

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SULU ORTAMDAKİ Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) METAL
İYONLARININ İKİ FARKLI YÖNTEMLE
AYRILMASI ve GERİ KAZANILMASI**

Kimyager Nuray KUMBASAR

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Göksel AKÇİN

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTIMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BÖLÜM	3
2.1 pH Değişimine Bağlı İyon Değiştirme Yöntemi (Parametric Pumping) Hakkında Genel Bilgi	3
2.1.1 Ayrılma İşleminin Gerçekleşmesi	7
2.2 Flotasyon Yöntemi Hakkında Genel Bilgi	10
2.2.1 İyon Flotasyonu Yöntemi	12
2.2.1.1 İyon Flotasyonu Yönteminde Oluşan Fazlar	14
2.2.2.1.1 Metal İyonları	14
2.2.2.1.2 Yüzey Aktif Madde	14
2.2.2.1.3 Hava Kabarcıkları	15
2.2.2.1.4 Köpük ve Köpük Oluşturucu Maddeler	15
2.2.1.2 İyon Flotasyonunda Meydana Gelen Etkileşimler	15
2.2.1.3 Anorganik Ajanlar, Aktive Ediciler ve Aktivasyonu Azaltıcı Maddeler	17
2.2.1.4 İyon Flotasyonunu Etkileyen Parametreler	18
2.2.2.4.1 Yüzey Aktif Madde (Toplayıcı) Derişimi	18
2.2.2.4.2 Hava Kabarcığı ve Gaz Akış Hızı	18
2.2.2.4.3 Sıcaklık	18
2.2.2.4.4 pH	18
2.2.2.4.5 İyonik Şiddet	19
2.2.2.4.6 Çözelti Derişimi	19
2.2.2.4.7 Kolon Yapısı ve Boyutu	19
2.2.1.5 İyon Flotasyonunda Seçicilik	20
2.2.2 Adsorplayıcı Kolloid Flotasyonu	20
2.3 Elementler Hakkında Genel Bilgi, Elementlerin Çevreye Atılımı ve Etkileri	21
2.3.1 Elementler Hakkında Genel Bilgi	21
2.3.1.1 Bakır Elementi Hakkında Bilgi	21
2.3.1.2 Mangan Elementi Hakkında Bilgi	22
2.3.1.3 Demir Elementi Hakkında Bilgi	23
2.3.2 Elementlerin Çevreye Atılımı ve Etkileri	25
2.4 Çalışmada Kullanılan Kompleks Oluşturucu Bileşikler Hakkında Bilgi	27
2.4.1 Etilendiamintetraasetik Asit (EDTA) Hakkında Bilgi	27
2.4.1.1 Molekül Yapısı	27

2.4.1.2	Metallerle Kompleks Oluşturması.....	28
2.4.1.3	EDTA'nın Cu(II), Mn(II), Fe(III) ile Oluşturduğu Kompleksler Hakkında Bilgi ..	31
2.4.1.3.1	Cu(II) - EDTA Kompleksi.....	31
2.4.1.3.2	Mn(II) - EDTA Kompleksi.....	31
2.4.1.3.3	Fe(III) - EDTA Kompleksi.....	32
2.4.2	Hekzametilenamin-Hekzametilenditiyokarbamat Hakkında Bilgi.....	32
2.5	Çalışmada Kullanılan Yüzey Aktif Maddeler Hakkında Genel Bilgi	33
2.6	İyon Değiştiriciler.....	34
2.6.1	İyon Değişimi ve İyon Değiştiriciler Hakkında Teorik Bilgi.....	34
2.6.2	İyon Değiştirme İşleminin Gerçekleşmesi.....	35
2.6.3	İyon Değiştirici Türleri	36
2.6.4	Reçine Performansı.....	38
2.6.5	İyon Değiştiricilerin Seçiciliği.....	38
2.7	Amberlite IR 120 (Na ⁺) Hakkında Genel Bilgi	39
2.8	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)	40
2.8.1	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Hakkında Genel Bilgi.....	40
2.8.2	Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin (AA Spektrometresi) Bölümleri	41
2.8.2.1	Işık Kaynakları.....	41
2.8.2.2	Atomlaştırma Bölümü	41
2.8.3	AAS'de Karşılaşılabilen Engellemeler	44
2.8.4	AAS Uygulamaları	45
2.9	Önceki Çalışmalar	45
2.9.1	Parapumping Yönteminin Uygulandığı Çalışmalar.....	45
2.9.1.1	Sıcaklık Değişimine Bağlı Parapumping Yönteminin Uygulandığı Çalışmalar ...	46
2.9.1.2	İyonik Şiddetin Değişimine Bağlı Parapumping Yönteminin Uygulandığı Çalışmalar	47
2.9.1.3	pH Değişimine Bağlı Parapumping Yönteminin Uygulandığı Çalışmalar.....	47
2.9.2	Flotasyon Yönteminin Uygulandığı Çalışmalar	52
2.9.2.1	İyon Fotasyonu Yönteminin Uygulandığı Çalışmalar.....	52
2.9.2.2	Adsorplayıcı Kolloid Flotasyonu Yönteminin Uygulandığı Çalışmalar	56
3.	DENEL BÖLÜM.....	60
3.1	Kullanılan Materyal ve Malzemeler, Kimyasallar ve Hazırlanan Çözeltiler	60
3.1.1	Kullanılan Materyal ve Malzemeler	60
3.1.1.1	pH Değişimine Bağlı İyon Değiştirme (Parapumping) Çalışmasında Kullanılan Materyal ve Malzemeler	60
3.1.1.2	Flotasyon Yöntemi ile Yapılan Çalışmada Kullanılan Materyal ve Malzemeler..	60
3.1.2	Kullanılan Kimyasallar	61
3.1.2.1	pH Değişimine Bağlı İyon Değiştirme (Parapumping) Çalışmalarında Kullanılan Kimyasallar.....	61
3.1.2.2	Flotasyon Yöntemi ile Yapılan Çalışmada Kullanılan Kimyasallar.....	61
3.1.3	Hazırlanan Kimyasallar	62
3.1.3.1	pH Değişimine Bağlı İyon Değiştirme Yöntemi (Parapumping) ile Yapılan Çalışmalarda Hazırlanan Kimyasallar	62
3.1.3.2	Flotasyon Yöntemi ile Yapılan Çalışmalarda Hazırlanan Kimyasallar.....	64
3.2	Çalışmalarda Kullanılan İyon Değiştirici Reçinenin ve HMA-HMDTC Çözeltisinin Hazırlanması.....	68
3.2.1	Amberlite IR (Na ⁺) Reçinesinin Hazırlanması	68
3.2.2	Hekzametilenamin Hekzametilenditiyokarbamat (HMA-HMDTC) Çözeltisinin Hazırlanması	68
3.3	Çalışmalarda Kullanılan Yöntemlere Ait Sistemlerin Kurulması	69

3.3.1	pH Değişimine Bağlı İyon Değiştirme (Parapumping) Yöntemine Ait Düzenegın Kurulması	69
3.3.2	Flotasyon Yöntemine Ait Düzenegın Kurulması	72
3.3.3	Çalışmalara Ait Denel Koşulların Belirlenmesi	74
3.3.3.1	pH Değişimine Bağlı İyon Değiştirme (Parapumping) Yöntemi ile Yürütölen Çalışmalara Ait Denel Koşulların Belirlenmesi	74
3.3.3.2	Flotasyon Yöntemi ile Yapılan Çalışmalara Ait Denel Koşulların Belirlenmesi..	77
3.3.4	Denel Çalışmaların Yürütölmesi	80
3.3.4.1	pH Değişimine Bağlı İyon Değiştirme (Parapumping) Yöntemine Ait Çalışmaların Yürütölmesi	80
3.3.4.2	Flotasyon Yöntemi ile Yapılan Çalışmaların Yürütölmesi	80
3.3.4.2.1	İyon Flotasyonu Yöntemi Öncesi İşlemler	81
3.3.4.2.2	İyon Flotasyonu Yönteminin Uygulanması.....	81
3.3.4.2.3	Adsorplayıcı Kolloid Flotasyonu Yöntemi Öncesi İşlemler	82
3.3.4.2.4	Adsorplayıcı Kolloid Flotasyonu Yönteminin Uygulanması	83
3.4	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ve Enstrumental Parametreler	83
3.5	AAS Standart Grafikleri	84
3.5.1	pH Değişimine Bağlı İyon Değiştirme (Parapumping) Çalışmalarına Ait Standart Grafikleri.....	84
3.5.2	Flotasyon Çalışmalarına Ait Standart Grafikleri	85
3.6	pH Değişimine Bağlı İyon Değiştirme Yöntemi (Parapumping) ile Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) Üçlü Metal Karışımının Ayrılması ve Geri Kazanımında pH Etkisinin İncelenmesi	86
3.6.1	I. Seri: { 1,00 mmol/L Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) } – EDTA – Kuvvetli Asidik Katyon Değiştirici { Amberlite IR 120 (Na ⁺) } - pH: 2,00 / 4,00 Çalışması	86
3.6.2	II: Seri: { 1,00 mmol/L Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) } - EDTA – Kuvvetli Asidik Katyon Değiştirici { Amberlite IR 120 (Na ⁺) } - pH: 1,50 / 3,50 Çalışması	91
3.6.3	III. Seri: { 1,00 mmol/L Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) } – EDTA – Kuvvetli Asidik Katyon Değiştirici { Amberlite IR 120 (Na ⁺) } - pH: 2,00 / 4,50 Çalışması	95
3.7	Flotasyon Yöntemi ile Yürütölen Çalışmalarda Ayrılma ve Geri Kazanım Etkinliklerinin İncelenmesi.....	102
3.7.1	A.I Serisi: pH:4,00'te 0,1 mmo/L Cu(II), 0,1 mmol/L Mn(II), 0,1 mmol/L Fe(III) Metal İyonlarının İyon Flotasyonu Etkinliklerinin İncelenmesi	102
3.7.2	A.II Serisi: pH:4,00'te 0,1 mmo/L { Cu(II) - Mn(II) - Fe(III) } Metal Karışımı Çözeltisinin İyon Flotasyonu Etkinliğinin İncelenmesi	110
3.7.3	A.III Serisi: pH:4,00'te, 0,05 mmo/L { Cu(II) - Mn(II) - Fe(III) } Metal Karışımı Çözeltisinin İyon Flotasyonu Etkinliğinin İncelenmesi	116
3.7.4	B Serisi: pH:4,00'te, 0,05 mmo/L { Cu(II) - Mn(II) - Fe(III) } Metal Karışımı Çözeltisinin Adsorplayıcı Kolloid Flotasyonu Etkinliğinin İncelenmesi.....	122
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	128
4.1	pH Değişimine Bağlı İyon Değiştirme Yöntemi (Parapumping) ile Yürütölen Çalışmalara Ait Sonuçlar ve Tartışma.....	128
4.2	Flotasyon Yöntemi ile Yürütölen Çalışmalara Ait Sonuçlar ve Tartışma.....	134
4.2.1	İyon Flotasyonu Yöntemi ile Yürütölen Çalışmalara Ait Sonuçlar ve Tartışma.	134
4.2.2	Adsorplayıcı Kolloid Flotasyonu Yöntemi ile Yürütölen Çalışmalara Ait Sonuçlar ve Tartışma	138
	KAYNAKLAR	143
	ÖZGEÇMİŞ	150

SİMGE LİSTESİ

<i>cm</i>	Santimetre
$^{\circ}C$	Santigrat derece sıcaklık birimi
<i>g</i>	Gram
<i>K</i>	Kelvin sıcaklık birimi
<i>K</i>	Reçine seçicilik kat sayısı
K_{MY}	Denge sabiti
$K_{\text{çç}}$	Çözünürlük çarpımı
K_f	Oluşum sabiti
<i>KJ</i>	Kilo joule
<i>L</i>	Litre
μ	İyonik şiddet
<i>M</i>	Molar derişim
<i>Medg</i>	Milieşdeğer gram
<i>mg</i>	Miligram
<i>mM</i>	Milimolar derişim
<i>mm</i>	Mlimetre
<i>mL</i>	Mililitre
<i>nm</i>	Nanometre
<i>ppm</i>	mg/L
<i>ppb</i>	mg/mL

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
A.B.D	Amerika Birleşik Devletleri
A.H.K.F	Adsorplayıcı Hava Kabarcığı ile Ayırma Yöntemleri
C.M.C	Kritik Misel Derişimi
CTAB	Setiltrimetilamonyum bromür
DSÖ	Dünya Sağlık Örgütü
DVB	Divinil benzen
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit
EPA	Environmental Protection Agency
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
GFAAS	Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
HMA	Hekzametilan amin
HMDTC	Hekzametilenditiyokarbamat
ICP-AES	İndüktif Eşleşmiş Plazma – Atomik Emisyon Spektrometrisi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektrometrisi
MIMC	Metil İzobutil Karbinol
NAA	Nükleer Aktivasyon Analizi
SDS	Sodyumdodesil sülfat
U.S.A.	United States of America
WHO	World Health Organization

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	pH değişimine bağlı parapumping yöntemiyle sulu çözeltilerden metal iyonu karışımının ayrılmasına yönelik Bartosch, C. vd., (2000)' e göre modifiye edilen sistem.....	6
Şekil 2.2	pH değişimine bağlı parapumping yönteminin denge diagramı (Bartosch, C. vd., (2000)).....	9
Şekil 2.3	Adsorplayıcı hava kabarcığı ile ayırma yöntemlerinin şematik olarak sınıflandırılması (Rubin ve Kramer, 1979).....	11
Şekil 2.4	Flotasyon işlemi süresince meydana gelen tüm etkileşim ve değişimler (Erdoğan, 2005).	13
Şekil 2.5.a	Yüzey aktif madde olmadığı durumda bağlanma (solda).....	16
Şekil 2.5.b	Yüzey aktif madde varlığında bağlanma (sağda).....	16
Şekil 2.6	Metallerin su ortamlarına atılımının şematik olarak gösterilişi (Kahvecioğlu v.d., (2004)'e göre düzenlenmiştir).....	25
Şekil 2.7	EDTA ⁴⁻ iyonu.....	27
Şekil 2.8	Metal-EDTA kompleksi.....	27
Şekil 2.9	pH değerinin bir fonksiyonu olarak EDTA dissosiasyonu (Skoog vd., 1995) .	28
Şekil 2.10	EDTA ile çeşitli katyonların titrasyonu için gerekli minimum pH değerleri (Skoog vd., 1995).....	30
Şekil 2.11	Cu(II) - EDTA kompleks iyonu.....	31
Şekil 2.12	Mn(II) - EDTA kompleks iyonu.....	31
Şekil 2.13	Fe(III) - EDTA kompleks iyonu.....	32
Şekil 2.15	Hekzametilditiyokarbamatın 2+ değerlikli metallerle kompleks oluşturması	33
Şekil 2.16	SDS molekülünün yapısı.....	33
Şekil 2.17	CTAB molekülünün yapısı.....	33
Şekil 2.18	Triton X-100 molekülünün yapısı.....	33
Şekil 2.19	Sülfone edilmiş ve dallanmış polistiren (Akçin, 2001).....	36
Şekil 2.20	Kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine yapısı (Weiss, 1986).....	36
Şekil 2.21	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	40
Şekil 2.22	Atomik absorpsiyon olayı.....	41
Şekil 2.23	Numune emici karakteristiği.....	42
Şekil 2.24	Kalibrasyon doğrusu.....	44
Şekil 2.25	pH değişimine bağlı parapumping çalışmasına ait akış şeması.....	51
Şekil 2.26	Flotasyon yöntemi ile yapılan çalışmalara ait akım şeması.....	58

Şekil 2.27	Yapılan tüm çalışmalara ait akım şeması.....	59
Şekil 3.1	Kobalt(III) heksametilenditiyokarbamat $\text{Co}(\text{HMDTC})_3$ bileşiğinin oluşum reaksiyonu	69
Şekil 3.2	pH değişimine bağlı iyon değiştirme (parapumping) yöntemi ile sulu çözeltilerden üçlü metal karışımlarının ayrılmasına yönelik dizayn edilen sistem (Bartosch vd., (2000)' e göre dizayn edilen sistem).....	70
Şekil 3.3	Boş reçine sepeti ve 5 tam çevrim sonunda reçine sepeti.....	71
Şekil 3.4	Mekanik karıştırıcı	71
Şekil 3.5	Tüm flotasyon çalışmalarında kullanılan flotasyon kolonu.....	73
Şekil 3.6	1,00 mM derişim değerindeki Mn(II), Fe(III), Cu(II) çözeltilerinin renkleri... 76	
Şekil 3.7	1,00 mM Fe(II)- Cu(II)- Mn(II) karışımına ait başlangıç ve karışıma 1,5 mM EDTA eklendikten sonraki hali	76
Şekil 3.8	Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) sistemine ait 1 L hacmindeki karışımın başlangıç ve uygun miktarda EDTA ve pH değeri 4,00'e ayarlandıktan sonraki halleri	81
Şekil 3.9	Analytikjena markalı AA Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	83
Şekil 3.10	Bakır için standart grafiği (parapumping çalışması).....	84
Şekil 3.11	Mangan için standart grafiği (parapumping çalışması)	84
Şekil 3.12	Demir için standart grafiği (parapumping çalışması)	84
Şekil 3.13	Bakır için standart grafiği (flotasyon çalışması).....	85
Şekil 3.14	Mangan için standart grafiği (flotasyon çalışması).....	85
Şekil 3.15	Demir için standart grafiği (flotasyon çalışması).....	85
Şekil 3.16	I. Seri, pH:2,00 ve pH:4,00' te Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) – EDTA örneğinde C/Co ile çevrim sayısı arasındaki dağılım.....	89
Şekil 3.17.a	I. Seri Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) - EDTA 0. çevrim	90
Şekil 3.17.b	I. Seri Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) - EDTA 5. çevrim	90
Şekil 3.18	II. Seri, pH:1,50 ve 3,50' de Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) – EDTA örneğinde C/Co ile çevrim sayısı arasındaki dağılım.....	93
Şekil 3.19.a	II. Seri Cu(II)-Mn(II)-Fe(III)-EDTA 0. çevrim	94
Şekil 3.19.b	II. Seri Cu(II)-Mn(II)-Fe(III)-EDTA 5. çevrim	94
Şekil 3.20	III. Seri, pH:2,00 ve pH:4,50' de Cu(II)-Mn(II)-Fe(III)– EDTA örneğinde C/Co ile çevrim sayısı arasındaki dağılım	97
Şekil 3.21.a	III. Seri Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) - EDTA 0. çevrim.....	98
Şekil 3.21.b	II. Seri Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) - EDTA 5. çevrim	98
Şekil 2.22	I., II. ve III. serilere ait ikili pH'lara ait metal derişimi değişimlerinin toplu	

	gösterimi	101
Şekil 3.23	A.I serisi iyon fotasyonu çalışmasına ait geri kazanım etkinliği	107
Şekil 3.24	A.I serisi iyon fotasyonu çalışmasına ait uzaklaştırma etkinliği.....	108
Şekil 3.25	A.I serisi iyon flotasyonu çalışmalarına ait geri kazanım ve uzaklaştırılma grafiklerin toplu olarak gösterimi	109
Şekil 3.26	A.II serisi iyon fotasyonu çalışmasına ait geri kazanım etkinliği.....	114
Şekil 3.27	A.II serisi iyon fotasyonu çalışmasına ait uzaklaştırma etkinliği	115
Şekil 3.28	A.II serisi iyon flotasyonu çalışmalarına ait geri kazanım ve uzaklaştırılma grafiklerinin toplu olarak gösterimi	115
Şekil 3.29	A.III serisi iyon fotasyonu çalışmasına ait geri kazanım etkinliği.....	120
Şekil 3.30	A.III serisi iyon fotasyonu çalışmasına ait uzaklaştırılma etkinliği.....	121
Şekil 3.31	A.III serisi iyon flotasyonu çalışmalara ait geri kazanım ve uzaklaştırılma grafiklerinin toplu olarak gösterimi	121
Şekil 3.32	B serisi adsorplayıcı kolloid fotasyonu çalışmasına ait geri kazanım ve uzaklaştırma etkinliği.....	125

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Çalışılan metallerin su ortamına atıldığı bazı temel endüstriler (Eckenfelder, 1989)	25
Çizelge 2.2	Kimyasal arıtım teknolojileri (Eckenfelder, 1989)	26
Çizelge 2.3	Eser metallerin eksikliği veya aşırısında görülen durumlar (Martell, 1975)	26
Çizelge 2.4	EDTA-Metal iyonu komplekslerinden bazılarına ait K_f oluşum sabitleri	29
Çizelge 2.5	Kullanılan yüzey aktif maddeler hakkında bilgi	34
Çizelge 3.1	Metallere ait çökme ve EDTA kararlı komplekslerinin oluşum pH değerleri (Skoog vd., 1995).....	75
Çizelge 3.2	Çalışmada kullanılan metallere ait enstrumental parametreler	83
Çizelge 3.3	I. Seri çalışmasının başlangıç denel koşulları	86
Çizelge 3.5 II.	Seri çalışmasının başlangıç denel koşulları	91
Çizelge 3.6	II. Seri çalışmasında (pH: 1,50/ 3,50) Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) üçlü metal karışımı için elde edilen veriler.....	92
Çizelge 3.7	III. Seri çalışmasının başlangıç denel koşulları	95
Çizelge 3.8	III. Seri çalışmasında (pH: 2,00/ 4,50) Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) üçlü metal karışımı için elde edilen veriler.....	96
Çizelge 3.9	I., II. ve III. Seri Çalışmalarında (pH:2,00/4,00; 1,50/3,50; 2,00/4,50) kuvvetli ve zayıf asidik pH değerindeki çözeltilerde meydana gelen değişimler.....	100
Çizelge 3.10	A.I serisine ait iyon flotasyonu çalışmalarının çalışma koşulları	104
Çizelge 3.11	A.I serisi iyon flotasyonu çalışmasına ait denel veriler	105
Çizelge 3.12	A.I serisine ait C / Co, % R ve % K verileri	106
Çizelge 3.13	A.II serisi iyon flotasyonu çalışmasına ait çalışma koşulları.....	110
Çizelge 3.14.a	A.II serisi iyon flotasyonu çalışmasına ait denel veriler (mmol/L cinsinden)	111
Çizelge 3.14.b	A.II serisi iyon flotasyonu çalışmasına ait denel veriler (mg/L cinsinden)....	112
Çizelge 3.15	A.II serisine ait C / Co, % R ve % K verileri.....	113
Çizelge 3.16	A.III serisi iyon flotasyonu çalışmasına ait çalışma koşulları	116
Çizelge 3.17.a	A.III serisi iyon flotasyonu çalışmasına ait denel veriler (mmol/L cinsinden)	117
Çizelge 3.17.b	A.III serisi iyon flotasyonu çalışmasına ait denel veriler (mg/L cinsinden) .	118
Çizelge 3.18	A.III serisine ait C / Co, % R ve % K verileri	119
Çizelge 3.19	B serisi iyon flotasyonu çalışmasına ait çalışma koşulları.....	122
Çizelge 3.20.a	B serisi adsorplayıcı kolloid flotasyonu çalışmasına ait denel veriler (mmol/L cinsinden).....	123
Çizelge 3.20.b	B serisi adsorplayıcı kolloid flotasyonu çalışmasına ait denel veriler (mg/L	

cinsinden).....	123
Çizelge 3.21 B serisine ait C / Co, % R ve % K verileri.....	124
Çizelge 3.22.a A.I ve A.II Serilerine ait flotasyon çalışmalarından elde edilen verilerin % geri kazanım (%R) cinsinden ifade edilmesi	126
Çizelge 3.22.a A.III ve B Serilerine ait flotasyon çalışmalarından elde edilen verilerin % geri kazanım (%R) cinsinden ifade edilmesi	127
Çizelge 3.23 pH: 4,00'te her iki yöntemle de elde edilen son derişim değerlerinin istatistiksel yorumu	142

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca her zaman değerli fikir, yardım ve anlayışını esirgemeyen, sunduğu bilgi birikimi ve tecrübeleriyle bu çalışmanın ortaya çıkmasında büyük emeği olan Sayın Prof. Dr. Göksel AKÇİN'e; çalışmalarım boyunca sunduğu değerli fikir, destek ve yardımlarından ötürü Sayın Yrd. Doç. Dr. Gülten ÇETİN'e, Sayın Arş. Gör. Nurgül AKÇİN'e, Sayın Arş. Gör. Şule DİNÇ'e ve arkadaşım Yük. Kim. Mehtap DUMAN PARLAK'a; tüm hayatım boyunca benden her an manevi maddi desteğini esirgemeyen, bu zorlu çalışma dönemimde de hep yanımda olan, çok sevdiğim annem, babam, her iki ablam ve abime; arkadaşım Şeh. Pl. Merve ATLI'ya en içten şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca, 29-01-02-YL04 numaralı bu projeye destek vererek çalışmalarımın gerçekleşmesine büyük katkıda bulunan Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Kimyager Nuray KUMBASAR

ÖZET

Çevre ve sağlık sorunlarına yol açması sebebiyle, su ortamlarında bulunan ağır metallerin uzaklaştırılması ve geri kazanılması önem taşımaktadır. Bu çalışmada, ekonomik ve uygulanması kolay iki farklı yöntem kullanarak, su ortamında üçlü karışım halinde bulunan ağır metal iyonlarının ayrılma ve geri kazanım etkinliklerinin incelenmesi ve karşılaştırılması amaçlanmıştır. Ayrılması düşünülen çözelti, daha önceden çalışılmamış olan Cu(II), Mn(II), Fe(III) üçlü ağır metal karışımından oluşmaktadır.

Kullanılan yöntemlerden birincisi, pH değişimine bağlı iyon değiştirme yöntemi (Parametric Pumping)' dir. Kompleks ajanı olarak etilendiamintetraasetik asit (EDTA), iyon değiştirici olarak kuvvetli asidik katyon değiştirici (Amberlite IR 120) varlığında, farklı ikili pH değerlerinde (2,00/4,00; 1,50/3,50 ve 2,00/4,50 gibi) yürütülen çalışmalar sonunda, en iyi geri kazanım etkinliğinin pH:1,50'de Fe(III); pH:4,00'te Cu(II) lehine olduğu görülmüştür. Karışım için en iyi ayrılma etkinliği ise, pH:4,00'te elde edilmiştir. Bu yöntem gerçekleştirilirken herhangi bir rejenerasyon uygulamasına gerek duyulmamıştır. Kullanılan yöntemlerden ikincisi flotasyon yöntemidir. pH: 4,00'te, aynı üçlü metal karışımı için, iyon ve adsorplayıcı kolloid flotasyonu yöntemlerine göre yürütülen çalışmalarda, en iyi ayrılma ve geri kazanım etkinliği iyonik yüzey aktif maddeler ve EDTA varlığındaki iyon flotasyonu uygulaması ile elde edilmiştir. pH:4,00'te kobalt(III) heksametilenditiyokarbamat ile yürütülen adsorplayıcı kolloid flotasyonu çalışmalarında iyi bir ayrılma ve geri kazanım elde edilememiştir.

Üçlü metal karışımları ile yürütülen çalışmalar sonunda elde edilen verilere göre her iki yöntem kendi arasında karşılaştırıldığında, en iyi ayrılma ve geri kazanım etkinliğinin pH değişimine bağlı iyon değiştirme yöntemi ile elde edildiği görülmüş; bununla birlikte pH:4,00'te Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) üçlü metal karışımı sistemi için en uygun flotasyon yönteminin iyon flotasyonu yöntemi olduğu bilgisine ulaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: Parametric Pumping, kompleks ajanı, iyon değiştirme, üçlü metal karışımları, iyon flotasyonu, EDTA, adsorplayıcı kolloid flotasyonu, kobalt(III) heksametilenditiyokarbamat.

ABSTRACT

Removal of heavy metal pollution in aqueous solutions is an important issue. In this work, two different economic and simple methods have been used to investigate the separation and recovery efficiencies of Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) ternary heavy metal mixture in aqueous solutions that it has not been studied before.

The first method is an ion exchange method (Parametric Pumping) with pH variation. As a complex agent ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and as an ion exchanger strong acidic cation exchanger (Amberlite IR 120) have been used. Experiments have been carried at different pH values (2,00/4,00; 1,50/3,50 and 2,00/4,50). According to the results, at pH:1,50 Fe(III); at pH:4,00 Cu(II) have been recovered. The best separation efficiency for metal mixture have been obtained at pH:4,00. In this method, any regeneration of ion exchanger has not been required. The second method is flotation method that applied as ion and adsorptive colloid flotation at pH:4,00. The best separation and recovery efficiency have been obtained with ion flotation by using ionic surfactants and EDTA. At pH:4,00, any efficient separation and recovery have not been obtained with adsorptive colloid flotation by using cobalt(III) hexamethylenedithiocarbamate.

According to the experimental data that belongs to two different methods, it has been demonstrated that the best separation and recovery efficiency for Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) ternary heavy metal mixture was obtained by ion exchange method with pH variation. However it has demonstrated that the best judicious flotation method was ion flotation method for Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) ternary metal mixture at pH:4,00.

Key words: Parametric Pumping, complex agent, ion exchange, ternary metals mixtures, ion flotation, EDTA, adsorptive colloid flotation, cobalt(III) hexamethylenedithiocarbamate.

1. GİRİŞ

Ağır metallerin atıksularda yüksek derişimlere ulaşmasındaki en önemli sebeplerden biri sanayileşme ve teknolojiadaki gelişmelerdir. Söz konusu kirlilik unsurunun alıcı ortamlara, dolayısıyla tüm canlılara olumsuz etkilerinin önlenmesi ve su kalite standartlarının sağlanması gerekmektedir. Bu amaçla, ağır metal içeren atıksular, arıtıma tabi tutulmaktadır. Ağır metaller, ortamda düşük miktarda bulunsalar bile canlılar üzerine olumsuz tesirlere sahiptirler ve belli bir değerin üzerinde bulunurlarsa toksik etki gösterirler (Sigword ve Smith, 1972).

Ağır metallere demir, mangan ve bakır birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Kullanım alanı oldukça fazla olan bu metaller, birçok endsütriyel kaynaklı atıksu ortamında bulunmaktadır. Dolayısıyla çevre ve özellikle de insan sağlığını tehdit etmektedir. Ayrıca metal türlerinin geri kazanımı ekonomik açıdan da önemlidir. Bu sebeple günümüze dek, metallerin su ortamından giderilmesi ve geri kazanılması amacıyla farklı yöntemler geliştirilmiştir. Ağır metallerin su ortamından giderilmesinde başlıca, çöktürme, birlikte çöktürme, şelat oluşumu, adsorpsiyon, biyosorpsiyon, iyon değıştirme, flokülasyon, kogülasyon ve flotasyon gibi yöntemler kullanılmaktadır (Eckenfelder,1979; Suffern vd., 1981).

İyon değıştiricilerin kullanılması, ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan yaygın yöntemlerden birisidir. Ancak burada ayrılmayı ve geri kazanımı sağlayan iyon değıştiricinin rejenere edilmesi, önemli ölçüde kimyasal tüketimini gerektirir. Bu sebeple, su ortamındaki ağır metallerin iyon değıştiriciler ile uzaklaştırılması ve geri kazanımında rejenerasyon gerektirmeyen alternatif bir iyon değıştirme yöntemi olan “pH değışimine bağı iyon değıştirme yöntemi (Parametric Pumping)”, gelişimi yakın zamanlara uzanan, önemli bir yöntemdir (Bartosch vd., 2000; Kiefer ve Höll, 2001).

Bununla birlikte, su ortamındaki ağır metallerin giderilmesine yönelik bir diğ er analitik saflaştırma yöntemi olarak “Flotasyon” yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntem, bilinen, oldukça kolay, ekonomik, hızlı, küçük miktarlardaki ve çok ince boyutlu mineralleri yüzdürme yolu ile zenginleştirilmesine olanak sağlayan eski ve kullanışlı bir yöntemdir. Bu yöntemle düşük derişimlerdeki metallerin saptanması ve zenginleştirilmesi, kolay ve etkili bir şekilde gerçekleştirilmektedir (Sebba, 1965;1966; Cundeva vd., 2000, Bundalevska vd., 2005; Doyle, 2003).

Bu çalışmanın amacı: Bu çalışmanın amacı, Cu(II), Mn(II) ve Fe(III) içeren üçlü ağır metal karışımının iki farklı yöntemle birbirinden ayrılması ve geri kazanılmasını sağlamaktır. Kullanılan iki farklı yöntemden birincisinde, rejenerasyon gerektirmeyen bir iyon değiştirme yöntemi olan pH değişimine bağlı iyon değiştirme yöntemi (Parametric Pumping) ile üçlü karışım halinde bulunan metallerin farklı pH değerlerinde birbirinden ayrılması ve geri kazanılması; ikincisinde ise flotasyon yöntemi ile birinci yöntemde belirlenen pH değerinde, karışımındaki metallerin ayrılma ve geri kazanım etkinliğinin incelenmesi ve elde edilecek olan verilerin karşılaştırılması amaçlanmıştır.

2. GENEL BÖLÜM

Bu bölümde çalışma kapsamında kullanılan, pH değişimine bağlı iyon değiştirme (Parametric Pumping) yöntemi ve flotasyon yöntemi hakkında bilgi verilecektir.

2.1 pH Değişimine Bağlı İyon Değiştirme Yöntemi (Parametric Pumping) Hakkında Genel Bilgi

Genel anlamda bir iyon değiştirme olan Parametric Pumping (veya parapumping) yöntemi, periyodik, eş zamanlı ve eşleşmiş bir taşınma hareketinin söz konusu olduğu dinamik bir ayrılma yöntemidir. Bu yöntem, özel herhangi bir enerji veya karışım türü için sınırlandırılmamıştır. Bugüne dek mekanik, termal veya kimyasal enerji türlerinin kullanılarak hem gaz hem de sıvı karışımları için ayrılma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde ayrılma işlemine yönelik tüm fikirler, denge aşaması veya faz değişimi kavramı üzerine olduğu için, parapumping yönteminin daha doğru ve düzgün bir bakış açısına bağlı olarak açıklanmasının faydalı olacağı düşünülmüştür.

Bu amaçla da parapumping yöntemi, *solvent ekstraksiyonu veya destilasyon* gibi kesikli veya sürekli olabilen denge faz değişimi işlemleriyle karşılaştırılmıştır.

1. Bilinen klasik yöntemlerde en az farklı iki faz bulunmalıdır. Parapumping yönteminde de bu gereklilik söz konusudur.
2. Bilinen klasik yöntemlerde iki faz kompozisyonları arasında bir denge oluşmalıdır. Bu denge birden fazla parametreye bağlı olabilir. Bu parametreler sıcaklık, basınç ve diğer bileşenlerin derişimi, vs., olabilir. Parapumping yönteminde de işlem, bir denge oluşumu esasına dayanır.
3. Bilinen klasik yöntemlerde fazlar arası gerçekleşen göreceli hareket tek yönlüdür. Örnek olarak destilasyonda buhar fazı daima sıvı fazın aksi yönde yukarı doğru hareket eder. Bu yön hiçbir surette değişmez. Parapumping yönteminde ise işlem yönü periyodik olarak değişim gösterir.
4. Bilinen sürekli klasik yöntemlerde işlem genel olarak durağan hale yakın bir koşulda gerçekleşir. İşlem değişkenleri – sıcaklık, derişim, basınç- zaman içinde değişim göstermez. Aksine parapumping yönteminde işlem süresince durum

değişkenleri zamanla periyodik olarak değişim gösterir. Dengedeki bir ya da birden fazla parametre, periyodik ve karşılıklı olarak değişir. Tabiatıyla değişkenlerdeki bu periyodik değişim sonunda periyodik bir evre akışı meydana gelir. Bunun neticesinde parapumping ayrılması gerçekleşir.

İlk olarak Wilhelm vd., (1966) tarafından ortaya atılan paramumping yöntemi, esas olarak sıvı karışımlardaki bileşenlerin ayrılması amacıyla adsorbsiyon işlemleri şeklinde uygulanmıştır. Burada, adsorban katı fazı ile ayrılması istenen sıvı faz arasındaki denge ilişkisi, sıcaklık parametresinin değişimi ile büyük oranda değişmiştir. Denge durumunda, bu değişimlere bağlı olarak bir ayrılma elde edilmiştir. Wilhelm ve Sweed (1968) tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmadan yararlanılarak yöntem prensibinin daha iyi anlaşılması mümkündür. Bu spesifik uygulamada, sıcaklık parametresi değiştirilerek, toluen ve n-heptan organik maddeleri içeren bir sıvı çözelti kullanılmış ve bu iki bileşenin birbirinden ayrılması amaçlanmıştır. Söz konusu sistemde ayrılmanın gerçekleşmesi amacıyla, sıvı karışım ile denge bulunan bir buhar fazı ikinci faz olarak tercih edilmiştir. Bu haliyle sistem, parapumping destilasyonu olarak isimlendirilebilmektedir. Ancak sistemde fazların denel olarak göreceli akışlarının değiştirilmesi yer çekimi sebebiyle zor olmuştur. Bu sebeple bir gaz fazı yerine kolon içerisine yerleştirilen silika jel gibi bir katı adsorban kullanılmıştır. Kolon içerisinde sıvının aşağı ve yukarı yönde olmak üzere iki farklı yönde akışı sağlanmıştır. Burada, fazlar arasında derişimlere bağlı olarak dağılma gerçekleşir. İşlem sırasında yöntemin bir gereği olarak ayrılma üzerine etkili parametrenin değiştirilmesi gerekmektedir. Burada dağılma faktörünü etkileyen herhangi bir parametre değiştirilebilir. Ancak birçok sebepten ötürü sıcaklık parametresinin değiştirilmesi ile daha etkili sonuç alınacağı düşünülmüştür. Böylelikle sıcaklık farklılıkları akış hızını ve dolayısıyla dağılma faktörünü etkileyerek ayrılma gerçekleşir (Sweed ve Wilhelm, 1969).

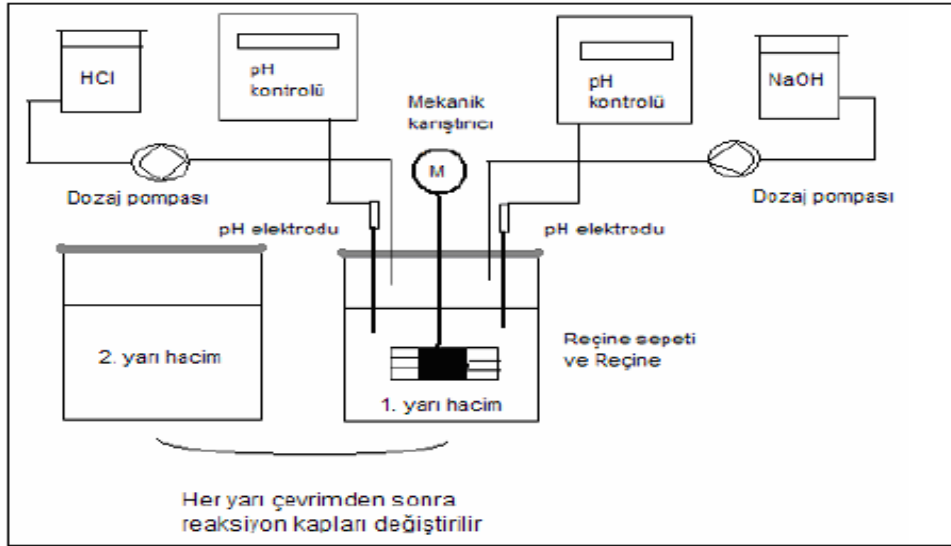
Pigford vd., (1969); Sabadell ve Sweed (1970); Chen vd., (1972); Wankat (1973); Gupta ve Sweed (1973); Tam ve Miyauchi (1973); Gregory (1974); Chen vd., (1974); Rice (1973); Goto ve Matsubara (1977); Stokes ve Chen (1978) tarafından, sıcaklık değişimi esaslı, adsorbsiyon ilkesine dayanan parapumping yönteminin uygulanmasına yönelik en uygun sistemin tasarlanması, farklı tekniklerin kullanılması gerçekleştirilmiş ve ayrılma işlemine ait çeşitli matematiksel ifadeler geliştirilmiştir.

Özetle, parapumping yöntemi sıvı karışımlarında önemli ölçüde ayrılmalarının gerçekleştiği çevrimsel bir yöntemdir. Ayrılması istenen karışım, ayrılma işleminin gerçekleşeceği sisteme yerleştirilir. Sistemde bulunan, fazlar arasındaki dengeyi etkileyen bir parametre (sıcaklık,

iyonik şiddet, pH) ve ayrılacak sıvının akış yönü periyodik ve eş zamanlı olarak değiştirilir. Bu çevrimsel işlemin esası, birbirini takip eden çevrimler boyunca oluşacak ayrılmaları sağlamak üzere, sorpsiyon dengesi üzerine etkili olan bir termodinamik parametrenin değiştirilmesidir. Geçmişte yapılan çalışmaların ve teorinin büyük bir kısmı ikili karışımlar üzerinedir (Butts vd., 1973).

2000’li yıllara kadar olan parapumping çalışmalarının çoğunda ayrılma üzerindeki güçlü etkisi sebebiyle sıcaklık parametresi değiştirilmiş ve ikinci bir faz olarak da adsorblayıcı bir düzenek kullanılmıştır. Öte yandan, diğer parametrelerin değiştirilmesine bağlı parapumping yöntemi ile daha az çalışma bulunmaktadır. Mevcut çalışmalarda, sıcaklıktan sonra en çok değiştirilen parametre pH’dır. İyon değiştiricilerin katı faz olarak kullanıldığı sistemlerde, normal koşullarda pH parametresi, iyon türleri şayet amfoterik özellikte ise veya pH değişimi sorpsiyon dengesi üzerinde önemli bir etkiye sahipse ayrılma gerçekleşir. Ağır metallerin kuvvetli asidik iyon değiştiriciler varlığında ayrılmasında, protonlar istenmeyen türlerdir ve sorpsiyon dengesinde hemen hemen hiç etkisi yoktur ve pH zayıf bir parametredir. Söz konusu sorun, sıvı faza bir kompleks ajanı ilavesi ile giderilebilir. Ağır metal katyonlarının bir kısmı nötral veya anyonik kompleks türlerine dönüşür ve pH, parapumping yöntemi için güçlü bir parametre haline gelir. Farklı metal türlerinin pH’a bağlı olarak kompleks oluşturmasındaki farklılıklara ve özellikle de iyonların kompleks kararlılıklarının farklı olmasına bağlı olarak tatmin edici bir ayrılma elde edilir.

Bu yöntemde, ayrılması düşünülen metal iyonlarını içeren karışım çözeltisi, iki eş yarı hacme ayrılır ve çözeltilerin pH değeri farklı iki değere ayarlanır. Ardından her iki çözelti de periyodik olarak iyon değiştirici ile temas ettirilir. Aşağıda verilen Şekil 2.1 Bartosch vd., (2000)’e göre modifiye edilen parapumping düzeneğini göstermektedir.



Şekil 2.1 pH değişimine bağlı parapumping yöntemiyle sulu çözeltilerden metal iyonu karışımının ayrılmasına yönelik Bartosch, C. vd., (2000)' e göre modifiye edilmiş sistem

pH değişimine bağlı parapumping yönteminin anlaşılabilmesi için iki farklı, 2+ değerlikli A ve B kasyonlarının sulu çözeltide bulunduğu ve toplam kasyon derişiminin eşit olduğu düşünülecek olursa, kompleks ajanı çözeltiye ilave edildiğinde metallerin kararlı kompleks oluşturmasındaki farklılığa bağlı olarak serbest kasyon türü ve miktarı değişiklik gösterecektir. Kuvvetli asidik pH değerinde tüm metal kasyonlarının kompleksleşmesi genellikle zayıftır. Bununla birlikte, pH değeri arttıkça kasyonlar kompleks oluşturma eğilimi gösterirler. Metal kasyonların, karakteristik özelliklerine uygun olarak farklı yüzdelerde kompleks oluştururlar. Sonuç olarak, farklı derişimlerde kompleks oluşturmayan metal kasyonları oluşur. Teorik açıklama için, B^{2+} türlerinin A^{2+} dan daha az kararlı kompleks oluşturduğu düşünülürse, zayıf asidik pH değerinde, serbest B^{2+} kasyonlarının bağıl derişimi A^{2+} dan daha fazla olacaktır (Sadece nötral ve anyonik kompleks türleri burada göz önüne alınmıştır). Kasyon değiştiriciler kullanılarak yapılan tüm pH değişimine bağlı parapumping ayırma çalışmalarında, her iki pH değerinde de serbest kasyon varlığının olması zorunludur. Sonuçta, ayırma işleminde kompleks ajanının spesifik özellikleri ve miktarı da önem taşır. Bu miktar sınırlı tutulmalıdır. Aksi takdirde ortamda serbest iyon varlığı mümkün olmayacaktır ve taşınma da böylece gerçekleşemeyecektir. Burada, kasyon değiştiricinin görevi, farklı değerlerdeki termodinamik parametrelere sahip iki çözelti ortamı arasında, iyonları bir taraftan diğer bir tarafa taşımaktır. Kasyon değiştirici, bileşenlerden birine karşı özel bir seçicilik göstermemelidir. Ağır metallerin bu yöntemle ayrılması için en uygun iyon değiştirici, standart kuvvetli asidik kasyon değiştiricilerdir (Bartosch vd., 2000).

Günümüze dek ağırlıklı olarak ikili metal karışımı sistemlerine ait parapumping yöntemi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Literatürde üçlü ağır metal karışımlarının ayrılması ve geri kazanılmasına yönelik fazla bir çalışma bulunmamaktadır. Oysa ki pratikte ikiden fazla bileşen içeren sistemlerle karşılaşmaktadır. İkili sistemlerden başka üçlü metal karışımı sistemlerinin bu yöntemle ayrılabilmesi mümkündür. Bu bakımdan üçlü metal karışımı sistemlerinde metallerin birbirinden ayrılması ve geri kazanılmasının daha güç olduğu da göz önüne alınarak, bu çalışmada üçlü sistemlerin ayrılma niteliği incelenmiştir.

2.1.1 Ayrılma İşleminin Gerçekleşmesi

Ayrılma işlemi için orijinal çözelti iki yarı hacme ayrılır. Yarı hacimler de iki farklı çalışma pH değerine ayarlanır. Bileşenlerin taşınması, bir iyon değişimi ile gerçekleştirilir. Bu iyon değiştirici (kuvvetli asidik katyon değiştirici), periyodik olarak her iki yarı hacimle de sıra ile temas ettirilir ve sistem dengeye getirilir. Yarı hacimle oluşan her bir denge bir “yarı hacim” olarak isimlendirilir. İki yarı hacim de bir “tam çevrim” olarak isimlendirilir. Kolaylık olması açısından, ayrılması istenen metal karışımı sisteminin iki bileşenden (A^{2+} ve B^{2+} gibi) oluştuğu düşünülebilir. İyon değiştiricinin başlangıçta A^{2+} ve B^{2+} katyonları ile yüklü olduğu farz edilir. İlk yarı çevrimde iyon değiştirici kuvvetli asidik pH değerindeki çözelti ile temas ettirilir. Böylece A^{2+} katyonları reçine tarafından adsorplanırken B^{2+} katyonları çözeltiliye sorplanır. Kuvvetli asidik pH değerinde kompleksleşme çok düşük olacaktır. İkinci yarı çevrimde reçine artan A^{2+} iyon yükü ile zayıf asidik pH değerindeki çözelti ile temas ettirilir. Burada kompleksleşme fazladır ve her iki katyon da farklı derişimlerde. Bu basamakta, A^{2+} katyonlarının bir kısmı B^{2+} katyonları ile yer değiştirir. Bunu izleyen diğer yarı çevrimde reçine yine kuvvetli asidik pH değerindeki çözelti ile temas ettirilir ve B^{2+} katyonları A^{2+} katyon türleri ile yer değiştirir. Dördüncü yarı çevrim sonunda ayrılma, ikinci yarı çevrimdeki gibi sadece küçük bir miktar kompleksleşmenin gerçekleşmesi şeklindedir. Görüldüğü üzere B^{2+} katyonlarının toplam derişimi kuvvetli asidik pH değerinde artar, aynı esnada A^{2+} katyonlarının derişimi de zayıf asidik pH değerindeki çözeltilde artar. Her çevrimde taşınan iyon miktarı, sistem dengesi oluşuna kadar giderek azalır. Bu durumda, reçine kompozisyonu, farklı kompozisyonlu iki sıvı ile de dengede bulunmaktadır. Sıvı ve reçine kompozisyonlarının gelişimi bir diyagramda ve kalitatif bir yolla gösterilebilir. Basitleştirmek için aşağıdaki ifadeler kullanılabilir.

$$c(A) = c(B) = c(K.A) \quad (2.1)$$

$c(A)$: A^{2+} metal iyonunun mmol/L cinsinden derişimi

$c(B)$: B^{2+} metal iyonunun mmol/L cinsinden derişimi

$c(K.A)$: Kompleks ajanının mmol/L cinsinden derişimi

Bu durumda, ortamda 1:1 oranında kompleks oluşacaktır. Kuvvetli asidik pH değerinde metal iyonları kompleks oluşturmuyor. Bu durumda her iki metal iyonunun da mol kesirleri birbirine eşit olacaktır.

$$x[A^{2+}] = x[B^{2+}] = 0,5 \quad (2.2)$$

$x[A^{2+}]$: Sıvı fazdaki A^{2+} metal iyonunun eşdeğer mol kesri; $c(A^{2+}) / (c(A^{2+}) + c(B^{2+}))$

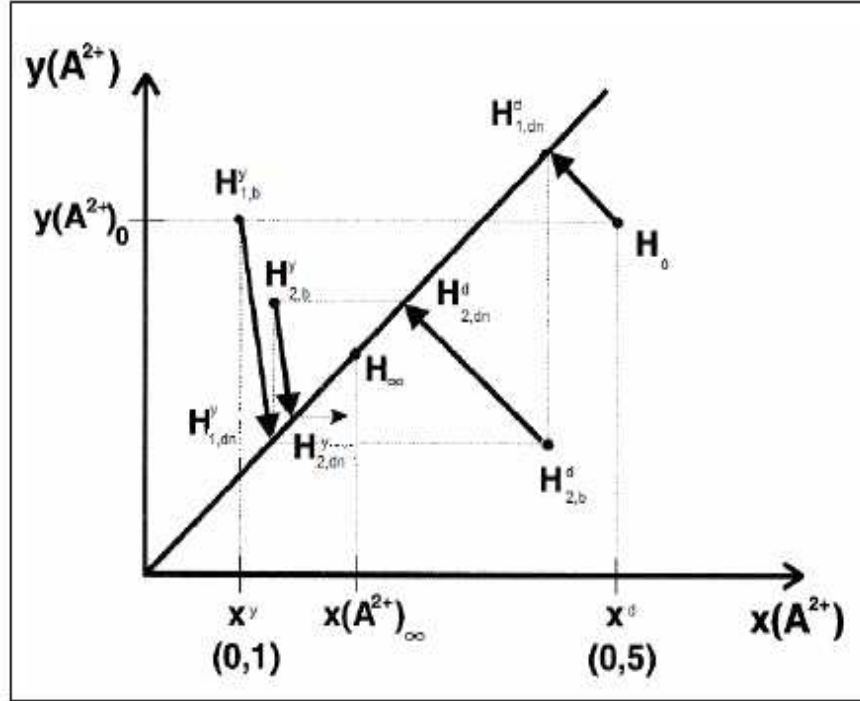
$x[B^{2+}]$: Sıvı fazdaki B^{2+} metal iyonunun eşdeğer mol kesri; $c(B^{2+}) / (c(A^{2+}) + c(B^{2+}))$

Zayıf asidik pH' da A^{2+} ' nin %90' ı, B^{2+} ' nin ise %10'u kompleks oluşturuyor, bu durumda A' nin %10' u, B' nin ise %90' ı serbest katyon şeklinde bulunur. Bu takdirde, eşdeğer mol kesirleri de:

$$x[A^{2+}] = 0,1, x[B^{2+}] = 0,9 \text{ şeklindedir.} \quad (2.3)$$

Reçine A^{2+} ya da B^{2+} ' nin her ikisini birden aynı anda seçicilik göstermez. Bu durumda α ayırma faktörü: $\alpha(A,B) = 1$ ' dir ve izoterm denge diagramındaki gibi diagonaldir. Aşağıda verilen Şekil 2.2 parapumping yönteminde su fazında ve reçine fazında iyonlarda meydana gelen değişimleri sayısal olarak ifade etmektedir. Şekil 2.2 reçine ve sıvı fazların başlangıç kompozisyonlarını göstermektedir. Ayrılma öncesinde reçine fazı $y(A)_0$ şeklinde gösterilen bir kompozisyona sahiptir. Yarı çevrimde #1 (kuvvetli asidik pH değerindeki çözeltiyle temasında) sistem kompozisyonu H_0 'dan $H'_{1,dn}$ 'e doğru bir işlem çizgisini takip eder. İndislerin anlamları: d: düşük (kuvvetli asidik) pH; y: yüksek (zayıf asidik) pH; 1,2...: çevrim sayısı; b: başlangıç; dn: denge'dir. Yarı çevrim #2'de (zayıf asidik pH'lı çözelti ile temasta) B^{2+} iyonları sıvı fazdan adsorblanır ve A^{2+} iyonlarının bir eşdeğer miktarı kadarı ortama sorbe edilir. Kompozisyondaki değişimden ötürü kompleksleşmede bir değişim gerçekleşir. Bu, sorbe edilen A^{2+} iyonlarının kompleks türlerine dönüşmesi sebebiyledir. Sonuçta toplam katyon derişimi yavaş yavaş azalır. A^{2+} iyonlarındaki azalma sebebiyle işlem çizgisi – başlangıç durumu $H^y_{1,b}$ 'deki- denge noktası $H^y_{1,dn}$ 'e, birinci yarı çevrimde olduğu gibi paralel olmayıp daha diktir. Yarı çevrim #3'de ise, bu kompozisyonla reçine tekrar kuvvetli asidik pH

değerindeki çözelti ile temas ettirilir. Bu çözelti yarı hacim #1'dir. Yine değişim $H_{1,b}^d$ 'dan $H_{1,dn}^d$ 'e doğru bir işlem çizgisini takip eder. Dördüncü yarı çevrim ikinci yarı çevrimdeki gibi bir gelişim gösterir.



Şekil 2.2 pH değişimine bağlı parapumping yönteminin denge diagramı (Bartosch, C. vd., (2000))

Ayrılmanın gelişimi göstermektedir ki, A^{2+} kationlarının bağıl derişimi kuvvetli asidik pH değerindeki azalır, zayıf asidik pH değerindeki çözeltide ise artar. Tersine, B^{2+} kationlarının bağıl derişimi kuvvetli asidik pH değerindeki çözeltide artar, zayıf asidik pH değerindeki çözeltide ise azalır. Sistemler, izotermdeki tek bir nokta ile tanımlanan H_{∞} ($x(A^{2+})_{\infty}$ ile) noktasında iki yarı hacimle de eş olarak bir sistemle çekişme gösterir. Grafikten de görülmektedir ki, iki pH değerindeki çözeltide serbest katyon derişimi arasındaki fark ne kadar büyük ise ayrılma etkinliği daha yüksek olur. Üçlü metal karışımından oluşan sisteminde, ayrılma etkinliği ikili sistemlerdeki gibi gerçekleşir. Genel olarak üçlü sistemlerde ayrılma, metal bileşenlerinden birinin kararlı diğer ikisinin daha az kararlı kompleks oluşturmasına dayalıdır. Böylece tek bir metal bileşeni geri kazanılırken diğer iki metal bileşeni iyon değiştirici karşısında tek bir tür gibi davranır. Ayrılma etkinliği pH değerine, kullanılan kompleksleştirici ajanın türüne ve metal kationunun bu ajana olan ilgisine bağlıdır. Bu gibi etmenler göz önüne alındığında 3'lü metal karışımı sistemlerinde iki metal türü için de bir geri kazanım elde edilebileceği düşünülmüştür.

