

154516

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SU MATRİKSLERİNDE AĞIR METAL
ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE YENİ BİR METOD
GELİŞTİRİLMESİ**

Kimyager Nurgül AKÇİN

FBE Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. İkbâl KOYUNCU, (YTÜ)

Prof. Dr. Göksele AKGİN Yrd. Doç. Dr. İkbâl Koyuncu
Prof. Dr. Ülker Bekker
İSTANBUL, 2004

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ÖNSÖZ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT.....	xiii

1.	GİRİŞ	1
2.	GENEL BÖLÜM	2
2.1	Çalışılan Ağır Metaller Hakkında Bilgi	2
2.1.1	Çinko	2
2.1.1.1	Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	2
2.1.1.2	Doğada Bulunuşu	2
2.1.1.3	Genel Özellikleri	3
2.1.1.4	Alaşımları	4
2.1.1.5	Eldesi	4
2.1.1.6	Reaksiyonları.....	5
2.1.1.7	Su Kalite Kriterleri	6
2.1.1.8	Çinkonun Kullanım Alanları	6
2.1.1.9	Çinkonun Zehirliliği	6
2.1.1.10	Çinkonun Canlılar Üzerine Etkisi	6
2.1.2	Kadmiyum	7
2.1.2.1	Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	7
2.1.2.2	Doğada Bulunuşu	8
2.1.2.3	Genel Özellikleri	8
2.1.2.4	Alaşımları	8
2.1.2.5	Eldesi	8
2.1.2.6	Reaksiyonları.....	9
2.1.2.7	Su Kalite Kriterleri	10
2.1.2.8	Kadmiyumun Kullanım Alanları.....	10
2.1.2.9	Kadmiyumun Zehirliliği.....	10
2.1.2.10	Kadmiyumun Canlılar Üzerine Etkisi	10
2.1.3	Nikel	10
2.1.3.1	Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	10
2.1.3.2	Doğada Bulunuşu	11

2.1.3.3	Genel Özellikleri	12
2.1.3.4	Alaşımları	12
2.1.3.5	Eldesi	12
2.1.3.6	Reaksiyonları	12
2.1.3.7	Su Kalite Kriterleri	13
2.1.3.8	Nikelin Kullanım Alanları	14
2.1.3.9	Nikelin Zehirliliği	14
2.1.3.10	Nikelin Canlılar Üzerine Etkisi	14
2.2	Zenginleştirme Teknikleri	14
2.2.1	Ekstraksiyon	14
2.2.2	Buharlaştırma	14
2.2.3	Kromatografi	15
2.2.4	Çöktürme	15
2.2.5	Adsorpsiyon	15
2.2.6	Elektroforez	15
2.2.7	Bulanma Noktası Ekstraksiyonu (Cloud Point Extraction)	16
2.2.8	İyon Değişimi	16
2.2.8.1	Temel Kurallar	16
2.2.8.2	İyon Değiştiricilerin Yapısı ve Özellikleri	18
2.2.8.2.1	Mineral İyon Değiştiriciler	18
2.2.8.2.2	Sentetik Anorganik İyon Değiştiriciler	18
2.2.8.2.3	İyon Değiştirme Kömürleri	19
2.2.8.2.4	İyon Değiştirme Reçineleri	19
2.2.8.2.4.1	Katyon Değiştiriciler	20
2.2.8.2.4.2	Anyon Değiştiriciler	22
2.2.8.3	İyon Değiştirici Reçinelerin Kullanım Öncesi Hazırlığı	24
2.2.8.3.1	Reçinenin Hazırlanması	24
2.2.8.3.2	Reçinenin Kolona Yerleştirilmesi	24
2.2.8.3.3	Reçine Hacminin Ölçülmesi	24
2.2.8.4	İyon Değiştiricilerin Özellikleri	24
2.2.8.4.1	Kapasite	24
2.2.8.4.2	İyonik Güç	25
2.2.8.4.3	Yoğunluk	26
2.2.8.4.4	Su İçeriği	26
2.2.8.4.5	Fizikokimyasal Kararlılık	26
2.2.8.4.5.1	Yükseltgenme	26
2.2.8.4.5.2	Sıcaklık	26
2.2.8.4.5.3	Zehirlenme	26
2.2.8.4.5.4	Osmotik Yükler	26
2.2.8.4.5.5	Aşınma	26
2.2.9	Flotasyon	26
2.2.9.1	Flotasyonun Diğer Zenginleştirme Tekniklerinden Üstünlükleri	27
2.2.9.2	Flotasyon Türleri	27
2.2.9.2.1	Çöktürme Flotasyonu	27
2.2.9.2.2	İyon Flotasyonu	28
2.2.9.3	Flotasyon İşlemini Etkileyen Faktörler	28
2.2.9.3.1	Toplayıcı (kollektör) ve Toplanan Madde (kolligend)'in Etkisi	28
2.2.9.3.2	Çözeltilerin pH'ı	28
2.2.9.3.3	İyonik Kuvvet	29
2.2.9.3.4	Temas Süresi	29
2.2.9.3.5	Sıcaklık	29

