

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

**ZİRKONYUM İYONLARININ ÇOK DAMLACIKLI SIVI
MEMBRAN TEKNİĞİ İLE EKSTRAKSİYONUNUN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FATMA TEZCAN

DENİZLİ, TEMMUZ - 2020

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



**ZİRKONYUM İYONLARININ ÇOK DAMLACIKLI SIVI
MEMBRAN TEKNİĞİ İLE EKSTRAKSİYONUNUN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

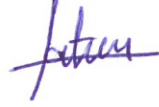
FATMA TEZCAN

DENİZLİ, TEMMUZ - 2020

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar
Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından PAÜBAP 2018FEBE008 nolu
proje ile desteklenmiştir.**

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

FATMA TEZCAN



ÖZET

ZİRKONYUM İYONLARININ ÇOK DAMLACIKLI SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ İLE EKSTRAKSİYONUNUN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FATMA TEZCAN

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KİMYA

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. RAMAZAN DONAT)

DENİZLİ, TEMMUZ - 2020

Bu çalışmada sıvı membran tekniklerinden biri olan “Çok Damlacıklı Sıvı Membran Sistemi (ÇDSMS)” kullanılarak, Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır. Membran sistemimizde taşıyıcı ligand olarak kerosen içinde çözülmüş Tri oktilamin (TOA) kullanılmıştır. Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonunda (sıcaklık, donör fazın pH'sı, akseptör fazdaki Na₂CO₃ ve organik fazdaki TOA'nın derişimi vb.) ekstraksiyonu etkileyen parametreler çalışılmıştır. 100 mgL⁻¹'lik Zr(IV) iyonunun donör fazdan akseptör faza TOA organik taşıyıcı ile yapılan çalışmada ekstraksiyon verimi >%99 olarak gerçekleştirilmiştir.

Fazlararası Zr(IV) iyonlarının transportunun ard arda tersinmez birinci mertebeden olduğu tespit edilmiştir. Değişen sıcaklık aralıklarında Zr(IV) iyonlarının taşınımına ait aktivasyon enerji değeri saptanmış ve Zr(IV) iyonlarının taşınım mekanizmasının difüzyon veya kimyasal kontrollü olup olmadığı araştırılmıştır. Optimum koşullarda gerçekleştirilen Zr(IV) iyonlarının diğer metal iyonlarının (Zn²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Co²⁺ ve Ni²⁺) varlığında ekstraksiyonunun seçimli olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, ÇDSM sistemi ile kerosen içinde çözülmüş TOA ligandın Zr(IV) iyonunun ekstraksiyon ve geri kazanımında etkili bir taşıyıcı ligand olduğu bulunmuştur. Ağır metallerin ekstraksiyon çalışmalarında ÇDSMS yönteminin literatürdeki diğer sistemlere göre daha ekonomik, modüler ve basit sistem olduğu saptanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Zr(IV) iyonu, ÇDSM Sistemi, TOA, Ekstraksiyon

ABSTRACT

INVESTIGATION OF EXTRACTION OF ZIRCONIUM IONS BY MULTI-DROPLET LIQUID MEMBRANE TECHNIQUE

MSC THESIS

FATMA TEZCAN

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR:DOÇ. DR. RAMAZAN DONAT)

DENİZLİ, JULY 2020

In this study, extraction of Zr(IV) ions was performed by using a “Multi-drop Liquid Membrane System (MDLMS)” which is one of the liquid membrane techniques. In our membrane system, Tri octylamine (TOA) dissolved in kerosene was used as carrier ligand. In the extraction of Zr(IV) ions, the parameters affecting the extraction (temperature, pH of donor phase, Na₂CO₃ in acceptor phase and TOA concentration in organic phase etc.) were studied. In the study of 100 mgL⁻¹ Zr(IV) ion with donor phase to acceptor phase by TOA organic carrier, the extraction efficiency was >99%.

It has been determined that the transport of Zr(IV) ions between phases is irreversible first order. Activation energy value of the transport of Zr(IV) ions was determined at varying temperature ranges and the transport mechanism of Zr(IV) ions was investigated for diffusion or chemical control. Extraction of Zr (IV) ions performed under optimum conditions in the presence of other metal ions (Zn⁺², Cu⁺², Cd⁺², Co⁺² and Ni⁺²) was found to be selective. As a result, it was found that TOA ligand dissolved in kerosene with MDLM system is an effective carrier ligand in extraction and recovery of Zr(IV) ion. In the extraction studies of heavy metals, MDLMS method was found to be more economical, modular and simple system than other systems in the literature.

KEYWORDS: Zr(IV) ion, MDLM System, TOA, Extraction

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
RESİM LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BÖLÜM.....	11
2.1 Zirkonyum	11
2.1.1 Tarihçesi	11
2.1.2 Fiziksel Özellikleri	12
2.1.3 Kimyasal Özellikleri.....	13
2.1.5 Kimyasallarının Endüstriyel Önemi	15
2.1.5.1 Zirkonyum bazik sülfat	15
2.1.5.2 Zirkonyum Karbonat	16
2.1.5.3 Zirkonyum Klorürler	17
2.1.5.4 Zirkonyum Florürler.....	17
2.1.5.5 Zirkonyum Fosfatlar.....	18
2.1.6 Analitik Yönleri.....	18
2.1.7 Uygulamaları	19
2.2 Sıvı Membranlar.....	21
2.2.1 Konfigürasyonlarına Göre Sıvı Membranların Sınıflandırılması.....	23
Hacimli (BLM) sıvı membranlar	23
Destekli (SLM) veya hareketsiz (ILM) sıvı membranlar	25
Emülsiyon (ELM) Sıvı Membranlar	26
2.3 UV-görünür spektroskopisi	29
2.3.1 Klasik spektrofotometre	32
2.3.2 Diyot dizisi spektrofotometresi	33
2.3.3 Tek ışın tasarımı	34
2.3.4 Çift ışın tasarımı	35
2.3.5 Bölünmüş ışın tasarımı	35
2.3.6 Çift dalga boyu tasarımı	36
2.3.7 Bir spektrumun ölçülmesi.....	36
3. MATERYAL ve METOD.....	37
3.1 Materyal.....	37
3.1 Taşıyıcı ligand türü seçimi	38
3.2 Kullanılan Cihazlar.....	39
3.3 Çok Damlacıklı Sıvı Membran Sistemi.....	41
3.4 Kinetik Hesplamalar	43
3.5 Zr(IV) İyonunun Spektrofotometrik Tayini	44
3.6 Zr(IV) İyonlarının Ekstraksiyonu için Taşıyıcı Ligandın Saptanması	45
4. BULGULAR ve TARTIŞMALAR.....	46
4.1 Organik Fazdaki Ligand Taşıyıcısı TOA Derişiminin Etkisi.....	46

4.2 Ortam Sıcaklığın Etkisi	50
4.3 Akseptör Fazda Na ₂ CO ₃ Çözelti Derişiminin Etkisi	54
4.4 Dönör Fazda H ₂ SO ₄ Çözelti Derişiminin Etkisi.....	57
4.6 Zr(IV) İyonlarının Diğer Metal İyonları Varlığında Ekstraksiyonu.....	61
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	63
6. KAYNAKLAR.....	66
7. ÖZGEÇMİŞ	71



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

- Şekil 2.1: Hacimli sıvı membran (BLM) çeşitleri; a) Tabakalı hacimli sıvı membran sistemi, b) Dönen disk kontaktöründeki hacimli sıvı membran sistemi, c) Sarmal film kontaktöründeki hacimli sıvı membran sistemi, d) Hallow fiberdeki ara yüzdeki sabit hacimli sıvı membran sistemi, F: besleme çözeltisi, M: membran faz, HF: hallow mikro gözenekli fiber, S: mikro gözenekli duvar, R: sıyrıcı faz.24
- Şekil 2.2: Destekli veya hareketsiz sıvı membran çeşitleri; a) Destekli hacimli sıvı membran, b) Delikli lif kontaktörün mikro gözenekli duvarlarındaki SLM, c) İki gözeneksiz film arasındaki SLM, F: besleme çözeltisi, M: membran faz, HF: hallow mikro gözenekli fiber, S: mikro gözenekli duvar.....26
- Şekil 2.3: Emülsiyon sıvı membran, F: besleme çözeltisi, M: membran faz, HF: hallow mikro gözenekli fiber, S: mikro gözenekli duvar.....27
- Şekil 2.4: Yoğunluk spektrumları a) Döteryum ark lambası, b) Tungsten-halojen lamba, c) Xenon lamba (Owen 2000).....30
- Şekil 2.5: Dispersiyon cihazları a) Prizma, b) Izgara (Owen, 2000).31
- Şekil 2.6: Klasik bir spektrofotometre (Owen 2000).33
- Şekil 2.7: Diyot dizisi spektrofotometresi (Owen 2000).34
- Şekil 3.1: Bazı taşıyıcı ligandların yapıları a) Tri-n-oktilfosfin oksit, b) tri-n-bütül-fosfat, c) trioktilamin, d) Di(2-etilhekzil) fosforik asit..39
- Şekil 3.2: Sıvı membran ile ölçüm düzeneği (M: Organik faz, D: Donör faz, A: Akseptör faz, P: Pompalar, T: Termostat).....42
- Şekil 3.3: Zirkonyum iyonları için kalibrasyon grafiği. a) Asidik ortamda (Donör faz) b) Bazik ortamda (Akseptör faz).....45
- Şekil 4.1: Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, dört farklı TOA derişimi ile üç fazdaki Zr(IV) iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Organik faz.....48
- Şekil 4.2: Dört farklı TOA derişimi için zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ grafiği.....49
- Şekil 4.3: Beş farklı sıcaklık ile üç fazdaki Zr(IV) iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Organik faz.....52
- Şekil 4.4: Beş farklı sıcaklık için zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ grafiği.....52
- Şekil 4.5: Beş farklı sıcaklık için $1/T$ karşı $\ln J_a^{\text{mak}}$ grafiği.....54
- Şekil 4.6: Üç farklı akseptör fazdaki Na_2CO_3 derişimi ile üç fazdaki Zr(IV) iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Organik faz.....56
- Şekil 4.7: Üç farklı Na_2CO_3 derişimi için $1/T$ karşı $\ln C_o/C_e$ grafiği.....56
- Şekil 4.8: Dört farklı donör fazdaki H_2SO_4 derişimi ile dört fazdaki Zr(IV) iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Organik faz.....59
- Şekil 4.9: Dört farklı H_2SO_4 derişimi için $1/T$ karşı $\ln C_o/C_e$ grafiği.....60

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Zirkonyumun fiziksel özellikleri (Manhique 2003).	12
Tablo 3.1: Bazı ligandların fiziksel ve kimyasal özellikleri.	39
Tablo 4.1: Dört farklı TOA derişimi ile donör, organik ve akseptör fazdaki Zr(IV) iyonları derişiminin zamanla değişime ait veriler.	47
Tablo 4.2: Dört farklı TOA derişimi ile Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonuna ait hesaplanan kinetik veriler.....	49
Tablo 4.3: Beş farklı sıcaklık ile donör, organik ve akseptör fazdaki Zr(IV) iyonları derişiminin zamanla değişime ait veriler.	51
Tablo 4.4: Beş farklı sıcaklık aralığı ile Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonu için hesaplanan kinetik veriler.....	53
Tablo 4.5: Üç farklı Na ₂ CO ₃ çözeltisi ile donör, organik ve akseptör fazdaki Zr(IV) iyonlarının derişiminin zamanla değişimine ait veriler.	55
Tablo 4.6: Üç farklı Na ₂ CO ₃ derişimi ile Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonuna ait hesaplanan kinetik veriler.....	57
Tablo 4.7: Dört farklı H ₂ SO ₄ çözeltisi ile donör, organik ve akseptör fazdaki Zr(IV) iyonlarının derişiminin zamanla değişimine ait veriler.	58
Tablo 4.8: Dört farklı H ₂ SO ₄ derişimi ile Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonuna ait hesaplanan kinetik veriler.....	61

RESİM LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Resim 3.1: Uv-vis Spektrofotometri cihazı.....	40
Resim 3.2 : Kreostat cihazı.	40
Resim 3.3: Peristaltik pompa cihazı.....	40
Resim 3.4: pH metre cihazı.....	41
Resim 3.5: Çok damlacıklı sıvı membran sistemi (ÇDSMS).	42



SEMBOL LİSTESİ

MDLM	: Multi Damlacıklı Sıvı Membran Sistemi
Zr	: Zirkonyum
Hf	: Hafniyum
ALİQUAT 336	: Trioktilmetil amonyum klorür
ALAMİNE 300	: Tri-n-oktil amin
ALAMİNE 308	: Tri-isooctylamine
ALAMİNE 336	: Trioktidesilamin
TEHA	: Tri-2-ethyl hexyl amine
H₂SO₄	: Sülfürik asit
Na₂CO₃	: Sodyum karbonat
CYANEX 272	: Bis / 2,4,4-trimetilpentil / fosfinik asit
D₂EHPA	: Di(2-etilhekzil) fosforik asit
HNO₃	: Nitrik asit
TBP	: Tri-n-bütil-fosfat
HFSLM	: Hollow fiber membran destekli sıvı membran sistemi
TNOA	: Tri-n-oktilamin
DBC-6	: Dibenzo-18-taç-6
BLM	: Hacimli sıvı membran sistemi
TOPO	: Tri-n-oktilfosfin oksit
SLM	: Destekli sıvı membran
CLM	: Emülsiyon sıvı membran sistemi
CYANEX 921	: Trioktil fosfin oksit
TOA	: Trioktil amin
HCl	: Hidroklorik asit
ARSENZO III fenilarsenik asit]	: 1,8-dihidroksinaftalen-3,6-disülfonik asit-2,7-bis [(azo-2) -
TNOA	: Tri-n-oktil amin
NH₄HCO₃	: Amonyum bikarbonat
EDTA	: Etilen diamin tetra asetik asit
LM	: Sıvı membran sistemi
ELM	: Emülsiyon sıvı membran sistemi
HFCLM	: Hollow fiber sıvı membran sistemi
HLM	: Hibrit sıvı membran sistemi
MHS	: Çoklu membran hibrit sistemi
BOHLM	: Hacimli organik hibrit sıvı membran sistemi
LSM	: Sıvı yüzey aktif membran sistemi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince, bu çalışmanın planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Doç. Dr. Ramazan DONAT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümüne ve Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları PAÜBAP 2018FBE008 no'lu proje kapsamında desteklenmiş olduğu için teşekkürlerimi borç bilirim.

Çalışmam boyunca desteğini ve bana olan güvenini benden esirgemeyen eşim Hakkı TEZCAN'a ve bu hayattaki en büyük şansım olan biricik oğlum Yavuz TEZCAN'a, beni bu günlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek getiren ve benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen annem Emine TAŞCI'a sonsuz teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği günümüzde önemli bir sorunu teşkil etmektedir. Endüstrideki gelişmeler ve ekonominin bilimi farklı alanlara sevk etme eğilimi çevreye çok fazla atık su bırakılmasına neden olmaktadır (Kislik 2010). Çevreye bırakılan atık suların arıtılıp, tekrar farklı alanlarda kullanılabilmesi çok önemlidir.

Atık su giderim yöntemleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesleri içerir. Bahsi geçen yöntemler ile daha verimli, aynı zamanda farklı alanlarda kullanılabilen arıtılmış su elde edebilmektedir. Atık sularda toksik seviyede ağır metal ya da organik bileşiklerle karşılaşıldığında, bu durum biyolojik prosesleri kötü yönde etkiler. Bu gibi durumlarda sıvı membran prosesleri çözücü ekstraksiyonu ve biyolojik prosesleri de kapsadığı için daha avantajlıdır. Ayrıca sıvı membran prosesleri ekstraksiyon maliyetini de düşürmektedir (Kislik 2010).

Yoğunluğu 5 gcm^{-3} 'ten büyük olan veya atom ağırlığı 50 ve daha büyük olan elementlere ağır metaller denir. Ağır metallere örnek olarak; Zirkonyum (Zr), Demir (Fe), Bakır (Cu), Kobalt (Co), Çinko (Zn), Kurşun (Pb), Krom (Cr), Kadmiyum (Cd), Nikel (Ni), ve Civa (Hg) verilebilir (Özdemir 1981). Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir, bozulmaz ve yok edilemezler.

Ağır Metalleri Arıtma Yöntemleri

Ağır metal giderimi için birçok ekonomik ve etkili metot kullanılmış ve yeni ayırma teknikleri geliştirilmiştir (Bailey ve diğ. 1999, Liang ve diğ. 2007). Atık sularda; iyon değiş tokuşu, kimyasal çökelme, ters osmoz, buharlaşma, membran filtrasyonu, biyolojik absorpsiyon muamelesi gibi uygulanması kolay ve ekonomik yöntemler ağır metal giderimi için kullanılan geniş çaplı metotlardır.

Kimyasal Çöktürme ve Filtrasyon

Bu yöntem metal iyonlarının suda az çözünen tuzları ile çökmesi prensibine dayanmaktadır. Metal iyonunun bulunduğu ortama hidroksit ve sülfür bileşikleri verilerek, ortamda tuz oluşturup, dibe çöktürme işlemi yapılır. Dibe çöktürülen tuzların çözünmemesi gerekmektedir.

İyon Değişirme

Bir iyonun çözünmeyen değişirme materyaline bağlanıp, çözeltide aynı yüke sahip farklı iyon ile yer değiştirmesine dayanır (Tchobanoglous ve Burton 1991).

Bu yöntem yaygın olarak sulardaki sertlik gideriminde, kolon sistemlerinde ve özellikle metal konsantrasyonunun az olduğu atık sularda kullanılır. İyon değiştirici reçine ile doldurulan kolondan atık su geçirilerek iyon değişirme işlemi yapılır (Lanouette ve Paulson 1977).

Ters Ozmos

Yarı geçirgen zar kullanılarak, çözeltide çözülmüş tuzları yüksek basınç altında filtre eden yöntemdir (Tchobanoglous ve Burton 1991).

Ultrafiltrasyon

Bu yöntemde kolloidal ve çözülmüş maddelerin giderilmesinde gözenekli yapıya sahip membranlar kullanılır. Bu proses basınç sürüklemelidir (Tchobanoglous ve Burton 1991).

Bahsi geçen bu arıtma yöntemlerinin yanı sıra sıvı membran tekniği de kullanılmaktadır ve çok önemlidir. Membranların seçicilik göstermesi, verimlerinin yüksek olması, ekonomik avantaj sağlaması, değerli metallerin geri kazanımını sağlaması, zehirli son ürünlerin ayrılması ve bunlara benzer avantajlarından dolayı bilim ve teknolojinin önemli alanlarında membran sistemlerinin kullanım oranı artmıştır (Koçak 2007).

Membran arıtma yöntemleri enerji tüketimi ve yüksek verimlilik açısından diğer ayırma yöntemlerine göre daha avantajlıdır. Membranlar taşınabilir olmalarından ve çok az yer kaplamalarından dolayı endüstriyel uygulamalarda yarar sağlamaktadır. Sıvı membran yöntemleri atık suların arıtma işlemlerinde, kimya mühendisliğinde, biyoteknolojik, biyomedikal ve hidrometalurji gibi uygulama alanlarında kullanılabilirler.

Son zamanlarda çok farklı alanlarda birçok araştırmaya konu olması ve farklı endüstrilerde kullanılmalarının yanı sıra, ağır metallerin arıtılması ve geri kazanımında başarılı sonuçlar elde edilmesi nedeniyle, ağır metal iyonlarının sıvı membran tekniği seçimli ekstraksiyonu da birçok çalışmaya konu olmaya başlamıştır. Konu ile ilgili yapılan ve literatürlerde yer alan bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Meerholz ve diğ. (2017), araştırmacıların genellikle Hollow Fiber tipi membranları kullandıklarını ve bu tip membranların çalışmalarda genellikle analog kontrollü deney düzeneği olduğunu belirtmişlerdir. Konsept olarak analog sistemlerin çalışmalarında, bir sonraki aşamaya taşımak için doğruluk ve tekrarlanabilirlik eksikliğinin bulunduğunu ifade etmişlerdir. Bu nedenle kendi çalışmaları için Zr ve Hf ekstraksiyon araştırmasında kullanılmak üzere otomatik membranlı bir çözücü ekstraksiyon sistemini tasarlamışlardır. Tasarladıkları sistemle, membranın akış hızı ve basıncının bağımsız olarak otomatik kontrolünü sağlayarak, ekstraksiyon sonuçlarının doğruluğunu ve tekrarlanabilirliğini arttırmıştır. Sistemin akış hızı ve basıncını, PID kontrol algoritmaları kullanılarak kontrol etmişlerdir. Cohen-Coon ayarlama yöntemini optimize ederek optimizasyon sonrasında, taşıyıcı ligand olarak Cyanex 301 kullanılarak Zr ve Hf'mun ekstraksiyonu için çalışması yapmışlardır. Otomatik sistemin akış hızı ve basıncını doğru bir şekilde kontrol edebildiğini göstermişlerdir. Doğrulukta bu iyileşme, standart sapmalar %1.2'den az değişen, yüksek ölçüde tekrarlanabilir ekstraksiyon sonuçlarına yol açmıştır. Bundan da, otomatik sistemin, akış hızı ve basıncın bağımsız kontrolü ile başarılı bir şekilde uygulandığı sonucuna varmışlardır.

Wang and Lee (2014), Sülfürik asit çözeltilerinden Zr ve Hf'mun ekstraksiyon ve ayırma davranışını amin bazlı ekstraktörler kullanılarak araştırmışlardır. 0.1-3.0 M sülfürik asit konsantrasyon aralığında, zirkonyumu,

taşıyıcı ligant olarak aminleri kullanarak hafniyum üzerinden seçici olarak ekstrakte etmişlerdir. Ekstraksiyon için kullanılan aminler (Aliquat 336, Alamine 300, Alamine 308, Alamine 336 ve TEHA) arasından, Alamine 308'in 0.50 M H₂SO₄ çözeltisinden Zirkonyumu %12.4'lük bir verimle en yüksek ekstrakte edebilmişlerdir. Sülfat ortamında Zr ve Hf'mun aminler tarafından ekstraksiyon davranışı, çözücü ekstraksiyon reaksiyonu ve kompleks oluşumu açısından asidik ekstraktanlar ile karşılaştırmasını yapmışlardır. Yüklü Alamine 308'den her iki metalin de nicel olarak sıyırılması için düşük konsantrasyonda Na₂CO₃ çözeltisini kullanılarak gerçekleştirmişlerdir.

Lee ve diğ. (2015), Zirkon kumundan nükleer reaktörler için yüksek saflıkta zirkonyum metalinin üretimi için, Hf (IV) içerikli Zr(IV)'ün seçimli olarak elde edilebilmesi için bir proses geliştirmenin önemli olduğunu belirtmişlerdir. Bu amaçla, araştırmacılar tarafından bu metal iyonlarının her ikisinin sülfürik asit çözeltilerinden (2.0-6.0 M) ayrılmasını ve konsantrasyon oranlarını incelenmiştir. Cyanex 272 veya D₂EHPA kullanılarak Hf(IV)'ün seçimli ekstrakte çalışmalarında, D₂EHPA'nın daha etkin olduğunu gözlemlemişlerdir. D₂EHPA ile, her iki metal için ekstraksiyon yüzdesi, sülfürik asit konsantrasyonu arttıkça azaldığı ve daha güçlü bir sülfürik asit çözeltisi içinde ekstraktant konsantrasyonunun daha düşük bir konsantrasyonunun kullanılmasını, iki metal arasında daha yüksek bir ayırma faktörüne yol açtığını bulmuşlardır. Bir metal iyon konsantrasyon oranının 100 olduğu halde, minimum bir ayırma faktörü 8 olarak elde edildiğini ve yukarıdaki metal iyonu konsantrasyon oranı dahilinde ekstraksiyon için D₂EHPA kullanılarak Hf(IV)'mün Zr(IV) üzerinde ayrılması mümkün olduğunu göstermişlerdir.

