litre/mol.saniye düzeyindedir.

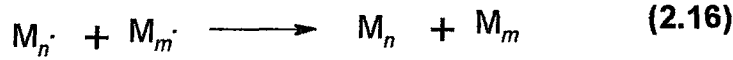
2.1.2.2.1.3. Sonlanma

Polimer zincirinin büyümesi, radikallerin birbirleriyle reaksiyon vererek kovalent bağ oluşturma eğilimlerinin yüksek oluşu dolayısıyla bir noktada durur. Bu sonlanma **birleşme** (kenetlenme) veya **yerdeğiştirme** (orantısız sonlanma) olmak üzere iki şekilde olabilir.

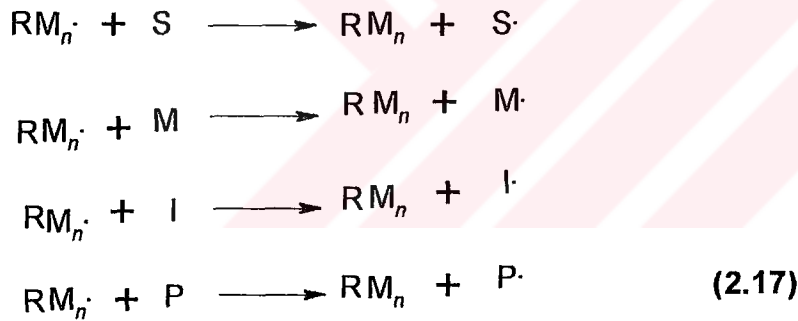
Birleşme ile sonlanma: Bu sonlanma iki zincirin birbirleriyle birleşmesidir.



Yerdeğiştirme ile sonlanma: Bu tür sonlanmada ise bir radikal zincirinden diğerine H transferi ile iki tane polimer molekülü oluşur. Bu moleküllerden birisinde doymuş diğerinde ise doymamış son gruplar bulunur.



Ayrıca zincir transferiyle de sonlanmanın olabileceği Flory tarafından ispatlanmıştır. Bu durumda radikal sistemde bulunan monomer harici bir moleküle aktarılır. Bu molekül; başlatıcı (I), çözücü (S), polimer (P) monomer (M) veya sistemde bulunan başka bir madde olabilir. Olası zincir transferi reaksiyonları aşağıda verilmiştir.



2.1.2.2.2. İyonik Polimerleşme

Zincir polimerizasyonları serbest radikallerle ilerlediği gibi anyon veya katyonların aracılığıyla da yürüyebilir. Monomerlerin çoğu radikal başlatıcılarla polimerleşir, iyonik başlatıcılara karşı ise daha seçimli davranış gösterirler. Bazıları katyonik, bazıları ise anyonik başlatıcılarda polimerleştirilemezler. Alkoksi, fenil, vinil, 1,1,dialkil gibi elektron çekici grupları bulunan monomerler katyonik mekanizma ile polimerleşirler. Öte yandan nitril karboksil gibi elektron çekici grupları bulunan monomerler anyonik polimerizasyona uğrayabilirler. Büyümekte olan zincirin son gruplarının anyonik veya katyonik olmasından dolayı kararlılığın

yüksek olması bu reaksiyonların seçici olmasına sebep olur. Ayrıca monomerlerin organik başlatıcıların ise inorganik katalizörler olmasından dolayı heterojen bir sistem oluşur. Bu nedenle radikal polimerizasyonuna göre kısıtlı imkanları bulunur ve endüstride de uygulama alanı oldukça azdır.[Baysal, 1994]

2.1.3. Polimerizasyon Sistemleri

Polimerleri sentezlendiği sisteme göre de sınıflandırmak mümkündür. Başlangıç karışımının homojen ya da heterojen oluşuna göre polimerizasyonlar incelenebilir. Bazı homojen sistemlerde, polimerizasyon reaksiyonunun ilerlemesi ile oluşan polimerin reaksiyon ortamında çözünmediği ve heterojen bir sistemin belirdiği görülür. Polimerizasyon reaksiyonları, genellikle, aşağıdaki fiziksel sistemlerde yapılabilir:

- Blok (kütle) polimerizasyonu (homojen sistem)
- Çözelti polimerizasyonu (homojen sistem)
- Süspansiyon polimerizasyonu (heterojen sistem)
- Çökelti polimerizasyonu (heterojen sistem)
- Gaz-fazı polimerizasyonu (heterojen sistem)
- Katı-hal polimerizasyonu (heterojen sistem)
- Emülsiyon polimerizasyonu (heterojen sistem)

Monomerlerin çoğu, çeşitli yollarla polimerleştirilebilir. Ancak endüstriyel ölçülerde polimer yapılması söz konusu olduğunda, kütle, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonlarının yaygın olarak kullanıldığı görülür. [Baysal, 1994; Billmeyer, 1962; Pişkin, 1987]

2.1.3.1. Kütle Polimerleşmesi

Monomerlerin içine uygun başlatıcı ilavesiyle polimerleşmesi esasına dayanır. Pek az katkı maddesi gerektirdiği için bu proses ile oldukça saf polimer elde edilir. Sürekli ve kesikli olmak üzere iki tipi vardır.

Vinil monomerlerinin kütle polimerleşmesi reaksiyonu aşırı ekzotermik olduğu için ısı denetimi çok zordur. Kondenzasyon polimerizasyonu hafif ekzotermik olduğu için ısı transferi kolaydır. Bu tür reaksiyonda büyük molekül ağırlıklı

polimerlerin reaksiyonun en son aşamalarında oluşmasından dolayı ortamın viskozitesi reaksiyon süresince düşük olduğu için de ortamın karışımı kolaydır. Bu sebeplerden dolayı kütle polimerizasyonu kondenzasyon reaksiyonları için uygundur.

2.1.3.2. Çözelti Polimerleşmesi

Polimerizasyona uğrayan, reaksiyonlara katılmayan (inert) bir çözücü içinde polimerleştirilirse blok polimerizasyonun birçok sakıncaları önlenmiş olur. Çözücü, polimerizasyon ortamının seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir. Öte yandan, ortama katılan çözücü yeni bazı sorunlar getirir. Çözücüye zincir transferi en önemli sorundur. Ayrıca, saf polimerin elde edilmesinde çözücünün arıtılması güçlüğüle sağlanır. Çözücü olarak zincir transfer sabiti küçük maddeler seçilmelidir. Ayrıca, zincir transferi küçük çözücülerin bile polimerizasyon hızını ve elde edilen polimerin yapısını etkilediği durumlar bilinmektedir. Vinil asetat, akrilonitril ve akrilik asit esterleri çözelti polimerizasyonu yöntemi ile polimerleştirilir. N-Vinilpirrolidon ve akrilik asit gibi polar monomerler sulu çözeltilerde kolayca polimerleştirilir.

2.1.3.3. Emülsiyon Polimerleşmesi

Emülsiyon polimerleşmesi, su içinde emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile çok küçük taneciklere ayrılmış monomerlerin polimerleştirilmesidir. Emülsiyon polimerleşmesinde su içinde emülsiyon yapıcı yardımı ile asılı halde tutulan polimer taneciklerini içeren ortama **lateks** ismi verilir.

Emülsiyon yapıcı maddelerin sudaki çözeltileri belli bir derişim üzerinde **misel** olarak tanımlanan yumakları oluşturur. Emülsiyon yapıcı madde sulu fazda çözündükçe ortamın yüzey enerjisini azaltır. Bu durumda moleküllerin sayısı çok azdır ve ortamda tek tek bulunurlar. Emülsiyon yapıcı maddenin belli bir derişiminden sonraki seviyesi **kritik misel derişimi (KMD)** olarak tanımlanır. KMD'ye ulaşıldığı zaman ortamın serbest yüzey enerjisinde ani bir değişiklik oluşur. Daha sonra derişiminden artışı boyunca bir değişiklik olmaz. Emülsiyon yapıcı maddeler genellikle KMD'nin üstünde bir miktar kullanılır.

Emülsiyon polimerleşmesi radikal oluşturan maddeler ilavesi ile başlar. Polimerleşmenin düşük sıcaklıkta olması durumunda katalizörü parçalayacak bir aktivatör sisteminden yararlanılır. Katalizör ve aktivatör, su içinde veya monomer su ara yüzeyinde bir araya gelerek başlatıcı radikalleri oluşturur. Radikal oluşumundan sonra polimerleşme hızla ilerler. Polimerleşmede monomere, modifiyere ve çözücüye zincir transferleri gerçekleşir. Zincir transfer ajanı polimerleşme hızını etkilemeden polimer zincir uzunluğunu etkiler ve polimerin ortalama molekül ağırlığı istenen seviyede tutulabilir.

Bütün radikal sonlanmalar polimer fazında oluşur. Su fazındaki sonlanma ihmal edilir. Düşük küçük polimer tanecikleri için polimer fazındaki sonlanma aniden olur.

2.1.3.4. Süspansiyon Polimerleşmesi

Yapay polimerlerin çoğu süspansiyon polimerizasyonu ile üretilir. Bu tür polimerleşme reaksiyonlarında monomer ve su fazı olmak üzere iki faz bulunur. Monomer ve oluşan katı polimer ürünler su içerisinde süspande olmuş durumdadır. Her ne kadar polimer polimerizasyon boyunca çökse bile, sonuç polimer partikülleri birçok küçük primer partikülün birleşmesiyle oluşur. Bunlar opak, dayanıklı, önemli derecede iç gözenekliliğe sahip kürecikler oldukları için bu yöntem genelde **boncuk** veya **inci** polimerizasyonu olarak da adlandırılır.

Başlatıcı olarak ise monomer içinde çözünebilen ancak su içerisinde çözünmeyen bir başlatıcı seçilmelidir. Genellikle peroksitler ve diazo bileşikler tek başına veya birlikte polimerleşme başlatıcısı olarak kullanılır. En çok kullanılan başlatıcılardan biri benzoil peroksittir. Benzoil peroksitin zincir transfer ajanı olarak davranması nedeni ile ürünün molekül ağırlığını etkilediği bilinmektedir.

Polimerleşme süreci boyunca, reaksiyonda çok yüksek ısı açığa çıktığı anda özellikle %20-70 dönüşüm aralığında damlalar birbirine yapışma eğilimi gösterir. Bu nedenle monomer damlacıklarının kararlılığı büyük önem kazanır ve bu kararlılık süspansiyon yapıcı **dağıtıcı** adı verilen maddeler madde kullanılarak sağlanır. Dağıtıcılar ya süspansiyon ortamında çözünmeyen makromoleküller (polivinil alkol gibi) ya da yine ortamda çözünmeyen inorganik tozlar (sodyum sülfat, kalsiyum

karbonat, vb...) olabilir.

Süspansiyon tekniğinde monomer, başlatıcı, süspansiyon yapıcı ve diğer katkı maddeleri bir karıştırıcı yardımı ile süspansiyon ortamında dağıtılır. Monomerlerin çok az çözünürlüğe sahip olduğu su, genellikle süspansiyon ortamı (sürekli faz) olarak kullanılır.

Süspansiyon polimerleşmesi genellikle kesikli (batch) tipi prosesle yürütülür. Hidrodinamik koşullara özellikle reaksiyon kabındaki karıştırmaya bağlı olarak monomerler 0.1-2 mm çaplı damlacıklar halinde dağıtılır. Oluşturulan damlacıkların büyüklüğü polimerleşme boyunca sabit kalır. Damlacıklar ayrı bir reaktör gibi davranarak herbirinde bir kütle polimerleşmesi yürür. Oluşan polimerin partikül büyüklüğünü etkileyen birçok faktör vardır:

- Kullanılan süspansiyon ajanının cinsi ve miktarı
- Karıştırıcı hızı ve çapı
- Yüzey aktif madde miktarı
- Su/monomer oranı
- Reaktör dolum oranı
- Başlatıcı madde miktarı

bu faktörlerin en önemlileridir.

Süspansiyon polimerleşmesi yöntemi ile stiren ve vinil klorür gibi temel monomerler tek başına homopolimer; veya metil metakrilat, metakrilat, divinilbenzen ve vinilasetat gibi monomerler ile birlikte kopolimer olarak üretilir. [Ullman's, Vol. A21, 1993; Fried, 1995; Baysal, 1994; Arshady, 1992]

2.1.4. İyon Değiştirici Reçineler

2.2.1. Tarihsel Bakış

İyon değişimi, 19.yüzyılda Thomson ve Way tarafından kalsiyum sülfat kolonundan amonyum sülfat geçirilmesiyle keşfedilmiştir [Thomson, 1850; Way, 1850]. 1905 yılında Gans, ilk kez sodyum alüminosilikat kolonundan suyu yumuşatmıştır. Rejenerasyonu ise sodyum klorür çözeltisi ile yapmıştır [Gans, 1905]. 1935 yılında Liebknecht ve Smit sülfolanmış kömürün kimyasal ve mekanik

olarak kararlı katyon değiştirici olduğunu buldular [Liebknecht,1940; Smit, 1940]. Bunun Adams ve Holmes fenol ile formaldehit ve poliaminin polikondenzasyonu ile ilk sentetik anyon ve katyon değiştiricileri üretmişlerdir [Adams and Holmes, 1935]. Daha sonra alüminyum silikatlar ve fenol-formaldehit reçineler spesifik uygulamalarda kullanıldı. Ve sülfolanmış polistiren sülfolanmış kömürün yerini aldı.

İlk polistiren bazlı reçine D'Alelio tarafından 1944 yılında bulundu. İki yıl sonra McBurney matriksin klorometillenmesi ve aminlenmesiyle polistiren anyon değiştirici reçineler üretti [D'Alelio, 1945].

İyon değişim reçinelerinin kullanılmasında iki problemle karşılaşılmaktaydı. Bu problemler yüzey sularında bulunan doğal organik asitlerle reçinenin kirlenmesi ve yüksek akış hızında tesisin zorlanmasıydı. Bu problemlere çözüm olarak 1957-1960 yılları arasında üç üretici yüksek derecede çapraz bağlı olmasına rağmen kanal şeklinde çapları 150 nm' yi bulan gözenekleri bulunan ve bu sayede büyük molekülleri adsorblayabilen reçineler icat ettiler. Bu reçineler **makrogözenekli** veya **makroreticular** reçineler olarak bilinir [Miller, 1960; Bayer, 1957; Rohm&Haas Co.,1959].