2.2.9.3.6	Etanolün Varlığı	30
2.2.9.3.7	Gaz Akış Hızı	30
2.2.9.3.8	Sinterleşmiş Cam Tabak Geçirgenliği ve Kabarcık Boyutu	30
2.2.9.3.9	Kolon Yapısı ve Boyutu	30
2.2.9.4	Flotasyon İşlemi İçin Kullanılan Düzenekler	30
2.2.9.5	Flotasyon İşleminde Kullanılan Yüzey Aktif Maddeler	31
2.2.9.6	Flotasyon İşleminde Kullanılan Kompleks Oluşturucu Maddeler	31
2.3	Adsorpsiyon İzotermi	32
3.	KONU HAKKINDA ÖNCEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	34
3.1	Aminofosfat Kelat Reçinesi ile Çinkonun İyon Değişimi	34
3.2	Çinko ve Bakır İzotoplarının İyon Değişimi ile Fraksiyonlanması	34
3.3	Su Örnekleri İçindeki Çinko, Demir ve Mangane Amborsorb 572 Üzerinde Katı- Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme Yapıldıktan Sonra Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Saptanması	34
3.4	Çinko, Bakır ve Kurşunun Doğal Bir Zeolit Kullanılarak Taşınması ve Adsorpsiyon İzotermi	34
3.5	Kadmiyumun Naftalin-Metiltrioktilamonyum Klorür Adsorbanı İle Tetraiyodokatmat(II) İyonları Şeklinde Zenginleştirildikten Sonra Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi İle Tayini	355
3.6	Çamur Çözeltilisinden Anyonik İyon Değiştirici Reçine İle Çinko Siyanürün Giderilmesi	35
3.7	İçinde Çinko Bulunan Alkol Atıklarında İyon Değiştirme Çalışmaları	35
3.8	Kadmiyumun Amberlite XAD-2 İle Doldurulmuş Bir Minikolonun Kullanılmasıyla Gerçekleştirilen Bir On-Line Zenginleştirme Tekniğinden Sonra FAAS İle Saptanması	355
3.9	Sentezlenmiş Olan Siliko-Antimonat İyon Değiştiricisi Üzerinde Adsorplanan Çinko, Nikel, Kadmiyum Ve Bakırın Sorpsiyon Kinetikleri	36
3.10	Doğal Sular, Sofra Tuzu, Çay Ve Üre Örneklerindeki Nikel(II), Kadmiyum(II), Bakır(II) Ve Kurşun (II) İyonlarının Pirolidin Ditiyokarbamat Kelatları Şeklinde Membran Filtrasyon – Alevli Atomik Adsorpsiyon Yöntemiyle Zenginleştirilmesi Ve Tayin Edilmesi	366
3.11	Su İçerisindeki Kadmiyumun DPTH-Jel Ve TS-Jel Kullanımı İle Zenginleştirildikten Sonra On-Line Olarak ICP-AES İle Tayini	377
3.12	Kadmiyum, Çinko Ve Kurşunun Amberlite IRC-718 İminodiasetat Kelat Reçinesi Üzerindeki Sorpsiyon Ve Desorpsiyon Karakterinin Belirlenmesi	37
3.13	Kadmiyum, Kurşun Ve Bakırın Elektrotermal Atomik Adsorpsiyon Spektrometrisi İle Tayini İçin On-Line Bir Ayırma Ve Zenginleştirme Yöntemi	37
3.14	Atomik Adsorpsiyon Spektrometrisi İle Nikel, Krom Ve Bakırın Saptanması Üzerine Örnek Hacmi Ve Eklenen Standartın Hacminin Değişmesinin Etkisi	38
3.15	Doğal Su Örneklerindeki Çinkonun Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrometrisi İle Saptanması İçin On-Line Bir Zenginleştirme İşleminin Uygulanması	38
3.16	Aragonit İçindeki Nikel, Kurşun, Kobalt ve Bakırın Flotasyon ve Ekstraksiyon ile Ayrılmasından Sonra Elektrotermal Atomik Adsorpsiyon Spektrometrisi ile Tayini	38
3.17	Dolomit Ve Kireç Taşı İçerisinde Eser Elementlerin Atomik Adsorpsiyon Spektrometrisi İle Tayini İçin Flotasyonla Ayırma Yapılarak Matriks Etkisinin Giderilmesi	39
3.18	Su Örnekleri İçindeki Kobalt Ve Bakırın Flotasyon Yöntemi İle Ayrıldıktan Sonra Elektrotermal Atomik Adsorpsiyon Spektrometrisi İle Tayini	39

3.19	Su Örnekleri İçindeki Toplam Talyumun Çöktürme Flotasyonundan Sonra ETAAS İle Saptanması	39
4.	DENEYSEL BÖLÜM.....	40
4.1	İYON DEĞİŞTİRME TEKNİĞİ	40
4.1.1	Kullanılan Cihazlar Ve Kimyasal Maddeler	40
4.1.1.1	Deney Düzeneği	40
4.1.1.2	Reçinenin Hazırlanması	40
4.1.1.3	Reçinenin Nem Tayini	42
4.1.1.4	Reçinenin İyon Değiştirme Kapasitesinin Tayini	42
4.1.1.5	Reçinenin İyon Değiştirme Kapasitesinin Titrimetrik Olarak Tayini	42
4.1.2	Çalışılan Ağır Metallerin Seçilen Reçineyle Uzaklaştırılmasında Optimum Koşulların Belirlenmesi.....	42
4.1.2.1	Çinkonun Seçilen Reçine İle Giderilmesi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi.....	43
4.1.2.1.1	Çinko Tutulması Üzerine pH Etkisi	43
4.1.2.1.2	Çinko Tutulması Üzerine Konsantrasyonun Etkisi	43
4.1.2.1.3	Çinko Tutulması Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi.....	43
4.1.2.1.4	Çinko Tutulması Üzerine Reçine Miktarının Etkisi.....	43
4.1.2.2	Kadmiyumun Seçilen Reçineyle Giderilmesi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi	44
4.1.2.2.1	Kadmiyum Tutulması Üzerine pH Etkisi.....	44
4.1.2.2.2	Kadmiyum Tutulması Üzerine Konsantrasyonun Etkisi.....	44
4.1.2.2.3	Kadmiyum Tutulması Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi	44
4.1.2.2.4	Kadmiyum Tutulması Üzerine Reçine Miktarının Etkisi	44
4.1.2.3	Nikelin Seçilen Reçine İle Giderilmesi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi ..	45
4.1.2.3.1	Nikel Tutulması Üzerine pH Etkisi	45
4.1.2.3.2	Nikel Tutulması Üzerine Konsantrasyonun Etkisi	45
4.1.2.3.3	Nikel Tutulması Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi.....	45
4.1.2.3.4	Nikel Tutulması Üzerine Reçine Miktarının Etkisi.....	45
4.1.3	Belirlenen Optimum Koşullarda Seçilen Reçine ile Su Örneklerindeki Ağır Metallerin Tayini.....	46
4.1.3.1	Su Örneklerinin Toplanması	46
4.1.3.2	Toplanan Su Örneklerindeki Ağır Metallerin İyon Değişimi İle Saptanması.....	46
4.1.3.2.1	Su Örneklerindeki Çinkonun Tayini	46
4.1.3.2.2	Su Örneklerindeki Kadmiyumun Tayini	47
4.1.3.2.3	Su Örneklerindeki Nikelin Tayini	47
4.2	FLOTASYON	47
4.2.1	Kullanılan Cihazlar Ve Kimyasal Maddeler	47
4.2.1.1	Deney Düzeneği	48
4.2.1.2	Su Örneklerine Flotasyonun Uygulanması	49
4.2.1.2.1	Flotasyon Öncesi İşlemler	49
4.2.1.2.2	Flotasyon İşlemi	49
4.3	Adsorpsiyon İzotermi.....	50
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	51
5.1	İyon Değişimi Çalışmasından Elde Edilen Sonuçlar	51
5.1.1	Çinkonun Seçilen Reçine ile Uzaklaştırılması için Optimum Koşulların Belirlenmesi	51
5.1.1.1	Çinkonun Tutulması Üzerine pH Etkisi	51
5.1.1.2	Çinko Tutulması Üzerine Çinko Konsantrasyonunun Etkisi	52