2.2 Flotasyon Yöntemi Hakkında Genel Bilgi

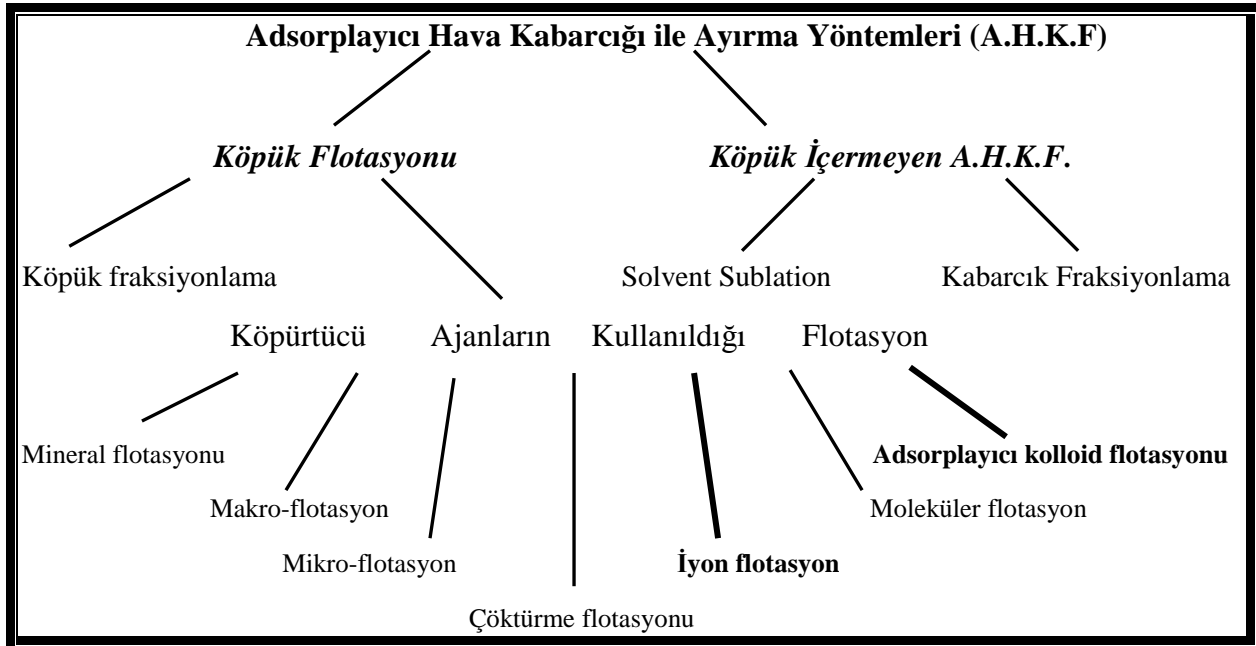
Bu bölümde, flotasyon yöntemi ile çalışmada kullanılan iyon flotasyonu ve adsorplayıcı kolloid flotasyonu yöntemleri hakkında bir bilgi verilecektir. Ağırlıklı olarak iyon flotasyonu yöntemi ile çalışmaların yürütülmesi sebebiyle, iyon flotasyonu yöntemi hakkında daha ayrıntılı bilgi verilecektir. Adsorplayıcı kolloid flotasyon hakkında ise verilecek bilgi ise kısa tutulacaktır.

Su ortamında bulunan metaller, indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometrisi (ICP–AES), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS), nükleer aktivasyon analizi (NAA), grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometrisi (GFAAS) ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) gibi spektroskopik yöntemler ile tayin edilmektedir. Bu metaller, sahip oldukları derişim değeri tayin sınır değerlerinin altında olduğunda doğrudan bu yöntemler ile tayin edilemezler. Bu sebeple bir özenginleştirmeye ihtiyaç duyulur. Günümüze dek bu amaçla, solvent ekstraksiyonu, adsorpsiyon, şelat oluşturucu reçine uygulanması, ön çöktürme ve iyon değıştirme gibi yöntemler kullanılmıştır. Bununla birlikte su ortamında bulunan metallerin birbirinden ve su ortamından ayrılması amacıyla yukarıda belirtilen yöntemler uygulanmaktadır. Ancak, söz konusu yöntemler bazı sakıncalara sahiptir. İşlem çözeltisi hacminin sınırlı olması (çok büyük hacimler ile çalışılmaması), işlem süresinin uzun olması, işlemin çok basamaktan oluşması, zararlı organik çözücülerin kullanılması ve düşük zenginleştirme faktörü gibi hususlar bu sakıncalardan bazılarıdır. Bu sakıncalar, filtrasyon ve santrifüjleme gibi yöntemler yerine flotasyon yönteminin kullanılması ile giderilebilir. Bu açıdan flotasyon yöntemi, ağır metallerin su ortamından uzaklaştırılması işleminde matrix etkisinin ortadan kaldırılmasına yönelik kullanılabilen en uygun, hızlı ve ucuz yöntem olarak bilinmektedir (Mizuike ve Hiraide, 1981; Atak, 1990; Kim vd., 1991; Cundeva ve Stafilov, 1997; Pavlovska vd., 1998; Cundeva vd., 2000, 2001, 2007; Rubio, 2002; Karimi vd., 2008).

Flotasyon yöntemi, su ortamında dağılmış halde bulunan katı veya sıvı partiküllerin, kolloidal partiküllerin ve çözelti bileşenlerinin yükselen hava kabarcıkları yardımı ile su yüzeyinde yüzdürüldüğü bir yöntemdir. Yöntemin en bilenen üstünlüğü, hızlı ve uygulamasının kolay olması bununla birlikte yüksek zenginleştirme faktörlerinin elde edilebilmesidir. Yöntemde partiküllerin yüzey özelliklerinin farklı olmasından ve sistem içerisinde oluşturulan hava kabarcıklarından yararlanır. Çözelti ortamındaki partiküller (hidrofobik partiküller) yüzey

özelliklerine veya çeşitli reaktiflerle yüzey özelliklerinin değiştirilmesine bağlı olarak hava kabarcığına ilişirler. Bu özellikleri göstermeyen diğer partiküller (hidrofilik partiküller) ise su içinde ıslanarak batarlar. Flotasyon yöntemi ilk olarak cevherlerin hazırlanması alanında ve farklı minerallerin bir arada bulunduğu sistemlerde, minerallerin birbirinden ayrılmasında kullanılmıştır. Günümüze dek, atıksuların arıtılmasında (askıdaki katı maddelerin ve yağların giderilmesi) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanında, yeni flotasyon düzenekleri geliştirilerek daha ileri ve yeni uygulama alanları oluşturulmuştur. Bu söz konusu alanlar: analitik kimya, evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılması, proteinlerin saflaştırılması ve kokuların giderilmesi, plastik malzemelerin saflaştırılması ve geri kazanılması, alglerin toplanması ve giderilmesi, mikroorganizmaların ayrılması ve meyve sularının saflaştırılması gibi alanlardır (Rubio vd., 2002).

Günümüzde farklı flotasyon yöntemleri bulunmaktadır. Tüm flotasyon yöntemleri Lemlich tarafından “adsorplayıcı hava kabarcığı ile ayırma yöntemi” şeklinde genel olarak isimlendirilmiştir. Şekil 2.3’de adsorplayıcı hava kabarcığı ile ayırma yönteminin (A.H.K.F.) gruplandırılması şematik olarak gösterilmiştir (Rubin ve Kramer, 1979).



Şekil 2.3 Adsorplayıcı hava kabarcığı ile ayırma yöntemlerinin şematik olarak sınıflandırılması (Rubin ve Kramer, 1979)

Bu çalışmada su ortamında 3’lü karışım halinde bulunan Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) metal iyonlarının birbirinden ayrılması ve geri kazanılması iyon flotasyonu yöntemi ve adsorplayıcı kolloid flotasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Bu iki yöntemle ait bilgiler aşağıda verilmiştir.

2.2.1 İyon Flotasyonu Yöntemi

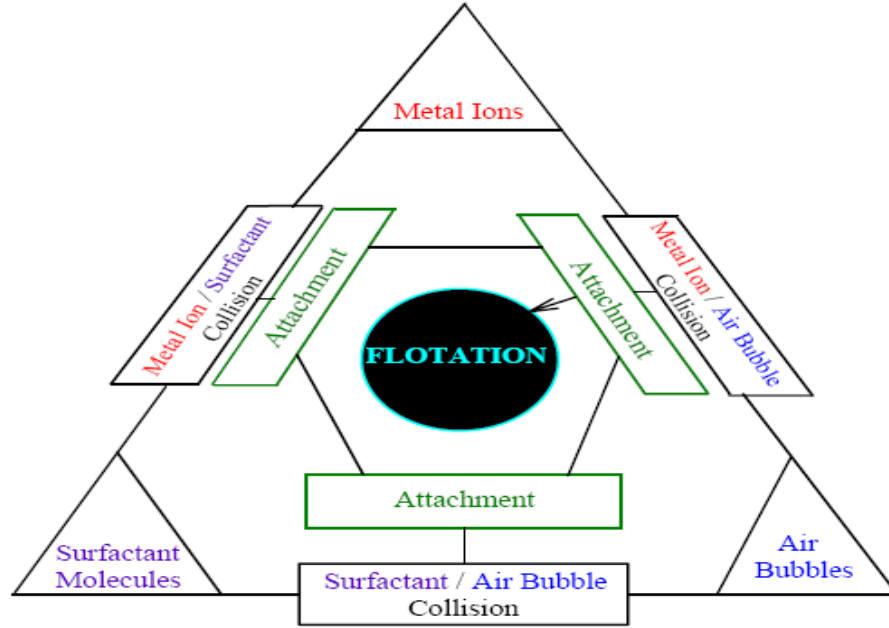
İyon flotasyonu su ortamında düşük derişimde bulunan metal iyonlarının giderilmesi ve geri kazanılmasında kullanılan bir ayırma yöntemidir. Bu yöntemde, yüzey aktif özellikte olmayan, yüzey aktif maddenin yükü ile zıt iyon yüküne sahip iyonların çözelti ortamından çözelti-hava ara yüzeyine taşınması gerçekleştirilir. Bu amaçla, iyonik bir yüzey aktif maddeden (toplayıcı) yararlanır. Çözelti içerisine sürekli gaz gönderilmesi ile büyük bir hacimde bir çözelti-hava ara yüzeyi elde edilebilir. İyon flotasyonunun temel prensipleri ilk olarak Sebba (1959,1962) tarafından tanımlanmıştır. Sebba (1959) tarafından iyon flotasyonu, su ortamında düşük derişimde bulunan metal iyonlarının ayrılması ve geri kazanılması amacıyla kullanılan bir ayırma yöntemi şeklinde ifade edilmiştir. Lemlich (1972); Pinfeld (1972); Bernasconi vd., 1988; Jdid ve Blazy (1980); Rubin (1991); Ke (1992); Matis ve Mavros (1991); Tessele vd., (1998); Liu ve Doyle (2002;2003), Doyle (2003) tarafından iyon flotasyonu yöntemini kullanarak çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiş ve yöntemin gelişmesi sağlanmıştır.

Bu yöntemde iyonik karakterde, uzun zincir yapısına sahip bir iyonik yüzey aktif madde (toplayıcı) çözelti ortamına ilave edilir. Bu yüzey aktif madde (örnek olarak; bu çalışmada kullanılan setiltrimetilamonyum bromür: CTAB) çözelti-hava ara yüzeyinde adsorbe edilir. Çözelti ortamında bulunan, yüzey aktif maddenin yükü ile zıt iyon yüküne sahip iyonlar nötralliteyi sağlayabilmek amacıyla, yüzey aktif madde tarafından adsorbe edilir. Eğer toplayıcı reaktif çözelti ortamındaki metal iyonlarına karşı, kendi bünyesindeki iyonlardan daha kuvvetli bir etkileşim gösterir ise bu metal iyonları seçimli olarak adsorbe edilir. Söz konusu etkileşim kimyasal veya elektriksel olabilir. Bazı durumlarda bu etkileşim uygun bir aktive edici (örnek olarak; bu çalışmada kullanılan EDTA gibi) ligand ile desteklenebilir. Çözelti ortamına belirli bir süre gaz (gaz olarak azot gazı veya hava) gönderilerek, büyük hacimli hava-çözelti ara yüzeyi elde edilir ve böylelikle metal iyonları toplayıcı ile birlikte köpük fazına geçer ve ortamdan uzaklaştırılmış olur. Burada çözelti içerisine gaz gönderilme süresi reaksiyon süresi olarak düşünülebilir. Uygun toplayıcı yüzey aktif madde ve farklı köpürtücü ajanın (örnek olarak; bu çalışmada kullanılan etanol) kullanıldığı durumda, çözelti ortamına gaz gönderilmesi ile hava kabarcıklarının bozulması önlenerek, köpük fazın oluşumu ve kararlılığı sağlanabilir (Doyle, 2003).

Bu yöntem ile iyonlar, yüklü kolloidler ve farklı endüstriyel atıksularda bulunan farklı kirlilikler giderilebilir. Yüksüz kolloidler de bir ön işleme tabi tutulduktan sonra iyon

flotasyonu yöntemi ile çözültü ortamından uzaklaştırılabilir (Matis ve Zouboulis, 1987).

İyon flotasyonu yöntemi çok bileşenli ve çok fazlı bir sistemde gerçekleşir. Şekil 2.4, flotasyon kolonunda meydana gelen metal iyonları, yüzey aktif bileşik ve hava kabarcıklarına ait fazları ve bu fazlar arasındaki etkileşimleri göstermektedir. Burada su, bu etkileşimlerin meydana geldiği sürekli ortam olarak düşünüldüğünden burada ayrı bir faz olarak gösterilmemiştir.



Şekil 2.4 Flotasyon işlemi süresince meydana gelen tüm etkileşim ve değişimler (Erdoğan, 2005).

Şekil 2.4'te yer alan ifadelerin aşağıda Türkçe karşılıkları verilmiştir.

Flotation: Flotasyon

Metal ions: Metal iyonları

Metal ion / Air bubble collosion: Metal iyonu / Hava kabarcığı çarpışması

Attachment: Yapışma, ilişme

Air Bubbles: Hava kabarcıkları

Surfactant / Air bubble collosion: Yüzey aktif madde / Hava kabarcığı çarpışması

Surfactant molecules: Yüzey aktif madde molekülleri

Metal ion / Surfactant collosion: Metal iyonu / Yüzey aktif madde çarpışması.

2.2.1.1 İyon Flotasyonu Yönteminde Oluşan Fazlar

2.2.2.1.1 Metal İyonları

Sistemin pH'ı farklı iyonik türlerin dağılımını etkiler. Genel olarak, su ligandı ile kompleks halindeki metal katyonlarının hidroliz olması pH'dan etkilenir. Bu şekilde hidrolize uğrayan türlerin yüzdesi pH değerinin artması ile artar.

2.2.2.1.2 Yüzey Aktif Madde

Bu tür bileşikler iki önemli kısma sahiptir. Bunlardan ilki suda çözünemeyen (hidrofobik, lipofilik) ve ikincisi ise suda çözünebilen (hidrofilik) kısımlardır. Hidrofobik kısım non-polar özelliktedir ve genellikle alifatik veya aromatik hidrokarbon kısma sahiptir. Halojen veya benzer gruplar ile karşılaştığında hidrofobik karakterde bir değişme görülmez. Hidrofilik kısım su ile karşılaştığı zaman kolayca reaksiyona girebilen polar gruplardan (özellikle hidroksil, karboksil gibi iyonik gruplardan) oluşur. Bu tür su seven eğilimlerin en büyük özelliği hava ve su ara yüzeyinde kuvvetli bir adsorpsiyon özelliği göstermesidir. Böylelikle, molekülün hidrofobik kısmı su ortamından uzaklaşabilir. Hidrofilik kısım da su içerisinde kalma eğilimi gösterir. Bu tür maddeler, yüzey aktif madde olarak isimlendirilir ve çözeltinin yüzey gerilimini düşürürler. Hidrofilik grupların yapısına bağlı olarak yüzey aktif maddeler şu şekilde sınıflandırılırlar:

Anyonik : Molekülün yüzey aktif kısmı bir negatif yüke sahiptir (Sodyumdodesil sülfat: SDS).

Katyonik : Molekülün yüzey aktif kısmı bir pozitif yüke sahiptir (Setiltrimetilamonyum bromür: CTAB).

Zwitter iyonik : Yüzey aktif kısım üzerinde hem pozitif hem de negatif yük bulunur (Dodesil betain).

Non-iyonik : Yüzey aktif kısımda herhangi bir iyonik yük bulunmaz (Triton X - 100).

Çok düşük derişimdeki yüzey aktif maddelerin su ortamında çözünme eğilimi yüksektir. Derişim arttıkça, adsorpsiyon da artar. Bu artma neticesinde, yüzey aktif bileşiğin hidrofobik kısımları birleşerek misel yapı (kapalı ağ yapı) oluşturur. Hidrofilik kısımlar, su ve zıt yüklü iyonlar ile etkileşimi arttırmak amacıyla misel yapının en dış kısmında kalırlar. Burada zıt

yüklü iyonlar, en dıştaki gruplara kuvvetli bir bağ ile bağlı durumdadır. Bu şekilde hidrofilik ve hidrofobik kısımlar arasındaki itme gücü büyük ölçüde azalır. Çözelti ortamında misel yapının ilk oluşmaya başladığı derişim değeri, kritik misel derişimi (C.M.C) olarak isimlendirilir. Misel oluşumu sistemin serbest enerjisini de azaltır.

2.2.2.1.3 Hava Kabarcıkları

Sisteme hava kabarcıklarının gönderilmesi işlemi, hidrofobik partiküllerin hidrofilik olanlardan seçimli olarak ayrılarak köpük faza alınıp, taşınması amacıyla uygulanır. Klasik bir flotasyon hücresinde hava kabarcığı boyutu 0.5 ile 1.0 mm arasında olmalıdır. Kabarcık boyutu azaldığında sistemdeki kabarcık sayısı ve buna bağlı olarak yüzey alanı artar, iyi bir flotasyon etkinliği elde edilir.

2.2.2.1.4 Köpük ve Köpük Oluşturucu Maddeler

İki hava kabarcığı birbiriyle etkileştiğinde, aralarındaki sıvı film tabakası inceler ve kırılır. Bu şekilde hava kabarcıkları birleşir. Belirli bir akış hızında oluşturulan köpük fazı ne kadar sık olursa iyon flotasyonu etkinliği de o denli yüksek olur. Bu da oluşan hava kabarcıklarının küçük olması ile sağlanabilir. Bu şekilde daha geniş yüzey alanı elde edilmiş ve iyon flotasyonu etkinliği artırılmış olur. Köpürtücü maddelerin ilavesi ile küçük hava kabarcıkları elde edilir. Bunun sebebi çözeltinin yüzey gerilimindeki düşmedir. Köpürtücü ajan derişimi yüksek olmamalıdır. Flotasyon sistemlerinde kullanılan tüm köpürtücü ajanların en önemli özelliği, sahip oldukları noniyonik polar gruplarıdır. Metil izobutil karbinol (MIMC), etanol, polypropilen glikol, kullanılan köpürtücü ajanlardan bazılarıdır. Etanol diğerlerine göre daha iyi etkinlik gösterir.

2.2.1.2 İyon Flotasyonunda Meydana Gelen Etkileşimler

Flotasyon işlemindeki üç faz birbiri ile çarpışma, bağlanma ve bağlanmanın tekrar bozulması gibi olaylar ile bir etkileşim içerisindedir. Bu olaylar, ortam koşullarına bağlı olarak eş zamanlı veya sıralı bir şekilde gerçekleşebilir. Her bir faza ait kimyasal ve fiziksel özellikler flotasyon sonucunu etkiler. Meydana gelen bu alt işlemler şu şekilde açıklanabilir:

A) Çarpışma

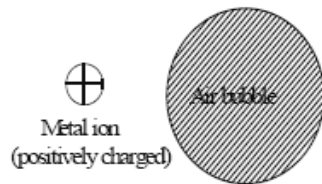
Üç faz arasında meydana gelecek çarpışma olasılığını etkileyecek temel fiziksel özellikler, fazı oluşturacak partiküllerin büyüklüğü, yoğunluğu, sayısı ve şekli olarak sıralanabilir.

B) Bağlanma

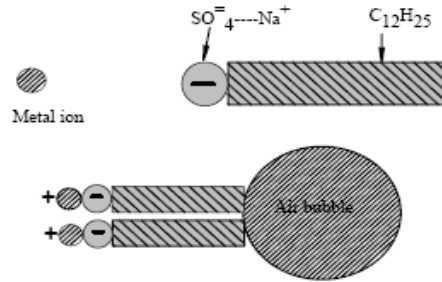
İki birimin birbirine bağlanması, aralarında bulunan suyun çarpışma esnasında dışarı çıkması ile gerçekleşebilir. Çarpışan partiküller birbirine yapışırlar. Bu şekilde birbirleri üzerinde bir etki oluştururlar. Ne kadar fazla molekül çarpışır ise bağlanma olasılığı da o kadar yüksek olur. Ayrıca, yüzey aktif moleküller-metal iyonu, yüzey aktif moleküller-hava kabarcığı ve metal iyonu-hava kabarcığı ikililerinden her biri için ayrı bir bağlanma olasılığı söz konusudur.

A) Yüzey Aktif Madde ve Metal İyonu / Yüzey Aktif Moleküle Bağlanma

Kimyasal türlerin flote edilebilmesi, türlerin hidrofobik olmasına bağlıdır. Flote edilecek maddeler, polar gruplara sahip uygun bir toplayıcı yardımıyla hidrofobik hale getirilebilir. Bu gruplar sıvı-gaz ara yüzeyinde adsorplanabilmelidir. Örnek olarak, anyonik yüzey aktif maddeler negatif yüklü kısımlara sahiptir. Hidrokarbon zinciri, çökeltilinin hidrofobiklik karakterini artırırken, bu negatif kısımlar katyonları üzerine adsorbe eder. Etkileşim sonucunda, hidrokarbon zinciri sisteme gönderilen gaz kabarcıkları üzerine sıkıca bağlanır ve katyonlar sıvı fazdan kolaylıkla ayrılmış olurlar. Şekil 2.5.a yüzey aktif madde kullanımı söz konusu olmadığı durumda hava kabarcığı üzerine metal iyonunun bağlanmadığını göstermektedir. Yine Şekil 2.5.b'de ise yüzey aktif madde varlığında metal iyonunun kabarcık üzerine bağlanmasını göstermektedir.



Şekil 2.5.a



Şekil 2.5.b

Şekil 2.5.a Yüzey aktif madde olmadığı durumda bağlanma (solda)

Şekil 2.5.b Yüzey aktif madde varlığında bağlanma (sağda)

Şekil 2.5.a ve Şekil 2.5.b'de ifade edilen terimlerin Türkçe karşılıkları aşağıda

belirtilmektedir.

Metal ion (positively charged): Metal iyonu (pozitif yüklü)

Air bubble: Hava kabarcığı

Burada verilen yüzey aktif madde SDS'dir. $C_{12}H_{25}$ yüzey aktif maddenin en iç kısmında bulunan hidrofobik özellikteki dodesil (uzun zincir yapısındaki alkil) grubudur. $Na^+SO_4^-$ ise zincirin en uç kısmında bulunan, hidrofilik özellikteki iyonik kısmıdır. İyon flotasyonunda kullanılan toplayıcının miktarı önemlidir. Genel olarak, çözeltideki metal iyonlarının maksimum miktarda giderilmesi için sınır değerden biraz daha fazlası kullanılır. Aşırısının kullanılması durumunda efluentte toksik derişimlere ulaşma ve aşırı köpük oluşumu gibi durumlar ile karşılaşılabilir.

B) Hava – Su Ara Yüzeyinde Yüzey Aktif Maddenin Adsorplanması

Küçük hava kabarcıklarının oluşması ile yüzey aktif madde hava-su ara yüzeyinde adsorplanır ve böylece kararlı köpük fazı elde edilir. Bu durum aynı zamanda çarpışma ve bağlanma alt işlemlerini de etkiler. Bu sebeple flotasyon yönteminde genel olarak su ortamında çözünebilen yüzey aktif maddeler kullanılır.

2.2.1.3 Anorganik Ajanlar, Aktive Ediciler ve Aktivasyonu Azaltıcı Maddeler

Flote edilmek istenen iyonun istenen zaman diliminde seçimli olarak ayrılması ve flotasyon işleminin geliştirilmesi amacıyla sisteme çeşitli reaktifler ilave edilebilir. Gösterdikleri etkiye göre bu ilave edilen reaktif türleri şu başlıklar altında toplanabilir:

- Sistemin pH değerini kontrol ediciler,
- Toplayıcı olarak kullanılan yüzey aktif reaktife ait iyonların oksidasyon durumunu düzenleyiciler,
- Çözeltideki ve HS^- , CN^- , OH^- gibi iyonlar ile kompleksleşme veya çökelme yolu ile oluşan ara yüzeylerdeki metal iyonu derişimini kontrol edici reaktifler olarak sınıflandırılabilir.

(Erdoğan, 2005).

2.2.1.4 İyon Flotasyonunu Etkileyen Parametreler

2.2.2.4.1 Yüzey Aktif Madde (Toplayıcı) Derişimi

Oluşan köpük fazı, yüzey aktif maddenin derişimine bağıdır. Yüksek miktarda köpük fazın oluşması, genel olarak oluşan yüzey aktif madde-iyon fazının oluşumunu destekleyerek oluşan bu yapının tekrar çözelti fazına geçmesini önler. Genel olarak, yüzey aktif maddenin köpürtücü ajan olarak etanoldeki çözeltisi işlem çözeltisine ilave edilir. Köpük fazının aşırısı ise istenmeyen bir durumdur, flotasyon etkinliğini düşürür. Bunun sebebi, çözelti içerisindeki iyonik türlerin kendi aralarında ve yüzey aktif madde ile hava kabarcığı yüzeyinde ilişebilmek için rekabet göstermesidir. Yüzey aktif madde derişimi, kritik misel derişim değerinin üzerinde olduğu durumda da flotasyon etkinliği düşer. Bunun sebebi yapısındaki hidrofobik yüzeyler sebebiyle çözelti yüzeyinde yüzebilme özelliğini yitirmesidir.

2.2.2.4.2 Hava Kabarcığı ve Gaz Akış Hızı

Yapılan çalışmalarda küçük gözenek çapına sahip sistemlerde düşük hızda ve uzun süre boyunca sisteme gaz akışı sağlandığında iyi bir iyon flotasyonu etkinliğinin elde edildiği görülmüştür. Oluşturulan hava kabarcıklarının boyutu düşük olduğunda kabarcıkların yüzey alanı ve dolayısıyla adsorpsiyonun artmıştır. Ayrıca, flotasyon kolonunda bulunan sinterlenmiş cam tabaka geçirgenliği ve kabarcık boyutu gaz akış hızı üzerinde etkilidir.

2.2.2.4.3 Sıcaklık

Sıcaklık parametresi, çözünürlük üzerinde etkilidir. Dolayısıyla iyon flotasyonu üzerinde de etkiye sahiptir. Sıcaklık arttıkça köpük fazın kararlılığı azalır. Bu etki, işlemin ekzotermik olmasından ileri gelir ve sıcaklık arttıkça hava kabarcığına tutunan yüzey aktif madde miktarı azalır ve buna paralel olarak çözelti ortamından iyonların uzaklaştırılması da zorlaşır.

2.2.2.4.4 pH

İyon flotasyonu yöntemi, pH'ın değışimine karşı duyarlıdır. Bu sebeple çalışma pH değerinin işlem süresince korunması gerekir. pH değerinin iyon flotasyonu üzerindeki etkileri şu şekilde özetlenebilir.

1. Kompleks oluşumu veya hidroliz gibi olaylar sebebiyle çözelti ortamından uzaklaştırılmak istenen iyonların yükü değışebilir. İyonlar hidroksitleri şeklinde

çökebilir ve iyon flotasyonu yerine çöktürme flotasyonu yöntemine göre ortamdan uzaklaştırılabilir. pH değişimi bu durumda işlemin yapısını da değiştirmiş olur.

2. pH kullanılan yüzey aktif maddenin iyonik yapısını muhafaza edecek bir değerde olmalıdır. Örnek olarak amin veya zayıf asidik özellikte toplayıcılar sırası ile kuvvetli veya zayıf asidik pH değerlerinde iyonlaşamazlar. İyonik şiddetin arttığı durumda flotasyon işleminin gerçekleşmesi güçleşir (iyonik şiddet pH değeri çok uç değerlere ayarlandığı durumda artar).
3. Köpük faz kararlılığı pH değerindeki değişimlerden etkilenir. Bu durumda oluşan yüzey aktif madde-iyon yapısı bozulur (yüzey aktif madde-iyon yapısı köpük faz içerisinde bulunduğu için) (Sebba, 1965).

2.2.2.4.5 İyonik Şiddet

İyonik şiddetin artması pH değerini etkileyeceği için, iyon flotasyonu çalışmaları için istenmeyen bir durumdur.

2.2.2.4.6 Çözelti Derişimi

Çözelti ortamındaki iyonların derişim değeri $10^{-5} - 10^{-3}$ M olduğu durumlarda iyon flotasyonu yöntemi kullanılır. Bu derişim değerinin yukarısında, oluşan yüzey aktif madde-iyon bileşiminin miktarı da fazla olacaktır. Aşağısında olduğu durumda ise, flotasyon için gerekli köpük fazı oluşumu gerçekleşmez. Bu sebeple, iyon flotasyonu düşük derişimli iyonların çözelti ortamından uzaklaştırılmasında kullanılması daha uygundur. İyon flotasyonunda oluşan yüzey aktif madde-iyon bileşiği kimyasal bir bileşiktir. Bu bileşiği oluşturan türler stokiometrik oranda reaksiyona girmelidir. Yüzey aktif maddenin çok düşük miktarda kullanılması da aynı çok yüksek derişimde olduğu durumdaki gibi bir etkiye sebep olur. Etkili bir uzaklaştırma etkinliği elde edilmez (Matis ve Zouboulis, 1987; Doyle, 2003; Erdoğan, 2005).

2.2.2.4.7 Kolon Yapısı ve Boyutu

Kolonun yapısı ve düzenlenmesi işlemin etkinliğini etkiler. Metallerin su ortamından uzaklaştırılması, kolon içerisine gönderilen gaz kabarcıklarının yüzey alanı ile doğrusal olarak ilişkilidir. Bu sebeple iyon – yüzey aktif madde ikilisinin gaz kabarcığı ile etkileştiği ara yüzeyin arttırılması gerekir. Ayrıca oluşturulacak sistemde kütle transferinin yüksek olmasını

sağlamak amacıyla çözelti içerisine gönderilen gaz hızının düşük olması ve küçük gaz kabarcıklarının oluşması ayrıca önemlidir. Bu şekilde geniş ara yüzeyler ve yüksek kütle transferi, dolayısıyla da iyi bir iyon flotasyonu etkinliği elde edilebilir. Kolon sistemi iyon flotasyonu uygulamalarında genel olarak tercih edilen sistemdir. Hava kabarcıklarının kolon içerisinde kalma zamanı hava kabarcıklarının çözelti içerisinde dengeye ulaşmasını etkiler. Bu bakımdan büyük uzunlukta kolon kullanılmasındansa daha küçük uzunlukta ve daha geniş çapa sahip bir kolonun kullanılması ile iyon flotasyonu etkinliği artırılabilir. İyon flotasyonu yöntemi kolon çalışmalarında metallerin tamamının geri kazanılması için gerekli reaksiyon süresi 30 ile 100 dakika arasında değişmektedir. Yöntem uygulanırken geri karıştırma işlemine de gerek duyulur. Bundaki amaç en fazla geri kazanımı madde kaybı olmaksızın elde etmektir. Bunun için sistem, birkaç kolondan oluşmalıdır. Kolon tercihi yapılırken bu noktalara önem verilmelidir (Matis ve Zouboulis, 1987; Doyle, 2003; Akçin, 2004).

Bizim çalışmalarımızda gerçekleştirilen tüm flotasyon uygulamalarında kullanılan düzenek Şekil 3.5'te verilmiştir.

2.2.1.5 İyon Flotasyonunda Seçicilik

Uygun toplayıcı reaktif ve flotasyon koşulları ile iyonların seçimli halde birbirinden ayrılması ve geri kazanılması sağlanabilir. Aynı işaretli, farklı oksidasyon basamağına sahip iki metal iyonunu içeren bir metal karışımı çözeltisi için, çözelti ortamındaki yüksek oksidasyon numarasına sahip iyon türü için seçicilik yüksektir. Bununla birlikte, aynı işaret ve sayısal değerdeki iyon yüküne sahip metal türleri için seçiciliğin farklı olması, metal türlerinin kristal iyonik yarıçapının ve yüzey aktif madde ile oluşturdukları bileşiğin stabilite sabitlerinin farklı olmasından ileri gelmektedir. İyon flotasyonu işleminde adsorpsiyon yoğunluğunu etkileyen etmenler; iyonu yükü, iyonik yarıçap, hidrofobik etkileşimler ve yüzey aktif madde ile şelat oluşumu gibi etmenlerdir. Söz konusu etmenlerin etkileri çözelti ortamında uygun bir ligandın ilave edilmesi ile giderilebilir. Nötral veya anyonik karakterde ligantlar varlığında çözeltilerin yüzey aktivitesi, adsorpsiyon yoğunluğu ve metallerin iyonik yarıçap değeri değişir. Buna ilaveten metallerin iyon flotasyonu etkinliği değişir (Matis ve Zouboulis, 1987; Doyle, 2003).

2.2.2 Adsorplayıcı Kolloid Flotasyonu

Bu yöntemde ayrılma, metal iyonunun sistemde toplayıcı ajan olarak kullanılan bir çökelti (kolloid) üzerinde adsorplanması ile gerçekleşir. Gaz akımında kabarcıklar çökelti üzerine adsorplanır ve ardından bu yapı uygun bir yüzey aktif madde kullanılarak yüzdürülür. Bu

yöntemde ditiyokarbamat türevleri toplayıcı ajan olarak kullanılmıştır. İyon flotasyonunda toplanması istenen iyonik türler ile zıt yüklü yüzey aktif madde toplayıcı ajan olarak kullanılırken, adsorplayıcı kolloid flotasyonunda yukarıda belirtildiği gibi özel kompleks ajanları kullanılmaktadır. Bu çalışmada Akçin (2004); Stafilov vd., (2004); Bundalevska vd., (2005); Cundeva vd., (2005) çalışmalarına uygun olarak adsorplayıcı kolloid flotasyonu yöntemi ile 3'lü karışım halindeki Cu(II), Mn(II), Fe(III) metal türlerinin seçimli olarak birbirinden ayrılması ve geri kazanılması hedeflenmiştir. Elde edilen verilerin iyon flotasyonu yöntemi ve literatürde bu yöntemin uygulandığı diğer çalışmalara ait verilerle karşılaştırılması düşünülmüştür.

2.3 Elementler Hakkında Genel Bilgi, Elementlerin Çevreye Atılımı ve Etkileri

Bu çalışmada bakır, mangan ve demir gibi metalleri içeren sentetik su örnekleri ile çalışılmıştır. Söz konusu metaller hakkında genel bilgi, fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkındaki bilgiler ile elementlerin yol açtığı etkiler şu şekilde özetlenmiştir.

2.3.1 Elementler Hakkında Genel Bilgi

2.3.1.1 Bakır Elementi Hakkında Bilgi

A) Genel bilgi

Bulunuşu: Eski uygarlıklarda da bu metalin kullanıldığına dair bulgular vardır. Madenin ilk çıkarılış tarihi 5000 yılın üzerinde bir geçmişe dayanır.

Görünüşü: Parlak ve kırmızımsı bir renge sahiptir. Yumuşaktır ve kolayca şekil verilebilir.

Kaynağı: Kendiliğinden oluşmaz, ancak kalkopirit ve bornit gibi minerallerde bulunur. Bakır cevheri (bakır sülfürleri, oksitleri ve karbonatları) ABD, Kanada ve daha birçok yerde de bulunmaktadır. Bu cevherlerden ve minerallerden bakır, döküm, liç işlemi ve elektroliz gibi yöntemlerle elde edilir.

Kullanım alanı: Çoğunlukla bakır elementi elektrik şebekesi ve motorları gibi elektrik ekipmanlarında kullanılır. Pirinç ve bronz bakırın en bilinen alaşımlarıdır. Genelde bu formları kullanılır. Aynı zamanda paralarda ve silah yapımında kullanılmaktadır.

Biyolojik rolü: Bakır canlı yaşamında eser element olarak görev görür. Ancak aşırı miktarı toksik etki gösterir. Bakır insan vücudunda enzim bileşimine girer. Vücutta bakırın günlük düzeyi günlük beslenmedeki bakır, molibden ve sülfat dengesine bağlıdır. DSÖ (Dünya Sağlık Örgütü) 1998 verilerine göre yetişkinlerde alınması gereken maksimum günlük miktar vücut ağırlığının kilogramı başına 20 µg'dır.

B) Kimyasal ve fiziksel özellikleri

Periyodik tabloda 11. grupta, 4. periyotta yer alan d bloğu 1B grubu geçiş elementidir. 1. iyonlaşma enerjisi 745.5 kJ/mol'dür. Temel olarak 2+ yükseltgenme basamağındadır. Ancak 1-, 0, 2+ ve 3+ yükseltgenme basamaklarına da sahiptir. Bakır iyi bir ısı ve elektrik iletkenidir. Bu sebeple de elektrik sanayinde yaygın olarak kullanılır. Hava ve su ortamlarında direnç gösterir ancak, zaman içinde atmosfer koşullarında yüzeyinde karbonat formu oluşumu sebebiyle yeşil bir tabaka varlığı gözlenir. CuF, CuF₂, CuCl, CuCl₂, CuCl₂.2H₂O, CuBr, CuI, CuO, Cu₂O, CuS, Cu₂S, Cu₂Se, CuSe, CuTe, Cu₂Te gibi bileşikler bulunmaktadır.

Atom numarası - 29

Bağıl atom kütlesi (¹²C=12.000) - 63.546

Erime noktası ve kaynama noktası (K) - 1357.77 ve 3200

Kaynama noktası - 3200 (K)

Yoğunluğu (g/mL) - 8.920 (293 K)

Temel haldeki elektronik konfigürasyonu - [Ar]3d¹⁰4s¹

Elektron ilgisi (kJ/mol) - +118.40

2.3.1.2 Mangan Elementi Hakkında Bilgi

A) Genel bilgi

Bulunuşu: Element olarak Scheele, Bergman ve arkadaşları tarafından tanımlanmıştır. Grahn tarafından da 1774 yılında Stockholm, İsveç'te izole edilmiştir.

Görünüşü: Gri-beyaz renkte bir metaldir. Demire benzer. Ancak daha sert ve kırılımandır.

Kaynağı: Mangan mineralleri yaygın olarak bulunmaktadır. En çok bilineni pirolusit ve rodokrosittir. Mangan cevherleri okyanus derinliklerinde bulunmaktadır. Bu cevherler %24 oranında manganla birlikte küçük miktarda da başka elementleri de içerir.

Kullanım alanı: Birçok önemli alaşımlar halinde kullanılmıştır. Çelik sertliğinde ve yine de

esnekliğe sahip bir yapıdadır. Alüminyum ve antimon ile yüksek seviyede ferromanyetik özellik gösteren alaşımlar oluşturur. Kantitatif analizlerde güçlü oksitleme niteliğinden ötürü Mn(II) oksitleri şeklinde kullanılır. Ayrıca mangan (IV) oksitleri yine depolarize edici birim olarak kuru pillerde kullanılır.

Biyolojik rolü: Mangan canlı yaşamında eser element olarak görev görür. Yokluğunda kemiklerde zayıflama görülür. Aynı zamanda B vitamininden yararlanılması için mangan gerekmektedir. Mangan tozlarına ve bileşiklerine aşırı miktarda maruz kalınması durumunda gelecekte karsinojen etki gösterebileceğinden ötürü kaçınılması gerekmektedir. DSÖ 1981 verilerine göre günlük olarak alınması gereken miktar yetişkinler için 2-3 mg/gün; çocuklarda ise 1.25 mg/gün'dür.

B) Kimyasal ve fiziksel özellikleri

Mn ile gösterilir. d-blok elementidir. 1. iyonlaşma enerjisi 717.3 kJ/mol'dür. 0, 2+, 3+, 4+, 5+, 6+ ve 7+ yükseltgenme basamaklarına sahiptir. Periyodik tablonun 7B grubunda bulunur. Kimyasal olarak aktif bir elementtir. Kolayca ve yavaş yavaş soğuk su içerisinde ayrışır. Safsızlık içerdiği durumlarda dahi kimyasal olarak aktiftir. Oksijenle etkileşerek yanar. MnF_3 , MnF_4 , $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $MnCl_2$, $MnCl_3$, $MnBr_2$, $MnI_2 \cdot 4H_2O$, MnI_2 , MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_2O_7 , Mn_3O_4 ve $MnSe$ gibi bileşikleri bulunmaktadır.

Atom numarası - 25

Bağıl atom kütlesi ($^{12}C=12.000$) - 54.938

Erime noktası ve kaynama noktası (K) – 1519 ve 2234

Yoğunluğu (g/mL) - 7.470 (293 K'de)

Temel haldeki elektronik Konfigürasyonu - $[Ar]3d^54s^2$

Elektron ilgisi (kJ/mol) - +94

2.3.1.3 Demir Elementi Hakkında Bilgi

A) Genel bilgi

Bulunuşu: Demir uzayda en çok bulunan elementlerden birisi olup yerkabuğunda %5 oranında bulunur. Bu demirin büyük bir çoğunluğu, hematit, manyetit, ve takonit mineralleri içinde oksitli olarak bulunur. İlk demir izabe (ergitme) işlemlerinde, hem ısı kaynağı hem de redükleme aracı olarak odun kömürü kullanılmıştır. 18. yüzyıl İngiltere'sinde ağaç kaynaklarının azalmasıyla birlikte alternatif olarak kok kömürü kullanılmıştır.

Görünüü: Metalik gri renklidir. Katı haldedir.

Kaynağı: Demir, yer kabuğunda en çok bulunan metaldir. Demir metali, demir cevherlerinden elde edilir ve doğada nadiren elementel halde bulunur. Metalik demir elde etmek için, cevherdeki safsızlıkların kimyasal redüksiyon yoluyla uzaklaştırılmaları gerekir.

Kullanım alanları: Demir, tüm metaller içinde en çok kullanılanıdır ve tüm dünyada üretilen metallerin ağırlıkça %95'ini oluşturur. Düşük fiyatı ve yüksek dayanıklılık özellikleri demiri, otomotiv, bilgisayar, gemi gövdesi yapımı ve binaların yapısal bileşeni olarak kullanımında vazgeçilmez kılar. Çelik, en çok bilinen demir alaşımı olup, demirin diğer kullanım formları da vardır.

Biyolojik rolü: Demir, bakır ve kalsiyum gibi bazı minerallerin emilimi ve kanda oksijeni taşıyan kırmızı kan hücrelerinin ve çeşitli enzimlerin üretimi için gereklidir. Ayrıca, bağışıklık sistemini de güçlendirir. Besin maddeleri ve suda bulunur. Toprakta da bol miktarda demir bileşikleri bulunur. Demir eksikliğine demir eksikliği anemisi (kansızlık) denir.

B) Kimyasal ve fiziksel özellikleri

Fe ile gösterilir. 8D grubu elementidir. 1. iyonlaşma enerjisi 762.5 kJ/mol'dür. +2, +3, +4, +6 yükseltgenme basamaklarına sahiptir. Doğada katı halde bulunur. Hacim merkezli kübik kristal yapısına sahiptir. Demir elementinin bazı önemli bileşikleri şunlardır: Fe(CH₃COO)₂, Fe(CH₃COO)₃, Fe(CN)₂, Fe(CN)₃, Fe(IO₃)₂, Fe(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, Fe(SCN)₂, Fe(SCN)₃, Fe₂(SO₄)₃, FeSO₄, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe₃O₄, FeC₂O₄, FeCl₂, FeCl₃, FeCO₃, FeCr₂O₇, FeCrO₄, , FeO, FeS, FeSO₃.

Atom numarası - 26

Bağıl atom kütlesi (¹²C=12.000) - 55.845 g/mol

Erime noktası ve kaynama noktası (K) – 1811 ve 3134

Yoğunluğu (g/mL) - 7.847 (293 K)

Temel haldeki elektronik konfigürasyonu - [Ar]3d⁶4s²

Elektron ilgisi (kJ/mol) - +15.97

(Martell, 1975; Therald, M.,1980; Shackleford, 2004, [1] www.; [2] www.; [7] www.).

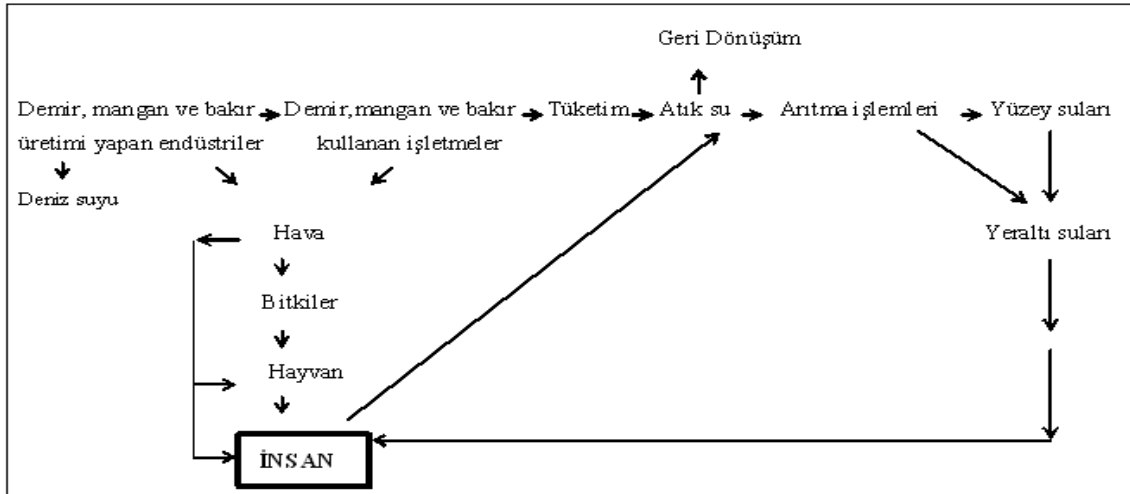
2.3.2 Elementlerin Çevreye Atılımı ve Etkileri

Metal cevherleri işlenmeye başlandığından beri metaller, doğal çevrimler dışında çevre ortamlarına yayılmaya başlamıştır. Çevre ortamlarından özellikle su için en fazla, sanayi atıklarından ileri gelen ağır metaller kirlilik oluşturmaktadır. Bu çalışmada kullanılan demir, mangan ve bakır ağır metal türleri birçok endüstride yaygın kullanılmaktadır. Çizelge 2.1 söz konusu kullanım alanlarını göstermektedir (Eckenfelder, 1989, Kahvecioğlu v.d., 2004).

Çizelge 2.1 Çalışılan metallerin su ortamına atıldığı bazı temel endüstriler (Eckenfelder, 1989)

DEMİR, BAKIR ve MANGAN GİBİ METAL ATIKLARININ OLŞUMUNA NEDEN OLAN ENDÜSTRİLER		
BAKIR	MANGAN	DEMİR
- Kağıt endüstrisi ve enerji üretimi (termik), gübre sanayi ve demir-çelik sanayi, metal tekopaj ve kaplama banyoları	- Çelik alaşımı, kuru pil, cam ve seramik, boya, vernik ve mürekkep üretimi gerçekleştiren sanayiler	- Maden işleme ve cevher öğütme, kimya endüstrisi atıksuları, boya üretimi ve metal işleme, tekstil ve petrol rafinerileri

Şekil 2.6 şematik olarak belirlenen metal türlerinin çeşitli basamaklardan geçerek insana ulaşımını göstermektedir.



Şekil 2.6 Metallerin su ortamlarına atılımının şematik olarak gösterilişi (Kahvecioğlu v.d., (2004)'e göre düzenlenmiştir)

Kirlenen hava, su ve toprak gibi ekolojik ortamlar, bünyesinde barındırdığı canlı organizmalar için bir tehlike oluşturmaktadır. Bahsedilen çevre ortamlarından en önemlisi sudur. Bunun sebebi diğer ortamlardaki kirliliklerin de çeşitli etkenlerle zaman içerisinde su ortamına ulaşmasıdır. Su ile bu kirlilikler kolaylıkla canlı organizmalara, özellikle de insana ulaşabilir.

Bu sebeple günümüze dek metallerin çevre ortamından uzaklaştırılması amacıyla farklı yöntemler geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Çizelge 2.2, metallerin uzaklaştırılmasına yönelik kullanılan kimyasal arıtım yöntemlerini göstermektedir (Eckenfelder, 1989).

Çizelge 2.2 Kimyasal arıtım teknolojileri (Eckenfelder, 1989)

Arıtma Metodu	Atık tipi	İşletme şekli	Arıtım derecesi	Yorum
İyon değişimi	Kaplama, nükleer	Reçine rejenerasyonlu sürekli filtrasyon	Deminerale su ve ürün geri kazanımı	Rejeneranıtta nötralizasyon ve katı madde giderimi
İndirgeme ve çöktürme	Kaplama, ağır metal	Kesikli veya sürekli arıtım	Askıda koloidal maddelerin tam giderimi	Kesikli arıtım için 1 günlük kapasite; Sürekli arıtım için 3saat kalma zamanı; Çamur uzaklaştırma veya susuzlaştırma gerekebilir.
Koagülasyon	Karton, rafineri, kauçuk, boya, tekstil	Kesikli veya sürekli arıtım	Askıda koloidal maddelerin tam giderimi	Flokülasyon ve çöktürme tankı veya çamur (blanket) yatağı; pH kontrolü gerekebilir.
Adsorpsiyon	Toksik ve organikler, zor ayrışan bileşikler	Toz karbonlu granüle kolon	Birçok organikte tam arıtım	Toz karbon aktif çamur prosesinde kullanılır
Kimyasal oksidasyon	Toksik ve zor ayrışan bileşikler	Kesikli veya sürekli ozon veya katalizlenmiş hidrojen peroksit	Kısmi veya tam oksidasyon	Organiklerin daha çok biyolojik parçalanabilir olması için kısmi oksidasyon

Şekil 2.6'da ifade edildiği gibi ağır metaller, zaman içerisinde canlı organizmalara ulaşır ve burada büyük oranda birikirler. Böylece oluşabilecek olumsuz etki de artar. Tanım olarak bakıldığında ağır metaller, fiziksel açıdan yoğunluğu 5 g/cm^3 'den daha yüksek olan metallerdir. Kurşun, kadmiyum, demir, kobalt, bakır, mangan olmak üzere 60'tan fazla metal bu gruba girmektedir. Bununla birlikte ağır metallere bazıları eser element olarak bilinirler. Bu tür metaller canlı organizmada son derece düşük miktarda bulunmalıdır. Bunlar demir, mangan, kobalt, bakır, çinko, molibden, vanadyum, krom ve kalaydır. Canlı organizmada çoğu enzimlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir. Aşağıda verilen Çizelge 2.3'te çalışmada kullanılan metal türlerinin eser element olarak vücuttaki eksikliğinde ve aşırısında görülen durumlar özetlenmektedir (Martell, 1975).

Çizelge 2.3 Eser metallerin eksikliği veya aşırısında görülen durumlar (Martell, 1975)

METAL	EKSİKLİĞİNDE GÖRÜLENLER	AŞIRISINDA GÖRÜLENLER
Fe	Anemi hastalığı	Hacmochromatosis hastalığı
Cu	Anemi; damarlarda yırtılma; kemik yapısında bozulmalar	Sinir hücresi, akciğer, böbrek ve kılcal damarlarda bozulmalar
Mn	Gelişme bozukluğu; iskelet yapısında anormallikler; beden işlevlerinde düzensizlik.	Parkinson hastalığında görülen sinir sistemine ait belirtiler.

2.4 Çalışmada Kullanılan Kompleks Oluşturucu Bileşikler Hakkında Bilgi

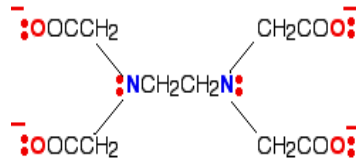
Metallerle kompleks oluşturması amacıyla, pH değişimine bağlı parapumping ve iyon flotasyonu çalışmalarında etilendiamintetraasetik asit (EDTA); adsorplayıcı kolloid flotasyonu çalışmasında ise heksametilenamin–heksametilenditiyokarbamat (HMA-HMDTC) bileşiği kullanılmıştır. Bu sebeple bu bölümde, EDTA ve HMA-HMDTC hakkında bilgi verilecektir (çalışmaların büyük bir kısmında kullanılması sebebiyle, EDTA hakkında daha ayrıntılı bilgi verilecektir).

2.4.1 Etilendiamintetraasetik Asit (EDTA) Hakkında Bilgi

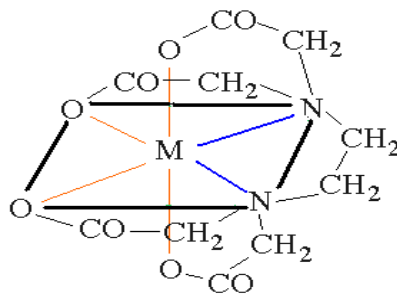
pH değişimine bağlı parapumping ve iyon flotasyonu yönteminde sentetik su örneğinde bulunan Cu(II), Mn(II) ve Fe(III) ile kompleks oluşturması amacıyla EDTA kullanılmıştır.

2.4.1.1 Molekül Yapısı

EDTA iki azot, dört oksijen atomu olmak üzere altı donör atomu bulunduran altı dişli bir şelat oluşturucu ligandır. Şekil 2.7’de klasik yapısal formülü, Şekil 2.8’de ise metal-EDTA kompleksinin yapısı görülmektedir.



Şekil 2.7 EDTA⁴⁻ iyonu

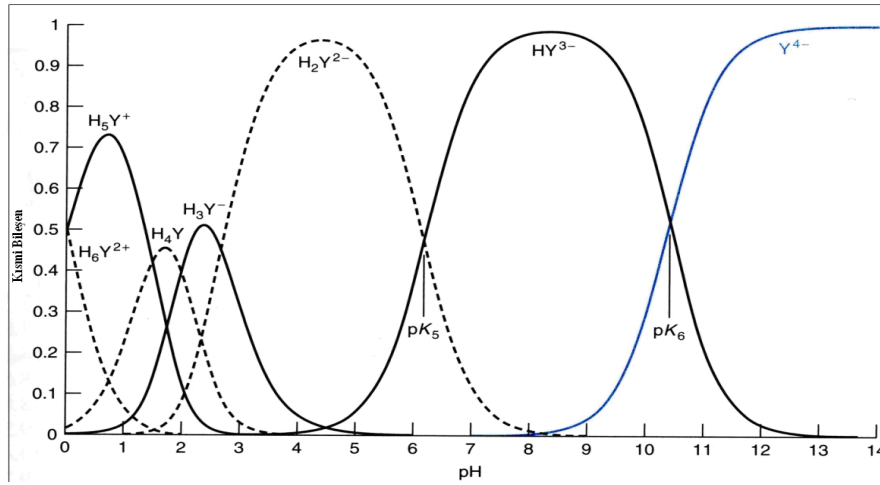


Şekil 2.8 Metal-EDTA kompleksi

Genelde mevcut EDTA'nın çoğu, serbest asit (H_4Y) ve disodyum tuzu (Na_2H_2Y) şeklindedir. H_4Y serbest asit formu suda çözünmez. Bu sebeple EDTA çözeltilerinin hazırlanmasında genelde $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ tuzu kullanılır. Bu EDTA formuyla hazırlanan seyreltik çözeltiler oldukça kararlıdır ve derişimi değişmeksizin uzun süre borosilikat cam veya plastik kaplarda saklanabilir. Yapısında dört karboksilik asit grubu ve üzerinde bir çift elektron bulunan iki amin grubu bulundurması sebebiyle, poliprotik asit olarak bilinir. EDTA molekülü dört iyonlaşma sabitine sahiptir. Bu sabitler aşağıda gösterilmiştir.

$$K_1= 1.02 \times 10^{-2}, K_2= 2.14 \times 10^{-3}, K_3= 6.92 \times 10^{-7}, K_4= 5.50 \times 10^{-11}) \quad (25^\circ C, \mu=0.1)$$

Bu sebeple farklı hidrojenli formlara sahiptir. Bunlar, H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , ve Y^{4-} formlarıdır. Aşağıda yer alan Şekil 2.9'da pH'a bağlı olarak EDTA bileşimine ait farklı formlar gösterilmektedir (Skoog vd., 1995). Buradan görüleceği üzere pH: 1,00-5,00 aralığında farklı kısmi bileşenlerde H_6Y^{2+} ; H_5Y^+ ; H_4Y ; H_3Y^- ; H_2Y^{2-} ; HY^{3-} formları bulunmaktadır. İyonlar pH'a bağlı olarak EDTA bileşiminin farklı iyonik formları ile kompleks oluşturur. Genel olarak metal iyonlarının büyük bir çoğu alkali alanda EDTA'nın tüm protonlarını verdiği Y^{4-} formu ile kompleks oluşturur.

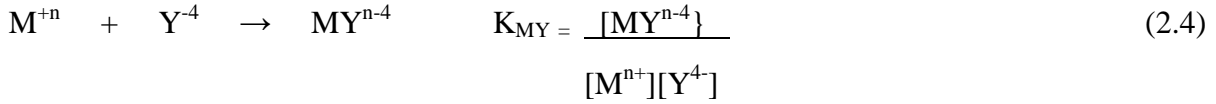


Şekil 2.9 pH değeri bir fonksiyonu olarak EDTA dissosiasyonu (Skoog vd., 1995)

2.4.1.2 Metallerle Kompleks Oluşturması

EDTA'nın karakteristik özelliği molekülün tüm metal iyonları ile 1:1 oranında metal-EDTA kompleksi oluşturabilmesidir. Bu sebeple EDTA çözeltileri özellikle titrant olarak değerlidir. Tüm metal katyonları ile kompleks oluşturabilir ve oluşturduğu bu kompleksler kararlıdır.