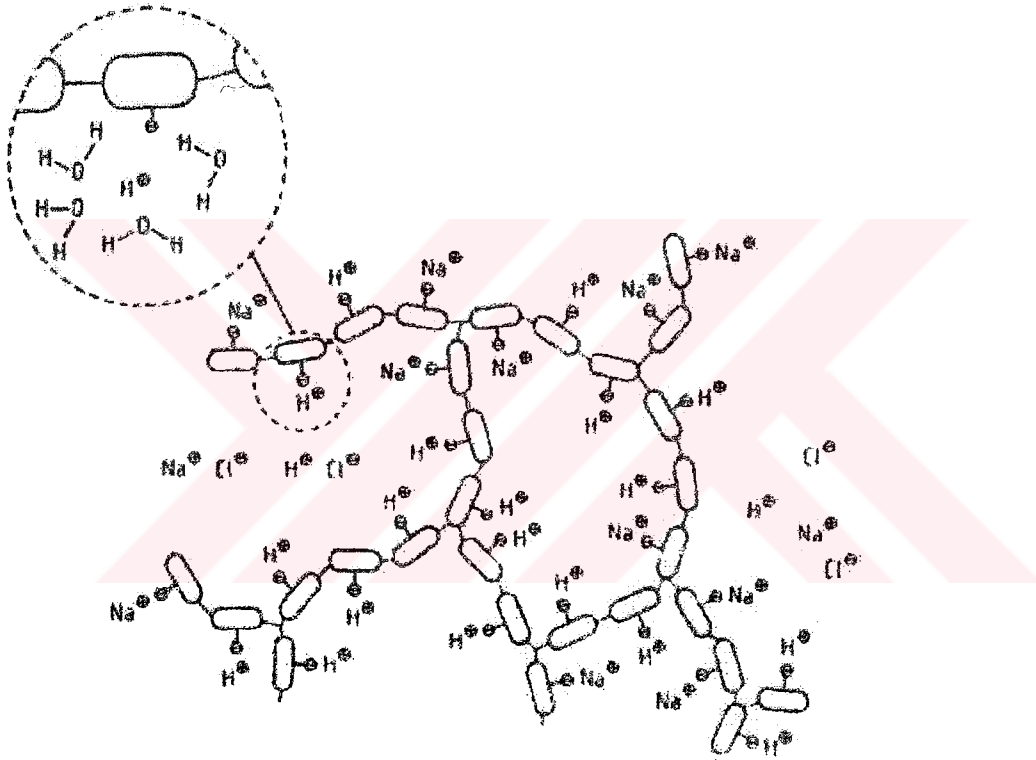
1970-1972 yılları arasında poliakrilik matriksli yeni anyon değiştirici reçineler üretildi. Bunlar organik kirlenmeye karşı dirençli ve polimerin elastikiyetinden dolayı da oldukça yüksek mekanik kararlılığa sahiptirler[Ullman's Vol. A21,1993].

2.2.2. Tanım ve Prensipleri

İyon değişiminde çözeltide verilen değerlikli iyonlar (anyon ve katyon) iyon değiştirici katı materyal tarafından adsorplanır ve katı üzerinde aynı yükteki diğer bir iyonla yer değiştirir. İyon değiştiriciler katı formda asit, baz veya tuz olabilir. Bunlar suda çözünmemelerine rağmen şişme özelliği gösterirler. Reçinelerin iyon değiştirici olarak etkili olmaları için yapılarında değiştirilebilir iyonlar içermeli, suda çözünmez olmalı ve polimerik matrikslerinde iyonların serbestçe içeri ve dışarı geçmelerini sağlayacak gözenekli yapıda yani yeterli boşluğa sahip olmaları gerekir.

Yer değiştirme reaksiyonları reçine tarafından alıkonulan su içinde gercekleşir ki bu suya genelde ıslayıcı su veya jel suyu denir. Su miktarı kuru metatyalin ağırlıkça %50'sinden fazladır.

Aşağıdaki şekilde bir katyon değiştiricinin tam yapısı gösterilmektedir. Her bir pozitif ve negatif iyon su molekülleri tarafından vrenlenmiştir. İyon değişimi temelde bir kimyasal prosestir. Dört ana bölüme ayırmak mümkündür:



şekil 2.8. H⁺ Ve Na⁺ İyonlarının Yerdeğiştirdiği, İçinde Islayıcı Suyu Mahafaza Eden Bir İyon Değişim Reçinesinin Yapısı

1) Yerdeğiştirme:

Çözeltilerde bulunan değerli iyonlar (bakır, altın vb..) reçine üzerindeki değersiz iyonlar veya toksik iyonlar (siyanür vb..) toksik olmayanlarla yerdeğiştirir.

2) Geri yıkama:

Üretim suyu ile geri yıkama iyon değiştiricinin işletme kapasitesine eriştikten sonra yapılır.

Bu rejenerasyon da reçineyi temizlemek ve tekrar kullanıma hazır hale getirmek için kullanılan bir yukarı akış işlemidir. Geri yıkama bir çok amaç için yapılır.

1. Reçinenin çamur haciminde olan kirliliğini gidermek
2. Filtrasyonla reçinede tutulmuş küçük boyuttaki askıdaki maddeleri gidermek
3. Gaz paketlerini gidermek

3) Ayırma(Rejenerasyon):

Rejenerasyon, kullanılan rejenerantın miktarına bağlı olarak reçineyi istenilen herhangi bir seviyeye yada başlangıçtaki değiştirme kapasitesine döndürür ve servis esnasında değişecek iyonları değiştirir. Genelde, mineral asitler katyon reçineleri rejenere etmek için ve alkaliler anyon reçineleri rejenere etmek için kullanılır. Eğer sistem ilk kapasitesine getiriliyorsa, rejenerasyon sırasında reçineden giderilen anyonların ekivalent sayısı, servis dönüşümü sırasında değiştirilen anyonların ekivalent sayısına eşit olmalıdır.

Rejenerasyon etkinliği;

$$\text{Rejenerasyon Etkinliği} = \frac{\text{Reçineden giderilen iyonların toplam ekivalent oranı}}{\text{Rejeneranttaki iyonların toplam ekivalent oranı}}$$

(2.18)

olarak tanımlanır. Genelde reçine tüm değişebilir iyonların giderimiyle eski yapısına tam kapasitede ulaşabilir. Fakat birçok durumlarda bu bir hayli pahalı olan geniş miktarda rejenerantın kullanımını gerektirir. Sonuçta, sadece kullanılabilir değiştirme

kapasitesinin bir kısmı normal olarak rejenerasyon döngüsü sırasında yeniden yapılandırılır.

4) Yıkama (Durulama):

Rejenerasyon adımından sonra iyon değiştirici reçine operasyon için yerine konmadan önce kullanılmış rejenerant ile yıkanmalıdır. Üretim suyu kullanılarak yapılan yıkama prosesi iki adımdan oluşur.

1. adım; yatak hacminin yavaş yıkanmasıyla rejenerantın değiştirilmesi,
2. adım; bu yıkamadan hasıl olan suyun rejenerant suyu ile atık olarak birleştirilmesidir. Hızlı yıkama fazla iyonları yıkar ve bu yıkamadan hasıl olan atık genelde toplanır ve rejenerant seyreltme suyu için kullanılır.

İyon değiştirme proseslerinin bir çok uygulaması vardır. Bunlar;

- Su arıtımında sert suların yumuşatılması (çok değerlikli katyonların giderimi),
- Kentsel atık sulardan azot ve fosfor giderimi ve atık suyun tekrar kullanılabilmesi için mineral giderimi,
- Endüstriyel atık sulardan birçok kimyasal iyon türlerinin giderilmesi veya geri kazanılması.

2.2.3. İyon Değiştirici Reçine Tipleri

Anyon değiştirme kapasitesi olan reçineler **anyonik reçineler**, katyon değiştirme kapasitesi olanlar da **katyonik reçineler** olarak adlandırılır. Hem anyon, hem katyon değiştirme özelliği olan reçinelere ise **amfoterik reçineler** denir.

1. Katyon Değiştirici (Değişebilir Katyonlar İçeren) Reçineler

- A)Kuvvetli Asit Katyon Değiştirici Reçineler (SAC)
- B)Zayıf Asit Katyon Değiştirici Reçineler (WAC)

2.Anyon (Değişebilir Anyonlar İçeren) Değiştirici Reçineler

- A)Güçlü Baz Anyon Değiştirici Reçineler (SBA)
- B)Zayıf Baz Anyon Değiştirici Reçineler (WBA)

Güçlü asit katyon değiştirici reçineler bir güçlü asitten türetilmiş fonksiyonel grupları içerir (genellikle sülfürik asit). Bu türlerin iyonizasyon derecesi geniş bir pH aralığında değişme hazırdır ve ayrılabilen hidrojene geçit veren güçlü bir asite benzer. Zayıf asit katyon değiştirici reçineler, fenolik veya karboksilik formları olan bir zayıf asitten türetilmiş fonksiyonel grupları içerir. Bu tür reçineler sadece çok küçük bir pH aralığı içinde kullanışlıdır.

Güçlü baz anyon değiştirici reçineler kuaterner amonyum gruplarının tip I $[-N(CH_3)_3]$ ya da tip II $[-N-(CH_3)_2CH_2CH_2OH]$ den oluşan fonksiyonel gruplarını içerirken zayıf baz değiştirici reçineleri fonksiyonel grup olarak primer $(-NH_2)$, sekonder (NHR) , tersiyer (NR_2) veya bunların karışımı olan amino gruplarını içerirler. Güçlü baz değiştirici reçineler geniş pH değerlerinde kullanılırken zayıf baz değiştirici reçineler sadece çok küçük bir pH aralığı için etkilidir.

2.2.4. İyon Değiştirme Kapasitesi

İyon değiştirici reçinelerin seçiminde veya bir iyon değiştirici sistem dizaynında reçine kompleksi sistem değerine ve proses eşitliğine etkisinden dolayı önemlidir. Bir iyon değiştirici reçinenin kapasitesi genelde **toplam kapasite** (teorik veya nihai kapasite) veya **işletim kapasitesi** (görünen kapasite) olarak açıklanır. Toplam kapasite toplam iyon miktarının bir ölçümüdür. İyon miktarı teorik olarak birim reçine hacmi başına veya birim kütle başına değişebilir.

İşletim kapasitesi, dolgulu yataktan akan çözeltideki değiştirici iyonların reçine de tutunma kapasitesinin bir ölçümüdür. Buradaki dolgulu yatak, özel koşullar altındaki reçine partiküllerinden oluşur. Bir reçinenin işletim kapasitesi kolona gelen akım hızı, yatak derinliği, seçicilik katsayısı, değiştirici iyon büyüklüğü, kullanılan rejenerant miktarı, bileşimi ve besleme çözeltilerine bağlıdır.

Yukarı doğru artan bir eğri boyunca herhangi bir nokta ile birleşen işletme kapasitesi aşağıdaki denklemden hesaplanabilir.

$$X = \frac{\text{kolona uygulanan iyonun ekivalent sayısı}}{\text{reçine hacmi}} - \frac{\text{kolondan geçen iyonun ekivalent sayısı}}{\text{reçine hacmi}} \quad (2.19)$$

2.2.5. Nem Alktonma Kapasitesi (Nem İçeriği)

Suyla muamele edildiklerinde iyon değiştirici reçineler şişerler ve iyonlar, reçinelerin yapısına difüzyon yoluyla girip çıkabilirler. şişmenin büyüklüğü çapraz bağlanmanın derecesinin bir fonksiyonudur. Düşük orandaki çapraz bağlanma; yüksek nem içeriğine, sulu çözeltideki reçinenin fazla şişmesine ve toplam değiştirici kapasitesinin düşük olması ile ilişkilidir. Yüksek derecede reçinenin fazla şişmesinden dolayı, düşük çapraz bağlanma derecesine sahip reçine rejenerasyon ve servis sırasında geniş oranda küçölme ve büyümelere marüz kalır. Bu olay, sistem dizaynı yapıldığında göz önüne alınmalıdır. Buna zıt olarak, çapraz bağlanma derecesi yüksek olan reçineler birim hacim başına yüksek oranda toplam değiştirici kapasitelerine, düşük nem içeriğine ve düşük reçine şişme seviyelerine sahiptir.

2.2.6. Çapraz Bağlanma Derecesinin Etkileri

Çapraz bağlanma derecesinin artmasıyla daha sert daha az elastik reçineler elde edilir. Yüksek apraz bağlanma derecesindeki reçineler oksitlenme durumlarına karşı daha fazla direnç gösterir. %10-12'nin üzerinde Divinilbenzen kullanımıyla elde edilen reçine çok sert ve yoğun olur. Yoğun reğinelerde ise matriks reçinenin fonksiyonlandırılması, boncuk içine ulaşmak zor olacağı için tam gerçekleşemez ve bu reçineler oldukça kırılğandır. Sonuç olarak çapraz bağlanma derecesi yüksek olan reçinelerin kapasitesi düşüktür.

Çapraz bağlayıcı monomerin oranı arttıkça yapının düzensizliği de artar. Çünkü divinilbenzen moleküllerinin birbirleriyle verdikleri reaksiyonlar diğer monomerlerle (stiren, akrilonitril vb..) verdikleri reaksiyonlara göre daha hızlıdır [Ullman's Vol. A12, 1993]

2.3. Oksimler

2.3.1. Oksimlerin Tanımı

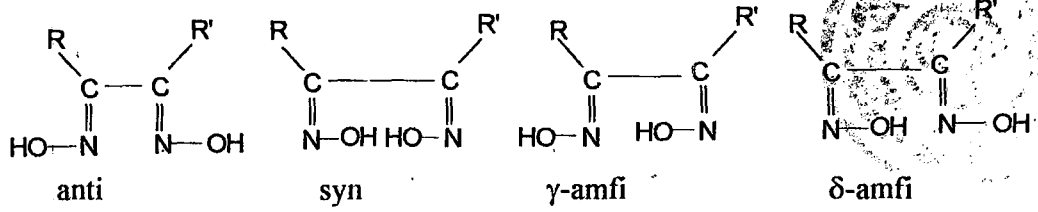
Oksim adı oksi ve imin kelimelerinin birleşmesiyle oluşmuştur ($-C=NOH$). Zayıf bazik özellikteki azometin ($C=N$) grubu ile, zayıf asidik hidroksil grubundan oluştuğu için amfoter maddelerdir [Chakravorty, 1974]. Alfred Werner, Haltzsch ile yaptığı doktora çalışmasında, oksimlerin gözlenen izomerizasyonunun nedeninin $C=N$ grubuna çeşitli grupların bağlanmasından doğan farklı uzaysal düzenlenmeler olduğunu ileri sürmüştür. Oksimlerin geçiş metalleri ile verdikleri komplekslere ilk örnek, 1905 yılında Rus kimyacı Chugaev tarafından verilmiştir (Dimetilglioksim ve nikel II tuzlarının reaksiyonu). Bu bileşikler visinal dioksimlerin de ilk örnekleridir [Ungnade and Fritz, 1963].