Amin ve diğ. (2007), polipropilen mikroporoz filmlerle desteklenen tri-n-oktilamin ve di-sikloheksilamin ksilen esaslı sıvı membranlar yoluyla Zr iyonlarının taşınmasını incelemişler ve HNO₃'ün beslemede daha iyi bir asit olduğunu, su ve metil-süksinik asidin, Zr iyonlarının geri alımında daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir. HNO₃'ten optimum koşullar altında Zr iyonları için akış (J) ve geçirgenlik katsayısı (p) değerlerini membranlar boyunca sırasıyla $19.4 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ve $19.90 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ olarak bulmuşlar ve metil-süksinik asidin sıyırıcı faz olarak kullanıldığında ise J ve P değerlerini de sırasıyla $1.9 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ve $1.780 \times 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ olduğunu gözlemlemişlerdir. Taşıyıcı ligand olarak Di-sikloheksilamini

kullanarak, yaptıkları denemede ise bu ligandın Zr iyonlarını ekstrakte etmediğini ve iyi bir taşıyıcı ligand olmadığını gözlemlemişlerdir.

Pandey ve diğ. (2016), Hafniyumun, elektronik, refrakter ve nükleer endüstride sayısız birçok uygulamalara sahip önemli bir metal olduğunu, zirkonyumun ise arıtma tesisinin ikincil atıklarını oluşturduğunu vurgulamışlardır. Zr ekstraksiyon tesisinden çıkan atık arındırma yığınlarından, işlenmiş zirkon kumu başına yaklaşık 4 kg Hf içerdiğini ve özütleyici olarak Tri butil fosfat (TBP) ile geleneksel çözücü içinden ekstrakte etme işleminin bu düşük asitli yağsız akıntıda kaybolan Hf değerini kurtarmak için uygun olmadığını belirtmişlerdir. Atık içinde yüksek silis konsantrasyonunun varlığı, (yaklaşık 2 gL⁻¹) uygulamada sorun teşkil ettiğini ve sürekli sistemlerde çözücü miktarının gereğinden fazla kullanıldığını ifade etmişlerdir. Çalışmalarında Hf üzerinden Zr'un ayrılması ve saflaştırılması için yüksek ayırma özelliğine sahip bir alkil fosfin oksit esaslı ligand sentezlemişlerdir. Sentezlenen alkil fosfin oksit karışımı sadece atık akışından Hf'mun tamamen ekstre edilmesinin yanı sıra, oksit haline etkili bir şekilde dönüştürülen % 95 saflıkta ~ 10 gL⁻¹ konsantrasyonunda bir çözelti olarak metalin geri kazanılmasında başarılı olduğunu gözlemlemişlerdir. Zirkonyumun da sıyırma sırasında tamamen atık yığımından geri kazanıldığını bulmuşlardır. Mevcut çalışmalarında, geliştirdikleri proses ve ekstraktörle, rafinasyon atığından Zr yanı sıra Hf'u geri kazanma potansiyelinin yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir.

Yang ve diğ. (2002), Kimyada aşırı benzerliğe sahip tipik metal çiftleri olan zirkonyum ve hafniyumun ayrılması için hollow fiber membran destekli sıvı membran (HFSLM) sistemini kullanmışlardır. Çalışmalarında taşıyıcı ligand olarak Tri-n-oktilamin (TNOA) ve trioktilmetil amonyum klorür (Aliquat 336) kullanarak, besleme ve sıyırma çözeltilerinden, hollow fiber uzunluğu, sulu fazların akış hızı içindeki HCl konsantrasyonlarının Zr ve Hf'mun taşınması ve ayrılması üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Zr ve Hf'nin HFSLM üzerinden taşıma mekanizmasını, sıvı membran işleminin düşük akış hızları haricinde membrandaki taşınımın difüzyon kontrollü olduğunu bulmuşlardır.

Milani ve diğ. (2018), Zirkonyum/Niobyumun hidroklorik ortamdan seçici taşınması, tri-n-bütil-fosfat (TBP), tri-n-oktilamin ve dibenzo-18-taç-6 (DBC-6) ekstraktanlar (taşıyıcılar) kullanılarak bir bulk sıvı membran (BLM) tekniği ile

araştırmışlardır. Optimizasyon çalışmaları, Taguchi yaklaşımı kullanılarak strip çözeltideki hidroklorik asit konsantrasyonu, membran tipi ve hidroklorik asit konsantrasyonu gibi değişkenlerin etkisini incelenerek gerçekleştirmişlerdir. Zirkonyum/Niyobyumun kantitatif taşınımı, Zr(IV), Nb(V) ve lantanit kationlarından oluşan bir 9.0 M hidroklorik asit çözeltisinden oluşan beslemeden 1200 dakikada %30 (h/h) TBP ile gözlemişlerdir. Zr/Nb ile birlikte sunulan diğer kationların aynı zamanda %3'ten az olduğunu görmüşlerdir. Dahası, BLM içinden Zr(IV)/Nb(V) iyon taşınımının olası mekanizması da tartışılmış ve sonuçlarda ardışık, geri dönüşümsüz ikinci dereceden bir reaksiyon görmüşlerdir. Transfer kinetiği çalışmaları, niyobyum transfer prosesinin zirkonyumdan biraz daha hızlı kinetik sergilediğini bulmuşlardır.

El-Reefy ve diğ. (1997), Toryum ve uranyumu, besleme çözeltisine nitrik asit ve organik ligant olarak 0.10 M TOPO kullanarak sıvı membran tekniği ile ayırmışlardır. Th, U(VI), Fe(III) ve Zr elementlerinin 0.10 M'lık nitrik asit (HNO₃) çözeltisinden ekstraksiyon yüzdelerini (%E) sırasıyla %78, %98, %85 ve %85 bulmuşlardır. Ayrıca Th(IV) ve U(VI)'un 0.10 M sodyum sitrat çözeltisi ile organik fazlardan ayrılacaklarını gözlemlemişlerdir.

Yang ve diğ. (2003), Geçirgenlik, stabilite ve seçicilik açısından metal ayrımları için hacimli, destekli ve emülsiyon sıvı membranlarını (BLM, SLM ve CLM) karşılaştırmışlardır. Genel olarak, sırasıyla SLM/BLM ve CLM için 10⁻⁶ ve 10⁻⁷ m.s⁻¹ kütle transfer katsayısını bulmuşlardır. SLM, en yüksek organik kullanım verimliliğine ve en zayıf membran stabilitesine sahiptir. Membran üzerindeki ozmotik basıncın, SLM kararsızlığının ana nedenlerinden biri olduğunu ve morfoloji değişikliklerinden kaynaklanan membran gözenek uzamasının, SLM'nin ömrünü azalttığını bulmuşlardır. Sıvı membranların ayırma verimliliğini, organik envanteri en aza indirerek ve sulu faz ile organik membran fazı arasındaki temas alanını en yükseğe çıkararak arttırılabileceğini bulmuşlardır. Bununla birlikte, bunun, önemli bir organik envanter kullanılarak elde edilebilecek çeşitli sıvı membran konfigürasyonlarının stabilitesindeki iyileşmeye karşı dengelenmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Sıvı membranların seçiciliği, esas olarak, membran fazında kullanılan ekstraktanta bağlı ve bir aşamalı çözücü ekstraksiyondakine benzer olduğunu

göstermişlerdir. Bu çalışmada, çeşitli sıvı membran tekniklerini, teknik yönden karşılaştırmışlardır.

Chaudry ve diğ. (2006), Zr(IV)'ün bir polipropilen hidrofobik mikro gözenekli film ile desteklenen, tri-n-bütilfosfat-ksilen bazlı sıvı membranlardan taşınmasını incelemişlerdir. Besleme çözeltisindeki HNO₃ ve membrandaki tri-n-bütilfosfat (TBP) taşıyıcısının konsantrasyonu değişkendir, akı ve geçirgenlik katsayılarını belirlemişlerdir. Maksimum akı için bulunan optimum koşullar, 12.9x 10⁻⁶ mol m⁻².s⁻¹ akış değerine sahip 10 moldm⁻³ HNO₃ ve 2.93 moldm⁻³ TBP olarak belirlemişlerdir. Çözücü ekstraksiyon çalışması ile, 1.25 ila 3.50 protonun zirkonyum taşınımına dahil olduğunu ve iki TBP molekülünün kompleks oluşumunda rol oynadığını ortaya koymuşlardır. İlgili protonların değerinin asit konsantrasyonuna göre değiştiğini bulmuşlardır. Zirkonyum iyon transferini nitrat iyonlarının transferi ile birleştirmişlerdir.

Bhatta ve diğ. (2013), Tri-oktil amin, Cyanex 921 ikili çözeltileri ve seyreltici olarak kerosen kullanarak, zirkonyumun(IV) sulu hidroklorik asit çözeltisinden, ekstraksiyon işlemi ele almışlardır. Dengeleme süresi, sulu faz asitliği, ekstraktant molaritesi, klorür iyonu konsantrasyonu, seyrelticilerin yapısı ve sıcaklık gibi bazı parametrelerin Zr(IV) ekstraksiyonu üzerine etkilerini araştırmışlardır. Zr(IV) ekstraksiyonunun, kerosen içinde 0.10 M TOA ve 0.02 M Cyanex 921 ekstraktan karışımı kullanılarak 7.50 M HCl'den %99 olduğunu bulmuşlardır. Kerosenin, Zr(IV)'ün ekstraksiyonu için, TOA ve Cyanex 921 ikili karışımı ile etkili bir seyreltici olduğunu bulmuşlardır. İkili ekstraksiyon sistemindeki pozitif entalpi değişimi ve pozitif entropi değişimi, entropide bir artış ile endotermik süreci göstermektedir. TOA (0.10 M) ve Cyanex 921 (0.02 M) karışımını içeren yüklü organik fazdan Zr(IV)'un sıyırılması için, HNO₃ ve Na₂CO₃'ün en iyi sıyırma maddeleri olduğunu göstermişlerdir.

Savvin (1961), Arsenazo III (1,8-dihidroksinaftalen-3,6-disülfonik asit-2,7-bis [(azo-2)-fenilarsonik asit]) reaktifi, birçok element ile belirgin renkli kompleksler oluşturur. Anyonlar reaksiyonu sadece hafif bir dereceye kadar etkiler ve düşük pH değerlerinde çalışmak mümkündür; reaksiyon çok hassastır ve bu nedenle bileşik, Th, Zr, I-If, U, nadir topraklar ve diğer bazı elementlerin fotometrik tespiti için

kullanılabilir. Kullanılan yöntem, Th, Zr ve Urv için en seçici olanıdır. Bu elementleri içeren materyallerin, numunenin çözünmesinden sonra oluşan çözeltilerde, stabil elementlerin ayrılmadan doğrudan analiz edilebildiğini bulmuştur.

Taghizadeh ve diğ. (2008), Zirkonyumun hafniyumdan çözücü ekstraksiyonu ile ayrılması ve ayrıca optimum koşulları belirlemek için Taguchi'nin metodunu kullanmışlardır. Deneysel koşullar, üç farklı asit için 0.10 ila 2.0 M aralığında ve ekstraktant madde olarak TBP, D₂EHPA veya Cyanex 272 ile çalışmışlardır. 2.0 M nitrik asit ve Cyanex 272 kullandıklarında zirkonyumun optimum ekstraksiyonunu %71 bulmuşlardır. Bu kombinasyon kullanılarak, optimum Zirkonyum/Hafniyum ayrılmasını da sağlamışlardır.

Onishi ve diğ. (1972), Mikrogram miktarlarda zirkonyum, uranyum (W), toryum ve nadir elementlerin ekstraksiyon işlemi ile ayrıldıktan sonra, Arsenazo III ile spektrofotometrik tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. İlk olarak zirkonyumu, yaklaşık 4M hidroklorik asitten bir ksilol thenoiltrifloroaseton (TTA) çözeltilisine, U(VI)'u daha sonra yaklaşık 4.0 M hidroklorik asitten tri n-oktilaminin oksilen çözeltilisine, daha sonra toryum pH 1.5 ile TTA çözeltilisine ve son olarak nadir elementleri pH yaklaşık 4.7 ile TTA çözeltilisine ekstrakte etmişlerdir. Her metali, tespit etmeden önce organik fazdan geri ekstrakte etme işlemini gerçekleştirmişlerdir.

Banda ve diğ. (2012), Hidroklorik asit ortamında, zirkonyum (Zr) ve hafniyum (Hf)'un seçici ekstraksiyonunu araştırmak için sıvı sıvı ekstraksiyon çalışmaları yapmışlardır. Bu amaç için, çeşitli konsantrasyonlarda amin bazlı ekstrakte ediciler ve HCl kullanmışlardır. Test ettikleri ekstraktantlar arasında, Alamine 336'nın, Hf'ye göre Zr için iyi seçicilik gösterdiğini ve ayrıca en yüksek ayırma faktörünü elde ettiklerini bulmuşlardır. Kerosen içinde Alamine 336 ile Zr'mun ekstraksiyonu için bir McCabe-Thiele diyagramı oluşturmuşlardır. Ters akım ekstraksiyon çalışmaları ile test ettikleri, Zr ve Hf safsızlıklarının, ekstraksiyonlarını sırasıyla %98.5 ve %12.5 olduğunu bulmuşlardır. Birlikte ekstrakte ettikleri Hf'u, seyreltik H₂SO₄ çözeltilisi ile temizlemişler ve 1.0 M HCl çözeltilisi ile yüklü organik fazdan basit bir işlem ile Zr'u tamamen sıyırmayı başarmışlardır.

Donat ve diğ. (2015), Çok damlacıklı sıvı membran (ÇDSM) sistemi ile Mo(VI) iyonlarının sulu fazdan, akseptör faza, kerosende çözünmüş tri-n-oktilamin(TNOA) tarafından taşınım işlemini gerçekleştirmişlerdir. Ekstraksiyon süresince; sulu donör fazda 100 ppm Mo(VI), sulu akseptör fazda farklı derişimlerde Na₂CO₃, organik fazda ise kerosende çözünmüş tri-n-oktilamin(TNOA) kullanmışlardır. Mo(VI) taşınımında, TNOA derişimini 0.005 M, akseptör faz Na₂CO₃ akseptör faz derişimi 1.00 M, donör faz pH: 2.00 ve akış hızı 50 mLdak⁻¹ olduğunda optimum koşulları elde etmişlerdir. Optimum koşulları belirledikten sonra, sistemin kinetik çalışmasını tamamlamışlar ve k_1 , k_2 , R_m^{mak} , t_{max} , J_a^{mak} ve J_d^{mak} kinetik değerlerini bulmuşlardır.

Donat ve diğ. (2017), Bu çalışmada, Cu(II) iyonlarının çok damlacıklı sıvı membran(ÇDSM) tekniği ile taşınmasını ele almışlardır. Sistemde taşıyıcı ligant olarak kerosende çözünmüş TNOA kullanmışlardır. Cu(II) taşınımının etkin olduğu optimum şartların; TNOA derişimi 5.00×10^{-3} molL⁻¹, donör, akseptör ve organik sulu fazın hacimlerinin 100 mL, akseptör fazdaki H₂SO₄ derişimini 1.00 M, donör faz pH'ını ise 9.00, sıcaklığı 298.15 K ve peristaltik pompa akış hızının 50 mLdak⁻¹ olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca Cu(II) iyon taşınması, ardışık birinci dereceden geri dönüşümsüz bir reaksiyondur.

Erden ve diğ. (2015), U(VI)'un çok damlacıklı sıvı membran (ÇDSM) tekniği ile taşınmasını ele almışlardır. U(VI) iyonlarının ÇDSMS'den taşınması için çok seçici bir taşıyıcı olarak di-(2-etilheksil) fosforik asit kullanmışlardır. U(VI) ekstraksiyonu ve sıyırma işleminin maksimum yüzdelerini, ekstraktant olarak $1.46 \cdot 10^{-3}$ M D₂EHPA, sıyırma çözeltisi olarak 1.0 M NH₄HCO₃ kullanılarak geri alım verimini %98.9 bulmuşlardır. pH ve sıcaklığın donör ve akseptör fazlar üzerindeki etkilerini, taşıyıcı faz konsantrasyonlarının etkisi ve membranın akış hızlarını incelemişlerdir. Deneyler sonucunda, D₂EHPA'nın MDLM yoluyla U(VI) iyonlarının taşınması için, iyi bir taşıyıcı ligant olduğunu göstermişlerdir.

Literatürde mevcut bilgiler ışığı altında bu yüksek lisans tez çalışmasında; bölümümüzde dizaynını yaptırdığımız çok damlacıklı sıvı membran tekniği (ÇDSMS) ile sulu çözeltilerden zirkonyum iyonlarının geri kazanılmasını ve ayrıca

zirkonyum iyonlarının çözeltilerinden seçimli olarak ayrılması için gerekli optimum şartlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışma süresince elde edilen bulgulara göre, pH, karıştırma hızı, çözücü cinsi, ekstraksiyon sıcaklığı gibi parametreler incelenerek, bu parametrelerin kullanılan sistemin ekstraksiyon verimliliğine olan etkisi araştırılmıştır.



2. TEORİK BÖLÜM

2.1 Zirkonyum

2.1.1 Tarihçesi

Son yıllarda artan yeni uygulama alanları nedeniyle zirkon ve bileşikleri yoğun ilgi görmüştür. Zirkonyum kimyasalları diğerlerinin yanı sıra, refrakter, dökümhane kalıpları, sır opaklaştırıcıları, cam endüstrisi, aşındırıcılar, seramik ve seramik renkleri, piezoelektrikler, kondansatörler, piroelektrikler, katı elektrolitler, yağ endüstrisi, yün tutuşmazlık ve su geçirmezlik, fotoğrafçılık, tekstil endüstrisi, tıp ve kozmetikte kullanılır. Zirkonyum silikat tuzu, atıkların aktinitlerle immobilizasyonu için kullanılır. Bu uygulamaların çoğu, Zr(IV)'ün oksidi olan zirkonya ile ilgilidir (Manhique 2003).

Tarih boyunca, zirkonyum çok fazla ilgi görmedi çünkü, ilk zamanlarda çok az endüstriyel uygulama alanına sahipti. Zirkonyumun ana kaynağı olan zirkon, ilk olarak Orta Çağ'da *sümbül*, *jargon*, *jakint*, *ligure*, *diamanta brut veya clarus hyalinus* olarak zirkonyum bileşikleri olarak bilinir (Manhique 2003). İncil'deki yazılarda da minerallerden bahsedilir (Clark 1987). Ek olarak, Matara Pırlantası adı verilen kusurlu bir elmas olduğuna inanılıyordu. Zirkon adını ilk veren Werner'di (Manhique 2003).

1789'da Klaproth, zirkonu sodyum hidroksit ile tepkimeye sokarak oluşan ürünü hidroklorik asit ile ekstrakte etti. Çözeltide, yeni davranış sergileyen bir element olarak keşfetti (Manhique 2003). Berzelius, 1824'te zirkonyumu ekstrakte eden ilk kişiydi. Lely ve Hamburger 1904'te ilk nispeten saf zirkonyumu hazırladılar (Nielsen ve Chang 1996). Gerçekten saf zirkonyum sadece 1925'te, iyodür methodu kullanarak Van Arkel-De Boer tarafından hazırlandı (Bailar ve diğ. 1993).

Doğal olarak oluşan zirkonyum bileşikleri, az miktarda %2 kadar hafniyum içerir. Tam olarak ayrılmaları, tamamıyla aynı atomik ve iyonik yarıçapları nedeniyle çok zordur. Bu durum özdeş kimyasal özelliklere sahip olmalarına yol açar (Cotton

ve Wilkinson 1976). Zirkonyum içeriği %95'ten fazla olan cevherlerin Mozambik'teki tantal cevheri ile ilişkili olduğu bulunmuştur (Nielsen ve Chang 1996). Çoğu uygulamada, zirkonyum kimyasalları hafniyum safsızlıkları ile birlikte kullanılabilir. Yüksek hafniyum seviyesine sahip cevherler ayrıca yüksek seviyede radyoaktif safsızlığa sahiptir (Nielsen ve Chang 1996).

2.1.2 Fiziksel Özellikleri

Zirkonyum periyodik tablodaki 40'ıncı elementtir. Zirkonyum kütle sayıları 90, 91, 92, 94 ve 96 olan ve sırasıyla %51.46, %11.23, %17.11, %17.40 ve %2.80 doğal bolluğa sahip beş izotop şeklinde doğal olarak oluşur (Bailar ve diğ. 1993). Bir başka 26 zirkonyum radyoizotopu, diğer elementlerin bozunma serisinde ortaya çıkar (Hrovat ve diğ. 2003). Zirkonyum ismi, altın benzeri metal anlamına gelen Farsça zargun kelimesinden gelir (Manhique 2003).

Tablo 2.1: Zirkonyumun fiziksel özellikleri (Manhique 2003).

Bağıl atom kütlesi		91.224
Atom yarıçapı		15.90 nm
İyonik yarıçapı (Zr^{4+})		7.5 nm
Elektronegatiflik		1.22
Standart potansiyeli M/MO ₂		1.53 V
Erime noktası		1 852 ± 2°C
Kaynama noktası		3850°C
Yoğunluk	α - fazı	6.50 gcm ⁻³
	β -fazı	6.05 gcm ⁻³
25°C'de özgül ısı		0.285 Jg ⁻¹ kg ⁻¹
25°C'de termal iletkenlik		21.1 Wm ⁻¹ K ⁻¹
25°C'de termal genleşme (α)		5.89x 10 ⁻⁶ K ⁻¹
İyonlaşma potansiyeli	1.	674.1 kJ mol ⁻¹
	2.	1 268 kJ mol ⁻¹
	3.	2 217 kJ mol ⁻¹
	4.	3 313 kJ mol ⁻¹
Termal nötronlar için etkili kesit		1.9x 10 ⁻²⁹ m ² (0.19 barns)
Termal iletkenlik	25°C	21.1 Wm ⁻¹ K ⁻¹
	100°C	20.4 Wm ⁻¹ K ⁻¹
	300°C	18.7 Wm ⁻¹ K ⁻¹

Zirkonyum yaprak veya pul formunda, paslanmaz çelik görünümünde sert ve elastik bir parlak metaldir. Toz halinde, rengi mavimsi siyahtır. Saf zirkonyum, ω -Zr, α -Zr ve β -Zr olmak üzere üç katı faz gösterir.

Zirkonyum, düşük erime noktalı diğer metaller gibi elastik bir metaldir. Sıcaklığı arttıkça kuvveti azalır. Kirleticilerin ve bir kristal yapının varlığı özelliklerini etkiler. Küçük miktarda kirletici madde korozyon direncini büyük ölçüde azaltabilir (Manhique 2003).

2.1.3 Kimyasal Özellikleri

Zirkonyum, 1, 2, 3 veya 4 değerlikli bileşikler oluşturabilir. 4 değerlilikten düşük oksidasyon durumlarını bulmak zordur. Zirkonyum bileşikleri sırasıyla tetrahedral, oktahedral, pentagonal bipiramidal ve dodekahedral formları ile yaygın olarak 4, 6, 7 ve 8 koordinasyon numaralarını sergiler.

Stereokimyada zirkonyum iyonlarının, kısmen doldurulmuş elektron kabukları olmayan, yüksek yüklü, küresel ve çok büyük olduğu düşünülürse, Zr(IV) bileşiklerinin yüksek koordinasyon sayılarına (6, 7 ve 8) ve çok çeşitli düzleşim polihedralarına sahip olmaları anlaşılabilir.

Araştırma sonuçları, zirkonyum dioksitin magnezyum ile indirgenmesiyle, zirkonyum monoksitin üretildiğini göstermiştir (Zhe ve diğ. 1998). Bununla birlikte, elektrokimyasal çalışmalar, zirkonyum monoksitin bir zirkonyum karışımı ve zirkonyum dioksit olabileceğini öne sürmüştür (Pourbaix 1974).