5.1.1.3	Çinko Tutulması Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi.....	54
5.1.1.4	Çinko Tutulması Üzerine Reçine Miktarının Etkisi.....	56
5.1.2	Kadmiyumun Seçilen Reçine ile Uzaklaştırılması için Optimum Koşulların Belirlenmesi	58
5.1.2.1	Kadmiyumun Tutulması Üzerine pH Etkisi.....	58
5.1.2.2	Kadmiyumun Tutulması Üzerine Kadmiyum Konsantrasyonunun Etkisi.....	59
5.1.2.3	Kadmiyum Tutulması Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi	61
5.1.2.4	Kadmiyum Tutulması Üzerine Reçine Miktarının Etkisi	63
5.1.3	Nikelin Seçilen Reçine ile Uzaklaştırılması için Optimum Koşulların Belirlenmesi	64
5.1.3.1	Nikelin Tutulması Üzerine pH Etkisi.....	64
5.1.3.2	Nikel Tutulması Üzerine Nikel Konsantrasyonunun Etkisi.....	66
5.1.3.3	Nikel Tutulması Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi.....	67
5.1.3.4	Nikel Tutulması Üzerine Reçine Miktarının Etkisi.....	69
5.1.4	Çinko, Kadmiyum ve Nikelin Optimum Koşullarının Karşılaştırılması.....	71
5.1.5	İyon Değişiminin Su örneklerine Uygulanması	73
5.1.5.1	Su Örneklerindeki Çinkonun Tayini	73
5.1.5.2	Su Örneklerindeki Kadmiyumun Tayini	74
5.1.5.3	Su Örneklerindeki Nikel Tayini	75
5.2	Flotasyon Çalışmasından Elde Edilen Sonuçlar.....	76
5.3	Adsorpsiyon İzotermi.....	78
5.3.1	Çinko Çözeltisi İçin Adsorpsiyon İzotermi	78
5.3.2	Kadmiyum Çözeltisi İçin Adsorpsiyon İzotermi	79
5.3.3	Nikel Çözeltisi İçin Adsorpsiyon İzotermi	81
5.4	Flotasyon ve İyon Değişimi Yöntemlerinin Kıyaslanması	83
KAYNAKLAR		86
ÖZGEÇMİŞ		89

SİMGE LİSTESİ

C	Konsantrasyon
Dak	Dakika
s	Saat
L	Litre
mL	Mililitre
mg	Miligram
μg	Mikrogram
ng	Nanogram
ppm	Milyonda kısım
m	Metre
cm	Santimetre
π	Pi sayısı
r	Yarıçap
h	Yükseklik
T	Zaman
$^{\circ}C$	Santigrat derece
pm	Pikometre
K_D	Dağılma katsayısı
$\text{\AA}$	Angstrom



KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
FAAS	Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi
ETAAS	Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi
AES	Atomik emisyon spektroskopisi
ICP	İndüktif eşleşmiş plazma
DVB	Divinil benzen
EPA	Çevre Koruma Ajansı
WHO	Dünya Sağlık Teşkilatı
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
HMA	Hekza metilen diamin
HMDTC	Hekzametilenditiokarbamat
CMC	Kritik misel konsantrasyonu
PAN	1-(2-piridilazo)-2-naftol
XRD	X-ray difraksiyonu
APDC	Amonyum pirolidin ditiyokarbamat
FTIR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
ANOVA	Varyans analizi
RSD	Bağıl standart sapma



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 pH = 7,4'te Zn^{2+} şeklindeki Zn'nun fraksiyonları (www.coldcure.com)	4
Şekil 2.2 İyon değıştiricilerin sınıflandırılması (Akçin, 1987)	18
Şekil 2.3 Flotasyon işlemi için kullanılan düzenekler (Cundeva, 2001).....	31
Şekil 4.1 Flotasyon düzeneği	49
Şekil 4.2 pH'a bağlı olarak reçinede tutulan % çinko.....	52
Şekil 4.3 pH'a bağlı olarak çözeltide kalan çinko miktarı	52
Şekil 4.4 Çinko konsantrasyonuna bağlı olarak reçinede tutulan % çinko	53
Şekil 4.5 Çinko konsantrasyonuna bağlı olarak çözeltide kalan çinko miktarı	54
Şekil 4.6 Karıştırma süresine bağlı olarak reçinede tutulan % çinko	55
Şekil 4.7 Karıştırma süresine bağlı olarak çözeltide kalan çinko miktarı.....	56
Şekil 4.8 Reçine miktarın bağlı olarak reçinede tutulan % çinko	57
Şekil 4.9 Reçine miktarına bağlı olarak çözeltide kalan çinko miktarı.....	57
Şekil 4.10 pH'a bağlı olarak reçinede tutulan % kadmiyum	59
Şekil 4.11 pH'a bağlı olarak çözeltide kalan kadmiyum miktarı.....	59
Şekil 4.12 Kadmiyum konsantrasyonuna bağlı olarak reçinede tutulan % kadmiyum.....	60
Şekil 4.13 Kadmiyum konsantrasyonuna bağlı olarak çözeltide kalan kadmiyum	61
Şekil 4.14 Karıştırma süresine bağlı olarak reçinede tutulan % kadmiyum	62
Şekil 4.15 Karıştırma süresine bağlı olarak çözeltide kalan kadmiyum (mg/L).....	62
Şekil 4.16 Reçine miktarına bağlı olarak reçinede tutulan % kadmiyum	63
Şekil 4.17 Reçine miktarına bağlı olarak çözeltide kalan kadmiyum.....	64
Şekil 4.18 pH'a bağlı olarak reçinede tutulan % nikel.....	65
Şekil 4.19 pH'a bağlı olarak çözeltide kalan nikel miktarı.....	66
Şekil 4.20 Nikel konsantrasyonuna bağlı olarak reçinede tutulan % nikel	67
Şekil 4.21 Nikel konsantrasyonuna bağlı olarak çözeltide kalan nikel miktarı	67
Şekil 4.22 Karıştırma süresine bağlı olarak reçinede tutulan % nikel	68
Şekil 4.23 Karıştırma süresine bağlı olarak çözeltide kalan nikel miktarı.....	69
Şekil 4.24 Reçine miktarına bağlı olarak reçinede tutulan % nikel	70
Şekil 4.25 Reçine miktarına bağlı olarak çözeltide kalan nikel miktarı	70
Şekil 4.26 Çinko, nikel ve kadmiyumun reçinede tutulması üzerine pH etkisi	71
Şekil 4.27 Çinko, nikel ve kadmiyumun reçinede tutulması üzerine metal konsantrasyonunun etkisi	71
Şekil 4.28 Çinko, nikel ve kadmiyumun reçinede tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi	72
Şekil 4.29 Çinko, nikel ve kadmiyumun reçinede tutulması üzerine reçine miktarının etkisi. 72	
Şekil 4.30 Çinko çözeltisine ait Langmuir izotermi.....	78
Şekil 4.31 Çinko çözeltisine ait Freundlich izotermi	79
Şekil 4.32 Kadmiyum çözeltisine ait Langmuir izotermi	80
Şekil 4.33 Kadmiyum çözeltisine ait Freundlich izotermi.....	80
Şekil 4.34 Nikel çözeltisi için Langmuir izotermi	81
Şekil 4.35 Nikel çözeltisine ait Freundlich izotermi.....	82