Oksimler çoğunlukla renksiz olup, eridikleri zaman bozunan katı maddelerdir. Sadece molekül ağırlığı küçük olanlar dikkate değer derecede uçucudurlar. Amfoter maddeler olduklarından taşıdıkları OH grubu nedeniyle zayıf asidik özellik gösterirler. Bu nedenle seyreltik sulu NaOH'de çözünürler ve CO_2 ile çökerler. Dioksimlerde asidik özellik daha da artar. Ayrıca *anti*-formları *amfi* formlarından daha asidiktir. $C=N$ grubu dolayısıyla da zayıf bazik özellik gösterirler. Fakat bazlıkları iminlerden çok daha az olup derişik mineral asitlerde çözünürler [Chakravorty, 1974].

Basit oksimler OH grubunun molekül içindeki durumuna bağlı olarak *syn* ve *anti* izomerleri halinde bulunabilirler. *Vic*-dioksimlerde ise, OH gruplarının birbirine göre pozisyonları, *anti*, *amfi* ve *syn* izomerlerinin ortaya çıkmasına neden olur. Burada *syn* formu çok kararsızdır.

Eğer *vic*-dioksim simetrik değilse OH grubunun sağa veya sola dönük olmasına göre iki farklı *amfi* formu bulunabilir.

Dioksimlerin geometrik izomerleri, aralarındaki küçük enerji farkı dolayısıyla nadir olarak ayrı ayrı izole edilebilmektedirler. *Syn* ve *amfi* formları HCl ile reaksiyona girerek *anti* izomerlerin tuzlarına dönüşürler [Smith, 1966].



Şekil 2.9. Vic-dioksimlerin İzomer Yapıları

2.3.2. Oksim Grubunun Yapısı

Birçok oksimin yapısı zamanımızda kesinlikle aydınlatılmıştır. 1952 yılının sonuna kadar oksim ve nitron yapısı arasındaki seçim tartışma konusu olmuştur. Fakat 1952 yılında dimetilgliksim için yapılan nötron difraksiyonu analizi sonucu OH ($1.02 \pm 0.04 \text{Å}$) bağının ispatı ile nitron formunun olamayacağı anlaşılmıştır [Johansson, 1962]

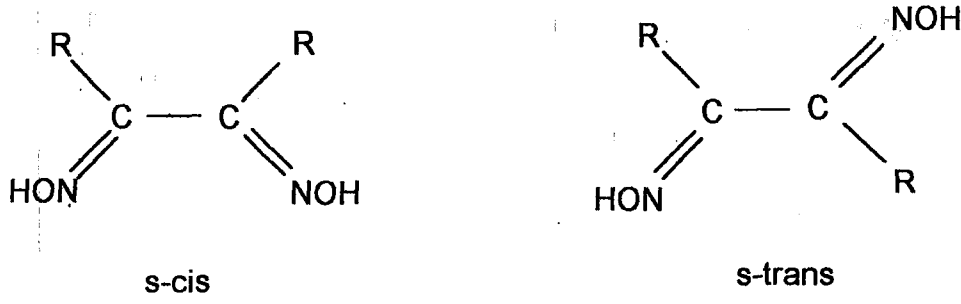


Şekil 2.10. Oksim ve Nitron Yapıları

2.3.3. Oksimlerin UV Spektroskopisi

Alkol veya su gibi solventlerde 230 nm civarında gliksimler tek geniş bir band verirler. Bu band çözeltinin pH'ına bağlıdır. Eğer pH 7'den büyükse 230 nm'deki molar absorptivite azalır ve 280 nm'de yeni bir maksimum pik ortaya çıkar. Bu yeni band sulu tampon çözeltilerde gliksim anyonundan ileri gelebilir şeklinde düşünülmüştür. Ayrıca *amfi*-klorgliksim asitle muamele edilirse *anti*-formuna dönüşmektedir [Barany, 1949; Boyer, 1957; Banks, 1952].

Oksimlerin *s-cis* ve *s-trans* formları aynı dalga boylarına sahip olmalarına karşın genellikle aynı dalga boyunda *s-trans* formuna göre daha düşük bir absorpsiyon gösterirler. [Ungnade, 1963].



Şekil 2.11. Oksimlerin *cis* ve *trans* -formları

3.4. Oksimlerin Infrared Spektroskopisi

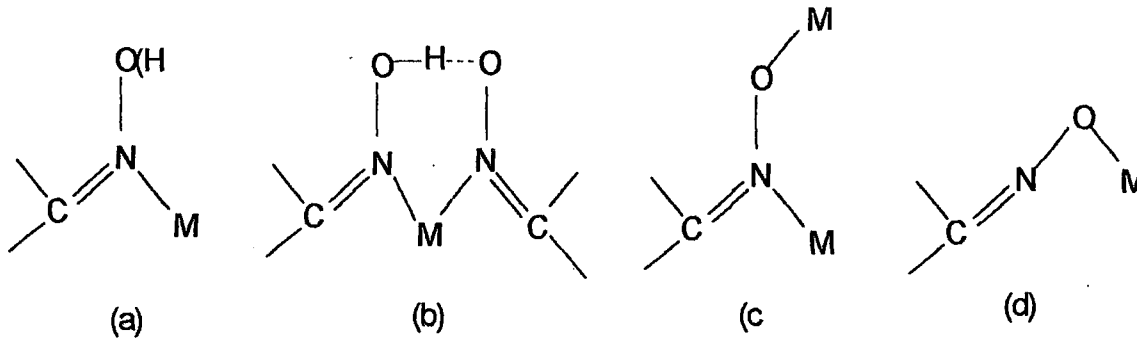
X-ışını kırınım çalışmaları yapılmayan oksimlerin yapısını aydınlatmak için Infrared spektrumları geniş ölçüde yardımcı olurlar. Birçok literatürde dimetil, diklor ve dibrom glioksim, sikloheksandiondioksim ve diğer bazı oksimler için infrared spektrumları verilmiştir. OH gerilme titreşimleri $3300-3150 \text{ cm}^{-1}$ civarında, $\text{C}=\text{N}$ titreşimleri $1660-1610 \text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenir. Doymuş konjuge olmayan oksimlerde $\text{C}=\text{N}$ bandı $1685-1650 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülürse de *vic*-dioksimlerde bu band 1600 cm^{-1} 'e kayabilir. 1600 cm^{-1} civarında çıkan zayıf ve tek $\text{C}=\text{N}$ titreşimi *anti*-glioksimlerin *s-trans* formu olarak yorumlanır. Bazen monosüstitüe *anti*-glioksimlerde bu durum daha iyi gözlenir. *Amfi*-klorglioksimde bu bölgede orta şiddette çıkan çift pik *s-cis* konformasyonundan ileri gelir. Oksimlerin OH pikleri çözücüye veya KBr tablette çekilmesine bağlı olarak değişik yerlerde çıkabilir. Spektrum KBr tablette alındığı zaman, asimetric bileşiklerde çift pik, simetric süstitüe glioksimlerde tek pik olarak gözlenir. Oksiimino karbon atomunun üzerindeki süstitüente bağlı olarak katı halde OH bandının absorpsiyonu değişiklik gösterir. Glioksim veya mono süstitüe glioksimler 3.18 cm^{-1} 'de absorpsiyon yaparken $-\text{CCl}=\text{NOH}$ bileşikleri 3.06 cm^{-1} 'de absorpsiyon yaparlar. *Anti*-kloroglioksimde yüksek konsantrasyonlarda bu bandların ikisi de gözlenir. Fakat seyreltik halde iken yalnız 2.99 cm^{-1} 'de bir pik gözlenir. *Amfi*-kloroglioksimde 3.17 cm^{-1} 'deki OH bandı seyreltmeyle hemen kaybolur. Fakat düşük konsantrasyonlarda bile 3.10 cm^{-1} 'deki kuvvetli band her zaman vardır. Bu da intramoleküler hidrojen bağı varlığını gösterir [Borello, 1957].

Oksimlerde bir çift bağa komşu (N-O) titreşimine tekabül eden (N-O) bandı, 970-923 cm^{-1} arasında şiddetli bir soğrulma gösterir [Brown, 1955]. (N-O) frekansı konfigürasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı süstitüentlerin niteliğine göre değişir. Örneğin: Dimetil-glioksimde 952 cm^{-1} , *anti*-kloroglioksimde 978 cm^{-1} , *anti*-dikloroglioksimde 1000 cm^{-1} [Avram, 1972; Ungnade, 1963].

Glioksimlerin birçoğunda (yapısal olarak değişik olan hekzandiondioksimler hariç) OH eğilme bandları 1400-1300 cm^{-1} civarında gözlenir. *Amfi*-kloroglioksim *anti*-kloroglioksime nazaran çok küçük değişiklikler gösterir.

3.5. Oksim Komplekslerinde Bağlanma Şekilleri

Ligand olarak oksimler azot veya oksijen atomları üzerinden koordinasyon bağları yapabilir. Oksim komplekslerinin büyük bir çoğunluğunda koordinasyon genellikle azot atomunda olur. Daha sonraki yapılan çalışmalarda ise metal-oksim bağlarının oluşum olasılıkları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Şekil 2.12) (Elektriksel yükler ihmal edilmiştir).



Şekil 2.12. Oksim Komplekslerini Bağlanma Şekilleri

Oksimler metallerle geçiş metal iyonlarıyla ya oldukları gibi ya da konjuge bazları şeklinde reaksiyon verirler. Bu nedenle (a) formunda hidrojen atomu parantez içinde verilmiştir. Burada oksim konjuge baz olarak davranmıştır. (b)

durumunda oksim grubu bir kendi formunda bir de konjuge bazı şeklindedir. Tek hidrojen atomu da O-H-O köprüsünde paylaşılmış durumdadır. (b) ve (c) formları en çok bilinen şekillerdir (d) durumunda oksimat anyonu oksijen üzerinden metale bağlanmıştır. Bu forma ait çok az örnek bilinmektedir [Chakravorty, 1974].

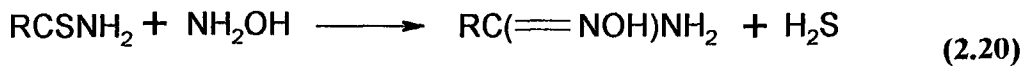
2.3.4. Amidoksimler

Amidoksim adı ilk kez 1884 yılında bu bileşiklerle çalışan Tiemann tarafından kullanılmıştır. Oksamidoksim; dibromfuroxan ve amonyaktan, diklorogliksim diasetatın ammonolizi yoluyla (siyanojen metodu) ve ditiyooksamid ve hidroksilaminin reaksiyonundan (hidroksilamin metodu) ele geçer. İlk iki metoddan ele geçen ürünlerin farklı bileşikler olduğu öne sürülmüş ve Şekil 2.7'de görülen 2 izomer halinin olduğu düşünülmüştür. Bu izomerlerin infrared spektrumlarında ve kağıt kromatografisinde aynı oldukları görülmüştür.

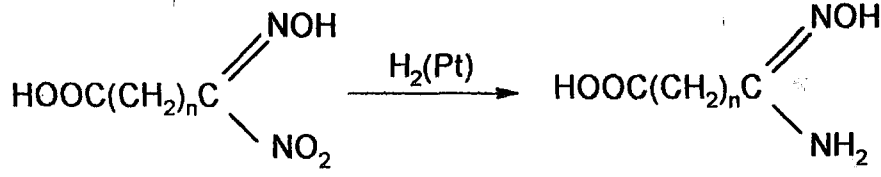


Şekil 2.13. Amidoksimlerin İzomer Halleri

Oksim sentezlerinde çok kullanılan hidroksilamin amidlerle reaksiyon vermez. Bazı aromatik amidoksimler ise hidroksilaminin tiyoamidlerle olan reaksiyonundan elde edilebilir.

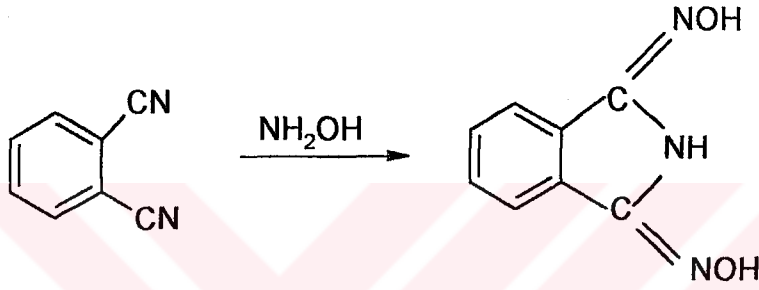


Hidroksilamini hidroklorür tuzu şeklinden serbest hale geçirmek için ekivalent oranda sulu sodyum karbonat kullanılır. Son yıllarda mono amidoksimlerin eldesi için nitrolik asit içeren oksim bileşiklerinin katalitik olarak indirgenmesinden yararlanılmaktadır.



Şekil 2.14. Monoamidoksim Eldesi

Ayrıca aromatik nitril bileşiklerden de oksimler elde edilmektedir.



Şekil 2.15. Aromatik Nitrillerden Oksim Eldesi

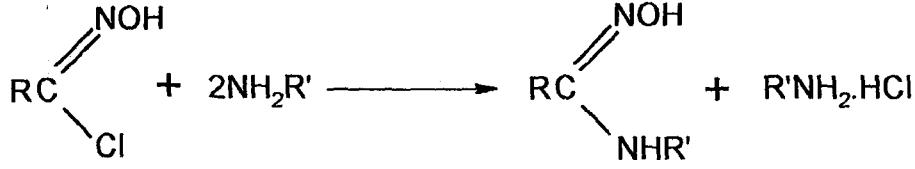
Amidoksimler genellikle kristal, renksiz ve erime noktalarının üzerinde ısıtıldıklarında bozulan maddelerdir. Alifatik olan türlerinin ilk örnekleri suda çözünmekle beraber molekül ağırlıklarının artması ile çözünürlükleri azalır. Aril amidoksimler suda az çözünürler, ancak alkolde ve organik çözücülerde çözünürler. [Ungnade, 1963; Eloy, 1962].