Zr(IV) çözeltilisine bir hidroksit çözeltisi eklendiğinde, beyaz bir jelatimsi çökelti oluşur, $ZrO_2 \cdot nH_2O$. Su içeriği değişkendir ve gerçek hidroksitlerin varlığı tartışmalıdır (Cotton ve diğ. 1976). Bununla birlikte, sulu zirkonyum dioksit, zirkonyum hidroksite eşdeğer olarak kabul edilmiştir. Zirkonyum hidroksitin var olduğu varsayımına dayanarak, sulu zirkonyum dioksit ve hidratlı zirkonyum hidroksit, $Zr(OH)_n(H_2O)$ arasındaki farkları tespit etmişlerdir (Huang ve diğ. 2001).

Zirkonyum hem asit hem de kostik ortamlarda kararlıdır. Yüksek sıcaklıklarda kral suyu, fosforik asit, hidroflorik asit ve sülfürik asit tarafından yavaşça saldırıya uğrar. Ayrıca erimiş sodyum bisülfat, sodyum karbonat ve sodyum peroksit tarafından saldırıya uğrar. Siyah bir filmin oluşumu onu erimiş sodyum hidroksite karşı korur. Zirkonyum organik asitler tarafından korozyona karşı tamamen dirençlidir (Bailar ve diğ. 1993). Zirkonyumun bir oksijen-anyon oluşturduğu bileşiklere zirkonatlar denir.

Zirkonyum ile oksijen grubunun diğer elemanları, Y'nin sülfür, selenyum veya tellür olabileceği zirkonya, ZrY_2 'ye benzer bileşikler oluşturur. Bu bileşikler yarı iletkenlerdir (Cotton ve diğ. 1976).

Zirkonyum metali, CO_2 , CO, SO_2 , buhar, azot ve azot oksitlerle havadan daha yavaş reaksiyona girer. Daha yüksek sıcaklıklarda, zirkonyum hidrojen, oksijen, azot ve halojenlerle reaksiyona girer. Hidrojen ile reaksiyonu tersinirdir. Zirkonyum tozu, hidrojen, bor, karbon, azot ve halojenler gibi birçok başka element ile reaksiyona girer. Bu reaksiyon için tutuşma sıcaklığı $200^\circ C$ 'nin üzerindedir. Platin ve zirkonyum tozunun reaksiyonu şiddetlidir (Manhique 2003).

Sulu ortamlarda, zirkonyum iyonları hidrolize eğilimlidir. Bu durum iyonların yüksek değerliliğine bağlıdır. Serbest iyonlar çok düşük konsantrasyonlarda ($\approx 10^{-4}$ M) ve yüksek asitlikte (1-2 M $[H^+]$) bulunur (Cotton ve diğ. 1976). Elektrokimyasal dizilerdeki zirkonyumun kararlılığı, suyunun altındadır. Bu da zirkonyumun hidrojen çıkışı yolu ile suda ayrışacağını, aşırı asidik çözelti içinde zirkonik iyonlar (Zr^{4+}) ve zirkonil iyonları (ZrO^{2+}), aşırı alkali çözeltilerde zirkonat iyonları ($HZrO_3^-$) olarak çözüneceğini gösterir (Pourbaix 1974).

Zirkonyum diğer oksidasyon durumlarını sergileyebilir, ancak bu durumlarda serbest iyon olduğu bilinmemektedir. Yükseltgenme durumu III için trihalojenürler, yani $ZrCl_3$, $ZrBr_3$ ve ZrI_3 olarak bilinmektedir. Birkaç sentez yöntemi vardır. Bunlardan biri, erimiş AIX₃'teki ZrX_4 'nin alüminyum veya zirkonyum ile indirgenmesini içerir. Zirkonyum halojenürler, hafnium halojenürlerden daha hızlı şekilde azalır. Bu nedenle bu işlem, zirkonyumu hafnium kirleticilerinden ayırmak için kullanılabilir (Cotton ve diğ. 1976).

2.1.4 Toksisitesi

Zirkonyum element olarak ve bileşik formlarında toksik değildir. Fizyolojik olarak, zirkonyumun pH'ı biyolojik aktivite ile ilişkilidir, ancak insan dokusunda etkisizdir. Bu nedenle bileşiklerinin bir kısmı kozmetik endüstrisinde kullanılmıştır. Terlemeyi önleyici ilaçlara uygulanan zirkonyumun cilt ve akciğer granülomlarının olası bir nedeni olduğu bulunmuştur (Nielsen ve diğ. 1996).

Zirkonyum tetrabromür, tetraklorür, tetraflorür, tetrayodür, tetranitrat ve sülfat gibi kuvvetli asidik bileşikler, gözler, akciğerler, cilt, ağız, özofagus ve mideyi aşındırır. Bu, bileşiğin asidik doğası gereğidir ve bu da hayvan ve bitki dokusu ile temasta hidrolize yol açabilir (Nielsen ve diğ. 1996).

Metalik zirkonyum toksik olmamasına rağmen, ince bölünmüş zirkonyum metal (toz, talaş, folyo, sünger) havada kolayca tutuşabildiğinden dikkatli kullanılmalıdır. Zirkonyum talaşları veya diğer ince bölünmüş zirkonyum formlarıyla uğraşan işçiler, ısı yansıtıcı giysiler giymelidir (Nielsen ve diğ. 1996).

Bir zirkonyum ateşi ancak oksijen kaynağının kesilmesiyle söndürülebilir. Zirkonyum yangınına kontrol etmek için su, karbon dioksit, karbon tetraklorür, demir oksit ve kireçtaşı gibi diğer oksidanlar ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Ayrıca zirkonyum yangınlarında su kullanımı kesinlikle yasaktır (Nielsen ve diğ. 1996).

İnce bölünmüş zirkonyum metalleri yanıcı bir katı olarak sınıflandırılır ve taşınması için özel düzenlemeler öngörülmüştür (Blumenthal 1998). Hassasiyet açısından zirkonyum gözü tahriş edicidir (Hrovat ve diğ. 2003).

2.1.5 Kimyasallarının Endüstriyel Önemi

2.1.5.1 Zirkonyum bazik sülfat

Bu saf zirkonyum kimyasallarının üretiminde kilit bir üründür, çünkü çöktürülmüş şeklini kontrol etmek mümkündür. Zirkonyum sülfat çözeltisinin asitliği düşürülerek elde edilebilir. Zirkonyum bazik sülfat oluşumunun temeli, zirkonyum sülfat tabakalarının çözünmesi, sülfat grupları ve zirkonyum atomları arasındaki

bağların parçalanmasıyla, sülfat gruplarının ligantlar olarak hidroksi gruplarıyla değiştirilmesi yoluyla meydana gelir. Yapı, bağlayıcı sülfatlarının bir araya geldiği $[\text{Zr}(\text{OH})_2]_n^{2n+}$ tek zincirlerden oluşur (Manhique 2003).

Zirkonyum bazik sülfat, zirkonyum bazik karbonat ve zirkonyum hidroksit üretiminde ve dolayısıyla zirkonyum hidroksit yoluyla zirkonya üretmek için kullanılır. Boya kurutucuları olan zirkonyum sabunlarını üretmek için de kullanılır. Deri tabaklamada, krom çözeltileri içinde kullanım için taze zirkonyum sülfat solüsyonları tercih edilir. Zirkonyum sülfat, fotoğrafçılıkta, pigment kaplamada ve alev dayanıklılık kazandırmak için yünlü kumaş işlemede kullanılır (Manhique 2003).

2.1.5.2 Zirkonyum Karbonat

Teorik olarak, iki tür karbonat zirkonyum tuzu vardır; normal ve bazik tuzlar. Uygulamada, sadece bazik tuzlar bilinmektedir (Bailar ve diğ. 1993). Nominal olarak bazik zirkonyum karbonat $2\text{ZrO}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 'dır. ZrO_2 'nin CO_2 'ye oranı 4:1 ila 1:1 arasında değişebilir (Blumenthal 1998).

İki aşamalı bir proses ile üretilir. İlk önce, zirkonyum sülfat bir oksiklorür tuzu çözeltisinden üretilir. Karbonat, kontrollü pH koşulları altında, 80°C 'de sodyum karbonat veya amonyum karbonat ve zirkonyum bazik sülfatın su bulamacı arasındaki bir değişim reaksiyonu ile oluşturulur (Manhique 2003).

Amonyum zirkonyum karbonat, pamuklu kumaş üzerinde bakır tuzlarının mantar önleyici etkisini artırır ve zirkonyum asetat, bir yosun önleyici olarak görev alır. Zirkonyum karbonat ve zirkonyum oksiasetat, kumaşların yalıtımında kullanılmıştır. Zirkonyum karbonat döşeme cilalarında da kullanılır (Blumenthal 1998).

2.1.5.3 Zirkonyum Klorürler

Zirkonyum oksiklorür olarak bilinen zirkonyum oksit klorür, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, gerçekten bir hidroksil klorürdür, $[Zr_4(OH)_8 \cdot 16H_2O]Cl_8 \cdot 12H_2O$. Ticari olarak zirkonun yakıcı füzyonuyla üretilir. Oluşan katman daha sonra suyla yıkanır. Sodyum zirkonat, sıcak hidroklorik asit ile reaksiyona giren sulu zirkonyaya hidrolize olur. Zirkonyum oksiklorür kristalleşerek geri kazanılır. Zirkonyum oksiklorür ayrıca zirkonyum tetraklorürün su içinde çözülmesiyle veya zirkonyum karbonatın hidroklorik asit ile reaksiyona sokulmasıyla da üretilebilir (Manhique 2003).

Zirkonyum oksiklorür, diğer zirkonyum kimyasallarının üretiminde önemli bir temel maddedir. Tuz susuz formda duramaz; hidrojen klorür ve zirkonyum okside ayrışır. Susuz zirkonyum oksiklorür, karbon tetraklorür içerisindeki zirkonyum tetraklorür süspansiyonu ile diklorin oksitin (fosgen) reaksiyonuyla üretilir. Reaksiyon, $-30^\circ C$ 'de başlar. Bileşik katı ve aşırı higroskopiktir; $250^\circ C$ 'de zirkonya ve zirkonyum tetraklorüre ayrışır (Blumenthal 1998).

Zirkonyum tetraklorür, zirkonyum organometalik bileşiklerini üretmek için kullanılır. Örneğin; alkollerle reaksiyona girerek alkoksitler oluşturmak, zirkonyum nitrür kaplamaları oluşturmak ve elektrokimyasal olarak yakıt hücrelerinde yüksek sıcaklıklarda zirkonyaya dönüşmek gibidir (Manhique 2003).

Zirkonyum hidroksiklorür ve oksiklorür petrol endüstrisinin, petrol viskozitesini sabitlemek ve bir kil dengeleyici olarak, aleve karşı dayanıklı yün ve ter önleyici olarak kullanılır (Farnworth ve diğ. 1980).

2.1.5.4 Zirkonyum Florürler

Hidrojen florür ve zirkonyum tetraklorürün $350^\circ C$ 'de karıştırılması susuz zirkonyum tetraflorür, ZrF_4 üretir. Bu şekilde üretilen zirkonyum yüksek saflığa sahiptir. Zirkonya'nın $25^\circ C$ 'de hidrofloranması ve ardından $825^\circ C$ 'de hidrojen florürde arındırıcı süblimleştirme işlemi, zirkonyum tetraflorür elde etmek için başka bir yöntemdir. Metalin doğrudan florlanması, metalin yüzeyini kaplayan zirkonyum

tetraflorürün düşük uçuculuğu nedeniyle gösterilmez. Yüzeyin kaplanmasını önlemek için reaksiyon 800°C'de yapılmalıdır (Manhique 2003).

Çok yüksek saflıkta susuz zirkonyum tetraflorür, bazı florür camlarının ana bileşenidir. Bu camlar, UV'ye yakın (ultraviyole) ve IR (kızılötesi), 0.3-6.0 µm aralığında saydamlıklarından dolayı özel olarak geliştirilmiştir. Camlar kuvars optik fiberden daha iyi tutulur. Ayrıca yün aleve dayanıklılıkta ve metal dönüşüm kaplamalarında da kullanılır (Manhique 2003).

2.1.5.5 Zirkonyum Fosfatlar

Titanyum grubunun tüm fosfatları kuvvetli asidik çözeltilerde çökeltilir. Zirkonyumun analitik olarak diğer elementlerden ayrılmasında ve zirkonyum fosfat hazırlanmasında bu önemlidir. Tuz, jelatinimsi amorf formda, değişken kompozisyonda çökeltir. Çökelti, güçlü fosforik asit içerisinde geri akıtıldığında kristalli ve stoikiyometrik olarak sabit bir bileşik, $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ elde edilir.

Zirkonyum fosfat sezyum ve diğer radyoaktif bozunma ürünlerini absorbe eder. Bu nedenle, nükleer yakıt atıklarının işlenmesi için kalıcı bertaraf sistemlerinin bir parçası olarak kullanılması önerilmiştir. Sodyum hidrojen zirkonyum fosfat, portatif böbrek diyaliz sistemlerinde kullanılır (Manhique 2003).

2.1.6 Analitik Yönleri

Zirkonyum, hidrojen peroksit varlığında hidroklorik asit (1.0-2.0 N) içerisinde p-dimetilaminoazofenilarsenik asit kullanılarak niteliksel olarak bir "spot testi" ile belirlenir. Kahverengi bir çökelti verir. Hafniyum ve zirkonyum arasındaki farklılaşma için, hidroklorik asit çözeltisindeki rufigallik asit kullanılır. Zirkonyum koyu mor bir renk verirken, hafniyum açık pembe bir çökeltiyeye sahiptir (Bailar ve diğ. 1993).

Zirkonyum tayini için en yaygın kantitatif yöntem, mandelik asitle çökteltme sonrasında zirkonyaya tutuşturmayı veya fosfat iyonlarıyla çökteltmeden sonra ZrP_2O_7 'ye tutuşturmayı içeren bir gravimetrik yöntemdir (Manhique 2003).

Volumetrik olarak, zirkonyum pH 2.0'de EDTA kullanılan, indikatör olarak Bi(III) ve tiyoüre ile titre edilen, kompleksometrik yöntem ile belirlenir (Manhique 2003). Hava örneklerinde plazma emisyon spektroskopisi kullanılır (Nielsen ve diğ. 1996).

Kolorimetrik yöntemler, zirkonyum+hafniyumu tespit etmek için kullanılır. Genellikle bu yöntemler çözücü ekstraksiyonu gibi bir ayırma basamağını içerir. 8-hidroksikinolin, alizarin kırmızısı ve katekol moru adında üç reaktif kullanılır (Blumenthal 1998).

Zirkonyum ve zirkonyum bileşiklerindeki safsızlıklar, ark kıvılcımı veya plazma uyarımı ile emisyon spektroskopisi ile belirlenir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi de kullanılabilir. Zirkonyumdaki kükürt ve karbon yanma ile ölçülür, ardından oksitlerin kromatografik veya kızılötesi tayini yapılır.

2.1.7 Uygulamaları

Zirkonyum ve zirkonyum kimyasalları çok farklı alanlarda uygulanır. Tüketilen zirkonyumun yaklaşık %95'i zirkon, zirkonya ve zirkonyum kimyasalları formundadır (Nielsen ve diğ. 1996). Diğerlerinin yanı sıra seramikte (%10), döküm kumlarında (%47), refrakterlerde (%22), kimyasal tesislerin yapımında, elektronik cihazlarda, tıpta ve nükleer reaktörlerde uygulanır.

Zirkonyum kimyasalları ve özellikle zirkonya, son zamanlarda, üstün mekanik, termal, elektriksel, kimyasal ve optik özelliklerinden dolayı, endüstriyel ve bilimsel uygulamalar için yüksek teknoloji malzemeleri olarak özel ilgi görmüştür.

Zirkonyum metali, korozyon direnci gerektiğinde kimyasal reaktörlerin yapımında kullanılır. Hidrojen peroksit tesislerinin yapımında, akrilik filmlerde ve liflerde, metil metakrilat da, butil alkolde, üre, asetik ve formik asitlerin üretiminde ve nitrik asit soğutucu-kondansatörlerinde kullanılır (Manhique 2003). Zirkonyum

metal tozu hala piroforik uygulamalarda kullanılmaktadır (Nielsen ve diğ. 1996). Zirkonyum metal tozları, otomotiv hava yastığı şişiricileri de dahil olmak üzere çeşitli kullanımlar için sürtünme ve ateşleme cihazları için bir ısı kaynağıdır. Zirkonyum süngerinin asıl kullanım alanı askeri endüstrisidir (Hrovat ve diğ. 2003). Saf zirkonyum metalinin kullanıldığı bu uygulama alanlarına rağmen, saf zirkonyum metal üretimi için zirkonyum cevher tüketimi, toplam cevher kullanımının sadece %4'ünü temsil eder. ABD, Fransa ve Ukrayna'nın ardından en büyük zirkonyum metal üreticisidir (Nielsen ve diğ. 1996).

Seramik endüstrisinde en önemli zirkonyum kimyasalları, zirkon ve zirkonya'dır. Zirkon, refrakter tuğla ve çimento üretiminde kullanılır. Yüksek kırılma indisi nedeniyle, zirkon, sırlarda ve emayelerde opaklaştırıcı olarak yaygın şekilde kullanılır. Zirkonya, esas olarak pigment üretiminde kullanıldığı için seramik endüstrisinde önemlidir (Manhique 2003).

Cam endüstrisinde, optik camlardaki kırılma endeksini arttırmak ve camı sertleştirmek için zirkonyum kimyasalları kullanılır. Bu amaçlar için zirkonya ve zirkonyum hidroksit eklenir. Zirkonyum oksit camı parlatmak için de kullanılır (Manhique 2003).

Elektroseramiklerde ve diğer özel seramiklerde zirkonyum hidroksit, zirkonyum asetat ve zirkonyum propiyonat kullanılır. Bu kimyasallar kapasitörlerde, sensörlerde ve piezoelektriklerde dielektrik olarak kullanılır.

Zirkonyum hidroksit, asetat, propiyonat, oksiklorür, hidroksiklorür, nitrat, fosfat ve ortosülfat ve amonyum zirkonyum karbonat katalizörlerde destek ve kontrolörler olarak kullanılır. Bu uygulamada zirkonyum kimyasalları başlıca dört farklı alanda rol oynamaktadır (Hrovat ve diğ. 2003):

- Oto katalizde, katalizörlerin yüksek sıcaklıklarda çalışabilmesi ve oksijenin yerini değiştirmesi için zirkonyum kimyasalları kullanılır.
- Sabit katalizde, zirkonyum kimyasalları spesifik reaksiyonların oluşmasını sağlar.
- Rafineri katalizinde, rafinaj reaksiyonlarında kullanılırlar.
- Kimyasal katalizde, zirkonya diğer kimyasallara öncü olarak uygulanır.

Kağıt endüstrisinde, kağıdı güçlendirmek için zirkonyum kimyasalları kullanılır. Yapıştırıcılar olarak, zirkonyum kimyasalları mürekkebin plastiklere ve metallere daha fazla yapışmasını sağlar. Amonyum zirkonyum karbonat, zirkonyum asetat ve zirkonyum propiyonat bu amaç için uygulanır (Hrovat ve diğ. 2003).

Tekstil endüstrisinde, su geçirmez ve alev dayanıklılık özellikleri kazandırmak için kaplama yüzeylerine oksiklorür, hidroklorür ve nitrat zirkonyum kimyasalları da uygulanır (Manhique 2003).

Zirkonyum oksiklorür terlemeyi önleyici olarak kullanılmıştır. Dermatit tedavisinde zirkonyum karbonat ve oksit kullanılır (Agrawal ve diğ. 2002).

2.2 Sıvı Membranlar

Membranlar, iki faz arasında yarı geçirgen bir bariyerdir. Karışımdaki bir bileşen membranda, diğer bileşene göre daha hızlı hareket ederse, bir ayırma işlemi gerçekleşir. Membran sistemlerinin temel özellikleri; kavram ve uygulamada basittirler, modüler ve ölçeklendirmeleri kolaydır, çevresel etkileri azdır ve en önemlisi enerji tüketimleri düşüktür. Polimerik ve inorganik membranlar, ticari olarak gaz ayırma, su arıtma, partikül filtreleme ve makromolekül ayırma gibi birçok uygulamada kullanılır (Kislik 2010).

Membranlar yarı geçirgen faz ayırıcılar olarak görülüyorsa, o zaman polimer filmleri olarak geleneksel membran kavramı, sıvıları da içerecek şekilde genişletilebilir ve sıvı membranlar (LM) olarak tanımlanır. Sıvı membran sistemi, birbiri içinde çözünmeyen besleme (donör) ve alıcı (akseptör) iki fazdan oluşur.

Sıvı membran sistemleri, analitik, inorganik ve organik kimya, kimya mühendisliği, biyoteknoloji ve biyomedikal mühendisliği, atık su arıtma gibi alanlarda araştırmacılar tarafından yoğun olarak çalışılmaktadır. Bu bilim dallarındaki araştırma ve geliştirme faaliyetleri, gaz ayrıştırması, değerli veya toksik metallerin geri kazanılması, organik bileşiklerin çıkarılması, algılayıcı cihazların geliştirilmesi, fermantasyon ürünlerinin ve bazı diğer biyolojik sistemlerin geri kazanılması gibi sıvı membran teknolojisinin çeşitli uygulamalarını içerir (Kislik

2010). Kısacası, endüstrinin tüm alanlarında membran ayırma işlemleri kullanılabilir (Drioli ve Romano 2001).

Sıvı membran taşıma terimi, sürekli çalışan bir cihazda sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve membran ayrılması işlemleri içerir. Suda çözünmeyen, iki sulu çözelti (veya gaz) arasında durgun veya akan, besleme ve alıcı fazları arasında akan bir özütleme reaktif çözeltisi kullanır. Çoğunlukla, besleme ve alıcı fazlar sulu çözelti ve membran fazı organikdir, ancak ters konfigürasyon da kullanılabilir. Polimerik veya inorganik bir mikro gözenekli destek (membran) taşıyıcı (SLM 'deki gibi) veya bariyer (birçok BLM teknolojisindeki gibi) kullanılabilir ya da (ELM ve katmanlı BLM'deki gibi) kullanılamaz.

Sıvı membranda çözünen bir maddenin taşınması için yaygın olarak kabul edilen mekanizma, çözelti difüzyonudur. Çözünen türler, sıvı membranda çözünür ve maruz kalınan konsantrasyon eğimi nedeniyle membran boyunca yayılır. Sıvı membranda çözünenler, farklı çözünürlük ve difüzyon katsayılarına sahiptir. Sıvı membran sistemi boyunca taşınmanın verimi ve seçiciliği, sıvı membran içinde bir hareketli kompleksleştirici ajan (taşıyıcı) bulunmasıyla belirgin şekilde artırılabilir. Membran fazındaki taşıyıcı, istenen çözünenle hızlı ve tersinir olarak bir kompleks oluşturmak için reaksiyona girer. Kolaylaştırılmış ya da taşıyıcı aracılı sıvı membran ayırma yöntemi olarak bilinir. Birçok LM taşınımı durumunda, kolaylaştırılmış taşıma, LM yoluyla farklı iyonların birlikte taşınımı ya da karşılıklı taşınımı ile birleştirilir. Birleştirme etkisi, çözünen maddenin yukarıya doğru taşınması için enerji sağlar (Kislik 2010).

Sıvı membran sistemlerinin özellikleri, geniş çaplı teorik ve deneysel çalışmaların konusu olmuştur. LM sistemlerinin bazı genel özellikleri şunlardır (Noble ve Way 1987):

1. Sıvı membran ayırması, bir hız prosesidir ve ayırma işlemi, fazlar arasındaki denge ile değil, kimyasal bir potansiyel gradyan nedeniyle meydana gelir.
2. Sıvı membran prosesi üretimde kullanılan malzemeye göre değil, fonksiyonuna göre tanımlanır.