Bu büyük kararlılık, molekülde kationun etkin bir şekilde sarılması ve çözücü moleküllerinden izole edilmesiyle kafes bir yapının oluşmasını sağlayan birkaç kompleksleştirici merkezin bulunmasından kaynaklanır. Oluşturduğu kompleks düzlemsel yapıdadır. Metal iyonları EDTA'nın tüm asidik protonlarının uzaklaşmış olduğu yapı veya formların tümü ile bir EDTA kompleksi vermek üzere kolaylıkla reaksiyona girer. Her bir reaksiyon farklı bir K değeri ile ifade edilir ((2.4) eşitliği).



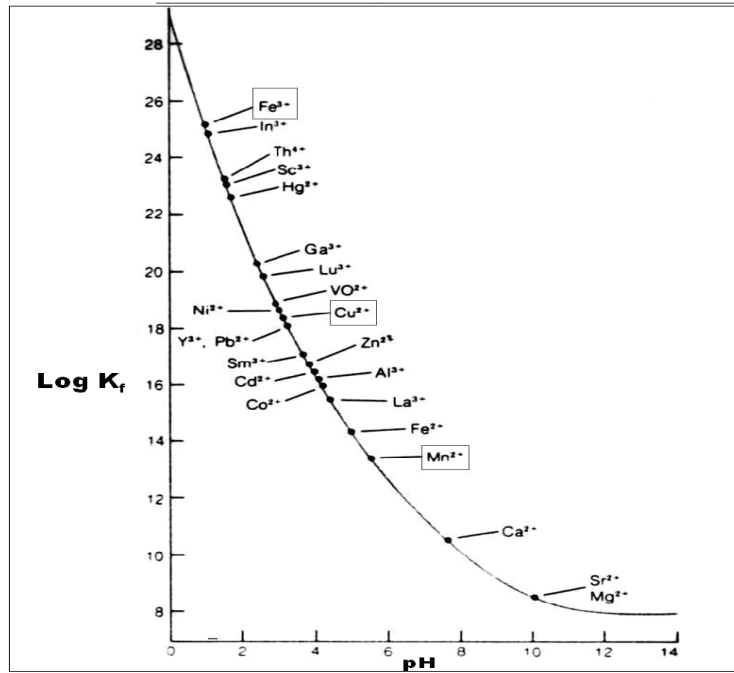
Reaksiyonların çoğu pH'a bağlıdır. Bunun sebebi bazı metal iyonlarının EDTA protonları ile yer değiştirmesinin farklı olmasıdır. Dolayısıyla pH değerinin ayarlanması önemlidir. Örnek olarak birçok metal iyonu pH:10,00'da EDTA ile stokiyometrik miktarlarda nicel olarak reaksiyona girerken, Fe(III) ve Hg(III) gibi birkaç iyon pH: 2,00'de reaksiyona girer. Asidik alanda, birçok metal-EDTA kompleksinde EDTA molekülü bir pentadentat ligand görevi görmektedir (bağ sadece EDTA molekülünün beş fonksiyonel birimi üzerinden gerçekleşmektedir. Bir karboksilik asit grubu bu bağa dahil değildir). Bağa katılmayan altıncı kısma su molekülü veya başka bir ligand bağlandığında kompleks geometrisi oktehdral yapıda olmaktadır. Metallerin EDTA komplekslerinin oluşum sabitleri genelde yüksektir. Aşağıda verilen Çizelge 2.4'te EDTA ile kompleks oluşturan bazı metal türlerine ait oluşum sabitleri verilmektedir.

Çizelge 2.4 EDTA-Metal iyonu komplekslerinden bazılarına ait K_f oluşum sabitleri

<i>Kasyon</i>	<i>K_f</i>
Ca ²⁺	5.0 x 10 ¹⁰
Mn ²⁺	6.2 x 10 ¹³
Fe ²⁺	2.1 x 10 ¹⁴
Cu ²⁺	6.3 x 10 ¹⁸
Hg ²⁺	6.3 x 10 ²¹
Fe ³⁺	1.3 x 10 ²⁵

EDTA molekülü çözelti ortamındaki koşullara özellikle de pH'a karşı oldukça duyarlıdır. EDTA molekülü altı protonun hepsini bünyesinde tutabildiği gibi yine hepsini birden bırakabilir. Bununla birlikte kompleksin kararlılığı kationun yükü ile orantılıdır. 2+ değerlikli

katyonların EDTA ile oluşturduğu kompleks bazik veya orta asidik alanda kararlıdır. 3+ değerlikli katyonların EDTA ile oluşturduğu kompleks 1,00-2,00 pH aralığında kararlıdır. 4+ değerlikli katyonların EDTA ile oluşturduğu kompleksler ise pH değeri 1,00'in aşağısında iken kararlıdır. Aşağıda verilen Şekil 2.10'da EDTA ile kararlı kompleks oluşturması için gerekli minimum pH değerleri görülmektedir. Çalışmada kullanılan metal katyonlarının EDTA ile kararlı kompleks oluşturması için gerekli minimum pH değerleri Şekil 2.10 üzerinde gösterilmiştir. Çalışma pH değerlerinin belirlenmesinde bu grafikten yararlanılmıştır (Martell, 1975).



Şekil 2.10 EDTA ile çeşitli katyonların titrasyonu için gerekli minimum pH değerleri (Skoog vd., 1995)

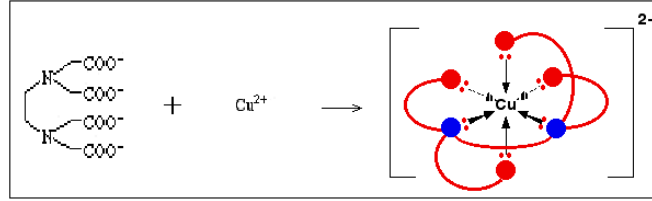
Burada ifade edilen $\log K_f$, metallerin EDTA ile oluşturduğu komplekslere ait oluşum sabitlerinin logaritmasını göstermektedir. EDTA varlığında metal iyonları ile gerçekleşen reaksiyon, şu aşamalardan oluşmaktadır (Martell, 1975).

<u>Aşama</u>	<u>Ana bileşen</u>	<u>Metal iyonu ana kaynağı</u>
1. EDTA eklenmeden önce	Metal (Me^{n+}) iyonu	Metal (Me^{n+})
2. Denge durumundan önce	$Me^{n+} + MeY^{n-4}$	Me^{n+}
3. Denge durumunda	MeY^{n-4}	MeY^{n-4}
4. Denge durumundan sonra	$MeY^{n-4} + Y$	MeY^{n-4}

2.4.1.3 EDTA'nın Cu(II), Mn(II), Fe(III) ile Oluşturduğu Kompleksler Hakkında Bilgi

Bu bölümde çalışmalarda kullanılan Cu(II), Mn(II) ve Fe(III)'ya ait EDTA kompleksleri hakkında bilgi verilecektir.

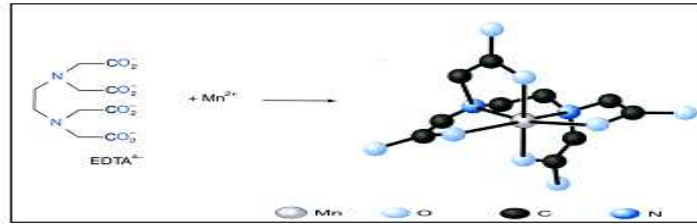
2.4.1.3.1 Cu(II) - EDTA Kompleksi



Şekil 2.11 Cu(II) - EDTA kompleks iyonu

Bakır(II) - EDTA kompleks iyonu termodinamik olarak kararlı bir şelat kompleksidir. Mavi renklidir. Suda çözünebilme özelliğine sahiptir. Maksimum karalılıkta olduğu pH değeri 4,00-6,00 arasındadır. Oluşum sabiti değeri, K_f , 6.3×10^{18} 'dir. Oda koşullarında kararlıdır. Şekil 2.11 Cu(II)-EDTA kompleksinin moleküler yapısını göstermektedir.

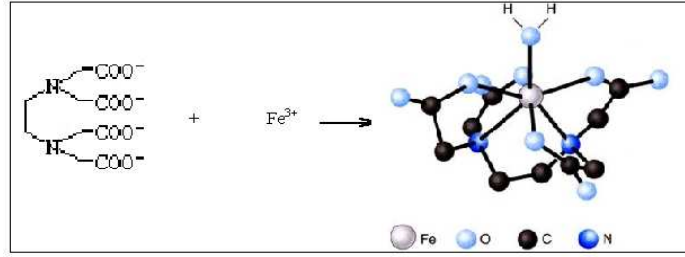
2.4.1.3.2 Mn(II) - EDTA Kompleksi



Şekil 2.12 Mn(II) - EDTA kompleks iyonu

Kirli beyaz renkte kristal yapıda, suda çözünebilen bir kompleks türüdür. Oda koşullarında kararlıdır. Ligandın altı donör atomu mangan metalini bağlamıştır. Maksimum karalılıkta olduğu pH aralığı 6,00-7,00 pH aralığıdır. Oluşum sabiti değeri, K_f , 6.2×10^{13} 'dür. Şekil 2.12 Mn(II)-EDTA kompleksinin moleküler yapısını göstermektedir.

2.4.1.3.3 Fe(III) - EDTA Kompleksi



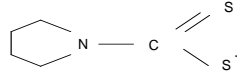
Şekil 2.13 Fe(III) - EDTA kompleks iyonu

Burada EDTA ligandı altı elektron sağlayıcı grup ile Fe(III) iyonunu bağlamıştır. Sarımsı kahverengi, kristal yapıda bir komplekstir. Oda koşullarında kararlıdır. En kararlı olduğu pH aralığı 2,00-4,00 pH aralığıdır. Oluşum sabiti, K_{MY} , $1,3 \times 10^{25}$ 'tir. Şekil 2.13 Fe(III)-EDTA kompleksinin moleküler yapısını göstermektedir.

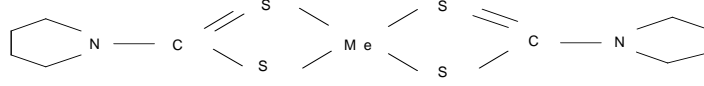
Cu(II), Mn(II), Fe(III) - EDTA kompleks bileşikler fotoğrafçılıkta, deterjanlarda, kimyasal kaplamacılıkta, siyanürsüz elektro kaplamacılıkta, temizlik malzemelerinde, plastik katkı maddelerinde, ilaçlarda, tekstilde kağıt imalatında, gıda üretiminde, suların işlenmesine yönelik çalışmalarda ve tarım alanında kullanılır.

2.4.2 Hekzametilenamin-Hekzametilenditiyokarbamat Hakkında Bilgi

Genel olarak analitik kimya alanında adsorplayıcı kolloid flotasyonu çalışmalarında, ditiyokarbamat türleri (tetrametilenditiyokarbamat, heptametilenditiyokarbamat, hegzametilenditiyokarbamat) kullanılmaktadır. Yapısında bulunan kükürt atomları üzerinden metalleri bağlar. Çift dişli bir liganttır. Metallerle 5,00 ve üzerindeki pH değerlerinde kompleks oluşturabilir. Metallerle nötral karakterde kompleks oluşturur. Bu çalışmada hegzametilenamin – hegzametilenditiyokarbamat bileşiği kullanılmıştır. Sarı renkli bir bileşik olan hegzametilen amin – ditiyokarbamat etil alkolde çözünür. Çözünmesi yavaştır. Hazırlanan çözeltisi ısı ve ışığa karşı duyarlı olduğu için uygun koşullarda saklanmasına ve hatta çözeltilerin günlük hazırlanmasına dikkat edilmiştir. Flotasyon çalışmalarının adsorplayıcı kolloid flotasyonu uygulamasında hegzametilenditiyokarbamat ligantının Co(III) iyonu ile oluşturduğu molekül toplayıcı olarak kullanılmıştır. Şekil 2.14 ve 2.15 hegzametilenditiyokarbamat molekülü ve bu molekülün 2+ değerlikli metallerle kompleks oluşturması gösterilmiştir.



Şekil 2.14 Hekzametilenditiyokarbamat molekülü



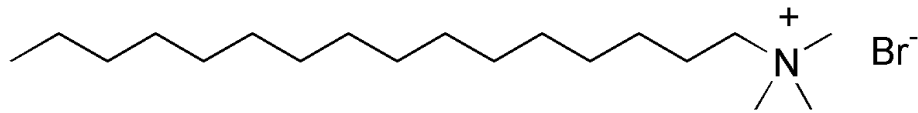
Şekil 2.15 Hekzametilenditiyokarbamatın 2+ değerlikli metallerle kompleks oluşturması

2.5 Çalışmada Kullanılan Yüzeysel Aktif Maddeler Hakkında Genel Bilgi

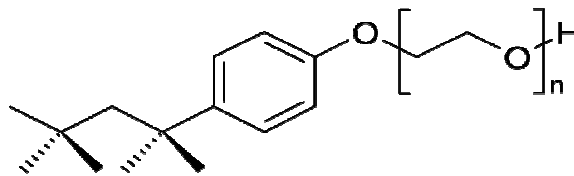
Flotasyon çalışmalarında (iyon flotasyonu ve adsorplayıcı kolloid flotasyonları ile yürütülen çalışmalarda) toplayıcı ajan olarak ve köpük oluşumunu sağlaması amacıyla yüzeysel aktif maddelerden yararlanılmıştır. Kullanılan bu yüzeysel aktif maddeler SDS, CTAB ve Triton X-100 yüzeysel aktif maddeleridir. Aşağıda verilen Şekil 2.16; 2.17 ve 2.18 'da SDS; CTAB ve Triton X-100 yüzeysel aktif maddelerinin molekül yapıları görülmektedir.



Şekil 2.16 SDS molekülünün yapısı



Şekil 2.17 CTAB molekülünün yapısı



Şekil 2.18 Triton X-100 molekülünün yapısı

Çizelge 2.5'te flotasyon çalışmalarında kullanılan yüzeysel aktif maddeler hakkında bilgiler gösterilmektedir.

Çizelge 2.5 Kullanılan yüzey aktif maddeler hakkında bilgi

YÜZEY AKTİF MADDE TÜRÜ	SODYUMDODESİL SÜLFAT	SETİLTRİMETİL AMONYUM KLORÜR	TRİTON X-100
Yapısal Formülü	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	C ₁₉ H ₄₂ BrN	C ₃₄ H ₆₂ O ₁₁
Diğer İsimleri	SDS, Dodesil sodyum sülfat, Dodesil sülfat sodyum tuzu, Lauril sülfat sodyum tuzu, Sodyum lauril sülfat	CTAB, Setiltrimetil-amonyum bromür, 1-Hekzaadecaminyum, N,N,N-trimetil-, bromür hekzadesil-trimetil amonyum bromür.	Triton X-100, Poli-oksetilen (10) octilfenil eter, polietilen glikol p-(1,1,3,3tetrametilbutil)-fenil eter, Octoksinol-9.
Molekül ağırlığı	288,38 g/mol	364,45 g/mol	646,86 g/mol
Yoğunluğu	1,01 g/cm ³	0,5 g/cm ³	1,07 g/cm ³
Erime noktası (°C)	206	237-243	6,0
Kimyasal özelliği	Anyonik yüzey aktif madde	Katyonik yüzey aktif madde	Non-iyonik yüzey aktif madde
Çözünürlüğü	10 g/100 g su (25 °C)	15 g/L su (25 °C)	50 g/L su (20 °C)
Görünüşü	Berrak, açık sarı renkte toz	Beyaz renkte kristalize toz	Viskoz rensiz sıvı.
pH (%5'lik)	7,0 - 8,0	4,0 - 6,0	5,0 - 7,0
C.M.C (mmol/L; 25 °C)	8,25	92	0,22 - 0,24

(Czerniawski, (1966); Mukerjee ve Mysels, (1971); [1]; [2]; [5]; [6]; [7]; [8]; [9] www).

2.6 İyon Değiştiriciler

pH değişimine bağlı parapumping yöntemi ile yürütülen çalışmada yöntem prensibine bağlı olarak kuvvetli asidik katyon değiştirici tipinde iyon değiştirici kullanılmıştır. Kullanılan iyon değiştirici Amberlite IR 120 (Na⁺) reçinesidir. Bu bölümde iyon değiştirme yöntemi ve Amberlite IR 120 (Na⁺) reçinesi hakkında bilgi verilecektir.

2.6.1 İyon Değişimi ve İyon Değiştiriciler Hakkında Teorik Bilgi

İyon değişimi, çözeltideki bir iyonun benzer yüke sahip sabit bir iyon ile verdiği geri dönüşümlü bir reaksiyon esasına dayanır. Söz konusu ikinci iyon, sabit bir katı partikül üzerinde tutunan iyondur. Katı madde, açık balık ağına benzer bir yapıya sahiptir ve hareketli iyonlar elektriksel yönden nötr veya yüklü olarak gruplar halinde katı yapıya bağlanmıştır. Bunlara iyon değiştiriciler adı verilir. Bu katı iyon değiştirici partiküller, doğal anorganik zeolitler olabileceği gibi yapay olarak sentezlenmiş organik reçineler de olabilir. Genel olarak

yapay sentetik organik reçineler kullanılmaktadır. Bunun sebebi bu iyon değiştirici türlerin spesifik birçok uygulama için kullanılabilir olmasıdır. Bir organik iyon değiştirici reçine yüksek molekül ağırlığına sahip polielektrolit kısımlardan oluşmuştur. Bu kısımlar ortamdaki benzer yüklü iyonlarla yer değiştiren oynak iyonlara sahiptir.

Su ortamındaki söz konusu iyonların değişimi işleminde kullanılan reçineler yüksek değişim kapasitesine sahiptirler ve seçimli olarak iyon değişimi geręekleřtirilebilirler. Ayrıca kararlı olup, kolayca rejenere edilerek tekrar kullanılabilirler. İyon değiştirici madde kendi bünyesindeki iyonlarla sulu çözeltilerdeki iyonların yer değişimini sağlayacak nitelikte olmalıdır. Örnek olarak, katyon değiştirici reçineler bünyesindeki hidrojen iyonu ile çözeltilerdeki pozitif yüklü iyonları değiştirebilmelidir. Aynı şekilde, anyon değiştirici reçineler de bünyesindeki hidroksil iyonu ile çözeltilerdeki anyonları değiştirebilmelidir. İyon değiştirici materyallerin belirli bir değişim kapasitesine sahiptir ve sonunda tükenme noktasına gelir ve bu noktada reçine rejenere edilmelidir. Katyon değiştiriciler bir asit ile; anyon değiştiriciler ise baz ile rejenere edilmelidir.

2.6.2 İyon Değiştirme İşleminin Geręekleřmesi

İyon değiştirme işleminin geręekleřmesinin teorik olarak açıklanması amacıyla demineralizasyon uygulaması örnek olarak gösterilebilir. Bu işlem şu şekilde geręekleřir. İşlem çözeltilisi bir hidrojen formundaki katyon değiştirici reçineden geğirilir. Bu işlemlerle çözeltili içindeki tuz (örnek olarak sodyum sülfat) bir eşdeğer proton (H^+) çözeltilerdeki metalik katyonlarla (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+) yer değiştirerek karşılığı olan asit formuna dönüşür. Bu oluşan asit ise işlem çözeltilisi sonradan bazik bir anyon değiştiriciden geçirilerek giderilir. Bu esnada reçinedeki hidroksil iyonlarının bir eşdeğer sayısı ile çözeltilerdeki anyonik türler (Cl^- , SO_4^- , NO_3^-) ile yer değiştirir. Hidrojen ve hidroksil iyonları bir eşdeğer miktarda saf su oluşturmak üzere birbirlerini nötralle ederler. Rejenerasyon boyunca, ters reaksiyon meydana gelir. Katyon değiştirici sülfirik asit veya hidroklorik asit; anyon değiştirici reçine ise sodyum hidroksit ile muamele edilir. Bir iyon değiştirici reçine fiziksel ve kimyasal olarak sabit bir davranış sergilemelidir. Bu özellikler şu şekilde özetlenebilir:

a) Fonksiyonel grup: Reçinenin moleküler yapısı asidik ve bazik radikaller bulduran makro ağ yapıda olmalıdır. Bu radikaller iyon değiştirici reçinelerin sınıflandırılmasında önemli bir rol oynar.

b) Çözünürlük: Reçine, kullanım koşulları altında çözünürlük göstermemelidir. Birçok reçine su veya başka çözücülerin bulunduğu ortamlarda çözünürlük göstermeyen yüksek molekül ağırlığındaki poliasit veya polibazlar olarak mevcuttur.

c) Tanecik boyutu: Reçineler maksimum homojenlikte ve silindirik granül yapısında olmalıdır. Boyutları da çok fazla sıkışmayacak şekilde olmalı, tanecikleri arası boşluk göz önüne alınarak türlerine göre sabit bir boşluk hacmi belirlenir.

d) Darbeye karşı dayanıklılık: İyon veya iyonlaşan kompleksler farklı boyut ve kütleye sahiptirler. Reçine taneciğinin şişmesi ve derişimi ile granüllerin parçalanması sıkça görülen bir durumdur (Cheremisinoff, 2002).

2.6.3 İyon Değişirici Türleri

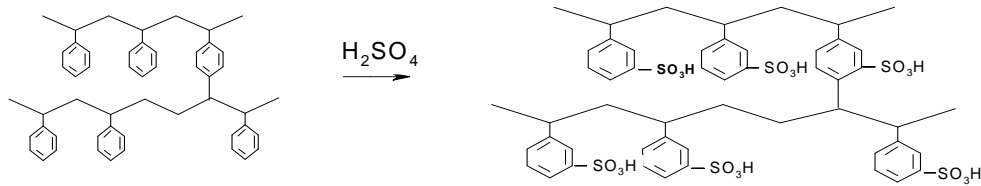
İyon değişiriciler iskelet yapılarına ve kimyasal fonksiyonlarına göre sınıflandırılır.

İskelet yapılarına göre sınıflandırma:

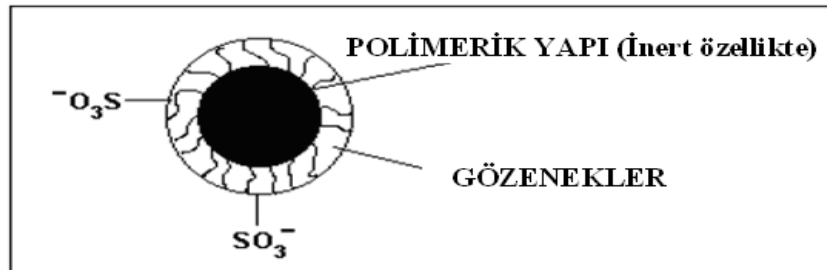
Polistirenik iskelet yapıli iyon değişiriciler

Poliakrilik iskelet yapıli iyon değişiriciler

Aşağıda yer alan Şekil 2.19'da sülfone edilmiş ve dallanmış polistiren molekülü, Şekil 2.20'de ise kuvvetli asidik katyon değişirici reçinenin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.19 Sülfone edilmiş ve dallanmış polistiren (Akçin, 2001)



Şekil 2.20 Kuvvetli asidik katyon değişirici reçine yapısı (Weiss, 1986)

Kimyasal fonksiyonlarına göre sınıflandırma:

Katyon değiştiriciler:

- Kuvvetli asidik katyon değiştiriciler
- Zayıf asidik katyon değiştiriciler

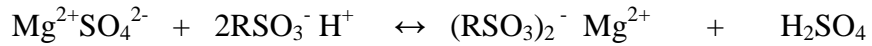
Anyon değiştiriciler:

- Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler
- Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler

Amfoterik (inert) iyon değiştiriciler

Katyon değiştirici olarak sınıflandırılan iyon değiştirici türleri değişimi gerçekleştiren hareketli kısımlarında pozitif yüklü iyon bulundurlar. Aynı şekilde, anyon değiştirici reçineler de bu hareketli kısımlarında negatif yüklü iyon bulundurlar. Anyon ve katyon değiştirici reçinelerin her ikisi de aynı temel organik polimerlerden elde edilirler. Ancak hidrokarbon ağ yapısına bağlı iyonlaşabilen grup bakımından farklıdırlar. Bu fonksiyonel gruplar reçinenin kimyasal davranışını belirler (Akçin, 2001).

1. Kuvvetli asidik katyon değiştiriciler: Kuvvetli asidik katyon değiştiricilerin iyon değişiminden sorumlu fonksiyonel grubu HSO_3^- grubudur. Kuvvetli asidik katyon değiştirici ile yürütölen işlemede reçinedeki protonlar ile çözeltilerdeki katyonlar ile yer değiştirir. Aşağıda stokiyometrik eşitlikle iyon değişirme işlemi gösterilmektedir.



R burada kompleks reçine matrixini göstermektedir. Bu denge reaksiyonu tersinirdir ve mineral asit ile rejenere edilerek geri kullanılabilir hale getirilebilir. Yüksek iyon değişirme hızına sahiptirler ve kararlıdırlar.

2. Zayıf asidik katyon değiştirici reçineler: Bu tür reçineler fonksiyonel grup olarak karboksilik asit grupları (COOH) bulundurur. İşlem sırasında sudaki mevcut alkalinite miktarına eşdeğer miktarda katyonu yer değiştirebilir. Bu reaksiyonlar tersinir olmakla birlikte reçine tekrar hidrojen formuna rejenere edilebilir.

3. Kuvvetli bazik anyon değiştirici reçineler: Kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine

türleri yapılarında fonksiyonel grup olarak kuarterner amonyum tuzlarını bulundurur. Bu grup ile iyon değişimi gerçekleşir. Genel olarak kullanılan tüm kuvvetli bazik anyon değiştirici reçineler tip 1 ve tip 2 olarak isimlendirilir. İki reçine arasında prensipte farklılıklar söz konusudur. 1. tip reçine türü kimyasal açıdan daha karardır. 2. tip reçine türü ise rejenerasyon etkinliği ve kapasitesi bakımından daha üstündür. Fiziksel olarak her iki tür reçine de farklı kuarterner amonyum değiştirici birimine sahiptir. 1. tip reçinede üç metil grubu bulunur. 2. tipte ise bir etanol grubu metil gruplarından biri ile yer değiştirmiştir. Anyon değiştirici reçine reaksiyonları tersinir olup sodyum hidroksit gibi kuvvetli bazlarla rejenere edilebilir.

4. Zayıf bazik anyon değiştirici reçineler: Zayıf bazik anyon değiştirici türlerinde iyon değişimini sağlayan fonksiyonel gruplar 4 çeşittir. Bunlar primer amin (R-NH) grubu, sekonder amin (R-NHR') grubu, tersiyer amin (R-N-R'2) grubu ve bazen de kuarterner amin gruplarıdır. Zayıf bazik anyon değiştiriciler hidroklorik ve sülfirik asit gibi mineral asitleri kolaylıkla adsorplar. Hemen hemen stokiyometrik miktarda baz ile rejenere edilirler. Zayıf bazik anyon değiştiriciler oldukça yüksek derecede asidik sular (Cl, SO₄, NO₃) ve düşük alkalitedeki sular için kullanılabilir.

5. İneret reçineler: Yukarıda belirtilen iyon değiştirici tiplerine ilaveten iyon değiştiricinin ana yapısına herhangi bir fonksiyonel grubun bağlı bulunmadığı iyon değiştirici türleri de bulunmaktadır. Bu tür reçineler sistem için bir kapasite bulundurmazlar, ancak karma tabaka sisteminde rejenerasyon etkinliğini artırır ve daha az reçine kullanımını sağlar.

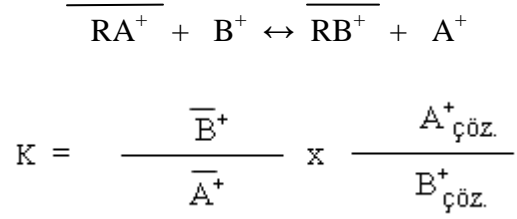
2.6.4 Reçine Performansı

Reçinenin performansındaki ve kapasitesindeki değişimler iyon değiştirici reçinelerin yıllık kullanımı ile orantılıdır. Ayrıca, reçinede meydana gelebilecek düzenli bir performans azalışı kullanıcıdan ileri gelebileceği gibi hatalı geri yıkama; reçine yatağının yapısı; hatalı kimyasal kullanımı; mekanik basınç ve farklı etmenler sebebiyle oluşabilecek reçine bozulması gibi sebeplerden de ileri gelmektedir.

2.6.5 İyon Değiştiricilerin Seçiciliği

Belirtildiği gibi iyon değiştirme reaksiyonları stokiyometrik ve tersinir reaksiyonlardır.

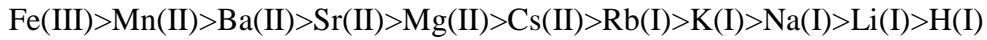
Reaksiyonun veriminin sağ taraf lehine olması reçinenin göstereceği tercih durumuna bağlıdır. Reçinenin verilen iyonu karşı seçiciliği seçicilik katsayısı ile (K) ölçülebilir. Bu katsayı basit olarak şu reaksiyon ile gösterilir:



$$K = (\text{reçinedeki } B^+ \text{ derişimi} / \text{reçinedeki } A^+ \text{ derişimi}) \times (\text{çözültideki } A^+ \text{ derişimi} / \text{çözültideki } B^+ \text{ derişimi}) \quad (2.5)$$

Reçine seçicilik katsayısı, reçinedeki A^+ iyonlarının çözültide bulunan B^+ iyonları ile yer değiştirdiği durumda bağıl dağılımını ifade etmektedir. Reçine seçicilik katsayısı sabit değildir. Ancak çözülti koşullarındaki değişimlere bağlıdır. İyon değiştiricilerin belli bir iyonu karşı seçiciliği, o iyonun büyüklüğüne, yüküne ve yapısına bağlıdır (Cheremisinoff, 2002).

Kuvvetli asidik katyon değiştiricilerin katyon ilgisi şu sıra ile ifade edilmektedir.



Fe(III), Fe(III) hidroksit formunda çökerek reçineyi tıkayabilir. Bu sebeple Fe(III) için yüksek derişiminden ve zayıf asidik pH değerlerinden (>4,50) kaçınılmalıdır).

2.7 Amberlite IR 120 (Na^+) Hakkında Genel Bilgi

Bu çalışmada Amberlite IR 120, sülfone edilmiş jel tipi kuvvetli asidik katyon değiştirici olan reçine kullanılmıştır. Bu reçinenin temel prensipleri; mükemmel fiziksel, kimyasal ve termal stabiliteye sahip olması, iyon değiştirme kinetiğinin iyi olması ve yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip olması şeklinde sıralanabilir.

Özellikleri:

Matriks	: Stiren divinil benzen kopolimeri
Fonksiyonel grupları	: Sülfonik asit
Fiziksel form ve iyonik form	: Kehribar tanecikleri - sodyum
Toplam değiştirme kapasitesi	: ≥ 2.0 mmol/mL (Na^+ formunda)

Nem tutma kapasitesi : %45-50 (Na^+) formunda)

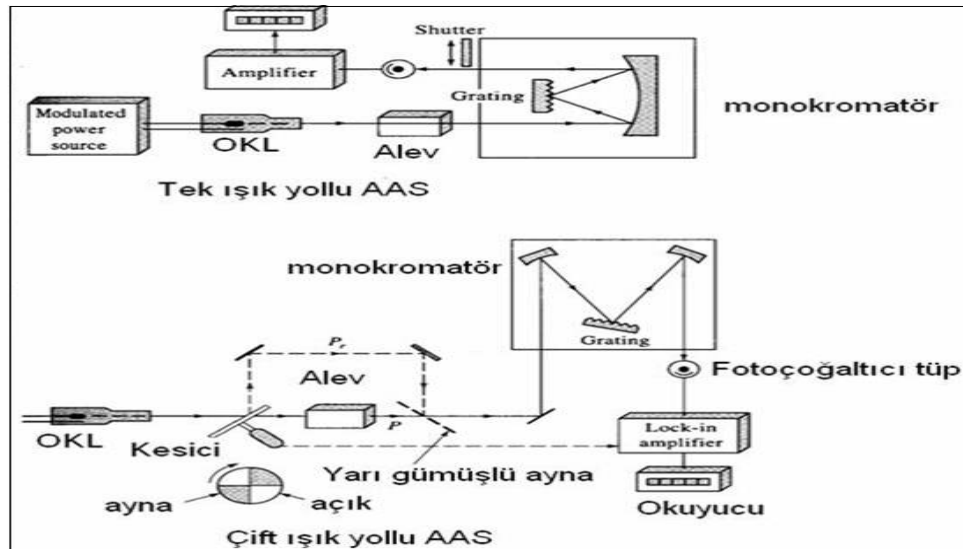
Tanecik büyüklüğü ve pH aralığı : 0.3 – 1.18 mm ve (0-14)

(Rohm & Haas company, 1999)

2.8 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

2.8.1 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Hakkında Genel Bilgi

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS), elementin serbest atomlarının kendine özgü dalga boyunda ışın absorplanması esasına dayanan analitik bir yöntemdir. Uygulama, numune hazırlama kolaylığı, hassasiyet, deteksiyon limiti, tekrarlanabilirlik, doğruluk değerleri gibi ideal bir teknikte aranılan birçok üstünlükleri içeren ve ppb seviyesinde analizler yapılabilen bir tekniktir. Burada istenilen dalga boyunda ışın veren bir ışık kaynağı, bu ışınları diğer dalga boylarındaki ışınlardan ayıran bir dalga boyu seçicisi, detektör, okuma sistemi ve ışık kaynağı ile dalga boyu seçicisi yerleştirilmiş atomlaştırma bölümünden oluşmaktadır. AAS'de kullanılan cihazlar tek ve çift ışın yollu Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AA Spektrometresi) olarak isimlendirilir. Her iki sistemi de içeren AA Spektrometreleri şematik olarak da Şekil 2.21'de gösterilmiştir.



Şekil 2.21 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

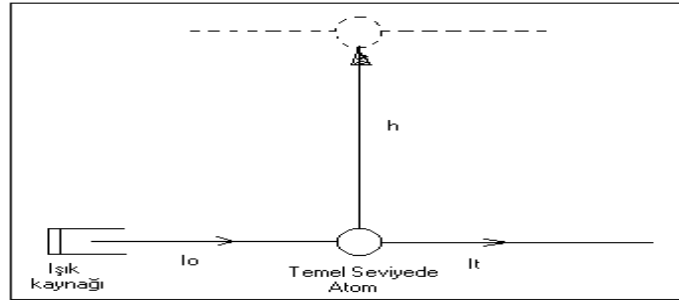
2.8.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin (AA Spektrometresi) Bölümleri

2.8.2.1 Işık Kaynakları

Işık kaynağı olarak, katot malzemesi analiz edilecek elementten yapılmış, karakteristik çizgi spektrumu yayan lambalar kullanılır. AA Spektrometresinde en çok tek veya çok elementli oyuk katot lambalar kullanılmaktadır. Elektrotlar arasına birkaç yüz voltluk bir gerilim uygulandığında, iyonlaşan asal gaz ile katot bombardıman edilir. Bu iyonlarla katot atomlarının etkileşmesi sonucu katot metalindeki atomlar uyarılmış hale geçerler ve tekrar temel hale dönerlerken o elemente özgü dalga boyunda bir ışımaya verirler.

2.8.2.2 Atomlaştırma Bölümü

Atomik absorpsiyon ile analizlerde temel prensip, verimli bir şekilde analiz edilecek elementin temel seviyede atomlarını oluşturmak ve bu atom bulutu içinden analiz edilecek elementin rezonans ışınımını geçirerek absorbe edilen ışının şiddetini ölçmektir. Serbest atomların ışık absorbe ederek uyarılmaları Şekil 2.22 'de görülmektedir.



Şekil 2.22 Atomik absorpsiyon olayı

Lambert Beer'e göre bir çözeltilerden geçen ışık miktarı, ışığın çözeltilerde katettiği yol ve çözelti derişimi ile ters orantılı, emilen ışık miktarı ile doğru ortantılıdır. Buna göre Lambert Beer kanunu (2.6 eşitliği) şu şekildedir:

$$A \text{ (absorbans)} = \text{Log} (I_0 / I_t) = k.c.l \quad (2.6)$$

I_0 =Gelen ışığın şiddeti,

I_t =Absorplanmadan geçen ışığın şiddeti,

k =Absorpsiyon katsayısı (dalga boyuna bağlı),

c =Ortamdaki serbest atomların miktarı,

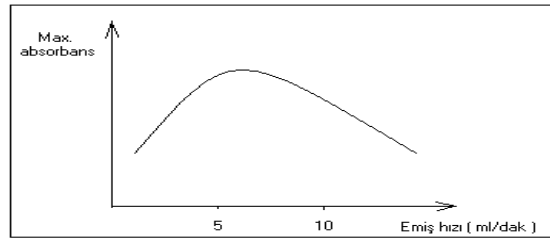
l =Absorplayıcı ortamın uzunluğudur. (2.6) eşitliğine göre aşağıdaki eşitlikler türetilbilir.

$$I_t / I_0 = T \text{ (geçirgenlik)} \quad (2.7)$$

$$\% T = 100. T, \% A = 100 - \% T \quad (2.8)$$

Yukarıdaki eşitliklerden görüleceği gibi, absorptans belirli bir dalga boyu ve ortam uzunluğu için, ortamdaki atomların miktarı ile doğru orantılıdır. Atomlaştırma işlemi sırasında olan tüm reaksiyonlar elementin cinsine, kimyasına ve alev parametrelerine bağlıdır. Girişimlere neden olan olaylar da bu kademelerde meydana gelir. Atomlaştırma bölümü şu alt bölümlerden oluşmaktadır.

A) Numuneyi emen kısım (NEBULIZER)



Şekil 2.23 Numune emici karakteristiği

Sıvı numunenin, oksitleyici gaz akımı ile oluşturulan düşük basınç vasıtasıyla kapiler bir boru tarafından emilip küçük damlacıklar halinde getirildiği kısımdır. Numuneler emme sistemi belirli bir oksitleyici akış hızında küçük damlacıklar oranı en fazla olacak şekilde düzenlenmiştir. Akış hızının artması veya azalması ile analitik hassasiyet değişebilir.

B) Püskürtme Hücresi

Damlacıklar numune emiciden sonra püskürtme hücreğine gelir. Püskürtme hücresinin görevi, alevde buharlaşabilecek ve atomlaşabilecek küçük parçacıkları seçip aleve göndermektir. Uygun boyuttaki maksimum damlacık miktarı, toplam numunenin %10' u kadardır. Püskürtme hücresinin diğer bir görevi de damlacıkların, oksitleyici ve yanma gazları ile beke ulaşmadan önce tamamen sağlamaktır.

C) Bek

Alev etkisiyle atomik buharların oluşturduğu ve ışık kaynağından gelen ışığın absorbe edildiği yerdir. Sıcaklığı 2000 – 3000 °C arasında değişen yakıt / oksitleyici gaz karışımları kullanılır. Bek sistemleri çeşitli gaz karışımlarına göre düzenlenmiştir. Yakıt olarak asetilen, hidrojen, propan, oksitleyici olarak, hava ve azot oksit kullanılır. AA Spektrometresinde analiz edilecek elemente ve girişimlere bağlı olarak seçilen ve en çok kullanılan alev türleri

şunlardır:

- 1. Hava – Asetilen** : Alev sıcaklığı 2300 °C civarındadır ve elementlerin büyük bir kısmının analizinde kullanılan alevdir.
- 2. Azot oksit–Asetilen** : Alev sıcaklığı 3000 °C civarındadır ve kolayca ayrışmayan, dayanıklı oksitler oluşturan Ca, Si, Ti, V, Al, Zr vb... gibi elementlerin analizinde kullanılır
- 3. Hava –Argon:** Alev sıcaklığı 2000 °C civarındadır ve geçirgen bir alevdir. Bu özelliğinden dalga boyu 220 nm' nin altında olan (As, Se, Sn gibi) elementlerin analizinde kullanılır. AAS analizlerinde en kritik işlemler atomlaştırma bölümünde olmaktadır ve fonksiyonlarını doğru yapmasına bağlıdır.

D) Dalga Boyu Seçici

Dalga boyu seçicisinin görevi, karakteristik rezonans çizgilerini, ışık kaynağının spektrum yolunda yer alan gün ışığından, lambadaki dolgu gazından veya katot maddesinden kaynaklanan gürültü çizgilerden ayırmaktır.

E) Detektör

Foto çoğaltıcı tüpler bu amaç için en yaygın kullanım alanına sahiptirler. Işığa dayanıklı bir katot üzerine gelen ışık fotonları yüzeyden elektron koparır. Bu elektronlar, aralarına artan gerilim uygulanan elektrotlar tarafından çekilirler ve her seferinde artarak sonuçta anot tarafından toplanırlar. Elektronların oluşturduğu bu akım pulsu yükselteçle (amplifier) toplanır.

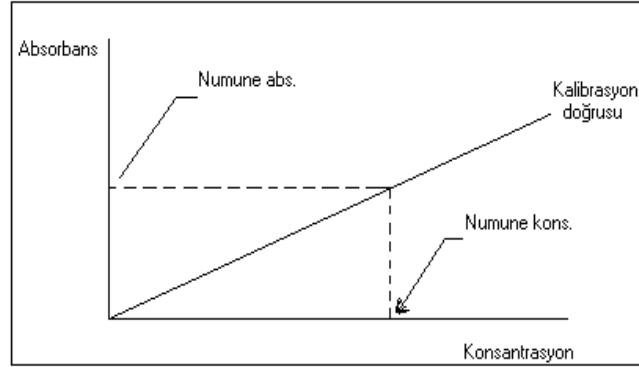
F) Elektronik ve Okuma Sistemleri

Foto çoğaltıcı tüp çıkışı sinyalleri alevdeki geçirgenlikle orantılıdır. Eşitlik (2.7)'de gösterilen ($T = I_t / I_o$) geçirgenlik; (2.8) eşitliğinde gösterilen absorbansa $A = \log 1/T$ eşitliği ile bağlı olduğundan absorbans elektronik bir devre yardımı ile yapılır. Elde edilen sinyaller okuma skalası, yazıcı veya kaydedicide gözlenir.

G) Kalibrasyon Teknikleri

Tüm spektrofotometrik analizler, temel olarak Lambert – Beer Kanunu' na dayanır. (2.6) eşitliğine göre $A = k \cdot c \cdot l$ dir. Absorpsiyon katsayısı (k) ve absorpsiyon hücresinin uzunluğu (l) sabit olduğundan belirli derişimlere karşı okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilirse Şekil 2.24' te görüldüğü gibi lineer bir kalibrasyon doğrusu elde edilir. Burada “absorbans”

ifadesi “abs.”; derişim ifadesi “kons.” şeklinde kısaltılarak gösterilmiştir.



Şekil 2.24 Kalibrasyon doğrusu

2.8.3 AAS’de Karşılaşılabilen Engellemeler

AAS yönteminde karşılaşılabilecek engellemeler, okunması gereken absorbanstan daha fazla veya daha düşük okumalar yapılmasına neden olmaktadır. Bu engellemeler;

- *İyonlaşma Engellemeleri:* Atomlaştırıcıda, atomların bir kısmı uygulanan sıcaklık nedeniyle iyonlaşırlar. İyonlarla atomların spektral hatları aynı dalga boyunda olmadığı için okunması gereken absorbanstan daha küçük değer okunmasına neden olur. Bunu önlemek için örneğe ve standartlara iyonlaşma enerjisi küçük başka bir element eklenmelidir. Li, Na ve K bu amaç için kullanılabilir.

- *Kimyasal Engellemeler:* Atomlaştırıcıda olabilecek kimyasal tepkimeler sonucunda ortaya çıkabilir. Örneğin alevli atomlaştırıcıda, oluşan kararlı oksitler sonucunda derişimin azalması ile okunan absorban değer okunması gerekenden az olur. Bunu engellemek için hava-asetilen yerine N₂O-asetilen alevi kullanılabilir. Diğer bir çözüm ise spektroskopik tamponların kullanılmasıdır. Engellemeye neden olan madde bu tamponla reaksiyona girerek hataya neden olunmasını engeller.

- *Spektral Engellemeler:* Örnekte bulunan iki elementin aynı dalga boyunda ışığı absorplaması sonucunda ortaya çıkan bir engelleme şeklidir. Böylelikle dedektöre ulaşması gerekenden daha az ışık ulaşır ve bu daha büyük bir absorban değeri okunmasına neden olur. Bunu engellemek için analizi yapılacak elementin diğer elementle çakışmayan bir dalga boyu kullanılır.

- *Zemin Engellemeleri:* Örnek çözeltisinde bulunan molekül veya radikallerin ışığı

absorplaması sonucunda ortaya çıkar. Bu engellemeyi ortadan kaldırmak için oyuk katot lambası ile birlikte sürekli ışık kaynağı yayan döteryum veya halojen lambası kullanılır. Diğer bir yöntem ise Zeeman etkisi adı verilen bu olayda kuvvetli bir manyetik alan oluşturularak atomun elektronik enerji düzeylerinin yarılaması sağlanır. Böylece elektronik geçiş için bir sürü absorpsiyon hattı oluşur ve bu hatların dalga boyları birbirinden 0.01 nm kadar farklıdır.

2.8.4 AAS Uygulamaları

AAS eser miktardaki metallerin (ppm, ppb düzeyde) nicel analiz için kullanılmaktadır. Öncelikle analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Standartlar hazırlanarak metalin absorpsiyon yaptığı dalga boyunda okuma yapılarak standart eğrisi hazırlanır. Arsenik, antimon, kalay, selenyum, bizmut ve kurşun gibi uçucu elementlerin analizi için cihaza hidrür sistemi denilen özel bir sistem yerleştirilir. Bu sistemde elementler gaz halindeki hidrürlerine dönüştürülürler (Harley ve Wiberley, 1954; Skoog vd., 2006; Akçin, 2008; [2]www).

2.9 Önceki Çalışmalar

2.9.1 Parapumping Yönteminin Uygulandığı Çalışmalar

Literatürde parapumping yöntemi ile yapılan çalışmalarda 3 farklı parametrenin değiştirilmesi esas alınmıştır. Her üç yöntemde ana unsur, parametre değişimine bağlı olarak gerçekleşecek farklı iyon değişimi etkinliğidir. Buna bağlı olarak bir ayrılma ve geri kazanım etkinliği elde edilebilir. Söz konusu parametreler, sıcaklık, iyonik güç ve pH'dır. Sıcaklık parametresi en güçlü parametredir. Bu sebeple literatürde daha çok sıcaklık parametresinin değiştirilmesine bağlı çalışmalar yer almaktadır. Bu bölümde parapumping yöntemi ile gerçekleştirilen, Sweed ve Wilhelm (1969); Wankat (1973); Simon vd., (1998); Rodrigues (2000); Ahmed (1980); Sadabell ve Sweed (1970); Shaffer ve Hamrin (1975); Chen vd., (1978,1981); Bartosch vd., (2000); Kiefer ve Höll (2001); Molla (2007); Kumbasar ve Mutafoğlu (2007); Çetin vd., (2008) çalışmaları hakkında bilgi verilmiştir.

2.9.1.1 Sıcaklık Değişimine Bağlı Parapumping Yönteminin Uygulandığı Çalışmalar

Sıcaklığa bağlı parapumping çalışmaları ilk olarak Wilhelm vd., (1966) tarafından sodyum klorür ve suyu ayırmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bunun ardından sıcaklık parametresinin değişimine bağlı iyon değiştirme yöntemi olan parapumping yöntemi ile farklı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bunlardan bazılarını örnek olarak Rolke ve Wilhelm (1969); Sweed ve Wilhelm (1969); Rice (1973); Wankat (1973); Wankat ve Koon (1985); Sweed vd., (1973); Gregory (1974); Chen vd., (1974); Camero ve Sweed (1976); Goto ve Matsubara (1977); Chen ve Stokes (1978); Grevillot vd., (1980); Grevillot vd., (1984); Ferreira vd., (1991); Ferreira vd., (1995); Sheng ve Costa (1997); Simon vd., (1995,1997,1998); Rodrigues vd., (2000, 2005a; 2005b) tarafından gerçekleştirilen çalışmalar verilebilir.

- Sweed ve Wilhelm (1969) tarafından gerçekleştirilen çalışmada toluen- n-heptan silikajel sistemi için yer değiştirme, çevrim süresi, çözelti hacminin ayrılma üzerine etkisi incelenmiştir. Ayrılma etkinliğinin çevrim sayısı ile orantılı olduğu görülmüştür.
- Wankat (1973) tarafından yapılan çalışmada, parapumping yöntemi sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemine modifiye edilmiştir. Asetik asit-su karışımının ayrılması gerçekleştirilmiştir. Burada kolon sisteminde gerçekleştirilen ayrılma işleminde çözücü olarak dietil eter kullanılmıştır. Etkili bir ayrılma elde edilmiştir.
- Simon vd., (1998) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, amino asitlerin sıcaklık parametresinin değiştirilmesine bağlı olarak ayrılmasına yönelik bir iyon değiştirme yöntemi uygulanmıştır. Sıcaklık değişiminin amino asit elektronötralitesini etkilemesi sebebiyle ayrılma gerçekleşir. Burada prolin-valin ve fenilalanin-lösin-valin aminoasit karışımına ait amino asit sistemleri, bununla birlikte Dowex 50W-X8 reçinesi kullanılmıştır. İzotermlerdeki verilere göre, sıcaklığa bağlı olarak amino asitler iyi bir ayrılma etkinliği sergilemiştir.
- Rodrigues vd., (2000) çalışmasında, sıcaklık parametresinin değiştirilmesine bağlı olarak iyon değiştirici reçine varlığında iki farklı model kullanılarak parapumping yöntemi uygulanmıştır. Burada fenol-su- Duolite ES861 ve fenilalanin-su-SP206 sistemi ile sıcaklık parametresi değişimine bağlı iyon değiştirme yöntemi gerçekleştirilmiş ve etkili bir ayrılma elde edilmiştir.

2.9.1.2 İyonik Şiddetin Değişimine Bağlı Parapumping Yönteminin Uygulandığı Çalışmalar

İyonik gücün değiştirilmesine bağlı parapumping yönteminin kullanıldığı çalışma ise Ahmed (1980) tarafından yürütülmüştür.

- Ahmed (1980) çalışmasında, alkali fosfatların pH ve iyonik şiddet parametrelerinin değişimine bağlı olarak ayrılması gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, ayrılma etkinliğini etkileyen parametreler belirlenmiştir. Bunlar, çözeltinin iyonik şideti, akış hızı, çözelti derişimi, kullanılan adsorbanın türü gibi parametrelerdir. Elde edilen veriler neticesinde, kullanılan bu yöntemle izoelektrik noktaları aynı veya birbirine yakın proteinlerin saflaştırılması ve ayrılması da mümkündür.

2.9.1.3 pH Değişimine Bağlı Parapumping Yönteminin Uygulandığı Çalışmalar

pH parametresinin değiştirilmesine bağlı parapumping yöntemi ile yapılan çalışmalardan bazılarına örnek olarak Sabadell ve Sweed (1970); Shaffer ve Hamrin (1975); Chen vd., (1979, 1980); Bartosch vd., (2000); Kiefer ve Höll (2001) tarafından yürütülen çalışmalar gösterilebilir.

- Sabadell ve Sweed (1970) çalışmasında, asit ilavesi ile pH değerinin de kontrol edildiği ilk pH değişimine bağlı parapumping uygulaması gerçekleştirilmiştir. Burada alkali metal iyonlarının ayrılması amaçlanmış ancak sınırlı bir başarı elde edilmiştir.
- Shaffer ve Hamrin (1975) çalışmasında, sulu çözeltide bulunan enzimlerin ayrılması amacıyla affinite kromatografisi ile birleştirilen parapumping yöntemi uygulanmıştır.
- Chen vd., (1978,1981) çalışmalarında, hemoglobin ve albumin gibi aminoasitlerin pH değişimine bağlı parapumping ile ayrılması gerçekleştirilmiştir.
- Bartosch vd., (2000) çalışmasında, pH değişimine bağlı parapumping yöntemi ile ikili metal karışımlarının ayrılması işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kuvvetli asidik kation değiştirici olarak Purolite C100 E reçinesi kullanılmıştır. Yapılan üç seri çalışmada, kullanılan kation değiştirici miktarı, kullanılan kompleksleştirici ajanın türü ve miktarı için en uygun değerler belirlenmiştir.
- Molla (2007) parapumping uygulamasında, 2+ değerlikli Ni(II) – Cd(II); Cu(II) – Co(II)

ve Cu(II) – Ni(II) metal çiftlerinin birbirinden ayrılmasını gerçekleştirmek için kompleks ajanları olarak sitrik asit ve tartarik asit kullanılmış, en uygun kompleks ajanı türü ve pH optimizasyonu araştırılmıştır. Çalışmalar kuvvetli asidik pH ($pH < 3$) ve zayıf asidik pH ($pH > 5$) olarak iki farklı pH değerinde yürütülmüştür. Yapılan çalışma sonucunda, kuvvetli asidik katyon değiştirici (Amberlite IR 120 reçenesi) ile Ni(II) – Cd(II) çiftinin ayrılması ve geri kazanılmasında en iyi sonuç sitrik asit varlığında ve pH: 2,00/5,00 sisteminde elde edilmiştir. Cu(II) – Co(II) çifti için sitrik asit varlığında 2,00/5,50 sisteminde ve son olarak Cu(II) – Ni(II) çifti için ise tartarik asit varlığında pH: 3,0/6,0 sisteminde elde edilmiştir. Cu(II) – Ni(II) ikilisi için elde edilen optimum koşullar atıksu örneğine uygulanmıştır.

- Kumbasar ve Mutafoğlu (2007) çalışmasında, pH: 3,00/6,00'da Cu(II)-Zn(II) sentetik ve pH: 2,00/5,00'de Ni(II)-Cr(III) atık su örneğine pH değişimine bağlı parapumping yöntemi uygulanmıştır. İlk çalışmada pH: 6,00'da iyi bir ayrılma ve Cu(II) iyonları için bir geri kazanım; ikinci çalışmada ise pH: 5,00'te iyi bir ayrılma ve Ni(II) iyonları için bir geri kazanım elde edilmiştir. Atık sularda yürütülmüş olması bakımından bu çalışmanın önemli olduğu düşünülmüştür.

- Kiefer ve Höll (2001) çalışmasında, üçlü metal karışımlarını içeren sentetik su örneklerinde farklı metal türlerinin ayrılması ve geri kazanım etkinlikleri incelenmiştir. Bu çalışmalarda, kuvvetli asidik katyon değiştirici olarak Purolite C100 E reçenesi varlığında, Cu(II)-Ni(II)-Zn(II) – sitrik asit; Cu(II)-Ni(II)-Cr(III) – sitrik asit ve Cu(II)-Ni(II)-Fe(III) – sitrik asit sistemleri ile 4 seri çalışma yürütülmüştür.

Üçlü metal karışımlarını içeren sentetik su örneklerinin ayrılması ve geri kazanılmasına yönelik tek çalışma olması sebebiyle önemli olan bu çalışmada, Cu(II)-Ni(II)-Zn(II) – sitrik asit; Cu(II)-Ni(II)-Cd(II) – sitrik asit; Cu(II)-Ni(II)-Cr(III) – sitrik asit ve Cu(II)-Ni(II)-Fe(III) – sitrik asit sistemlerinin sırasıyla 2,00-6,00 pH aralığındaki ve 3,00/6,00; 2,00/4,50; 2,00/4,50 ikili pH sistemlerindeki ayrılma ve geri kazanım etkinlikleri incelenmiştir.

- İlk olarak 2,00-6,00 pH aralığında Cu(II)-Ni(II)-Zn(II) – Sitrik asit sisteminin ayrılma ve geri kazanım etkinliği incelenmiştir. Burada her bir metal iyonu derişimi 5 mmol/L; sitrik asit derişimi ise 7,50 mmol/L'dir. Kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine miktarı 5 g'dır. Çevrim sayısı 12, çevrim süresi ise 30 dakikadır. pH değeri 2,00'nin aşağısında olduğu durumda metal iyonlarının kompleks oluşumu önemsenmeyecek düzeyde olup, pH değeri arttıkça her üç metal türünün de sitrik asit ile kompleks oluşturma eğiliminin arttığı ve ortamdaki metal türlerine ait serbest iyon derişiminin azaldığı görülmüştür. Sınırlı sitrik asit miktarı ve

kuvvetli asidik katyon değiştirici reçinenin Cu(II) için g¼çlü bir afinite göstermesi sebebiyle serbest haldeki Zn(II) ve Ni(II) derişiminin pH ile orantılı olarak arttığı g¼r¼lm¼řt¼ř. Ortamdaki serbest Zn(II) iyon derişiminin serbest Cu(II) iyon derişimine oranı pH:2,00'de 1,5 iken pH:6,00'da bu oran 42,00'ye çıkmıştır. Aynı koşullarda serbest haldeki Zn(II) derişiminin, serbest haldeki Ni(II) derişimine oranı ise 1,5'de sabit kalmıştır. Bu verilere g¼re, farklı iki pH değeri belirlenerek (pH:3,00 ve pH:6,00) alışmaya devam edilmiştir. Bu aşamada 12 çevrim sonunda Zn(II) ve Ni(II) iyon t¼rleri tek bir t¼rm¼ř gibi davranmış ve kararlı kompleks oluşturamaması sebebiyle pH değeri d¼ř¼k olan kapta toplanmıştır. pH:3,00 kabında, Ni(II) ve Zn(II) iyonları başlangıç miktarına g¼re %20 oranında artmıştır. Cu(II) iyonları ise diğerlerinden farklı davranarak sitrik asit ile kararlı kompleks oluşturması sebebiyle pH değeri y¼ksek kapta toplanmıştır. Cu(II) iyonları pH:6,00 kabında başlangıç miktarına g¼re 2 misli artmıştır. Buradan da inko(II) ve nikel(II) iyonlarının özelliklerinin hemen hemen benzer nitelikte olduğu g¼r¼lm¼řt¼ř. pH:3,00 kabında ayrılma etkinliğinin daha da artırılabilmesi için iki yarı hacme ayrılan ozeltelerin bir kez daha iki yarı hacme ayrılmış ve yeni bir parapumping çalışması gerçekleştirilmiştir.