Amidoksimler bazı metallerle renkli kristal kompleksler oluştururlar. Bu tür amidoksimler çeşitli katyonlar için analitik belirteç olarak kullanılırlar.

Nikotinamidoksim uranyumun spektroskopik olarak tanınmasında kullanılır.

Amidoksimler indirgendiğinde şartlara göre aldoksim, amin bileşikleri ve amidinle, yükseltgendiğinde ise oksadiazoller oluşur.

N-süstitüe amidoksimler; hidroksamik asit klorürlerin aminlere etkimesiyle elde edilirler. Bu amaçla primer ve sekonder alifatik ve aromatik aminler kullanılabilir.



Sekil 2.16. Sübstitüe Amidoksimlerin Eldesi

Reaksiyon oda sıcaklığında absölü etanol veya eterde, amin fazlası alınarak yapılır. Amin fazlası oluşan HCl'i nötralize etmek için kullanılır.

Amidoksimlerin antibakteriyal aktiviteleri de çeşitli yatınlarda belirtilmiştir.Örneğin p-sülfamidoksimin farelerle yapılan deneylerde tifüs enfeksiyonuna karşı azda olsa etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca bazı halojenlenmiş fenol grubu taşıyanamidoksimler tüberküloz bakterisine karşı aktiftirler.

Amidoksimler tüm spektroskopik analizlerinde izomer karışımından daha çok tek yapıda oldukları tespit edilmiştir.Oksamidoksimlerin yapılarını aydınlatmak için bunların diasetar ve oksiminoasetatlarının proton NMR spektrumları N,N-dimetil formamid içinde çekilmiş ve -10 ppm de alışılmadık bir pik gözlenmiştir. Bu gözlenen kimyasal kayma propiyonaldoksimdeki C=N-OH proton rezonansı ile aynıdır. Bu pik biraz su ilavesiyle kaybolur.Bu kaybolma sudaki protonların amidoksimdeki hidroksil protonlarıyla hızla yerdeğiştirmesinden ileri gelir. İki pozisyondaki ortalama kimyasal kaymaları yansıtan yeni rezonans -4.07 ppm'gözlendiği gibi su ilavesinde yalnızca bir ilave pik gözlenir. (-5.32 ppm; -5.34 ppm). Bu pik azota atak eden protonlarda karakteristik olarak görüldüğü şekilde hidroksil rezonansına göre daha geniş çıkar. Bu genişlik azot çekirdeğinin büyük quadrapol momentinin nükleer spin durulma zamanını kısaltması nedeniyledir. Amidoksimlerin ultraviyole spektrumları glioksim dimetilglioksim ve anti-kloroglioksime çok benzer şekildedir.

IR'de kinoksalin turevleri 3150-3400, 955-970 cm^{-1} arasında pikler verirler.

2.3 Galyum

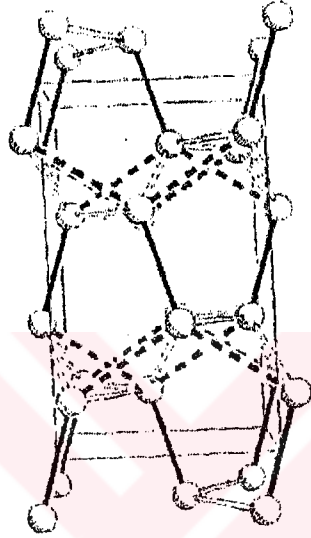
2.3.1. Galyum Hakkında Genel Bilgiler

3A grubu elementlerinden olan galyumun atom numarası 31 ve elektron konfigürasyonu $(\text{Ar})3d^{10} 4s^2 3p^1$ dir. 1871 yılında D.I.Mendelev alüminyumun yanında bilinmeyen bir elementin daha olduğunu buldu. Bu yeni elemente eka-aliminyum adını önerdi. Bundan dört yıl sonra 1875 yılında Paul-Emile de Boisbaudran tarafından spektroskopik yöntemlerle keşfedilen elemente Gallia adı verildi. Gallia'nın özelliklerinin eka-aliminyumun özelliklerine benzer olmasından dolayı bu iki elementin aynı olduğuna karar verildi.

Tablo 2.1. Mendelev'in Eka-Alüminyum İçin Tahminleri ve Galyumun Özelliklerinin Karşılaştırılması

1871 Yılında Mendelev'in Eka-Aliminyum, M, İçin Tahminleri	Galyumun, Ga, Gözlenen Özellikleri
Atomik ağırlık ~68	Atomik ağırlık 69,723
Yoğunluk(g/cm^3) 5.9	Yoğunluk(g/cm^3) 5.904
Buharlaşmaz	Buhar basıncı (1000 °C'de) 10^{-3} mmHg
Değerliği 3	Değerliği 3
M muhtemelen spektroskopik analizlerle keşfedilecek.	Ga spektroskopi ile keşfedildi.
M'nin oksiti M_2O_3 formunda, d 5.5 g/cm^3 yoğunluğunda olacak ve asitte çözünerek MX_3 verecek.	Ga'un oksiti Ga_2O_3 formunda, d 5.88 g/cm^3 yoğunluğunda ve asitte çözünerek GaX_3 verir.
M asitte ve bazda yavaşça çözünebilir ve havada kararlı olabilir.	Ga asitte ve bazda yavaşça çözünür ve havada kararlıdır.
$\text{M}(\text{OH})_3$ hem asitte hemde bazda çözünebilir.	$\text{Ga}(\text{OH})_3$ hem asitte hemde bazda çözünür.

Galyum gümüşi beyaz renklidir, yüksek saflıklarda camsı beyazı rengi alır. Manyetiktir. Isı ve elektrik iletiminde mükemmeldir. Erime noktası 29.78°C kaynama noktası 2403°C 'dir. Doğada %60.4 bollukta ^{69}Ga ve %39.6 bollukta ^{71}Ga olmak üzere iki izotopu bulunmaktadır. Galyum atomunun yarıçapı 0.138 nm, Ga^+ iyonunun yarıçapı 0,062nm, Ga^{1+} iyonunun yarıçapı ise 0,133 nm'dir. Galyum metalinin kristal yapısı ortorombiktir. (Şekil 2.19) ve oldukça anizotropiktir.



Şekil 2.19. Galyumun Kristal Yapısı

Metalik galyum seyreltik mineral asitlerinde yavaş, sodyum hidroksitin sudaki konsantre çözeltisinde hızlı çözünür. Ayrıca hidrojen halojenürlerinin eterli çözeltilerinde, sıcak konsantre hidroklorik, nitrik, perklorik ve sülfürik asitte çözünür.

Galyum bileşiklerinde genelde +3 değerlik alır. Monovalent galyum bileşiklerinin kararsız olmalarına rağmen Ga_2O ve GaCl izole edilebilmiştir. Bazı bileşiklerinde galyum, hem +3 hem de +1 değerlik alabilir. Mesela $\text{Ga}^+(\text{Ga}^{3+}\text{Cl}_4)$ buna örnektir. Galyumun +2 değerlik alması olası değildir.

Galyum hava ile oksitlenebilmektedir.

2.3.2. Galyumun Doğada Bulunuşu

Galyumun dünya yüzeyindeki bolluğu 5-15 ppm arasındadır. Dünyadaki dağılımı yaygın olmasına rağmen mineraller içindeki miktarı %0,5-1 arasındadır. Galyum yönünden en zengin mineraller germanite ve renieritedir. Germanite; bakır, kurşun, çinko ve %0.1-1 arasında galyum içerir. Güney-batı Afrika (Namibia)'da kurşun/bakır filizleri içinde bulunur. Renierite ise %1 civarında galyum içerir ve Zaire'nin bakır,kurşun, çinko filizleri içinde bulunur.

Dünyanın en önemli galyum kaynağı boksittir. Boksit %0.002-0.008 arasında galyum içerir. Galyum yönünden en zengin boksitler Surinau, Hindistan ve Amerika (Arkansas)'da bulunur. Galyum boksit içinde oksidi(Ga_2O_3) halinde bulunur.

Galyum, Sphalarite(ZnS), mormamite[(Zn,Fe)S] gibi sülfid filizlerinden çinko ekstratının yan ürünü olarak da elde edilebilir Bu minerallerdeki galyum miktarı %0.001-0.02 arasındadır ve yapısı belli değildir. Gallite ($CuGaS_2$) veya arsenide($GaAs$) olabilir.

Bunun yanında galyum diğer sülfid minerallerinin ve fosfat filizlerinin içinde de bulunabilir. Fosfat kayalarının içinde nadiren %0.01 kadar bulunur. Galyum için geniş potansiyel kaynak kömür külüdür. Kömür külündeki galyum konsantrasyonu yeryüzündeki galyum konsantrasyonundan daha fazla olmamakla birlikte kömürün büyük fabrikalarda yakılmasıyla 001-0.3'e kadar yükselir.

Yine kaolinite gibi alüminyum yatağı çamurları da galyum için potansiyel kaynaktır. Çamur içindeki alüminyum alüminyum silikat şeklindedir ve galyum/alüminyum oranı genelde boksite göre daha yüksektir.[Othmer, 1970]

2.3.2.1. Galyumun Boksitten Kazanımı

Galyum için en önemli kaynak boksittir. Dünyada galyum üretiminin büyük bir çoğunluğu boksitten alüminyum oksit üretimi için kullanılan Bayer prosesindeki sirküle eden sıvıdandır. Bu sıvı boksite ve konsantrasyonuna bağlı olarak 70-150 g/L galyum içerir.

Bayer prosesiyle alümina üretimi için boksit, sıcak konsantre kostik çözeltisiyle yumuşatılır. Çözeltiye geçen alümina soğutma ve aşılama ile alümina hidrat ($Al_2.3H_2O$) şeklinde çöktürülerek ayrılır. Çözelti ilk kontakta yumuşamadan kalan ve bir miktar alümina içeren parçaları (bunlara red muds=kırmızı çamur denir) ıslatmak için geri döndürülür. Yine soğutma ve aşılama işlemleri sonucunda alümina çöktürülür. Çözelti başka boksitleri ıslatmak için sürekli sirküle eder.

Galyum bu sirküle eden sodyum alüminat çözeltisi içinde birikir. Galyum kazanımı olmayan proseslerde, galyum belirli bir konsantrasyona geldikten sonra(0.15-0.25g/L) alümina ile birlikte safsızlık olarak çöker.

Bayer prosesinden ticari olarak galyum üretimi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden önemlileri aşağıda incelenmiştir.

2.3.2.1.1. Karbonasyon (Beja) Prosesi

Fraksiyonlu çöktürme yöntemi olarak da bilinir. Bayer prosesinde sirküle eden sodyum alüminat çözeltisi, Karbondioksit ile iki kontrollü kademedede muamele edilir. İlk muamelede alüminanın %90'ı $Al_2.3H_2O$ ile aşılmalı veya aşılamasız olarak çöker. Galyumun %90'ı çözeltide kalır. Çünkü galyum, çözeltide Al_2O_3 den daha iyi çözünür. Çözelti, ikinci kez karbondioksit ile muamele edildiğinde daha hızlı bir şekilde bütün alüminyum ve galyum hidroksitleri şeklinde çöker. Bu çökelti %0.3-1 arasında galyum içerir. Çökelek tekrar kostikte çözülerek elektrolize verildiğinde katotda %99'luk galyum birirmektedir.

Bir dizi fiziksel ve kimyasal işlemler sonucunda %99.9999 saflıkta galyum elde edilebilmektedir.

Bu prosesde sodyum alüminat çözeltisinin Bayer prosesine geri döndürülememesi, çok reaktif maddenin gerekli olması ve çok zaman alıcı olması dezavantajlarıdır.

2.3.2.1.2. Direkt Elektroliz (La Breteque) Prosesi

Bu yöntemde sodyum alüminat çözeltisinden, sıvı cıva katot kullanılarak %1.0

galyum içeren amalgam oluşturulur. Bu amalgam tekrar kostik çözeltisinde çözülerek elektrolize verildiğinde %99'luk galyum eldesi sağlanmaktadır.

Kesikli çalışılan bu proste fazla civa ihtiyacı, civa zehirliliği ve Bayer prosesine geri dönen çözeltide civa kaçaklarının fazlalığı dezavantaj olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, Sodyum alüminat çözeltisindeki 150 g/L sodyum ve düşük miktarlardaki vanadyum, tungsten, molibdenum ve demir bulunmasından dolayı elektrik akımının oranının yükselmesi ile prosesin maliyeti de artmaktadır [McKetta,1990]

2.3.2.1.3. Şelatlama Ajanları İle Ekstaksiyon

Galyum, oksijen özellikle azot içeren lewis bazlarıyla kompleks oluşturarak da sodyum alüminat çözeltisinden ayrılabilir.

2.3.2.1.3.1. Hidrokinolinler

Bakırın hidrometalurjide ekstraksiyonu için geliştirilen hidrokinolinlerin bu amaçla kullanılabilirlikleri 1974 yılında keşfedildi. Bayer prosesindeki sodyum alüminat çözeltisi ticari adı **Kelex 100** olan hidrokinolin ile muamele edildiğinde galyum, sodyum alüminat çözeltisinden hidrokinolin çözeltisine geçecektir. Ama galyum ile birlikte ortamda bulunan sodyum ve alüminyumda galyum ile birlikte ekstrakt edilir. Bu istenmeyen durum seyreltik asit yardımıyla nispeten önlenabilir.

Ekstraksiyondaki organik faz, daha sonra HCl veya H₂SO₄ gibi konsantre bir asit ile ekstrakt edilir. Asit ekstraktındaki galyum konsantrasyonu 0.1-10 g/L arasındadır. Elektroliz ile galyum yüksek saflıklarda elde edilebilir.