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 4.1 Lewatit TP 207 reçinesinin özellikleri (www.ionexchange.com)	41
Çizelge 4.2 Çalışılan reçinenin kapasite ve nem miktarı	42
Çizelge 4.3 Örnek alınma zamanları	46
Çizelge 4.4 Sodyum Dodesil Benzen Sülfonatın özellikleri (Türk Henkel A.Ş.)	48
Çizelge 4.5 Çinko tutulması üzerine pH etkisi	51
Çizelge 4.6 Çinko tutulması üzerine çinko konsantrasyonunun etkisi	53
Çizelge 4.7 Çinko tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi	55
Çizelge 4.8 Çinko tutulması üzerine reçine miktarının etkisi	57
Çizelge 4.9 Kadmiyum tutulması üzerine pH etkisi	58
Çizelge 4.10 Kadmiyum tutulması üzerine kadmiyum konsantrasyonunun etkisi	60
Çizelge 4.11 Kadmiyum tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi	62
Çizelge 4.12 Kadmiyum tutulması üzerine reçine miktarının etkisi	63
Çizelge 4.13 Nikel tutulması üzerine pH etkisi	65
Çizelge 4.14 Nikel tutulması üzerine nikel konsantrasyonunun etkisi	66
Çizelge 4.15 Nikel tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi	68
Çizelge 4.16 Nikel tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi	70
Çizelge 4.17 Su örneklerindeki çinko	73
Çizelge 4.18 Su örneklerindeki kadmiyum	74
Çizelge 4.19 Su örneklerindeki nikel	75
Çizelge 4.20 Çinko, kadmiyum, nikel için flotasyon sonuçları	77
Çizelge 4.21 Çinkonun adsorpsiyon izoterm verileri	78
Çizelge 4.22 Çinko çözeltisine ait adsorpsiyon katsayıları	79
Çizelge 4.23 Kadmiyumun adsorpsiyon izoterm verileri	79
Çizelge 4.24 Kadmiyum çözeltisine ait adsorpsiyon katsayıları	80
Çizelge 4.25 Nikelin adsorpsiyon izoterm verileri	81
Çizelge 4.26 Nikel çözeltisine ait adsorpsiyon katsayıları	82
Çizelge 4.27 Çinko için yöntem kıyaslaması	83
Çizelge 4.28 Kadmiyum için yöntem kıyaslaması	84
Çizelge 4.29 Nikel için yöntem kıyaslaması	85

ÖNSÖZ

Bu tezi hazırlarken , laboratuvar ve araştırma çalışmalarımda benden desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, çalışmamın her aşamasında bana yardımcı olan hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. İkbâl Koyuncu'ya, çalışmalarım sırasında ilgi ve anlayış gösteren, her konuda destek olan, deneyimleri ve olumlu eleştirileri ile beni yönlendiren hocam sayın Prof. Dr. Göksel Akçin'e, benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen ve anlayış gösteren aileme ve arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.



ÖZET

Bu çalışmanın amacı su örneklerinde bulunan ağır metallerin zenginleştirilmesinde yeni bir yöntem geliştirmektir.

Yapılan çalışma iki ana bölümden oluşmaktadır.

Birinci bölümde zararlı etkileri olan çinko, kadmiyum ve nikel metallerinin giderilmesi için uygun reçine seçilmiş ve seçilen katyon değiştirici reçine ile bu metalleri uzaklaştırabilmek için optimum koşullar saptanmıştır. Bu optimum koşulların belirlenmesi için kesikli (batch) sistem ile çalışılmış ve metal tutulması üzerine pH, metal konsantrasyonu, karıştırma süresi ve reçine miktarının etkisi incelenmiştir.

Daha sonra belirlenen bu optimum koşullar sağlanarak su örneklerindeki Zn, Cd ve Ni, AAS ile tayin edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise su örneklerindeki çinkonun, kadmiyumun ve nikelin zenginleştirilmesi amacıyla flotasyon tekniği kullanılmıştır.

Flotasyon işlemi belirlenen optimum pH'da, köpük oluşturucu olarak sodyum dodesil benzen sülfonat, ve kompleks oluşturucu olarak hekzametilenditiyokarbamat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Flotasyon ile zenginleştirme işlemi yapıldıktan sonra metaller AAS ile tayin edilmiştir.

Her bir metal için kullanılan iki yöntem kıyaslanmış, çinko ve kadmiyum için flotasyonun daha iyi sonuç verdiği, nikel için ise iki yöntemin eşdeğer olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: İyon değiştirme, flotasyon, çinko, kadmiyum, nikel, AAS.

ABSTRACT

The aim of this study will be developing a new method for preconcentration of trace heavy metals in water samples.

This study was consisted of two main parts.

At the first part of the study convenient resin was chosen for removal of the zinc, cadmium and nickel which metals have harmful effects. And optimum conditions were determined. For removal of zinc, cadmium and nickel by ion exchange, the effects of pH, concentration, stirring time and amount of resin were investigated. These optimum conditions were chosen and metals in the water samples were determined with AAS.

The second part of the study for enrichment of zinc, cadmium and nickel flotation technique was used. The flotation process was made in optimum pH, using sodium dodecylbenzene sulfonate as foaming reagent and using hexametildithiocarbamate as complexing agent. After preconcentration of metals with flotation, metals determined with AAS.

For each metal two used enrichment method were compared, for zinc and cadmium flotation enrichment to be more effective and for nickel two methods to be equivalent were found.

Keywords: Ion-Exchange, flotation, zinc, cadmium, nickel, AAS.

1. GİRİŞ

Faaliyet ve üretimleri nedeniyle atıksuların oluşumuna neden olan konutlar, ticari binalar, endüstri kuruluşları, maden ocakları, kentsel bölgeler, tarımsal alanlar, sanayi bölgeleri, tamirhaneler, atölyeler, hastaneler ve benzeri kurum, kuruluş ve işletmelerden kaynaklanan atıksular doğal çevrenin kirlenmesine neden olmaktadır.

Çevre üzerindeki güçlü etkilerinden dolayı ağır metal iyonlarının saptanması oldukça önemlidir. Bununla birlikte düşük metal konsantrasyonu ve matriks etkisi gibi çeşitli faktörler metallerin saptanmasını güçleştirir. Zenginleştirme ve ayırma işlemleri ile bu problemler giderilebilir (Teo ve Chen, 2001).

Çeşitli örneklerdeki ağır metallerin doğrudan saptanması için öncelikle etkili bir zenginleştirme işlemi uygulanır (Giokas D.L. vd., 2002).

Son yıllarda birlikte çöktürme, ekstraksiyon, katı faz ekstraksiyonu, bulanma noktası ekstraksiyonu (cloud point extraction), flotasyon gibi farklı teknikler ve iyon değiştirme reçineleri, aktif karbon, naftalin gibi katı maddeler ağır metallerin zenginleştirilmesi için kullanılmaktadır (Pourreza ve Mousavi, 2004).

Bu çalışmanın amacı; içme sularında eser miktarda bulunan ağır metallerin hızlı, basit ve doğru bir yöntemle tayin edilebilmesi için zenginleştirme tekniklerinin uygulanmasıdır.

Metalurjide minerallerin konsantre edilmesinde yada seçici olarak ayrılımlarında kullanılan flotasyon işlemi zenginleştirme tekniği olarak kullanılarak geliştirilmeye çalışıldı. Sık kullanılan ve bilinen bir teknik olan iyon değiştirme tekniği de uygulanarak flotasyon tekniği ile kıyaslandı.