- İkinci olarak gerçekleştirilen parapumping çalışmasında, Cu(II)-Ni(II)-Cd(II) – sitrik asit sisteminin pH:3,00'de ve pH: 6,00'daki ayrılma ve geri kazanım etkinliği incelenmiştir. İyon değiştirici reçine miktarı yine 5 g'dır. Burada Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının kompleks oluşturmasındaki benzerlikler sebebiyle tek bir t¼rm¼ř gibi davranmıştır. 12 çevrim sonunda, pH: 3,00'te, Cu(II) derişiminin, başlangıç derişimine g¼re %15 oranında azaldığı, pH: 6,00'da ise başlangıç derişimine g¼re %80 oranında arttığı g¼r¼lm¼řt¼ř. Ni(II) ve Cd (II) derişimleri hemen hemen birbirine eş olup, pH: 3,00'te başlangıç derişimine g¼re %20 arttığı g¼r¼lm¼řt¼ř. pH: 6,00'da ise bu iki iyon t¼r¼ derişiminin başlangıç derişimine g¼re yaklaşık olarak %20 oranında azaldığı g¼r¼lmektedir. Burada daha iyi bir ayrılma etkinliği elde etmek amacıyla ikinci bir işlem basamağı uygulanmamıştır.

- Üç¼nc¼ olarak gerçekleştirilen parapumping çalışmasında, Cu(II)-Ni(II)-Cr(III) – sitrik asit sisteminin ayrılma ve geri kazanım etkinliği incelenmiştir. Metal iyonları derişimi 1 mmol/L; kompleksleştirici ajan derişimi ise 1,5 mmol/L; kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine miktarı 5 g'dır. Burada Cr(OH)₃ okmesini önlemek amacıyla çalışma pH değerleri 2,00 ve 4,50 olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler, iki değerlikli üçlü metal karışımlarından oluşan sistemlerdekinden daha farklıdır. Ni(II) zayıf kompleks oluşturucu t¼r olmasına rağmen, burada zayıf asidik pH değerindeki kaba baskın olarak taşınan t¼r olmuştur. 12 çevrim sonunda, pH: 2,00'de Ni(II) derişimi başlangıç derişimine g¼re yaklaşık %70 oranında

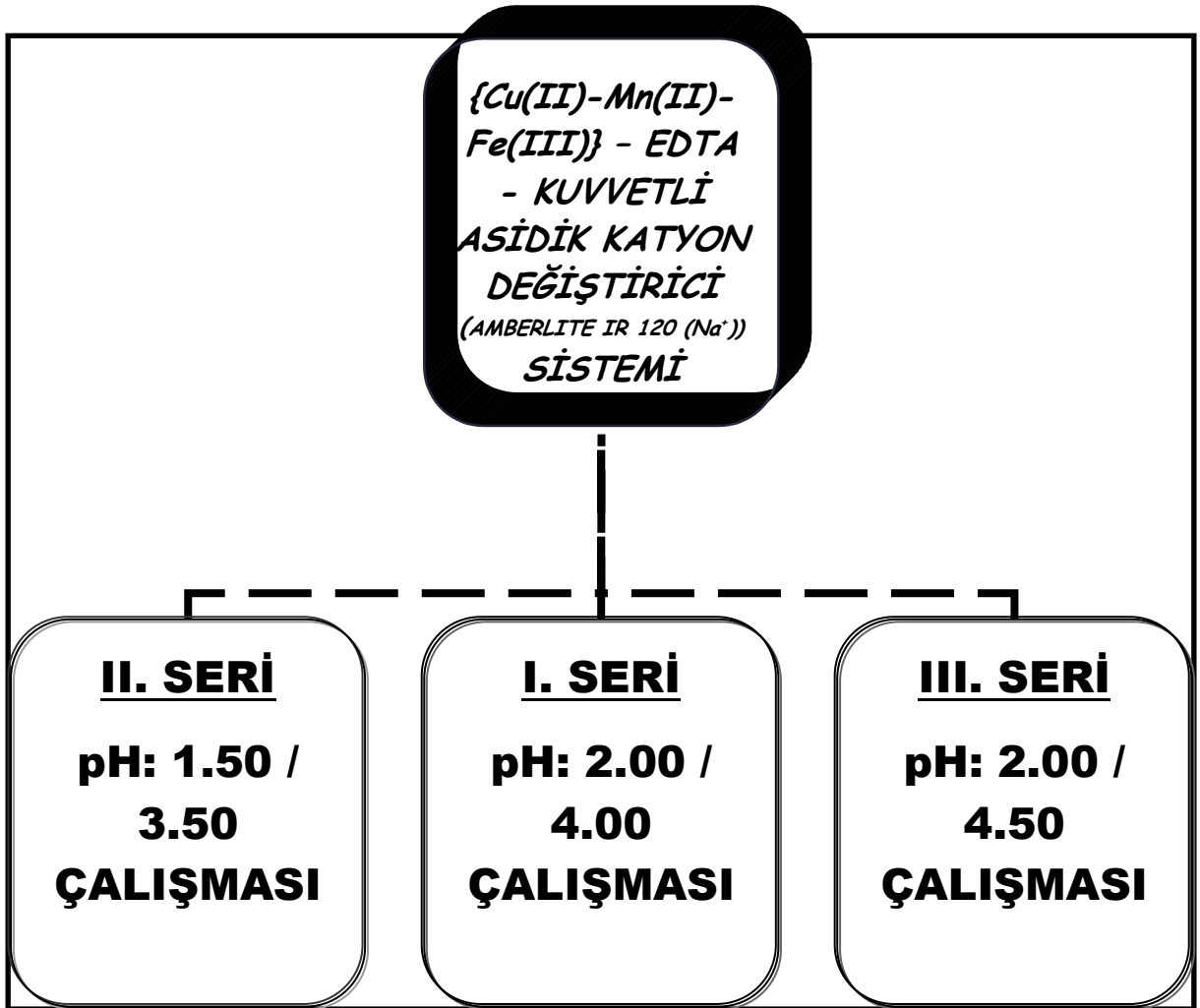
artmıştır. pH: 4,50'te ise yine yaklaşık %70 oranında azalmıştır. pH: 2,00'de Cr(III) ve Cu(II) derişimi hemen hemen sabit kalmıştır. Bu durum, Cr(III) ve Cu(II)'nin sitrik asit ile kararlı kompleks oluşturmamasından ileri geldiği düşünölmüştür. Burada sitrik asit miktarı kompleks oluşturcak düzeydedir. Sonuç olarak Ni(II) iyonunun pH: 2,00 kabına taşındığı görölmüştür. Burada ayrılma etkinliğinin ikinci bir işlem basamağı ile arttırılabileceğı düşünölmüştür.

- Dördüncü olarak gerçekleştirilen parapumping çalışmasında, Cu(II)-Ni(II)-Fe(III) – sitrik asit sisteminin ayrılma ve geri kazanım etkinliği incelenmiştir. Burada metal iyonu derişimleri 1 mmol/L; sitrik asit derişimi ise 1,5 mmol/L; iyon değiştirici miktarı 5 g; çalışma pH değerleri ise 2,00 ve 4,50'dir. Çalışma sonuçlarına göre Ni(II)'nin en çok taşınan tür olduğu, pH: 2,00'de %65 dolayında geri kazanıldığı, pH: 4,50 kabında ise başlangıç derişimine göre %60 oranında azaldığı görölmüştür. Üçüncü çalışma sisteminden farklı olarak Cu(II)'nin aynı oranda taşındığı, Fe(III)'nin ise pH: 2,00'de başlangıç derişimine göre yaklaşık %40 oranında azaldığı, pH: 4,50'de ise %36 oranında geri kazanıldığı görölmüştür. Elde edilen sonuçlara göre bu görüntünün metal türlerinin kompleksleşme özelliklerine bağlı olarak ortaya çıktığı, Fe(III)'nin kararlı kompleks oluşturarak zayıf asidik pH değerindeki kapta toplandığı ve Cu(II), Ni(II)'nin da tek bir türmüş gibi davranarak, zayıf kompleks oluşturmaması sebebiyle pH: 2,00 kabında toplandığı bilgisi elde edilmiştir.

o Çetin vd., (2008) çalışmasında, seçici iyon değiştirici ile metallerin indirekt veya direkt yöntemlerle, parapumping prensibine dayalı olarak deri atık çamur eflüentinde bulunan kalsiyum ve krom metallerinin ayrılması ve geri kazanılması amaçlanmıştır. İlk olarak yapılan çalışmada anyon değiştirici (Purolite A 109) kullanılarak pH:1,00/3,00 değerlerinde benzer derişimlerdeki Cr(III) - Ca(II) ikili metal karışımı için etkili bir ayrılma ve geri kazanım elde edilememiştir. İkinci olarak yapılan çalışmada, katyon değiştiriciler kullanılmıştır (Amberjet 1200 ve Amberlite 120). pH:3,00/5,00 sisteminde Amberjet 1200 reçinesi ile direkt yöntem olarak saf su kullanılmış ve yine etkili bir ayrılma ve geri kazanım elde edilememiştir. Kullanılan reçine miktarı arttırıldığında ve çalışma pH değerleri değiştirildiği durumda iyi bir ayrılma ve geri kazanımın gerçekleştiğı görölmüştür. İndirekt yöntem olarak EDTA gibi bir kompleksleştirici ajanın kullanıldığı parapumping çalışmasında kuvvetli asidik katyon değiştirici olarak Amberlite IR 120 reçinesi kullanılmıştır. Cr(III) - Ca(II) ikili metal karışımı için pH: 2,00/5,00 değerlerinde ayrılma ve geri kazanım etkinliği incelenmiştir. pH: 2,00'de başlangıçtan itibaren iyi bir ayrılma gerçekleşmiştir. 7 çevrim sonunda EDTA varlığında Amberlite IR 120 reçinesi ile Ca(II)'nin %20 oranında geri kazanıldığı; Cr(III)'nin ise %50 oranında azaldığı görölmüştür. pH: 5,00'te ise yine aynı koşullarda, 8 çevrim sonunda Cr(III)

– Ca(II) iyonları için bir ayrılma eğiliminin olduğu gözlenmiştir.

Tüm bu çalışmalar göz önüne alınarak, bizim çalışmamızda, 3'lü metal karışımı halindeki sentetik su örneği ile pH'a bağlı parapumping çalışmalarının yürütülmesi amaçlanmıştır. Cu(II), Mn(II), Fe(III) üçlü metal karışımı ile kompleks ajanı olarak EDTA ve iyon değiştirici olarak kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine varlığında, farklı pH sistemlerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar, Kiefer ve Höll (2001) çalışmasına uygun şekilde yürütülmüştür. Çalışma koşulları ve yapılan pH değişimine bağlı parapumping çalışmaları hakkında daha ayrıntılı bilgi Bölüm 3.3.3.1'de gösterilmiştir. Ayrıca çalışmalara ait akış şeması Şekil 2.25'te gösterilmiştir.



Şekil 2.25 pH değişimine bağlı parapumping çalışmasına ait akış şeması

2.9.2 Flotasyon Yönteminin Uygulandığı Çalışmalar

Literatürde flotasyon yönteminin kullanıldığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Daha çok metalurji ve kimya mühendisliği alanında uygulanan bu yöntem, analitik kimya alanında eser elementlerin AAS ile tayininden önce zenginleştirilmesine ve ayrılması amacıyla uygulanmıştır. Flotasyon yönteminin farklı çeşitleri bulunmaktadır. Çöktürme flotasyonu, iyon flotasyonu, adsorplayıcı kolloid flotasyonu gibi yöntemler bunlardan bazılarıdır (Şekil 2.3). Sebba (1965,1966); DeCarlo ve Zeitlin (1982); Mizuike (1982); Hobo vd., (1986); Kim, (1991); Nakashima (1991); Choi vd., (1991); Sasaki (1992); Alexondrova (1993); Stafilov vd., (1997, 1998a;1998b; 2000a;2000b, 2001, 2002, 2005); Kim vd., (1998, 1999); Liu ve Doyle (2001,2003); Pavlovska vd., (2001, 2002); Stoico (2002); Doyle (2003); Koyuncu vd., (2004); ; Ay vd., (2005); Bundalevska vd., (2005); Cundeva vd., (2008); Karimi vd., (2008) tarafından iyon flotasyon ve adsorplayıcı kolloidal çöktürme flotasyonu yöntemlerine ait farklı uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda sentetik ve gerçek su örneklerinde eser miktarda bulunan ağır metallerin ön zenginleştirilmesi ve ayrılması amacıyla farklı toplayıcılar ve farklı yüzey aktif maddeler kullanılmıştır. Bu bölümde Hobo vd., (1986); Sasaki vd., (1982); Kim vd., (1991); Liu ve Doyle (2001;2003); Doyle (2003); Stafilov vd., (1998); Stafilov vd., (2000); Koyuncu vd., (2004); DeCarlo ve Zeitlin (1982) çalışmaları hakkında bilgi verilmiştir.

2.9.2.1 İyon Fotasyonu Yönteminin Uygulandığı Çalışmalar

o Hobo vd., (1986) çalışmasında,, su ortamında Fe(III), Co(II), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II)'nın iyon flotasyonu prensibine uygun olarak ayrılma ve geri kazanım etkinliği incelenmiştir. 1000 mL sentetik su örneğinde bulunan metal türlerinin pH: 4,00 değerinde 1,10-fenantrolin gibi kuvvetli şelat oluşturucu ajan varlığında flotasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen geri kazanım yüzdeleri Cu(II) için %30, Cd(II) için %59, Co(II) için %33, Zn(II) için %36 ve Fe(III) için %48 şeklindedir. Ardından belirlenen koşullarda Ni(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonlarını bir arada içeren gerçek su örneği ile iyon flotasyonu çalışması yürütülmüştür. İndüktif eşleşmiş atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile metal iyonlarının kantitatif tayini gerçekleştirilmiştir. Yüksek geri kazanım etkinliği elde edilmiştir. Ayrıca 1,10-fenantrolin ligandı varlığında Mn(II) ve Pb(II)'nin pH:4,10 - 6,10 ve 5,10-8,10 arasında iyon flotasyon etkinliği de incelenmiştir. Bu iki metal türü için olumlu veriler elde edilirken

Ag(I) iyonu için olumlu bir veri elde edilememiştir.

o Sasaki vd., (1982) tarafından, su ortamında bulunan Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) metal katyonlarının toplayıcı olarak kömür ve katyonik yüzey aktif madde karışımı varlığında iyon flotasyonu etkinliği incelenmiştir. İlk olarak pH: 2,00-14,00 arasında, oluşturulan 2500 ppm kömür (6 ppm poliakrilamid ilavesi söz konusu olduğu durumda ve ilave edilmediği durumda) ve 550 ppm hegzadesiltrimetilamonyum klorür (HTAC) karışımı ile kömürün flotasyon etkinliği incelenmiştir. Buna göre, kömürün flotasyon etkinliği 6 ppm PAA ilavesi söz konusu olduğu durumda pH:3,0'de maksimum flotasyon etkinliği elde edilmiş, sonrasında pH:13,00'e kadar sabit kalmış, pH:14,0'de ise bu değer hızla azalmıştır. Ardından su ortamında bulunan Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) metal katyonları 2500 ppm kömür, 6 ppm PAA ve farklı miktarlarda HTAC ilavesi gerçekleştirilerek pH:10,80; 10,00 ve 11,10'de iyon flotasyonu etkinliği incelenmiştir. Buna göre ilave edilen HTAC ve toplam derişime bağlı olarak bu üç pH değerinde de tüm metal türleri için %95'in üzerinde bir geri kazanım etkinliği elde edilmiştir.

o Kim vd., (1991) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, su ortamında bulunan Co(II), C(II) ve Fe(III) metal katyonlarının iyon flotasyonu yöntemi ile su ortamından ayrılması ve geri kazanılması etkinliği incelenmiştir. Bu çalışmada metallerle anyonik karakterde ve kararlı kompleks oluşturabilen disodyum 1-nirtozo-2-nafto-3,6-disülfonat bileşiği kullanılmıştır. Toplayıcı olarak katyonik karakterde yüzey aktif madde: setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) kullanılmıştır. Söz konusu metal türlerinin pH:3,00-8,50 aralığında belirtilen kompleksleştirici ajan (ligand) ve yüzey aktif madde varlığında iyon flotaasyonu işlemi gerçekleştirilmiş, en uygun pH değeri 4,90 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, kompleksleştirici ajan (ligand) miktarı, yüzey aktif madde miktarı, çözelti ortamına gönderilen azot gazının hızı ve yabancı iyonların girişim etkisi gibi etmenler incelenmiştir. Elde edilen optimum koşullar aynı metal türlerini içeren gerçek atıksu örneğine uygulanmıştır. Co(II) ve Cu(II) için %92,50 değerinde bir geri kazanım etkinliği elde edilmiştir. Atıksu örneğinde Fe(III)'nın derişimi çalışma derişim aralığında olmasından ötürü flotasyona tabi tutulmamıştır.

o Liu ve Doyle (2001) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, iyon flotasyonu yöntemi kullanılarak metallerin iyon seçicilikleri ve metallerin su ortamından uzaklaştırılmasına ait kinetik ifadeler termodinamik açıdan incelenmiştir. Yüzey gerilimi verisi ile Gibbs adsorpsiyon eşitliği bir arada yorumlanarak alkilsülfat (STS, SHS, SDS) - Cu sistemlerinde metal iyonu uzaklaştırılmasına ait bir kinetik ifade geliştirilmiştir. Bununla birlikte, SDS (sodyum doesilsülfat) varlığında Cu(II), Ca(II) ve Pb(II) metal katyonlarının seçicilik

katsayıları bu yüzey gerilimi modellemesi ile hesaplanmıştır. Elde edilen seçicilik sırası $\text{Cu(II)} < \text{Ca(II)} < \text{Pb(II)}$ şeklindedir ve modelleme ile denel veriler birbirinin aynısı olduğu görülmüştür. Özetle bu çalışma neticesinde metal iyonlarının alkilsülfatlar varlığında iyon flotasyonu prensibine bağlı olarak su ortamından uzaklaştırılıp, geri kazanıldığı görülmüştür.

o Doyle ve Liu (2002) çalışmasında, katyonların (Cu^{2+} and Ni^{2+}) uygun miktardaki anyonik yüzey aktif madde (SDS) varlığında iyon flotasyonu yöntemi kullanılarak su ortamından giderilmesi işlemi gerçekleştirilmiş ve uygun miktardaki nötral karakterdeki tetraetilenamin ligandının flotasyon etkinliği üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışma sonunda elde edilen verilere göre, Cu(II) 'nin Ca(II) 'na göre Trien varlığında daha fazla bir seçicilik ile flote edildiği görülmüştür. Trienin olmadığı çözelti ortamında ise tam tersi bir eğilim görülmüştür. Çalışmada metallerin gösterdiği bu flotasyon eğiliminin atıksu çalışmalarına uyarlanabileceği düşünülmüştür. Ayrıca SDS varlığında Ni(II) ve Cu(II) 'nin Trien ligandı kullanılarak iyon flotasyonu etkinliği incelenmiştir. Yapılan çalışma sonunda her iki metal türünün de Trien ligandı varlığında daha hızlı flote edildiği görülmüştür. Yapılan yüzey gerilimi ölçümleri Trien ligandının SDS- Ni(II) ve SDS- Cu(II) çözeltilerinin yüzey aktivitesini ve adsorpsiyon yoğunluğunu arttırdığını göstermiştir. Adsorpsiyon ile metallerin Gibbs serbestlik enerjisi, kompleksleşmeden ötürü değişerek azalmıştır. Bu değişimlerin hava-çözelti ara yüzeyindeki metal-Trien kompleksleri arasındaki hidrofobik etkileşimlerden ve DS^- (dodesil sülfat) iyonları ile metal-Trien kompleksleri arasındaki sorpsiyona bağlı olarak meydana gelen dehidrasyon miktar değişiminden ileri geldiği düşünülmüştür.

o Doyle (2003) çalışmasında, aynı derişim ve iyonik güç değerlerine sahip dodesilsülfat çözeltilerinin farklı metal iyonları içerdiği durumda yüzey gerilimlerinin farklı olduğu düşünülerek yüzey gerilimi ölçümleri ile metallerin iyon flotasyonu seçicilikleri arasındaki ilişkiyi ortaya koymak adına farklı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda adsorpsiyon yoğunluğunu etkileyen bazı etmenler belirlenmiştir. Bu etmenler; iyon yükü / iyonik yarıçap değeri, hidrofobik etkileşimler ve yüzey aktif madde ile şelat oluşumu gibi etmenlerdir. Söz konusu etmenlerin etkileri çözelti ortamında uygun bir ligandın ilave edilmesi ile giderilebilir. Bazı ligandların, metal iyonlarının iyon flotasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Liu ve Doyle şelat ajanlarının seçicilik üzerine etkilerini belirlemek amacıyla;

- a. Nötral karakterde (Trien) şelat ajanı,
- b. Anyonik karakterde (EDTA) şelat ajanı,
- c. Anyonik yüzey aktif karakterde şelat oluşturucu madde kullanmıştır.

- a. Cu(II)-Ca(II)-Trien ligandı / SDS Sistemi: Nötral ve hidrofilik karakterdeki Trien ligandı varlığında Cu(II) iyonları seçimli olarak flote edilmiş, tamamına yakını su ortamından uzaklaştırılmıştır. Ca(II) iyonu için tam tersi bir etkinlik elde edilmiştir. Aynı şekilde Cu(II)-Trien / SDS ve Ni(II)-Trien / SDS çözeltileri için bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma neticesinde ise her iki metal türü için de iyi bir iyon flotasyonu etkinliği elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar, yapılan yüzey gerilimi ölçümlerine göre açıklanmıştır. Buna göre Trien ligandı ortamın yüzey aktivitesini ve Cu(II) – SDS ve Ni(II) – SDS çözeltilerinin adsorpsiyon yoğunluklarını arttırmıştır. Başka bir ifade ile metal katyonları Trien ligandı ile kompleks oluşturmaya bağlı olarak iyonik yarıçap değeri artmıştır. Sonuç olarak iyon flotasyonu etkinliği de artmıştır.

- b. Cu(II)-Mg(II)-EDTA / SDS Sistemi: Bu sistemde, EDTAgibi hidrofilik ve anyonik karakterdeki ligand varlığında metallerin EDTA ile oluşturduğu kompleksin stabilitesi ön plana çıkmıştır. Cu(II) iyonu Mg(II) iyonuna göre EDTA ile daha kararlı kompleks oluşturur. Bu sebeple SDS ile etkileşim göstermeden su ortamında kalmıştır. Artan EDTA miktarı Cu(II) geri kazanımını ve flotasyon hızını baskılamış, Mg(II) geri kazanımını ve flotasyon hızını ise arttırmıştır. Bu çalışma neticesinde katyonik karakterde yüzey aktif madde varlığında aynı sistem söz konusu olduğunda bu sefer Cu(II) için iyi bir geri kazanım elde edileceği önerilmiştir. Ancak buradaki koşul ortamdaki EDTA miktarının sadece Cu(II) ile kararlı kompleks oluşturacak miktarda olmasıdır. Daha fazla miktarda olmasının Cu(II) geri kazanımını etkileyeceği düşünülmüştür

- c. Anyonik karakterde bir yüzey aktif madde dodesildietilentriamin (Ddien) varlığında Cu(II), Co(II), Ni(II)'nin iyon flotasyonu etkinliği incelenmiştir. Buna göre her üç metal türü de farklı pH değerlerinde farklı iyon flotasyonu etkinlileri sergilendiği görülmüştür.

Tüm bu çalışmalar göz önüne alınarak 3'lü metal karışımı halindeki sentetik su örneği ile iyon flotasyonu çalışmalarının yürütülmesine karar verilmiştir. Metal (Cu(II), Mn(II), Fe(III)), ligant (EDTA) ve toplayıcı (CTAB, SDS ve Triton X-100) derişimleri Doyle ve Liu (2001;2003) ve Doyle (2003) çalışmalarına uygun olarak belirlenmiştir (Akış şemasına sığmadığı için pH:4,00'te Triton X-100 yüzey aktif maddesinin toplayıcı olarak kullanıldığı iyon flotasyonu çalışması akış şeması içerisinde gösterilmemiştir. Söz konusu çalışmanın

koşulları A.II serisi çalışmaları ile aynıdır (Bölüm 3.3.3.2) ve iyi bir ayrılma ve geri kazanım etkinliği elde edilemediği için buradan sonraki bölümlerde bu çalışma ile ilgili bir veri sunulmamıştır). Yöntem uygulaması ve sistem kurulumunun bu çalışmalara uygun olarak gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışma koşulları ve yapılan iyon flotasyonu çalışmaları hakkında daha ayrıntılı bilgi Bölüm 3.3.3.2’de gösterilmiştir. Ayrıca iyon flotasyonu çalışmalarına ait akış şeması Şekil 2.26 ve Şekil 2.27’de gösterilmiştir.

2.9.2.2 Adsorplayıcı Kolloid Flotasyonu Yönteminin Uygulandığı Çalışmalar

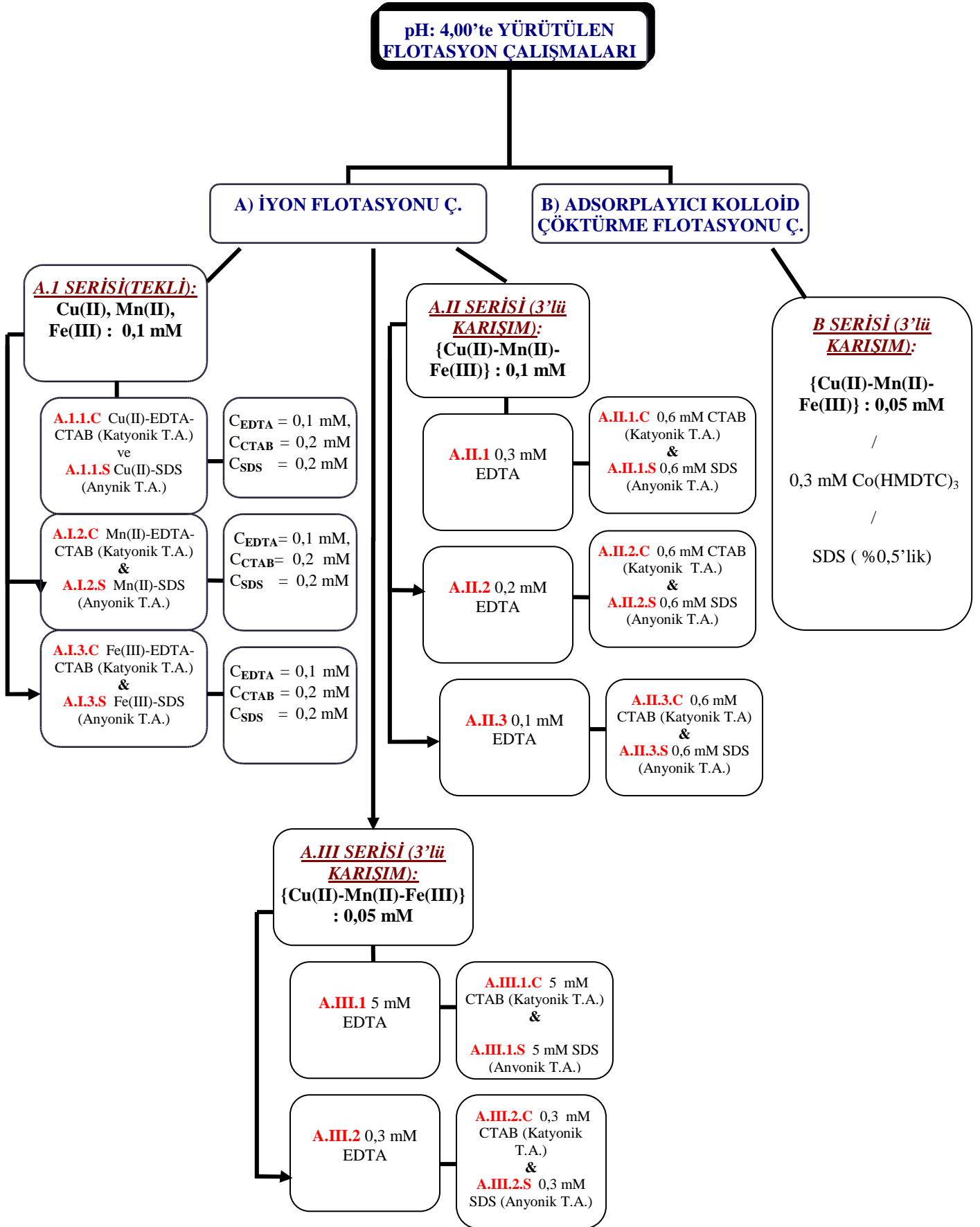
o DeCarlo ve Zeitlin (1982) çalışması su ortamında karışım halinde bulunan Co(II), Cu(II), Mn(II) ve Ni(II)’nin su ortamından uzaklaştırılmasına yöneliktir. Yapılan denel çalışmalar adsorplayıcı kolloid flotasyonu prensibine uygun olarak yürütülmüştür. Burada katyonik karakterde bir yüzey aktif madde olarak lauril amin hidroklorür ve gerçek su ortamındaki koşullar göz önüne alınarak bir topayıcı reaktif seçilmiştir. Bu reaktif $Fe(OH)_3$ ’tir. Söz konusu toplayıcı reaktif varlığında iyi bir zenginleşme etkinliği elde edilmiştir. Söz konusu iyon türlerinin flotasyonunun ardından atomik absorpsiyon spektrometresi ile miktar tayini gerçekleştirilmiştir. Elde edilen geri kazanım etkinliği elementlere göre farklılık gösterdiği görülmüştür. Buna göre Cu(II) pH: 6,00’nın yukarısında, Ni(II), Co(II) ve Mn(II) pH:9,00’da kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

o Stafilov vd., (1998) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda ditiyokarbamat türevleri ve bunların kobalt(III) veya Fe(III) iyonları ile yapmış olduğu kompleksleri toplayıcı kolloidal reaktif olarak kullanılmıştır. Analiz edilecek çözültideki metal bileşenlerine göre kobalt veya demir formlarından hangisinin kullanılacağı belirlenmiştir. Çalışmalarda heksametilenditiyokarbat ile heptilditiyokarbamata göre flotasyon uygulamasında daha etkin bir sonucun elde edildiği görülmüştür.

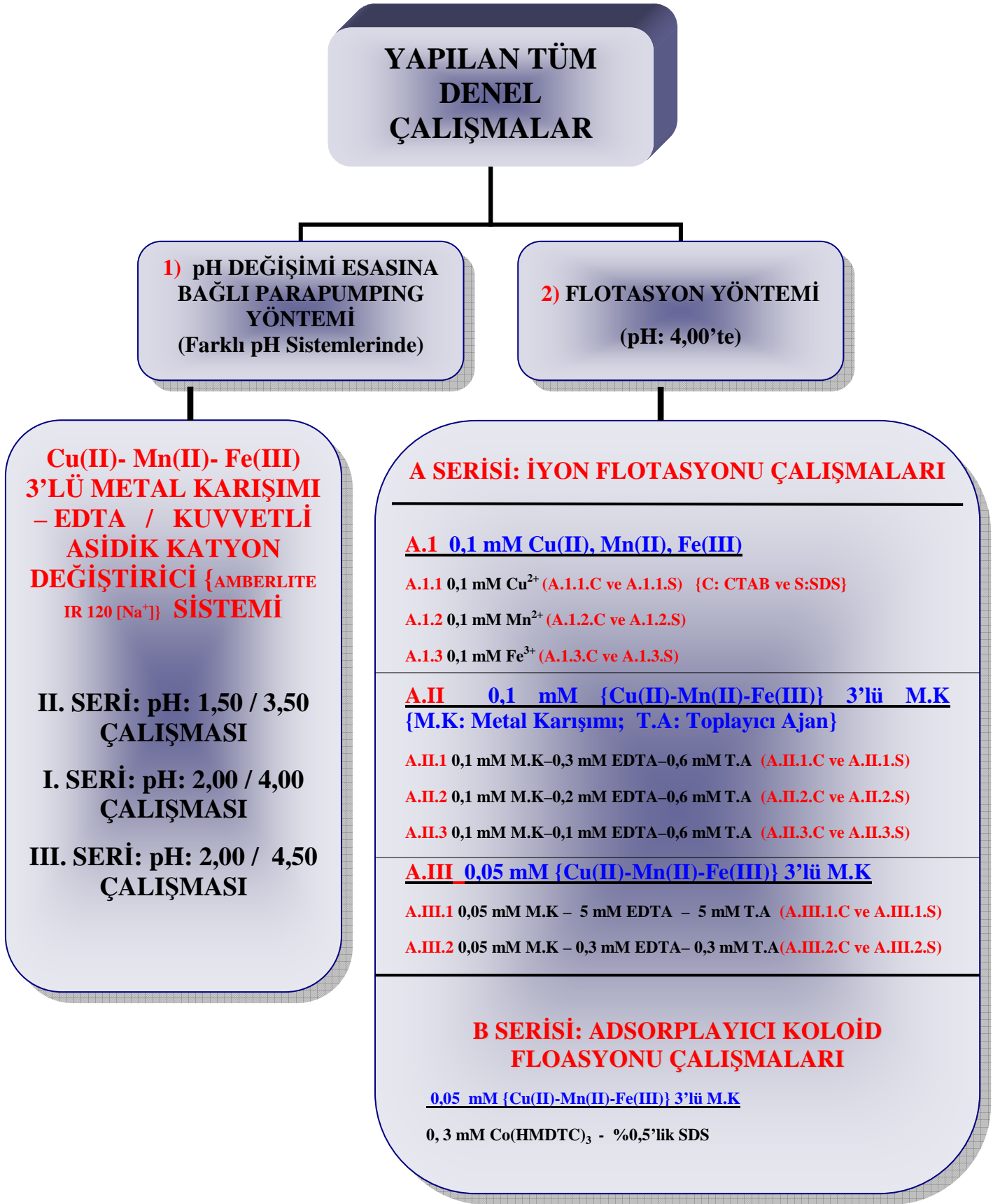
o Stafilov vd., (2000) çalışmasında, gerçek su örneklerinde Mn(II)’nin tetraetilenditiyokarbamat ve heksametilenditiyokarbamat varlığında adsorplayıcı kolloid flotasyon yöntemi ile ayrılması ve geri kazanılması işlemi gerçekleştirilmiştir. Su ortamında eser miktarda Mn(II) yanı sıra Pb(II) ve Zn(II) iyonları da bulunmaktadır. ETAAS analizi öncesi iyi bir ayrılma ve ön zenginleştirme etkinliği üzerine deneysel koşulların etkisi incelenmiştir. Mangan için en iyi geri kazanım etkinliği $Fe(HMDTC)_3$ varlığında elde edilmiştir. Çalışmanın doğrulanması standart katma yönteminin uygulandığı ETAAS analizinin ICP-AES ile karşılaştırılması ile gerçekleştirilmiştir.

o Koyuncu vd., (2004) çalışmasında, deniz suyunda eser miktarda bulunan Cd, Cu, Ni, Fe, Zn, Pb ve Tl elementlerinin adsorplayıcı kolloid flotasyonu ile zenginleştirildikten sonra atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz edilmiştir. Deniz suyu ile gerçekleştirilen çalışma öncesinde deniz suyu örneği alkali ve toprak alkali tuzlarının Co(HMDTC)₃ varlığında çökmesini söz konusu olabileceğinden önceden bu tür iyonların (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) flotasyon öncesi ve sonrası miktarları tayin edilmiş, ardından flote edilebilirliği test edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bu iyonların Co(HMDTC)₃ ile çok düşük flotasyon etkinliği göstermiştir. Bu şekilde deniz suyu örneği 40 kat zenginleştirilmiş ve alkali, toprak alkali metal iyonlarının girişim etkisi ortadan kaldırılmıştır. Çalışmada adsorplayıcı kolloidal çökelti olarak Co(HMDTC)₃ kullanılmıştır. Ortamın pH'ı; kobalt, hekzametilendiyokarbamat miktarı; yüzey aktif maddenin türü gibi yöntem parametrelerinin ön zenginleştirme ve geri kazanım üzerine etkisi incelenmiştir. Buna göre ortam pH değerinin ve kobalt miktarının analit geri kazanımı üzerine etkisinin olduğu görülmüştür. Kobaltın incelenen eser miktardaki iyonların absorbansları üzerien bir girişim oluşturmadığı görülmüştür. En iyi geri kazanım etkinliği pH: 6,00'da (I_c= 0,2 mmol/L) 1,5 mg Co(II) ve 0,3 mmol HMDTC⁻ varlığında, 1 mL etanolde hazırlanmış %0,5'lik SDS ve sodyumoleat birarada kullanılarak elde edilmiştir. Alevli atomik absorpsiyon ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile elde edilen sonuçlar indüktif eşleşmiş plazma- atomik emisyon spektrometresi ile elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Bu çalışmalardan yola çıkılarak, Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) sentetik 3'lü metal karışımı çözeltisi ile adsorplayıcı kolloid çöktürme flotasyonu çalışması yürütülmesi amaçlanmıştır. Metal (Cu(II), Mn(II), Fe(III)) derişimi önceki aşamada yürütülen iyon flotasyonu çalışmasına, ligand (Co(HMDTC)₃) ve toplayıcı (SDS) derişimleri ise Akçin (2004); Stafilov vd., (2004); Bundalevska vd., (2005); Cundeva vd., (2005); çalışmalarına uygun olarak belirlenmiştir. Yöntem uygulaması ve sistem kurulumu bu çalışmalara uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma koşulları ve yapılan flotasyon çalışması hakkında daha ayrıntılı bilgi Bölüm 3.7.2.2'de gösterilmiştir. Aşağıda yer alan Şekil 2.26 ve 2.27'de adosrplayıcı kolloid flotasyonu çalışmasına ait akış şeması verilmektedir. Ayrıca bir sonraki sayfada verilen Şekil 2.27'de ise yapılan tüm çalışmalar tek bir akış şemasında toplanarak gösterilmek istenmiştir. Burada yer alan "mM" ifadesi mmol/L'nin, "S" ve "C" ifadeleri sırasıyla SDS ve CTAB, "İ.F" ifadesi iyon flotasyonu, "A.K.F" ifadesi ise adsorplayıcı kolloid flotasyonu, "M.K" ifadesi metal karışımı, "T.A" toplayıcı ajan terimlerinin kısaltılmış gösterimleridir. "Çalışmaları" ifadesi "Ç." Olarak kısaltılmıştır.



Şekil 2.26 Flotasyon yöntemi ile yapılan çalışmalara ait akım şeması



Şekil 2.27 Yapılan tüm çalışmalara ait akım şeması

3. DENEL BÖLÜM

3.1 Kullanılan Materyal ve Malzemeler, Kimyasallar ve Hazırlanan Çözeltiler

3.1.1 Kullanılan Materyal ve Malzemeler

3.1.1.1 pH Değişimine Bağlı İyon Değiştirme (Parapumping) Çalışmasında Kullanılan Materyal ve Malzemeler

- Heidolph RZR 2021 marka mekanik karıştırıcı (Şekil 3.4)
- ALLDOS Eichler GmbH marka pompa (Şekil 3.2)
- WTW pH 3110 SET 2 marka pH ölçer
- Analytikjena marka Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (Şekil 3.9)
- Sartorius A 200S marka analitik terazi
- Reçine sepeti özel olarak imal edilmiştir (Şekil 3.3)

3.1.1.2 Flotasyon Yöntemi ile Yapılan Çalışmada Kullanılan Materyal ve Malzemeler

- Velp. Scientifica Arex Heating marka magnetik karıştırıcı ve ısıtıcı
- Vakuubrand GMBH + CO KG marka vakum pompası (Şekil 3.5)
- WTW pH 3110 SET 2 marka pH ölçer
- Silindirik yapıda el yapımı cam kolon (1,26 cm uzunluğunda, 4,7 cm çapında, 2 mm et kalınlığında) (Şekil 3.5)
- Kolonun alt kısmında bulunan, içerisine çözeltilerin alındığı cam desikatör (14,5 cm yüksekliğinde, 13 cm çapında) (Şekil 3.5)
- Kolonun içinde kullanılan bir kapiler (0,5 cm çapında, 0,1 cm et kalınlığında, 1,30 cm yüksekliğinde)

3.1.2 Kullanılan Kimyasallar

3.1.2.1 pH Değişimine Bağlı İyon Değiştirme (Parapumping) Çalışmalarında Kullanılan Kimyasallar

- Merck. Etilendiamintetraasetikasit disodyum dihidrat 1.08418
- Merck. Sodyumasetat dihidrat 1.06265
- Merck. Asetik asit (%80'lik, d= 1,05 g/mL)
- Merck. Mangan (II) Klorür Tetrahidrat 1.05927
- Merck. Demir (III) Klorür Heksahidrat 1.9781
- Merck. Bakır (II) Klorür Dihidrat 1.02733

3.1.2.2 Flotasyon Yöntemi ile Yapılan Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

- Merck. Nitrik Asit 1,00456, %65, d= 1,40 kg/L
- Merck. Hidroklorik Asit 1,00317, %37, d= 1,19 kg/L
- Merck. %96 Etanol 1.00971
- Merck. Amonyum Nitrat Tuzu
- Merck Kobalt (II) Klorür Hekzahidrat 1.02539
- Merck. 1000 mg/L Bakır Standart Çözeltisi 1.19786
- Merck. 1000 mg/L Demir Standart Çözeltisi 1.9781
- Merck. 1000 mg/L Mangan Standart Çözeltisi 1.19789
- Hekzametilenamin- Hekzametilenaminditiyokarbamat Bileşiği (katı formda)
- Merck. Etilendiamintetraasetikasit disodyum dihidrat 1.08418
- Merck. Setiltrimetilamonyum bromür 1.02343
- Sodyum Dodesilsülfat (katı formda)

3.1.3 Hazırlanan Kimyasallar

3.1.3.1 pH Değişimine Bağlı İyon Değiştirme Yöntemi (Parapumping) ile Yapılan Çalışmalarda Hazırlanan Kimyasallar

Bu çalışmada, metal bileşen ve EDTA derişimi bakımından eş koşullara sahip (1,0 mmol/L Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) ve 1,50 mmol/L EDTA) 1500 mL hacmindeki sentetik çözeltiler ile çalışılmıştır. Söz konusu metal karışımı çözeltilerinin pH'nı farklı değerlere ayarlamak ve sabit tutmak amacıyla, asetik asit / sodyum asetat tampon çözeltisi kullanılmıştır. Buna göre, metal ve EDTA tuzlarının, 1500 mL için gerekli ikişer tartımları alınmış, az miktarda suda çözülmüş ve iki ayrı 1500 mL'lik beherlere aktarılmış, önceden hazırlanan asetik asit/ sodyum asetat tampon çözeltisi ile (pH ölçer kullanılarak) pH değeri ayarlanmış ve hacimlerine tamamlanmıştır. Aşağıda, çalışmalarda kullanılan çözeltilerin sırası ile nasıl hazırlandığı, hesaplamalarla anlatılmıştır.

- 0,5 M (mol/L) Sodyum asetat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi: $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M_A = 136,080$ g/mol) kullanılmıştır. Bunun için 34,020 g tartım alınarak çift distile su ile çözülüp, 500 mL hacmine tamamlanmıştır.
- 0,5 mol/L Asetik asit çözeltisi ($M_A: 60,052$ g/mol): Yoğunluğu 1,05 g/mL olan %80'lik asetik asit çözeltisinden 35,745 mL (yaklaşık 35,75 mL) alınarak çift distile su ile 1000 mL hacmine tamamlanmıştır.
- 1 mmol/L (mM) Cu(II), Mn(II), Fe(III) üçlü ağır metal karışımını ve 1,5 mmol/L EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) içeren, pH değerleri farklı olarak ayarlanacak iki tane 1500 mL'lik sentetik çözelti hazırlanmıştır. Bunun için, iki kez 0,2557 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,2428 g $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,4055 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,8375 g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tartılarak çift distile su ile çözülerek, 1500 mL'lik beherlerin içerisine alınmıştır. Ardından yukarıda anlatıldığı gibi tampon çözelti ile çalışma pH değerleri ayarlanarak, hacimlerine tamamlanmıştır.

Hesaplamaya örnek:

1. 1 L 0,5 M = 0,5 mol/L Asetik asit çözeltisi için;

1 mol asetik asit = $\text{CH}_3\text{COOH} = 60,052$ g'dır.

100 g'da	80 g asetik asit varsa,
<u>x g'dadır.</u>	<u>30,026 g asetik asit</u>

$x = 37,5325 \sim 37,53$ g asetik asit gereklidir.

1 g asetik asit 1,05 mL ise,

37,5325 g asetik asit x mL'dir.

$x = 35,745$ mL ($\sim 35,75$ mL) asetik asit alınarak çift distile su ile 1000 mL'e tamamlanmıştır.

2. 500 mL 0,5 M Sodyum asetat çözeltisi için;

1 mol $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 136,080$ g'dır.

0,5 mol $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 136,080 / 2 = 68,040$ g'dır.

1000 mL'de

0,5 mol = 68,040 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ varsa,

500 mL'de

x g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ vardır.

$x = 34,020$ g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ alınarak çift distile su ile 500 mL'ye tamamlanmıştır.

3. 1 mM Cu(II), Mn(II), Fe(III) ve 1.5 mM $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 1500 mL çözelti için: (Cu = 63,55 g/atom; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 170,480$ g/mol; Mn = 54,94 g/atom; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 197,91$ g/mol; Fe = 55,85 g/atom; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 270,30$ g/mol; $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 372,240$ g/mol)

Çözeltinin her 1000 mL'sinde her bir metal iyonundan 1×10^{-3} mol; $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzundan da $1,5 \times 10^{-3}$ mol olması isteniyor. Buna göre, örnek olarak Cu(II) iyonu için, 1 molü 63,55 g ise 1×10^{-3} molü ($1 \times 10^{-3} \times 63,55$) g'dır. Bu şekilde düşünülerek;

1000 mL'de $1 \times 10^{-3} \times 63,55$ g Cu(II) varsa,

1500 mL'de $1500 \times (1 \times 10^{-3} \times 63,55$ g Cu(II)) vardır. Aynı hesaplama Mn(II) ve Fe(III) için de kullanılmıştır. Buna göre 1,00 mM Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) 3'lü metal karışımının 1500 mL hacmindeki iki ayrı çözeltisinin hazırlanabilmesi için gerekli tartımlar aşağıdaki hesaplamaya uygun olarak alınmıştır.

63,55 g Cu(II)

170,48 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'da varsa,

$1500 \times (1 \times 10^{-3} \times 63,55$ g Cu(II))

x g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'da vardır.

$x = 0,2557$ g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / 1500$ mL

$$\frac{54,94 \text{ g Mn(II)} \quad 197,910 \text{ g MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}'\text{da varsa,}}{1500 \times (1 \times 10^{-6} \times 54,94 \text{ g Mn(II)}) \quad x \text{ g MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}'\text{da vardır.}} \\ x = 0,2878 \text{ g MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / 1500 \text{ mL}$$

$$\frac{55,85 \text{ g Fe(III)} \quad 270,30 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}'\text{da varsa,}}{1500 \times (1 \times 10^{-6} \times 55,85 \text{ g Fe(III)}) \quad x \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}'\text{da vardır.}} \\ x = 0,4055 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / 1500 \text{ mL}$$

$$\frac{1000 \text{ mL}'\text{de} \quad 372,240 \text{ g Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ varsa,}}{1500 \text{ mL}'\text{de} \quad x \text{ g vardır.}} \\ x = 0,8375 \text{ g Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O} / 1500 \text{ mL}$$

3.1.3.2 Flotasyon Yöntemi ile Yapılan Çalışmalarda Hazırlanan Kimyasallar

- 4 M HNO₃: 276,98 mL (yaklaşık olarak 276,9 mL) (%65'lik, d = 1,40 g/mL) derişik HNO₃ alınarak çift distile su ile 1 L'ye tamamlanmıştır. Adsorplayıcı kolloid flotasyonu çalışmasında, kolonda oluşan kompleksleri toplamak amacıyla kullanılmıştır.
- 1 M HNO₃: 6,925 mL (yaklaşık olarak 6,93 mL) (%65'lik, d= 1,40 g/mL) derişik HNO₃ 100 mL'lik balonjoje içerisine alınarak, çift distile su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. İyon flotasyonu yönteminde kolonda oluşan kompleksleri çözmek ve toplamak amacıyla kullanılmıştır. Ayrıca iyon flotasyonu çalışmalarında pH'ın ayarlanmasında kullanılmıştır.
- %2.5, %5 ve %10'luk KOH: Sırasıyla ağırlıkça 2,5 g, 5 g ve 10 g potasyum hidroksitten alınarak çift distile su ile 100 mL hacmine tamamlanmıştır. Çözeltinin pH değerini ayarlamak amacıyla kullanılmıştır. Tüm flotasyon çalışmalarında pH değerini ayarlamak amacıyla kullanılmıştır.
- 0.1 M NH₄NO₃ (M_A=80,04 g/mol): 500 mL'lik piset içerisinde 4,002 g amonyumnitrat tuzundan alınarak çift distile su içerisinde çözülüp, hacmine tamamlanmıştır. pH ölçerin elektroduna yapışan kompleksleri çözelti içine almak amacıyla flotasyon çalışmalarında kullanılmıştır. Derişimin değişmemesi amacıyla çok az miktarda kullanılmıştır.

- 1 M CoCl₂·6H₂O (M_A= 238,00 g/mol): 23,80 g CoCl₂ tartılarak çift distile su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Adsorplayıcı kolloid flotasyonunda toplayıcı reaktif olarak kullanılan Co(HMDTC)₃'in hazırlanmasında kullanılmıştır.
- Flotasyon çalışmalarında 0,1; 0,05 mM metal, 0,1; 0,2; 0,3; 5 mM EDTA, 0,1 M HMDTC⁻, 0,2; 0,6; 5 mM toplayıcı ajan (yüzey aktif madde) derişimleri ile çalışılmıştır. Çalışma koşulları Şekil 2.20 ve Şekil 2.21'de gösterilmiştir. Ancak burada, 0,1 mM metal ve EDTA; 1 M HMDTC⁻; 0,6 mM toplayıcı derişim değerleri için reaktiflerin gerekli miktarlarının hesaplanmasına örnek verilmiştir. Buna göre, örnek olarak 0,1 mM Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) üçlü ağır metal karışımını içeren 500 mL'lik sentetik su örneğinin hazırlanması için 1000 ppm'lik stok Mn(II), Cu(II) ve Fe(III) çözeltilerinden aşağıda belirtilen şu hesaba göre gerekli hacimler alınmış, çift distile su ve gerekli reaktiflerin ilavesiyle karışım 500 mL'e tamamlanmıştır. Örnek olarak Mn(II) için bir hesaplama verilmiştir.

Mn = 54,94 g/atom olduğuna göre;

1 mol Mn(II) = 54,94 g

0,1 mmol Mn(II) = 5,494 mg'dır.

$$\begin{array}{r} 1000 \text{ mL'de} \\ 500 \text{ mL'de} \end{array} \quad \begin{array}{r} 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol Mn(II) var ise,} \\ \underline{\hspace{10em}} \\ x \text{ mol Mn(II) vardır.} \end{array}$$

$x = 0,05 \times 10^{-3} \text{ mol Mn(II) / 500 mL'de vardır.}$

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol Mn(II)} \\ 0,05 \times 10^{-3} \text{ mol Mn(II)} \end{array} \quad \begin{array}{r} 54,94 \text{ g ise,} \\ \underline{\hspace{10em}} \\ x \text{ g'dır.} \end{array}$$

$x = 2,747 \times 10^{-3} \text{ g'dır.}$

$$\begin{array}{r} 1 \text{ g Mn(II)} \\ 2,474 \times 10^{-3} \text{ g Mn(II)} \end{array} \quad \begin{array}{r} 1000 \text{ mL'de var ise,} \\ \underline{\hspace{10em}} \\ x \text{ mL'de vardır.} \end{array}$$

$x = 2,474 (\sim 2,47 \text{ mL}) \text{ Mn(II) stok çözeltisi / 500 mL için gerekli miktar}$

500 mL 0,1 mM derişimindeki Cu(II) ve Fe(III) için; Cu(II) ve Fe(III)'a ait 1000 mg/L'lik stok çözeltilerinden sırasıyla 3,18 ve 2,79 mL alınmış, 500 mL'lik reaksiyon kabına (behere)

500 mL'de 0,6 mM SDS derişimine sahip olması için %0,5'lik SDS'den alınması gereken hacim miktarının hesaplanması:

$$\frac{1000 \text{ mL'de} \quad 0,6 \times 10^{-3} \text{ mol SDS varsa,}}{500 \text{ mL'de} \quad x \text{ mol SDS vardır.}} \\ x = 0,3 \times 10^{-3} \text{ mol SDS} / 500 \text{ mL}$$

$$\frac{1000 \text{ mL'de} \quad 0,5 \times 10 / 288 \text{ mol SDS varsa}}{x \text{ mL'de vardır} \quad 0,3 \times 10^{-3} \text{ mol SDS}} \\ x = 17,28 \text{ mL } \%0,5\text{'lik SDS çözeltilisinden alınarak karışım ve EDTA'nın bulunduğu, pH değerinin belirlendiği çözeltili içerisine aktarılmıştır.}$$

- %1'lik CTAB ($M_A = 364,46 \text{ g/mol}$): 1 g toz halindeki setiltrimetilamonyumbromürden 1 g alınarak çift distile suda çözülerek 100 mL' ye tamamlanmıştır. CTAB çözeltisi iyon flotasyonu çalışmalarının bazılarında kullanılmıştır.

500 mL'de 0,6 mM CTAB derişimine sahip olması için %1'lik CTAB'den alınması gereken hacmin hesaplanması:

$$\frac{1000 \text{ mL'de} \quad 0,6 \times 10^{-3} \text{ mol CTAB varsa,}}{500 \text{ mL'de} \quad x \text{ mol CTAB vardır.}} \\ x = 0,3 \times 10^{-3} \text{ mol CTAB} / 500 \text{ mL}$$

$$\frac{1000 \text{ mL'de} \quad 1 \times 10 / 364,46 \text{ mol CTAB varsa}}{x \text{ mL'de vardır} \quad 0,3 \times 10^{-3} \text{ mol CTAB}} \\ x = 10,94 \text{ mL } \%1\text{'lik CTAB çözeltilisinden alınarak karışım ve EDTA içeren, pH değeri belirlenmiş 500 mL'lik beher içerisine aktarılmıştır.}$$

- %0,4'lük Etanol çözeltisi: Saf etanolden hacimce 0,4 mL alınarak 100 mL'lik bir balonjoje içerisinde çift distile su ile hacmine tamamlanmıştır. İyon flotasyonu çalışmalarında köpürtücü ajan olarak kullanılmıştır (Doyle, 2003; Akçin, 2004).
- 0.1 M HMDTC: Bunun için sarı renkli katı formdaki HMA-HMDTC kullanılmıştır. Bu bileşiğin molekül ağırlığı 275,49 g/mol'dür. Buna göre alınan tartım için kullanılan hesaplama yöntemi şu şekildedir:

$$\frac{175,312 \text{ g HMDTC}^- \quad 275,49 \text{ g HMA-HMDTC'de varsa,}}{(0,1 \text{ mol}) 17,5312 \text{ g HMDTC}^- \quad x \text{ g HMA-HMDTC'de vardır.}}$$

$x = 27,5490$ g HMA-HMDTC alınarak %96'lık etanol içerisinde çözülerek 1000 mL'e tamamlanır.

Ancak bizim elimizdeki HMA-HMDTC miktarının az olması ve taze olarak kullanılması gerekliliğinden ötürü 10 mL'lik çözelisi hazırlanmıştır. Buna göre 0,2755 g tartım alınarak, %96'lık etanol içerisinde yavaşça çözülmüş ve 10 mL hacmine tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti, soğukta ve ışıktan uzakta muhafaza edilmiştir.