2.2.1 Konfigürasyonlarına Göre Sıvı Membranların Sınıflandırılması

Konfigürasyonuna göre sıvı membran sistemleri üçe ayrılır;

1. Hacimli (BLM) sıvı membranlar,
2. Destekli (SLM) veya hareketsiz (ILM) sıvı membranlar,
3. Emülsiyon (ELM) sıvı membranlar,

Bazı yazarlar, polimer içerikli membranlar, jel membranlar, iki delikli hollow-fiber membranları da sınıflandırmaya ekler, ancak Kislik'e göre, polimer içerikli membranlar ve jel membranlar SLM'nin, iki delikli hollow-fiber membranlar ise BLM'nin modifikasyonudur (Kislik 2010).

Hacimli (BLM) sıvı membranlar

Hacimli sıvı membranlar, sulu bir besleme ve su içinde çözünmeyen sıvı organik faz ile ayrılan, sıyrıcı fazlardan oluşur. Fazlar, besleme ve sıyrıcı fazları LM' den ayıran mikro gözenekli desteklerle ayrılabilir (Kislik 2010).

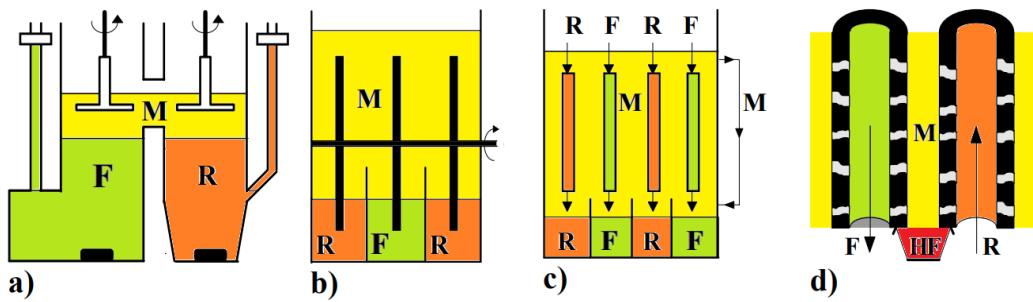
Son yıllarda geliştirilen birçok teknoloji hacimli sıvı membran gruplarını da kapsamaktadır. Bunlar, hollow fiber sıvı membran (HFCLM), HFLM, hibrit sıvı membran(HLM), pertraksiyon, akışkan sıvı membranlar, membran temelli ekstraksiyon ve sıyırma, çoklu membran hibrit sistemleri (MHS) ve membran iletken sistemleri gibi benzer BLM sistemleridir. Tüm bu sistemler, membran bazlı dağılmayan (donör ve akseptör çözeltilerin karışmasını engelleme aracı olarak organik reaktifin kullanılması), çözünen ekstraktant komplekslerin permselectif difüzyonuna ve çözücünün seçici olarak sıyırılmasına bağlanmış özütlemeye dayanır. Benzer sıvı membran sistemleri için çok sayıda terim okuyucuları şaşırtmaktadır. Terimler, kullanılan membran tipine (hollow fiber, düz nötral ve iyon değiştirme tabakaları) veya modül tasarımına göre değişir (Kislik 2010).

Membran bazlı çözücü ekstraksiyonu terimi, dinamik LM işlemlerini tarif eder ve bir kural olarak, denge bazlı çözücü ekstraksiyonunun sadece karışmayan fazların arayüzlerinde gerçekleşen yerel işlemler olduğunu gösterir. 'Pertraction'

terimi (Ho ve Sirka 1992) tam olarak kesin olmamakla birlikte, kararlı hal süreçleri olduğundan destekli ve emülsiyon sıvı membranlar üzerine çalışmalarda kullanılır. ‘Contactor’ terimi ise süreçler için değil, membran araçları (hallow fiber) için kullanılır. Bir ‘contactor’deki membran, iki karışmayan sıvı fazını (örneğin gaz ve sıvı, veya sulu bir sıvı ve bir organik sıvı) birbirleriyle temas halinde tutmak için pasif (seçici olmayan) bir bariyer olarak işlev görür. Faz ara yüzeyi, membran yüzeyindeki gözenek hacmi temas halindeki iki sıvı fazından biri tarafından doldurulduğunda sabitlenir. BLM sistemlerinin çoğunda (HFCLM, HLM, HFLM, FLM, membran bazlı ekstraksiyon, pertraksiyon, MHS) ‘contactor’ cihazları kullanılır. Bazen seçici hidrofobik, hidrofilik veya iyon değişim membranları, ‘contactor’lere benzer cihazlarda ilave seçici ayırma için bariyer olarak kullanılır (Kislik 2010).

Bu nedenle, yukarıda bahsedilen suda çözünmeyen bütün hacimli sıvı membran (BLM) sistemleri, hacimli organik hibrit sıvı membran (BOHLM) sistemleri terimi altında birleştirilebilir. Suda çözünebilen taşıyıcılarla yapılan hacimli sıvı membran sistemleri, hacimli sulu hibrit sıvı membran sistemleri olarak tanımlanır (Eyal ve Kislik 1999). Bu yeni teknolojilerin, ticari uygulamalar için gerekli potansiyele sahip olabilmeleri için, taşıma ve seçicilik özelliklerine sahip olması gerekir (Kislik 2010).

BLM çeşitleri Şekil 2.1’de gösterilmiştir (Schlosser ve Martak 2009).



Şekil 2.1: Hacimli sıvı membran (BLM) çeşitleri; a) Tabakalı hacimli sıvı membran sistemi, b) Dönen disk kontaktöründeki hacimli sıvı membran sistemi, c) Sarmal film kontaktöründeki hacimli sıvı membran sistemi, d) Hallow fiberdeki ara yüzdeki sabit hacimli sıvı membran sistemi, F: besleme çözeltisi, M: membran fazı, HF: hallow mikro gözenekli fiber, S: mikro gözenekli duvar, R: sıyırıcı faz.

Destekli (SLM) veya hareketsiz (ILM) sıvı membranlar

İnce bir mikro gözenekli katı desteğin, gözeneklerine emdirilmiş (veya hareketsiz hale getirilmiş) sıvı, desteklenen bir sıvı membran (SLM veya ILM) olarak tanımlanır. Destekli sıvı membranlar farklı geometrilere üretilir. Düz levha SLM araştırmalar için kullanılıştır, ancak endüstriyel uygulamalar için yüzey alanı/hacim oranı çok düşüktür. Spiral sarımlı ve hallow fiber SLM'ler, diğer LM modüllerine göre daha büyük yüzey alanlarına sahiptir. SLM teknolojisinin ana problemi stabilitedir: taşıyıcının kimyasal stabilitesi, gözenekli desteğin mekanik stabilitesi vb.

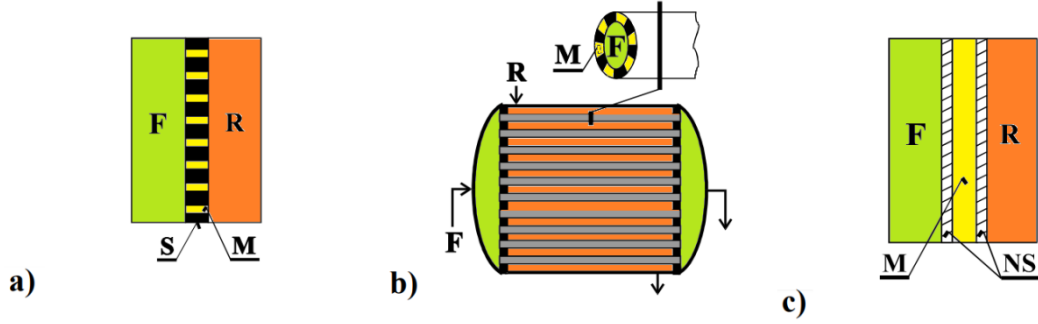
Katı polimer desteğin türü ve özellikleri, membran çözücüsü ve taşıyıcıları ve çalışma parametreleri gibi birçok faktör, SLM 'nin kararlılığını etkiler. SLM ömrü, polimerik desteğin tipine ve sıvı membranın yapısına bağlı olduğu net bir şekilde görünmektedir; bu durum, çözünen-çözücü ve polimer-çözücü etkileşimlerinin membran kararlılığında baskın bir rol oynadığını göstermektedir (Szipakowska ve diğ. 1997). Bir organik sıvı membran çözücüsü için seçim yapılırken, çeşitli hususlar dikkate alınmalıdır. Her şeyden önce, organik sıvının, sulu fazlarla karışmasını önleyecek kadar hidrofobik olması gerekir. İkincisi, solventin, membrandan yüksek kütle transferini sağlamaı için düşük viskoziteli olması gerekir. Bu durumda, düşük viskozitenin membran stabilitesini azalttığına dikkat edilmesi gerekir (Kislik 2010).

SLM 'lerin kararlılığı büyük ölçüde desteğin gözenek boyutuna da bağlıdır. Artan gözenek büyüklüğü ile SLM'lerin kararlılığı azalır; gözenek boyutu ne kadar küçük olursa, membranın gözlenen ömrü o kadar uzun olur (Wieczorek ve Tomaszewska 1997). SLM kararlılığı, çalışma sıcaklığına da bağlıdır. Artan çalışma sıcaklığı, hem membran çözücüsünün hem de taşıyıcının sulu fazlarda çözünürlüğünü artırır ve membran ömrü azalır; bununla birlikte, akı, membran fazının düşük viskozitesinden dolayı artar (Saito 1992).

SLM sistemleriyle ilgili olarak, stabilite parametrelerini iyileştirmek amacıyla geliştirilen yeni LM teknolojileri bulunmaktadır. Bunlar jel LM, iyon değiştirme membranları, şişmiş polimerik membranlar ve polimerik katılma membranlarıdır. Bütün bu teknolojiler SLM'lerin modifikasyonu olarak kabul edilir. SLM'lerin özellikleri göz önüne alındığında, analitik, inorganik ve organik kimya,

hidrometalurji, kimya mühendisliği, biyoteknoloji ve biyomedikal mühendisliği gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Kislik 2010).

SLM çeşitleri Şekil 2.2’de gösterilmiştir (Schlosser ve Martak 2009).



Şekil 2.2: Destekli veya hareketsiz sıvı membran çeşitleri; a) Destekli hacimli sıvı membran, b) Delikli lif kontaktörün mikro gözenekli duvarlarındaki SLM, c) İki gözeneksiz film arasındaki SLM, F: besleme çözeltisi, M: membran fazı, S: mikro gözenekli duvar, R: sıyırıcı faz.

Emülsiyon (ELM) Sıvı Membranlar

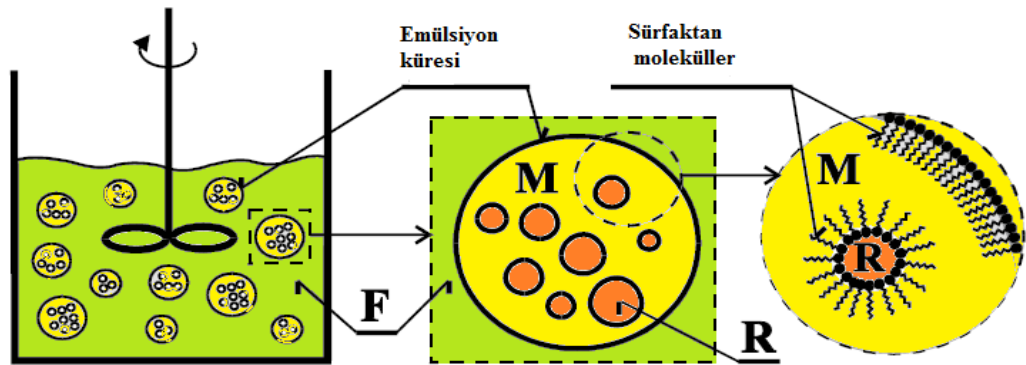
Emülsiyon sıvı membranlar (ELM), Li tarafından 1968 yılında bulunmuştur (Li 1968). Akseptör fazı, karışmayan bir sıvı membran içinde emülsiyon haline getirildi. Emülsiyon daha sonra besleme çözeltisi içinde dağılır ve içteki akseptör fazına kütle transferi gerçekleşir. Bilimsel yayınların çoğu yağda su emülsiyonlarını tarif etmesine rağmen, sıvı membranlar sulu veya organik çözeltiler olabilir. Emülsiyon membran sistemleri ile ilgili ana problem, bir yandan emülsiyon stabilitesi ve diğer yandan kırılma olmasıdır. Bu iki çelişen faktör dikkatlice dengelenmelidir. Bazen, ozmotik basınç gradyanı da problemlidir (Draxler ve Marr 1986).

Geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında, emülsiyon sıvı membran (ELM) ve sıvı yüzey aktif membran (LSM) prosesleri örneğin basit işlem, yüksek verim, bir aşamada sıyırma ve ekstraksiyon, daha büyük ara yüzey alanı, sürekli işlem kapsamı gibi çekici özelliklere sahiptir. ELM tekniği, geleneksel yöntemlere göre daha yüksek verim ile atık sulardan farklı metal iyonlarının ve hidrokarbonların geri kazanılması ve giderilmesini sağlar.

Sıvı membran sistemlerindeki önemli kısım, taşıyıcı, sıyırıcı madde, yüzey aktif madde ve seyrelticilerin seçimini içeren formülasyondur. Bu bileşenlerin seçimi ve formülasyonu genellikle sürecin başarısına karar verir. Taşıyıcının hem dış hem de iç sulu fazlardaki hedef metal iyonlarına seçici olması gerekirken, ekstraksiyon işlemi sırasında suyun taşıyıcı akışının en aza indirilmesi için sıyırıcı madde ve sürfaktan tipi uygun şekilde seçilmelidir. Çeşitli yüzey aktif cisimleri test edilmiştir, bunlardan yalnızca Span 80 ve ECA 4360 gibi, birkaçı uygundur. Seyrelticilerin seçimi konusunda, toksik olmayan ve ucuz, yüksek ekstraktant çözünürlüğü, yüksek kaynama noktası, sıyırma ve besleme fazlarında düşük çözünürlük sağlamaları dışında özel bir gereklilik yoktur (Kislik 2010).

ELM işleminin yaygın kullanımı, emülsiyon küresinin sıvı kaymasına karşı dengesizliği nedeniyle sınırlandırılmıştır. ELM'lerin kararlılığını arttırmaya yönelik çok sayıda çalışma yapılmıştır. Örnekler, membran fazına daha fazla yüzey aktif madde eklenmesini ve membran viskozitesinin artırılmasını içerir. ELM, ters misel ve afinite ayırma proseslerini birleştirmek için araştırmalar devam etmektedir. Bu entegrasyonun aynı anda yüksek seçicilik, saflaştırma ve konsantrasyon sağlaması beklenmektedir (Kislik 2010).

ELM çeşitleri Şekil 2.3'de gösterilmiştir (Schlosser ve Martak 2009).



Şekil 2.3: Emülsiyon sıvı membran, F: besleme çözeltisi, M: membran faz, R: sıyırıcı faz.

Sıvı membran ayırma proseslerinin, hem geleneksel (damıtma, çözücü ekstraksiyon) hem de yeni geliştirilen (katı membranlar) diğer ayırma proseslerine

göre potansiyel avantajları nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Bu avantajlardan bazıları;

- Katı membranlara kıyasla yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahiptir (Chan ve Li 1974).
- Sıvı membran prosesleri sürekli olarak gerçekleştirilebilir ve ölçeklenebilir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile yakın benzerliği nedeniyle, sıvı-sıvı ekstraksiyonu için mevcut tasarım prosedürleri, sızanların ölçeklendirilmesi için benimsenebilir (Chakraborty ve diğ. 2002).
- Membran fazının donör faza oranı çok yüksek olabilir (1:40'a kadar) (Marr 1982).
- Hem ekstraksiyon hem de sıyırma, sıvı membran ayırma işlemlerinde tek bir aşamada gerçekleştiğinden, temas hacminde önemli bir tasarruf vardır: ekstraksiyon ve sıyırma işlemleri için ayrı kontaktörler gerekli değildir.
- Sıyırma fazının hacmi, çözünme ile birlikte ekstraksiyonun konsantrasyonunu sağlayan harici fazdan çok daha küçüktür.

Her ne kadar sıvı membranlar birçok farklı alanda büyük dikkat çekse de, bazı önemli dezavantajlarla sahiptir:

- De-emülsifikasyon: Dağılmış damlacıkların daha büyük damlacıklar halinde birleşmesini ve daha sonra yerçekimi ile faz ayrılmasından oluşur. Bu süreci arttırmanın en popüler yöntemi bir elektrik alanının uygulanmasıdır.
- Emülsiyonların kararlılığı: ELM'lerin endüstriyel ayırmalara uygulanmasındaki bir diğer engel, emülsiyon küresinin kararlılığıdır (Yan ve Pal 2001). Emülsiyon şişmesinden dolayı iç fazın artan hacmi, daha fazla kırılmaya ve konsantre damlacık fazının seyreltilmesine yol açar.

2.3 UV-görünür spektroskopisi

Bir spektrofotometre, elektromanyetik radyasyon dalga boyunun bir fonksiyonu olarak bir numunenin geçirgenliğini veya absorbansını ölçen bir araçtır. Bir spektrofotometrenin ana bileşenleri şunlardır (Burgess ve diğ. 1984):

- Geniş bir elektromanyetik radyasyon bandı üreten bir kaynak,
- Kaynağın geniş bant radyasyonundan belirli bir dalga boyunu (veya daha doğru olarak bir dalga bandını) seçen bir dispersiyon cihazı,
- Numune alanı,
- Radyasyon yoğunluğunu ölçmek için bir veya daha fazla dedektör,

Lensler veya aynalar gibi diğer optik bileşenler, ışığı cihazın içinden geçirir.

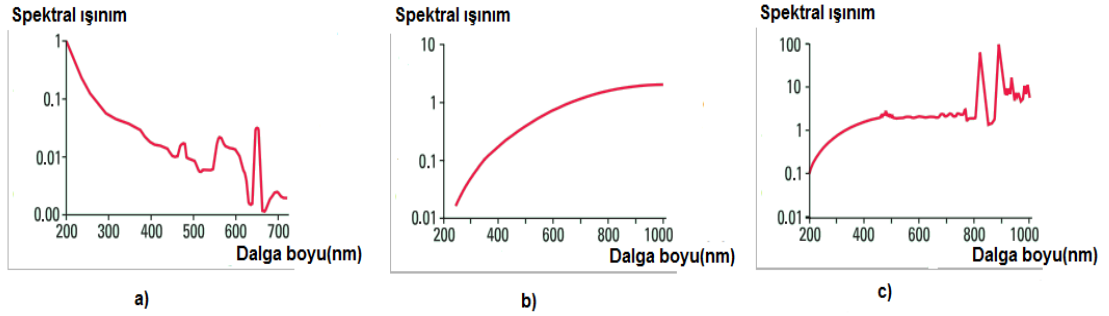
İdeal ışık kaynağı, düşük gürültü ve uzun süreli stabilite ile tüm dalga boylarında sabit bir yoğunluk sağlar. Ne yazık ki, ancak böyle bir kaynak yoktur. UV görünür spektrofotometrelerde yaygın olarak iki kaynak kullanılır.

İlk kaynak olan döteryum ark lambası (bkz. Şekil 2.4a), UV ve görünür bölgelerde iyi bir yoğunluk sağlar. Modern döteryum ark lambaları düşük gürültülü olmasına rağmen, lambadan çıkan gürültü, genel olarak enstrüman gürültüsü performansında sınırlayıcı bir faktördür. Zaman içinde, bir döteryum ark lambasından gelen ışığın yoğunluğu sabit bir şekilde azalır. Böyle bir lamba tipik olarak yaklaşık 1.000 saatlik bir yarı ömre (yoğunluğun başlangıç değerinin yarısına düşmesi için gereken süre) sahiptir.

İkinci kaynak, tungsten-halojen lamba (bkz. Şekil 2.4b), UV spektrumunun bir kısmı ve tüm görünür aralık boyunca iyi bir yoğunluk sağlar. Bu lamba türü çok düşük gürültüye ve düşük kaymaya sahiptir ve tipik olarak 10.000 saatlik bir kullanım ömrüne sahiptir.

UV-görünür bölge aralığını ölçmek için kullanılan spektrofotometreler her iki lamba türünü de içerir. Bu gibi cihazlarda, lambalar arasında uygun şekilde geçiş yapmak için bir kaynak seçici kullanılır veya iki kaynaktan gelen ışık, tek bir geniş bant kaynağı üretmek üzere karıştırılır.

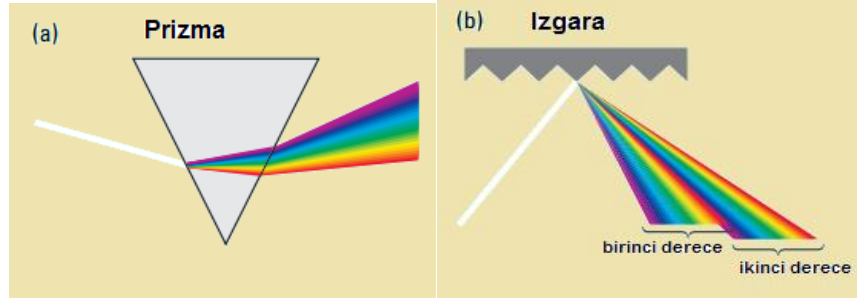
Alternatif bir ışık kaynağı ise (bkz. Şekil 2.4c), tüm UV ve görünür bölgeler üzerinde iyi bir süreklilik sağlayan xenon lambasıdır. Bununla birlikte, şu anda mevcut olan xenon lambaların gürültüsü, döteryum veya tungsten lambalardan önemli ölçüde daha kötü olduğu için, xenon lambalar, yalnızca yüksek yoğunluğun birincil endişe kaynağı olduğu dağıntık yansıma ölçümleri gibi uygulamalar için kullanılır.



Şekil 2.4: Yoğunluk spektrumları a) Döteryum ark lambası, b) Tungsten-halojen lamba, c) Xenon lamba (Owen 2000).

Dağılma cihazları farklı dalga boylarında ışığın farklı açılarda dağılmasına neden olur. Uygun bir çıkış yarığı ile birleştirildiğinde, bu cihazlar sürekli bir kaynaktan belirli bir dalga boyunu (veya daha kesin olarak, dar bir dalga bandını) seçmek için kullanılabilir. İki tip dağılım cihazı, prizmalar ve holografik ızgaralar, UV-görünür spektrofotometrelerde yaygın olarak kullanılır.

Bir prizma güneş ışığından bir gökkuşağı oluşturur. Bu aynı prensip spektrofotometrelerde kullanılır. Prizmalar basit ve ucuzdur, ancak ortaya çıkan dağılım açısı doğrusal değildir. Ayrıca, dağılma açısı sıcaklığa duyarlıdır. Bu nedenlerden dolayı, modern spektrofotometrelerin çoğu prizmalar yerine holografik ızgaralar içerir. Yansıtıcı bir kaynak oluşturmak için alüminyum kaplama uygulanır. Izzaraya düşen ışık, dalga boyuna bağlı olarak farklı açılarda yansır. Sonuç olarak, sadece istenen yansıma sırasındaki ışığın dedektöre ulaşmasını sağlamak için filtreler kullanılmalıdır. İbüküey bir ızgara, ışığı aynı anda dağıtır ve odaklar.



Şekil 2.5: Dispersiyon cihazları a) Prizma, b) Izgara (Owen, 2000).

Bir dedektör bir ışık sinyalini elektrik sinyaline dönüştürür. İdeal olarak, düşük gürültü ve yüksek hassasiyet ile geniş bir aralıkta doğrusal bir yanıt vermelidir. Spektrofotometreler normal olarak bir fotomultiplier tüp dedektörü veya bir fotodiyot dedektörü içerir.