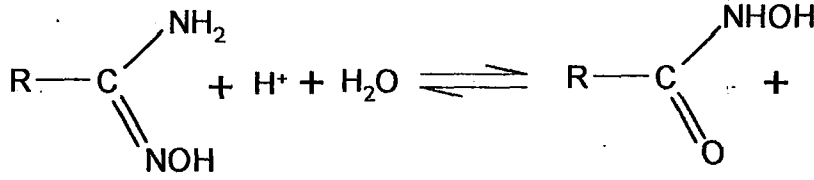
Hidrokinolinlerle sıvı-sıvı ekstraksiyonu prosesinde sodyum alüminat çözeltisi Bayer prosesine geri döndürülebilmesine rağmen, asit geçebileceği için kalitesinde düşme olmaktadır. Asit artığı için geri dönüşüm söz konusu değildir. Hidrokinolin çok pahalı olmamakla birlikte birkaç kez de kullanılabilir. Bu yöntem daha önceki yöntemlere göre tercih edilmesine rağmen sıvı-sıvı ekstraksiyonu olduğu için tonajlı çalışmalarda zorluklarla karşılaşmaktadır.

2.3.2.1.3.2. Amidoksim Bazlı Reçineler

1983 yılında *SUMITOMO KİMYA* isimli Japon bir firma sodyum alüminat çözeltisinden galyum ekstraksiyonunda $=\text{NOH}$ ve $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ veya $=\text{NH}$ gibi diğer bir aktif grup kombinasyonuna sahip bazı şelatlayıcı reçinelerin kullanılabileceğini keşfederek patent almıştır [Sumitomo, 1983]. Ticari adı Duolite ES 346 bir reçinede üzerinde taşıdığı $=\text{NOH}$ ve $-\text{NH}_2$ gruplarıyla bu tür reçinelere örnektir. Duolite ES 346 ile galyum ekstraksiyonu çalışmaları ve bu konudaki bilgiler oldukça azdır. Genel hatlarıyla bu metotta, amidoksim grupları içeren reçine kolona doldurulur ve üzerinden Bayer prosesinden alınan sodyum alüminat çözeltisi geçirilir. Reçinedeki amidoxime grupları galyum ile şelat bağları oluşturur. Böylece galyum, seçici olarak absorplanmış olur. Alttan alınan sodyum alüminat çözeltisi ise Bayer Prosesine geri döndürülür. İyon-değişim reçinesine galyum yüklendikten sonra galyumun reçineden ayrılması ve reçinenin eski haline dönmesi için bazı işlemler yapılır. Öncelikle yüklü kolon, sodyum alüminat çözeltisi atıklarının uzaklaştırılması için su ile yıkanır. Daha sonra galyumu çözmek için HCl çözeltisi pompalanır. GaCl_3 çözeltisi sodyum hidroksit ile reaksiyona sokulduğunda NaCl çöker ve galyum oksit çözeltisi standart elektroliz hücrelerinde elektroliz edilir.

Bu metod sayesinde içinde çok düşük konsantrasyonlarda galyum bulunan bir çözeltiden bile %98 civarında galyum geri kazanılabilir. Bu yöntem galyum kazanımı için en ideal yöntemdir. Reçinenin, galyumun yanında alüminyumu tutmaması prosese büyük bir avantaj getirir. Şimdiye kadar rapor edilen çalışmalarda reçinenin yükleme esnasında seçiciliği ve kinetiğinin oldukça uygun olduğu bulundu. Bu metodun kullanımında karşılaşılan dezavantaj ise, reçinenin uzun süreli performansında çıkan kapasite düşmesidir.

Sürekli kullanımda galyumun yüklenmesindeki azalma birçok sebebe dayandırılmıştır. Rejenerasyon sırasında kullanılan asit çözeltisinin amidoksim gruplarını hidroksamik asite dönüştürmesi bu sebeplerden biridir. Bu dönüşümde asidin konsantrasyonu etkili olduğu gibi kontakt süresi de etkilidir. Yapılan çalışmalarda kuvvetli asitlerle muamele edilen reçine de, seyreltik asitle muamele edilen reçineye göre dikkate alınır bir kapasite düşmesi gözlenmiştir ve yine aynı şekilde seyreltik asit kullanımında muamele süresinin artması da kapasiteyi düşürdüğü gözlenmiştir. [Riveros,1990]



Şekil 2.20. Amidoksimin Hidroksamik Asite Dönüşümü

Dikkat çeken önemli bir nokta da hidroksamik asitlerin vanadyum ile kararlı kompleksler vermesi ve bu kompleksler için bir ayırma ajanının bulunmamasıdır.

Ayrıca Bayer sıvısında bulunan vanadyum amidoksim gruplu reçine ile oldukça kararlı kompleksler verir ve reçineden tam olarak ayrılamayarak yapılaşma göstermesi de bir seri problemler getirir. Bu problemin çözülmesi amacıyla birçok yöntem denenmiştir. Vanadyumun yükseltgenme basamağının değiştirilmesi denemeleri bir sonuç vermemiştir. Ancak Bayer sıvısına sodyum hidroksit ekleyerek bazikliğin artmasıyla vanadyumun ekstraksiyonunda belirgin bir düşüş görülmesine rağmen galyumun ekstraksiyonunda çok fazla bir düşme gözlenmemiş bu durum galyumun vanadyuma göre daha az seçici olmasına bağlanmıştır. Bunun yanında vanadyumun ekstraksiyonunun kinetiğinin galyuma göre daha yavaş olması sebebiyle reçinenin Bayer sıvısıyla temas süresinin azaltılmasıyla da vanadyumun reçine üzerindeki yapılaşması engellenebileceği bir seri çalışmayla ispatlanmıştır [Riveros,1990; Gohlke, 1995; Varadharaj, 1996]

2.3.2.3. Galyum İçin Potansiyel Kaynaklar

Günümüzde galyum kazanımının çok büyük bir çoğunluğu boksitten yapılmasına rağmen çinko ve fosfat üretiminden de yan ürün olarak elde edilebilmektedir. Çinko ve fosfat içindeki galyum rezervi oldukça azdır.

Ayrıca galyum için potansiyel kaynak olarak gösterilen Kaolinite ve kömür külüyle ilgili çalışmalara, özellikle 1994'den sonra karşılaşılmaktadır.



2.3.3. Galyumun Depolanması ve Taşınması

Galyumun erime noktasının düşük olması, havayla oksitlenebilir olması ve kullanımında çok yüksek saflık isteniyor olmasından dolayı metalin depolanma ve taşınma sırasında erimemesi, havayla temas etmemesi ve paket maddelerinden kirlenmemesine dikkat edilmelidir. Kısa mesafeler için 20 °C'yi geçmeyecek şekilde kara yolu kullanılabilir. Ama uzak mesafeler için kesinlikle hava yolu kullanılmalıdır.

2.3.4. Galyumun Kullanım Alanları

Elementel galyum çok düşük erime noktası ve buhar basıncına sahip olduğu için sıvı aralığı en yüksek madde olarak bilinir. Bu özelliğinden dolayı yüksek sıcaklıklarda termometre olarak kullanılır.

Bazı galyum bileşikleri organik madde sentezlerinde katalizör olarak kullanılabilir. Mesela Friedel-Crafts reaksiyonlarında $AlCl_3$ katalizörü yerine $GaCl_3$ veya $GaBr_3$ kullanılabilir. Galyum peroksitler kullanılarak benzenden fenol, aldehitten karboksilik asit, esterlerden peroksi esterler sentezlenebilir.

$MgGaO_4$ bileşiği Mn^{2+} ile aktive edildiğinde fosfor yeşili renk vermesiyle mangan tayininde kullanılır.

Uranyumun spektroskopik analizinde çeşitli bantların düzenlenmesinde yine galyum bileşikleri kullanılmaktadır.

Galyumun en önemli kullanım alanı ise galyum arsenid, galyum fosfit gibi yarı iletken maddelerin sentezidir. Bu maddelerin diğer yarı iletkenlere göre oldukça fazla avantajı vardır. Bunlardan başlıcaları;

- 1) Daha düşük güç tüketimiyle daha hızlı işlem yaparlar
- 2) Radyasyona karşı daha iyi direnç gösterirler,
- 3) Optik sinyallerde elektrik çevrimi yaparlar.

Galyum arsenid yarı iletkenlerine olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Bu

materyal, mobil komünikasyonlarda, optoelektronite, fotoniklerde, yüksek hızda veri transferinde, direkt radyo yayını uyduları ve kablolu televizyon çiplerinde kullanılmaktadır. Galyum arsenide olan ilginin sebebi; elektron transferinin silikona göre beş kez daha hızlı olmasıdır.

Galyum bileşikleri daha birçok alanlarda kullanılmaktadır. Tıpta tümör belirleyici olarak kullanılırlar. Ayrıca galyumun ftalosiyanınlarla kompleksleri de foto dinamik terapide kullanılmaktadır.

Galyum düz bir yüzeye sürüldüğünde ayna olarak kullanılabilir. Cam ve porselen ıslatmada kullanılır. Yeni üretilmeye başlanan galyum ortofosfat (GaPO_4) quartzın yerine aday gösterilmektedir.

%99.9999 saflıktaki galyumun 1997 yılı değeri 500-600 \$/kg, galyumun rafine çıkış değeri ise 370 \$/kg'dır [Greber, 1983]

2.3.5. Türkiye' de Galyum

Türkiye'de Seydişehir Alüminyum Tesisleri'nde alüminat çözeltisi içinde 170 ppm kadar bulunmasına rağmen henüz değerlendirilmemektedir.

3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

3.1. Kullanılan Maddeler

Madde Adı	Üretici Firma	Katalog No	Saflığı
Akrilonitril	Fluka Ltd	1720	%99
Divinilbenzen	Merck Ltd	803598	%65
Benzoilperoksit	Merck Ltd	801641	%98
Sodyumsülfat	Merck Ltd	106643	%99
Kalsiyumkarbonat	Merck Ltd	102059	%99
Jelatin	Fluka Ltd	48720	>%85
Toluen	Fluka Ltd	89682	%98
Metanol	Merck Ltd	6008	%99.5
Hidroksilaminhidroklorür	Fluka Ltd	55469	%98
Sodyum hidroksit	Fluka Ltd	71692	%97
Bayer çözeltisi	Seydişehir Etibank Alüminyum Tesisleri		

3.2. Kullanılan Aletler

Aletin adı	modeli	Bulunduğu yer
FT-İnfrared spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	GYTE
Elementel analiz	Carlo Erba 1106	TÜBİTAK-MAM
Atomik absorpsiyon spektrofotometresi	Hitachi 180-80	TÜBİTAK-MAM
Çalkalayıcı	Edmund Bühler KS 15	GYTE
ICP	Thermo Jarrel Ash Atom Scan 25	TÜBİTAK-MAM

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Monomerlerin Saflaştırılması

4.1.1. Akrilonitrilin Saflaştırılması

Ticari olarak satılan akrilonitril, istemsiz polimerleşmesini önlemek için ~% 0.004 oranında hidrokuinonmonometil eter inhibitörü içermektedir. Akrilonitrilden inhibitörü uzaklaştırmak için önce %1'lik NaOH ile yıkanır daha sonra azot atmosferinde damıtılır.

4.1.2. Divinilbenzenin Saflaştırılması

Divinilbenzen için inhibitör olarak ~%0.1 oranında 4-tertiyerbütilkatekol kullanılmıştır. İnhibitörünün uzaklaştırılması için divinilbenzen, %5'lik NaOH ile üç kez, saf su ile üç kez yıkandıktan sonra vakumda damıtılır.

4.2. İyon Değiştirici Reçinelerin Sentezleri

4.2.1. %5 ve %10 Divinilbenzen İle Çapraz Bağlanmış Akrilonitril Kopolimerlerinin Sentezi

Akrilonitril-divinilbenzen kopolimeri, süspansiyon polimerizasyonu tekniğiyle sentezlenmiştir. Bu reaksiyonda çapraz bağlayıcı olarak divinilbenzen, seyreltici olarak toluen, süspand edici olarak kalsiyum karbonat, sodyum sülfat ve jelatin, başlatıcı olarak ise benzoil peroksit kullanılmıştır. 2mmol/50ml monomer oranında benzoil peroksit (BPO), iyice öğütüldükten sonra monomer hacminin %80'i kadar toluen içinde çözünür. Bu çözelti içine saflaştırılmış akrilonitril (AN) ve akrilonitril ağırlığının % 10'u ve %5'i oranında saflaştırılmış %65'lik divinilbenzen (DVB) eklendikten sonra oda sıcaklığında 10 dakika karıştırılarak homojen bir karışım sağlanır. 500 ml saf suda 30g kalsiyum karbonat, 5g sodyum sülfat ve 0.3g jelatin bulunan su fazından monomer fazının hacimce 10 katına yukarıdaki monomer, seyreltici ve başlatıcıyı içeren homojen karışım, oda sıcaklığında eklenerek mekanik karıştırıcı yardımıyla tam bir süspansiyonun olması sağlanır. Süspansiyon 60 °C'ye

ısıtılır ve reaksiyon 60-70 °C' de altı saat devam ettikten sonra 90 °C'ye ısıtılır ve bu sıcaklıkta bir saat daha devam eder. Verim: %89

Ürün, filtre edildikten sonra 1 M hidroklorik asit , sıcak su ve metanol ile yıkanır. Kopolimer boncuklar kurutulduktan sonra boyutu 40-60 mesh (450-250 µm) aralığında olanlar elek yardımıyla ayrılır.

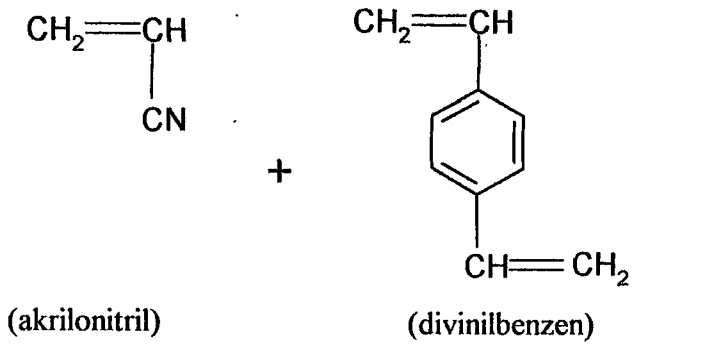
4.2.2. Poliakrilonitril-Divinilbenzen Kopolimeri Üzerindeki Nitril Gruplarının Amidoksime Çevrilmesi

14,7g (367,5 mmol) sodyumhidroksit 140ml metanolde çözüldükten sonra, 140ml metanolde çözülen 21g (302 mmol) hidroksilamin hidroklorür üzerine damla damla eklenir. Bir saat karıştırıldıktan sonra, çöken sodyum klorürler filtre edilir. Süzüntü hacmi, metanolla 300ml'ye tamamlanır. Böylece yaklaşık 1 M konsantrasyonda bir hidroksilamin çözeltisi hazırlanmış olur. Bu çözeltinin tamamı 6g çapı 40-60 mesh arasında seçilmiş, %5 oranında DVB içeren poliakrilonitril reçinesi ile mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında 6 saat kaynatılır. Reaksiyon devam ederken 15., 30., 45., 60., 90., 120., 180., 240., 300. ve 360. dakikalarda numuneler alınarak oksimlenmenin reaksiyon süresiyle olan ilişkisi incelenmiştir.