Makedonya ve Türkiye arasında yürütülen TBAG-U/16 (101T103) numaralı proje kapsamında; mevsimsel olarak alınan içme sularında Zn, Cd, Ni metalleri iki yöntem ile tayin edildi. Çalışmanın birinci kısmında; söz konusu metallerin uzaklaştırılması için uygun reçine araştırıldı ve bu iyon değiştirici reçinenin optimum koşulları belirlendi ve bu belirlenen koşullarda su örneklerindeki Zn, Cd ve Ni metalleri tayin edildi. İkinci kısmında ise; içme sularında Zn, Cd, Ni 'in tayinde flotasyon yöntemi uygulandı.

2. GENEL BÖLÜM

2.1 Çalışılan Ağır Metaller Hakkında Bilgi

2.1.1 Çinko

2.1.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Simgesi	: Zn
Renk	: Mavimsi beyaz
Atom Numarası	: 30
Atom Ağırlığı	: 65,38
Atom Hacmi	: 9,2
Atom Çapı	: 133
Özgül Ağırlığı	: 7,14 g/cm ³
Erime Noktası	: 419,5 °C
Kaynama Noktası	: 907 °C
Elektron Düzeni	: [Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Yükseltgenme derecesi	: 2 ⁺
İzotoplarının kütle numaraları	: 64, 66, 67, 68, 70
İyonlaşma enerjisi, kJ/mol	
Birinci	: 906
İkinci	: 1733
Elektrot Potansiyeli E ⁰ ,V	: -0,763
Kristal Yapısı	: Hegzagonal

2.1.1.2 Doğada Bulunuşu

Doğada genellikle mineralleri şeklinde bulunur. Çinko mineralleri doğada genellikle kurşun mineralleri ile birlikte bulunur. Volkanik kayaların hemen hepsinde çinko vardır.

Demir içeren minerali Marmarit olarak adlandırılır.

Sifalerit minerali (çinko blendi , ZnS)

Zinkit minerali (ZnO)

Gaslonit minerali (ZnSO₄.7H₂O)

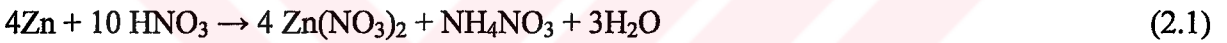
Simitsonit ya da Kalamın minerali (ZnCO₃)

2.1.1.3 Genel Özellikleri

Gümüş gibi parlaktır. Hegzagonal şekle sahiptir. Daha elektropozitif metalleri korozyondan korumak için kaplama yapımında kullanılır. Kuru haldeki brom, klor, flor çinkoya etki etmez ama nemli haldeyken çinko ile reaksiyona girerek ZnBr₂, ZnCl₂, ZnF₂ oluşur.

Çinko asit ve mineralde kolaylıkla çözünür.

Çinko kuvvetli bir indirgendir. Nitrat asidini indirger.



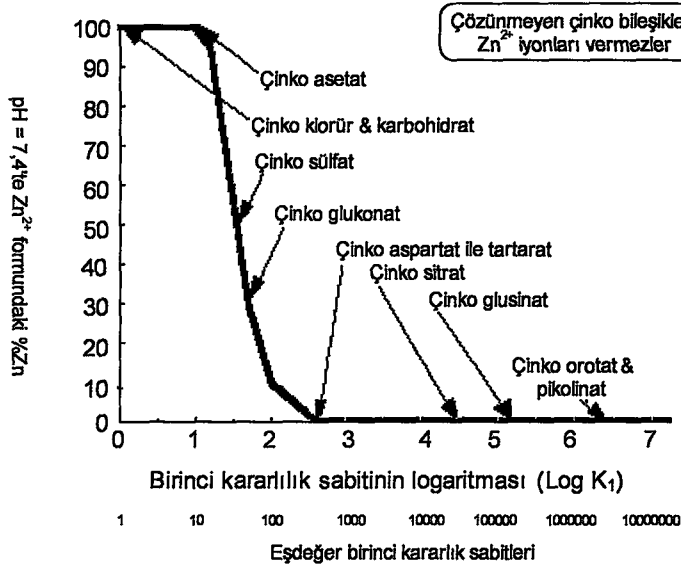
Sıcak NH₄OH da çinkat oluşturarak çözünür.



Oda sıcaklığında havadan etkilenmez ama 225 °C'nin üzerinde yükseltgenir.

Şekil 2.1'de görüldüğü gibi vücut sıvısı pH'ı olan pH 7,4'te çinkonun Zn²⁺ formunda bulunma yüzdesi çinkonun ligand ile bağlanma kuvvetine bağlıdır. Çinko asetat gibi düşük kararlılık sabitine sahip (log K₁ = 1,03) çinko bileşikleri ortama fazla miktarda Zn²⁺ iyonları verirken, çinko glukonat gibi yüksek kararlılık sabitine sahip (log K₁ = 1,70) çinko bileşikleri ortama daha az Zn²⁺ vermektedir.

Bunun yanısıra düşük pH'larda yani asidik alanda çinko- ligand kompleksleri ortama daha fazla serbest metal iyonu verirken, yüksek pH'larda yani bazik alanda ise daha çok metal hidroksitleri vermektedir.



Şekil 2.1 pH = 7,4'te Zn^{2+} şeklindeki Zn'nun fraksiyonları (www.coldcure.com)

2.1.1.4 Alaşımları

Cu-Zn (Pirinç)

Fe-Zn (Galvanize alaşımlar)

Esas bileşenin Zn olduğu alaşımların özellikleri şunlardır; döküm işi kolay yapılır çünkü alaşım kolay erir. 400-425 °C 'de alaşıma alüminyum katılması işlenebilme kuvvetini artırır çünkü tanecik boyutu küçülür.

2.1.1.5 Eldesi

Zenginleştirilmiş çinko mineralleri pirit fırınında kavrulur.



Ele geçen çinko oksit kömür veya karbon monoksit ile metalik çinkoya indirgenir.



Bu yöntemlerde sıcaklık sürekli çinkonun kaynama noktası olan 906 °C'nin üzerinde tutulur. Çinko genellikle küçük bir fırın olan Mufla Fırınında elde edilir.

Mufla Fırınları jeneratör gazı ile ısıtılır. Buharlaştıran çinko toplama kabında sıvılaşır. Çinko

eldesi destilasyonla yapıldığı için kayıp çoktur. Öte yandan çinko Mufla fırınında çeşitli bileşikler oluşturur. Bu nedenle termik yöntem yerine elektrolitik yöntem (Kuss Yöntemi) kullanılmaktadır. Bunun için kavrulmuş mineral sülfat asidinde çözülür ve çinko sülfat çözeltisi elektroliz edilerek civa katotta metalik çinko ayrılır (Baykut, 1979).

2.1.1.6 Reaksiyonları

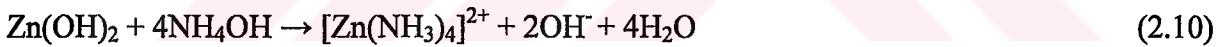
1. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ çözeltisi ile beyaz renkli, asitlerle çözünen ZnS çökeltisi meydana gelir.