Fotomultiplier tüp, sinyal dönüşümünü tüp gövdesindeki birkaç amplifikasyon aşaması ile birleştirir. Katot malzemesinin doğası, spektral duyarlılığı belirler. Tek bir fotomultiplier, UV-görünür alanın tamamında iyi hassasiyet sağlar. Bu tip dedektör düşük ışık seviyelerinde yüksek hassasiyet sağlar. Bununla birlikte, analitik spektroskopi uygulamalarında, yüksek hassasiyet düşük konsantrasyonlarla ilişkilidir, bu da düşük absorbanlara neden olur, bu da yüksek yoğunluk seviyelerine neden olur. Boşluk ve numune ölçümleri arasındaki küçük farkları doğru bir şekilde saptamak için dedektörün yüksek yoğunluk seviyelerinde düşük gürültüye sahip olması gerekir (Owen 2000).

Fotodiyotlar spektrofotometrelerde dedektör olarak kullanılır. Fotodiyot dedektörleri daha geniş bir dinamik aralığa sahiptir ve katı hal cihazları olarak, fotomultiplier tüp dedektörlerinden daha sağlamdır. Daha önceleri fotodiyotlar düşük UV aralığında, düşük duyarlılığa sahipti, ancak bu sorun modern dedektörlerde düzeltildi. Silikon bazlı dedektörler için algılama sınırları yaklaşık 170-1100 nm'dir. Bazı modern spektrofotometreler, tek bir dedektör yerine bir dizi fotodiyot dedektör içerir. Bir diyet dizisi, bir silikon kristalinde yan yana yerleştirilmiş bir dizi fotodiyot dedektöründen oluşur. Fotodiyot dizi teknolojisi, mikroişlemci teknolojisine benzer. Fotodiyot dizileri karmaşık cihazlardır ancak katı hal oldukları için yüksek güvenilirliğe sahiptirler (Owen 2000).

Cihaza ışık iletmek ve odaklamak için mercekler veya içbükey aynalar kullanılır. Basit lensler ucuzdur, ancak renk sapmaları yaşanır, yani farklı dalga boylarındaki ışık, uzayda tam olarak aynı noktaya odaklanmaz.

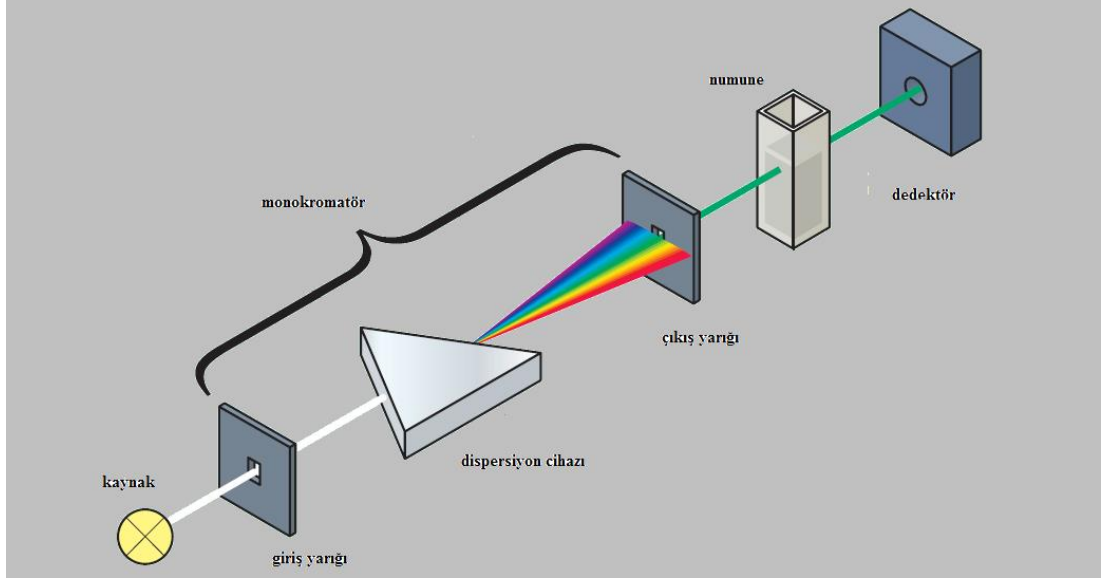
Akromatik lensler, büyük ölçüde kromatik sapmadan arındırılmış bir bileşik lens de, farklı camların farklı lenslerini farklı kırılma indeksleriyle birleştirir. Bu tür lensler kameralarda kullanılır. Yüksek maliyet ile iyi performans sunarlar.

İçbükey aynaların üretimi, akromatik lenslerden daha ucuzdur ve tamamen kromatik sapmadan arındırılmıştır. Bununla birlikte, alüminyum yüzey kolayca paslanır, bu da verimlilik kaybına neden olur.

Akromatik bir mercek içindeki bileşenler arasındaki ara yüzleri içeren her optik yüzeyde ışığın %5-10'u absorban veya yansıma ile kaybolur. Bu nedenle, spektrofotometreler ideal olarak minimum sayıda optik yüzey ile tasarlanmalıdır.

2.3.1 Klasik spektrofotometre

Şekil 2.6, klasik bir tek-ışın spektrofotometresinin bir şemasını göstermektedir. Kaynaktan üretilen çok renkli ışık, monokromatörün giriş yarığına odaklanmıştır. Bu ışık daha sonra numune alanından dedektöre geçer. Bir numunenin absorbansı, numuneye sahip olmadan detektöre ulaşan ışığın yoğunluğunun ölçülmesi (numune olmadan) ve numuneden geçtikten sonra detektöre ulaşan ışığın yoğunluğu ile karşılaştırılmasıyla belirlenir. Çoğu spektrofotometre iki kaynak lambası, bir döteryum lambası ve bir tungsten lamba içerir ve foto-çoğaltıcı tüpleri veya daha yakın zamanda detektör olarak fotodiyotları kullanır (Owen 2000).

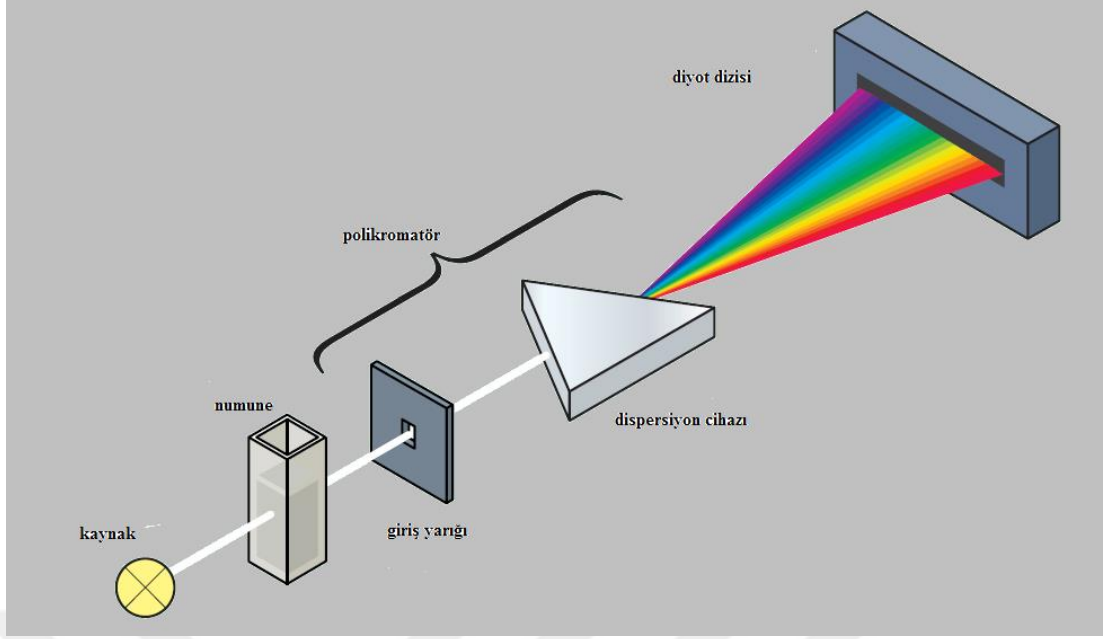


Şekil 2.6: Klasik bir spektrofotometre (Owen 2000).

Bu tasarım, spektrumdaki tek bir noktada absorpsansı ölçmek için çok uygundur. Bununla birlikte, farklı dalga boylarında farklı bileşiklerin ölçülmesi veya numunelerin spektrumlarının elde edilmesi için uygun değildir. Bu tür görevleri klasik bir spektrofotometre ile gerçekleştirmek için, monokromatörün parçaları döndürülmelidir (Owen 2000).

2.3.2 Diyot dizisi spektrofotometresi

Şekil 2.7, bir diyot dizisi spektrofotometresinin şematik bir diyagramını göstermektedir. Bir kaynaktan gelen polikromatik ışık numune alanından geçip, polikromatorun giriş yarığına odaklanır. Polikromator ışığı, diyot dizisine dağıtır. Bir diyot tarafından tespit edilen ışığın bant genişliği, polikromator giriş yarığının ve diyotun boyutuyla ilgilidir. Etkili olan her diyot, bir monokromatörün çıkış yarığı ile aynı işlevi gerçekleştirir.



Şekil 2.7: Diyot dizisi spektrofotometresi (Owen 2000).

Polikromator ve diyot dizisi, spektrograf olarak bilinen bir ünite de bulunur. Numunenin ve dağıtıcı elemanın nispi pozisyonları, klasik bir alet ile karşılaştırıldığında tersine çevrildiğinden, bu konfigürasyon genellikle ters optik olarak adlandırılır. Olası fotokimyasal reaksiyonları en aza indirmek için, bir ölçüm gerçekleştirilinceye kadar kaynaktan gelen ışığı engellemek için bir deklanşör kullanılır. Ölçüm başlatıldığında, deklanşör otomatik olarak açılır ve ışık numuneden diyot dizisine geçer. Mükemmel dalga boyu tekrarlanabilirliğine sahip ve son derece güvenilirdir.

Çeşitli spektrofotometreler konfigürasyonları ticari olarak temin edilebilir. Her birinin avantajı ve dezavantajı vardır (Owen 2000).

2.3.3 Tek ışın tasarımı

Hem geleneksel hem de diyot dizisi spektrofotometreleri tek ışınlıdır. Tek ışınlı cihazların maliyeti düşüktür ve basit optik sistem yüksek verim ve dolayısıyla yüksek hassasiyet sunar.

Özellikle diyot dizisi spektrofotometreleri, tek ışınlı konfigürasyona çok uygundur, çünkü spektrumlar çok hızlı bir şekilde elde edilir, kör ve dolu numune ölçümleri arasındaki zaman aralığı minimize edilir. Ek olarak, lamba sapmasının etkilerini daha da azaltmak için dahili referanslama kullanılabilir (Owen 2000).

2.3.4 Çift ışın tasarımı

Klasik bir tek ışınlı spektrofotometrede, boşluk ve numune, tek bir dalga boyu ölçümü için birkaç saniye aralıklarla ve geleneksel bir aletle tam spektrum ölçümü için birkaç dakikaya kadar ardışık olarak ölçülür. Lamba sapması uzun zaman aralıklarında önemli hatalara neden olabilir.

Çift ışınlı spektrofotometre, kör ve numune kuvvetlerde yapılan ölçümler arasındaki lamba yoğunluğundaki bu değişiklikleri telafi etmek için geliştirilmiştir. Bu yapılandırma, ışık kaynağının yakınında, optik yola bir akım kesici alet yerleştirilir. Akım kesici alet, ışık yolunu referans optik yol ile örnek optik yol arasında dedektöre geçirir. Tek ışınlı tasarımlarla karşılaştırıldığında, çift ışınlı aletler daha fazla optik bileşen içerir, bu da verimi ve hassasiyeti azaltır. Yüksek hassasiyet için uzun ölçüm süreleri gerekebilir. Ek olarak, çift ışınlı spektrofotometrenin daha karmaşık mekanik tasarımı daha düşük güvenilirliğe yol açabilir. Çift ışınlı cihazların daha yüksek kararlılığı, yüksek performanslı spektrofotometre tasarımında önemli bir faktör olmuştur (Owen 2000).

2.3.5 Bölünmüş ışın tasarımı

Bölünmüş ışın spektrofotometresi, çift ışınlı spektrofotometreye benzer, fakat aynı detektöre ışık göndermek için bir kıyıcı yerine bir ışın ayırıcı kullanır. Bu yapılandırma, kör ve numunenin aynı anda ölçülmesini sağlar. Bölmeli ışın tasarımı, mekanik olarak gerçek çift ışın aletinden daha basit olmasına ve daha az optik eleman gerektirmesine rağmen, iki bağımsız dedektör kullanımı, başka bir potansiyel sapma kaynağı ortaya çıkarmaktadır (Owen 2000).

2.3.6 Çift dalga boyu tasarımı

Çift dalga boylu bir spektrofotometre ile bir örnekteki iki eşzamanlı reaksiyonun çalışması gibi özel uygulamalar için, iki dalga boyu aynı anda ölçülebilir. Monokromatör, çıktıyı tek bir ışın halinde birleştiren iki dispersiyon cihazı içerir. Bu karmaşık aletler tipik olarak klasik spektrofotometrelerden çok daha pahalıdır ve çoğunlukla çok dalga boylu aletler olan diyot dizisi spektrofotometreleri ile değiştirilmiştir (Owen 2000).

2.3.7 Bir spektrumun ölçülmesi

Numunenin radyasyonla (geçirgenlik veya absorpsiyon) etkileşiminin derecesi, hem gelen ışımının yoğunluğunun (numune olmadan) hem de iletilen ışımının yoğunluğunun (numune ile) ölçülmesiyle belirlenir.

Bu yoğunluklar sırasıyla I_0 ve I olarak ifade edilir. UV görülebilir spektroskopi ile ölçülen numunelerin çoğu çözelti içindedir ve kör numune hazırlamak için kullanılan saf çözücü içeren bir küvet üzerinde ölçülmelidir. Bu işlem, numune ölçümünden, çözücüden kaynaklanan herhangi bir absorpsiyon ortadan kaldırır. Tek ışınlı bir aletle, çözücü içeren küvet spektrofotometreye yerleştirilir ve kör numune ölçülür. Daha sonra numune çözeltisi de aynı küvette ölçülür. Tüm modern cihazlar, numuneye ait absorpsiyon değerlerini hesaplamak için kullanılan I_0 referansını otomatik olarak saklar.

Çift veya ayırık ışınlı bir aletle, iki küvet gereklidir. Her iki küvet de başlangıçta saf çözücü ile doldurulur ve denge ölçümü denir. Bu ölçüm, kullanılan iki optik yol arasındaki absorpsiyon farkını yansıtır. Numune küveti daha sonra ölçüm için numune çözeltisi ile doldurulur ve I_0 ve I hemen hemen aynı anda ölçülür. Elde edilen spektrum denge spektrumunu çıkartarak düzeltilir (Owen 2000).

3. MATERYAL ve METOD

3.1 Materyal

Stok TOA (trioktilamin) çözeltisi: Kütlece %93, yoğunluğu 0.810 gcm^{-3} olan TOA (Merck) yeni distillenmiş kerosen (gazyağı) ile 100 mL'ye tamamlanarak, hazırlanmıştır.

Standart stok 500 ppm Zr(IV) (zirkonyum) çözeltisi: Analitik saflıkta olan 0.883 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Zirkon(IV)-oksi klorür) üzerine 500 mL distile su eklenerek, hazırlanmıştır.

Stok Na_2CO_3 (sodyum karbonat) çözeltisi: 0.25 g Na_2CO_3 üzerine 50 mL distile su ile eklenerek, hazırlanmıştır.

Stok Arsenazo III (1,8-dihidroksinaftalen-3,6-disülfonik asit-2,7-bis [(azo-2) -fenilarsonik asit] çözeltisi: 0.25 mL Na_2CO_3 çözeltisi üzerine 40 mL distile su eklenir. Bu çözelti üzerine 0.05 g Arsenazo III tartılıp, distile su ile 50 mL'ye tamamlanarak hazırlanır.

Stok Hidroklorik Asit (HCl) çözeltisi: Yoğunluğu 1.19 gcm^{-3} olan, %37'lik HCl (Merck) kimyasalından 40 mL alınıp, distile su ile 100 mL'e tamamlanarak, hazırlanmıştır.

Stok 0.50 M H_2SO_4 (sülfürik asit) + 100 ppm Zr (IV) (zirkonyum) çözeltisi: Yoğunluğu 1.83 gcm^{-3} olan, %97'lik H_2SO_4 (Tekkim) kimyasalından 13.84 mL alınarak içinde biraz distile su bulunan 500 mL balonjojeye konulur. Analitik saflıkta olan 0.177 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (zirkon(IV)-oksi klorür okta hidrat) tartılarak üzerine eklenir ve distile su ile 500 mL'ye tamamlanır.

Stok 0.50 M H_2SO_4 (sülfürik asit) çözeltisi: Yoğunluğu 1.83 gcm^{-3} olan, %97 lik H_2SO_4 (Tekkim) kimyasalından 6.92 mL alınarak içinde biraz distile su bulunan 250 mL'lik balonjojeye konulur ve üzerine distile su eklenerek 250 mL'ye tamamlanarak hazırlanır.

Stok 0.10 M Na₂CO₃ (sodyum karbonat) çözeltisi: 2.64 g Na₂CO₃ üzerine 250 mL distille su ile eklenerek, hazırlanmıştır.

Stok 100 ppm ZnCl₂ (Çinko II klorür) çözeltisi: 0.021 g ZnCl₂ üzerine 1000 mL distille su ile eklenerek, hazırlanmıştır.

Stok 100 ppm Cu(NO₃)₂.3H₂O (Bakır II nitrat) çözeltisi: 0.038 g Cu(NO₃)₂.3H₂O üzerine 1000 mL distille su ile eklenerek, hazırlanmıştır.

Stok 100 ppm CdCl₂.H₂O (Kadmiyum II klorür monohidrat) çözeltisi: 0.0179 g CdCl₂.H₂O üzerine 1000 mL distille su ile eklenerek, hazırlanmıştır.

Stok 100 ppm CoCl₂.6H₂O (Kobalt II klorür hegzahidrat) çözeltisi: 0.0404 g CoCl₂.6H₂O üzerine 1000 mL distille su ile eklenerek, hazırlanmıştır.

Stok 100 ppm NiSO₄.6H₂O (Nikel II sülfat hegzahidrat) çözeltisi: 0.045 g NiSO₄.6H₂O üzerine 1000 mL distille su ile eklenerek, hazırlanmıştır.

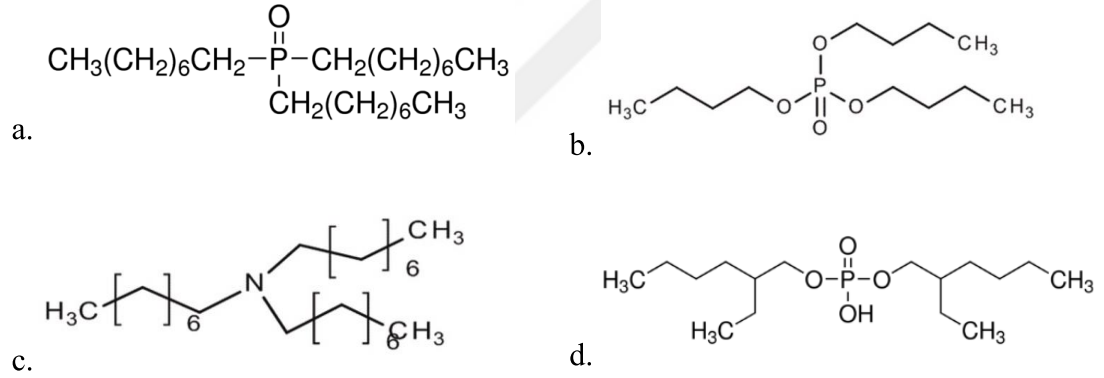
3.1 Taşıyıcı ligand türü seçimi

Literatürlerde yer alan bilgiler ışığında, donör fazdan organik faza zirkonyum iyonlarının taşınmasında, Alamine 308 (Wang and Lee 2014), Di(2-etil hekzil) fosforik asit (D₂EHPA) (Lee ve diğ. 2015), Tri-n-oktilamin (TNOA), trioktilmetil amonyum klorür (Aliquat 336) (Yang ve diğ. 2002), tri-n-bütil-fosfat (TBP) (Milani ve diğ. 2018), cyanex 272 (Taghizadeh ve diğ. 2008), Tri-n-oktilfosfin oksit (TOPO) (El-Reefy ve diğ. 1997), trioktilamin (TOA) (Bhatta ve diğ. 2013), ligandların kullanıldığı yazılmıştır.

Genel olarak zirkonyum metal iyonlarının ekstraksiyon işleminde amin grubu içeren ligandlar taşıyıcı olarak görev almıştır.

Tablo 2.1: Bazı ligandların fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Taşıyıcı Ligand	TOPO	TBP	TOA	D ₂ EHPA
Mol. Formülü	[CH ₃ (CH ₂) ₇] ₃ PO	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	[CH ₃ (CH ₂) ₇] ₃ N	C ₁₆ H ₃₅ O ₄ P
Mol. Küt. (g mol ⁻¹)	386.63	266.31	353.68	322.67
E. Noktası (°C)	50-52	-79	-39	34
K. Noktası (°C)	201-202 (2 mmHg)	289	365-367°C	164-168 (0.7mmHg)
Çözünürlük (g/100mL su)	Çözünmez	0.6	-	Az çözünür
Yoğunluk (g mL ⁻¹)	0.88	0.979 (25°C)	0.809 (25°C)	0.965 (25°C)



Şekil 3.4: Bazı taşıyıcı ligandların yapıları a) Tri-n-oktilfosfin oksit, b) tri-n-bütülfosfat, c) trioktilamin, d) Di(2-etilhekzil) fosforik asit.

3.2 Kullanılan Cihazlar

ÇDSM sistemimizdeki donör ve akseptör fazdaki Zr(IV) iyonlarının derişimlerini spektrofotometrik olarak belirlemede Perkin Elmer marka Lambda 25 model spektrofotometre (Resim 3.1) kullanılmıştır ($\lambda = 670$ nm).



Resim 3.1: Uv-vis Spektrofotometri cihazı

Circu-WCR-P8 model kriyostat cihazı (resim 3.2) ile sistemin sıcaklığı organik fazın donör ve akseptör fazdan akışını ve basıncını sağlamak için BT30-2J marka peristaltik pompa (resim 3.3), çözeltilerin pH değerlerinin ve oluşabilecek pH değişikliğinin tespiti için WTW marka Microprocessor pH metre (resim 3.4) kullanılmıştır.



Resim 3.2 : Kreostat cihazı.



Resim 3.3: Peristaltik pompa cihazı



Resim 3.4: pH metre cihazı

3.3 Çok Damlacıklı Sıvı Membran Sistemi

Zirkonyum iyonlarının ekstraksiyonu için yapılan deneylerde Resim 3.5 ve Şekil 3.2’de verilen ÇDSM sistemi kullanılmıştır. Sistem Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı öğretim üyeleri Doç. Dr. Ramazan Donat ve Prof. Dr. Halil CETİŞLİ tarafından projelendirilmiştir.

Resim 3.5 ve Şekil 3.2’e göre, soldaki reaktör zirkonyum iyonlarının ilk bulunduğu sulu çözelti ortamı olup DONÖR(D) faz, sağdaki reaktör ise zirkonyum iyonlarının geri kazanıldığı sulu çözelti ortamı olup AKSEPTÖR(A) fazdır. İki reaktörün üst bölümleri ile bağlantılı bölümde ise organik çözücüde çözülmüş taşıyıcı reaktif bulunmakta olup, Organik (O) faz olarak tanımlanmıştır.

ÇDSM sisteminde sulu fazlar (donör-akseptör) sabit faz, organik faz hareketli fazdır. Organik fazın peristaltik pompa yardımı ile sürekli sistemden sabit akışı sağlanmaktadır. Ayrıca sistemde, sabit sıcaklıkta çalışabilmek için, reaktörleri saran ceket içinden kreostat cihazı ile sürekli sabit sıcaklıkta su geçişi sağlanmaktadır.