3.2 Çalışmalarda Kullanılan İyon Değiştirici Reçinenin ve HMA-HMDTC Çözeltisinin Hazırlanması

3.2.1 Amberlite IR (Na⁺) Reçinesinin Hazırlanması

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

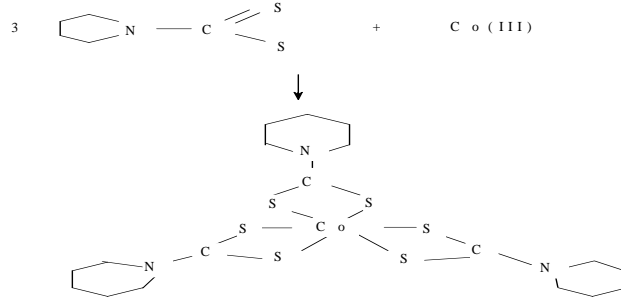
- 1 M HCl (1,0 L)
- Destile su (1,0 L)
- 1 M NaOH (1,0 L)
- Destile su (1,0 L)
- 1 M NaCl (1,0 L)
- Destile su (1,0 L)

Efluent pH değeri 5.0 oluncaya dek iyon değiştiriciden su geçirilerek iyon değiştiricinin hazırlanması tamamlanmıştır. Bu işlem, 400 ml/saat efluent akış hızı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.2 Hekzametilenamin Hekzametilenditiyokarbamat (HMA-HMDTC) Çözeltisinin Hazırlanması

HMA-HMDTC bileşiği, adsorplayıcı kolloid flotasyonu çalışmasında su ortamında üçlü karışım halinde bulunan Cu(II)-Mn(II)-Fe(III)'nın ayrılması ve geri kazanılması amacıyla, toplayıcı ajan olarak kullanılmıştır. Belirlenen pH'da ve iyonik şiddeti ayarlanmış işlem

çözeltisine ilave edilerek, 15 dakika boyunca Co(II) ile reaksiyona sokulmuştur. Co(II) yükseltgenerek Co(III) katyonu şeklinde HMDTC⁻ ile koloidal yapıda bir iç tuz (çökelti) oluşturmuştur. Bu çözeltinin hazırlanması, Bölüm 3.1.3.2’de belirtildiği gibidir.



Şekil 3.1 Kobalt(III) heksametilenditiyokarbamat $\text{Co}(\text{HMDTC})_3$ bileşiğinin oluşum reaksiyonu

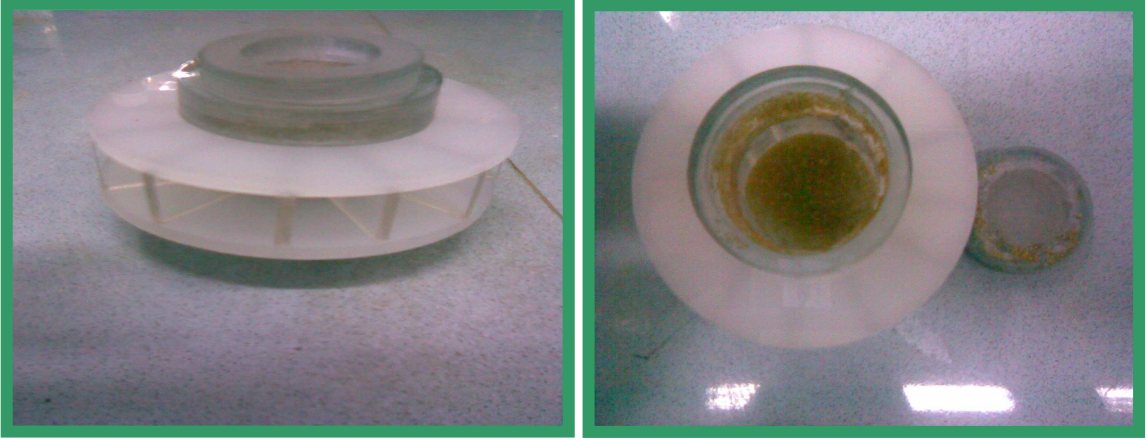
3.3 Çalışmalarda Kullanılan Yöntemlere Ait Sistemlerin Kurulması

3.3.1 pH Değişimine Bağlı İyon Değiştirme (Parapumping) Yöntemine Ait Düzenegın Kurulması

pH değişimine bağlı parapumping yöntemi ile sulu çözeltiden üçlü metal karışımlarının ayrılmasına yönelik sistem, Şekil 2.1 ve Şekil 3.2’de gösterilmektedir. Sistem Bartosch vd., (2000)’nin dizayn ettiği sisteme göre modifiye edilmiştir. Sistem, ayrılması istenen üçlü metal karışımını içeren her biri 1.5 L olan iki reaksiyon kabından, çözelti ile temas ettirilecek iyon değiştiriciyi içeren ve özel olarak tasarlanan 5 cm çapındaki bir reçine sepetinden ve iyon değiştiricinin çözelti ile homojen olarak temasını sağlamak amacıyla kullanılan, reçine sepetinin monte edildiği bir mekanik karıştırıcıdan oluşmaktadır. Ayrıca Bartosch vd., (2000)’nin dizayn ettiği sistemden farklı olarak bu çalışmada her iki stok çözeltiye ait birer pH kontrol biriminden oluşan on-line pH kontrol sistemi bulunmaktadır. Bu sistemde, pH kontrol birimlerinin her birine bağlı olan birer pH elektrodundan ve gerektiğinde işlem çözeltisine stok çözelti kaplarından asit veya baz ilave ederek pH ayarı yapmak amacıyla iki adet dozaj pompası bulunmaktadır. Bu şekilde pH’nın sabit kalması sağlanmıştır. Mekanik karıştırıcı farklı hızlarda 10 dakika süre ile çalıştırılarak çevrim sonunda reçine sepeti üzerinde kalan çözelti kütlerinin çözelti kabına geri alınması sağlanmış ve bu şekilde bir yarı hacimden diğerine taşınması önlenerek ayrılma etkinliğinin bozulması da engellenmiş olur.



Şekil 3.2 pH değişimine bağlı iyon değiştirme (parapumping) yöntemi ile sulu çözeltilerden üçlü metal karışımlarının ayrılmasına yönelik dizayn edilen sistem (Bartosch vd., (2000)' e göre dizayn edilen sistem)



Şekil 3.3 Boş reçine sepeti ve 5 tam çevrim sonunda reçine sepeti



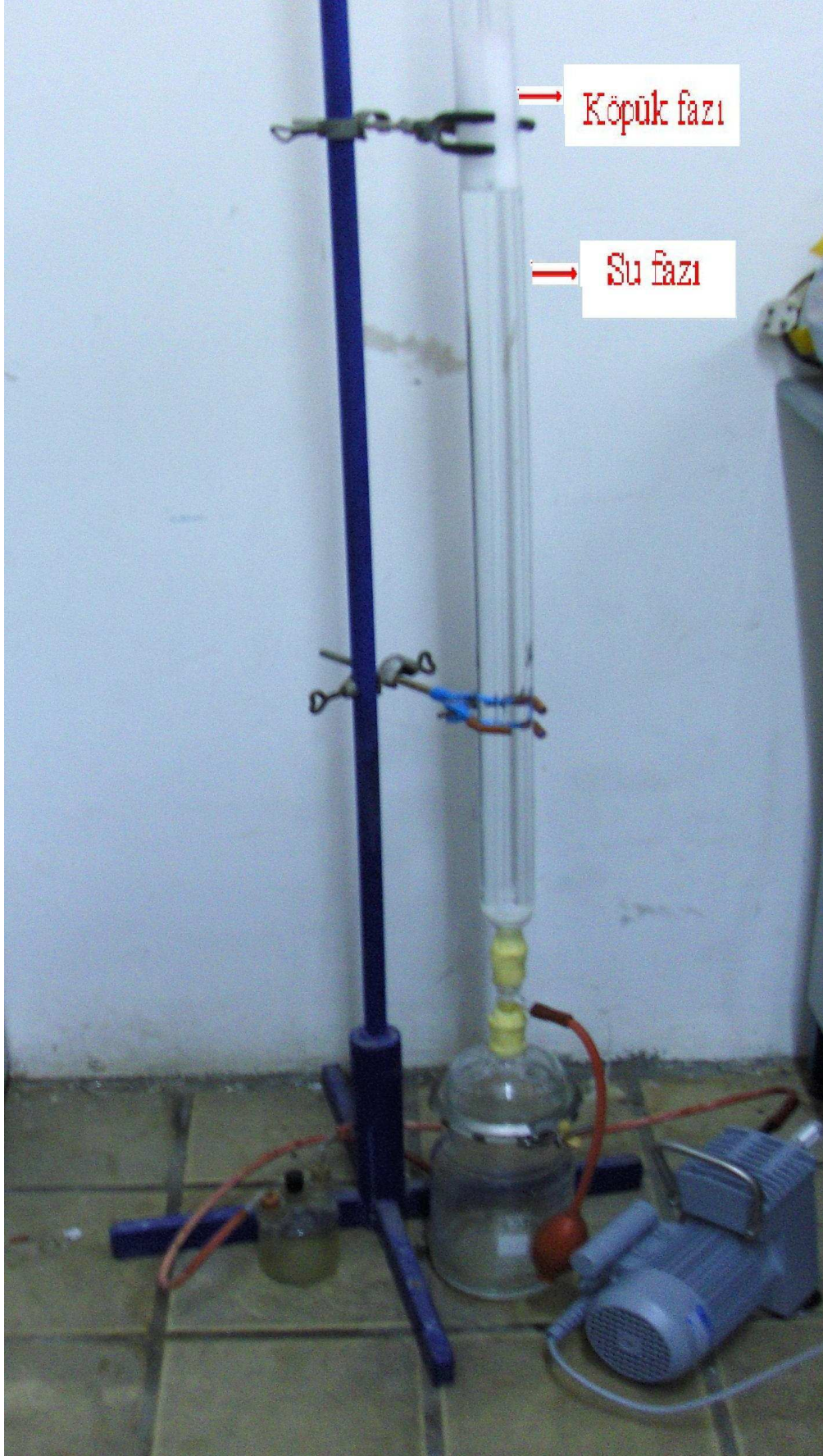
Şekil 3.4 Mekanik karıştırıcı

3.3.2 Flotasyon Yöntemine Ait Düzeneğin Kurulması

Flotasyon yönteminde kullanılan çeşitli düzenekler mevcuttur. Analitik kimya alanında flotasyon uygulaması bir cam kolonda yürütülür. Düzenek kurulumu ve kullanımı oldukça basit olmakla birlikte ekonomik açıdan da fazla bir maliyet gerektirmez.

Yapılan çalışmada silindirik yapıda el yapımı bir cam flotasyon kolonu kullanılmıştır. Kullanılan düzeneğe ait resim Şekil 3.5'te verilmiştir. Sistem bir cam kolon, çözeltinin içerisinde toplandığı bir desikator (alt hazne), çözeltiyi hızlı bir şekilde alt hazneye almaya yarayan bir vakum pompası, camın çeperlerine yapışmış kompleksleri almak amacıyla kullanılan bir kapiler ve kolona hava yollamak amacıyla kullanılan iki yollu bir puardan oluşmaktadır. Kolonun boyu 110 cm, çapı 4,8 cm; desikatörün yüksekliği 22 cm, çapı 14,5 cm; kapilerin boyu 115 cm, çapı ise 0,5 cm'dir. Kolon içerisinde yer alan sinter diskin gözenek numarası B4'tür. Aşağıda flotasyon çalışmalarında kullanılan düzeneğe ait resim Şekil 3.5'te görülmektedir.

Tüm flotasyon çalışmalarında ifade edilen köpük faz ve su fazı ifadeleri verilen flotasyon kolonu resmi üzerinde Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Buna göre köpük fazı çözelti ortamından uzaklaştırmak istenilen iyonları içeren kısım; su fazı ise çözelti ortamından ayrılamayan ve köpük faza alınamayan iyonların bulunduğu kısımdır.



Şekil 3.5 Tüm flotasyon çalışmalarında kullanılan flotasyon kolonu

3.3.3 Çalışmalara Ait Denel Koşulların Belirlenmesi

3.3.3.1 pH Değişimine Bağlı İyon Değiştirme (Parapumping) Yöntemi ile Yürütülen Çalışmalara Ait Denel Koşulların Belirlenmesi

Bu çalışmada Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) üçlü metal karışımının pH değişimine bağlı parapumping yöntemi ile belirlenen pH değerlerinde birbirlerinden ayrılma ve geri kazanım etkinliği incelenmiştir. İlk olarak, ayrılması düşünülen daha önce çalışılmamış olan 3'lü metal mM olarak belirlenmiştir. Metal derişim değerlerinin belirlenmesinde, üçlü metal karışımının aynı yöntemle ayrılma ve geri kazanım etkinliğinin incelendiği Kiefer ve Höll (2001) çalışmasından yararlanılmıştır. AAS verilerine göre teorik olarak hesaplanan başlangıç derişim değerinden birtakım sapmalar olduğu görülmüştür. Bu sebeple metallerin başlangıç teorik ve denel başlangıç derişim değerleri çalışma koşullarının verildiği çizelgelerde ve ayrılma grafiklerinin verildiği şekillerin altında ayrıca belirtilmiştir. Teorik derişim değerinden farklı denel derişim değerlerinin elde edilmesinin sebebi, metal tuzlarının Bölüm 3.1.3.1'de belirlenen tartımlarının alınmasından, hacimlerine seyreltimesinden veya spektroskopik ölçümlerden kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür.

Çalışmanın prensibi gereği, pH parametresini ayrılmada etkili hale getirmek için ortama kompleks ajanı ilave edilmiştir. Kompleks ajanı seçiminde, çalışmanın üçlü metal karışımından oluşması, karışımı oluşturan metallerin kimyasal özellikleri (periyodik tabloya göre özellikle demir ve mangan birbirine yakın kimyasal özelliklere sahiptir), (Kiefer ve Höll (2001) çalışmasından farklı olarak) iyi bir ayrılma ve iki metal bileşenini geri kazanma amacı göz önüne alınmıştır. Bu sebeple kompleks ajanı olarak EDTA'nın kullanılmasına karar verilmiştir. Ayrıca aynı yöntemin uygulandığı Çetin vd., (2008) çalışmasında kompleksleştirici ajan olarak EDTA kullanılmıştır. Elde edilen veriler, bizim çalışmamızda EDTA tercihi için yönlendirici olmuştur. EDTA reaktifinin derişimi ise Kiefer ve Höll (2001) çalışmasından yola çıkılarak 1,50 mM olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, Çetin vd., (2008)'den farklı olarak EDTA'nın deprotonizasyonu neticesinde meydana gelen pH değişimlerini önlemek amacıyla NaAc/HAc tampon sistemi kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çözelti ortamındaki metallerin taşınması kuvvetli asidik katyon değiştirici ile sağlandığından, çalışma pH aralığı asidik alanda olmalıdır. Ancak pH değerlerinin belirlenmesindeki en önemli etken, 3'lü karışımı oluşturan metal bileşenlerinin (Fe(III), Mn(II) ve Cu(II)) EDTA ile yüksek kararlılıkta kompleks oluşturduğu pH aralığıdır. Buna göre Fe(III) pH: 1,00-2,00, Cu(II) pH:3,00-4,00 (burada pH: 4,50'de Cu(II)'nin EDTA türleri

ile kararlı kompleks oluşturma eğilimi incelenmek istenmiştir), Mn(II) ise 5,00-6,00 aralığında EDTA ile yüksek kararlılıkta kompleks oluşturmaktadır (Şekil 2.10, Çizelge 3.1). Fe(III), pH:4,50'nin üzerinde hidroksit formunda tamamen çöktüğü için bu pH değerinin üzerine çıkılmamasına karar verilmiştir (Çizelge 3.1). Bu durumda, pH:1,50 – 4,50 aralığında Mn(II)'nin EDTA ile kararlı kompleks oluşturmaması, farklı iki pH'daki çözeltilerden birinde Cu(II), diğerinde Fe(III)'nin geri kazanılmasına imkan sağlamıştır. Bu sebeple çalışma pH değerleri Cu(II) ve Fe(III)'nin EDTA ile kompleks olduğu pH aralığına göre ayarlanmış ve 2,00/4,00; 1,50/3,50 ve 2,00/4,50 olarak belirlenmiştir. Aşağıdaki Çizelge 3.1'de Cu(II), Mn(II) ve Fe(III) hidroksit bileşiklerine ait çözünürlük çarpım değerleri (bu değerler derişim değerlerinin belirlenmesinde göz önüne alınmıştır), söz konusu iyonların tamamen hidroksit tuzu formunda çöktüğü pH değerleri ve EDTA ile kararlı kompleks oluşturduğu pH aralıkları verilmiştir.

Çizelge 3.1 Metallerle ait çökme ve EDTA kararlı komplekslerinin oluşum pH değerleri (Skoog vd., 1995)

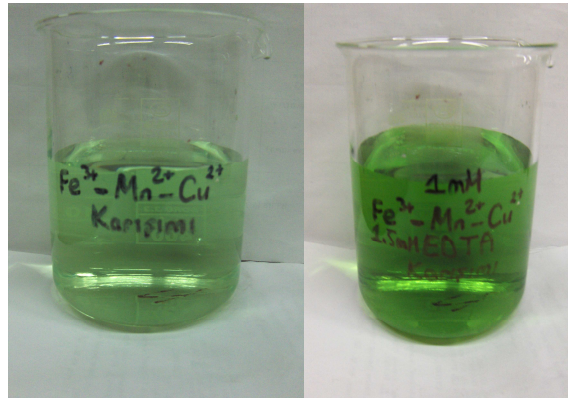
	BAKIR	MANGAN	DEMİR
Hidroksit Bileşiklerinin Çözünürlük Çarpımı (K_{çç}, (25 °C))	4,8 x 10 ⁻²⁰	1,9 x 10 ⁻¹³	4 x 10 ⁻³⁸
Çökme pH değeri	> 6,00	10,00	> 4,50
Kararlı Metal - EDTA komplekslerinin oluştuğu pH aralığı	3,00-4,00	5,00-6,00	1,00-2,00

Bartosch vd., (2000), Kiefer ve Höll (2001) çalışmalarında kuvvetli asidik katyon değiştirici olarak Purolite C100 E reçinesi kullanılmıştır. pH değişimi esasına bağlı iyon değiştirme yöntemiyle yapılan diğer çalışmalarda (Molla, (2007); Kumbasar ve Mutafoğlu, (2007); Çetin, (2008)) Amberlite IR 120 (Na⁺) kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine kullanılarak iyi bir ayrılma ve geri kazanım etkinliği elde edilmiştir. Bu sebeple bizim çalışmamızda da kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine olarak Amberlite IR 120 (Na⁺) reçinesi kullanılmıştır. İyon değiştirici reçine miktarı Kiefer ve Höll (2001) çalışmasında en iyi ayrılmanın elde edildiği miktara göre belirlenmiştir. Ayrıca bizim çalışmamızda kullanılan metal katyonlarının medg miktarları ve Amberlite IR 120 (Na⁺) reçinesinin iyon değiştirme kapasitesi de göz önüne alınmıştır. Buna göre kuvvetli asidik katyon değiştirici Amberlite IR 120 (Na⁺) reçine miktarı 5 g'dır.

Bartosch vd., (2000); Kiefer ve Höll (2001) çalışmalarında yarı çevrim süreleri 30 dakika olarak belirlenmişken, bizim çalışmamızda yarı çevrim süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. Bundaki amaç iyon değişimi ve ayrılma işleminin tamamlandığından tamamen emin olmaktır. Bartosch vd., (2000)' e göre modifiye edilen sistem kullanılarak belirlenen pH değerinde çalışmalar 5 çevrim (10 yarı çevrim) şeklinde yürütülmüştür. Şekil 3.6'da, pH değişimine bağlı parapumping çalışmalarında kullanılan metal katyonlarının nitrat tuzlarından hazırlanmış 1,00 mM'lık çözeltileri görülmektedir. Şekil 3.7' de ise, çözeltilerin karıştırıldıktan sonraki ilk hali ve bu karışıma 1,5 mM EDTA eklendikten sonraki hali görülmektedir (Flotasyon çalışmalarındaki kullanılan karışım çözeltisi daha düşük derişimde olup, karışımın rengi -çok koyu olmamakla birlikte- bu çözeltiler ile benzer renktedir). Reaktiflerin Bölüm 3.3.1'de belirtildiği gibi gerekli miktarları alınarak, yukarıda belirtilen derişim ve pH değerlerine sahip (Çizelge 3.2; 3.4 ve 3.6) 1500 mL'lik 2 sentetik Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) 3'lü metal karışımı çözeltisi hazırlanmış ve çalışmaların yürütülmesine geçilmiştir. pH değişimine bağlı parapumping denel çalışmalarına ait 3 çalışma serilerinde de metal iyonu derişimleri (1,00 mM), EDTA derişimi (1,50 mM), iyon değiştirici Amberlite IR (Na^+) miktarı (5 g) aynıdır. Sadece pH çifti değerleri farklıdır.



Şekil 3.6 1,00 mM derişim değerindeki Mn(II), Fe(III), Cu(II) çözeltilerinin renkleri



Şekil 3.7 1,00 mM Fe(II)- Cu(II)- Mn(II) karışımına ait başlangıç ve karışıma 1,5 mM EDTA eklendikten sonraki hali

3.3.3.2 Flotasyon Yöntemi ile Yapılan Çalışmalara Ait Denel Koşulların Belirlenmesi

Çalışmanın bu bölümünde gerçekleştirilecek olan flotasyon çalışmasına ait koşullar, bir önceki aşamada pH değişimine bağlı parapumping yöntemi ile elde edilen veriler doğrultusunda belirlenmiştir. pH değişimine bağlı parapumping çalışmasında, 3'lü metal karışımı için en iyi ayrılma ve geri kazanım etkinliği pH: 4,00'te elde edilmiştir. İki yöntemle de yürütülen çalışmalara ait koşulların aynı olmasına dikkat edilmiş ve bu doğrultuda EDTA varlığındaki flotasyon çalışmaları için pH değeri 4,00 olarak belirlenmiştir. Buna göre, gerçekleştirilmesi düşünülen flotasyon çalışmaları ile ilk aşamada gerçekleştirilen pH değişimine bağlı parapumping çalışmaları arasındaki tek fark metal derişim değerleridir. Bunun sebebi, iki yöntemin çalışma prensiplerinin farklı olmasından ileri gelmektedir (Bartosch, 2000; Kiefer ve Höll, 2001; Stafilov vd., 2004; Bundalevska vd., 2005; Cundeva vd., 2005; Liu ve Doyle 2002;2003; Doyle, 2003). Buna göre, 3'lü metal karışımı için belirlenen koşullarda uygulanabilecek en uygun flotasyon yöntemi iyon flotasyonu yöntemidir (Doyle, 2003). Bu sebeple pH: 4,00'te ilk olarak iyon flotasyonu yönteminin uygulanmasına karar verilmiştir. İyon flotasyonu çalışmalarında yüzey aktif madde (toplayıcı) seçiminde Sebba, (1959;1962) çalışmalarında belirtilen iyon flotasyonu temel prensibi göz önüne alınmıştır. Yöntemin uygulanması ve denel koşulların belirlenmesi, Doyle (2003) çalışma prensibine uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Toplayıcı olarak CTAB ve SDS varlığında, üç farklı seri halinde iyon flotsyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma serileri Şekil 2.26 ve Şekil 2.27'de de görüleceği üzere A.I; A.II ve A.III serileridir. Aşağıda bu serilere ait çalışma koşulları ayrı ayrı açıklamalarıyla birlikte verilmiştir. Ayrıca Çizelge 3.8, Çizelge 3.11 ve Çizelge 3.14'te bu 3 seriye ait çalışma koşulları ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir. Buna göre iyon flotasyonu çalışmalarında pH değeri 4,00'tür. Çalışmalardaki Cu(II), Mn(II), Fe(III) metal derişimleri:

A.I Serisi İçin: 0,1 mM,

A.II Serisi İçin: 0,1 mM,

A.III Serisi İçin: 0,05 mM'dır.

Doyle (2003)'e göre kullanılan kompleks ajanı, toplayıcı ile toplanan iyon arasında bir ara birim görevi görerek iyon flotasyonu seçiciliğinde belirleyici rol oynar. Bizim çalışmamızda da bu amaçla kullanılan EDTA kompleksleştirici ajanının derişimi metal katyonlarına bağlı olarak düşünülmüştür. Buna göre kompleksleştirici ajan derişimi:

A.I Serisi İçin: 0,1 mM,

A.II Serisi İçin: 0,3; 0,2 ve 0,1 mM,

A.III Serisi İçin: 5 ve 0,3 mM'dır.

Doyle (2003)'e göre iyon flotasyonunda kullanılan toplayıcı ajan derişimi, ortamdaki toplanan iyon türleri derişiminin maksimum 2 katı olmalıdır. $C_{\text{Toplayıcı}} = 2 \times n \times C_{\text{Metal Katyonu}}$ formülüne göre toplayıcı derişimleri belirlenmiştir. Burada n ifadesi, ortamda bulunan metal katyonu bileşen sayısını vermektedir. Buna göre çalışmalarda kullanılan toplayıcı türleri ve derişim değerleri şu şekildedir:

A.I Serisi İçin: 0,2 mM (Ortamda tek metal katyonu bulunduğundan)

A.II Serisi İçin: 0,6 mM SDS ve CTAB (Ortamda 3 metal katyonu bulunduğundan)

A.III Serisi İçin: 5 ve 0,3 mM'dır (Ortamda 3 metal katyonu bulunduğundan).

Ayrıca yine Doyle (2003) çalışmasına uygun olarak köpürtücü ajan olarak %0,4'lük etanol kullanılmıştır.

1. A.I SERİSİ: A.I serisine ait çalışmalar, pH:4,00'te Cu(II), Mn(II), Fe(III)'nın ayrı ayrı, (karışım halinde değil) farklı toplayıcılar (CTAB ve SDS) varlığındaki iyon flotasyonu çalışmalarından oluşmaktadır. Bu seriye ait çalışmaların gerçekleştirilmesindeki amaç, aynı metal atyonlarının 3'lü metal karışımlarıyla yapılacak çalışma öncesi, metallerin tek başına göstereceği iyon flotasyonu etkinliğini incelemektir. Metallerin pH:4,00'te, EDTA-CTAB sisteminde ve sadece SDS varlığındaki iyon flotasyonu etkinliği incelenmiş, elde edilen veriler 3'lü karışım uygulamaları için yönlendirici olmuştur. CTAB'nin toplayıcı olarak kullanıldığı durumda iyonik durum (iyon flotasyonu prensibine göre) göz önüne alınarak EDTA kullanılmıştır Ancak yine iyonik durum göz önüne alınarak SDS varlığında EDTA kullanılmasına gerek duyulmamıştır. Tüm seri çalışmalarında toplayıcı ajan seçiminde belirtilen şekilde, iyonik durum göz önüne alınmıştır. A.I seri çalışmalarına ait sonuçlar Çizelge 3.9 ve Çizelge 3.10'da gösterilmiştir.

2. A.II SERİSİ: Burada, Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) üçlü metal karışımı için, pH:4,00'te katyonik ve anyonik toplayıcılar (CTAB ve SDS) varlığında iyon flotasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ancak iyon flotasyonu yönteminin metallere karşı seçiciliğini, ayrılma ve geri kazanım üzerindeki etkinliğini incelemek, başka bir deyişle metalleri seçimli olarak birbirinden ayırmak ve geri kazanmak amacıyla farklı derişimlerde EDTA kullanılmıştır. Elde

edilen sonuçlar Çizelge 3.12.a, Çizelge 3.12.b ve Çizelge 3.13'de gösterilmiştir. Burada ayrıca pH:4,00'te aynı koşullarda Triton X-100 varlığında bir iyon flotasyonu çalışması gerçekleştirilmiştir. İyi bir ayrılma ve geri kazanım etkinliği elde edilemediği için buradan sonraki bölümlerde bu çalışma ile ilgili bir veri sunulmamıştır.

3. A.III SERİSİ: Burada, Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) 3'lü metal karışımı çözeltisinin. Kim vd., (1991) çalışması göz önüne alınarak metal derişimi, kompleksleştirici ajan (EDTA) ve toplayıcı ajan (CTAB veya SDS) derişim değerleri değiştirilmiştir. Buna göre ilk olarak, düşük derişimdeki metal bileşenleri için, metal derişiminin 10 katı derişim değerindeki kompleksleştirici ve toplayıcı ajan varlığında iyon flotasyonu etkinliği incelenmek istenmiştir. Ardından elde edilen veri neticesinde aynı metal bileşen derişimindeki çözelti sistemi için, kompleksleştirici ajan ve toplayıcı ajan derişimleri düşürülmüştür. Toplayıcı ajan olarak, CTAB ve SDS yüzey aktif maddeleri kullanılmıştır. Çizelge 3.14'te, A.III serisi iyon flotasyonu çalışmalarına ait basamaklar ve çalışma koşulları verilmiştir. Buradaki amaç sadece metal bileşen konsatrasyonu azaltıldığında, kompleksleştirici (EDTA) ve toplayıcı ajan (CTAB veya SDS) derişimleri arttırılarak biribiri ile aynı olduğunda ($C_{EDTA}=C_{Toplayıcı}$) nasıl bir iyon flotasyonu etkinliğinin elde edileceğini görmektir. Çalışma sonunda elde edilen veriler Çizelge 3.15.a, Çizelge 3.15.b ve Çizelge 3.16'da gösterilmiştir.

4. B SERİSİ: İyon flotasyonu çalışmalarının ardından pH: 4,00'te aynı 3'lü metal karışımı için adsorplayıcı kolloid flotasyonu yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemle ait denel koşullar ve yöntemin uygulanma prensibi Akçin, (2004); Stafilov vd., (2004); Bundalevska vd., (2005); Cundeva vd., (2005) çalışmalarına uygun olarak belirlenmiş, bu denel koşullar Çizelge 3.17'de gösterilmiştir. Yukarıda belirtilen çalışmalar göz önüne alınarak toplayıcı ajan olarak $Co(HMDTC)_3$ ve köpük faz oluşumu için SDS maddeleri kullanılmıştır. Bu maddelerin derişim değerleri de yine aynı çalışmaya uygun olarak belirlenmiştir (ayrıca ortamdaki metal miktarı ve buna bağlı olarak stokiyometrik oran göz önüne alınmıştır). Burada yüzey aktif madde (SDS), köpük oluşumunu sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Çizelge 3.18'de, çalışma sonucu elde edilen veriler gösterilmiştir. Adsorplayıcı kolloid flotasyonunun uygulanmasındaki amaç, iyon flotasyonu etkinliği ile flotasyon etkinliği bakımından bir karşılaştırma yapmaktır.

3.3.4 Denel Çalışmaların Yürütülmesi

3.3.4.1 pH Değişimine Bağlı İyon Değiştirme (Parapumping) Yöntemine Ait Çalışmaların Yürütülmesi

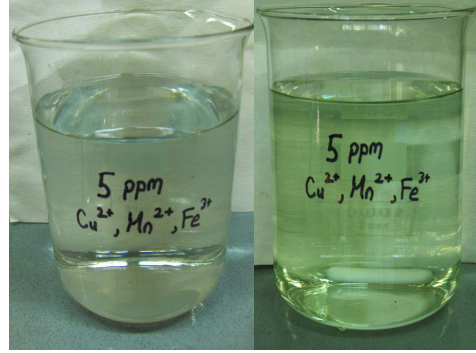
Çalışmalara başlamadan önce pH 4,00 ve pH 7,00 tampon çözeltileri ile pH elektrotlarının kalibrasyonu yapılmıştır. Çalışılacak pH değerleri göz önüne alınarak kullanılan on-line pH kontrol sistemine ait dozaj pompalarının pH değerleri ayarlanmıştır. İyon değiştirici reçine için gerekli tartım alındıktan sonra sepet içerisine yerleştirilip, mekanik karıştırıcıya yerleştirilmiştir. Çevrimlere başlanmadan önce iki eş hacimdeki, ancak farklı pH değerindeki çözeltilerden 0,5 mL'lik örnekler alınmış, çift distile su ile 20 mL hacmine tamamlanmıştır. Ardından mekanik karıştırıcı kuvvetli asidik pH değerindeki çözelti kabına daldırılarak (örneğin pH:2,00) çevrimlere başlanmıştır. Mekanik karıştırıcı çözelti içerisinde 1 saat 120 rpm hızla çalıştırılmıştır. Yarı çevrim süresince on-line pH kontrol sistemi ile pH değişimleri kontrol edilmiştir. Ancak beklenildiği gibi (tampon sisteminin kullanılması sebebiyle) pH değerlerinde herhangi bir değişim görülmemiştir. Bir saatlik yarı çevrimin ardından çözeltilerden 0,5 mL örnek alınmış ve reçine sepeti dışarı çıkarılarak mekanik karıştırıcı 10 dakika farklı hızlarda çalıştırılmıştır. Böylelikle reçine sepetinde kalan çözelti kütlelerinin reaksiyon kabına geri alınması sağlanmıştır. Ardından ikinci yarı çevrime geçilmiştir. Reçine sepeti zayıf asidik pH değerine ayarlanılan (örneğin 4,00'e) ikinci çözelti kabına daldırılmıştır. Yine karıştırıcı bir saat süresince 120 rpm'de döndürülerek ikinci yarı çevrim tamamlanmıştır. 0,5 mL örnek alındıktan ve reçine sepetinde kalan çözelti kütlelerinin reaksiyon kabına alınması sağlandıktan sonra üçüncü yarı çevrime geçilmiştir. Aynı işlemler tekrarlanarak bu şekilde çalışma 10 saat sonunda tamamlanmıştır. Yarı çevrim sonlarında alınan 0,5 mL'lik örnekler, örnek kabı içerisinde çift distile su ile 20 mL hacmine tamamlanmıştır. Yine yukarıda bahsedildiği gibi her bir yarı çevrim 1 saat, bir tam çevrim (kuvvetli asidik pH değeri + zayıf asidik pH değerindeki çözeltilerde yürütülen yarı çevrimler) 2 saat, toplam çalışma ise 10 saat sürmüştür. Çalışma sonunda metal derişim değerlerinin ölçülmesi Analytikjena marka AA Spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.4.2 Flotasyon Yöntemi ile Yapılan Çalışmaların Yürütülmesi

Bu kısımda sırasıyla iyon flotasyonu ve adsorplayıcı kolloid flotasyonu prensiplerine göre gerçekleştirilen flotasyon çalışmalarına ait, kolon uygulamasına geçilmeden önceki aşamaları hakkında bilgi verilmiştir.

3.3.4.2.1 İyon Flotasyonu Yöntemi Öncesi İşlemler

Aşağıda verilen Şekil 3.8’de deneme çalışmasına ait 5 ppm (mg/L) derişimindeki Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) 3’lü metal karışımı ve Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) – EDTA karışımının pH değeri 4,00’e ayarlandıktan sonraki hallerini göstermektedir.



Şekil 3.8 Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) sistemine ait 1 L hacmindeki karışımın başlangıç ve uygun miktarda EDTA ve pH değeri 4,00’e ayarlandıktan sonraki halleri

Örnek olarak 500 mL hacminde ve 0,1 mM sentetik Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) 3’lü metal karışımı çözeltisinin hazırlanması için Bölüm 3.1.3.2.’de belirtildiği şekilde metal çözeltilerinden gerekli hacimler 500 mL’lik beher içerisine alınmış bir miktar çift distile su içerisinde çözülmüştür. Çözeltiye gerekli miktarda EDTA çözeltisi eklenmiştir (örnek olarak 500 mL’de 0,3 mM EDTA derişimi için 0,1 M’lık EDTA çözeltisinden 1,5 mL ilave edilmiştir). Ardından çözeltinin pH değeri pH ölçer yardımıyla %2,5’lik KOH çözeltisi kullanılarak 4,00’e ayarlanmıştır. Bir süre karışması beklendikten sonra çözelti ortamına toplayıcı olarak kullanılan yüzey aktif madde çözeltisinden ilave edilmiştir (örneğin 500 mL 0,6 mM SDS derişimi için %0,5’lik SDS çözeltisinden 17,28~17,3 mL ilave edilmiştir). Bu karışım çift distile su ile 500 mL hacmine tamamlandıktan sonra çözeltideki tüm iyonik türlerin toplayıcı yüzey aktif madde ile etkileşmesini sağlamak amacıyla karışım 15 dakika boyunca mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 15 dakika sonunda çözeltiden 10 mL örnek alınmış ve çözelti flotasyon kolonuna kolonun üst kısmından aktarılmıştır.

3.3.4.2.2 İyon Flotasyonu Yönteminin Uygulanması

500 mL’lik beherde bulunan çözelti, flotasyon kolonunun üst kısmından kolona boşaltılmıştır. Ardından kolonun alt kısmından iki yollu puar yardımıyla kolon içerisine 5 dakika boyunca hava gönderilmiştir (Doyle (2003)’e göre daha farklı bir kolon sisteminde çözeltiye en az 30 dakika azot gaz gönderilmiştir. Bu çalışmada kullanılan kolon düzeneği, kolondaki çözeltiye

bu kadar süre boyunca hava gönderilmesine engel olmuştur). Bu şekilde kolonda fazla miktarda köpük oluşturulmuştur. Oluşturulan kompleksler toplayıcı yüzey aktif madde ve yükselen hava kabarcıkları ile etkileşerek köpük fazına geçmiştir. Çözeltinin berrak hale gelmesi, su ve köpük fazlarının tam olarak ayrılması beklendikten sonra bir vakum pompası yardımıyla su fazı kolonun alt kısmında bulunan hazne (desikatör) içerisine alınmıştır. Hazne boşaltıldıktan sonra içerisine 100 mL' lik bir balonjoje yerleştirilmiştir. Burada 100 mL'lik balonjoje kullanılmasındaki amaç, kolon içerisinde fazlaca miktarda bulunan köpüğün tamamının geri toplanmasını sağlamaktır. Oluşan kompleksler kolonun çeperlerinde ve sinter kısmına yapışmış halde bulunabileceğinden çok az miktarda ısıtılmış derişik nitrik asit, 1 M nitrik asit ve çift distile su kullanılarak köpük fazın tamamı balonjoje içerisine alınmış, köpük faz çözündürülmüştür. Kolon çeperlerinde ve sinterde kalan bir miktar köpük, kapiler içine çekilen nitrik asidin kolon içinde tekrar dolaştırılması ile vakum pompası yardımıyla balonjoje içerisine alınmıştır. Bir gün beklenerek köpüğün tamamen sönmesi sağlanmış ve ardından su ile balonjoje hacmine tamamlandıktan sonra metal derişim değerleri Analytikjena marka AA Spektrometresi ile ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.12; Çizelge 3.15; Çizelge 18'de verilmiştir.

3.3.4.2.3 Adsorplayıcı Kolloid Flotasyonu Yöntemi Öncesi İşlemler

500 mL hacminde ve 0,05 mM Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) sentetik 3'lü metal karışım çözeltisi, 1000 ppm'lik metal çözeltilerinden Bölüm 3.1.3.2'de belirtilen şekilde gerekli hacimlerin alınmasıyla hazırlanmıştır. Ardından çözeltinin iyonik gücünü ayarlamak amacıyla 6 mL doygun KNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. 1 mL 1 M CoCl₂ (toplayıcı reaktif olarak kullanılacak Co(HMDTC)₃'nin oluşması için) çözeltisi ilave edilmiştir. %1,25, %2,5 ve %10'luk KOH çözeltileri kullanılarak, önceden pH: 4,00 ve pH:7,00 tampon çözeltileri ile kalibrasyonu yapılan pH ölçer ile çözeltinin pH değeri 4,00 olarak ayarlanmıştır. HCl ve KOH çözeltileri ile reaksiyon süresince pH' ın sabit kalması sağlanmıştır. Çözeltiye 1,50 mL 0,1 M HMA-HMDTC çözeltisinden katılarak reaksiyonun gerçekleşmesi için 15 dakika boyunca karıştırılmıştır. Hacimli, kollidal yapıda ve koyu renkli Co(HMDTC)₃ kompleksinin oluştuğu reaksiyon süresince görülmüştür. Bu süre sonunda çözeltiye 0,5 mL %0,5'lik sodyum dodosil benzen sülfat eklenmiştir. Çok az miktarda 0,1 M NH₄NO₃ kullanılarak pH ölçer elektrodunun yüzeyinde kalmış komplekslerin çözelti ortamına kalması sağlanmıştır. Burada çok az hacimde kullanılmasındaki amaç çözelti derişimini değiştirmemektir.

3.3.4.2.4 Adsorplayıcı Kolloid Flotasyonu Yönteminin Uygulanması

500 mL'lik beherde bulunan çözelti, flotasyon kolonunun üst kısmından kolona boşaltılmıştır. Ardından kolonun alt kısmından iki yollu puar yardımıyla kolon içerisine hava verilerek kolonda köpük oluşturulmuştur. Oluşturulan kompleksler köpük fazına geçip kolonun üst kısmında toplanmıştır. Çözeltinin berrak hale gelmesi beklendikten sonra bir vakum pompası ile sulu faz kolonun alt kısmında bulunan hazne (desikatör) içerisine alınmıştır. Hazne boşaltıldıktan sonra içerisine 25 mL'lik bir balonjoje yerleştirilmiş ve oluşan kompleksler, kolondan 5 mL sıcak ve derişik nitrik asit geçirilerek bu balonjoje içerisine alınmıştır. Ancak çeperlerde yapışmış halde bulunan komplekslerin tamamını alabilmek için 3'er kez daha kolondan ısıtılmış 4 M'lık nitrik asit çözeltisi geçirilmiş ve vakum pompası yardımıyla 25 mL'lik balonjojede tamamı toplanmıştır. Bir gün beklenerek köpüğün tamamen sönmesi sağlanmış ve ardından su ile balonjoje hacmi 25 mL'ye tamamlanmıştır. Çalışma sonunda metal derişim değerleri Analytikjena marka AA Spektrometresi ile ölçülmüştür. Sonuçlar Çizelge 3.18 'de verilmiştir.

3.4 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ve Enstrumental Parametreler



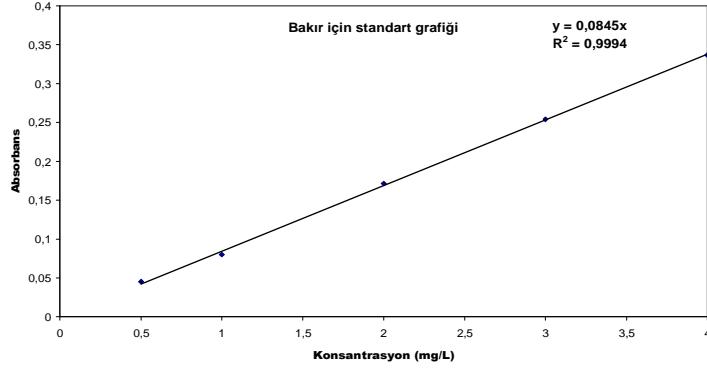
Şekil 3.9 Analytikjena markalı AA Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Çizelge 3.2 Çalışmada kullanılan metallere ait enstrumental parametreler

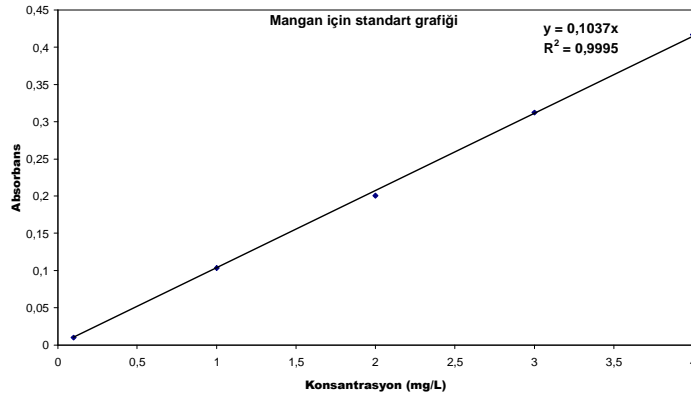
	METALLERE AİT ENSTRUMENTAL PARAMETRELER		
	Bakır	Mangan	Demir
Yakıt	Hava - asetilen	Hava - asetilen	Hava - asetilen
Dalga Boyu (nm)	324,7	279,5	348,3
Bant genişliği (nm)	0,25	0,20	0,20
Optimum çalışma derişim aralığı (mg/L)	0,03-10,00	0,02-10,00	0,02-15,00

3.5 AAS Standart Grafikleri

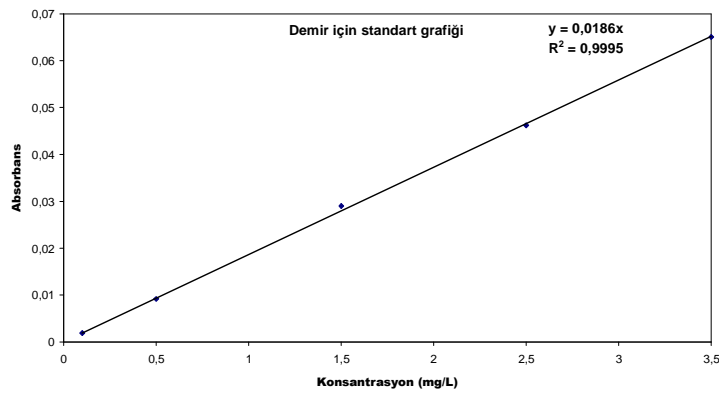
3.5.1 pH Değişimine Bağlı İyon Değiştirme (Parapumping) Çalışmalarına Ait Standart Grafikleri



Şekil 3.10 Bakır için standart grafiği (parapumping çalışması)

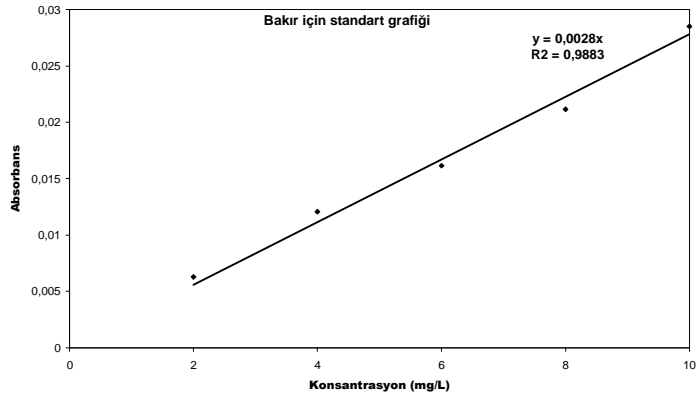


Şekil 3.11 Mangan için standart grafiği (parapumping çalışması)

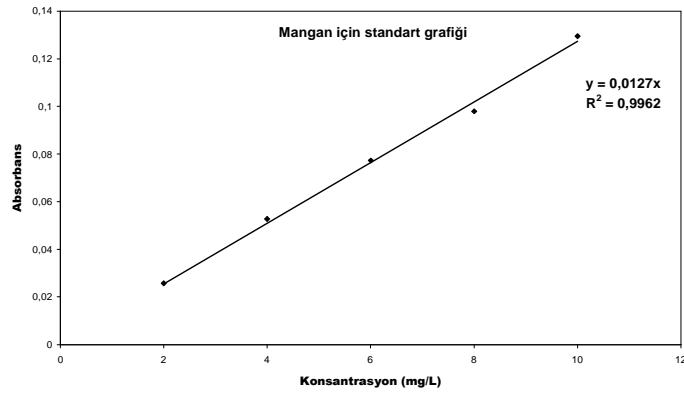


Şekil 3.12 Demir için standart grafiği (parapumping çalışması)

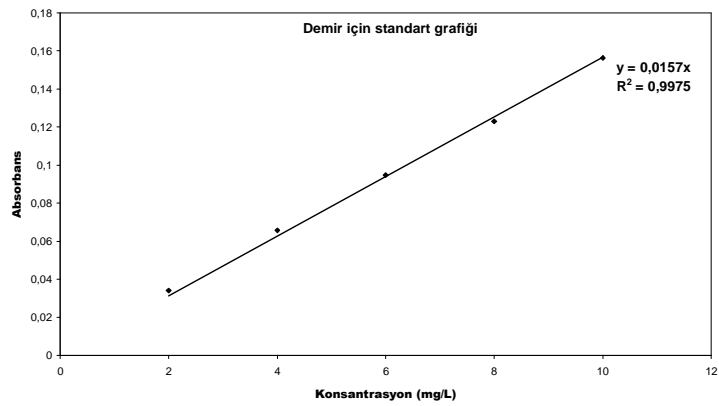
3.5.2 Flotasyon Çalışmalarına Ait Standart Grafikleri



Şekil 3.13 Bakır için standart grafiği (flotasyon çalışması)



Şekil 3.14 Mangan için standart grafiği (flotasyon çalışması)



Şekil 3.15 Demir için standart grafiği (flotasyon çalışması)

3.6 pH Değişimine Bağlı İyon Değiştirme Yöntemi (Parapumping) ile Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) Üçlü Metal Karışımının Ayrılması ve Geri Kazanımında pH Etkisinin İncelenmesi

Bu bölümde, pH değişimine bağlı parapumping yöntemi ile yürütülen I., II. ve III. Seri çalışmalarının başlangıç denel koşullarına ve elde edilen denel verilere ait çizelgeler ile birlikte çözeltilere ait (başlangıç ve son hallerine ait) resimler verilmiştir. Bu çizelgelerde “derişim” ifadesi “Der.”; “Başlangıç” ifadesi ise “Başl.” şeklinde kısaltılmıştır.

3.6.1 I. Seri: {1,00 mmol/L Cu(II)-Mn(II)-Fe(III)} – EDTA – Kuvvetli Asidik Katyon Değiştirici {Amberlite IR 120 (Na⁺)} - pH: 2,00 / 4,00 Çalışması

Çizelge 3.3 I. Seri çalışmasının başlangıç denel koşulları

İyon Değiştirici Reçine Türü ve Miktarı (g)	Cu(II) Denel Der. (mM)	Mn(II) Denel Der. (mM)	Fe(III) Denel Der. (mM).	Kompleksleştirici Ajan Türü ve Der. (mM)	Çözelti Hacimleri	Karıştırma Hızı ve Süresi	Başl.'ta ve yarı çevrim sonunda alınan örnek hacmi
Kuvvetli asidik katyon değiştirici {Amberlite IR-120 (Na ⁺) formunda}	pH:2,00 çözeltisi=1,01	pH:2,00 çözeltisi=1,02	pH:2,00 çözeltisi = 1,02;	EDTA (Na ₂ H ₂ Y.2H ₂)	1500 mL	120 rpm, 1 saat	0,5 ml (çift distile su ile 20 mL'ye seyreltilmiştir)
/	pH:4,00 çözeltisi= 1,01	pH:4,00 çözeltisi = 1,03	pH:4,00 çözeltisi = 1,01;	/			
5				1,50			

Çevrim sonunda alınan 0,5 mL' lik örnekler çift distile su ile 20 mL' ye tamamlanmıştır. AAS cihazında okunan değerler mg/L cinsinden olup hesaplamalar yapılırken bu seyreltme faktörü göz önüne alınarak yapılmıştır. Bu sebeple AAS cihazında yapılan tüm değerler üzerinde bir düzeltme hesabı yapılmıştır.

Düzeltilme hesabına bir örnek: pH: 2,00 değerinde demirin başlangıçta (0. Çevrimde) AA Spektrometresi tarafından ölçülen derişim değeri 1,420 mg/L, 1500 ml işlem çözeltisinden 0,5 mL örnek alınıp çift distile su ile 20 mL' ye tamamlanılan örnek kabındaki derişim değerini göstermektedir. Buna göre:

1000 mL' de 1,420 mg Fe(III) varsa,

20 mL' de x mg Fe(III) vardır

$x = (20 \times 1,420) / 1000 = 0,0284 \text{ mg} / 20 \text{ mL}$ (0,5 mL örneğin çift distile su ile 20 mL' ye tamamlanması durumundaki Fe(III) miktarı)

0,5 mL örnekte 0,0284 mg Fe(III) varsa,

1500 mL' de x mg Fe(III) vardır.

$x = (1500 \times 0,0284) / 0,5 = 85,20 \text{ mg} / 1500 \text{ mL}$ (pH:2,00 yarı çözelti hacmindeki Fe(III) miktarı)

1500 mL' de 85,20 mg Fe(III) varsa,

1000 mL' de x mg Fe(III) vardır

$x = (1000 \times 85,20) / 1500 = 56,80 \text{ mg} / 1000 \text{ mL}$ (pH:2,00 yarı çözelti hacmindeki Fe(III) başlangıç derişimi değeri)

Çizelge 3.4; 3.6; 3.8 ve ayrılma grafiklerinde yer alan C/Co ifadelerinde,

$C = C_x = C_s =$ Her bir yarı çevrim sonunda elde edilen metal derişimini (buradan sonra, sadece C şeklinde gösterilecektir),

$C_0 =$ Başlangıç metal derişimini göstermektedir.

Buna göre başlangıçta pH:2.00 kabındaki Fe(III) için C/Co ifadesi,

$$C/Co = (56,80 \text{ mg/L}) / (56,80 \text{ mg/L}) = 1.00' \text{ dir.}$$

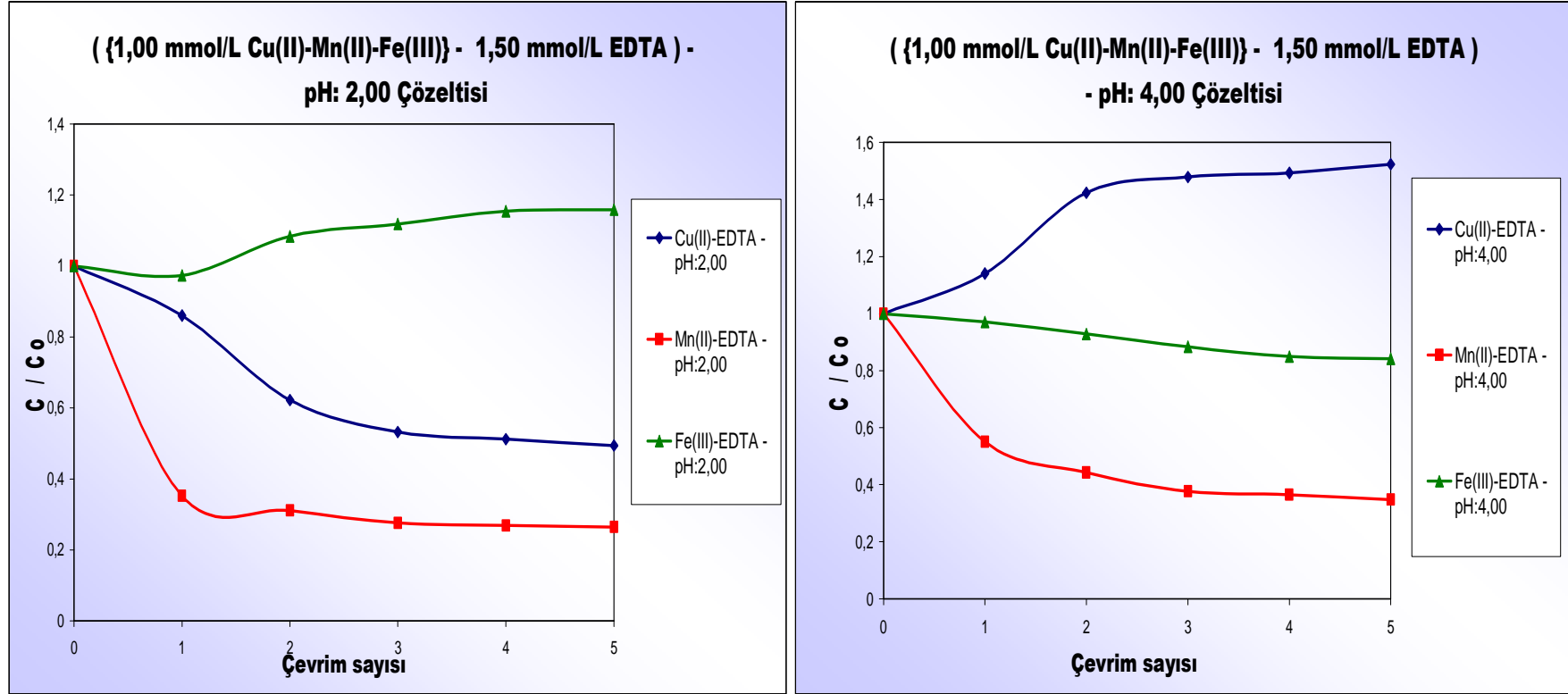
İlk çevrim sonunda yine pH: 2,00 kabındaki Fe(III) derişimi bahsedilen düzeltme hesabı ile 55,36 mg/L olarak bulunmuştur. Bu durumda C/Co ifadesi:

$$C/Co = (55,36 \text{ mg/L}) / (56,80 \text{ mg/L}) = 0,974 \text{ olarak bulunur.}$$

Her çevrim sonunda, metal derişimindeki değışimler bu oran ile ifade edilmiştir.