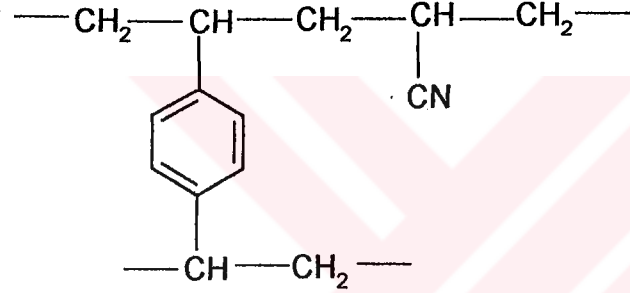
Alınan her numune, saf su ile hidroksilamin kalıntıları uzaklaşmaya kadar yıkanır. Bir gece açık havada, daha sonra vakumda P_2O_5 varlığında iki gün kurutulduktan sonra yine vakumda P_2O_5 varlığında saklanır.

Aynı işlem %10 DVB içeren poliakrilonitril reçinesi için de tekrarlanmıştır.

Divinilbenzen içeren poliakrilonitrilin sentezi ve oluşan boncuklar üzerindeki nitril gruplarının, amidoksime çevrilmesi reaksiyonlarının şeması Şekil 4.1'de verilmiştir.



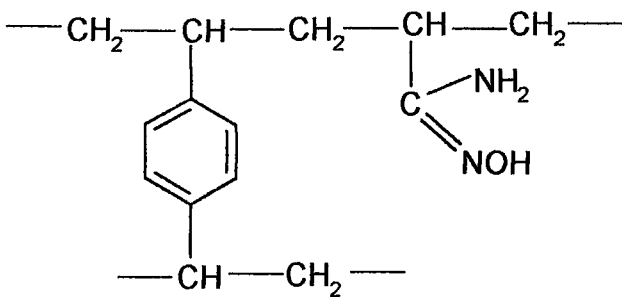
süspansiyon polimerizasyonu



(poliakrilonitril-co-divinilbenzen)

+ $\text{NH}_2\text{OH}/\text{MeOH}$

oksimleme reaksiyonu



(poliamidoksim reçinesi)

Şekil 4.1. Poliakrilonitril-codivinilbenzen Polimerinin Sentezi ve Nitril Gruplarının Amidoksim'e Çevrilmesi Reaksiyonlarının Şeması

4.3. Ekstraksiyon Çalışmaları

Ekstraksiyon çalışmaları, sentezlenen amidoksim bazlı polimerik iyon değiştirici reçineler ve Alüminyum üretiminde devreden ve 157.5 ppm galyum içerdiği bilinen Bayer sıvısı olarak anılan sodyum alüminat çözeltisiyle yapılmıştır. Ekstraksiyon çalışmalarında kesikli ve kolon olmak üzere iki metod kullanılmıştır.

4.3.1. Kesikli Yöntemle Ekstraksiyon Çalışmaları

4.3.1.1. Ekstraksiyon Öncesi Ön Muamele Denemeleri

%10 DVB içeren ve 6 saatte oksimlenmiş amidoksim fonksiyonel gruplu reçineden iki behere 0.5'er gram numune alınır. Birisine 20 ml 0.5M HCl, ikincisine ise 20 ml 3M NaOH eklenerek oda sıcaklığında karıştırılmaksızın 27 saat bekletilir. Numuneler süzülerek P_2O_5 varlığında vakum altında kurutulur.

HCl ve NaOH ile ön muameleden geçmiş ve ön muamele görmemiş numuneler erlenlere konur ve üzerlerine 17'er ml Bayer sıvısı eklenerek çalkalayıcıda oda sıcaklığında iki saat çalkalanır.

4.3.1.2. Farklı Oranlarda Çapraz Bağlayıcı İçeren Poliamidoksim Reçinelerinin Kesikli Ekstraksiyonu

%5 ve %10 DVB içeren ve 6 saatte oksimlenmiş reçinelerden 0.5'er gram erlenlere alınır ve üzerlerine 17'er ml Bayer sıvısı eklenerek çalkalayıcıda, oda sıcaklığında iki saat çalkalanır.

4.3.1.3. Farklı Sürelerde Oksimlenmiş Reçinelerin Kesikli Ekstraksiyonları

%10 DVB içeren reçinenin 1,4,6 saatte oksimlenen numunelerden 0.5'er gram erlenlere alınır ve üzerlerine 17'er ml Bayer sıvısı eklenerek çalkalayıcıda, oda sıcaklığında iki saat çalkalanır.

4.3.2. Kolon Yöntemiyle Ekstraksiyon Çalışmaları

Kolon yöntemiyle ekstraksiyon çalışmaları %10 oranında DVB içeren ve 6 saatte oksimlenmiş poliamidoksim reçineler ile yapılmıştır. Bu reçineden, 1.7 gram, 5 ml, alınarak 1cm çapında, 10cm uzunluğundaki bir kolona doldurulur. Kolondan alttan Bayer sıvısı 12 BV/h akış hızıyla geçirilir. Kolondan geçen çözeltiden, 10ml aralıklarla numuneler alınarak galyum konsantrasyonlarının belirlenmesi için ICP'ye analize verilir.

Reçine, kolona alttan 12 BV/h akış hızıyla verilen 50ml saf suyla yıkandıktan sonra 0.1 M HCl çözeltisi, yine kolona alttan verilecek şekilde reçine üzerinden geçirilir. Kolondan geçen HCl çözeltiden 10ml aralıklarla numuneler alınarak galyum konsantrasyonlarının belirlenmesi için ICP'ye analize verilir.



5. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

5.1. %5 ve %10 DVB İçeren Poliamidoksim Reçinelerinin Sentezlerinin Sonuç ve Yorumları

Bu çalışmada amidoksim fonksiyonel gruplu iyon değiştirici reçinenin sentezi ve bu reçine ile Bayer sıvısında bulunan galyumun ekstraksiyonu incelenmiştir. İyon değişim reçinesi, akrilonitril (AN) çapraz bağlayıcı olarak %5 ve %10 divinilbenzen (DVB) ile polimerizasyonu sonucu oluşan kopolimerinin hidroksilamin çözeltisi ile reaksiyona sokularak nitril gruplarının amidoksime çevrilmesiyle sentezlenmiştir. Reaksiyon şeması Şekil 4.1’de verilmiştir.

%5 ve % 10 DVB çapraz bağlayıcılı poliakrilonitril sentezi sırasında seyreltici olarak % 80 oranında toluen kullanılmıştır. Süspande edici olarak kalsiyum karbonat, sodyum sülfat ve jelatin; başlatıcı olarak ise 2mmol / 50 ml monomer oranında benzoil peroksit kullanılmıştır. Reaksiyon sonucu oluşan kopolimer boncuklar elenerek 40-60 mesh (450-250µm) çapındakiler ayrılır.

Ayrılan boncuklar, hidroksilaminin metanoldeki 1 M’lik çözeltisiyle geri soğutucu altında 6 saat kaynatılarak nitril gruplarının amidoksime çevrilmesi sağlanmıştır. Bu reaksiyon boyunca 15., 30., 45., 60., 90., 120., 180., 240., 300. ve 360. dakikalarda numune alınarak dönüşümün reaksiyon süresiyle olan ilişkisi incelenmiştir.

%5 ve %10 DVB-AN reçineleri ve bu reçinelerin tam oksimlenmesi durumunda teorik elementel analiz değerleri Tablo 5.1 de verilmiştir. Nitril gruplarının amidoksime dönüşmesiyle yapıya ilave edilen OH ve NH₂ grupları sayesinde hidrojen ve azotun yüzdesinin artması buna bağlı olarak da karbonun yüzdesinin azalması beklenmektedir.

Tablo 5.1. %5 ve%10 DVB içeren Poliakrilonitril ve Poliamidoksim
Reçinelerinin Teorik Elementel Analiz Değerleri

Reçine Türü	%5 DVB-AN Reçinesi			%10 DVB-AN Reçinesi		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N
Poliakrilonitril	69.00	5.70	25.00	70.00	5.80	24.00
Poliakrilamidoksim	43.50	6.80	31.66	44.80	7.02	30.67

Oksimlenmemiş (0. dakika) ve oksimlenme reaksiyonu boyunca belirtilen sürelerde alınmış numunelerin bulunan elementel analiz sonuçları Tablo5.2’de verilmiştir.

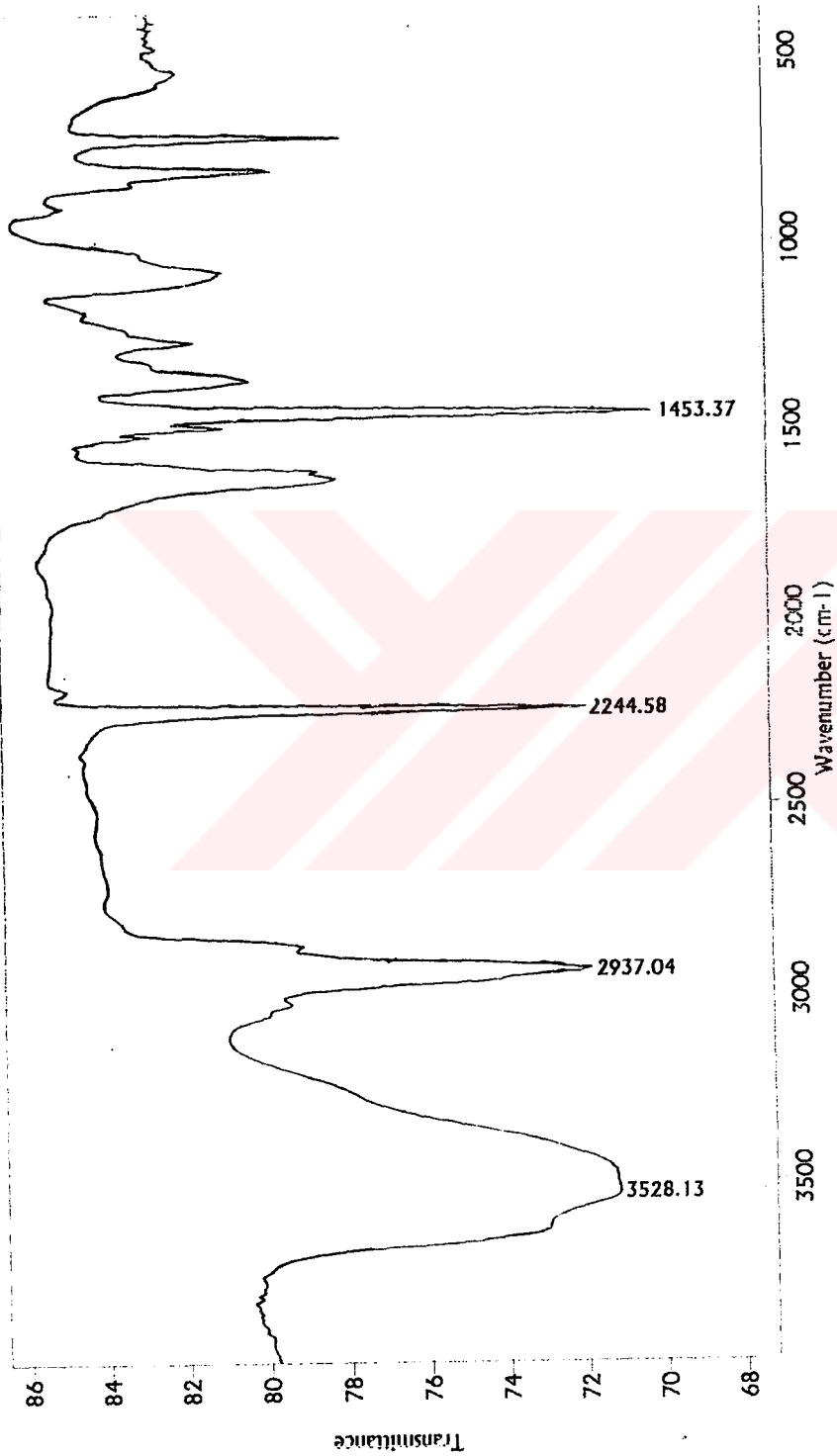
Tablo 5.2. %5 ve %10 DVB İçeren ve Farklı Sürelerde Oksimlenmiş
Poliamidoksim Reçinelerinin Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Süre (dakika)	%5 DVB-AN Reçinesi			%10 DVB-AN Reçinesi		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N
0	70.68	5.96	19.49	70.31	6.17	18.23
30	64.23	5.72	20.28	63.58	6.44	18.18
60	60.44	6.20	21.17	63.59	7.15	20.78
120	52.61	6.35	21.43	52.82	6.28	18.52
240	47.05	6.50	20.96	52.93	6.75	20.41
360	48.73	6.64	21.69	53.94	7.15	20.64

Bu verilerden çıkan sonuç oksimleme reaksiyonunun 2-3 saat gibi kısa bir sürede gerçekleştiğidir.