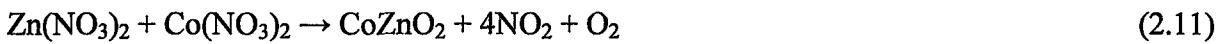
2. Alkali hidroksit çözeltileri ile $\text{pH} = 6,8 - 8,3$ 'de beyaz renkli $\text{Zn}(\text{OH})_2$ çökeltisi meydana gelir. Ortamda NH_4^+ tuzları varlığında çökelti oluşmaz. Çinko hidroksit reaktif fazlasında ($\text{pH} = 11$ 'in üstünde) ve mineral asitlerde çözünür.



3. NH_4^+ tuzları aşırısı bulunmayan örnek çözeltilisine NH_4OH ilave edilirse, Zn^{2+} varlığında, reaktif fazlasında hekzamin ya da tetramin kompleksi vererek çözünen $\text{Zn}(\text{OH})_2$ meydana gelir.



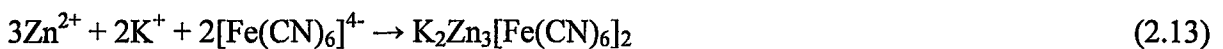
4. Bir platin tel ucuna alınan çinko nitrat, oksit veya hidroksit; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ çözeltilisine batırıldıktan sonra bek alevinde ısıtılırsa yeşil renkli (Rinmann yeşili) oksit meydana gelir.



5. Civa tiyosiyanat çözeltisi ile beyaz renkli, kristal yapıda çinkotetrasiyanatomerkürat(II) çökeltisi verir.

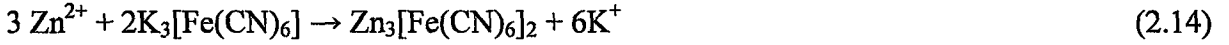


6. Potasyum hekzasiyanoferrat (II) ile beyaz renkli çinko potasyum hekzasiyanoferrat(II) çökeltisi elde edilir.



7. Potasyum hekzasiyanoferrat(III) ile sarı kahverengi çökelti elde edilir. Bu çökelti HCl ve

NH₄OH da çözünür.



(Afşar ve Karşıl原因, 1987).

2.1.1.7 Su Kalite Kriterleri

Çinko tabii olarak su içinde bulunabilir. Suda rastlanan maksimum miktar 50 mg/L'dir. Suda çinko miktarının fazla olması korozyon olayını hızlandırmaktadır. Bu sebeple su içinde çinko miktarının sınırlı olması istenmektedir (Kalkanlı ve Topçu, 2000). Türk Standartları'na göre (TSE) su içindeki çinko miktarı 5 mg/L' den fazla olmamalıdır. Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) ya göre 3 mg/L' yi aşmamalıdır. Amerika Çevre Koruma ajansı (EPA) ya göre maksimum miktar 5 mg/L olmalıdır (www.iski.gov.tr)

2.1.1.8 Çinkonun Kullanım Alanları

Çinkonun büyük kısmı demiri korozyondan korumak için kaplamakta kullanılır. Çinko ile kaplanmış demire galvanize demir denir.

Düşük erime sıcaklığına sahip olduğu için kompleks bileşenlerin basınçlı kalıp dökümünde ve pirinçte alaşım elementi olarak kullanılmaktadır.

Çinko ayrıca kuru pil, matbaa harfleri, inşaat malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Çinko sülfat suni elyaf yapımında, tekstil sanayiinde, ziraatte ağaçların korunmasında ve hayvan yiyecelerinde kullanılırken; çinko oksit pigment, kozmetik sanayiinde , fotokopi makinalarında fotoiletkenlerde ; çinko sülfür ise televizyon ekranlarında ve karanlıkta görünmeleri için saat ibrelerinin kaplanmasıda kullanılmaktadır (Petrucchi ve Harwood, 1995).

2.1.1.9 Çinkonun Zehirliliği

Çinko metali ve birçok bileşiği diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterirler. Çinko tuzlarının zehirliliği çinkodan daha fazla, yapısında bulunduğu bileşiğin anyonik kısmının zehirliliğine bağlıdır. Örneğin; çinko kromatın (ZnCrO₄) yüksek zehirleyici ve kanserojen özelliği Zn²⁺ yüzünden değil anyonik CrO₄²⁻ bileşeni sebebiyledir.

2.1.1.10 Çinkonun Canlılar Üzerine Etkisi

Çinko insanlar ve tüm bitki formları ile hayvan yaşamları için önemli ve yaşamsal

elementlerden birisidir. Gelişme, deri bütünlüğü ve fonksiyonu, bağışıklık gücü, yara iyileşmesi, karbonhidrat, yağ, protein, nükleik asit sentezi gibi metabolik olaylar için gereklidir. Çinko yetersizliği, gelişim bozuklukları, cinsiyet ve iskeletin gelişmemesi, deri iltihabı, kellik ve iştah azalmasına yol açmaktadır.

Çinko ve çinko tuzlarından zehirlenme nadiren görülmektedir. Besin kaplarından çinkonun çözünmesiyle kirlenen besinin tüketilmesi veya mesleki koşullar altında çinko ya da çinko oksit tozunun solunumuyla zehirlenme ortaya çıkabilmektedir. Uzun süre çinko oksit buharı soluyanlarda ‘Çinko-Ateşi’ olarak adlandırılan rahatsızlıklar ortaya çıkar ama sonuçta herhangi bir yan etki bırakmadan birkaç gün içinde geçer. Zehirlenme belirtileri sindirimde sıkıntı, ishal, mide bulantısı ve karın ağrısı şeklindedir. Aşırı dozda elementel çinko alındığında, uyuşukluk, kas fonksiyonlarında düzensizlik ve yazmada zorluk çekme gibi belirtiler görülebilir. Çalışma yerlerinde toz olarak havada izin verilen değer 10 mg/m^3 tür

(Kartal vd.,2004).

2.1.2 Kadmiyum

2.1.2.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Simgesi	: Cd
Renk	: Gümüş gibi parlak
Atom Numarası	: 48
Atom Ağırlığı	: 112,40
Atom Hacmi	: 13,1
Atom Çapı (pm)	: 149
Özgül Ağırlığı	: 8,65 g/cm^3
Erime Noktası	: 320,9 $^{\circ}\text{C}$
Kaynama Noktası	: 765 $^{\circ}\text{C}$
Elektron Düzeni	: [Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
Yükseltgenme derecesi	: 2 ⁺
İzotoplarının kütle numaraları	: 106,108,110,111,112,113,114,116

İyonlaşma enerjisi, kJ/mol

Birinci : 867

İkinci : 1631

Elektrot Potansiyeli E^0 , V : -0,403

Kristal Yapısı : Hegzagonal

2.1.2.2 Doğada Bulunuşu

Doğada kadmiyum yalnız başına bulunmaz, çinko mineralleri yanında bulunur.

Kadmiyumun en önemli cevheri glikonit (CdS) dir.