Çizelge 3.4 I. Seri çalışmasında (pH: 2,00/ 4,00) Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) üçlü metal karışımı için elde edilen veriler

Çevrim sayısı	Cu(II)						Mn(II)						Fe(III)					
	pH: 2,00			pH: 4,00			pH: 2,00			pH: 4,00			pH: 2,00			pH: 4,00		
	C (mmol/L)	C (mg/L)	C/Co	C (mmol/L)	C (mg/L)	C/Co	C (mmol/L)	C (mg/L)	C/Co	C (mmol/L)	C (mg/L)	C/Co	C (mmol/L)	C (mg/L)	C/Co	C (mmol/L)	C (mg/L)	C/Co
0	1,01	64,16	1,000	1,01	63,88	1,000	1,02	56,12	1,000	1,03	56,40	1,000	1,02	56,80	1,000	1,01	56,48	1,000
1	0,87	55,20	0,860	1,15	72,92	1,141	0,36	19,76	0,352	0,56	31,04	0,550	0,99	55,36	0,974	0,98	54,80	0,970
2	0,63	39,92	0,622	1,43	90,88	1,423	0,32	17,48	0,311	0,46	25,04	0,443	1,10	61,56	1,084	0,94	52,40	0,928
3	0,54	34,16	0,532	1,49	94,48	1,479	0,28	15,52	0,276	0,39	21,24	0,376	1,14	63,60	1,119	0,89	49,92	0,884
4	0,52	32,84	0,512	1,50	95,36	1,493	0,28	15,12	0,269	0,38	20,64	0,365	1,17	65,60	1,155	0,86	47,96	0,849
5	0,49	31,68	0,494	1,53	97,32	1,523	0,27	14,92	0,265	0,36	19,68	0,348	1,18	65,84	1,159	0,85	47,56	0,842

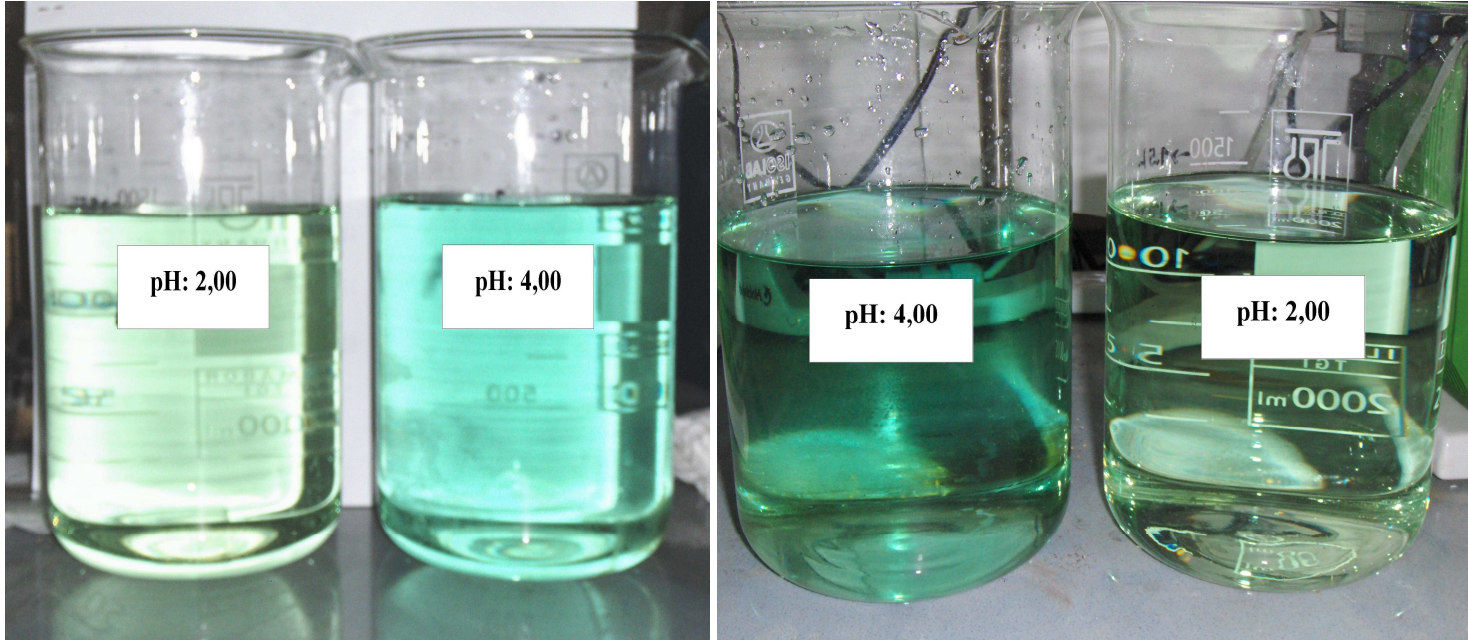


Şekil 3.16 I. Seri, pH:2,00 ve pH:4,00' te Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) – EDTA örneğinde C/Co ile çevrim sayısı arasındaki dağılım

Başlangıç derişim değerleri (mmol/L): $C_{EDTA} = 1,50$; $C_{Cu(II), pH:2,00} = 1,01$; $C_{Cu(II), pH:4,00} = 1,01$;

$C_{Mn(II), pH:2,00} = 1,02$; $C_{Mn(II), pH:4,00} = 1,03$; $C_{Fe(III), pH:2,00} = 1,02$; $C_{Fe(III), pH:4,00} = 1,01$.

(C: Her bir çevrim sonundaki derişim değeri (mmol/L) , Co: Başlangıç derişimi (mmol/L), C/Co: Çevrim sonunda çözelti ortamında bulunan metallerin derişim değerlerindeki değışimin ifadesi)



Şekil 3.17.a

Şekil 3.17. b

Şekil 3.17.a I. Seri Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) - EDTA 0. çevrim

Şekil 3.17.b I. Seri Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) - EDTA 5. çevrim

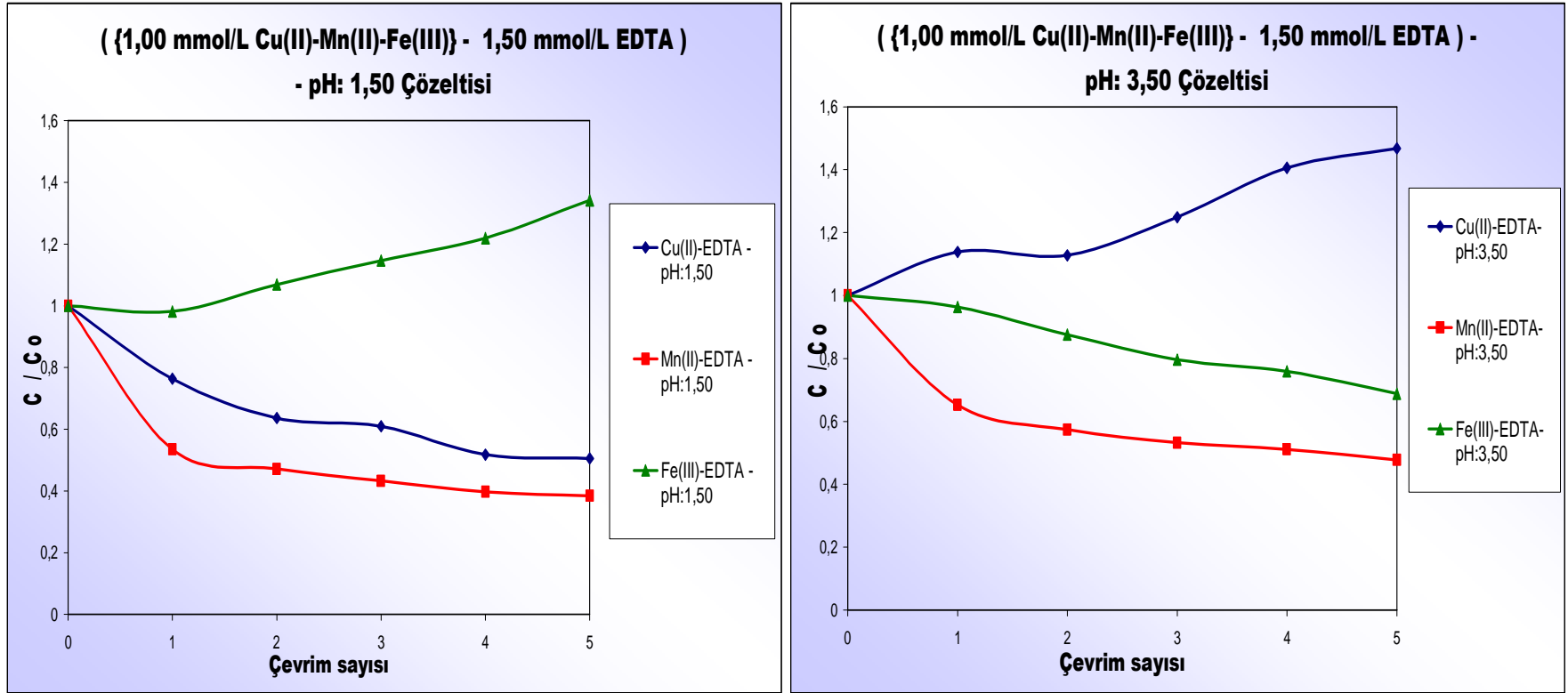
3.6.2 II: Seri: {1,00 mmol/L Cu(II)-Mn(II)-Fe(III)} - EDTA – Kuvvetli Asidik Katyon Değişirici {Amberlite IR 120 (Na⁺)} - pH: 1,50 / 3,50 Çalışması

Çizelge 3.5 II. Seri çalışmasının başlangıç denel koşulları

İyon Değişirici Reçine Türü ve Miktarı (g)	Cu(II) Denel Der. (mM)	Mn(II) Denel Der. (mM)	Fe(III) Denel Der. (mM)	Kompleksleştirici Ajan Türü ve Der. (mM)	Çözelti Hacimleri	Karıştırma Hızı ve Süresi	Başl.'ta ve yarı çevrim sonunda alınan örnek hacmi
Kuvvetli asidik katyon değiştirici {Amberlite IR-120 (Na ⁺) formunda} / 5	pH:2,00 çözeltisi=0,99 pH:4,00 çözeltisi= 1,00	pH:2,00 çözeltisi=0,98 pH:4,00 çözeltisi = 0,99	pH:2,00 çözeltisi = 0,99 pH:4,00 çözeltisi = 0,99	EDTA (Na ₂ H ₂ Y.2H ₂) / 1,5	1500 mL	120 rpm, 1 saat	0,5 ml (çift distile su ile 20 mL'ye seyreltilmiştir)

Çizelge 3.6 II. Seri çalışmasında (pH: 1,50/ 3,50) Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) üçlü metal karışımı için elde edilen veriler

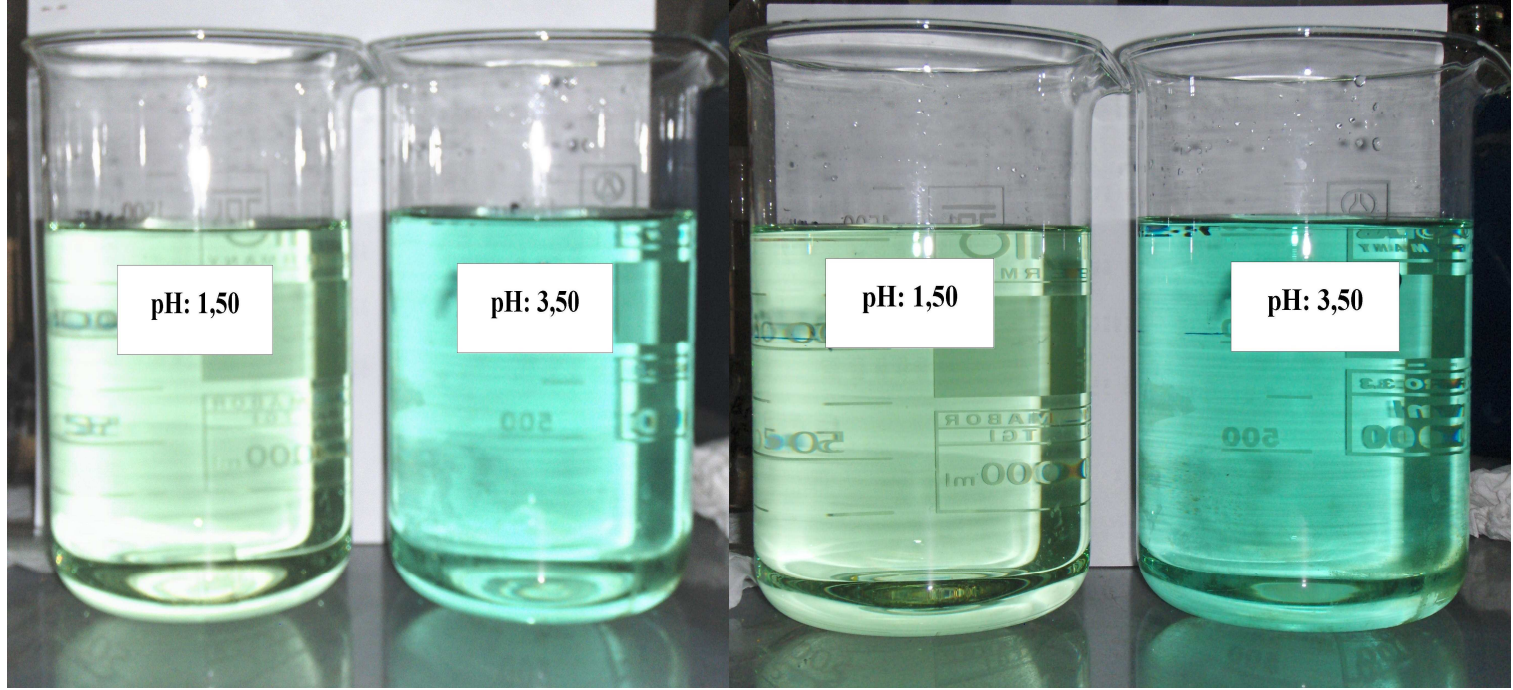
Çevrim sayısı	Cu(II)						Mn(II)						Fe(III)					
	pH: 1,50			pH: 3,50			pH: 1,50			pH: 3,50			pH: 1,50			pH: 3,50		
	C (mmol/L)	C (mg/L)	C/Co	C (mmol/L)	C (mg/L)	C/Co	C (mmol/L)	C (mg/L)	C/Co	C (mmol/L)	C (mg/L)	C/Co	C (mmol/L)	C (mg/L)	C/Co	C (mmol/L)	C (mg/L)	C/Co
0	0,99	63,44	1,000	1,00	63,72	1,000	0,98	54,00	1,000	0,99	54,56	1,000	0,99	55,52	1,000	0,99	55,72	1,000
1	0,76	48,44	0,764	1,14	72,56	1,139	0,53	28,88	0,535	0,65	35,56	0,652	0,98	54,52	0,982	0,96	53,68	0,963
2	0,63	40,32	0,636	1,29	81,84	1,128	0,46	25,48	0,472	0,57	31,24	0,573	1,06	59,40	1,069	0,87	48,80	0,876
3	0,61	38,72	0,610	1,25	79,56	1,249	0,43	23,40	0,433	0,53	29,00	0,532	1,14	63,68	1,147	0,79	44,36	0,796
4	0,52	32,84	0,518	1,41	89,56	1,406	0,39	21,44	0,397	0,51	27,88	0,510	1,21	67,76	1,220	0,76	42,32	0,759
5	0,50	32,04	0,505	1,47	93,52	1,468	0,38	20,76	0,384	0,47	26,00	0,477	1,31	73,16	1,342	0,69	38,28	0,687



Şekil 3.18 II. Seri, pH:1,50 ve 3,50' de Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) – EDTA örneğinde C/Co ile çevrim sayısı arasındaki dağılım

Başlangıç derişim değerleri (mmol/L): $C_{EDTA} = 1,50$; $C_{Cu(II), pH:1,50} = 0,998$; $C_{Cu(II), pH:3,50} = 1,00$; $C_{Mn(II), pH:1,50} = 0,98$; $C_{Mn(II), pH:3,50} = 0,993$; $C_{Fe(III), pH:1,50} = 0,995$; $C_{Fe(III), pH:3,50} = 0,998$.

(C: Her bir çevrim sonundaki derişim değeri (mmol/L) , Co: Başlangıç derişimi (mmol/L), C/Co: Çevrim sonunda çözelti ortamında bulunan metallerin derişim değerlerindeki değişimin ifadesi)



Şekil 3.19 a

Şekil 3.19.b

Şekil 3.19.a II. Seri Cu(II)-Mn(II)-Fe(III)-EDTA 0. çevrim

Şekil 3.19.b II. Seri Cu(II)-Mn(II)-Fe(III)-EDTA 5. çevrim

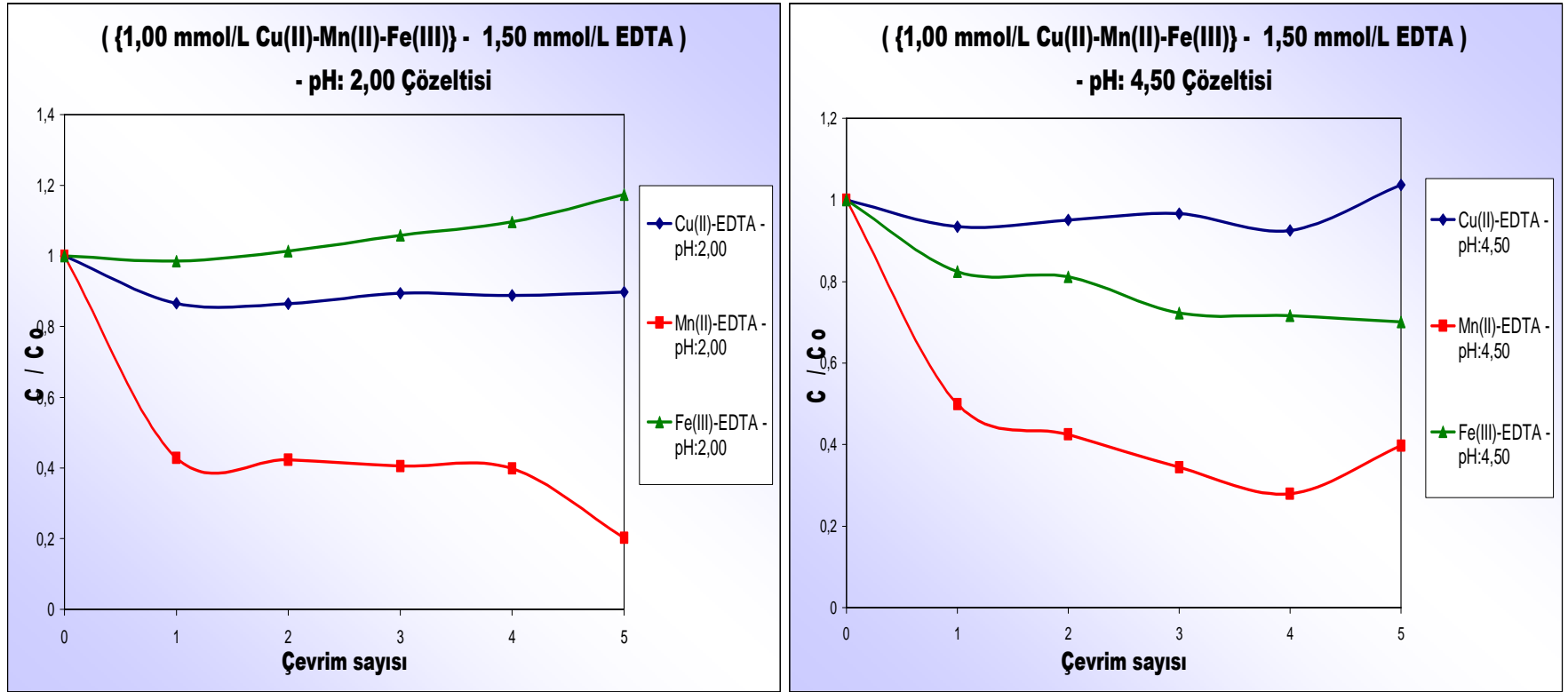
3.6.3 III. Seri: {1,00 mmol/L Cu(II)-Mn(II)-Fe(III)} – EDTA – Kuvvetli Asidik Katyon Değiştirici {Amberlite IR 120 (Na⁺)} - pH: 2,00 / 4,50 Çalışması

Çizelge 3.7 III. Seri çalışmasının başlangıç denel koşulları

İyon Değiştirici Reçine Türü ve Miktarı (g)	Cu(II) Denel Der. (mM)	Mn(II) Denel Der. (mM)	Fe(III) Denel Der. (mM)	Kompleksleştirici Ajan Türü ve Der. (mM)	Çözelti Hacimleri	Karıştırma Hızı ve Süresi	Başl.'ta ve yarı çevrim sonunda alınan örnek hacmi
Kuvvetli asidik katyon değiştirici {Amberlite IR-120 (Na ⁺) formunda} / 5	pH:2,00 çözeltisi=1,00 pH:4,50 çözeltisi= 1,00	pH:2,00 çözeltisi=1,00 pH:4,50 çözeltisi = 1,00	pH:2,00 çözeltisi = 0,97 pH:4,50 çözeltisi = 0,96	EDTA (Na ₂ H ₂ Y.2H ₂) / 1,5	1500 mL	120 rpm, 1 saat	0,5 ml (çift distile su ile 20 mL'ye seyreltilmiştir)

Çizelge 3.8 III. Seri çalışmasında (pH: 2,00/ 4,50) Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) üçlü metal karışımı için elde edilen veriler

Çevrim sayısı	Cu(II)						Mn(II)						Fe(III)					
	pH: 2,00			pH: 4,50			pH: 2,00			pH: 4,50			pH: 2,00			pH: 4,50		
	C (mmol/L)	C (mg/L)	C/Co	C (mmol/L)	C (mg/L)	C/Co	C (mmol/L)	C (mg/L)	C/Co	C (mmol/L)	C (mg/L)	C/Co	C (mmol/L)	C (mg/L)	C/Co	C (mmol/L)	C (mg/L)	C/Co
0	1,00	63,95	1,000	1,00	63,96	1,000	1,00	55,12	1,000	1,00	55,56	1,000	0,097	54,00	1,000	0,96	53,88	1,000
1	0,87	55,36	0,866	0,94	59,72	0,934	0,43	23,60	0,428	0,51	27,73	0,499	0,95	53,24	0,986	0,79	44,40	0,824
2	0,87	55,32	0,865	0,96	60,84	0,951	0,42	23,29	0,423	0,43	23,592	0,425	0,98	54,76	1,014	0,78	43,76	0,812
3	0,90	57,24	0,895	0,97	61,76	0,966	0,41	22,34	0,405	0,35	19,108	0,344	1,02	57,12	1,058	0,69	38,96	0,723
4	0,89	56,76	0,888	0,93	59,20	0,925	0,40	22,01	0,399	0,28	15,492	0,279	1,06	59,24	1,097	0,69	38,56	0,716
5	0,90	57,40	0,898	1,04	66,36	1,037	0,20	11,11	0,202	0,40	22,08	0,398	1,14	63,40	1,174	0,68	37,76	0,701

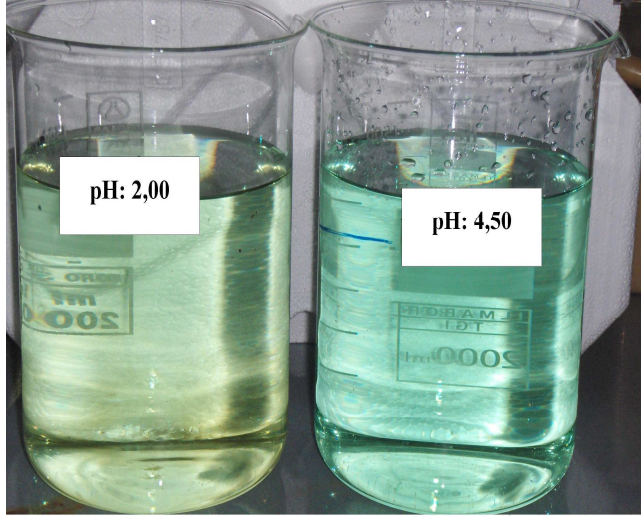


Şekil 3.20 III. Seri, pH:2,00 ve pH:4,50' de Cu(II)-Mn(II)-Fe(III)- EDTA örneğinde C/Co ile çevrim sayısı arasındaki dağılım

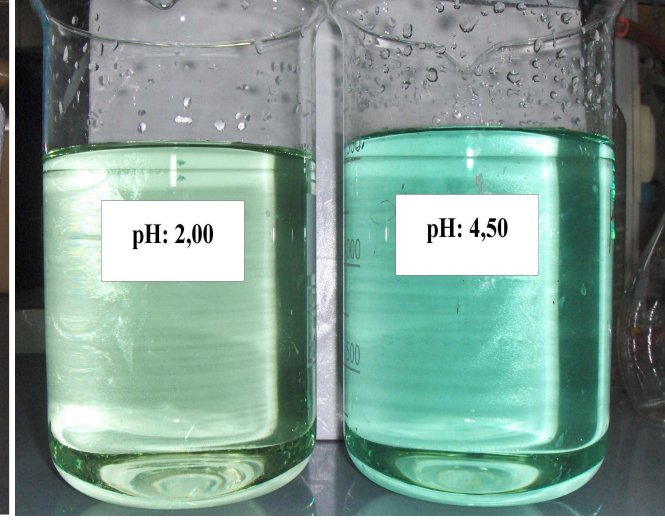
Başlangıç derişim değerleri (mmol/L): $C_{EDTA} = 1,50$; $C_{Cu(II), pH:2,00} = 1,00$; $C_{Cu(II), pH:4,50} = 1,00$;

$C_{Mn(II), pH:2,00} = 1,00$; $C_{Mn(II), pH:4,50} = 1,00$; $C_{Fe(III), pH:2,00} = 0,97$; $C_{Fe(III), pH:4,50} = 0,96$

(C: Her bir çevrim sonundaki derişim değeri (mmol/L) , Co: Başlangıç derişimi (mmol/L), C/Co: Çevrim sonunda çözelti ortamında bulunan metallerin derişim değerlerindeki değışimin ifadesi)



Şekil 3.21. a



Şekil 3.21.a

Şekil 3.21.a III. Seri Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) - EDTA 0. çevrim

Şekil 3.21.b II. Seri Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) - EDTA 5. çevrim

Metal iyonlarının derişim değerlerindeki değişimler, Çizelge 3.4; Çizelge 3.6; Çizelge 3.8’de gösterilen verilere göre hesaplanmıştır. Metal kasyonlarının ilk ve son derişim değerleri, değişim türü ve % değişimleri aşağıda Çizelge 3.9’da verilmiştir. İfade edilen % değişim değerleri şu hesaplama göre yapılmıştır:

Örnek olarak metal miktarı (mg) üzerinden geri kazanım etkiliği incelenecek olursa, pH:2.00/4.00 çalışmasında başlangıçta ortamdaki Fe(III) derişim değeri 56,80 mg/L; 5 çevrim sonunda ortamda yer alan toplam Fe(III) derişimi 61,84 mg/L’dir.

$C_o = 56,80$ mg ise,

1500 mL’deki Fe(III) miktarı= m_o şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ mL’de} \quad \quad \quad 56,80 \text{ mg Fe(III) varsa,} \\ \underline{1500 \text{ mL’de} \quad \quad \quad x \text{ mg Fe(III) vardır}} \\ x = 85,20 \text{ mg Fe(III) / 1500 mL} \end{array}$$

$C=C_s=65,84$ mg/L ise

1500 mL’deki Fe(III) miktarı= m_s ise aynı şekilde hesaplanmış ve 98,76 mg olarak bulunmuştur. Fe(III) miktarında meydana gelen değişim bize geri kazanım ve ayrılma etkinliği hakkında bilgi sunar. Buna göre;

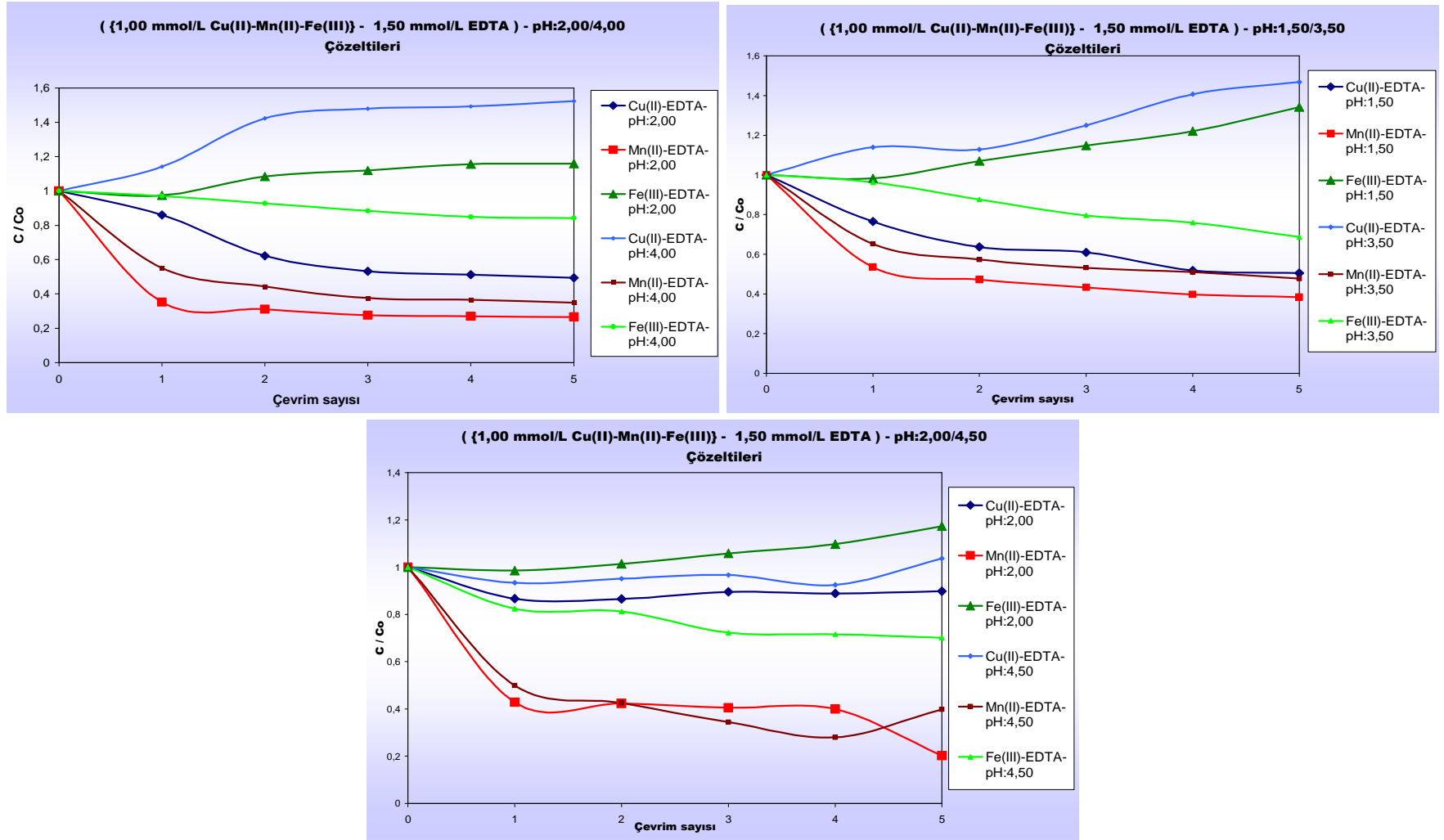
$$\begin{array}{l} 85,20 \text{ mg Fe(III)’da} \quad \quad (98,76-85,20)= 13,56 \text{ mg’lık bir değişim elde edildiye} \\ \underline{100’de} \quad \quad \quad x \text{ kadar elde edilmiştir.} \end{array}$$

$x = \% 15,92$ oranında başlangıç miktarına göre Fe(III) iyonları artmıştır.

Çizelge 3.9’ daki tüm % değişimleri bu hesaplama göre yapılmıştır. Yukarıda ifade edilen değişimler sayısal olarak Çizelge 3.9’da gösterilmek istenmiştir. Burada başlangıç ifadesi “başl.”; derişim ifadesi “der.” şeklinde kısaltılmıştır. Çizelge 3.9’un arkasından Şekil 3.22’de her üç seriye ait pH çifti değerlerine ait grafiklerin toplu gösterimi verilmiştir.

Çizelge 3.9 I., II. ve III. Seri Çalışmalarında (pH:2,00/4,00; 1,50/3,50; 2,00/4,50) kuvvetli ve zayıf asidik pH değerindeki çözeltilerde meydana gelen değişimler

Çalışma Serisi Adı	Bileşen	Kuvvetli asidik pH dğerindeki çözelti ortamı (1500 mL)				Zayıf asidik pH dğerindeki çözelti ortamı (1500 mL)			
		Başl. Der. (mmol/L)	Son Der. (mmol/L)	Değişim Türü	%Değişim	Başl. Der. (mmol/L)	Son Der. (mmol/L)	Değişim Türü	%Değişim
I. SERİ (pH:2,00/4,00)	Cu(II)	1,01	0,499	Reçine sorpsiyonu	50,62 azalma	1,005	1,531	Reçine desorpsiyonu	52,35 artma
	Mn(II)	1,021	0,272	Reçine sorpsiyonu	73,41 azalma	1,027	0,358	Reçine sorpsiyonu	65,11 azalma
	Fe(III)	1,017	1,179	Reçine desorpsiyonu	15,92 artma	1,011	0,852	Reçine sorpsiyonu	15,79 azalma
II: SERİ (pH:1,50/3,50)	Cu(II)	0,99	0,50	Reçine sorpsiyonu	49,50 azalma	1,00	1,47	Reçine desorpsiyonu	46,80 artma
	Mn(II)	0,98	0,38	Reçine sorpsiyonu	61,60 azalma	0,99	0,47	Reçine sorpsiyonu	52,30 azalma
	Fe(III)	0,99	1,31	Reçine desorpsiyonu	31,80 artma	0,99	0,69	Reçine sorpsiyonu	31,30 azalma
III. SERİ (pH:2,00/4,50)	Cu(II)	1,00	0,90	Reçine sorpsiyonu	10,24 azalma	1,00	1,04	Reçine desorpsiyonu	3,75 artma
	Mn(II)	1,00	0,20	Reçine sorpsiyonu	79,84 azalma	1,00	0,40	Reçine sorpsiyonu	60,26 azalma
	Fe(III)	0,97	1,14	Reçine desorpsiyonu	17,42 artma	0,96	0,68	Reçine sorpsiyonu	29,92 azalma



Şekil 2.22 I., II. ve III. serilere ait ikili pH'lara ait metal derişimi değişimlerinin toplu gösterimi

3.7 Flotasyon Yöntemi ile Yürütülen Çalışmalarda Ayrılma ve Geri Kazanım Etkinliklerinin İncelenmesi

Bu bölümde, pH:4,00'te Şekil 2.26 ve Şekil 2.27'de gösterilen akış şemasına uygun olarak gerçekleştirilen iyon flotasyonu ve adsorplayıcı kolloid flotasyonu çalışmaları sonucu elde edilen veriler çizelge ve şekilleri ile birlikte verilmiştir. Burada A.II serisi koşulları ile aynı çalışma koşullarında Triton X-100 yüzey aktif maddesi ile yürütülen iyon flotasyonu çalışması, elde edilen flotasyon etkinliğinin çok düşük olması sebebiyle ayrı olarak açıklanmamıştır.

3.7.1 A.I Serisi: pH:4,00'te 0,1 mmo/L Cu(II), 0,1 mmol/L Mn(II), 0,1 mmol/L Fe(III) Metal İyonlarının İyon Flotasyonu Etkinliklerinin İncelenmesi

A.I serisine ait iyon flotasyonu çalışmasında çözeltiler hazırlanırken metal katyonlarına ait 1000 mg/L'lik stok çözeltilerden Bölüm 3.1.3.2'de belirtilen şekilde gerekli hacimler alınmıştır. Çizelge 3.10'da verilen çalışma koşullarına sahip iyon flotasyonu çalışması gerçekleştirilmiş ve Çizelge 3.11'deki sonuçlar elde edilmiştir. Çizelge 3.10'da ayrıca diğer çizelge ve şekillerde de yer alan:

C_0 (mmol/L ve mg/L) _____ = Metal iyonlarının iyon flotasyonu öncesi (500 mL'deki) mmol/L ve mg/L cinsinden derişim değerlerini,

C = C_{son} (mol/L ve mg/L) _____ = Metal iyonlarının iyon flotasyonu sonrası (düzeltme faktörü göz önüne alındıktan sonraki) mmol/L ve mg/L cinsinden derişim değerlerini,

C / C_0 _____ = Flotasyon sonrası metallerin derişim değeri (düzeltme faktörü göz önüne alındıktan sonraki değeri) / Flotasyon öncesinde metallerin mmol/L veya mg/L cinsinden konsntrasyon değerini,

%R _____ = Flotasyon sonrası metal iyon derişiminin başlangıç derişimine oranının % sini, başka bir ifade ile köpük faza geçen (flotasyon ile kolon içerisinde oluşturulan ve su yüzeyinde kalan köpük kısmı) ve nitrik asit – su karışımında çözünen iyonlar için geri kazanımın % ifadesini göstermektedir. [$\{ (C_{son} / C_0) \} \times 100$] formülüne göre hesaplanmıştır.

$\%K$ _____ = Kolon içerisinde su fazında (toplayıcı ile etkileşim göstermeyip, hava kabarcığına ilişmeyen ve köpük faza alınamayan kısım) kalan metal iyonlarına ait derişim değerinin başlangıç derişim değerine oranının $\%$ sini, başka bir ifade ile çözelti ortamından uzaklaştırılan metal iyonu miktarının $\%$ değerini göstermektedir. [{ (Cson – Co) / Co } x 100] formülüne göre hesaplanmıştır. $\% R$ ve $\% K$ ifadelerinin hesaplanması sadece Çizelge 3.9'da ayrı olarak gösterilmiştir. Diğer seri çalışmalarına ait çizelgelerde gösterilmesine gerek duyulmamıştır.

Geri kazanım ve uzaklaştırma grafiklerinde yer alan C/Co ifadesinin hesaplanması bir örnekle şu şekilde gösterilebilir:

A.I.1.C. sisteminde Cu(II)iyonları için AAS verisine göre: Co= 6,29 mg/L, C=Cson= 4,11 mg/L'dir

Başlangıçta; $C/Co = 6,29 / 6,29 = 1$ olacaktır (C=Co olduğu için).

Flotasyon sonrası ise; $C/Co = 4,11 / 6,29 = 0,653$ olacaktır. Tüm C / Co ifadeleri bu şekilde hesaplanmıştır.

Burada ifade edilen C, flotasyon sonrası derişim değerini (Cson) göstermektedir. Bu, C = Cson değeri düzeltme faktörü göz önüne alınarak tekrar hesaplanmıştır. Buna göre bu hesaplama bir örnekle şu şekilde açıklanabilir:

C = Cson = AAS analizi sonucu cihazın okuduğu mg/L cinsinden derişim değeridir (Buradan itibaren Cson yerine daima C ifadesi kullanılmıştır). 500 mL'deki metal iyonları iyon flotasyonu çalışması sonucunda köpük fazının içerisinde toplanmış ve nitrik asit – su karışımında çözülerek 100 mL'lik balonjojeye alınmıştır. Buna göre AAS verisi bize 5 kat derişikleşmiş bir metal konsatrasyon değeri vermektedir. Bu sebeple AAS analizi sonucu elde edilen veri 5'e bölünmüştür. Bu şekilde C ve Co değerlerinin aynı hacimdeki derişimleri karşılaştırılarak metal iyonlarının iyon flotasyonu yöntemi ile ayrılma ve geri kazanım etkinlikleri belirlenebilmiştir.

Flotasyon çalışmalarında kullanılan köpük fazı ve su fazı ifaderi, flotasyon kolonunda sisteme hava gönderilip, köpüğün oluşmasından sonra oluşan iki ayrı fazı göstermektedir. Köpük fazın içerisinde toplayıcı olarak kullanılan yüzey aktif madde ve hava kabarcığı ile etkileşen iyonlar yer almaktadır. Su fazına ise herhangi bir etkileşim gösteremeyen iyonlar yer almaktadır. Söz konusu fazlar Şekil 3.5'te verilen flotasyon düzeneği üzerinde gösterilmiştir.

Çizelge 3.10 A.I serisine ait iyon flotasyonu çalışmalarının çalışma koşulları

Çalışma pH değeri	Çalışma Serisi Adı	Çözelti Sistemi	<i>Cu(II)</i> Teorik ve Denel *Başl. Der. Değerleri (mmol/L ve mg/L)	<i>Mn(II)</i> Teorik ve Denel *Başl. Der. Değerleri (mmol/L ve mg/L)	<i>Fe(III)</i> Teorik ve Denel *Başl. Der. Değerleri (mmol/L ve mg/L)	EDTA Der. (mmol/L)	Yüzey Aktif Madde Türü ve *Der. (mmol/L)
4,00	A.I.1.C	Cu(II) - EDTA - CTAB	0,1 – 6,36	0,1 – 5,49	0,1 – 5,59	0,1	CTAB (K.)/ 0,2
	A.I.2.C	Mn(II) – EDTA - CTAB	ve	ve	ve		
	A.I.3.C	Fe(III) – EDTA - CTAB	0,099 – 6,29	0,097 – 5,33	0,099 – 5,53		
	A.I.1.S	Cu(II) – SDS	0,1 – 6,36	0,1 – 5,49	0,1 – 5,59	YOK	SDS (ANYONİK=A) / 0,2
	A.I.2.S	Mn(II) – SDS	ve	ve	ve		
	A.I.3.S	Fe(III) – SDS	0,098 – 6,23	0,097 – 5,33	0,098 – 5,47		

1

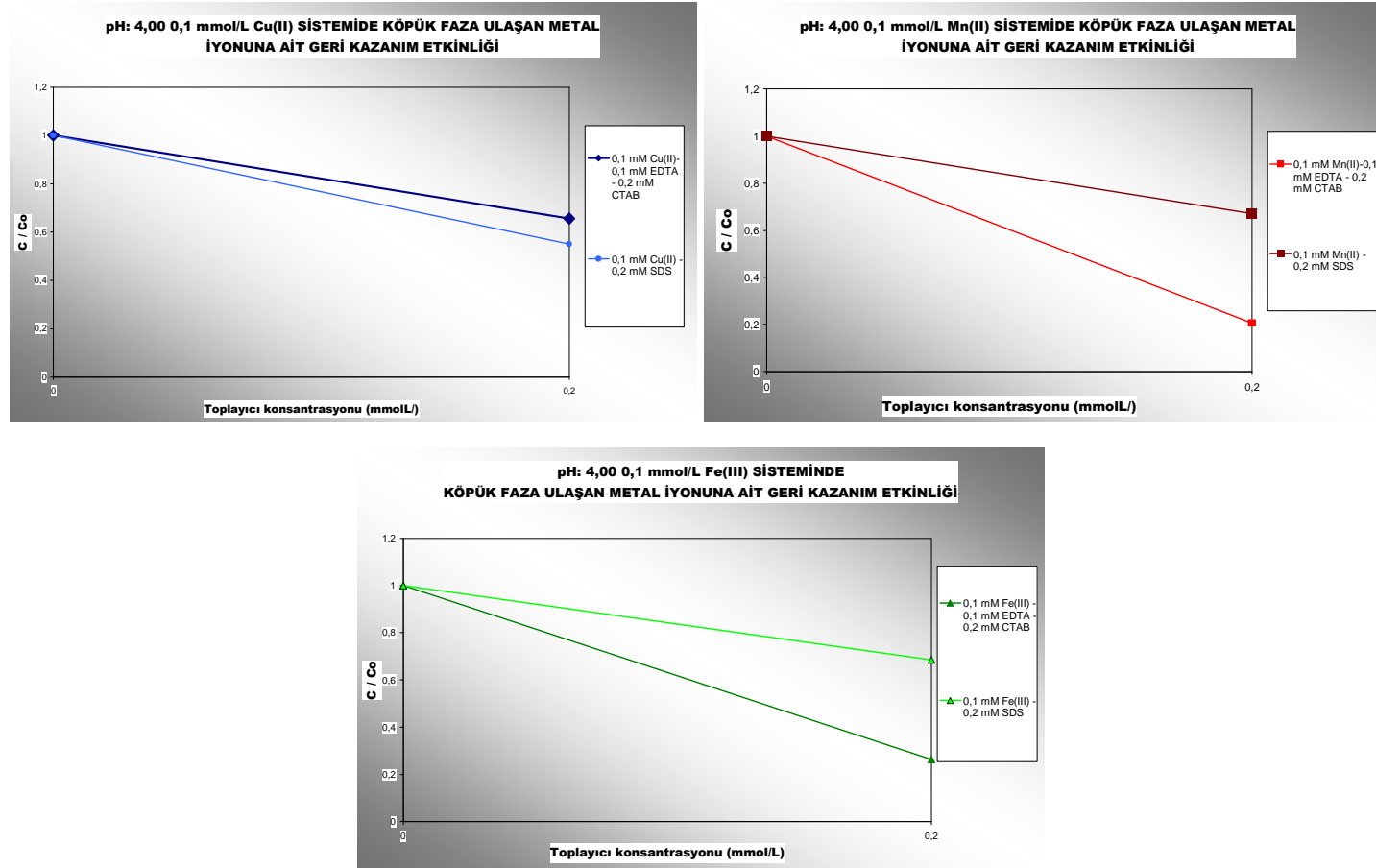
* Çizelgelerde başlangıç ifadesi “Başl.”, derişim ifadesi ise “Der.”, katyonik ifadesi “K.” ve anyonik ifadesi “A.” şeklinde kısaltılmıştır.

Çizelge 3.11 A.I serisi iyon flotasyonu çalışmasına ait denel veriler

pH: 4,00							
Çözelti Sistemi	Çalışma Serisi Adı	Co (mmol/L)	Co (mg/L)	C (mmol/L)	C (mg/L)	%R (köpük fazına ulaşan metal katyonları için: { C / Co } x 100)	%K (Su fazında kalan metal katyonları için: { (C-Co) / Co } x 100)
1,0 mM Cu(II) - 0,1 mM EDTA- 0,2 mM CTAB	A.I.1.C	0,099	6,29	0,065	4,10	65,30	34,70
<u>1,0 mM Cu(II)- 0,2 mM SDS</u>	A.I.1.S	0,098	6,23	0,054	3,47	55,50	44,50
1,0 mM Mn(II)- 0,1 mM EDTA- 0,2 mM CTAB	A.I.2.C	0,097	5,33	0,020	1,09	20,6	79,40
<u>1,0 mM Mn(II)-0,2 mM SDS</u>	A.I.2.S	0,097	5,33	0,065	3,57	66,9	33,10
1,0 mFe(III) -0,1 mM EDTA- 0,2 mM CTAB	A.I.3.C	0,099	5,53	0,026	1,45	26,30	73,70
<u>1,0 mM Fe(III)-0,2 mM SDS</u>	A.I.3.S	0,098	5,47	0,067	3,72	67,90	32,10

Çizelge 3.12 A.I serisine ait C / Co, % R ve % K verileri

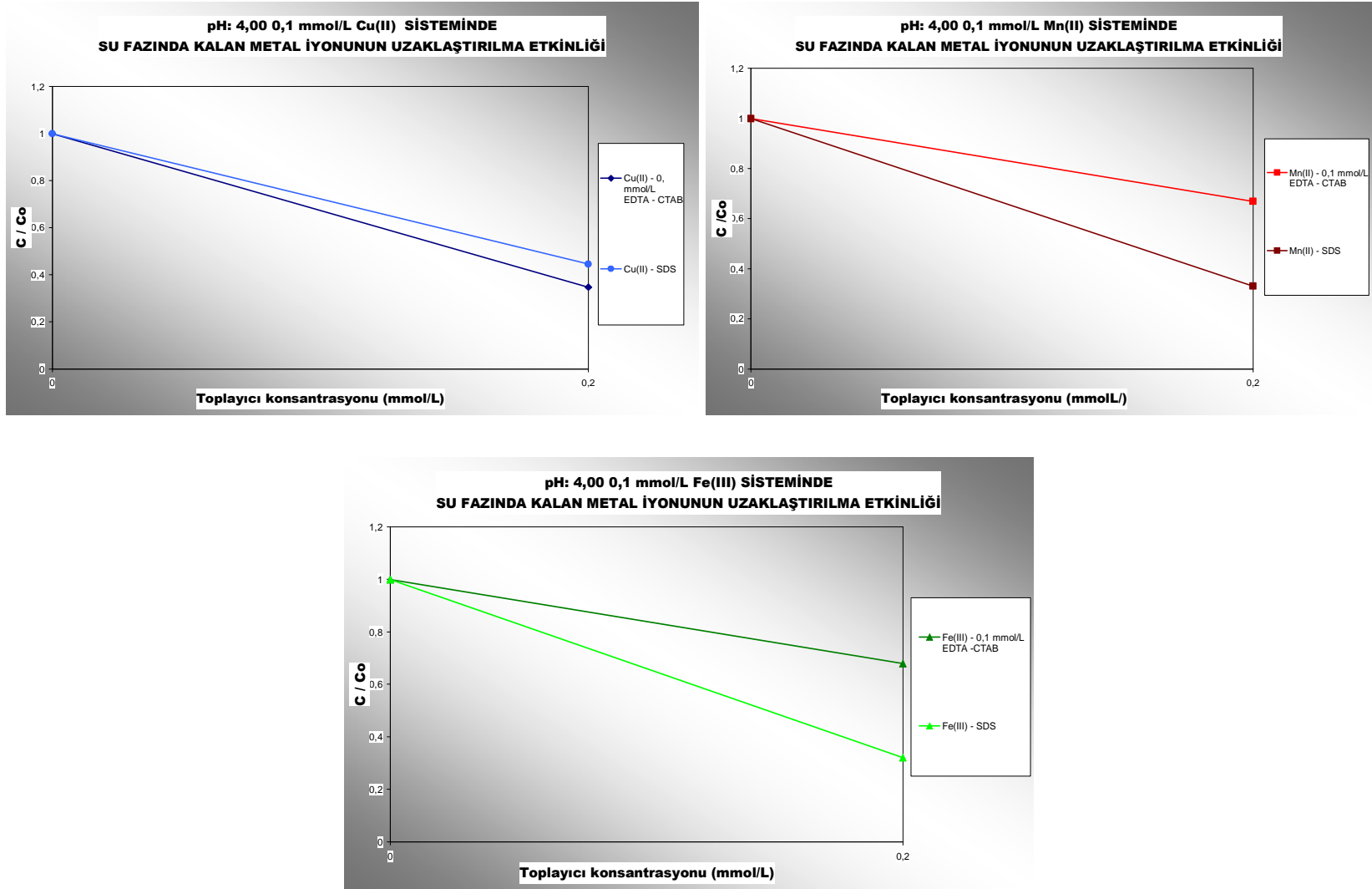
pH: 4,00				
A.I. SERİSİ				
Metal İyonu Türü	Çalışma Serisi Adı	C / Co	%R (C / Co) x 100	%K { (C – Co) / Co } x 100
Cu(II)	A.I.1.C	0,656	65,30	34,70
	A.I.1.S	0,551	55,50	44,50
Mn(II)	A.I.2.C	0,206	20,6	79,40
	A.I.2.S	0,670	66,9	33,10
Fe(III)	A.I.3.C	0,263	26,30	73,70
	A.I.3.S	0,684	67,90	32,10



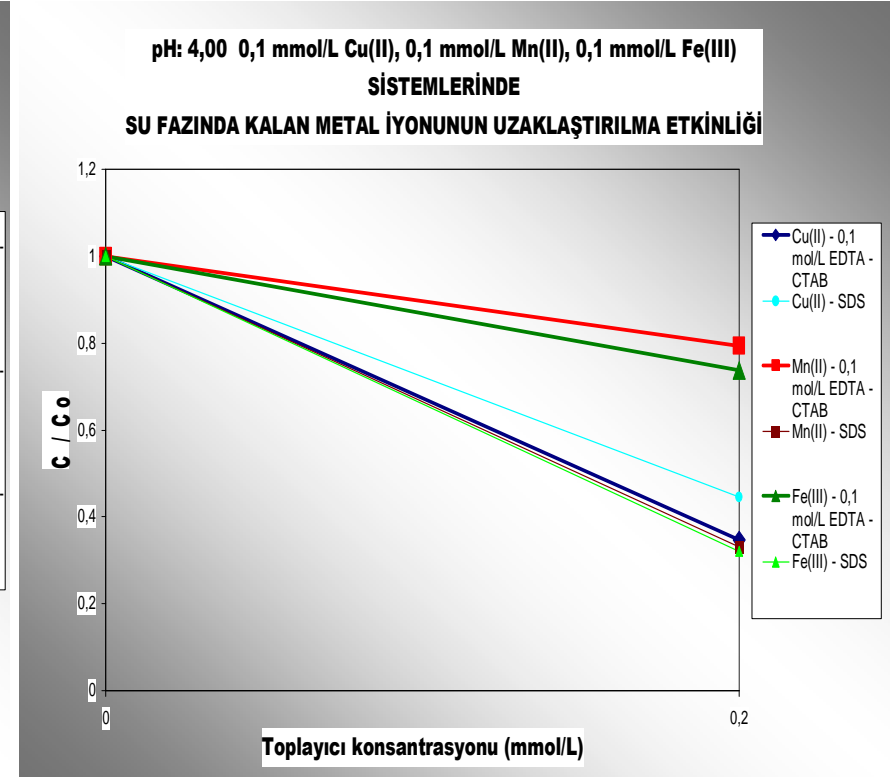
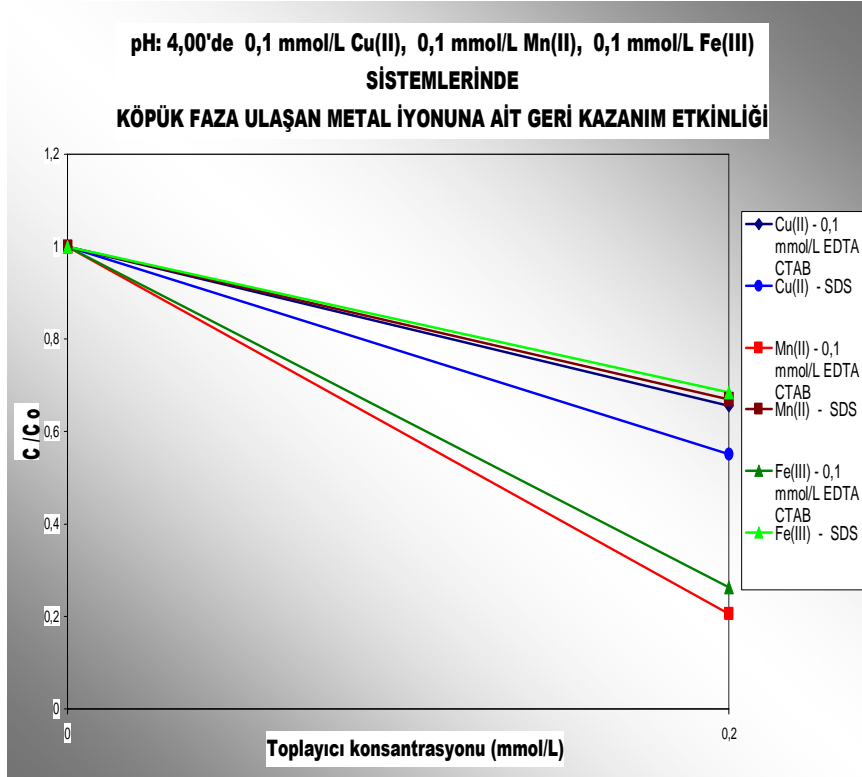
Şekil 3.23 A.I serisi iyon fotasyonu çalışmasına ait geri kazanım etkinliği

Başlangıç derişim değerleri (mmol/L): $C_{EDTA} = 0,1$; $C_{CTAB} = 0,200$; $C_{Cu(II), A.I.1.C} = 0,099$; $C_{Mn(II), A.I.2.C} = 0,097$; $C_{Fe(III), A.I.3.C} = 0,099$ –
 $C_{SDS} = 0,2$; $C_{Cu(II), A.I.1.S} = 0,098$; $C_{Mn(II), A.I.2.S} = 0,097$; ; $C_{Fe(III), A.I.3.S} = 0,098$.