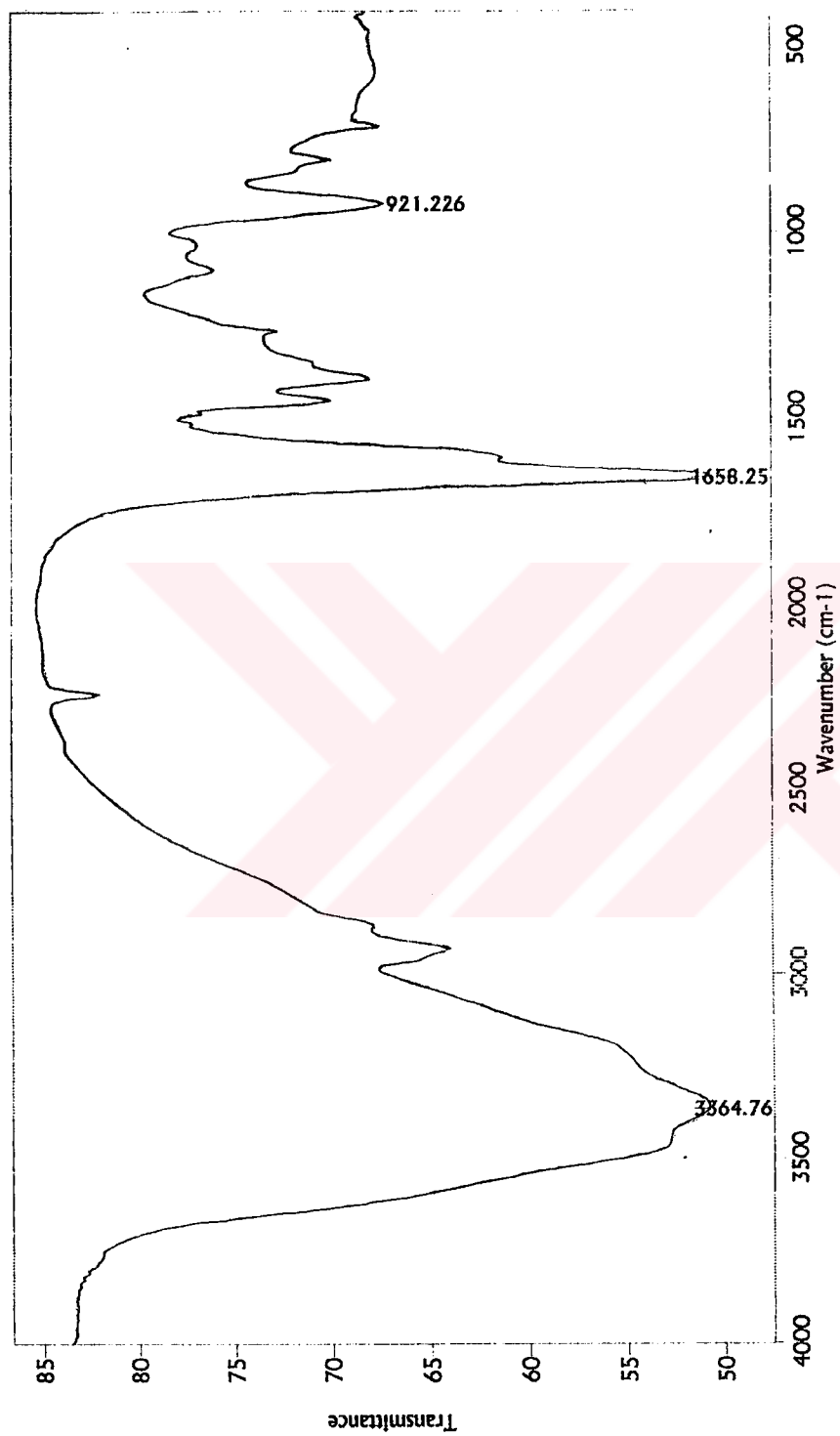
Poliakrilonitril ve poliamidoksim reçinelerinin FT-IR spektrumları Spektrum 5.1 ve Spektrum 5.2’de verilmiştir. Poliakrilonitrile ait spektrumda (Spektrum 5.1) karakteristik olarak 2250 cm^{-1} civarlarında nitril gruplarına ait pik görülmektedir. Poliamidoksime ait spektrumda (Spektrum 5.2) ise karakteristik olarak 3400 cm^{-1} civarında amin, 3350 cm^{-1} de ise $-\text{OH}$ pikleri görülmektedir. 1650 cm^{-1} de oksimin $\text{C}=\text{N}$ piki, 900 cm^{-1} de $\text{N}-\text{O}$ piki görülmektedir.

Bio-Rad Win-IR

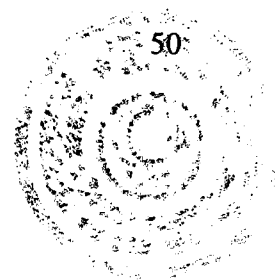


Spektrum 5.1 Poliakrilonitril Infrared Spektrumu

Bio-Rad Win-IR



Spektrum 5.2. Poliamidoksimin Infrared Spektrumu

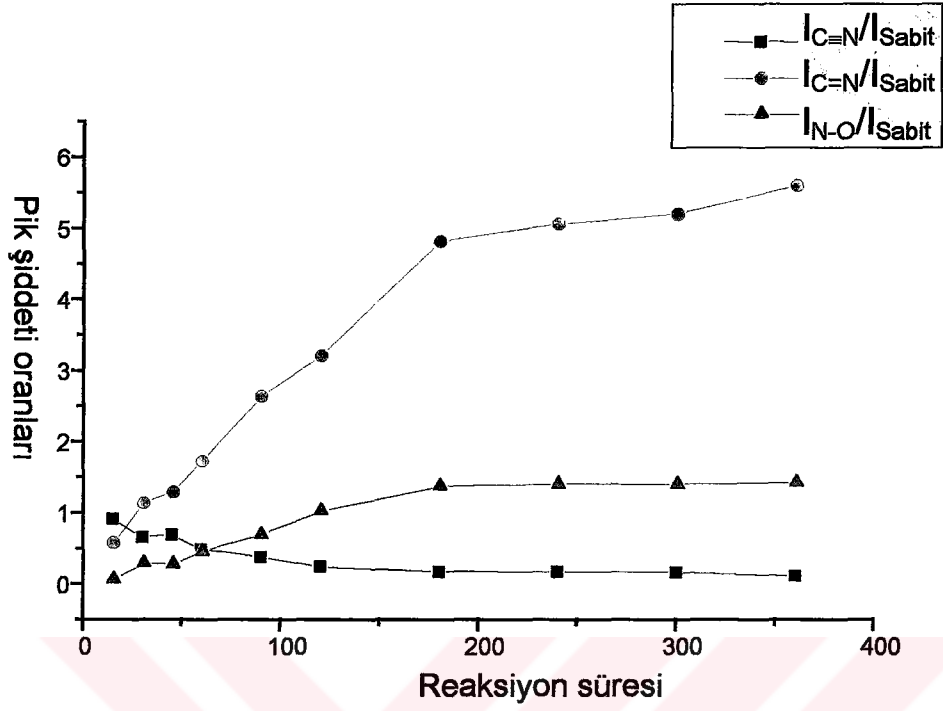


Poliakrilonitrilin hidroksilamin ile reaksiyonu boyunca nitril grupları amidoksime çevrilmesi dolayısıyla da nitrile ait piklerin şiddetlerinde düşme, oksime ait piklerin şiddetlerinde artış, alifatik ve aromatik C-H ve CH₂' ye ait piklerin ise sabit kalması beklenmektedir. Bu düşünce doğrultusunda oksimleme reaksiyonu boyunca alınan numunelerin FT-IR spektrumları çekilmiş oksime ait (1650 ve 900 cm⁻¹) ve nitrile ait (2250 cm⁻¹) piklerin şiddetlerinin sabit bir pikin (1450 cm⁻¹ ; alifatik CH₂) şiddetine olan oranları incelenmiştir. Farklı sürelerde oksimlenmiş %5 ve %10 DVB içeren poliamidoksim reçinelerine ait bu oranlar aşağıda Tablo 5.3'de, Grafik1 ve Grafik2'de verilmiştir.

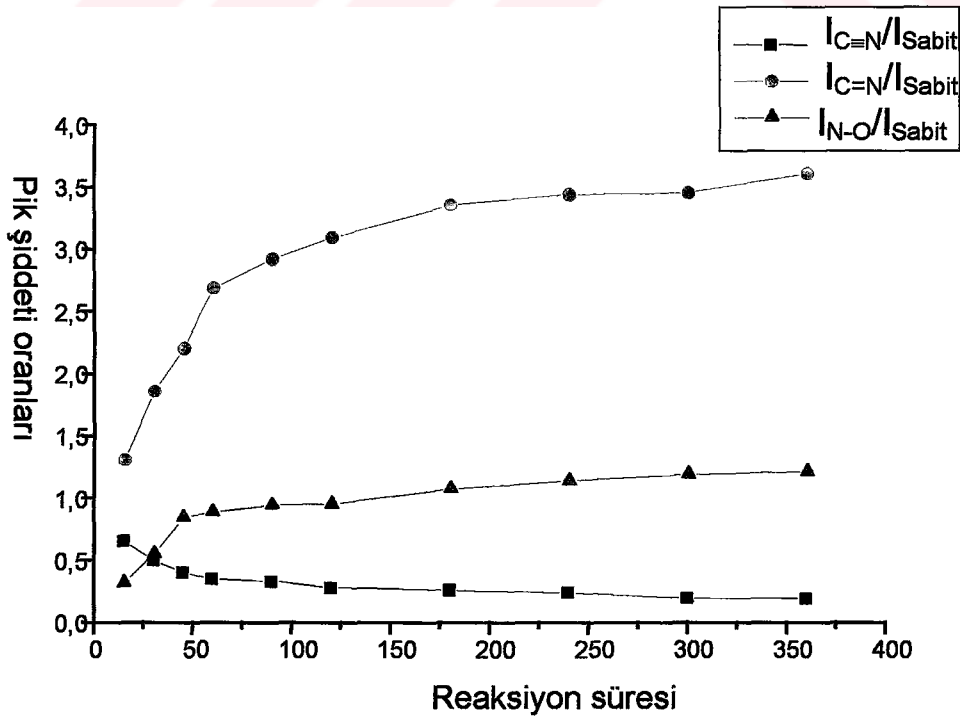
Tablo 5.3. %5 Ve %10 DVB İçeren ve Farklı Sürelerde Oksimlenmiş Poliamidoksim Reçinelerinin FT-IR Spektrofotometresinden Bulunan Pik Oranları Değerleri

Süre (dakika)	%5 DVB-AN Reçinesi			%10 DVB-AN Reçinesi		
	I _{C=N} /I _S	I _{C=N} /I _S	I _{N-O} /I _S	I _{C=N} /I _S	I _{C=N} /I _S	I _{N-O} /I _S
15	0.9109	0.5915	0.0704	0.6517	1.3122	0.3231
30	0.6587	1.1477	0.2947	0.4989	1.8642	0.5589
45	0.6887	1.3028	0.2842	0.4067	2.2081	0.8494
60	0.4889	1.7376	0.4666	0.3552	2.6944	0.8916
90	0.3722	2.6534	0.7068	0.3330	2.9280	0.9509
120	0.2365	3.2166	1.0323	0.2816	3.1008	0.9595
180	0.1724	4.826	1.3844	0.2612	3.3610	1.0775
240	0.1687	5.0710	1.4089	0.2412	3.4436	1.1438
300	0.1602	5.2110	1.4112	0.1990	3.4558	1.1912
360	0.1099	5.6089	1.4294	0.1925	3.6103	1.2160

(I_S=I_{Sabit}=1450 cm⁻¹ 'deki CH₂' lere ait eğilme piki)



Grafik.1 %5 DVB İçeren Poliamidoksim Reçinesinin Oksimleme Reaksiyonu Süresine Göre Pik Şiddetleri Oranlarının Grafiği



Grafik.2 %10DVB İçeren Poliamidoksim Reçinesinin Oksimleme Reaksiyonu Süresine Göre Pik Şiddetlerinin Oranlarının Grafiği

Bu tablo ve grafiklerden de görüldüğü gibi nitrile ait pikin sabit pike oranında düşme, oksime ait N-O ve C=N piklerinin sabit pike oranlarında artma 180. dakikaya kadar hızlı bir şekilde devam etmekte, daha sonra yavaşlamakta 300. dakikadan sonra ise hemen hemen sabitleşmektedir. Reçinenin çapraz bağlı olması dolayısıyla boncuk içinde çok az miktarda reaksiyona girmeyen nitril gruplarını bulunmaktadır. Bu yüzden nitril grubuna ait pik, şiddeti çok düşmesine rağmen yok olmamaktadır.

Elementel analiz ve FT-IR verileri sonucunda oksimleme reaksiyonunun 2-3 saatte büyük bir oranının tamamlandığı gözlenmiştir.

5.2. Ekstraksiyon Çalışmaları Sonuç ve Yorumları

Ekstraksiyon çalışmaları kesikli ve kolon olmak üzere iki şekilde yapılmıştır. Kesikli çalışmalar, 50 ml'lik erlende iki saat sürede çalkalayıcı kullanılarak yapılmıştır. Kesikli yöntemle çalışmanın asıl sebebi kolonla yapılacak olan ekstraksiyona bir ışık tutmak ve ideal reçineleri belirlemektir.

Kolon çalışmaları ise 1 cm çapındaki, 10 cm boyundaki bir kolon ile yapılmıştır. Akış hızı 12 BV/h' dir.

5.2.1. Kesikli Yöntemle Ekstraksiyon Çalışmaları Sonuçları

Oksimleme reaksiyonunun FT-IR ve Elementel sonuçlarına göre oksimleme reaksiyonu 3. saatten sonra hemen hemen bitmiş gibi görünmektedir. Oksimlenmenin galyum ekstraksiyonuna etkisinin gözlenebilmesi amacıyla 1, 4 ve 6 saatte oksimlenmiş %5 ve %10 DVB içeren reçineler ile çalışılmış ve Bayer sıvısından galyumun ekstraksiyonu incelenmiştir.

Tablo 5.4'den de görüldüğü gibi oksimleme reaksiyonunun süresi arttıkça yani oksim gruplarının artması ile reçinenin galyumu tutabilme özelliği artmaktadır. Bu

sonuçlar doğrultusunda kolonda 6 saatte oksimlenmiş reçineyle çalışmanın uygun olacağı kanısına varılmıştır.