2.1.2.3 Genel Özellikleri

Kadmiyum gümüş gibi parlak bir metaldir. Havada oda sıcaklığında dayanıklı fakat yüksek sıcaklıklarda dayanıksızdır ve CdO vermek üzere yükseltgenir. Yükseltgen olmayan asitlerde güç, seyreltik nitrat asidinde kolay çözünür.

2.1.2.4 Alaşımları

Esas kısmını kadmiyumun oluşturduğu altın, platin ve bakırla verdiği alaşımları kırılgandır. Kurşun, kalay ve gümüş ile işlenebilen alaşımlar ve malgama oluşturur. Kadmiyum bakır, kurşun, kalay, çinko ve nikel ile lehim oluşturur. En çok kullanılanı kadmiyum-civa lehimleridir.

Yaklaşık %50 Kadmiyum içeren kadmiyum-bakır alaşımları bakır ve bronz kadmiyum katmak için kullanılır. %0,7-1 oranında kadmiyum içeren bakır işlenebilir olması, yüksek iletkenliği ve kuvveti nedeniyle trolleybüs trenlerinin yapılmasında kullanılır.

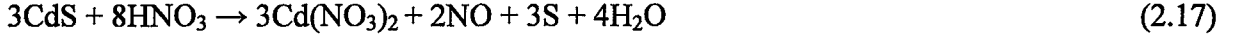
Kadmiyumun civa ile oluşturduğu malgamalar durunca kristalleşir ve dişçi alaşımı olarak kullanılır.

2.1.2.5 Eldesi

Çinkonun elde edilişi yani distilasyon ve indirgenmesi sırasında kadmiyum da çinko ile birlikte ayrılır. Ama kadmiyum oksit, çinko oksitten daha kolay indirgenir ve metalik kadmiyum çinkodan daha uçucudur. Bu nedenle distilasyon sırasında ilk ele geçen çinkonun yanında kadmiyum daha çok bulunur. Distilasyonu yinelemekle saf kadmiyum ele geçer (Baykut,1979).

2.1.2.6 Reaksiyonları

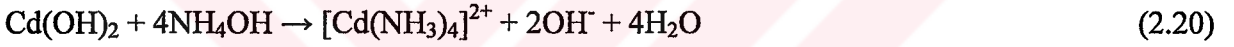
1. Asitli ortamda H_2S ile sarı renkli CdS çöker. Çökelti seyreltik HCl de, H_2SO_4 de ve seyreltik HNO_3 de S ayrılması ile çözünür.



CdS 'nin CN^- çözeltisinde CuS 'a göre daha az çözünmesinden faydalanarak, seyreltik CN^- li ortamda CdS çöktürülerek Cu^{2+} dan ayrılır. CdS ancak derişik CN^- li ortamda çözünür.



2. NH_4OH ile beyaz renkte çöken $Cd(OH)_2$, reaktif fazlasında renksiz tetramin kompleksi vererek çözünür.



Kadmiyum tetramin kompleksi çözeltisine H_2S ilave edilirse CdS tekrar çöker.



3. Alkali hidroksit çözeltileriyle oluşan $Cd(OH)_2$ çökeltisi asitlerde, NH_4OH ve CN^- çözeltilerinde çözünür.



4. KCN çözeltisi ile reaktif fazlasında kompleks vererek çözünen $Cd(CN)_2$ çökeltisi elde edilir.



(Afşar ve Karşılayan, 1987).

2.1.2.7 Su Kalite Kriterleri

Çevredeki sulara karışan kadmiyumun çoğu kaplama işlemlerinden gelmektedir.

Türk standartları enstitüsüne göre su içindeki kadmiyum 0,005 mg/L olmalıdır. İçme suyundaki maksimum miktarı 0,01 mg/L'yi geçmemelidir (www.iski.gov.tr).

Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) ya göre 0,005 mg/L' yi aşmamalıdır. Amerika Çevre Koruma ajansı (EPA) ya göre maksimum miktar 0,005 mg/L olmalıdır (Environmental Health Laboratories).

2.1.2.8 Kadmiyumun Kullanım Alanları

Kadmiyum demir levhaların kaplanarak oksijenin etkisinden korunmasında (paslanmaya karşı), diş dolgularının yapımında, düşük erime noktalı alaşımın hazırlanmasında, nikel-kadmiyum akümülatörlerinin yapımında kullanılır (Baykut, 1987).

Kadmiyum oksit elektrolitik kaplamacılıkta, piller, katalizör alanlarında ve nematodlara karşı; kadmiyum sülfür güneş pilleri, pigment ve fotoiletken üretiminde; kadmiyum sülfat ise standart volta pillerinde kullanılmaktadır (Petrucci ve Harwood, 1995).

2.1.2.9 Kadmiyumun Zehirliliği

Kadmiyum ve bileşikleri zehirlidir.

Kadmiyum çevredeki en zararlı eser elementtir. Oldukça zehirlidir ve yaşayan canlıların vücudunda depolanır (Pourreza ve Mousavi, 2004).

2.1.2.10 Kadmiyumun Canlılar Üzerine Etkisi

Kadmiyum vücutta depolanır ve zehirlenmeye neden olabilir. Kadmiyum zehirlenmesinin belirtilerinden biri çok şiddetli kemik ağrılarıdır. Bunun yanı sıra karaciğerde hasar, böbrek yetmezliği ve akciğer hastalıklarına da neden olmaktadır.

Kadmiyum zehirlenmesinin nedeni enzimlerde çinko yerine kadmiyumun geçmesidir. Çinko kullanımı arttıkça, çinko içinde bulunan kadmiyumdan ileri gelen zehirlenmelerde artmaktadır (Petrucci ve Harwood, 1995).

2.1.3 Nikel

2.1.3.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Simgesi

: Ni

Renk	: Gümüş gibi parlak beyaz
Atom Numarası	: 28
Atom Ağırlığı	: 58,71
Atom Hacmi	: 6,6
Atom Çapı (pm)	: 125
Özgül Ağırlığı	: 8,91 g/cm ³
Erime Noktası	: 1455 °C
Kaynama Noktası	: 2730°C
Elektron Düzeni	: [Ar] 3d ⁸ 4s ²
Yükseltgenme derecesi	: 2 ⁺ , 3 ⁺
İzotoplarının kütle numaraları	: 58, 60, 61, 62, 64
İyonlaşma enerjisi, kJ/mol	
Birinci	: 737
İkinci	: 1753
Üçüncü	: 3393
Elektrot Potansiyeli E ⁰ , V	: -0,257
Kristal yapısı	: Hegzagonal

2.1.3.2 Doğada Bulunuşu

Doğada metalik nikel çok az bulunur. Mineralleri halinde oldukça çoktur. En önemli mineralleri;

Nikelin (NiAs)

Nikel Blendi(NiS)

Arsenikli Nikel Galeni (NiAsS)

Bunsenit (NiO)

2.1.3.3 Genel Özellikleri

Nikel gümüş parlaklığında, tel ve levha haline gelebilen ve magnetik özelliği olan bir metaldir. Nitrik asitte çözünebilirken seyreltik hidroklorik ve sülfirik asitte az oranda çözülebilmekte, sıcak soğuk su veya amonyakta ise hiç çözünürlük göstermemektedir. Havaya karşı dayanıklı olduğundan ve kolayca parlatıldığından birçok aracın yapım ve kaplanması için kullanılmaktadır.