(C: Köpük faza taşınabilen metal iyonlarının derişim değeri (mmol/L) , Co: Metal iyonlarının işlem çözeltisindeki başlangıç derişimi (mmol/L), C/Co: İşlem sonunda köpük fazına ulaşan metallerin geri kazanım ifadesi)



Şekil 3.24 A.I serisi iyon fotasyonu çalışmasına ait uzaklaştırma etkinliği



Şekil 3.25 A.I serisi iyon flotasyonu çalışmalarına ait geri kazanım ve uzaklaştırılma grafiklerin toplu olarak gösterimi

3.7.2 A.II Serisi: pH:4,00'te 0,1 mmol/L {Cu(II) - Mn(II) - Fe(III)} Metal Karışımı Çözeltisinin İyon Flotasyonu Etkinliğinin İncelenmesi

Çizelge 3.13 A.II serisi iyon flotasyonu çalışmasına ait çalışma koşulları

Çalışma pH değeri	Çalışma Serisi Adı	Çözelti Sistemi (M.K.= Metal Karışımı)	<u>Cu(II)</u> Teorik ve Denel Başl. Der. Değerleri (mmol/L ve mg/L)	<u>Mn(II)</u> Teorik ve Denel Başl. Der. Değerleri (mmol/L ve mg/L)	<u>Fe(III)</u> Teorik ve Denel Başl. Der. Değerleri (mmol/L ve mg/L)	EDTA Der. (mmol/L)	Toplayıcı Ajan Türü ve Der. (mmol/L)
4,00	A.II.1.1.C	0,1 mM 3'lü M.K - 0,1 mM EDTA - 0,2 mM CTAB	0,1 - 6,36 0,097 - 6,20	0,1 - 5,49 0,101 - 5,55	0,1 - 5,59 0,094 - 5,25	0,3	CTAB (K.) 0,6
	A.II.1.2.C	0,1 mM 3'lü M.K - 0,1 mM EDTA - 0, 2 mM CTAB	0,1 - 6,36 0,098 - 6,23	0,1 - 5,49 0,101 - 5,56	0,1 - 5,59 0,098 - 5,51	0,2	CTAB (K.) 0,6
	A.II.1.3.C	0,1 mM 3'lü M.K - 0,1 mM EDTA - 0,2 mM CTAB	0,1 - 6,36 0,097 - 6,20	0,1 - 5,49 0,100 - 5,52	0,1 - 5,59 0,099 - 5,54	0,1	CTAB (K.) 0,6
	A.II.1.1.S	0,1 mM 3'lü M.K - 0,2 mM SDS	0,1 - 6,36 0,094 - 5,97	0,1 - 5,49 0,093 - 5,11	0,1 - 5,59 0,099 - 5,55	0,3	SDS (A.) 0,6
	A.II.1.2.S	0,1 mM 3'lü M.K - 0,2 mM SDS	0,1 - 6,36 0,098 - 6,20	0,1 - 5,49 0,095 - 5,20	0,1 - 5,59 0,099 - 5,53	0,2	SDS (A.) 0,6
	A.II.1.3.S	0,1 mM 3'lü M.K - 0,2 mM SDS	0,1 - 6,36 0,094 - 6,00	0,1 - 5,49 0,092 - 5,05	0,1 - 5,59 0,098 - 5,55	0,1	SDS (A.) 0,6

Çizelge 3.14.a A.II serisi iyon flotasyonu çalışmasına ait denel veriler (mmol/L cinsinden)

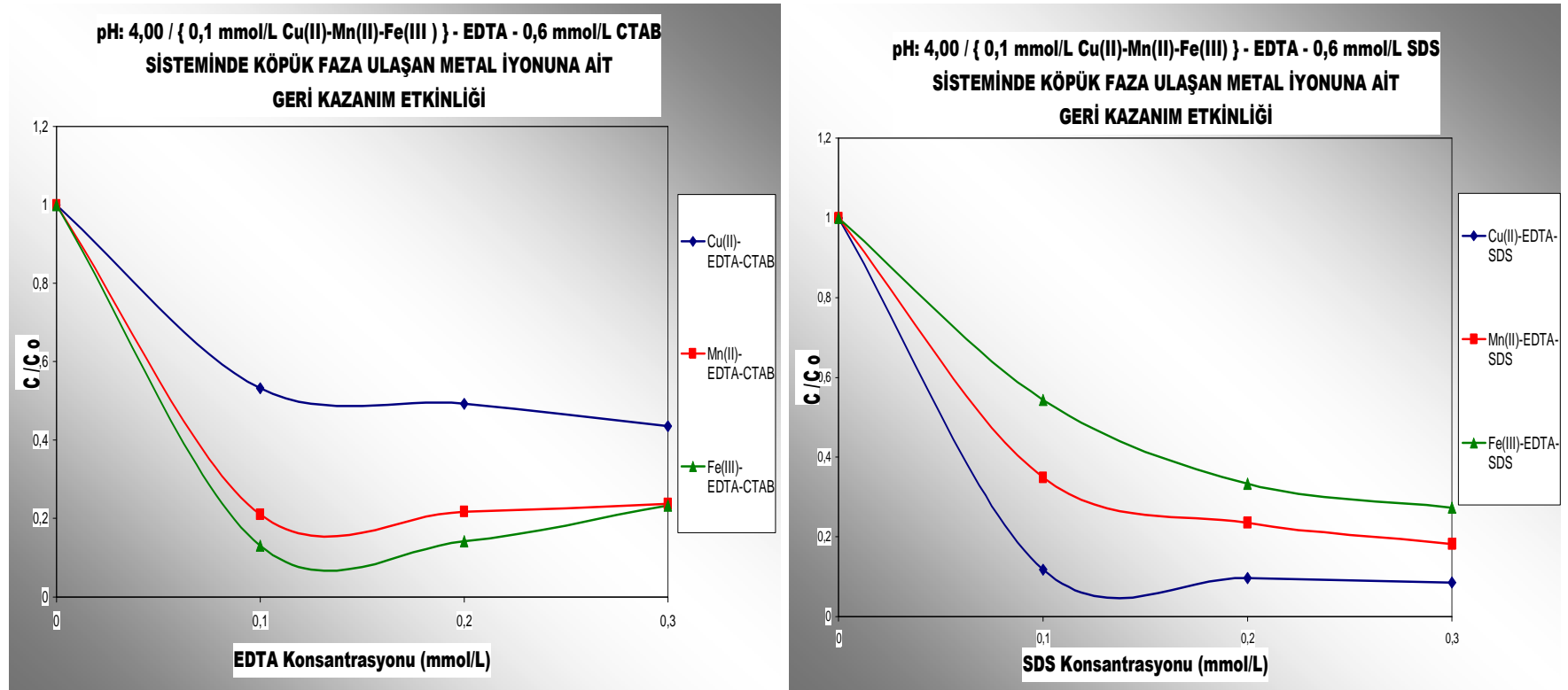
		pH : 4,00											
Çözelti Sistemi (M.K.= Metal Karışımı)	Çalışma Serisi Adı	Cu(II) (0,1 mmol/L)				Mn(II) (0,1 mmol/L)				Fe(III) (0,1 mmol/L)			
		Co (mmol/L)	C (mmol/L)	%R	%K	Co (mmol/L)	C (mmol/L)	%R	%K	Co (mmol/L)	C (mmol/L)	%R	%K
0,1 mM 3'lü M.K. - 0,3 mM EDTA - 0,6 mM CTAB	A.II.1.1.C	0,0976	0,043	43,60	56,40	0,101	0,024	23,80	76,20	0,094	0,022	23,40	76,60
0,1 mM 3'lü M.K. - 0,2 mM EDTA - 0,6 mM CTAB	A.II.1.2.C	0,0980	0,048	49,20	50,80	0,101	0,022	21,80	77,20	0,098	0,014	14,30	85,70
0,1 mM 3'lü M.K. - 0,1 mM EDTA - 0,6 mM CTAB	A.II.1.3.C	0,0976	0,052	53,30	46,70	0,100	0,021	21,00	79,00	0,099	0,013	13,10	86,90
0,1 mM 3'lü M.K. - 0,3 mM EDTA - 0,6 SDS	A.II.1.1.S	0,094	0,008	8,50	91,50	0,093	0,0169	18,20	81,80	0,099	0,027	27,30	72,70
0,1 mM 3'lü M.K. - 0,2 mM EDTA - 0,6 SDS	A.II.1.2.S	0,098	0,0094	9,60	90,40	0,095	0,022	23,50	76,50	0,099	0,033	33,30	66,70
0,1 mM 3'lü M.K. - 0,1 mM EDTA - 0,6 SDS	A.II.1.3.S	0,094	0,011	11,70	88,30	0,092	0,032	34,80	65,20	0,098	0,053	54,30	46,70

Çizelge 3.14.b A.II serisi iyon flotasyonu çalışmasına ait denel veriler (mg/L cinsinden)

		pH: 4,00											
Çözelti Sistemi (M.K.= Metal Karışımı)	Çalışma Serisi Adı	Cu(II) (6,36 mg/L)				Mn(II) (5,49 mg/L)				Fe(III) (5,59 mg/L)			
		Co (mg/L)	C (mg/L)	%R	%K	Co (mg/L)	C (mg/L)	%R	%K	Co (mg/L)	C (mg/L)	%R	%K
0,1 mM 3'lü M.K. - 0,3 mM EDTA – 0,6 mM CTAB	A.II.1.1.C	6,20	2,73	43,60	46,40	5,55	1,32	23,80	76,20	5,25	1,23	23,40	76,60
0,1 mM 3'lü M.K. - 0,2 mM EDTA – 0,6 mM CTAB	A.II.1.2.C	6,23	3,05	49,20	40,80	5,56	1,20	21,80	77,20	5,51	0,80	14,30	85,70
0,1 mM 3'lü M.K. - 0,1 mM EDTA – 0,6 mM CTAB	A.II.1.3.C	6,20	3,30	53,30	36,70	5,52	1,13	21,00	79,00	5,54	0,70	13,10	86,90
0,1 mM 3'lü M.K. - 0,3 mM EDTA – 0,6 SDS	A.II.1.1.S	5,97	0,51	8,50	91,50	5,11	0,93	18,20	81,80	5,55	1,50	27,30	72,70
0,1 mM 3'lü M.K. - 0,2 mM EDTA – 0,6 SDS	A.II.1.2.S	6,20	0,60	9,60	90,40	5,20	1,23	23,50	76,50	5,53	1,87	33,30	66,70
0,1 mM 3'lü M.K. - 0,1 mM EDTA – 0,6 SDS	A.II.1.3.S	6,00	0,69	11,70	88,30	5,05	1,74	34,80	65,20	5,55	2,97	54,30	46,70

Çizelge 3.15 A.II serisine ait C / Co, % R ve % K verileri

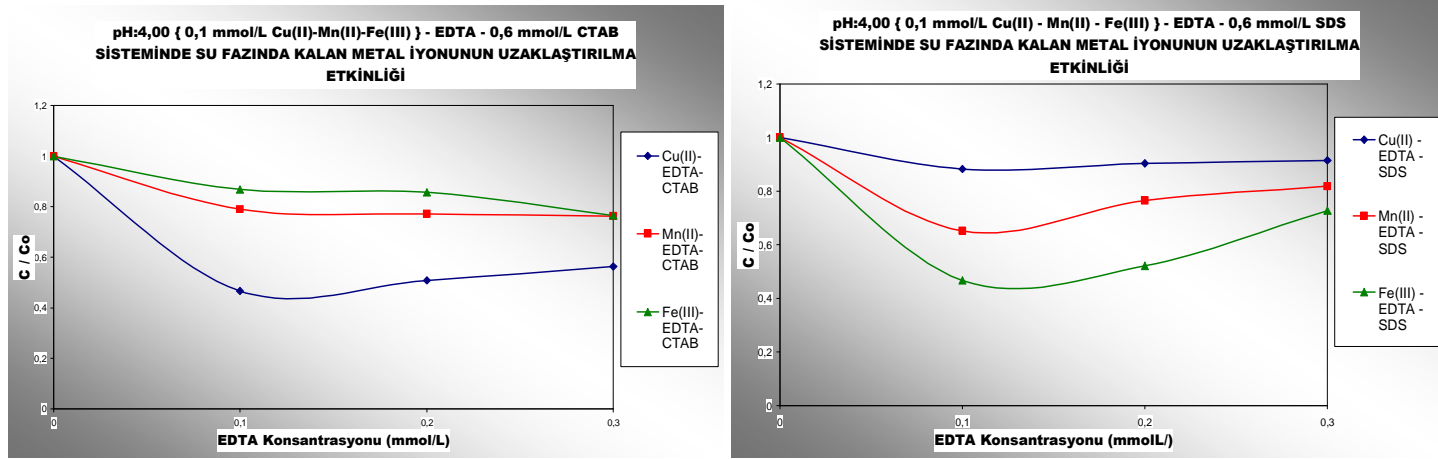
pH: 4,00				
A.II SERİSİ				
Metal İyonu Türü	Çalışma Serisi Adı	C / Co	%R (köpük fazına ulaşma = geri kazanım) (C / Co) x 100	%K (köpük fazına ulaşamama = uzaklaştırma) { (C – Co) / Co } x 100
Cu(II)	A.II.1.1.C	0,436	43,60	56,40
	A.II.1.2.C	0,542	49,20	50,80
	A.II.1.3.C	0,633	53,30	46,70
	A.II.1.1.S	0,085	8,50	91,50
	A.II.1.2.S	0,096	9,60	90,40
	A.II.1.3.S	0,117	11,70	88,30
Mn(II)	A.II.1.1.C	0,238	23,80	76,20
	A.II.1.2.C	0,218	21,80	77,20
	A.II.1.3.C	0,210	21,00	79,00
	A.II.1.1.S	0,182	18,20	81,80
	A.II.1.2.S	0,235	23,50	76,50
	A.II.1.3.S	0,348	34,80	65,20
Fe(III)	A.II.1.1.C	0,234	23,40	76,60
	A.II.1.2.C	0,143	14,30	85,70
	A.II.1.3.C	0,131	13,10	86,90
	A.II.1.1.S	0,273	27,30	72,70
	A.II.1.2.S	0,333	33,30	66,70
	A.II.1.3.S	0,543	54,30	46,70



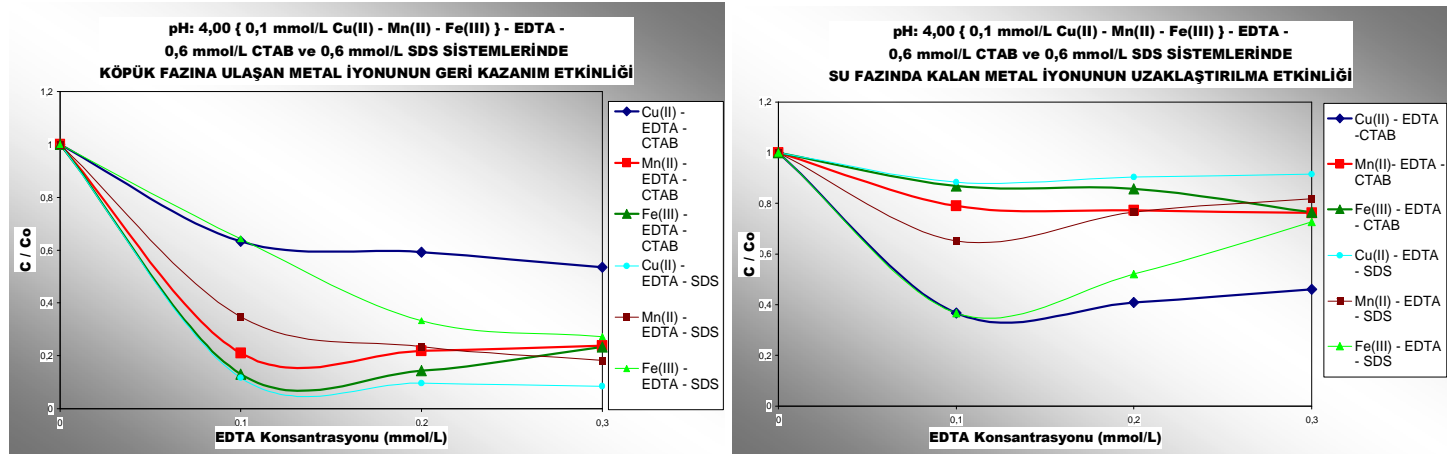
Şekil 3.26 A.II serisi iyon fotasyonu çalışmasına ait geri kazanım etkinliği

Başlangıç derişim değerleri (mmol/L): $C_{EDTA} = 0,3$; $C_{CTAB} = 0,6$; $C_{Cu(II), A.II.1.C} = 0,0976$; $C_{Mn(II), A.II.1.C} = 0,101$; $C_{Fe(III), A.II.1.C} = 0,094$ -
 $C_{EDTA} = 0,2$; $C_{CTAB} = 0,6$; $C_{Cu(II), A.II.2.C} = 0,098$; $C_{Mn(II), A.II.2.C} = 0,101$; $C_{Fe(III), A.II.2.C} = 0,098$ -
 $C_{EDTA} = 0,1$; $C_{CTAB} = 0,6$; $C_{Cu(II), A.II.3.C} = 0,076$; $C_{Mn(II), A.II.3.C} = 0,100$; $C_{Fe(III), A.II.3.C} = 0,099$ -
 $C_{EDTA} = 0,3$; $C_{SDS} = 0,6$; $C_{Cu(II), A.II.1.S} = 0,094$; $C_{Mn(II), A.II.1.S} = 0,093$; $C_{Fe(III), A.II.1.S} = 0,099$ -
 $C_{EDTA} = 0,2$; $C_{SDS} = 0,6$; $C_{Cu(II), A.II.2.S} = 0,098$; $C_{Mn(II), A.II.2.S} = 0,095$; $C_{Fe(II), A.II.2.S} = 0,099$ -
 $C_{EDTA} = 0,1$; $C_{SDS} = 0,6$; $C_{Cu(II), A.II.3.S} = 0,094$; $C_{Mn(II), A.II.3.S} = 0,092$; $C_{Fe(III), A.II.3.S} = 0,098$.

(C: Köpük faza taşınabilen metal iyonlarının derişim değeri (mmol/L) , Co: Metal iyonlarının işlem çözeltisindeki başlangıç derişimi (mmol/L), C/Co: İşlem sonunda köpük fazına ulaşan metallerin geri kazanım ifadesi)



Şekil 3.27 A.II serisi iyon fotasyonu çalışmasına ait uzaklaştırma etkinliği



Şekil 3.28 A.II serisi iyon flotasyonu çalışmalarına ait geri kazanım ve uzaklaştırılma grafiklerinin toplu olarak gösterimi

3.7.3 A.III Serisi: pH:4,00'te, 0,05 mmo/L {Cu(II) - Mn(II) - Fe(III)} Metal Karışımı Çözeltilisinin İyon Flotasyonu Etkinliğinin İncelenmesi

Çizelge 3.16 A.III serisi iyon flotasyonu çalışmasına ait çalışma koşulları

Çalışma pH değeri	Çalışma Serisi Adı	Çözelti Sistemi (M.K.= Metal Karışımı)	<u>Cu(II)</u> Teorik ve Denel Başl. Der. Değerleri (mmol/L ve mg/L)	<u>Mn(II)</u> Teorik ve Denel Başl. Der. Değerleri (mmol/L ve mg/L)	<u>Fe(III)</u> Teorik ve Denel Başl. Der. Değerleri (mmol/L ve mg/L)	EDTA Der. (mmol/L)	Toplayıcı Ajan Türü ve Der. (mmol/L)
4,00	A.III.1.C	0,05 mM 3'lü M.K. - 5,00 mM EDTA - 5,00 mM CTAB	0,05 - 0,045 3,18 - 2,86	0,05 - 0,050 2,75 - 2,77	0,05 - 0,056 2,79 - 3,11	5,00	CTAB (K.) 5
	A.III.1.S	0,05 mM 3'lü M.K. - 5,00 mM EDTA - 5,00 mM SDS	0,05 - 0,047 3,18 - 2,96	0,05 - 0,049 2,75 - 2,70	0,05 - 0,050 2,79 - 2,80	5,00	SDS (A.) 5
	A.III.2.C	0,05 mM 3'lü M.K. - 0,3 mM EDTA - 0,3 mM CTAB	0,05 - 0,048 3,18 - 3,02	0,05 - 0,046 2,75 - 2,55	0,05 - 0,050 2,79 - 2,80	0,3	CTAB (K.) 0,3
	A.III.2.S	0,05 mM 3'lü M.K. - 0,3 mM EDTA - 0,3 mM SDS	0,05 - 0,055 3,18 - 3,50	0,05 - 0,048 2,75 - 2,73	0,05 - 0,049 2,79 - 2,75	0,3	SDS (A.) 0,3

Çizelge 3.17.a A.III serisi iyon flotasyonu çalışmasına ait denel veriler (mmol/L cinsinden)

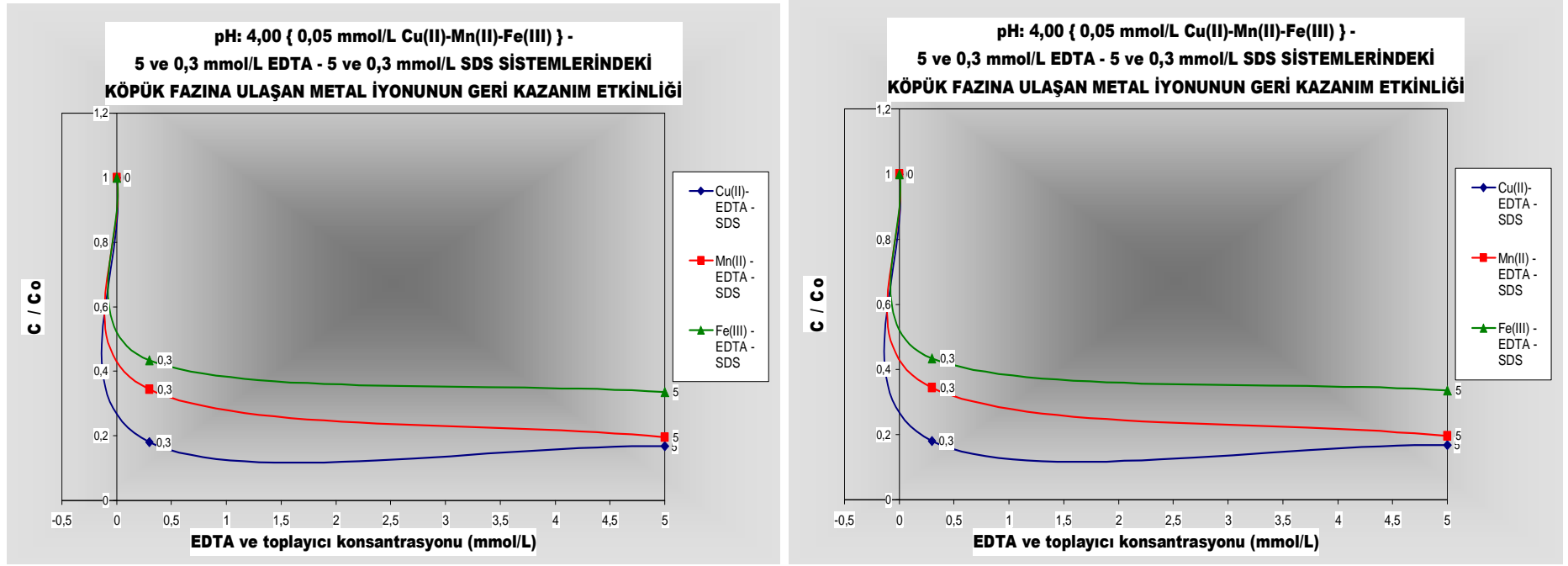
		pH: 4,00											
Çözelti Sistemi (M.K.= Metal Karışımı)	Çalışma Serisi Adı	Cu(II) (0,1 mmol/L)				Mn(II) (0,1 mmol/L)				Fe(III) (0,1 mmol/L)			
		Co Metal Der. (mmol/L)	C Metal Der. (mmol/L)	%R	%K	Co Metal Der. (mg/L)	C Metal Der. (mg/L)	%R	%K	Co Metal Der. (mg/L)	C Metal Der. (mg/L)	%R	%K
0,05 mM 3'lü M.K. - 5,00 mM EDTA – 5,00 mM CTAB	A.III.1.C	0,045	0,0094	20,98	79,02	0,050	0,009	19,49	80,50	0,056	0,018	31,51	68,49
0,05 mM 3'lü M.K. - 5,00 mM EDTA – 5,00 mM SDS	A.III.1.S	0,047	0,0079	16,76	83,24	0,049	0,101	19,63	80,37	0,050	0,017	33,57	66,43
0,05 mM 3'lü M.K. - 0,3 mM EDTA – 0,30 mM CTAB	A.III.2.C	0,048	0,020	41,06	58,94	0,046	0,011	25,53	76,47	0,050	0,0086	17,14	82,86
0,05 mM 3'lü M.K. - 0,3 mM EDTA – 0,30 mM SDS	A.III.2.S	0,055	0,010	18,00	82,00	0,048	0,017	34,43	65,57	0,049	0,021	43,49	56,51

Çizelge 3.17.b A.III serisi iyon flotasyonu çalışmasına ait denel veriler (mg/L cinsinden)

		pH: 4,00											
Çözelti Sistemi (M.K.= Metal Karışımı)	Çalışma Serisi Adı	Cu(II) (3,18 mg/L)				Mn(II) (2,75 mg/L)				Fe(III) (2,79 mg/L)			
		Co Metal Der. (mg/L)	C Metal Der. (mg/L)	%R	%K	Co Metal Der. (mg/L)	C Metal Der. (mg/L)	%R	%K	Co Metal Der. (mg/L)	C Metal Der. (mg/L)	%R	%K
0,05 mM 3'lü M.K. - 5,00 mM EDTA – 5,00 mM CTAB	A.III.1.C	2,86	0,6	20,98	79,02	2,77	0,54	19,49	80,50	3,11	0,98	31,51	68,49
0,05 mM 3'lü M.K. - 5,00 mM EDTA – 5,00 mM SDS	A.III.1.S	2,96	0,50	16,76	83,24	2,70	5,53	19,63	80,37	2,80	0,94	33,57	66,43
0,05 mM 3'lü M.K. - 0,3 mM EDTA – 0,30 mM CTAB	A.III.2.C	3,02	1,24	41,06	58,94	2,55	0,60	25,53	76,47	2,80	0,48	17,14	82,86
0,05 mM 3'lü M.K. - 0,3 mM EDTA – 0,30 mM SDS	A.III.2.S	3,50	0,63	18,00	82,00	2,73	0,94	34,43	65,57	2,75	1,20	43,49	56,51

Çizelge 3.18 A.III serisine ait C / Co, % R ve % K verileri

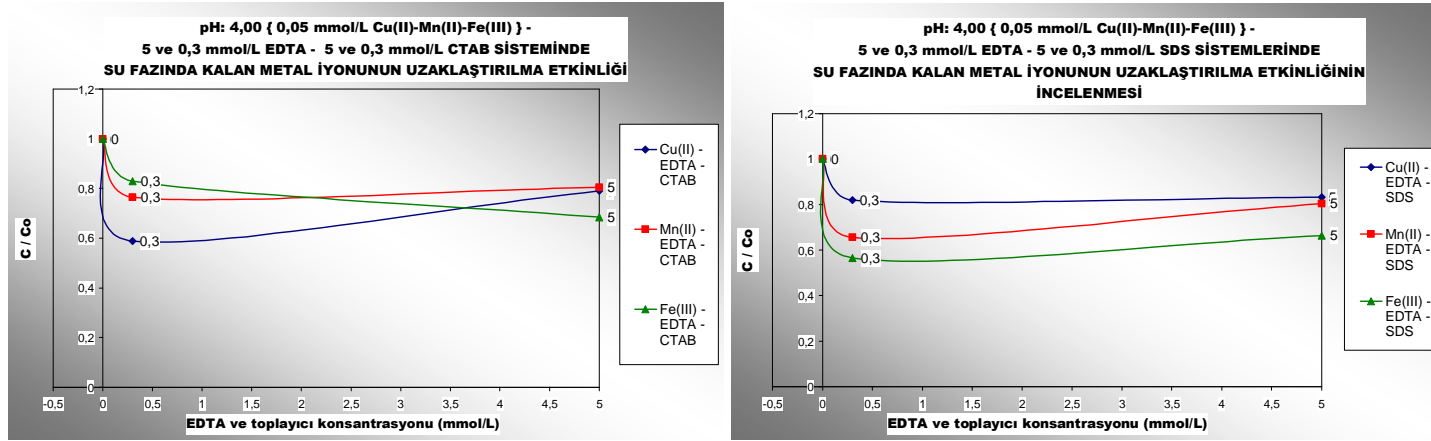
pH: 4,00				
A.III SERİSİ				
Metal İyonu Türü	Çalışma Serisi Adı	C / Co	%R (köpük fazına ulaşan = geri kazanım) (C / Co) x 100	%K (köpük fazına ulaşamayan = uzaklaştırma) { (C - Co) / Co } x 100
Cu(II)	A.III.1.C	0,209	20,98	79,02
	A.III.1.S	0,178	16,76	83,24
	A.III.2.C	0,411	41,06	58,94
	A.III.2.S	0,180	18,00	82,00
Mn(II)	A.III.1.C	0,195	19,49	80,50
	A.III.1.S	0,1996	19,63	80,37
	A.III.2.C	0,255	25,53	76,47
	A.III.2.S	0,344	34,43	65,57
Fe(III)	A.III.1.C	0,315	31,51	68,49
	A.III.1.S	0,336	33,57	66,43
	A.III.2.C	0,171	17,14	82,86
	A.III.2.S	0,435	43,49	56,51



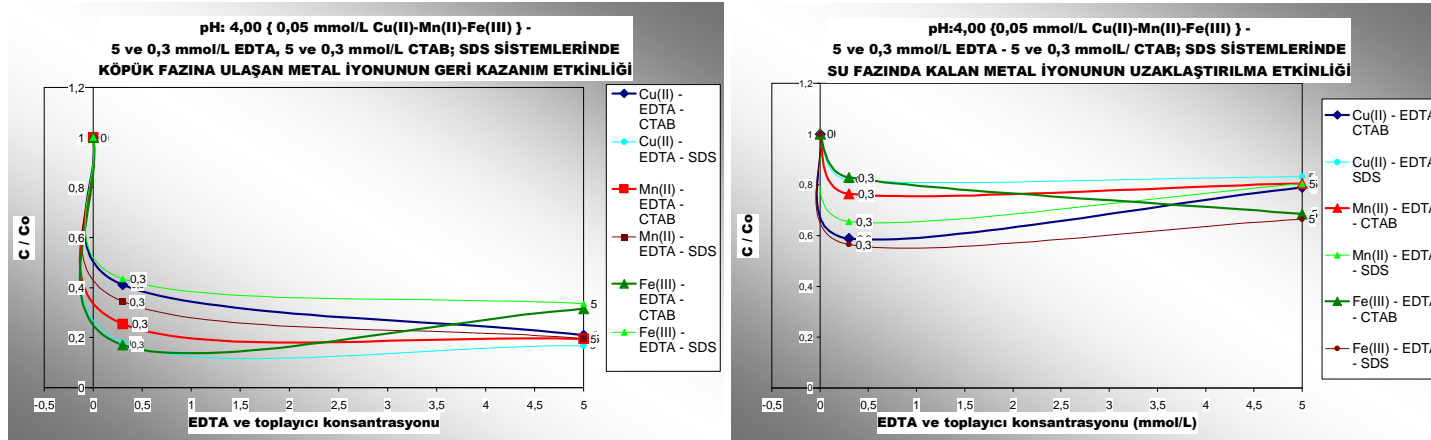
Şekil 3.29 A.III serisi iyon fotasyonu çalışmasına ait geri kazanım etkinliği

Başlangıç derişim değerleri (mmol/L): - $C_{EDTA} = 5,00$; $C_{CTAB} = 5,00$; $C_{Cu(II), A.III.1.C} = 0,045$; $C_{Mn(II), A.III.1.C} = 0,050$; $C_{Fe(III), A.III.1.C} = 0,056$ -
 $C_{EDTA} = 5,00$; $C_{SDS} = 5,00$; $C_{Cu(II), A.III.1.S} = 0,047$; $C_{Mn(II), A.III.1.S} = 0,049$; $C_{Fe(III), A.III.1.S} = 0,050$.
 - $C_{EDTA} = 0,3$; $C_{CTAB} = 0,3$; $C_{Cu(II), A.III.2.C} = 0,048$; $C_{Mn(II), A.III.2.C} = 0,046$; $C_{Fe(III), A.III.2.C} = 0,050$ -
 $C_{EDTA} = 0,3$; $C_{SDS} = 0,3$; $C_{Cu(II), A.III.2.S} = 0,055$; $C_{Mn(II), A.III.2.S} = 0,048$; $C_{Fe(III), A.III.2.S} = 0,049$.

(C: Köpük faza taşınabilen metal iyonlarının derişim değeri (mmol/L) , Co: Metal iyonlarının işlem çözeltilisindeki başlangıç derişimi (mmol/L), C/Co: İşlem sonunda köpük fazına ulaşan metallerin geri kazanım ifadesi)



Şekil 3.30 A.III serisi iyon fotasyonu çalışmasına ait uzaklaştırılma etkinliği



Şekil 3.31 A.III serisi iyon flotasyonu çalışmaları ait geri kazanım ve uzaklaştırılma grafiklerinin toplu olarak gösterimi

3.7.4 B Serisi: pH:4,00'te, 0,05 mmol/L {Cu(II) - Mn(II) - Fe(III)} Metal Karışımı Çözeltisinin Adsorplayıcı Kolloid Flotasyonu Etkinliğinin İncelenmesi

Çizelge 3.19 B serisi iyon flotasyonu çalışmasına ait çalışma koşulları

Çalışma pH değeri	Çalışma Serisi Adı	Çözelti Sistemi (M.K.= Metal Karışımı)	<i>Cu(II)</i> Teorik ve Denel Başl. Der. Değerleri (mmol/L ve mg/L)	<i>Mn(II)</i> Teorik ve Denel Der. Başl. Değerleri (mmol/L ve mg/L)	<i>Fe(III)</i> Teorik ve Denel Der. Başl. Değerleri (mmol/L ve mg/L)	Toplayıcı Ajan Türü ve Der. (mmol/L)	Yüzey Aktif Madde Der. (% v/v)
4,00	B	0,05 mM 3'lü M.K. – 0,3 mM Co(HMDTC) ₃ – %0,5'lik SDS	0,05 – 6,36 0,0487 - 3,10	0,05 – 5,49 0,0489 – 2,69	0,05 – 5,59 0,0494 - 2,76	Co(HMDTC) ₃ ve 0,3 mmol/L	%0,5'lik SDS

Çizelge 3.20.a B serisi adsorplayıcı kolloid flotasyonu çalışmasına ait denel veriler (mmol/L cinsinden)

pH:4,00													
Çözelti Sistemi (M.K.= Metal Karışımı)	Çalışma Serisi Adı	Cu(II)				Mn(II)				Fe(III)			
		Co Metal Der. (mmol/L)	C Metal Der. (mmol/L)	%R	%K	Co Metal Der. (mmol/L)	C Metal Der. (mmol/L)	%R	%K	Co Metal Der. (mmol/L)	C Metal Der. (mmol/L)	%R	%K
0,05 mM 3'lü M.K. – 0,3 mM Co(HMDTC) ₃ – %0,5'lik SDS	B	0,0487	0,0154	31,61	68,38	0,0489	0,0091	18,59	81,41	0,0494	0,0054	10,87	89,91

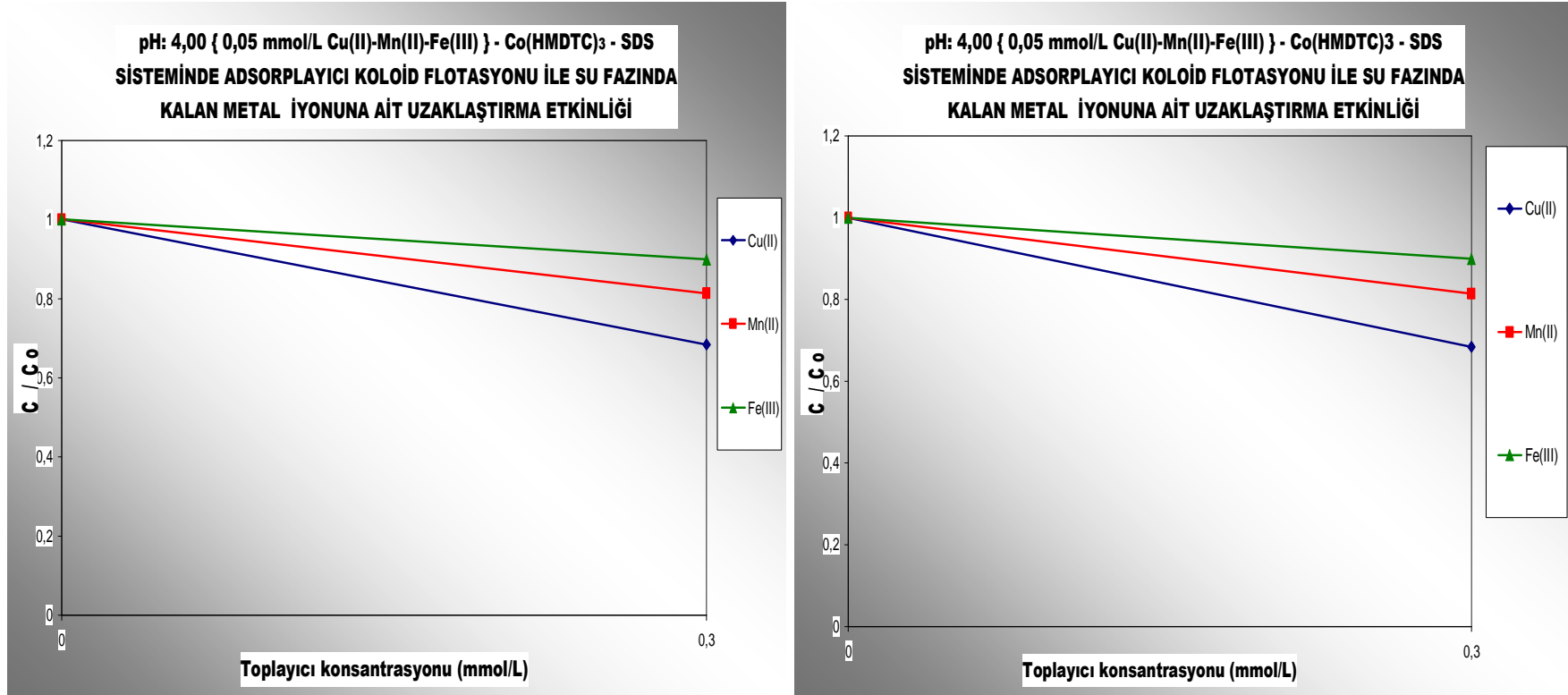
Çizelge 3.20.b B serisi adsorplayıcı kolloid flotasyonu çalışmasına ait denel veriler (mg/L cinsinden)

pH:4,00													
Çözelti Sistemi (M.K.= Metal Karışımı)	Çalışma Serisi Adı	Cu(II)				Mn(II)				Fe(III)			
		Co (mg/L)	C (mg/L)	%R	%K	Co (mg/L)	C (mg/L)	%R	%K	Co (mg/L)	C (mg/L)	%R	%K
0,05 mM 3'lü M.K. – 0,3 mM Co(HMDTC) ₃ – %0,5'lik SDS	B	3,10	0,98	31,61	68,38	2,69	0,50	18,59	81,41	2,76	0,30	10,87	89,91

Çizelge 3.21 B serisine ait C / Co, % R ve % K verileri

pH: 4,00				
B SERİSİ				
Metal İyonu Türü	Çalışma Serisi Adı	C / Co	%R (köpük fazına ulaşan = geri kazanım) (C / Co) x 100	%K (köpük fazına ulaşamayan = uzaklaştırma) { (Co - C) / Co } x 100
Cu(II)	B	0,316	31,61	68,38
Mn(II)	B	0,186	18,59	81,41
Fe(III)	B	0,109	10,87	89,91

Çizelge 3.12; Çizelge 3.15; Çizelge 3.18 ve Çizelge 3.21'deki verilere ve burada belirtilen hesaplama göre metal katyonlarına ait derişim değişimleri %R değerleri şeklinde Çizelge 3.22.a ve 22.b'de gösterilmiştir. Bu çizelgeler ayrılma grafiklerinin ardından verilmiştir.



Şekil 3.32 B serisi adsorplayıcı kolloid fotasyonu çalışmasına ait geri kazanım ve uzaklaştırma etkinliği

Başlangıç derişim değerleri (mmol/L): $C_{Co(HMDTC)_3} = 0,3$; $C_{SDS} = 0,02$; $C_{Cu(II)} = 0,0487$; $C_{Mn(II)} = 0,0489$; $C_{Fe(III)} = 0,0494$.

(C: Köpük faza taşınabilen metal iyonlarının derişim değeri (mmol/L) , Co: Metal iyonlarının işlem çözeltilsindeki başlangıç derişimi (mmol/L), C/Co: İşlem sonunda köpük fazına ulaşan metallerin geri kazanım ifadesi)

Çizelge 3.22.a A.I ve A.II Serilerine ait flotasyon çalışmalarından elde edilen verilerin % geri kazanım (%R) cinsinden ifade edilmesi

FLOTASYON ÇALIŞMALARINDA ELDE EDİLEN % GERİ KAZANIM (%R) DEĞERLERİ								
A.I SERİSİ ÇALIŞMALARI (C_{Metal}= 0,1 mmol/L=mM)			A.II SERİSİ ÇALIŞMALARI (C_{Metal}= 0,1 mmol/L= mM)					
	C_{EDTA}=0,1 mM C_{CTAB}=0,2 mM	C_{SDS}= 0,2 mM	C_{EDTA}=0,3 mM C_{CTAB}=0,6 mM	C_{EDTA}=0,2 mM C_{CTAB}=0,6 mM	C_{EDTA}=0,1 mM C_{CTAB}=0,6mM	C_{EDTA}=0,3 mM C_{SDS} =0,6 mM	C_{EDTA}=0,2 mM C_{SDS}= 0,6 mM	C_{EDTA}=0,1 mM C_{SDS} =0,6 mM
Cu(II)	65,30	55,50	43,60	49,20	53,30	8,50	9,60	11,70
Mn(II)	20,6	66,9	23,80	21,80	21,00	18,20	23,50	34,80
Fe(III)	26,30	67,90	23,40	14,30	13,10	27,30	33,30	54,30

Çizelge 3.22.a A.III ve B Serilerine ait flotasyon çalışmalarından elde edilen verilerin % geri kazanım (%R) cinsinden ifade edilmesi

FLOTASYON ÇALIŞMALARINDA ELDE EDİLEN % GERİ KAZANIM (%R) DEĞERLERİ					
A.III SERİSİ ÇALIŞMALARI ($C_{Metal} = 0,1 \text{ mmol/L} = \text{mM}$)					B SERİSİ ÇALIŞMASI ($C_{Metal} = 0,05 \text{ mmol/L} = \text{mM}$)
	$C_{EDTA} = 5,00 \text{ mM}$ $C_{CTAB} = 5,00 \text{ mM}$	$C_{EDTA} = 5,00 \text{ mM}$ $C_{CTAB} = 5,00 \text{ mM}$	$C_{EDTA} = 0,30 \text{ mM}$ $C_{CTAB} = 0,30 \text{ mM}$	$C_{EDTA} = 0,30 \text{ mM}$ $C_{CTAB} = 0,30 \text{ mM}$	$C_{Co(HMDTC)_3} = 0,30 \text{ mM}$ %0,5'lik SDS
Cu(II)	20,98	16,76	41,06	18,00	31,61
Mn(II)	19,49	19,63	25,53	34,43	18,89
Fe(III)	31,50	33,57	17,14	43,49	10,87

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1 pH Değişimine Bağlı İyon Değiştirme Yöntemi (Parapumping) ile Yürütülen Çalışmalara Ait Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada üçlü ağır metal karışımlarının, pH değişimine bağlı etkili bir iyon değiştirme yöntemi (parapumping) ile, belirlenen pH değerlerinde birbirlerinden ayrılma ve geri kazanım etkinliği incelenmiştir.

3'lü metal karışımı olarak Cu(II), Mn(II), Fe(III) iyonlarını içeren sentetik su örneği ile çalışılmıştır. Şekil 2.25 ve Şekil 2.27'de verilen akış şemasında da görüleceği üzere yapılan çalışmalar üç seriden oluşmaktadır (I. Seri, II. Seri, III. Seri). Bu üç serinin de sadece pH çifti değerleri birbirinden farklıdır. Diğer tüm koşulları aynıdır. Serilere ait pH çifti değerleri sırasıyla 2,00/4,00; 1,50/3,50 ve 2,00/4,50'dir.

Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) 3'lü metal karışımı ile yürütülen çalışmalar, yöntem prensibi bakımından Bartosch vd., (2000), Kiefer ve Höll (2001), Molla (2007), Kumbasar ve Mutafoğlu (2007) ve Çetin vd., (2008) çalışmalarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

3'lü metal karışımlarının (Ni(II)-Cu(II)-Zn(II); Ni(II)-Cu(II)-Fe(III); Ni(II)-Cu(II)-Cr(III) 3'lü metal karışımları) farklı pH değerlerinde birbirinden ayrılması ve geri kazanılması etkinliklerinin incelendiği Kiefer ve Höll (2001) çalışması bir ön araştırma olarak göz önüne alınmıştır. Bu çalışmada Kiefer ve Höll (2001) çalışmasındaki bazı parametrelerde değişiklikler yapılarak daha ileri bir ayrılma ve geri kazanım etkinliğinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Buna göre, Kiefer ve Höll (2001) çalışmasında kuvvetli asidik katyon değiştirici olarak Purolite C100 E reçinesi, orta kuvvette bir kompleksleştirici ajan olarak da sitrik asit kullanılmış, çalışma pH değerleri 3,00/6,00; 2,00/4,50 ve yarı çevrim süresi ise 30 dakika olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada ise kuvvetli asidik katyon değiştirici olarak Amberlite IR 120 reçinesi ve tek bir metal bileşeni yerine iki tür metal bileşenini geri kazanmak amacıyla kompleksleştirici ajan olarak EDTA kullanılmıştır. EDTA'nın kullanılması sebebiyle (metal bileşenleri de göz önüne alındığında) 2,00/4,00; 1,50/3,50 ve 2,00/4,50 gibi farklı çalışma pH değerleri belirlenmiştir. Ayrıca, ayrılma etkinliğini arttırmak amacıyla yarı çevrim süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, Kiefer ve Höll (2001) çalışmasından farklı olarak, bizim çalışmamızda Bartosch vd., (2000)'e göre modifiye edilen düzenek (Şekil 3.2) kullanılmıştır. İlk olarak pH:2,00/4,00 sistemi ile çalışılmıştır. Elde

edilen denel sonuçlar, yöntemin ayrılma prensibi bakımından Kiefer ve Höll (2001)'nin sonuçları ile karşılaştırılmış ve verilerin ayrılma prensibi bakımından birbiri ile tutarlı olduğu görülmüştür.

Ardından ayrılma ve geri kazanım etkinliklerinin geliştirilmesi amacıyla pH: 1,50/3,50; 2,00/4,50 sistemleri ile çalışılmıştır.

Çizelge 3.4; 3.6; 3.8'e ve ayrıca Şekil 3.16; 3.18; 3.20'ye göre, farklı pH değerlerindeki her üç çalışmada da metal katyonları, benzer ayrılma etkinliği sergilemiştir. Ancak Fe(III) iyon türleri için en iyi ayrılma etkinliği pH:1,50'de, Cu(II) iyon türleri için pH:4,00'te elde edilmiştir. Mn(II) iyon türleri ise çalışmanın gereği olarak (kuvvetli ve zayıf asidik pH değerlerinin her ikisinde de EDTA ile kompleks oluşturma eğilimi göstermediğinden) ortamda serbest halde kalıp, iyon değiştirici reçine tarafından sorbe edilmiş ve taşınmıştır. Çalışma serileri (I., II. ve III. Seri) ayrı ayrı ele alınacak olursa;

➤ I. Seri: pH:2,00/4,00 sentetik çözelti sisteminde, 5 çevrim sonunda:

a) pH:2,00'de, Çizelge 3.4'e göre reçine karşısında diğer iki iyon türüne karşı farklı davranış gösteren $C_{(Fe(III))} / C_{(Mn(II))}$ 0,99'dan 4,34'e; $C_{(Fe(III))} / C_{(Cu(II))}$ 1,00'den 2,36'ya yükselmiştir. Başka bir ifadeyle, başlangıç derişimlerine göre Cu(II) ve Mn(II)'nin derişimleri (sırasıyla) 2,03 ve 3,76 misli azalmış; Fe(III) iyon derişimi ise pH:4,00 çözelti kabından Fe(III)'nin taşınması ile (reçinenin Fe(III) desorpsiyonu) 1,16 misli artmıştır. Şekil 3.16'da görüleceği üzere, amaçlandığı gibi ortamda Cu(II) ve Mn(II)'nin serbest katyon yüzdesi Fe(III) serbest katyon yüzdesinden daha fazladır. Her ikisi de, reçine karşısında tek bir türmüş gibi davranarak reçine sorpsiyonu ile pH:4,00 çözelti kabına taşınmıştır. Fe(III) iyonları için de, reçine desorpsiyonu gerçekleşerek düşük seviyede de olsa bir geri kazanım elde edilmiştir (Çizelge 3.9). Bu durum, pH:2,00'de Cu(II) ve Mn(II)'nin EDTA ile kararlılığı düşük; Fe(III)'nin ise EDTA ile kararlılığı yüksek kompleks oluşturmaları şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca burada Fe(III) iyonları için bir ayrılma etkinliği elde edilirken, Cu(II) ve Mn(II) iyonları için iyi bir ayrılma etkinliği elde edilememiştir.

b) pH: 4,00'de, Çizelge 3.4'e göre $C_{(Cu(II))} / C_{(Mn(II))}$ 0,98'den 4,28'e; $C_{(Cu(II))} / C_{(Fe(III))}$ 0,99'dan 1,79'a yükselmiştir. Başka bir ifadeyle, başlangıç derişimlerine göre Fe(III) ve Mn(II)'nin derişimleri sırasıyla 1,19 ve 2,87 misli azalmış, Cu(II) iyon derişimi ise 1,52 misli artmıştır (reçinenin Cu(II) desorpsiyonu). Şekil 3.16'da görüleceği üzere, ortamdaki serbest katyon yüzdesi Mn(II) ve Fe(III) lehinedir. Her iki iyon türü, reçine karşısında Cu(II) iyonlarına göre hemen hemen aynı karakterde bir davranış sergilemiş ve reçine sorpsiyonu ile pH: 2,00

kabına taşınmıştır. Cu(II) iyonları için de, reçinenin Cu(II) desorpsiyonu ile bir geri kazanım elde edilmiştir (Çizelge 3.9). Bu durum, pH:4,00'te Fe(III) ve Mn(II)'nin EDTA ile kararlılığı düşük; Cu(II)'nin ise EDTA ile kararlılığı yüksek kompleks oluşturması şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca bu pH değerinde her üç metal bileşeni için iyi bir ayrılma etkinliği elde edilmiştir.

Buna göre, her iki pH değerinde de elde edilen veriler beklenen doğrultudadır. pH: 2,00/4,00'te kuvvetli asidik katyon değiştirici varlığında 3'lü metal karışımı için en iyi geri kazanım etkinliği Cu(II) iyonları lehine, pH:4,00'te; en iyi ayrılma etkinliği ise pH: 4,00'te elde edilmiştir. Reçinenin her iki pH değerindeki kaptaki da Mn(II) iyonlarına karşı yüksek sorpsiyon eğilimi göstermesi sebebiyle, Cu(II) ve Fe(III) iyonları için düşük seviyede geri kazanım etkinliği elde edilmiştir.

➤ II. Seri: pH:1,50/3,50 sentetik çözelti sisteminde 5 çevrim sonunda:

a) pH:1,50'de, Çizelge 3.6'ya göre, $C_{(Fe(III))} / C_{(Mn(II))}$ 1,01'den 3,47'e; $C_{(Fe(III))} / C_{(Cu(II))}$ 0,99'dan 2,59'a yükselmiştir. Başka bir ifadeyle, başlangıç derişimine göre Cu(II) ve Mn(II) derişimleri sırasıyla 1,98 ve 2,60 misli azalmış; Fe(III) derişimi ise (reçinenin Fe(III) desorpsiyonu) 1,32 misli artmıştır. Şekil 3.18'de görüleceği gibi ortamdaki serbest iyon yüzdesi Cu(II) ve Mn(II) iyonları lehinedir. Bu sebeple amaçlandığı gibi reçine karşısında Cu(II) ve Mn(II) iyonları tek bir tür gibi davranmış ve reçine sorpsiyonu ile pH:3,50 kabına taşınmıştır. Fe(III) iyonları için de, reçine desorpsiyonu ile bir geri kazanım elde edilmiştir (Çizelge 3.9). Bu durum, pH:1,50'de Cu(II) ve Mn(II)'nin EDTA ile kararlılığı düşük; Fe(III)'nin ise EDTA ile kararlılığı yüksek kompleks oluşturması şeklinde yorumlanabilir. Mn(II) ve Cu(II) için iyi ayrılma etkiliği elde edilememiştir.

b) pH:3,50'de ise, Çizele 3.6'ya göre $C_{(Cu(II))} / C_{(Mn(II))}$ 1,01'den 3,11'e; $C_{(Cu(II))} / C_{(Fe(III))}$ 1,01'den 2,15'e yükselmiştir. Başlangıç derişimine göre, Fe(III) ve Mn(II) derişimleri sırasıyla 1,46 ve 2,09 misli azalmıştır. Cu(II) derişimi ise (reçinenin Cu(II) desorpsiyonu) 1,47 misli artmıştır. pH:3,50'de, serbest katyon yüzdesi Fe(III) ve Mn(II) lehinedir (Şekil 3.18). Her iki iyon türü, reçine karşısında Cu(II)'na göre hemen hemen aynı karakterde bir davranış sergilemiş ve pH: 1,50 kabına taşınmıştır. Cu(II) için de, reçinenin Cu(II) desorpsiyonu ile bir geri kazanım elde edilmiştir (Çizelge 3.9). Bu durum, pH:3,50'de Fe(III) ve Mn(II)'nin EDTA ile kararlılığı düşük; Cu(II)'nin ise EDTA ile kararlılığı yüksek kompleks oluşturması şeklinde yorumlanabilir.

Bu pH sisteminde de, EDTA ile kararlı kompleks oluşturup oluşturmamasına bağlı olarak beklenen doğrultuda bir ayrılma ve geri kazanım elde edilmiştir. pH:1,50/3,50 sistemi, pH: 2,00/4,00 sistemi ile karşılaştırıldığında, *pH:1,50 ve pH:2,00'deki sonuçların birbiriyle benzer olduğu ancak pH:1,50'de Fe(III) iyonları için daha iyi bir geri kazanımın elde edildiği görülmüştür.* Bu sebeple pH:1,50, Fe(III) için en iyi geri kazanımın elde edildiği pH değeridir. Ayrılma etkinliği bakımından ise, pH: 2,00 daha üstündür. *pH:4,00 ve pH:3,50'de, tüm metal türlerine ait ayrılma etkinliği birbirine yakındır.* pH: 3,50'de, Fe(III) ve Mn(II) ayrılma etkinlikleri pH:4,00'ten daha düşüktür. Ayrıca pH:4,00'te tüm metal bileşenleri için daha etkili bir ayrılma elde edilmiş ve pH:4,00'te pH:3,50'ye göre daha fazla Cu(II) iyonları geri kazanılabilmektedir. pH:1,50/3,50 sistemi sadece yüksek Fe(III) geri kazanım etkinliği bakımından önemlidir. Ayrıca bu çalışmada da reçinenin, Cu(II) ve Fe(III)'dan daha fazla 2+ değerlikli Mn iyonlarına karşı seçici olduğu görülmüştür. Bu durumun Cu(II) ve Fe(III) geri kazanımı üzerinde etkili olduğu kanısına varılmıştır.