Tablo 5.4. Farklı Sürelerde Oksimlenmiş %5 ve %10 DVB İçeren Poliamidoksim Reçinelerinin 157.5 ppm Galyum İçeren Bayer Sıvısıyla Yapılan Galyum Ekstraksiyonu Sonuçları

Reçine eşitleri	%5 DVB-AN Reçinesi			%10 DVB-AN Reçinesi		
Oksimlenme Sresi	1 saat	4 saat	6 saat	1 saat	4 saat	6 saat
Ekstraksiyon Sonrası zeltideki Galyum Miktarı(ppm)	47.6	31.1	27.6	31.8	24.45	21.6
Bağıl Ekstraksiyon Kapasitesi (%)	69.78	80.25	82.25	79.81	84.48	86.29

Genelde iyon değişim reçinelerinde çapraz bağlayıcı oranı arttığı reçinenin oksitlenmeye karşı daha dirençli olduğu bilinmektedir. Yine apraz bağlanma oranı arttığı reçinenin yoğunluğu artacağı için boncuk içine ulaşmak daha zor olacak ve fonksiyonlandırılmasında zorluklarla karşılaşma ihtimali doğacaktır. Nitekim %5 ve %10 çapraz bağlı reçinelerin oksimleme reaksiyonu sonuçlarına (FT-IR ve Elementel Analiz) bakıldığında çapraz bağlayıcının artması ile oksime dönüşüm oranında küçük bir miktar azalma gözlenmiştir. Bu durumun galyum ekstraksiyonuna olan etkisi incelenmiş ve bulunan sonuçlar Tablo 5.5’de verilmiştir.

Tablo 5.5. %5 ve %10 DVB İçeren Poliamidoksim Reçinelerinin Bayer Sıvısıyla Galyum Ekstarksiyonları Sonuçları (Bayer Sıvısı 157.5 ppm Galyum İçermektedir.)

Çapraz Bağlayıcı Oranı	Ekstraksiyon Sonrası zeltideki Galyum Miktarı (ppm)	Bağıl Ekstraksiyon Kapasitesi (%)
%5 DVB	27.6	82.25
%10 DVB	21.6	86.29

Bu sonuçlara göre %5 ve %10 DVB apraz bağlayıcı içeren iki reçinenin ekstraksiyon sonuçları birbirine oldukça yakındır. Bu durumda %10 DVB içeren reçinenin kolon ekstraksiyonunda kullanılması daha uygundur ve bu reçine kullanılabilir.

Sentezlenen poliamidoksim fonksiyonel gruplu iyon değiştirici reçinenin ekstraksiyon öncesinde asit ve bazla n muameleden geçirilmesinin galyum ekstraksiyonuna etkileri incelenmiştir. Bu amaçla 6 saatte oksimlenmiş %10 DVB içeren reçineden 0.5 gram'lık numuneler, Bayer sıvısıyla muamele edilmeden önce 20 ml 0.5 M hidroklorik asit ve 20 ml 3M sodyum hidroksit zltileri içinde 27 saat karıştırmaksızın oda sıcaklığında bekletilmişlerdir. Asitle, bazla n muameleden geirilmif ve n muamele yapılmamış reçinelerin Bayer sıvısıyla ekstraksiyon sonuçları Tablo5.6'da verilmiştir.

Tablo 5.6. %10 DVB İçeren Poliamidoksim Reçinesinin n Muamele Sonrası Bayer Sıvısıyla Galyum Ekstraksiyonu Sonuçları (Bayer Sıvısı 157.5 ppm Galyum İçermektedir.)

n Muamele	Süre (Saat)	Ekstraksiyon Sonrası zltideki Galyum Miktarı (ppm)	Bağıl Ekstraksiyon Kapasitesi (%)
0.5M HCl	27	56.8	63.94
3M NaOH	27	96	39.05
yok	-	59	62.54

Bu sonuçlar doğrultusunda ekstraksiyon öncesinde herhangi bir n muamelenin yapılmamasına karar verilmiştir.

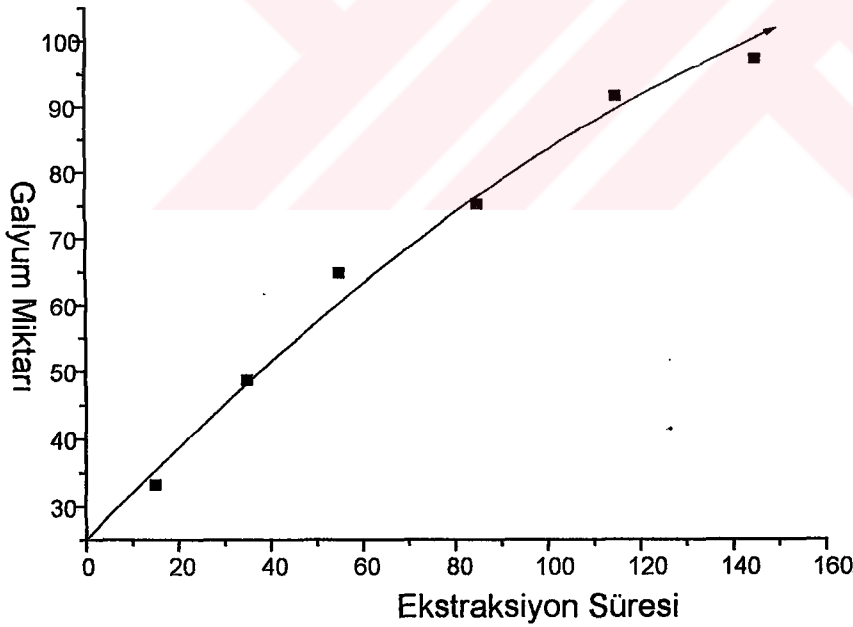
5.2.2. Kolon Yöntemiyle Ekstraksiyon alışmaları Sonuç ve Yorumları

Kolon yöntemiyle ekstraksiyon alışmaları %10 DVB içeren ve 6 saat süresince oksimlenmiş olan reçine ile yapılmıştır. 1.7 gram, 5 ml, reçine, 1cm çapında, 10cm uzunluğundaki kolona doldurulmuş ve üzerinden 12 BV/h akış hızıyla Bayer sıvısı geirilmifdir. 10ml aralıklarla alınan numunelerin içerdikleri galyum miktarları Tablo5.7'de verilmiştir. (Galyum miktarları analizleri ICP ile yapılmıştır.)

Tablo 5.7. %10 DBV İçeren Reçinenin Kullanıldığı Kolon Yöntemiyle Yapılan Galyum Ekstraksiyonu Sonuçları (Bayer Sıvısı 157.5 ppm Galyum İçermektedir.)

10ml Aralıklarla Alınan Numuneler(10ml)	Ekstraksiyon Sonrası Çözeltideki Galyum Miktarı (ppm)	Bağıl Ekstraksiyon Kapasitesi (%)
10-20ml arası	33.23	78.8
30-40ml arası	48.65	69.1
50-60ml arası	64.87	58.8
80-90ml arası	75.30	52.2
110-120ml arası	91.62	41.8
140-150ml arası	97.29	38.2

Tablo 5.7’de verilen değerlere göre çizilen grafik ise aşağıda verilmiştir.



Grafik 5.1. %10 DVB İçeren Poliamidoksim Reçinesinin Kolon Yöntemiyle Yapılan Galyum Ekstraksiyonu Sonuçlarının Ekstraksiyon Süresine Göre Grafiği

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Tablo 5.7’de verilen veriler ve bu verilere göre çizilen Grafik 5.3’ten görüldüğü gibi %10 DVB içeren poliamidoksim reçinesi kolon yöntemiyle de

galyum ekstrakte edebilmektedir. Reçine, ilk 60 ml'ye kadar çok iyi sonuçlar vermekte, 80 ml den sonra kapasitesinde oldukça düşme gözlenmektedir. Bu yüzden poliamidoksim ile Bayer sıvısından galyum ekstraksiyonu sırasında her bir ekstraksiyonda 80ml çözelti geçirilmesi uygun bulunmuştur.

Tutulan galyumun reçineden geri alınması ve reçinenin rejenere edilmesi için reçine 50ml suyla yıkandıkta sonra, reçine üzerinden kolona alttan verilmesi suretiyle ve 12 BV/h akış hızıyla 0.1 M HCl çözeltisi geçirilmiştir. 10ml aralıklarla alınan numunelerin içerdikleri galyum miktarları aşağıdaki tabloda verilmiştir. (Analizler ICP ile yapılmıştır.)

Tablo 5. 8. 0.1M HCl İle Yapılan Rejenerasyon Sonuçları

10ml Aralıklarla Alınan Numuneler(10ml)	Rejenerasyon sonrası çözeltideki galyum miktarı (ppm)
10-20ml arası	11.58
40-50ml arası	104.47
70-80ml arası	66.81
100-110ml arası	40.11
130-140ml arası	25.27

Tablodaki ilk değerin düşük olması dikkat çekicidir. Bu durum bize rejenerasyon için kullanılan HCl çözeltisinin ilk başta reçineyi rejenere etmek için kullanılmadığını göstermektedir. Reçineye verilen çözelti muhtemelen yıkamayla gitmeyerek reçine üzerinde kalan sodyum alüminat için harcanmış olabilir. Bu düşüncenin doğruluğunu ispatlayabilmek için rejenerasyon sonucunda 10'ar mililitre halinde numunelerin asitliklerine bakılmıştır.(Tablo 5.9)

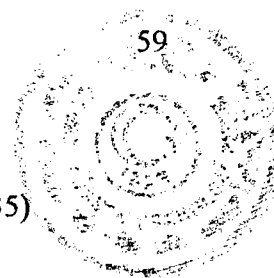
Tablodaki sonuçlara bakıldığında, ilk 30 ml'de pH'ın oldukça yüksek olması düşünüldüğü gibi su ile yıkama sonucunda sodyum alüminat atıklarının tam olarak giderilemediğini göstermektedir. Bu sorunun giderilmesi için yıkama suyunun daha fazla hacimlerde veya daha yavaş akış hızıyla geçirilmesi düşünülebilir. Ancak galyumun yıkama suyuna geçme riskide gündeme gelebileceği için yıkamanın ve rejenerasyonun kontrollü olarak yapılması uygun görülmüştür.

Tablo 5. 9. 0.1M HCl ile Yapılan Rejenerasyon Sonucunda Alınan Numunelerin Asitlik Değerleri

0,1M HCl İle Yapılan Rejenerasyondan Alınan Numuneler	pH
0-10	8.65
10-20	8.26
20-30	8.20
30-40	2.80
40-50	2.34
50-60	2.05
60-70	1.83
70-80	1.74
80-90	1.73
90-100	1.80
100-110	1.77
110-120	1.77
120-130	1.73
130-140	1.74
140-150	1.72
150-160	1.68
160-170	1.68
170-180	1.66
180-190	1.65
190-200	1.62
200-210	1.63

$\text{PH}_{0.1 \text{ M HCl}} = 1.56$

KAYNAKLAR



1. ADAMS, B.A., Holmes, E.L., *J.Soc. Chem. Ind. London* 54, 1, (1935)
2. ARSHADY, R., *Colloid Polym. Sci.* 270, 717, (1992)
3. ASTM D883-866, 1987. *Standard Definition of Terms Relatign to Plastics*. ASTM Vol. 08.01, 463-478, Easton
4. AVRAM, M. & Mateescu, G.H., *Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons Inc., Newyork, (1972)
5. BANKS, C.V. & Carlson, A.B., *Anal. Chim. Acta*, 7, 291-301, (1952)
6. BARANY, A., & Braude, E.A., Pranka, M., *J Chem. Soc.*, 1898-1902, (1949)
7. BARRON, R.A., & Macinnes, N., *Enc. of Inorg. Chem.* Vol. 3, 1250-1280,
8. BAYER, J.H., & Toggweiler, U., Stoner G.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1748-1751, (1957)
9. BAYER forben Fabriken, *DEI 045 102*, (1957)
10. BAYSAL, B., *Polimer Kimyası*, ODTÜ, Ankara, (1994)
11. BILLMEYER, F.W., *Textbook of Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons, Canada, (1984)
12. BORELLO, E., & Colombo, M., *Gazz Chim. Ital.*, 87, 615-629, (1957)
13. CHAKRAVORTY, A., *Coord. Chem. Rev.*, 13, 1-46, (1974)
14. D' ALELIO, G.F., *US 2 366 007*, (1945)
15. ELOY, F., & Learners, R., *Chem. Rev.*, 62, 155-183 (1962)
16. FRIED, J.R., *Polymer Sci. And Tech.*, Prentice Hall PTR, New Jersey, (1995)
17. GANS, R., *Jb. Preuss. Geol. Landesamt* 26, 126, (1905)
18. GOHLKE, U., & Schilde, U., Kraudelt, H., *Sep. Sci. and Tehn.*, 30(10), 2245-2250, (1995)
19. GREBER, J.F., *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A12 163-168 Fed. Republic Chem., (1993)
20. JOHASSON, G., *Acta Chem. Scand.*, 14, 771, (1960)
21. LIEBKNECHT, O. & Smit, P., *US 2 191 063*, (1940)
22. KIRK-OTHEMER *Enc. of Chem. Tech.*, John Wiley & Sons, (1970)
23. McKETTA, J.J., *Enc. of Chem. Proc. and Design*, Vol. 24, 79-91 Marcel Dekker Inc., (1990)
24. MILLAR, J.R., The Permutit Co. Ltd., *GB 849 112, 860 695*, (1960)
25. ODIAN, G., *Principle of Polimerization*, Vol. 6, 1545-1565, (1981)



26. PIŞKİN, E., *Polimer Teknolojisine Giriş*, İnk. Kitabevi İstanbul, (1987)
27. RÍVEROS, P.A., *Hydrometallurgy*, 25, 1-18, (1990)
28. ROHM & HAAS Co. *GB 932 125,932 126* (1959)
29. THOMSON, H.S., *J.R. Agric. Soc. Engl.*, 11, 68, (1850)
30. SMİTH, P.A.S., *The Chemistry of Open-chain Org. Nitrogen Comp.*, 11, 29-68, (1966)
31. SMİTH, P.A.S., *The Chemistry of Open-chain Org. Nitrogen Comp.*, 165, (1966)
32. SNELL-ETTRE *Enc. of Industrial Chem. Analysis*, John Wiley & Sons, (1970)
33. SUMİTOMO, *EP 76 404*, 1983
34. UNGNADE, M.E. & Fritz, G., *Tetrahedron*, 19, 235-248, (1963)
35. VARADHARAJ, A., & Lahiri, S., *Trans. of the Saest*, Vol., 31, 4, (1994)
36. WAY, J.T., *J.R. Agric. Soc. Engl.*, 11, 313, (1850)



ÖZGEÇMİŞ



1973 yılında Üsküdar'da doğdum. 1990 yılında Pendik Lisesi, 1996 yılında ise Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölüm'nden mezun olduktan sonra aynı yıl Promed İlaç San. ve Tic. firmasında Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarı'nda çalıştım.

1999 yılında Yüksek Lisansımı yaptığım Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak başladığım işimi sürdürmekteyim.