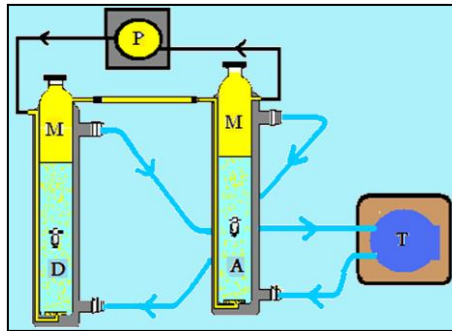
ÇDSM sisteminde karıştırıcı yoktur. Organik faz ve içindeki taşıyıcı ligand peristaltik pompa yardımı ile reaktörlerin tabanında bulunan poröz camdan geçerek, donör ve akseptör fazlarında aşağıdan yukarıya doğru damlacıklar halinde sürekli

sabit hızda akmaktadır. Sistemdeki sulu fazlar içinden damlacıklar halinde geçirilerek zirkonyum iyonlarının donör fazdan alınması ve akseptör faza bırakılması sağlanmıştır.

Donör ve akseptör fazdaki zamanla değişen zirkonyum iyon derişimi DONÖR ve AKSEPTÖR faz musluklarından alınan örneklerin, UV Spektrofotometresinde uygun dalga boyunda absorbans değeri okunarak, donör ve akseptör fazdaki zamanla değişen metal iyonu derişimi belirlenmiştir. “Çok Damlacıklı Sıvı Memran – Multi Dropped Liquid Membrane” sistemi olarak tanımlanmıştır (Donat ve diğ. 2015).



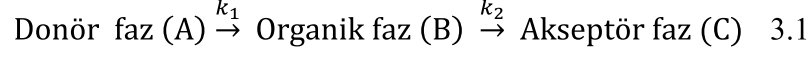
Resim 3.5: Çok damlacıklı sıvı membran sistemi (ÇDSMS).



Şekil 3.5: Sıvı membran ile ölçüm düzeneği (M: Organik faz, D:Donör faz, A: Akseptör faz, P: Pompalar, T: Termostat).

3.4 Kinetik Hesplamalar

Kullanılan membran sistemimizde gerçekleşen ekstraksiyon (ard arda tepkime) modeli için aşağıda verilmiştir.



Burada A donör, B organik ve C'de akseptör fazdaki Zr(IV) iyonlarının konsantrasyonu, k_1 ve k_2 reaksiyon hız sabitleridir. Çalışılan tüm parametrelerde donör fazdan organik faza zamanla geçen Zr(IV) iyonlarının derişimi için zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ değişim grafikleri çizilerek, reaksiyon hız sabiti (k_1) değerleri aşağıda verilen eşitlik (3.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_e}\right) = kt \quad 3.2$$

Bağıntıda C_o ve C_e , başlangıç ve herhangi bir t anındaki Zr(IV) iyonlarının derişimini simgelemektedir. Donör, organik ve akseptör fazlardaki Zr(IV) iyonlarının zamanla azalan ve artan derişimleri grafiğe geçirilmiş, k_2 , t_B^{mak} ve C_B^{mak} değerleri aşağıda verilen (3.3), (3.4) ve (3.5)'deki bağıntılar yardımı ile hesaplanmıştır.

$$k_2 = \frac{-\ln\left(\frac{C_B^{\text{mak}}}{C_o}\right)}{t_B^{\text{mak}}} \quad 3.3$$

$$t_B^{\text{mak}} = \frac{\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}{k_1 - k_2} \quad 3.4$$

$$C_B^{\text{mak}} = C_o \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} \quad 3.5$$

Yukarıda verilen bağıntılarda t_B^{mak} ve C_B^{mak} sırasıyla Zr(IV) iyonlarının organik fazdaki maksimum derişime ulaştığı süreyi ve maksimum derişimi sembolize etmektedir.

Her bir deney için, k_1 ve k_2 reaksiyon hız sabitlerine bağlı olarak sırasıyla, membran giriş (J_d^{mak}) ve membrandan çıkış (J_a^{mak}) hızları sırasıyla aşağıdaki (3.6)-(3.9) no'lu eşitlikler kullanılmıştır.

$$\left[\frac{dR_d}{dt}\right]_{\text{mak}} = -k_1 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_1-k_2}} = J_d^{\text{mak}} \quad 3.6$$

$$\left[\frac{dR_m}{dt}\right]_{\text{mak}} = 0 \quad 3.7$$

$$\left[\frac{dR_a}{dt}\right]_{\text{mak}} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_1-k_2}} = J_a^{\text{mak}} \quad 3.8$$

$$-\left[\frac{dR_d}{dt}\right]_{\text{mak}} = +\left[\frac{dR_a}{dt}\right]_{\text{mak}} \Rightarrow -J_d^{\text{mak}} = J_a^{\text{mak}} \quad 3.9$$

Aşağıda verilen eşitlik (3.10) ve (3.11) kullanılarak, deneysel çalışmalardan elde edilen verilere göre aktivasyon enerjisi ve Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyon verim yüzdeleri hesaplanmıştır.

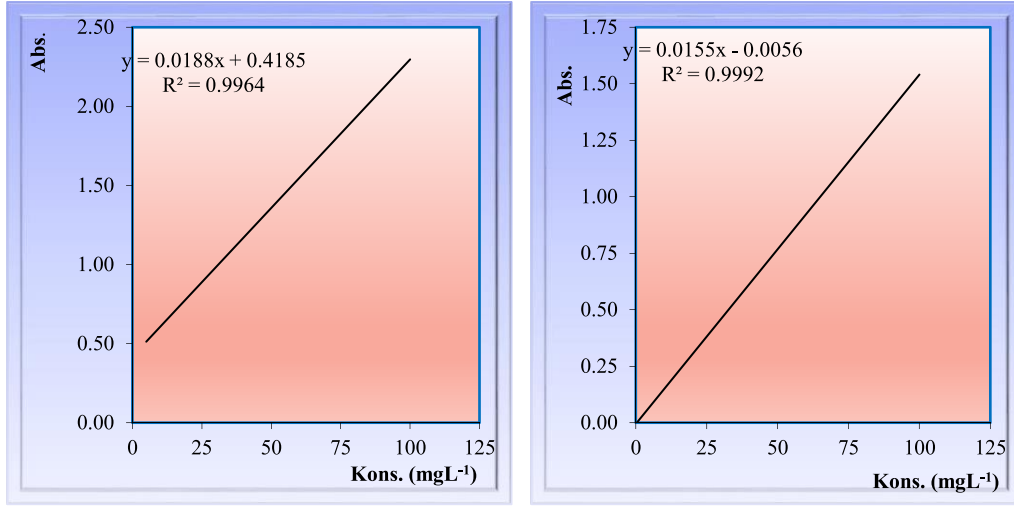
$$\ln(J) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad 3.10$$

$$\%Eks. = \frac{[Zr(IV)]_{\text{akseptör}}}{[Zr(IV)]_{\text{donör}}} \times 100 \quad 3.11$$

3.5 Zr(IV) İyonunun Spektrofotometrik Tayini

Donör ve akseptör fazlarından alınan Zr(IV) iyonlarının derişim tayini 2,7-Bis(2-arsonofenil azo)-1,8-dihidroksi naftalin-3,6-disülfonik asit (Arsenazo III) reaktifi ile spektrofotometrik olarak yapılmıştır.

Değişen derişimlerde Zirkonyum iyonlarını içeren stok çözeltilerden 0.5 mL alınarak, üzerine 1.0 mL Arsenazo III indikatör çözeltisi ilavesiyle renkli kompleks oluşturularak, UV spektrofotometresinde absorbans değerleri okutularak kalibrasyon grafiği çizilmiştir. 670 nm dalga boyunda Zr(IV) için hazırlanan derişim-absorbans derişim grafiğinden sulu çözeltideki Zr(IV) iyonu derişimi hesaplanmıştır. Zirkonyum iyonları için elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.6: Zirkonyum iyonları için kalibrasyon grafiği. a) Asidik ortamda (Donör faz) b) Bazik ortamda (Akseptör faz).

3.6 Zr(IV) İyonlarının Ekstraksiyonu için Taşıyıcı Ligandın Saptanması

Donör fazdan akseptör faza Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyon ön çalışma denemelerinde on beşe yakın taşıyıcı ligand (TBP, D₂EHPA, Tridodocly amin, Dietil amin, Aliquat, Bis ethil fosfat, TOA, TOPO vb.) ile çalışılmıştır. Bu çalışmalar kesikli olarak yapılmıştır.

Farklı tür ve derişimli taşıyıcı ligand içeren organik faz hazırlanarak 100 mgL⁻¹ Zr(IV) çözeltilerinden organik faza taşınımı, farklı sıcaklıklar için kesikli yöntem ile ön çalışmalar yapmış çalışma sonucu ele alınarak, taşıyıcı ligand olarak TOA seçilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMALAR

4.1 Organik Fazdaki Ligand Taşıyıcısı TOA Derişiminin Etkisi

Zr(IV) iyonlarının taşınmasında farklı TOA derişiminin etkisi incelenmesinde; donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Zr(IV) iyonu derişimi 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi içinde 100 mgL⁻¹, akseptör fazdaki Na₂CO₃ derişimi 0.10 M, organik fazdaki kerosen içinde çözünmüş TOA derişimleri 0.05, 0.10, 0.25, ve 0.50 mL, ortam sıcaklığı 298.15 K ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 25 mLdak⁻¹ olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır.

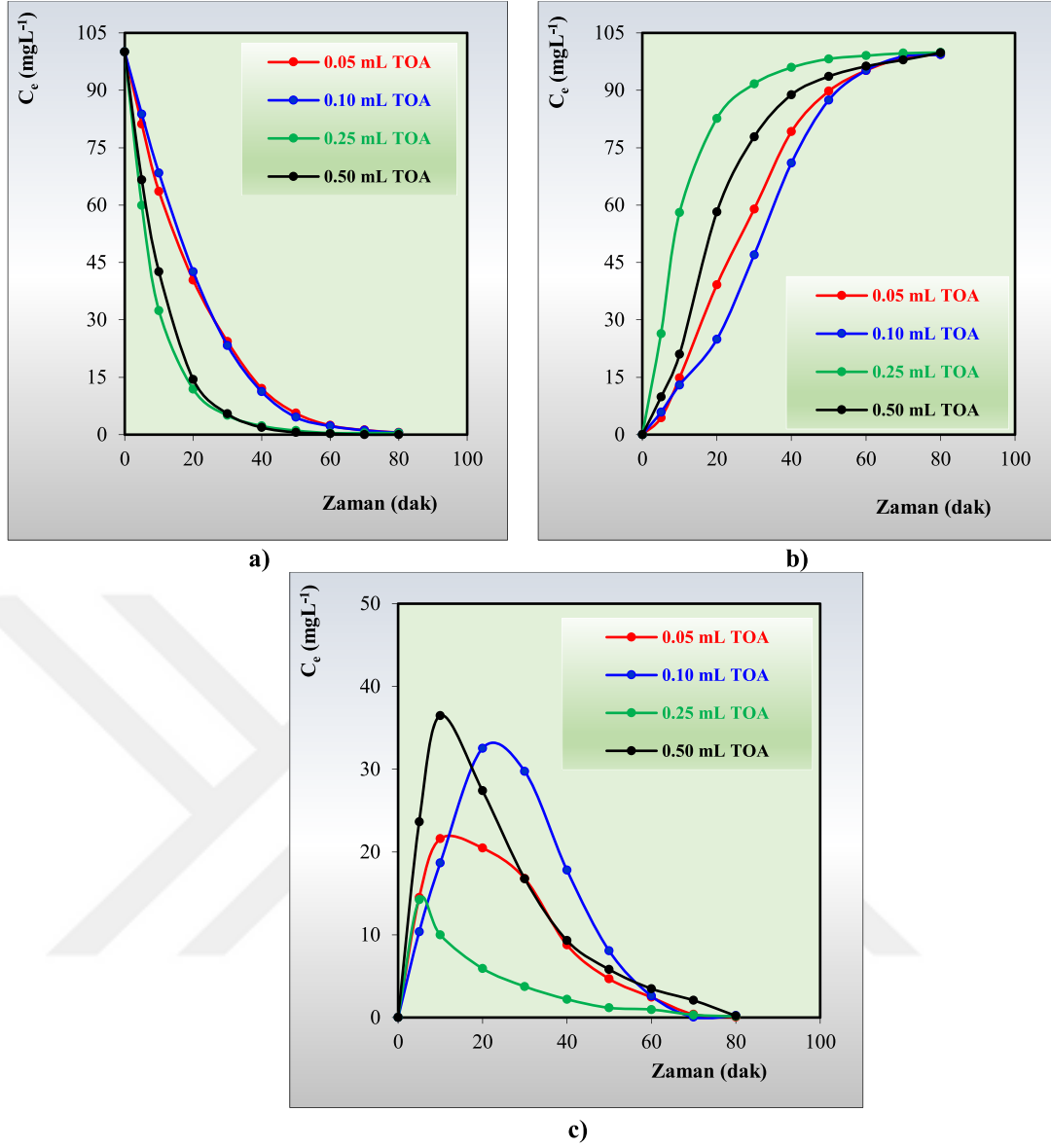
Farklı TOA derişimleri kullanılarak, gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler Tablo 4.1’de ve Zr(IV) iyonlarının derişimlerinin zamana karşı oluşturulan grafikleri ise Şekil 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1 ve Şekil 4.1’den görüldüğü üzere çalışılan dört farklı TOA (0.05-0.50 mL) ile akseptör faza Zr(IV) iyonlarının geri alım verimleri sırasıyla 99.42, 99.29, 99.87 ve %99.80 olarak bulunmuştur. Akseptör fazda Zr(IV) iyonlarının dengeye ulaştığı süreye bakıldığında TOA derişimi arttıkça dengeye ulaşma süresinin kısaldığı görülmektedir. 0.50 mL TOA ile yapılan çalışmada Zr(IV) iyonlarının organik fazda diğer derişimlere göre daha yüksek olduğu ve akseptör faza geçiş süresinin uzamasına neden olduğu tespit edilmiştir.

Değişen dört farklı TOA ile Zr(IV) iyonlarının donör fazdan organik faza ekstraksiyonuna ait zamana karşı $\ln C_0/C_e$ değerleri Şekil 4.2’de ve kinetik hesaplamalara ilişkin veriler Tablo 4.2’de verilmiştir.

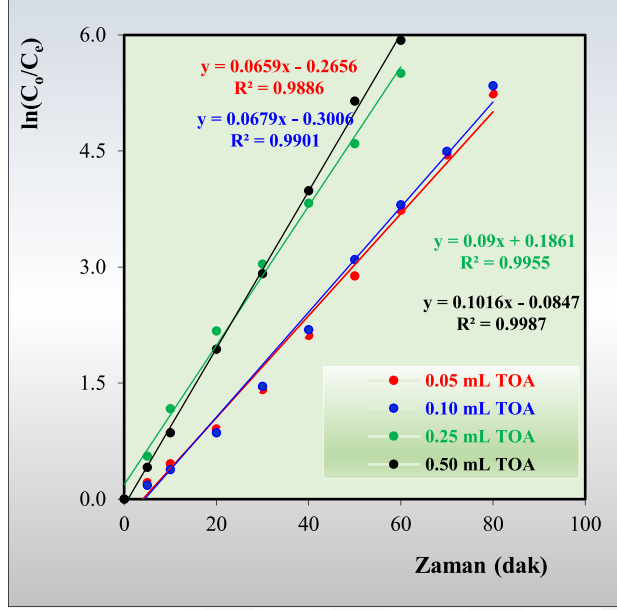
Tablo 3.1: Dört farklı TOA derişimi ile donör, organik ve akseptör fazdaki Zr(IV) iyonları derişiminin zamanla değişime ait veriler.

0.05 mL TOA				0.10 mL TOA			
t (dak)	D (mgL ⁻¹)	O (mgL ⁻¹)	A (mgL ⁻¹)	t (dak)	D (mgL ⁻¹)	O (mgL ⁻¹)	A (mgL ⁻¹)
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00
5	81.12	14.50	4.39	5	83.78	10.35	5.87
10	63.56	21.60	14.84	10	68.35	18.68	12.97
20	40.37	20.47	39.16	20	42.55	32.54	24.90
30	24.31	16.79	58.90	30	23.30	29.73	46.97
40	12.07	8.76	79.16	40	11.22	17.81	70.97
60	2.39	2.45	95.16	60	2.23	2.60	95.16
70	1.17	0.38	98.45	70	1.12	0.04	98.84
80	0.53	0.05	99.42	80	0.48	0.23	99.29
0.25 mL TOA				0.50 mL TOA			
t (dak)	D (mgL ⁻¹)	O (mgL ⁻¹)	A (mgL ⁻¹)	t (dak)	D (mgL ⁻¹)	O (mgL ⁻¹)	A (mgL ⁻¹)
0	100	0.00	0.00	0.00	100	0.00	0.00
5	59.87	14.23	26.32	5.00	66.54	23.66	9.80
10	32.39	9.97	58.06	10.00	42.55	36.48	20.96
20	11.85	5.92	82.65	20.00	14.41	27.40	58.19
30	4.99	3.75	91.68	30.00	5.43	16.77	77.80
40	2.28	2.20	95.94	40.00	1.86	9.31	88.83
60	0.42	0.96	99.03	60.00	0.27	3.48	96.25
70	0.42	0.32	99.68	70.00	0.00	2.07	97.93
80	0.42	0.13	99.87	80.00	0.00	0.20	99.80



Şekil 4.8: Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, dört farklı TOA derişimi ile üç fazdaki Zr(IV) iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Organik faz.

Kerosen içinde çözünmüş TOA miktarı arttıkça donör fazdan organik faza ekstraksiyonda reaksiyon hız sabitlerinin (k_1) değeri artmaktadır. Şekil 4.2'den R^2 değerlerinin bire yakın olması elde edilen verilerin birbirine uyumunu göstermektedir. Hesaplanan diğer kinetik verilerde k_2 , t_B^{maks} , C_B^{maks} , J_a^{mak} ve J_d^{mak} düzenli artışın veya azalmanın olmaması ve değişkenlik göstermesi organik fazın akseptör fazdan geçişi sırasında Zr(IV) iyonlarının akseptör fazda TOA'dan tamamen sıyrılamaması veya Zr(IV) iyonlarının organik fazda birikmesi olabilir.



Şekil 4.9: Dört farklı TOA derişimi için zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ grafiği.

Tablo 4.2: Dört farklı TOA derişimi ile Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonuna ait hesaplanan kinetik veriler.

TOA (mL)	$k_1 \cdot 10^2$ (dak^{-1})	$k_2 \cdot 10^2$ (dak^{-1})	$t_B^{\text{maks.}}$ (dak)	C_B^{maks} (mgL^{-1})	$J_a^{\text{mak}} \cdot 10^2$ (dak)	$J_d^{\text{mak}} \cdot 10^2$ (dak)
0.05	6.59	14.84	9.84	23.22	3.45	-3.45
0.10	6.79	6.77	14.75	36.84	2.49	-2.49
0.25	9.00	38.97	4.89	14.87	5.80	-5.80
0.50	10.16	8.23	10.92	40.73	3.35	-3.35

Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonunda bir sonraki çalışılacak parametrede kullanılacak TOA derişimi, çalışılan her bir derişimde geri alım verimleri %99'un üzerinde çıkması ve ekonomik olarak daha az TOA kullanımı için 0.10 mL olarak seçilmiştir.

4.2 Ortam Sıcaklığın Etkisi

ÇDSMS tekniği ile Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonunda sıcaklığın etkisinin incelenmesinde; donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Zr(IV) iyonu derişimi 0.50 M H₂SO₄ çözeltisi içinde 100 mgL⁻¹, akseptör fazdaki Na₂CO₃ derişimi 0.10 M, organik fazdaki kerosen içinde çözülmüş TOA derişimleri 0.10 mL, peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 25 mLdak⁻¹ olacak şekilde ayarlanmış ve ortam sıcaklığı 288.15 ile 308.15 K sıcaklık aralıklarında çalışılmıştır.

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler Tablo 4.3'de ve Zr(IV) iyonlarının derişimlerinin zamana karşı oluşturulan grafikleri ise Şekil 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3 ve Şekil 4.3'den Zr(IV) iyonlarının donör fazdan organik faza ve organik fazdan tekrar akseptör faza artan sıcaklığa göre geri alım verimleri sırasıyla %97.93, 99.03, 99.29, 99.68, ve 99.81 olarak bulunmuştur. Zr(IV) iyonlarının akseptör fazda dengeye ulaşma süresi düşük sıcaklıklarda daha uzun sürede yüksek sıcaklıklarda ise daha kısa sürede gerçekleşmiştir. Organik fazdaki ligand taşıyıcı TOA'nin ile Zr iyonlarının donör ve akseptör fazdan damlacıklar halinde geçişi sırasında düşük ve yüksek sıcaklığın etkisi ile viskozitesinin değişmesinden, geri alım verimleri yanında dengeye varma sürelerinde değişikliğe neden olabilmektedir.

Tablo 4.3'de elde edilen veriler kullanılarak, Şekil 4.4'de beş farklı sıcaklık için zamana karşı ln(C₀/C_e) grafiği ve Zr(IV) iyonlarına ait hesaplanan kinetik veriler, Tablo 4.4'de verilmiştir.

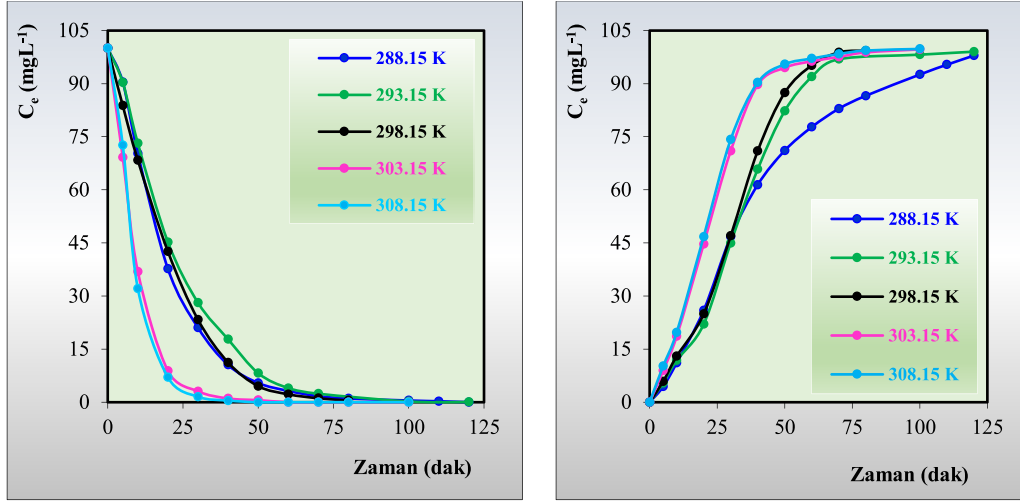
Şekil 4.4'de elde edilen verilere göre donör fazdaki Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonuna ait bulunan *k*₁ değerleri (T= 288.15 293.15, 298.15, 303.15 ve 308.15 K) için sırasıyla 5.62x10⁻², 6.04x10⁻², 6.80x10⁻², 10.92x10⁻² ve 14.05x10⁻² dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık artıka reaksiyon hız sabiti, *k*₁ değerlerinin de arttığı, çalışılan her bir sıcaklık için R² değerlerinin de >0.98'den büyük olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada da R² değerlerinin bire yakın olması elde edilen verilerin uyumlu olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.3: Beş farklı sıcaklık ile donör, organik ve akseptör fazdaki Zr(IV) iyonları derişiminin zamanla değişime ait veriler.