➤ III. Seri: pH:2,00/4,50 sisteminde, 5 çevrim sonunda,

a) pH:2,00'de Çizelge 3.8'e göre, $C_{(Fe(III))} / C_{(Mn(II))}$ 0,96'dan 5,61'e, $C_{(Fe(III))} / C_{(Cu(II))}$ 0,96'dan 1,49'a yükselmiştir. Başka bir ifadeyle, başlangıç derişimine göre Cu(II) ve Mn(II) derişimleri sırasıyla 1,11 ve 4,96 misli azalmış; Fe(III) derişimi ise (reçinenin Fe(III) desorpsiyonu) 1,17 misli artmıştır. Şekil 3.20'de görüleceği gibi ortamdaki serbest iyon yüzdesi Cu(II) ve Mn(II) lehinedir. Bu sebeple amaçlandığı gibi, reçine karşısında Cu(II) ve Mn(II) tek bir tür gibi davranmış ve pH:3,50 kabına taşınmıştır. Fe(III) için, reçine desorpsiyonu ile bir geri kazanım elde edilmiştir. Mn(II) ve Cu(II)'nın ise ayrılma etkinliği yüksektir (Çizelge 3.9). Bu durum, pH:2,00'de Cu(II) ve Mn(II)'nın EDTA ile kararlılığı düşük; Fe(III)'nın ise EDTA ile kararlılığı yüksek kompleks oluşturması şeklinde yorumlanabilir.

b) pH:4,50'de, Çizelge 3.8'a göre, $C_{(Cu(II))} / C_{(Mn(II))}$ 0,99'dan 2,59'a; $C_{(Cu(II))} / C_{(Fe(III))}$ ise 1,04'ten 1,54'e yükselmiştir. Başlangıç derişimine göre, Fe(III) ve Mn(II) derişimleri sırasıyla 1,43 ve 2,52 misli azalmıştır. Cu(II) derişimi ise (reçinenin Cu(II) desorpsiyonu) 1,04 misli artmıştır. pH:4,50'de serbest katyon yüzdesi Fe(III) ve Mn(II) lehinedir (Şekil 3.20). Her iki iyon türü, reçine karşısında hemen hemen aynı karakterde bir davranış sergilemiş ve pH: 2,00 kabına taşınmıştır. Cu(II) için, reçinenin Cu(II) desorpsiyonu ile bir geri kazanım elde edilmiştir (Çizelge 3.9). Bu durum, pH:4,50'de Fe(III) ve Mn(II)'nın EDTA ile kararlılığı düşük; Cu(II)'nın ise EDTA ile kararlılığı yüksek kompleks oluşturması şeklinde yorumlanabilir.

Bu pH sisteminde de, EDTA ile kararlı kompleks oluşturup oluşturumamasına bağlı olarak iyon değiştirici karşısında farklı davranış göstermiş ve beklenen doğrultuda bir ayrılma ve geri kazanım elde edilmiştir. pH:2,00/4,50 sistemi, pH: 2,00/4,00 ve 1,50/3,50 sistemleri ile karşılaştırıldığında, burada pH:1,50 ve özellikle pH:2,00'deki sonuçlarla benzer sonuçların elde edildiği grlmştir. *I. Seriyeye ait pH:2,00* alışmasındaki gibi Fe(III) için düşük bir geri kazanım elde edilmiş, iyi bir ayrılma etkinliği ise elde edilememiştir. Buna göre pH: 2,00'de Fe(III) iyonlarının EDTA ile düşük kararlılıkta kompleks oluşturduğu söylenebilir. Burada Cu(II) ve Mn(II) iyonları için elde edilen ayrılma etkinliği ise, *I. Seriyeye ait pH: 2,00* ve *II. Seriyeye ait pH: 1,50* alışmalarından daha iyidir. Burada Mn(II) iyonlarının reçine tarafından daha fazla sorbe edildiği grlmştir. Cu(II) iyonları ise daha az sorbe edilmiştir, bu durum *I.Seriye pH: 2,00* alışmasından farklıdır. pH: 4,50 çözeltisinde Mn(II) iyonlarının bir miktarı EDTA ile kompleks oluşturarak pH: 4,50 kabında kalmış; Cu(II) iyonlarının ise bu pH'da EDTA ile kararlı kompleks oluşturması zayıflayarak reçine tarafından pH: 2,00 kabına taşınmış olabilir. Burada pH: 4,50'de elde edilen Cu(II) geri kazanım ve ayrılma etkinliği *I. Seriyeye ait pH: 4,00* ve *II. Seriyeye ait pH: 3,50*'den daha dşktir. Fe(III) ve Mn(II) ayrılma etkinliği ise diğerlerinden daha yüksektir. Bu seriye ait pH: 4,00 çalışmasında, tüm metal türlerinin sergilediği ayrılma etkinliği, *I. Seriyeye ait pH: 4,00* ve *II. Seriyeye ait pH: 3,50*'den daha dşktir. Bu sistemden yola çıkararak, 3'l metal karışımında kompleksleştirici ajan olarak EDTA ve kuvvetli asidik katyon değiştirici olarak Amberlite IR 120 reçinesi varlığında, pH değeri arttırıldığı Cu(II) geri kazanımının azalacağı bilgisine varılmıştır. Ayrıca, bu üçlü karışım için zayıf asidik pH değerlerine çıkılmasının etkili olmayacağı grlmştir. Tüm bunlara ilaveten, bu seriye ait çalışmada da reçinenin Cu(II) ve Fe(III) iyonlarından daha fazla Mn(II) iyonlarına karşı seçici olduğu grlmştir. Bu durumun, Cu(II) ve Fe(III) geri kazanımı üzerinde etkili olduğu kanısına varılmıştır.

Yapılan tüm çalışmalar göz önüne alındığında, ayrılmasını istediğimiz iyonların çalışılan pH' da kullanılan kompleks ajanı ile (EDTA) farklı stabilitede kompleks oluşturması, ayrılma ve geri kazanımdaki başlıca etkendir. Böylece, kuvvetli asidik katyon değiştirici Amberlite IR 120 reçinesi ile *pH: 2,00/4,00*; *pH: 1,50/3,50* ve *pH: 2,00/4,50* sistemlerinde bu üçlü metal karışımının birbirinden ayrılması, pH: 1,50 ve 2,00'de Fe(III); bununla birlikte pH: 3,50; 4,00 ve 4,50'da Cu(II) geri kazanımı sağlanmıştır. Bu sonuç, çalışmanın amacı ile uyumludur. Aynı şekilde Mn(II) için, çalışmada gözlenen ayrılma etkinliği beklenen doğrultuda olup yine çalışmanın amacı ile uyumludur. Bununla birlikte, Fe(III) pH: 1,50'de; Cu(II) pH: 4,00'te daha kararlı kompleks oluşturmaktadır.  sistem içinde en iyi ayrılma ise, pH: 2,00/4,00 sisteminde pH: 4,00'te elde edilmiştir. Bu sebeple, kompleksleştirici ajan olarak EDTA

varlığında Fe(III), Mn(II) ve Cu(II) iyonlarını içeren üçlü metal karışımının pH değişimi esasına bağlı iyon değiştirme yöntemi (parapumping) ile ayrılması için en uygun ikili pH sistemi 2,00/4,00 sistemidir.

Bu çalışma, birbirine benzer kimyasal nitelikteki metalleri içeren üçlü metal karışımlarının pH değişimi esasına bağlı iyon değiştirme yöntemi (parapumping) ile ayrılması ve geri kazanılmasına yöneliktir. Bu bakımdan orijinal bir çalışmadır. Çalışma neticesinde elde edilen veriler önceki çalışmalar ışığında değerlendirildiğinde, pH değişimine bağlı iyon değiştirme (parapumping) yöntemi esasına (Bartosch vd., (2000), Kiefer ve Höll (2001)) uygun sonuçları yansıtmaktadır. Kompleks ajanı ile kararlı kompleks oluşturan metaller, kompleks oluşturduğu kapta kalırken diğer iki metal reçine tarafından sorbe edilerek diğer pH değerindeki kaba taşınmıştır. Bu çalışmadaki gibi, üçlü metal karışımı sistemi ile yürütülen Kiefer ve Höll (2001) çalışmalarında, prensipte tek bir kap içinde (örneğin pH:1.50'de) üç metal türünden ikisinin tek bir türmüş gibi davranması, diğerinin ise farklı davranması durumu bu çalışmada da gözlenmiştir. Ancak farklı olarak burada bir yerine iki farklı metal türü iki farklı pH değerindeki kaplarda toplanmıştır. Daha sade bir ifadeyle, yukarıda özetlendiği gibi, bu çalışmada önceki çalışmalardan farklı olarak kararlı kompleks oluşturan metal bileşen sayısı bir yerine iki olarak elde edilmiştir.

Sonuçlar özetlenecek olursa;

3'lü metal karışımlarının pH değişimine bağlı iyon değiştirme yöntemi (parapumping) ile birbirinden ayrılması ve metal bileşenlerinin geri kazanılması mümkündür. Ayrılmanın prensibi ikili karışımlarda olduğu gibidir. Bu tür sistemlerde karışımı oluşturan metal bileşenlerinden ikisi tek bir türmüş gibi davranır. Diğer metal bileşeni ise pH' a bağlı olarak kompleksleştirici ajan ile kompleks oluşturup diğer ikisinden ayrılabilir. Böylece tek bir metal türü geri kazanılırken, diğer ikisi için ayrı bir parapumping uygulamasına ihtiyaç duyulur.

Karışımındaki metal bileşenleri ile birbirinden farklı pH'larda kararlı kompleks oluşturabilen bir kompleks ajanı kullanıldığında, tek bir metal bileşeni yerine iki metal bileşeninin geri kazanımı mümkün olur. Bu durumda ilave bir parapumping uygulamasına gerek duyulmaz.

Kompleksleştirici ajan olarak EDTA; kuvvetli asidik katyon değiştirici olarak Amberlite IR 120 varlığında, 3'lü karışım halindeki ve birbirine yakın özellikteki Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) metal iyonlarının pH değişimine bağlı iyon değiştirme yöntemi (parapumping) ile birbirinden ayrılması ve geri kazanılması mümkündür. Bu sistem için en iyi ayrılma etkinliği Amberlite IR 120 reçinesi ile EDTA varlığında pH:2,00/4,00'te; geri kazanım etkinliği sırasıyla Fe(III)

için pH:1,50'de; Cu(II) için pH:4,00'te elde edilmiştir. Bu geri kazanım etkinliklerinin metallerin EDTA ile farklı pH'larda kararlı kompleks oluşturmasına bağlı olduğu görülmüştür. Ayrıca farklı pH değerlerindeki çözeltilerde sorpsiyon dengesi, metallerin EDTA ile kararlı kompleks oluşturma eğilimine bağlı olarak değişmiş ve gelişmiştir.

pH değişimine bağlı parapumping yönteminde, metal karışımına bir kompleks ajanı eklenmesi daha etkin bir ayrılma sağlar. Bu durumda pH güçlü bir parametreye dönüşür. Ayrıca her iki çözeltinin iyon değişimi dengesine erişebilmesi amacıyla yapılan on-line pH ayarlaması, ayrılma işleminin etkinliğini arttırmaktadır. Kompleks ajanı miktarının her iki pH değerinde de serbest katyonlar var olacak şekilde seçilmesi gerekmektedir. Metallerin tümü nötral ya da anyonik kompleksleri halinde olursa ayrılma işlemi gerçekleşmez.

Ayrılma ve geri kazanımların diğer metotlarla daha fazla olduğu bilinmesine rağmen bu yöntemin çeşitli avantajları vardır. Bunlar bu yöntemde rejenerant kullanılmaması ve metallerin saf olarak elde edilmesi olarak sayılabilir.

Sonuç olarak yapılan denel çalışmalar neticesinde önceki çalışmaları (Kiefer ve Höll (2001)) destekleyen ve geliştiren veriler elde edilmiş, çalışmanın amacı ile uyumlu sonuçlara ulaşılmıştır. EDTA gibi kuvvetli kompleks oluşturan madde varlığında Fe(III), Cu(II), Mn(II) gibi metallerin uygun pH değerlerinde birbirinden ayrılması ve Fe(III) ve Cu(II) iyonlarının geri kazanılması mümkündür. Elde edilen verilerin gelecek çalışmalara ışık tutacağı düşünülmüştür.

4.2 Flotasyon Yöntemi ile Yürütülen Çalışmalara Ait Sonuçlar ve Tartışma

4.2.1 İyon Flotasyonu Yöntemi ile Yürütülen Çalışmalara Ait Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada üçlü ağır metal karışımlarının, iyon flotasyonu yöntemi ile belirlenen pH değerinde birbirinden ayrılma ve geri kazanım etkinliği incelenmiştir. Çalışmalar pH değişimine bağlı parapumping çalışmasında en iyi ayrılma etkinliğinin elde edildiği pH: 4,00 değerinde yürütülmüş, ayrılması istenen çözelti olarak Cu(II), Mn(II), Fe(III) 3'lü metal karışımını içeren sentetik su örneği ve kompleks ajanı olarak EDTA kullanılmıştır.

Şekil 2.26 ve Şekil 2.27'de verilen akış şemasında da görüleceği üzere yapılan çalışmalar üç seriden oluşmaktadır (A.I Serisi, A.II Serisi, A.III Serisi). Bu seriler A.I, A.II ve A.III serilerine ait denel koşullar Çizelge 3.10; 3.13 ve 3.16'da gösterilmiştir.

Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) 3'lü metal karışımı ile iyon flotasyonu yöntemine kullanılarak yürütülen çalışmalar, yöntem prensibi bakımından Doyle ve Liu, (2001; 2003), Doyle (2003) çalışmalarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

İkili metal karışımlarının (Ni(II)-Cu(II), Cu(II)-Ca(II), Cu(II)-Mg(II) 2'li metal karışımları) belirli bir pH'da ve farklı ligantlar varlığında iyon flotasyonu etkinliklerinin incelendiği Doyle (2003) çalışması bir ön araştırma olarak göz önüne alınmıştır. Bu çalışmada, Doyle (2003) çalışmasındaki bazı parametrelerde değişiklikler yapılmıştır. Doyle (2003) çalışması 2'li metal karışımları için uygulanmış ve toplayıcı ajan olarak sadece SDS kullanılmıştır. Bu çalışma ise 3'lü metal karışımı ile yürütülmüş ve SDS haricinde CTAB ve Triton X-100 gibi yüzey aktif maddeler toplayıcı ajan olarak kullanılmıştır. Doyle (2003) çalışmasında 3+ değerlikli metal türleri için bir iyon flotasyonu çalışması yürütülmemişken bu çalışmada 3+ değerlikli metal iyonu ile çalışmıştır. Tüm bunların yanı sıra bu çalışmada, Doyle (2003) çalışmasından farklı özellikte ve daha sade bir flotasyon düzeneği kullanılmıştır. Bu da kinetiği yavaş olan iyon flotasyonu yöntemi uygulanma süresinin daha farklı olmasına sebep olmuştur.

İlk olarak A.I serisinde, Cu(II), Mn(II), Fe(III) metal türlerinin pH:4,00'te tek başına sergiledikleri iyon flotasyonu etkinlikleri incelenmiştir. Buradan elde edilen sonuçlar, yöntemin üçlü karışımlara uygulanabileceğini göstermiştir. Bu şekilde, 3'lü karışımlara ait A.II ve A.III seri çalışmalarına geçilmiştir. Bu çalışmalarda farklı türde ve derişim değerindeki toplayıcı ajan (CTAB, SDS, Triton X-100); farklı derişim değerinde kompleks ajanı (EDTA) kullanılmış, Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) 3'lü metal karışımının iyon flotasyonu etkinlikleri incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar, yöntemin ayrılma prensibi bakımından Doyle (2003) çalışma sonuçları ile karşılaştırılmış ve verilerin ayrılma prensibi bakımından birbiri ile tutarlı olduğu görülmüştür. Çalışma serileri (A.I, A.II ve A.III Serileri) ayrı ayrı ele alınacak olursa;

➤ A.I Serisine ait iyon flotasyonu çalışmaları;

a) Burada, tekli metal sistemleri ile çalışılmıştır. Çizelge 3.12'ye göre, 0,1 mmol/L Cu(II)- 0,1 mmol/L EDTA- 0,2 mmol/L CTAB; 0,1 mmol/L Mn(II)- 0,1 mmol/L EDTA- 0,2 mmol/L CTAB; 0,1 mmol/L Fe(III)- 0,1 mmol/L EDTA- 0,2 mmol/L CTAB sistemlerinde yürütülen iyon flotasyonu çalışmaları sonunda Cu(II), Mn(II), Fe(III) metal iyonlarının (mmol/L cinsinden) başlangıç derişimine göre sırasıyla %65,30'u; 20,60'ı ve 26,30'u katyonik karakterdeki toplayıcı yüzey aktif madde (CTAB) ile etkileşerek hava kabarcığına ilişmiş ve

su ortamından ayrılmıştır. Başka bir ifadeyle verilen % değerlerindeki metal iyonları köpük faza taşınmıştır. Şekil 3.23'e göre pH:4,00'te Fe(III) ve Mn(II) serbest katyon halindedir. Her iki iyon türü, EDTA ile kararlı kompleks oluşturamamıştır. Cu(II) ise, pH:4,00'te EDTA ile kararlı kompleks oluşturmuş ve ortamda anyonik kompleks formunda bulunarak katyonik karakterdeki CTAB ile etkileşerek köpük faza taşınabilmiştir (Çizelge 3.22.a ve 3.22.b). Bu durum, pH:4,00'te Fe(III) ve Mn(II)'nin EDTA ile kararlılığı düşük; Cu(II)'nin ise EDTA ile kararlılığı yüksek kompleks oluşturması şeklinde yorumlanabilir. Sonuç olarak, çalışma sonunda Cu(II) için bir geri kazanım elde edilirken diğer iyon türleri için beklenildiği gibi bir geri kazanım etkinliği elde edilememiştir.

b) Çizelge 3.12'e göre, 0,1 mmol/L Cu(II)-0,2 mmol/L SDS; 0,1 mmol/L Mn(II)-0,2 mmol/L SDS; 0,1 mmol/L Fe(III)-0,2 mmol/L SDS sistemlerinde yürütülen iyon flotasyonu çalışması sonunda, metal iyonlarının başlangıç derişimine göre sırasıyla %55,60'ı; 66,90'ı ve 67,90'ı anyonik karakterdeki toplayıcı yüzey aktif madde (SDS) ile etkileşerek hava kabarcığına ilişmiş ve su ortamından ayrılmıştır. Başka bir ifadeyle verilen % değerlerindeki metal iyonları köpük faza taşınmış ve geri kazanılmıştır. Şekil 3.23'e göre SDS ile etkileşerek köpük faza taşınma ve dolayısıyla geri kazanım etkiliği daha çok Fe(III) iyonları lehindedir. Bu durum, pH:4,00'te Cu(II)-SDS ve Mn(II)-SDS yapılarına ait kararlılığın düşük olması şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca Fe(III) iyonik potansiyel değerinin diğer iyon türlerin iyonik potansiyel değerinden daha yüksek olduğu düşünülmüştür. Elde edilen bu veriler Liu ve Doyle, (2001:2003), Doyle (2003) çalışmaları ile uyumludur. Bu sebeple bu veriler ışığında aynı çalışma koşulları Doyle (2003) çalışmasına da uygun olarak 3'lü metal karışımlarına uygulanmıştır.

➤ A.II Serisine ait iyon flotasyonu çalışmaları;

Çizelge 3.13'de verilen çalışma koşullarına ve Doyle (2003) çalışmasına uygun olarak gerçekleştirilen bu çalışmada, pH:4,00'te 3'lü karışım halindeki Cu(II)-Mn(II)-Fe(III)'nin farklı derişimlerdeki kompleks ajan (EDTA) ve farklı toplayıcı ajanlar varlığındaki iyon flotasyonu etkinliği incelenmiştir.

a) Çizelge 3.15'de görüleceği üzere, katyonik karakterde toplayıcı olarak CTAB'nin kullanıldığı ilk çalışmada, EDTA metallerle aynı derişimde olduğu (0,1 mmol/L) durumda anyonik karakterdeki Cu(II)-EDTA kompleksinin katyonik karakterdeki CTAB ile daha fazla etkileşim göstermiştir. $C_{EDTA} = C_{Cu(II)} = 0,1$ mmol/L olduğu durumda Cu(II)'nin yaklaşık %60'ı; $C_{EDTA} = 2 \times C_{Cu(II)} = 0,2$ mmol/L olduğu durumda yaklaşık %50'si; $C_{EDTA} = 3 \times C_{Cu(II)} =$

0,3 mmol/L olduğu durumda ise yaklaşık %47'si köpük fazına taşınmış ve geri kazanılmıştır. Fe(III) ve Mn(II), bu çalışma koşullarında pH:4,00'te EDTA ile kararlı kompleks oluşturması zayıf olduğu için ortamda daha çok serbest katyon halinde bulunarak CTAB ile kuvvetli bir etkileşim gösterememiş, köpük fazına taşınamamıştır. Burada Cu(II) için beklenildiği gibi bir geri kazanım ve ayrılma etkinliği elde edilirken, diğer metal bileşenleri için elde edilememiştir.

b) Bu çalışmada, pH:4,00'te 3'lü karışım halindeki Cu(II)-Mn(II)-Fe(III)'nin farklı derişimlerdeki kompleks ajan (EDTA) ve anyonik karakterdeki SDS toplayıcı ajanı varlığındaki iyon flotasyonu etkinliği incelenmiştir. Çizelge 3.15'de görüleceği üzere, anyonik karakterdeki SDS varlığında, $C_{EDTA} = C_{Cu(II)} = 0,1$ mmol/L durumunda Cu(II)'nin ~%5'i; $C_{EDTA} = 2 \times C_{Cu(II)} = 0,2$ mmol/L durumunda Cu(II)'nin ~%10'u; $C_{EDTA} = 3 \times C_{Cu(II)} = 0,3$ mmol/L durumunda Cu(II)'nin ~ %15'i SDS ile etkileşim göstererek köpük fazına taşınabilmiş ve geri kazanılmıştır. Bu veri bize, pH:4,00'te Cu(II)'nin EDTA ile kararlı yapıda anyonik bir kompleks oluşturduğunu göstermektedir. Öte yandan anyonik karakterdeki SDS, serbest katyon halinde bulunan Fe(III) ve Mn(II) ile kuvvetli bir etkileşim göstermiştir. Bu etkileşim her iki iyon türü için de EDTA derişim değeri ile ters orantılıdır (Çizelge 3.22.a ve 3.22.b). Fe(III)'nin SDS ile etkileşimi, Mn(II)'nin gösterdiği etkileşimden daha fazladır. Bu durum Fe(III) iyonik potansiyelinin 2+ değerlikli mangan iyonlarından daha yüksek olması şeklinde yorumlanabilir. Bu çalışmaya göre en iyi geri kazanım etkinliği Fe(III) için EDTA derişiminin 0,1 mmol/L olduğu durumda elde edilmiştir. Aynı zamanda en iyi ayrılma etkinliği de bu koşulda elde edilmiştir.

Ortamda EDTA'nın aşırısı bulunduğu bir miktar Fe(III) ve Mn(II)'nin beklenen aksine EDTA ile kompleks oluşturması sebebiyle, Cu(II)'nin tamamının EDTA ile kompleks oluşturmadığı düşünülmüştür. Bu sebeple Cu(II)'nin tamamına yakını CTAB ile yürütülen iyon flotasyonu çalışmasında köpük fazına; SDS ile yürütülen iyon flotasyonu çalışmasında ise su fazına alınamamıştır. Ancak yine de elde edilen sonuç beklenen doğrultudadır.

➤ A.III Serisine ait iyon flotasyonu çalışmaları;

Çizelge 3.16'da belirtilen koşullarda, metal derişiminin düşürülmesi, bununla birlikte EDTA ve toplayıcı derişiminin artırılması durumunda gerçekleşecek iyon flotasyonu etkiliği incelenmek istenmiştir. 3'lü metal karışımının farklı derişimlerdeki EDTA, CTAB ve SDS varlığında yürütülen iyon flotasyonu çalışmaları sonunda, Çizelge 3.18 ve Şekil 3.29'da görüleceği gibi EDTA ve toplayıcı ajan (CTAB, SDS) konsantrasyonunun artırılması iyon

flotasyonu etkililiğini düşürmüştür. Yapılan çalışmalarda Cu(II) için daha düşük derişimdeki EDTA ve CTAB varlığında daha iyi bir geri kazanım ve ayrılma etkililiği elde edilmiştir. Mn(II) ve Fe(III) için de düşük derişim değerindeki EDTA ve SDS varlığında daha yüksek bir geri kazanım ve ayrılma etkililiği elde edilmiştir. Burada da yine SDS serbest haldeki metal katyonu etkileşimi Fe(III) lehine gerçekleşmiştir. Bu çalışmaların ardından flotasyon etkinliklerinin karşılaştırılması amacıyla aynı 3'lü metal karışımı için adsorplayıcı kolloid flotasyonu yöntemi uygulanmıştır.

4.2.2 Adsorplayıcı Kolloid Flotasyonu Yöntemi ile Yürütülen Çalışmalara Ait Sonuçlar ve Tartışma

➤ B Serisine ait adsorplayıcı kolloid flotasyonu çalışmaları:

Burada adsorplayıcı kolloid flotasyonu yöntemi prensibine göre Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) 3'lü metal karışımı ile pH:4,00'te çalışılmıştır. Çalışma, Akçin (2004); Stafilov vd., (2004); Bundalevska vd., (2005); Cundeva vd., (2005) çalışmalarına uygun olarak yürütülmüştür. Bir önce yürütülen iyon flotasyonu çalışmaları arasında bir karşılaştırma yapmak ve yukarıda belirtilen çalışmalar ile uyumluluğu incelenmek istenmiştir. Bu amaçla pH:4,00'te, Akçin (2004); Stafilov vd., (2004); Bundalevska vd., (2005); Cundeva vd., (2005) çalışmalarına göre adsorplayıcı kolloid flotasyonu uygulaması gerçekleştirilmiştir. Toplayıcı ajan olarak Co(HMDTC)₃ reaktifinin kullanıldığı bu çalışmada elde edilen ayrılma ve geri kazanım etkililiği düşüktür. Bu durum, pH değerinin bu yöntem ve çalışma koşulları için elverişli olmaması şeklinde yorumlanmıştır. Bu metal karışımı için daha zayıf asidik pH değerinde çalışıldığı takdirde daha iyi veriler elde edilebileceği kanısına varılarak ve çalışma burada sonlandırılmıştır.

Flotasyon yöntemleriyle elde edilen tüm bu sonuçlara göre, pH:4,00'te Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) 3'lü metal karışımı için en iyi ayrılma ve geri kazanım etkinliği iyon flotasyonu yöntemi ile elde edildiği görülmüştür. EDTA varlığında CTAB ile yürütülen iyon flotasyonu çalışmalarında metal türlerinin, tek başına ve 3'lü karışım halindeyken sergiledikleri iyon flotasyonu etkinliği birbiri ile uyumludur. Tekli metal-EDTA-CTAB sistemlerinde en iyi geri kazanım beklendiği gibi pH:4,00'te EDTA ile kararlı kompleks oluşturmasından ötürü Cu(II) lehinedir. Ayrılma etkinliği ise Mn(II) ve Fe(III) lehinedir. 3'lü karışımlar için iyon flotasyonu yöntemi ile sağlanan en iyi geri kazanım etkinliği, beklenildiği gibi Cu(II) iyonları lehine, Cu(II) iyon derişimi ile eş derişimdeki EDTA ve yüzey aktif madde olarak CTAB varlığında elde edilmiştir. Ancak, geri kazanım değeri %100'e yakın değildir. Bu sonucun

pH:4,00'te, ortamdaki Fe(III) ve Mn(II) varlığından ileri gelebileceği; ayrıca bu pH'da Cu(II)-SDS ve Cu(II)-EDTA-CTAB yapılarının kararlı olmadığı düşünülmüştür. Tekli metal-EDTA-SDS sistemlerinde en iyi geri kazanım beklendiği gibi Fe(III) lehinedir. Bu durum Fe(III) iyonik potasyelinin diğer türlerden daha yüksek olması şeklinde yorumlanabilir. Üçlü karışım için ise en iyi ayrılma etkinliği, metal derişimi ile eş derişim değerindeki ($C_{EDTA} = C_{Cu(II)} = C_{Mn(II)} = C_{Fe(III)} = 0,1 \text{ mmol/L}$) EDTA ve yüzey aktif madde olarak SDS varlığında elde edilmiştir. Bu durumun EDTA ile pH:4,00'te kararlı kompleks oluşturamayan ve ortama serbest halde bulunan Fe(III) ve Mn(II)'nin SDS karşısında farklı iyonik potansiyellerinden ötürü farklı davranmasından, Cu(II) iyonunun EDTA ile anyonik karakterde kompleks oluşturmasından ileri geldiği düşünülmüştür. İyon flotasyonu çalışmasının ardından aynı metal karışımı için Co(HMDTC)₃ varlığında %0,5'lik SDS kullanılarak adsorplayıcı koloid flotasyonu yöntemi ile metallerin ayrılma ve geri kazanım etkinlikleri incelenmiştir. Buna göre Çizelge 19'a göre, pH:4,00'te bu metal türleri için belirtilen toplayıcı reaktif varlığında etkili bir ayrılma ve geri kazanım elde edilememiştir. Farklı (daha yüksek) pH değerleri denendiği takdirde iyi bir etkinlik elde edileceği düşünülmüştür.

Sonuçlar özetlenecek olursa,

Bu çalışmada da EDTA ligandı kullanılarak 3'lü karışım halinde bulunan Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) metal iyonlarının, CTAB ve SDS gibi iyonik yapıdaki toplayıcı ajan varlığında seçimli olarak birbirinden ayrılması ve geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) 3'lü metal karışımının, belirlenecek uygun koşullarda iyon flotasyonu yöntemi ile birbirinden ayrılması ve metal bileşenlerinin geri kazanılması mümkündür. Bu pH'da iyi bir ayrılma ve geri kazanım etkinliğinin elde edilmesi için adsorplayıcı koloid flotasyonu tercih edilmemelidir.

Burada ayrılması istenen iyonik türlerin su ortamından ayrılması flotasyonun temel prensibine göre gerçekleşmektedir. Su ortamında bulunan ve yüzey aktif madde (toplayıcı) ile etkileşebilen türler hava kabarcığına ilişerek yükselen hava kabarcıkları yardımıyla su yüzeyine ve böylelikle köpüğe taşınırlar. İyon türlerinin birbirinden farklı davranmasını sağlaması amacıyla çözelti ortamına, bu çalışmada olduğu gibi, bir ligant ilave edildiğinde ayrılma ve geri kazanım seçimli hale getirilebilir. Ancak iyon flotasyonu etkinliğini olumsuz yönde etkilemesi sebebiyle yüksek ligand ve toplayıcı ajan derişiminden kaçınılmalıdır.

Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) 3'lü metal karışımı ile pH:4,00'te yürütülen iyon flotasyonu çalışmasında, tüm ayrılma ve geri kazanım etkinlikleri metal derişimi ile aynı derişim

değerindeki EDTA varlığında elde edilmiştir. Buna göre metal derişimi ile aynı derişim değerindeki EDTA varlığında, en iyi geri kazanım etkililiği Cu(II) iyonları için CTAB; Fe(III) ve Mn(II) iyonları için de SDS ile; öte yandan en iyi ayrılma etkinliği ise yine aynı koşuldaki EDTA varlığında SDS ile elde edilmiştir. Elde edilen tüm veriler teorik açıdan Doyle (2003) çalışması ile uyumlu olup beklenen doğrultuda veriler elde edilmiştir.

Hızlı, kolay uygulanabilen ve düşük maliyet gerektiren flotasyon yöntemleri ile gerçekleştirilen bu çalışmalarda elde edilen sonuçların pH, metal, EDTA ve yüzey aktif madde derişimi ve flotasyon düzeneğinin yapısı gibi parametreler göz önüne alınarak yapılacak yeni çalışmaları ile geliştirilebileceği düşünölmüştür.

Yapılan tüm çalışmalara ait sonuçlar özetlenecek olursa,

İki farklı yöntemle birbirinden ayrılması ve geri kazanılması düşünölen Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) 3'lü metal karışımı ile EDTA kompleks ajanı varlığında pH değişimine bağlı parapumping ve flotasyon çalışmaları yürütölmüştür.

İlk olarak farklı pH sitemlerinde (2,00/4,00; 1,50/3,50; 2,00/4,50) pH değişimine bağlı parapumping çalışması gerçekleştirilmiş, burada belirlenen optimum pH değeri flotasyon çalışmasında uygulanmıştır.

Buna göre, bu metal karışımı sistemi ile ilk kez yürütölen çalışma olma özelliğine sahip pH değişimine bağlı parapumping çalışması ile iki farklı türün Cu(II) ve Fe(III) farklı iki pH değerinde (pH.1,50 ve pH.4,00) geri kazanılması sağlanmıştı. Metal karışımını oluşturan metal bileşenleri için en iyi ayrılma pH.4,00 değerinde elde edilmiştir.

Flotasyon çalışmaları da belirlenen bu pH değerinde yürütölmüştür. Burada farklı iki flotasyon yöntemi uygulanmıştır. Belirlenen koşullar göz önüne alındığında en uygun yöntem iyon flotasyonu yöntemidir. İyon flotasyonu yöntemi ile adsorplayıcı kolloid flotasyonuna göre daha iyi bir ayrılma ve geri kazanım etkinliği elde edilmiştir. Buna göre iyon flotasyonu çalışmasında Cu(II), Mn(II) ve Fe(III) metal iyonlarının gösterdiği EDTA ile kompleks oluşturma eğilimi pH değişimine bağlı parapumping çalışmasındaki gibidir. Metal iyonları ile aynı derişimdeki EDTA varlığında CTAB ile en iyi Cu(II) geri kazanımı, SDS ile de Mn(II) ve Fe(III) geri kazanımı elde edilmiştir. Yine aynı koşullardaki EDTA varlığında SDS ile en iyi ayrılma elde edilmiştir.

İki yöntem içinde 3'lü metal karışımı halindeki Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) metal iyonları için en iyi ayrılma ve geri kazanımın elde edildiği yöntem pH değişimine bağlı parapumping yöntemi,

bu yöntemle ait en uygun sistem ise Cu(II)-Mn(II)-Fe(III)-EDTA pH:2,00/4,00 sistemidir. Uygulanması hızlı ve kolay olan, düşük maliyet gerektiren her iki yöntemden, pH değişimine bağlı parapumping yöntemi ile EDTA varlığında farklı pH sistemlerinde Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) daha ileri çevrimlerin uygulanması, farklı EDTA ve iyon değiştirici miktarlarının; yine farklı pH sistemlerinin denenmesiyle söz konusu 3'lü metal karışımı sentetik çözelti sistemi ve gerçek atıksu örneği için daha iyi bir ayrılma ve geri kazanım etkinliğinin elde edileceği düşünülmüştür.

Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) 3'lü metal karışımı sistemi için elde edilen tüm çalışmalar neticesinde beklenen doğrultuda ve teorik olarak diğer çalışmalar ile uyumlu veriler elde edilmiş, çalışmanın amacına ulaşılmıştır.

ELDE EDİLEN VERİLERİN İSTATİSTİKSEL OLARAK YORUMLANMASI

Cu(II)-Mn(II)-Fe(III) üçlü metal karışımı için iki farklı yöntemle elde edilen ayrılma etkinliklerinin karşılaştırılması için iki yöntem karşılaştırmasından yararlanılmak istenmiştir. Başka bir ifade ile, iki yöntemle elde edilen ortalamalar arasında önemli bir farkın olup olmadığına bakılmak istenmiştir. Ancak, yöntemlerin farklılığından ötürü, çalışma derişim değerleri birbirinde farklıdır. Dolayısıyla, elde edilen ortalamalar da birbirinden önemli ölçüde farklıdır. Bu sebeple, her iki yöntemde de gerçekleştirilen üç tekrardan elde edilen veriler kendi içinde değerlendirilmiş ve bu veriler duyarlılık açısından incelenmiştir. Bununla birlikte, elimizde gerçek değer olmadığı için doğruluk için bir şey söylenememiştir.

Burada,

N = Ölçüm sayısı

X = Ölçüm değerinden bir tanesini gösterir $\{ X_{ort} = (X_1 + X_2 + X_3) / N \}$

S^2 = Varyans ve S = Standart sapma $(S^2 = \{ (X_i - X_{ort})^2 / N-1 \}$)

r = Ortalamanın mutlak hatası $(r = | X_i - X_{ort} |)$

$\%r$ = $(r_{ort} / X_{ort} \times 100)$ Göreli hata'dır.

pH: 4,00'te pH değişimine bağlı iyon değiştirme (parapumping) ve iyon flotasyonu yöntemleri ile yürütülen üç çalışma neticesinde elde edilen son konsantrasyon değerleri göz önüne alındığıdır. Hesaplamaya örnek olarak; $C = C_s =$ Son konsantrason değeri (mg/L) ise;

$$C_1 = C_{s1} = 96,94 \text{ mg/L}$$

$$C_2=C_{S_2} = 96,98 \text{ mg/L}$$

$$C_3=C_{S_3} = 98,04 \text{ mg/L verilerinin ortalaması} = X_{ort} = 97,32 \text{ mg/L}$$

Bu durumda, ortalama mutlak ve göreceli hata ifadeleri:

X_i	$C \text{ (mg/L)}$	$X_{ort} \text{ (mg/L)}$	$r = \frac{ X_i - X_{ort} }{X_{ort}}$
X_1	97,35	97,32	0,03
X_2	97,29	97,32	0,03
X_3	97,33	97,32	0,01

$$r_{ort} = 0,0233$$

$$\%r = (0,0233 / 97,32) \times 100 = 0,024$$

$$S^2 = 0,3892 \text{ ise } S = 0,6238' \text{ dir.}$$

Bu veri bize 3 kez tekrarlanan çalışmalardan elde edilen verilerin tekrarlanabilirliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Standart sapma değerinin düşük olması yine bize elde edilen verilerin tekrarlanabilirliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Elde edilen verilerin, $N-1 = 2$ serbestlik derecesi için %95 anlam seviyesindeki güvenirlilik aralığı şu şekildedir:

Serbestlik derecesi 2 için t (tablo) değeri = 4,303'dür.

$$\%95 \text{ güven aralığında elde edilen sonuç} = (X_{ort}) \pm \left\{ \left\{ (t) \times (s) \right\} / N \right\}^{1/2}$$

$$97,32 \pm \left\{ 4,303 \times 0,6238 \right\} / 1,732 \text{ ise}$$

%95 güvenirlilik düzeyinde elde edilen verilerin güven aralığı = $97,32 \pm 1,42'$ dir.

Çizelge 3.23 pH: 4,00'te her iki yöntemle de elde edilen son derişim değerlerinin istatistiksel yorumu

pH: 4,00'te ELDE EDİLEN VERİLERİN İSTATATİSTİKSEL YORUMLANMASI						
	pH Değişimine Bağlı İyon Değişirme Yöntemi (Parapumping) ile Yürütülen Çalışmalardan Elde Edilen Verilere Göre			İyon Flotasyonu Yöntemi ile Yürütülen Çalışmalar Sonucu Elde Edilen Verilere Göre		
	Cu	Mn	Fe	Cu	Mn	Fe
% r İfadesine Göre Tekrarlanabilirlik	0,02	0,10	0,02	0,86	0,23	0,13
Verilerin %95 Anlam Seviyesindeki Güven Aralığı	$97,32 \pm 1,42$	$19,68 \pm 0,33$	$47,56 \pm 0,16$	$3,45 \pm 0,10$	$8,70 \pm 0,19$	$14,85 \pm 0,27$

KAYNAKLAR

- Ahmed, Z.M., (1980), "Ionic Strength Parametric Pumping: Effect of Operation Parameters on the Separation Process", *React. Poly., Ion Exch., Sorbents*, 5: 227-235.
- Akçin, G., (2001), Yüksek Lisans Ders Notları ,Y.T.U., İstanbul.
- Akçin, N., (2004), Yüksek Lisans Tezi, Y.T.U., FBE, İstanbul.
- Atak, S., (1990), Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması, İ.T.Ü. Vakfı, Kitap Yayın No. 34, İstanbul.
- Ay, Ü., Cundeva, K., Akçin, G., Stafilov, T., Zajkova, V.P ve Pavlovska, G., (2005), "Cobalt (III) Hexamethylenedithiocarbamate as a New Collector for Flotation Preconcentration of Iron, Nickel, Lead and Zinc Prior to ETAAS", *Analytical Letters*, Vol. 37, Issue 4, 695-710.
- Bartosch, C., Höll, W. H., ve Kiefer, R., (2000), "Separation of Heavy Metals by Parametric Pumping with Variation of pH, Part I: Application of Cation Exchangers in Binary Systems", *Reactive and Functional Polymers* 45 :197-210.
- Bundalevska, J.M., Koyuncu, İ., Ay, U., Cundeva, K., Akcin, G. ve Stafilov, T., (2005), "Separation of Tl(I) and Tl(II) from Environmental Water Samples by Flotation Method Coupled with Zeeman ETAAS Determination", *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 40:1045-1054.
- Camero, A.A. ve Sweed, N.H., (1976), "Separation of Nonlinearly Sorbing Solutes by Parametric Pumping", *AIChE Journal*, 22: 369-376.
- Czerniawski, (1966), *Roczn. Chem.*, 40, 1935.
- Cheremisinoff, N.P.,(2002) "Handbook of water and wastewater treatment Technologies" Butterworth-Heinemann, sy: 636.
- Chen, H.T., Lin, W.W., Stokes, J.D. ve Fabisiak, W.R., (1974), "Separation of Multicomponent Mixtures via Thermal Parametric Pumping", *AIChE Journal*, Vol. 20, Issue, 2, 306-310.
- Chen, H.T. ve Stokes, D.J, (1978), "Design and Scale-up of a Continuous Thermal Parametric Pumping System", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 18, No. 1.
- Chen, H.T., Wong, Y.W. ve Wu, S., (1979), "Continuous Fractionation of Protein Mixtures by Parametric Pumping", *AIChE Journal*, 25: 320-327.
- Chen, H.T., Yang, W.T., Pancharoen, U.ve Parisi, R., (1980), "Separation of Proteins via Multicolumn pH Parametric Pumping", *AIChE Journal*, Vol. 42, Issue 5: 839-849.
- Chen, H.T., Ahmed, Z.M. ve Rollen, V., (1981), "Parametric Pumping with pH and Ionic Strength: Enzyme Purification", *I&EC Fundamental*,20: 171-174.
- Choi, H.-S., Kim, Y.-S. ve Han, J.-S., (1991), "Application of Ion Flotation Technique to Determination of Trace Co(II), Cu(II) and Fe(III) in Water Samples", *Analytical Sciences* Vol. 7.
- Cundeva, K., Stafilov, T. ve Pavlovska, G., (2000), "Preconcentration and Separation of Iron in Water by Coflotation Using Lead(II) Hexamethylenedithiocarbamate", *Spectrochimica Acta Part B* 55, 1081-1087.

Cundeva, K., Stafilov, T., Pavlovska, G., (2000), "Flotation separation of cobalt and copper from fresh waters and their determination by electrothermal atomic absorption spectrometry", *Microchemical Journal* 65:165-175.

Cundeva, K., Pavlovska, G., Stafilov, T., (2007), "Fe(III) heptyldithiocarbamate as a new collector for flotation separation and preconcentration of Cr, Cu, and Pb from fresh waters before their determination by ETAAS", *J. Braz. Chem. Soc.* vol.18, No.6 São Paulo.

Cundeva, K., (2001), *Flotation as Enrichment and Separation Techniques for Water Matrices by AAS*, St. Cyril and Methodius University, Institute of Chemistry, (Skopje-Macedonia).

Çetin, G., Höell, W., Kumbasar, N., Ergun, M. ve Akçin, G., (2008), "Deri Atık Çamur Eflüentinden Kalsiyum ve Krom Metallerinin Ayrılması ve Geri Kazanılması" XXII. Ulusal Kimya Kongresi, Poster sunumu, 06-08 Ekim 2008, Magusa, KKTC.

DeCarlo, E.H. ve Zeitlin, H., (1982), "Separation of Copper, Cobalt, Nickel and Manganese from Deep-Sea Ferromanganese Nodules by Adsorbing Colloid Flotation", *Anal. Chem.*, 54, 898-902.

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

Doyle, F.M., (2003), "Ion Flotation – Its Potential for Hydrometallurgical Operations", *Int. J. Miner. Process.*, 72, 387 – 399.

Eckenfelder W.W., (1979), "Technology for the Control of Toxic Pollutants from Industrial Wastewater Discharges", *Third Turkish-German Environmental Engineering Symposium, İstanbul*, 1-9.

Eckenfelder, W.W., (1989), "Industrial Water Pollution Control", Second Edition, McGraw-Hill International Editions.

Erdoğan, D., (2005), "Removal of Heavy Metals From Wastewaters by Ion Flotation", A Thesis submitted to the School of Engineering and Science of İzmir Institute of Technology in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Environmental Engineering (Engineering Pollution and Control).

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

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

Ghazy, S. E., El-Morsy, S.M. ve Ragab, A.H., (2008), "Ion Flotation of Copper(II) and Lead(II) From Environmental Water Samples", *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* Vol. 12(3) 75-82.

Gregory, R.A., (1974), "Comparison of Parametric Pumping With Conventional Adsorption", *AIChE Journal*, Vol. 20, Issue 2, 294-300.

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

- Grevillot, G., Marques, S. ve Tondeur, D., (1984), “Donnan Partition Parametric Pumping. Concentration and Dilution Effects in Ion-Exchange Parametric Pumping”, *React. Polymers*, 2: 71-77.
- Goto, S. ve Matsubara, M., (1977), “Extraction Parametric Pumping with Reversible Reaction”, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, Vol. 16, No.2.
- Hakdiyen, İ., (1960) Genel ve Teknik Kimya, Teknik Okulu Yayınları, İstanbul.
- Harland, C.E., (1994), *Ion Exchange: Theory and Practice*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Harley, H.J, Wiberley, S.E., (1954), *Instrumental Analysis*, New York.
- Helfferich, F., (1962), *Ion Exchange*, McGraw- Hill Book Company.
- Hobo, T., Yamada, K. ve Suzuki, S., (1986), “Concentration of Trace Heavy Metal Ions in Water by Ion Flotation Using 1,10-Phenanthroline”, *Analytical Sciences*, Vol 2.
- Karimi, H., Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Rajabi, H.R., Soylak, M., Karami, B., (2008), “Development of a selective and sensitive flotation method for determination of trace amounts of cobalt, nickel, copper and iron in environmental samples”, *Journal of Hazardous Materials* 151 – 26 – 32.
- Kim, Y-S., Han, J-S., Choi, H-S., (1991), “Applicaition of Ion Flotation Technique to Determination of Trace Co(II), Cu(II) and Fe(III) In Water Samples”, *Analytical Sciences* Vol. 7,
- Kim, Y.-S., Kim, K.-C. ve Lee, C.-W., (1999), “Preconcentration and Determination of Trace Cd(II) and Pb(II) in a Water Sample by Organic Precipitate Flotation with 8-Hydroxyquinoline”, *Bull. Korean Chem. Soc.* Vol. 20, No.4.
- Kiefer, R. ve Höll, W.H., (2001), “Separation of Heavy Metals by Parametric Pumping with Variation of pH. Part II: Application of Cation Exchangers in Ternary Systems”, *Reactive & Functional Polymers*, 47: 193-200.
- Kobayashi, K., (1975), “Effects of Anionic and Cationic Surfactants On The Ion Flotation of C(II)”, *Bulletin Of The Chemical Society Of Japan*, Vol. 48(4), 1180-1185.
- Koyuncu, İ., Bundalevska, J.M., Ay, U., Cundeva, K., Stafilov, T. ve Akcin, G., (2004), “Atomic Absorption Spectrometry Determination of Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn and Tl Traces in Seawater Following Flotation Separation”, *Separation Science and Technology*, Vol. 39, Issue 11, 2751-2765.
- Kumbasar, N. ve Mutafoğlu, G., (2007), “Sulu Ortamda İkili Ağır Metal Karışımlarının Ayrılması ve Geri Kazanılması ”, YTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Lisans Tezi, Tez danışmanı : Akçin, G.
- Liu, Z. ve Doyle, F.M., (2001), “Modelling Metal Ion Removal in Alkylsulfate Ion Flotation Systems”, *Minerals and Metallurgical Processing* 18(3), pp. 167-171.
- Liu, Z. ve Doyle, F.M., (2003), “The Effect of Triethylenetetraamine (Trien) on The Ion Flotation of Cu(II) and Ni(II)”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 258: 396-403.

Martell, A.E., (1975), "The Influence of Natural and Synthetic Ligands On The Transport And Function Of Metal Ions In The Environment" Department of Chemistry, Texas A & M University, College Station, Texas 77843, USA.

Metcalf&Eddy (2003), "Wastewater Engineering Treatment and Reuse", McGraw-Hill, New Delhi.

Mizuike, A., Jackwerth, E., Zolotov, Y.A., Berndt, H., Höhn, R ve Kuzmin, N.M., (1979), "Separation and Preconcentration of Trace Substances I- Preconcentration For Inorganic Trace Analysis", Pure & Appl. Chem., Vol. 51, pp. 1195-1211.

Mizuike, A. ve Hiraide, M., (1982), "Separation and Preconcentration of Trace Substances III- Flotation As A Preconcentration Technique", Pure & Appl. Chem., Vol. 54, No. 8, pp. 1555-1563.

Molla, Ş., (2007), "Sulu Ortamda İkili Ağır Metal Karışımlarının Ayrılması ve Geri Kazanılması ", YTÜ, FBE Yüksek Lisans Tezi, Tez danışmanı : Akçin, G.

Mukerjee, P. ve Mysels, K.J., (1971), "Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems", Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S). Vol. 36, p. 227.

Nakashima, S., (1991), "Selective Separation of Arsenic(III) from Water and Sea Water by Flotation with Thionalide", Fresenius J. Anal. Chem, 341:570-571.

Norichika, A. Ve Sasaki, T., (1966), "The Flotation of Cationic and Anionic Sufactants", Bulletin Of The Chemical Society Of Japan, Vol. 39, 939-944.

Pavlovska, G., Stafilov, T., Cundeva, K., (1998), "Comparison of hexamethylenedithiocarbamate and tetramethylenedithiocarbamate as flotation reagents for the concentration of zinc", Fresenius J Anal Chem. 361 :213–216.

Pavlovska, G., Stafilov, T. ve Cundeva, K., (2001), " Preconcentration and Separation of Cd(II) by Co(HMDTC)₃ as a New Collector Prior to Its Determination by Atomic Absorption Spectrometry", Fresenius J. Anal. Chem., 369, 670-673.

Pavlovska, G., Stafilov, T. ve Cundeva, K., (2002), "Separation of Copper from Fresh Waters by Two New Flotation Reagents Cobalt(III) Hexamethylenedithiocarbamate and Cobalt(III) Hephthylidithiocarbamate Prior to ETAAS Determination", Anal. Lett. 80, 260-280.

Rice, R.G., (1973), "Dispersion and Ultimate Separation in the Parametric Pumping", I&EC Fundamental, 12: 406-412.

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

Rodrigues, A.E., Otero, M. ve Zabkova, M., (2005), " Phenolic Wastewaters Purification by Thermal Parametric Pumping: Modelling and Pilot-Scale Experiments", Water Research, 39: 3467 – 3478.

Rodrigues, A.E., Otero, M. ve Zabkova, M., (2005), "Adsorptive Purification of Phenol Wastewaters: Experimental Basis and Operation of a Parametric Pumping Unit", Chemical Engineering Journal 110: 101-111.

Rohm and Haas Company, (1999), Resin Information, USA.

Rolke, R.W. ve Wilhelm, R.H., (1969), "Recuperative Parametric Pumping – Model Development and Experimental Evaluation", I&EC Fundamental, 8: 337-349.

Rubin, A.J. ve Kramer, R.J., (1979), "Preperation, characterization and flotation of colloidal coal", U.S. The Ohio State University, Water Resources Center, The Ohio State University Research Foundation Project No. 710640.

Rubio, J., Souza, M.L., Smith, R.W., (2002), "Overview of flotation as a wastewater treatment technique", Minerals Engineering 15:139-155.

Sadabell, J. E. ve Sweed, N. H., (1970), "Parametric Pumping with pH", Separation Science, 5: 171-181.

Sasaki, T., Kobayashi, K., Natori, K.ve Kamaya, M., (1978), "Studies of The Adsorbing Particle Flotation of Fe(III) and Cu(II)", Bulletin Of The Chemical Society of Japan Vol. 51 (2), 439-442.

Sasaki, T., Mochizuki, K. ve Ishiwata, S., (1982), "The Macromolecular Ion Flotation of Fe(III), Cu(II) and Ni(II) by The Use of Charcoal and Cationic Surfactant", The Chemical Society of Japan, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 3717-3719.

Sebba, F., (1965), "Ion Flotation Method", United States Patent Office, No. 3,203,968. (Cl. 260-429.1).

Sebba, F., (1966), "Ion Flotation Method", United States Patent Office, No. 3,239,461. (Cl. 210-44).

Shackleford, B., (2004), "Recommendation for Tolerance Reassessment", U.S.A. Environmental Protection Agency Washington D.C. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances.

Shaffer, A.G. ve Hamrin, C.E., (1975), "Enzyme Separation by Parametric Pumping", AIChE Journal, 21: 782-786.

Sheng, P. ve Costa, C.A.V., (1997), "Modelling of Selectivity Inverted Two-Column Thermal Direct Mode Parametric Pumping", Separation and Purification Technology, 12: 81 – 95.

Sigword, E.A.ve Smith, S.B., (1972), "Adsorption of Inorganic Compounds by Activated Carbon" Journal AWWA, 386-391.

Simon, G., Grevillot, G., Hanak, L., Szanya, T. ve Marton, G., (1995), "Theoretical Study of Adsorptive Parametric Pumping and Thermal Swing Chromatography with Flow Rate", Chemical Engineering Journal, 70: 71-80.

Simon, G., Hanak, L., Szanya, T. ve Marton, G., (1997), "Preparative Scale Separation of Amino Acids by Using Thermal Ion Exchange Parametric Pumping", Chem. Eng. Science, Vol. 52, No. 4. pp. 467-480.

Simon, G., Grevillot, G., Hanak, L., Szanya, T. ve Marton, G., (1998), "Theoretical Study of Adsorptive Parametric Pumping and Thermal Swing Chromatography with Flow Rate", Chemical Engineering Journal, 70: 71-80.

Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., (1995), Fundamentals of Analytical Chemistry 7th Edition, Saunders College Publishing, U.S.A.

Skoog, D.A., Holler, F.J., ve Crouch, S.R., (2006), Principle of Instrumental Analysis 6th Edition, Cengage Learning.

Stafilov, T. ve Cundeva, K., (1997), "Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Zinc After Colloid Precipitate Flotation with Hydrated iron(III) oxide and iron(III) tetramethylenedithiocarbamate as collectors", Talanta 44, 451-456.

Stafilov, T., Pavlovska, G. ve Cundeva, K., (1998), "Iron(III) Hexamethylenedithiocarbamate as a New Flotation Collector for Separation of Total Chromium", Microchemical Journal 60, 32-41.

Stafilov, T., Cundeva, K. ve Pavlovska, G., (2001), "Silver Coflotation with Fe(HMDTC)₃ and Co(HMDTC)₃ Salts Prior to Its Determination by ETAAS", Int. J. Environ. Anal. Chem. 80, 260-280.

Stafilov, T., Zendelovska, D., Pavlovska, G. ve Cundeva, K., (2002), "Determination of trace elements in dolomite and gypsum by atomic absorption spectrometry: overcoming the matrix interference by flotation separation", Spectrochimica Acta Part B 57: 907-917.

Suffern, J.S., (1981), "Trace Metal Concentrations in Oxidation Ponds.", Fitzgerald CM, Szluha AT Journal WPCF, 53, 1599-1607.

Sweed, N. H. ve Wilhelm, R. H., (1969), "Parametric Pumping: Separation via Thermal Mode", I & EC Fundamentals, Vol.8, No.2; 221-231.

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

Therold, M.,(1980), Chemistry with Inorganic Quantitative Analysis, Academic Pres (New York).

Wankat, C.P., (1973), "Liquid-Liquid Extraction Parametric Pumping", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 12, No. 3.

Wankat, C.P. ve Koon, M.Y., (1985), "Size Exclusion Parametric Pumping", Ind. Eng. Chem.Fundam., 24[1]: 108-112.

Weiss, J., (1986), Handbook of Ion Chromatography, Dionex Corporation, California.

WHO, (1997), Health and Environment in Sustainable Development, Geneva.

Wilhelm, R. H., Rice, A. W. ve Bendelius, A. R., (1966), "Parametric Pumping: A Dynamic Principle for Separating Fluid Mixtures", I&EC Fundam. ,5: 141-144.

Wilhelm, R.H. ve Rolke, R.W., (1969), "Recuperative Parametric Pumping – Model Development and Experimental Evaluation", I&EC Fundamental, 8: 337-349.

Zouboulis, A.I ve Matis, K.A., (1987), "Ion Flotation In Environmental Technology", Chemosphere, Vol. 16, Nos. 2/3, pp 623-631

İnternet Kaynakları

- [1] <http://www.wikipedia.com> (Nisan, 2009)
- [2] www.kimyaevi.com (Nisan, 2009)
- [3] <http://www.lenntech.com/heavy-metals.htm> (Aralık, 2008)
- [4] www.genbilim.com.tr (Nisan, 2009)
- [5] www.chemicalbook.com (Temmuz,2009)
- [6] www.jtbaker.com (Temmuz, 2009)
- [7] www.epa.gov (Nisan, 2009)
- [8] www.fefchemicals.com (Kasım, 2009)
- [9] www.acros.com (Kasım, 2009).

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	12.03.1984	
Doğum yeri	Susurluk	
Lise	1998-2002	Hayrullah Kefoğlu Lisesi (Y.D.A)
Lisans	2003-2007	Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü

Staj yaptığı kurum(lar)

Tem.-Eyl.2005	İSKİ Su Kalite Kontrol Müdürlüğü Temiz Su Lab. Atabay İlaç Fabrikası
Haz.-Ağu.2006	