288.15 K				293.15 K			
t (dak)	D (mgL ⁻¹)	O (mgL ⁻¹)	A (mgL ⁻¹)	t (dak)	D (mgL ⁻¹)	O (mgL ⁻¹)	A (mgL ⁻¹)
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00
5	90.43	5.19	4.38	5	90.32	4.26	5.42
10	70.21	18.70	11.09	10	73.14	15.06	11.81
20	37.66	36.41	25.93	20	45.21	32.79	22.00
30	21.01	32.29	46.70	30	28.09	26.95	44.97
40	10.53	28.05	61.41	40	17.77	16.43	65.81
60	3.19	19.07	77.74	60	3.99	4.08	91.94
80	1.06	12.36	86.58	70	2.39	0.70	96.90
100	0.48	6.95	92.58	100	0.21	1.59	98.19
120	0.00	2.07	97.93	120	0.05	0.91	99.03

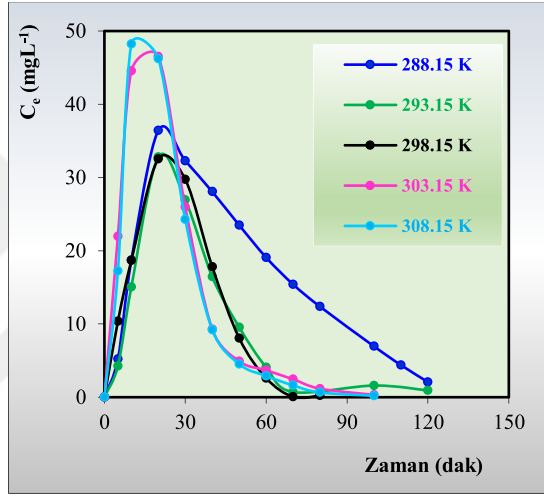
298.15 K				303.15 K			
t (dak)	D (mgL ⁻¹)	O (mgL ⁻¹)	A (mgL ⁻¹)	t (dak)	D (mgL ⁻¹)	O (mgL ⁻¹)	A (mgL ⁻¹)
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00
5	83.78	10.35	5.87	5	69.14	21.95	8.90
10	68.35	18.68	12.97	10	36.85	44.56	18.58
20	42.55	32.54	24.90	20	8.82	46.53	44.65
30	23.30	29.73	46.97	30	3.08	25.95	70.97
40	11.22	17.81	70.97	40	1.06	9.27	89.68
50	4.52	8.06	87.42	50	0.58	4.91	94.52
60	2.23	2.60	95.16	60	0.00	3.68	96.32
70	1.12	0.04	98.84	80	0.00	1.16	98.84
80	0.48	0.23	99.29	100	0.00	0.32	99.68

308.15 K			
t (dak)	D (mgL ⁻¹)	O (mgL ⁻¹)	A (mgL ⁻¹)
0	100	0.00	0.00
5	72.60	17.21	10.19
10	32.12	48.20	19.68
20	7.01	46.21	46.77
30	1.54	24.27	74.19
40	0.47	9.21	90.32
50	0.00	4.52	95.48
60	0.00	2.90	97.10
70	0.00	1.61	98.39
80	0.00	0.65	99.35
100	0.00	0.19	99.81



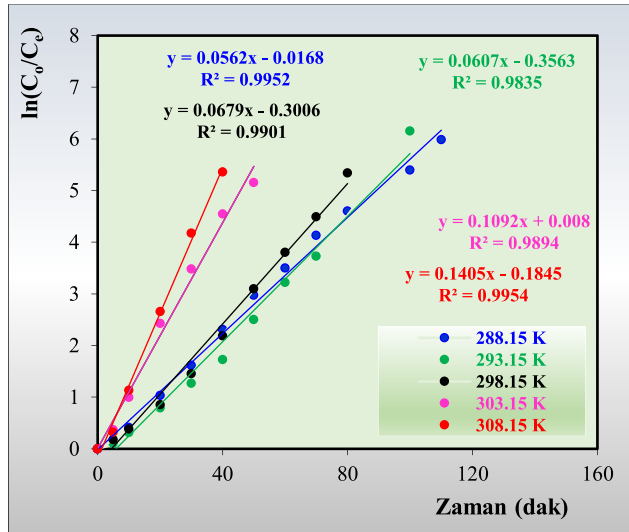
a)

b)



c)

Şekil 4.10: Beş farklı sıcaklık ile üç fazdaki Zr(IV) iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Organik faz.



Şekil 4.11: Beş farklı sıcaklık için zamana karşı $\ln(C_0/C_e)$ grafiği.

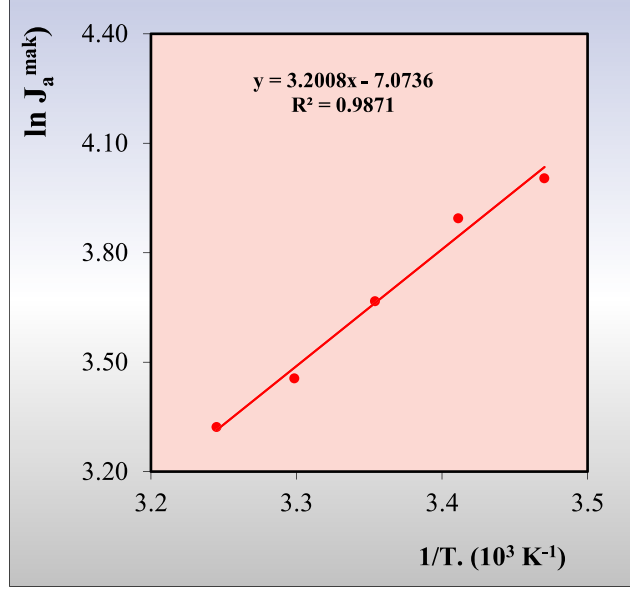
Tablo 6.4: Beş farklı sıcaklık aralığı ile Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonu için hesaplanan kinetik veriler.

Sıcaklık (K)	$k_1 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$t_B^{maks.}$ (dak)	C_B^{maks} (mgL ⁻¹)	$J_a^{mak} \cdot 10^2$ (dak)	$J_d^{mak} \cdot 10^2$ (dak)
288.15	5.62	4.42	19.62	42.02	1.82	-1.82
293.15	6.04	5.10	17.99	39.93	2.04	-2.04
298.15	6.80	7.10	14.39	36.00	2.55	-2.55
303.15	10.92	6.98	11.36	45.26	3.16	-3.16
308.15	14.05	7.35	9.67	49.13	3.61	-3.61

Tablo 4.4’de Zr(IV) iyonlarının çalışılan beş farklı sıcaklıkta membran giriş ve çıkış sürelerine (J_a^{mak} ve J_d^{mak}) bakıldığında sıcaklık artışı ile birlikte arttığı ve $t_B^{maks.}$ değerlerinde de azalmanın olduğu görülmektedir.

Beş farklı sıcaklık için $1/T$ karşı $\ln(J_a^{mak})$ grafiği Şekil 4.5’de verilmiştir. ÇDSMS ile Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonu için aktivasyon enerji (E_a) değerinin hesaplanmasında eşitlik (3.10) kullanılarak, $1/T$ değerlerine karşılık maksimum membran çıkış hızları (J_a^{mak}) 288.15 ile 308.15 K sıcaklık aralığı için grafiğe geçirilmiş ve elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi 6.36 kJmol⁻¹ olarak bulunmuştur. Hesaplanan aktivasyon enerji değeri 10 kJmol⁻¹’den küçük olması Zr(IV) iyonlarının taşınım mekanizmasının difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Lazarova ve Boyadzhiev 1993).

ÇDSMS tekniği ile Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonunda sıcaklığın önemli bir parametre olduğu, ısıtma ve soğutma işlemlerinin ek masraflı olması ve sıcaklık kontrolü açısından bir sonraki parametre çalışmalarında sistem için sıcaklık 298.15 K olarak seçilmiştir.



Şekil 4.12: Beş farklı sıcaklık için $1/T$ karşı $\ln J_a^{\text{mak}}$ grafiği.

4.3 Akseptör Fazda Na_2CO_3 Çözelti Derişiminin Etkisi

ÇDSM sisteminde donör fazdaki Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonunda akseptör fazda kullanılan Na_2CO_3 çözelti derişiminin etkisini (0.05-0.150 M) incelemek için yapılan çalışmada diğer parametreler (Donör fazın pH'sı, her üç fazın hacmi, sıcaklık, TOA derişimi, organik fazın aktarım hızı) sabit tutulmuş ve akseptör fazın farklı Na_2CO_3 derişimleri için elde edilen veriler kullanılarak, üç fazdaki Zr(IV) iyonlarının derişimlerinin zamanla değişim verileri Tablo 4.5'de ve grafiği ise Şekil 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.5'de elde edilen deneysel verilere bakıldığında Na_2CO_3 çözeltilisinin düşük ve yüksek derişimlerde akseptör faza Zr(IV) iyonlarının geri alım süreleri 0.10 M Na_2CO_3 'a göre daha uzun sürede gerçekleşmektedir. Düşük derişimde Na_2CO_3 ile çalışıldığında geri alım veriminin (%97.10) düşük olduğu diğer derişimlerde ise daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

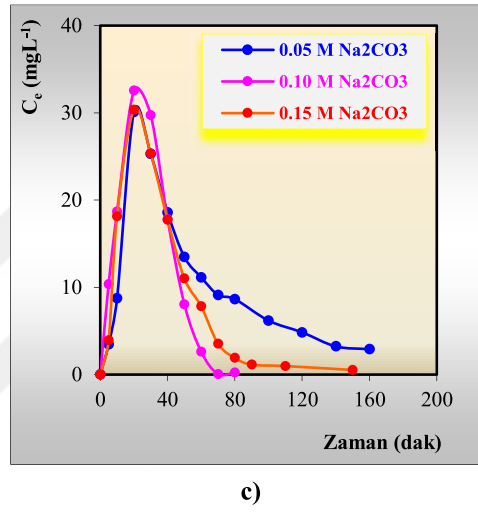
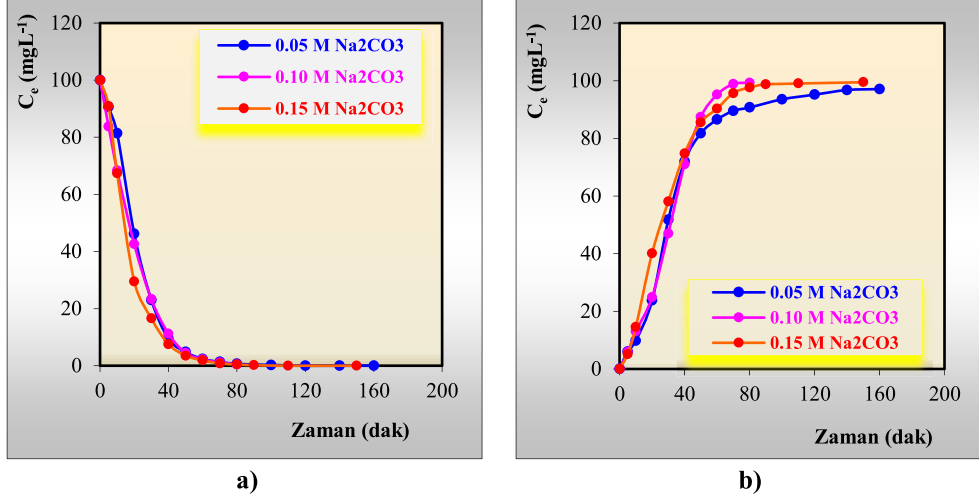
Şekil 4.6'da elde edilen verilere göre donör fazdaki Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonuna ait bulunan k_1 değerleri (0.05, 0.10 ve 0.150 M Na_2CO_3 için) sırasıyla 6.43×10^{-2} , 6.79×10^{-2} ve 7.33×10^{-2} dak^{-1} olarak bulunmuştur. Akseptör

fazdaki Na_2CO_3 derişimi artıkça reaksiyon hız sabiti, k_1 değerlerinin de arttığı, çalışılan her bir derişim için R^2 değerlerinin de >0.99 'dan büyük olduğu olması elde edilen verilerin birbirleriyle uyumlu olduğunu göstermektedir.

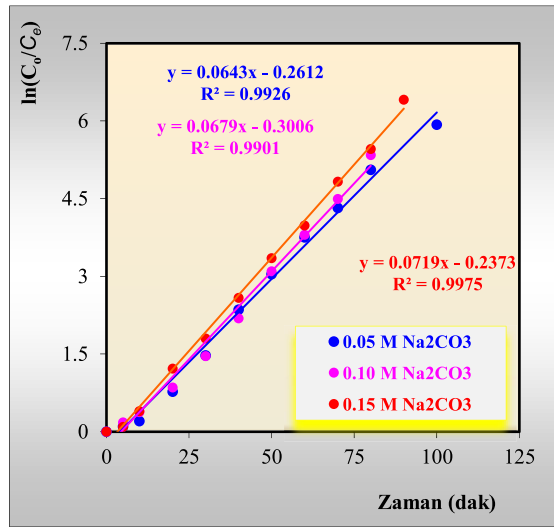
Tablo 7.5: Üç farklı Na_2CO_3 özeltisi ile donör, organik ve akseptör fazdaki Zr(IV) iyonlarının derişiminin zamanla değişimine ait veriler.

0.05 M Na_2CO_3				0.10 M Na_2CO_3			
t	D	O	A	t	D	O	A
(dak)	(mgL⁻¹)	(mgL⁻¹)	(mgL⁻¹)	(dak)	(mgL⁻¹)	(mgL⁻¹)	(mgL⁻¹)
0	100.00	0.00	0.00	0	100.00	0.00	0.00
5	90.53	3.47	6.00	5	83.78	10.36	5.87
10	81.44	8.76	9.81	10	68.35	18.69	12.96
20	46.17	30.09	23.74	20	42.55	32.55	24.90
40	9.47	18.60	71.94	30	23.30	29.74	46.96
60	2.34	11.14	86.52	40	11.22	17.81	70.96
80	0.64	8.65	90.71	50	4.52	8.06	87.41
100	0.27	6.19	93.55	60	2.23	2.61	95.16
120	0.01	4.83	95.16	70	1.12	0.05	98.83
160	0.00	2.90	97.10	80	0.48	0.24	99.28

0.150 M Na_2CO_3			
t	D	O	A
(dak)	(mgL⁻¹)	(mgL⁻¹)	(mgL⁻¹)
0	100.00	0.00	0.00
5	90.90	3.94	5.16
10	67.34	18.15	14.51
20	29.52	30.36	40.12
40	7.55	17.74	74.70
60	1.86	7.82	90.32
80	0.43	1.90	97.67
90	0.16	1.13	98.70
110	0.00	0.97	99.03
150	0.00	0.52	99.48



Şekil 4.13: Üç farklı akseptör fazdaki Na_2CO_3 derişimi ile üç fazdaki Zr(IV) iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Organik faz.



Şekil 4.14: Üç farklı Na_2CO_3 derişimi için $1/T$ karşı $\ln C_0/C_e$ grafiği

Tablo 8.6: Üç farklı Na₂CO₃ derişimi ile Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonuna ait hesaplanan kinetik veriler.

Na ₂ CO ₃ (M)	$k_1 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$t_B^{maks.}$ (dak)	C_B^{maks} (mgL ⁻¹)	$J_a^{mak} \cdot 10^2$ (dak)	$J_d^{mak} \cdot 10^2$ (dak)
0.05	6.43	7.50	14.39	34.00	2.55	-2.55
0.10	6.79	7.10	14.40	35.97	2.55	-2.55
0.15	7.33	6.10	14.93	40.21	2.45	-2.45

Tablo 4.6’da yer alan kinetik verilere bakıldığında reaksiyon hız sabiti k_2 , $t_B^{maks.}$, C_B^{maks} , J_a^{mak} ve J_d^{mak} değerleri arasında büyük bir farkın olmadığı ve birbirine yakın değerlerde olduğu görülmektedir. Zr(IV) iyonlarının kullanılan sistemde akseptör faza taşınımında kullanılan Na₂CO₃ derişiminin düşük derişimlerde de yüksek bir geri alımla gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Çalışmada donör fazda pH 2’den daha yüksek, pH değerlerinde Zr(IV) iyonları organik fazda kalmış ve akseptör faza taşınmamıştır. Ayrıca donör fazda ilk 5 dak’da köpük oluşumu gözlenmiştir. Bu nedenle donör fazın çok asidik olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

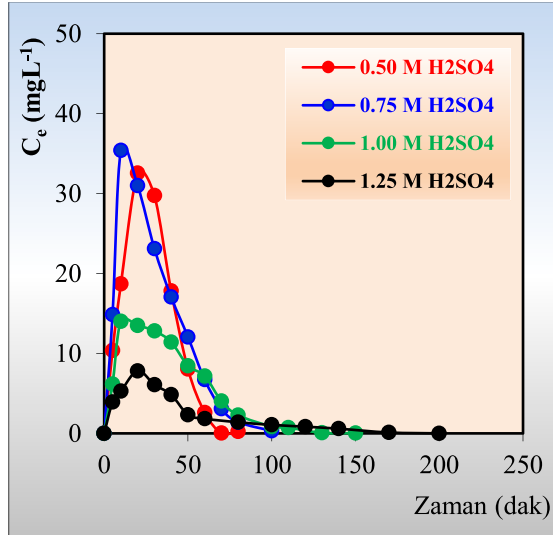
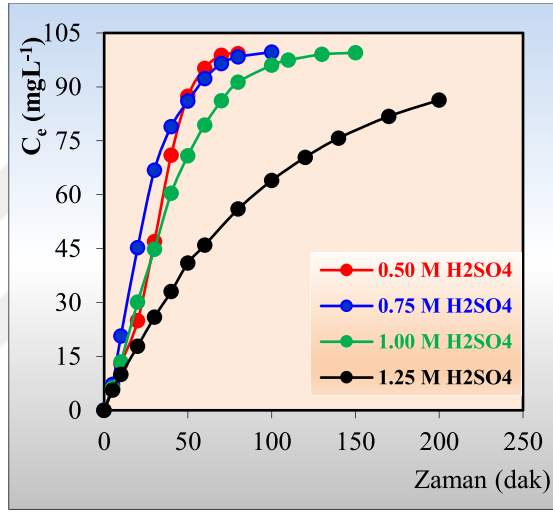
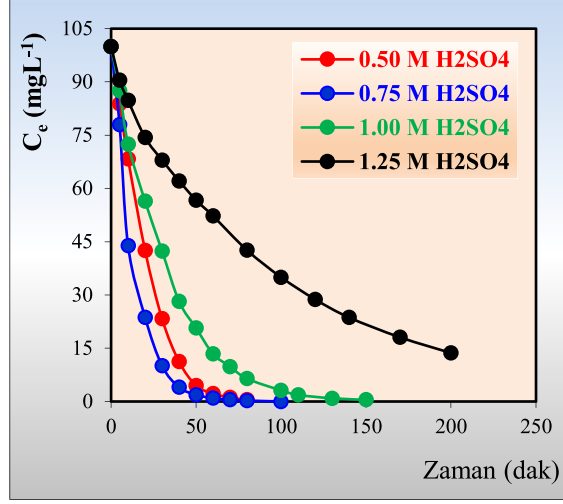
4.4 Dönör Fazda H₂SO₄ Çözelti Derişiminin Etkisi

Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonunda donör fazda kullanılan H₂SO₄ çözelti derişiminin etkisini incelemek amacıyla 100 mgL⁻¹ Zr(IV) iyonu içeren ayrı ayrı 0.050, 0.75, 1.00 ve 1.25 M sülfürik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Çalışmada diğer parametreler sıcaklık, TOA derişimi, organik fazın aktarım hızı ve akseptör faz olarak kullanılan Na₂CO₃ derişimi sabit tutulmuştur.

Donör fazın farklı H₂SO₄ derişimlerinde elde edilen veriler kullanılarak, dört fazdaki Zr(IV) iyonlarının derişimlerinin zamanla değişim verileri Tablo 4.7’de ve grafiği ise Şekil 4.8’de verilmiştir.

Tablo 9.7: Dört farklı H₂SO₄ çözeltisi ile donör, organik ve akseptör fazdaki Zr(IV) iyonlarının derişiminin zamanla değişimine ait veriler.

0.50 M H ₂ SO ₄				0.75 M H ₂ SO ₄			
t	D	O	A	t	D	O	A
(dak)	(mgL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)	(dak)	(mgL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)
0	100.00	0.00	0.00	0	100.00	0.00	0.00
5	83.78	10.36	5.87	5	77.93	14.85	7.23
10	68.35	18.69	12.96	10	43.88	35.41	20.71
20	42.55	32.55	24.90	20	23.72	30.99	45.29
30	23.30	29.74	46.96	30	10.05	23.11	66.84
40	11.22	17.81	70.96	40	4.04	17.05	78.90
50	4.52	8.06	87.41	50	1.86	12.07	86.06
60	2.23	2.61	95.16	60	0.96	6.72	92.32
70	1.12	0.05	98.83	70	0.48	3.07	96.45
80	0.48	0.24	99.28	80	0.27	1.41	98.32
				100	0.00	0.32	99.68
1.00 M H ₂ SO ₄				1.25 M H ₂ SO ₄			
t	D	O	A	t	D	O	A
(dak)	(mgL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)	(dak)	(mgL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)
0	100.00	0.00	0,00	0	100.00	0.00	0.00
5	87.55	6.19	6.26	5	90.48	3.91	5.61
10	72.50	14.02	13.48	10	84.79	5.28	9.94
20	56.38	13.49	30.13	20	74.36	7.83	17.81
30	42.39	12.83	44.77	30	67.98	6.09	25.94
40	28.19	11.42	60.39	40	62.13	4.84	33.03
50	20.69	8.47	70.84	50	56.70	2.33	40.97
60	13.40	7.18	79.42	60	52.23	1.83	45.94
70	9.84	4.03	86.13	80	42.61	1,39	56.00
80	6.44	2.27	91.29	100	35.00	1.06	63.94
100	3.14	0.86	96.00	120	28.78	0.84	70.39
110	1.86	0.72	97.42	140	23.67	0.59	75.74
130	0.90	0.06	99.03	170	18.09	0.11	81.81
150	0.48	0.04	99.48	200	13.67	0.01	86.32

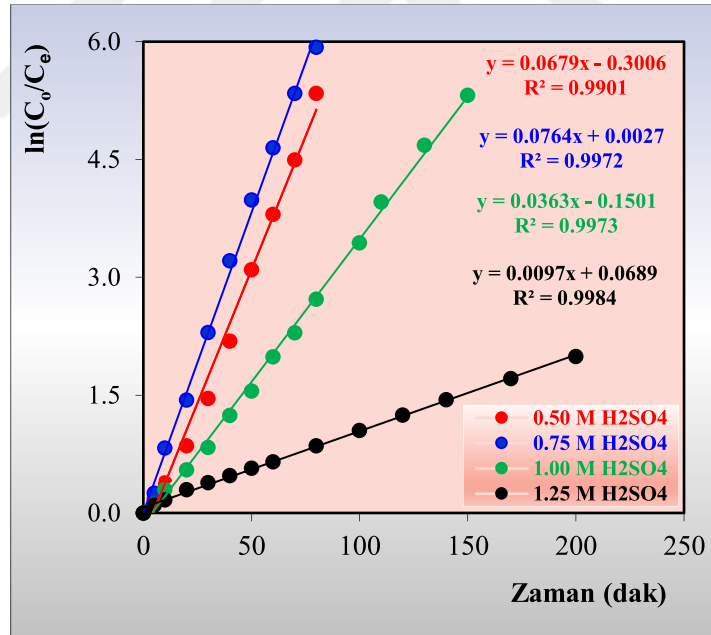


Şekil 4.8: Dört farklı donör fazdaki H_2SO_4 derişimi ile dört fazdaki Zr(IV) iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Organik faz.

Tablo 4.7’de elde edilen deneysel verilere bakıldığında H₂SO₄ çözeltilisinin düşük ve yüksek derişimlerde akseptör faza Zr(IV) iyonlarının geri alım süreleri 0.50 M H₂SO₄’a göre daha uzun sürede gerçekleşmektedir. Yüksek derişimde H₂SO₄ ile çalışıldığında geri alım süresinin yüksek olduğu gözlenmiştir.

Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonu ile elde edilen verilerin hesaplanması ile ard arda birinci mertbe reaksiyon kinetiğine uymaktadır. Zr(IV) iyonlarının organik faza ekstraksiyonunun zamana karşı $\ln C_0/C_e$ grafiğı Şekil 4.9’da ve Tablo 4.8’de ise dört farklı H₂SO₄ derişiminde hesaplanan kinetik veriler karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Dönör fazdaki Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonuna ait elde edilen verilere göre k_1 değerleri (0.05, 0.75, 1.00 ve 1.25 M H₂SO₄ için) sırasıyla 6.79×10^{-2} , 7.46×10^{-2} , 3.63×10^{-2} ve 1.00×10^{-2} dak⁻¹ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.9: Dört farklı H₂SO₄ derişimi için $1/T$ karşı $\ln C_0/C_e$ grafiğı

Tablo 10.8: Dört farklı H₂SO₄ derişimi ile Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonuna ait hesaplanan kinetik veriler.

H ₂ SO ₄ (M)	$k_1 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$t_B^{maks.}$ (dak)	C_B^{maks} (mgL ⁻¹)	$J_a^{mak} \cdot 10^2$ (dak)	$J_d^{mak} \cdot 10^2$ (dak)
0.50	6.79	7.10	14.40	35.97	2.55	-2.55
0.75	7.46	7.13	13.55	38.07	2.71	-2.71
1.00	3.63	11.12	14.89	18.89	2.11	-2.11
1.25	1.00	9.58	26.34	8.02	0.77	-0.77

Tablo 4.8’de yer alan kinetik verilere bakıldığında reaksiyon hız sabiti k_1 , C_B^{maks} , J_a^{mak} ve J_d^{mak} değerlerinin donör fazda 0.50 M dan 0.75 M sülfirik asit derişimine çıkıldığında arttığı ancak derişim arttırıldığında azaldığı görülmüştür. Bunun yanında donör fazdaki H₂SO₄ derişimi arttıkça, $t_B^{maks.}$ değeri artmaktadır. Donör fazdaki H₂SO₄ derişimi arttıkça ekstraksiyon veriminin yükseldiği ve ekstraksiyon süresinin arttığı tespit edilmiştir.

4.6 Zr(IV) İyonlarının Diğer Metal İyonları Varlığında Ekstraksiyonu

Zr(IV) iyonlarının diğer metal iyonlarının yanında seçimli ekstraksiyonunu incelemek amacı ile; 100 ppm ZnCl₂(Çinko II klorür), Cu(NO₃)₂.3H₂O (Bakır II nitrat), CdCl₂.H₂O (Kadminyum II klorür monohidrat), CoCl₂.6H₂O (Kobalt II klorür hegzahidrat), NiSO₄.6H₂O (Nikel II sülfat hegzahidrat) stok çözeltileri hazırlanmıştır. Donör fazda bulunan 100 ppm Zr(IV) çözeltisi yanında 50’şer mgL⁻¹ Zn(II), Cu(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonları olacak şekilde ayrı ayrı stok çözeltilerden alınarak, donör faza eklenerek hazırlanmıştır. Yapılan çalışmalarda belirlenen optimum koşullarda (akseptör faz Na₂CO₃ derişimi 0.10 M, donör faz H₂SO₄ derişimi 0.50 M, organik fazdaki TOA derişimi 0.10 mL, organik faz hacmi 100 mL, pH: 0.50, peristaltik pompa hızı 25 mLdak⁻¹, sıcaklık 298.15 K) çalışılmıştır.

Deneyleerde değişen Zr(IV) iyon derişimleri başlangıç anına göre belirlenen sreler sonunda, fazlardan (donör-akseptör) alınan numuneler spektrofotometrik olarak analiz edilmiştir. Zr(IV) iyonlarının akseptör fazına geçişi tamamlandıktan sonra akseptör fazına zirkonyum iyonları ile birlikte geçen diğer metal iyonlarının tayini için akseptör fazından ayrı ayrı yaklaşık 15 mL alınarak ICP'de analizleri için saklanmıştır.

Zr(IV) iyonları ile ayrı ayrı çalışılan her bir metal iyonlarının analizleri Pamukkale Üniversitesi İLTAM laboratuvarında ICP cihazı ile ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Akseptör fazına Zr(IV) iyonları ile birlikte kadmiyum iyonları haricinde Zn(II), Cu(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının geçmediği gözlemlenmiştir. Cd(II) iyonlarından akseptör fazına Zr(IV) iyonları ile birlikte 0.424 mgL^{-1} geçtiği tespit edilmiştir.

Diğer bir çalışmada ise 100 ppm Zr(IV) yanında Cd(II), Zn(II), Cu(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının 100'er ppmlik çözeltileri ile birlikte ekstraksiyon çalışması yapılmıştır. Bu metal iyonlarından sadece 0.433 mgL^{-1} Cd(II) iyonlarının akseptör faza geçtiği gözlenmiştir.

Sonuç olarak, yapılan deneysel çalışmalardan Zr(IV) iyonlarının diğer metal iyonlarının varlığında seçimli olarak ekstrakte edilebileceği tespit edilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çok Damlacıklı Sıvı Membran sistemi kullanılarak Zr(IV) iyonlarının donör fazdan akseptör faza taşınmasında, kerosen içinde çözünmüş tri oktilamin çözeltisi kullanılarak, ekstraksiyonun reaksiyon mekanizmasını etkileyen parametreler (Trioktil amin çözelti derişimi, sıcaklık, donör fazdaki H₂SO₄ ve akseptör faz olarak kullanılan Na₂CO₃ derişim etkisi) araştırılmıştır.

ÇDSM sistemi ile zirkonyum iyonu ekstraksiyonu için daha önce yapılan çalışmalardan, Zr (IV) iyonlarını taşıyan ligant taşıyıcılar araştırılmıştır İlk olarak taşıyıcı olarak TBP kullanılıp, denemeler yapılmıştır. Ancak zirkonyum iyonları organik faza taşınıp, akseptör fazdaki çözeltiye geçememiştir. Ve sistemde fazla miktarda köpük oluşmuştur. Devam eden araştırmalar sonucu D₂EHPA ligand taşıyıcısı ile çalışıldığı tespit edilmiştir. Ancak bu taşıyıcı ile de Zr (IV) iyonları akseptör fazda geri kazanılamamıştır. ÇDSM sistemi ile zirkonyum iyonu ekstraksiyonu için on beşe yakın taşıyıcı ligand (TBP, Tridedocly amin, Dietil amin, Aliquat, Bis ethil fosfat, TOA, TOPO vb.) ile kesikli çalışmalar yapılmıştır. En etkin taşıyıcı ligantın TOA olduğu belirlenmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda taşıyıcı ligant olarak sadece TOA kullanılmıştır.

Suda çözünmeyen taşıyıcı ligand olarak TOA içeren kerosenli organik fazın sulu donör ve akseptör faz içinde çok sayıda damlacıklar halinde reaktör tabanından akışı sabit hızla (rpm) çalışan peristaltik pompa yardımı ile sağlanmıştır. Reaktör alt kısmında bulunan cam filtre organik fazın damlacıklara ayrılması sağlamaktadır. Peristaltik pompa rpm değeri değiştirilmesinde, membran damlacığının donör ve akseptör faz içinde kalış süresi etkin olarak değişmektedir. Kalış ve temas süresinin değişmesi zirkonyumun donör fazdan alınması ve akseptör faza bırakılmasını etkilemektedir. Bu nedenle daha önceki farklı iyon çalışmaları da göz önüne alınarak peristaltik pompa rpm değeri sabit 100 olarak çalıştırılmıştır.

Çalışılan sistemde reaktör türünün ise cam filtre porozite no'su 0.0 olan reaktörler kullanılmıştır. Cam filtrenin porozite no'su büyüdükçe gözenek boyutu küçülmektedir. Böylece akseptör ve donör fazda oluşan membran damla boyutu

küçülmemekte, sulu faz ile temas eden toplam membran yüzey alanı büyümekte, basınç nedeni ile akış hızı kısmen artmaktadır. Ancak Zr(IV) iyonlarını en iyi taşınma işleminin porozite no'su 0.0 olan cam filtrelerle sahip reaktörlerle olduğu tespit edilmiştir.

Zr(IV) iyonlarının taşınmasında, taşıyıcı ligand derişiminin etkisi üzerine çalışılmıştır. Bu amaç ile organik fazdaki taze distillenmiş kerosen içinde çözülmüş TOA derişimleri 0.05, 0.10, 0.25, ve 0.50 mL, ortam sıcaklığı 298.15 K ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 25 mLdak⁻¹ olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır. Zr(IV) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geri alım verimleri >99.20 olarak bulunmuştur. Organik fazdaki TOA derişimi artıkça ekstraksiyon verimlerinin fazla değişmediği fakat ekstraksiyon süresinin bir miktar azaldığı gözlenmiştir. Zirkonyumun membran fazdan akseptör faza taşınım hızı en yüksek ve dolayısıyla membran fazda orta düzeyde birikimin gerçekleştiği 0.10 mL TOA derişimi en etkin taşıyıcı ligand derişimi olduğu sonucuna varılmıştır.

Taşıyıcı ligantımız olan TOA'nin taşınacak yalın metal katyonu veya oksi anyonu ile etkileşebilmesi için donör fazda uygun asidik çözelti kullanılması gerekmektedir. Donör fazın oluşturulmasında HCl ve H₂SO₄ kullanılarak ekstraksiyonlar gerçekleştirilmiş, donör fazın hazırlanmasında en uygun asitin sülfürik asit olduğu belirlenmiş ve diğer çalışmalara H₂SO₄ ile devam edilmiştir.

Donör fazın hazırlanmasında kullanılan H₂SO₄ derişiminin etkisini belirlemek üzere sırası ile 0.5, 0.75, 1.00 ve 1.25 M sulu asit çözeltileri kullanılmıştır. Donör fazda asit derişimi arttıkça ekstraksiyon süresinin çok uzun sürdüğü tespit edilmiştir. Yapılan ekstraksiyon çalışmaları sonunda donör fazda zirkonyum iyonu hazırlanmasında en etkin asit derişiminin 0.50 M olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışmalarımızda donör fazın hazırlanmasında 0.50 M H₂SO₄ asit kullanılmıştır.

Akseptör faz oluşturulmasında üç farklı tuz, aynı derişimli sodyum karbonat, amonyum karbonat ve sodyum klorür kullanılmıştır. Donör fazda sülfürik asit ile çalışıldığında ekstraksiyon verimi, ekstraksiyon süresi, membran fazda birikim, hız sabitleri ve yarılanma süresi bakımından organik fazdan Zr(IV) iyonlarının akseptör fazdan sıyırma özelliği en mükemmel tuzun sodyum karbonat olduğu bulunmuştur.

Akseptör fazda kullanılan tuz derişiminin etkisi çalışmasında Na_2CO_3 derişimi 0.05, 0.10 ve 0.15 M Na_2CO_3 olarak seçilmiştir. Ekstraksiyon verimi, süresi ve yarılanma süresi bakımından 0.05, 0.10 ve 0.15 M tuz derişimi arasında büyük bir farkın olmadığı ve birbirine yakın değerlerde olduğu görülürken membran fazdan akseptör faza geçiş hızı ve buna bağlı olarak membran fazda birikim esas alındığında 0.10 M derişim daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

ÇDSMS tekniği ile Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonunda sıcaklığın etkisinin incelenmesinde; donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Zr(IV) iyonu derişimi 0.50 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 100 mgL^{-1} , akseptör fazdaki Na_2CO_3 derişimi 0.10 M, organik fazdaki kerosen içinde çözülmüş TOA derişimleri 0.10 mL, peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 25 mLdak^{-1} olacak şekilde ayarlanmış ve ortam sıcaklığı 288.15 ile 308.15 K sıcaklık araklarında çalışılmıştır. Sıcaklık arttıkça ekstraksiyon süresinin azaldığı tespit edilmiştir. 308.15 K üzerinde çalışmaların yapılması ekonomik olmadığı için, daha yüksek sıcaklıklarda çalışmaların yapılması uygun görülmemiştir. Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonu için elde edilen kinetik parametreler üzerine sıcaklığın etkisi, yüksek sıcaklıklarda etkili olduğu, bu iyonların taşınımının, ard arda tersinmez birinci mertebeden gerçekleştiği bilinmektedir.

Donör, akseptör ve organik fazlardaki Zr(IV) iyonlarının zamanla değişimi ve geri alım verimleri hesaplanmıştır. Kullandığımız sıvı membran tekniği ile beş farklı sıcaklık aralığında aktivasyon enerji değeri 6.36 kJmol^{-1} olarak hesaplanmış olup, Zr(IV) iyonlarının ekstraksiyonuna ilişkin taşınım mekanizmasının difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiği gözlenmiştir.

Optimum koşullarda gerçekleştirilen Zr(IV) iyonlarının diğer metal iyonlarının (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+}) varlığında ekstraksiyonunun seçimli olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak; TOA ligandının Zr(IV) iyonlarının taşınım ve geri kazanımında etkili bir taşıyıcı ligand olduğu bulunmuştur. Ayrıca ağır metallerin ayrılması ve saflaştırılması işlemlerinde ÇDSM yönteminin diğer yöntemlere göre daha ekonomik, modüler ve basit sistem olduğu, optimal şartlarda kısa sürede metal iyonlarının geri kazanılmasında kullanılabilecek sistem olduğu belirlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

Agrawal, Y. K. and Sudhakar, S., "Extraction, separation and preconcentration of zirconium", *Separation and Purification Technology*, 27, 111-119, (2002).

Amin, S., Shah, S.S., Rashid, U. H. and Chaudry, M.A., "Coupled transport of Zr ions from different acid feed aqueous solutions using carboxylic acids as stripping agents" *Jour.Chem.Soc.Pak.* Vol.29, No.5, (2007).

Bailar Jr, J.C., et al., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. III, Pergamon, 419-490, (in press) (1993).

Bailey SE., OLin TJ., Bricka RM. and Adrian DD., "A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals", *Water Res*, 33, 2469-79, (1999).

Banda, R., Lee, H.Y. and Lee, M.S., "Separation of Zr from Hf in hydrochloric acid solution using amine-based extractants", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51.28, 9652-9660, (2012).

Bhatta, B.C., Panda, N. and Mishra, S., "Extraction of Zr (IV) from hydrochloric acid with tri-octyl amine and Cyanex 921 in kerosene", *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* 20.9, 823-828, (2013).

Blumenthal, W. B., "Zirconium and Zirconium Compounds", In: Howe-Grant, M. (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*, 4th ed., John Wiley, New York, Vol. 25, 853-896, (1998).

Burgess, C. and Knowles, A., "Practical Absorption Spectrometry, Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry", *Volume 3, Eds.; Chapman and Hall, London*, (1984).

Cahn, R.P. and Li, N.N., "Separation of phenol from wastewater by the liquid membrane", *Sep. Sci. Technol.*, 9, 505-19, (1974).

Chakraborty, M., Bhattacharya, C. and Datta, S., "Studies on transport mechanism of nickel (II) from an acidic solution using emulsion liquid membranes", *J. Energy Heat Mass Transf.*, 24, 75-88, (2002).

Chaudry, M., Ashraf, M., Malik, T. and Hussain, K., "Coupled transport of Zr (IV) through tri-n-butylphosphate-xylene-based supported liquid membranes", *Separation Science and Technology*, 24, 15, 1293-1316, (2006).

Clark, G., "Zircon: In demand as availability squeezed", *Industrial Minerals*, 35-46, (1987).

Cotton, A.F. and Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry", 5th ed., *John Wiley and Sons*, 280, 777-787, (1976).

Donat, R., Durmaz, Ö. and Cetişli, H., "The kinetic analysis of optimization and selective transportation of Cu (II) ions with TNOA as carrier by MDLM system", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25(4), 415-425, (2017).

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

Draxler, J. And Marr, R., "Chem. Eng. Process", 20, 319, (1986).

Drioli, E. and Romano, M., "Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1277, (2001).

El-Reefy, S.A., Selim, Y.T. and Hisham, F.A., "Equilibrium and Kinetic Studies on the Separation of Uranium and Thorium from Nitric Acid Medium by Liquid Emulsion Membrane Based on Trioctylphosphine Oxide Extractant", *Analytical Sciences*, 13, (1997).

Erden, K.E., Donat, R. and Aytas, Ş., "Simultaneous extraction and stripping of uranium ions via multi-dropped liquid membrane system", *Russian Journal of Applied Chemistry*, 88(11), 1902–1912, (2015).

Eyal, A. and Kislik, V., "Aqueous hybrid liquid membrane A novel system for separation of solutes using water-soluble polymers as carriers", *J. Membr. Sci.* 161, 207-221, (1999).

Farnworth, E., Jones, S.L. and McAlpine, L., "The production, properties and uses of zirconium chemicals", In: *Thompson, R. (Ed.) Speciality Inorganic Chemicals. Special Publication No. 40, Royal Society of Chemistry*, London, 248-279, (1980).

Hrovat, M., *et ai*, "Thick-film resistors on zirconia substrates for possible strain gauge application", *Journal of the European Ceramic Society*, 23,1441-1447, (2003).

Ho, WSW., Sirka, KK., Eds. "Membrane Handbook, Chapman & Hall", New York, NY, (1992).

Huang, C., Tang, Z. and Zhang, Z., "Differences between zirconium hydroxide($Zr(OH)_nH_2O$) and hydrous zirconia ($ZrO_2 \cdot nH_2O$)", *Journal of the American Ceramic Society*, 84(7), 1637-1638, (2001).

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

Kislik, V.S., "Application of Liquid Membranes in Waste Water Treatment", (ed:R.Tandlich), *Liquid Membranes, Amsterdam: Elsevier*, 357-400, (2010).

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

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

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

Lee, M.S., Banda, R. and Min, S. H., “Separation of Hf(IV)–Zr(IV) in H₂SO₄ solutions using solvent extraction with D2EHPA or Cyanex 272 at different reagent and metal ion concentrations”, *Hydrometallurgy*, 152, 84–90, (2015).

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

Liang, Y., Zhao, ZH., Li, QM., Cui, FL. and Liu, GG., “Study on preconcentration of trace copper using microcrystalline triphenyl-methane loaded with Malachite Gren” , *Chin J Chem.*, 25,521-26, (2007).

Manhique, A. J., “Optimisation of alkali-fusion process for zircon sands: A kinetic study of the Process” , *Diss. University of Pretoria*, (2003).

Marr, R. and Kopp, A., “Liquid membrane technology – A survey of phenomena, mechanisms, and models” , *Int. Chem. Eng.*, 22, 44-60, (1982).

Meerholz, K., Derik, J. W. and Henning, M. K., “Automation of membrane based solvent extraction unit for Zr and Hf separation” , *Separation and Purification Technology*, 179, 204-214, (2017).

Milani, S. A., Charkhi, A. and Eshghi, S., “Selective transport of zirconium (IV) and niobium (V) from hydrochloric media through a bulk liquid membrane” , Received: 23 September 2017/Accepted: 20 April 2018 © *Iranian Chemical Society*, (2018).

Nielsen, R. and Chang, T.W., “Ullman's Encyclopaedia of Industrial Chemistry” , *Elvers and Hawkins*, 5th edition, Vol. A 28, pp 543-567, (1996).

Noble, R. D., Way, J. D., Eds., “Liquid Membranes: Theory and Applications” , ACS Symposium Series 347, *American Chemical Society*, Washington, DC, (1987).

Onishi, H. and Keiichi, S., “Spectrophotometric determination of zirconium, uranium, thorium and rare earths with arsenazo III after extractions with thenoyltrifluoroacetone and tri-n-octylamin” , *Talanta* 19(4) ,473-478, (1972).

Owen, T., “Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy” Copyright Agilent Technologies 2000 All rights reserved. Reproduction, adaption, or translation

without prior written permission is prohibited, except as allowed under the copyright laws. The information contained in this publication is subject to change without notice. Printed in Germany 06/00 Publication number 5980-1397E.

Özdemir, H.İ., “Genel Anorganik ve Teknik Kimya”, *İstanbul: Matbaa Teknisyenleri Basımevi*, (1981).

Pandey, G., Mukhopadhyay, S., Renjith, A.U., Joshi, J.M. and Shenoy, K.T., “Recovery of Hf and Zr from slurry waste of zirconium purification plant using solvent extraction”, *Hydrometallurgy*, 163, 61–68, (2016).

Pourbaix, M., “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions”, *National Association of Corrosion Engineers*, 2nd edition, pp 223-229, Houston , (1974).

Saito, T., “Deterioration of liquid membrane and its improvement in permeation transport of Zn(II) ion through a supported liquid membrane containing a Bathocuproine”, *Sep. Sci. Technol.*, 27, 1-9, (1992).

Savvin, S. B., “Analytical use of arsenazo III: determination of thorium, zirconium, uranium and rare earth elements”, *Talanta*, 8(9), 673-685, (1961).

Schlosser, S. and Marták, J., “Separation of mixtures by pertraction or membrane-based solvent extraction and new extractants”, *Membrany Teoria I Praktyka Zeszyt III, Wykłady Monograficzne I Specjalistyczne, Toruń* , (2009).

Szpakowska, M. and Nagy, O. B., “Stability of supported liquid membranes containing Acorga P-50 as carrier”, *J. Membr. Sci.*, 129, 251-61, (1997).

Taghizadeh, M., Ghasemzadeh, R., Ashrafizadeh, S.N., Saberyan, S.K. and Ghanadi Maragheh, M., “Determination of optimum process conditions for the extraction and separation of zirconium and hafnium by solvent extraction”, *Hydrometallurgy*, 90(2-4), 115-120, (2008).

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

Yan, J. and Pal, R., “Osmotic swelling behaviour of globules of W/O/W emulsion liquid membranes”, *J. Membr. Sci.*, 190, 79-91, (2001).

Yang, X.J., Fane, A.G. and Soldenhoff, K., “Comparison of liquid membrane processes for metal separations: permeability, stability, and selectivity”, *Industrial & engineering chemistry research*, 42(2), 392-403, (2003).

Yang, X.J., Fane, A.G. and Pin, C., “Separation of zirconium and hafnium using hollow fibers: Part i. Supported liquid membranes”, *Chemical Engineering Journal*, 88(1-3), 37-44, (2002).

Zhe, X. and Hendry, A., "In situ synthesis of hard and conductive ceramic composites from Al and ZrO₂ mixtures by reaction hot-pressing", *Journal of Materials Science Letters*, 17, 687-689, (1998).

Wang, L.Y. and Lee, M.S., "Separation of Zr and Hf from sulfuric acid solutions with amine based extractants by solvent extraction", *Separation and Purification Technology*, 142, 83-89, (2014).

Wieczorek, P. and Tomaszewska, M., "Transport of amino acids through liquid membranes supported on novel poly(vinylidene fluoride) porous flat-sheet matrix", *Solvent Extr. Ion. Exc.*, 15, 879-94, (1997).



7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fatma TEZCAN

Doğum Yeri ve Tarihi : Denizli, 01.01.1989

Lisans Üniversite : Ege Üniversitesi

Elektronik posta : fatma_tsc89@hotmail.com

İletişim Adresi :

Yayın Listesi :

- Donat, R., Tezcan, F., “Zr(IV) İyonlarının ÇDSMS Tekniği İle Ekstraksiyonu”, HEZARFEN Uluslararası Fen Matematik ve Mühendislik Bilimleri Kongresi Tam Metin Bildiri Kitabı- İzmir / TÜRKİYE, ISBN: 978-605-7736-43-7,920-934, (2019).

Konferans listesi :

- Donat, R., Tezcan, F., “Zr(IV) İyonlarının ÇDSMS Tekniği İle Ekstraksiyonu”, HEZARFEN Uluslararası Fen Matematik ve Mühendislik Bilimleri Kongresi 8-10 Kasım 2019 - İzmir / TÜRKİYE, 2019 (Ege Üniversitesi)