2.1.3.4 Alaşımları

Nikel, ilk bulunuşundan sonra uzun bir süre boyunca nikel içeren alaşımların üretilmesinde kullanılmıştır. ‘Alman Gümüşü’ olarak bilinen nikel gümüşleri %5-20 oranında Zn, %10-30 oranında Ni, %9-10 oranında Pb, %0-6 oranında Sn, %0-3 oranında Fe, Si ve Mn içermektedir.

Diğer bir alaşımı altın-nikel alaşımıdır. Buna beyaz altın denir ve mücevher yapımında kullanılır.

Nikel-baryum alaşımı ise buji tellerinin yapımında kullanılır (Kartal vd., 2004).

2.1.3.5 Eldesi

Nikel pirotin adlı piritlerden elde edilir. Pirotin önce kavrulma işlemine uğratarak bileşimindeki demir, demir oksite yükseltgenirken nikel ve bakır sülfür halinde kalır. Bu ürün silis, kok ve kil ile karıştırılarak özel eritme işlemine uğrattılır. Bu yöntemde eriyerek akan ve ‘Nikel Matı’ adı verilen nikel sülfür yönünden zengin karışım alınarak kavurma işlemiyle oksit haline çevrilir. Oksitlerin derişik HCl ile çözülmesi sonucu elde edilen tuzlardan bazik ortamda $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ayrılır. Kızdırılan $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nikel oksit (NiO) haline dönüştürülerek kömür yardımı ile nikel indirgenir.



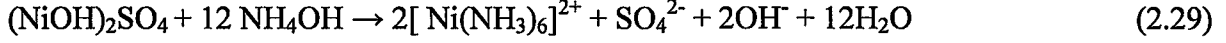
Nikelin arıtılması için uygulanan yola ise ‘Mond Yöntemi’ adı verilir. Bu yöntemde nikel $50-80^\circ\text{C}$ ’de, CO ile gaz durumunda olan ve kolayca ayrılan bir bileşik olan, nikel tetrakarbonil $\text{Ni}(\text{CO})_4$ oluşturur. Sıcaklığın yükselmesi sonucu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ayrışarak yeniden Ni oluşur. (Baykut, 1979).

2.1.3.6 Reaksiyonları

1. Ni^{2+} amonyum hidroksit ile önce yeşil çökelti verir.



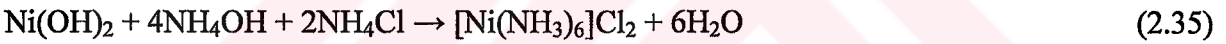
Çökelti reaktif fazlasında kompleks oluşumu ile mavi renkli çözelti verir.



2. Ni^{2+} katyonu CN^- anyonu ile yeşil $\text{Ni}(\text{CN})_2$ çökeltisi verir. Bu çökelti CN^- fazlasında kompleks vererek çözünür. Oluşan açık sarı renkli çözeltiye asit ilave edilirse tekrar $\text{Ni}(\text{CN})_2$ çöker.



3. NaOH çözeltisi ilavesi ile yeşil renkli $\text{Ni}(\text{OH})_2$ çöker. Çökelti reaktif fazlasında çözünmez. Mineral asitlerde, NH_4OH ve NH_4Cl bulunduran ortamda kompleks vererek çözünür. Cl_2 , Br_2 etkisiyle $\text{Ni}(\text{OH})_3$ 'e yükseltgenir.



4. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ile sarı yeşil renkte çökelti verir. Oluşan çökelti asitlerle çözünmez, NH_4OH ile çözünür.



5. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ile yeşilimsi sarı renkte çökelti verir.



(Afşar ve Karşıl原因, 1987).

2.1.3.7 Su Kalite Kriterleri

Nikel, metal işleme ve kaplama endüstrisinden atık sulara geçer. Dünya Sağlık Teşkilatı

(WHO) ya göre 0,003 mg/L' yi aşmamalıdır. Amerika Çevre Koruma ajansı (EPA) ya göre maksimum miktar 0,005 mg/L olmalıdır (Environmental Health Laboratories).

2.1.3.8 Nikelin Kullanım Alanları

Nikelin ana kullanım alanı paslanmaz çelik, bakır-nikel alaşımları ve diğer korozyona dayanıklı alaşım üretimleridir. Saf nikel kimyasal katalizör olarak elektrolitik kaplamada ve alkali pillerde, pigmentler, madeni para, kaynak ürünleri, mıknatıslar, elektrotlarda, elektrik fişlerinde, makine parçaları ve tıbbi protezlerde kullanılmaktadır.

2.1.3.9 Nikelin Zehirliliği

Nikelin bilinen biyolojik fonksiyonu olmamakla birlikte orta seviyede zehirleyici özelliği vardır. Nikelin organik formu, inorganik formundan daha zehirleyicidir.

Bazı bitki türleri için yararlı bir element olan nikel belli bir doz aşımında (0,18-5 ppm) zehirleyici olmaktadır (Kartal vd., 2004).

2.1.3.10 Nikelin Canlılar Üzerine Etkisi

Nikel deriyi tahriş etmesinin yanında kalp-damar sistemine çok zararlı ve kanserojen bir metaldir. Zararlı etkilerine rağmen nikel ve tuzlarıyla zehirlenme nadir rastlanan bir vakadır.

2.2 Zenginleştirme Teknikleri

2.2.1 Ekstraksiyon

Organik ve anorganik bileşiklerin elde edildiği hammaddelerin hemen hemen çoğunda, bu bileşikler diğer maddelerle fiziksel veya kimyasal olarak bağlı bulurlar. Bu bileşikleri ham maddelerinden elde etmek veya hammaddeyi zenginleştirmek amacı ile 'seçimli çözme (ekstraksiyon)' işlemi uygulanır. Ham maddenin katı olması ve sıvı bir çözücü kullanılması halinde işleme 'katı-sıvı ekstraksiyonu', hammaddenin sıvı olması ve yine sıvı bir çözücü kullanılması halinde ise işleme 'sıvı-sıvı ekstraksiyonu' adı verilir. Birinci işlem daha çok metalurjide maden filizlerinin zenginleştirilmesinde ikinci işlem ise kimya endüstrisinde kullanılmaktadır (Akçin, 1987).

2.2.2 Buharlaştırma

Buharlaştırma, gaz halindeki ve uçucu maddelerin sıvı ya da katı numunelerden gaz fazına geçirilmesi işlemidir. Genellikle ya istenen eser elementler ya da matriks, birinin uçuculuğu ya da buhar basıncının yeterince yüksek ve diğerinin ise göz yumulacak kadar düşük olduğu

sıcaklıklarda seçimli olarak buharlaştırılabilirler. Bu nedenle örnekteki maddeler buharlaştırma işlemi sırasında ya da öncesinde uygun bileşiklere çevrilirler (Keçici, 2003).

2.2.3 Kromatografi

Çeşitli maddelerin hareketli bir faz yardımıyla, sabit bir faz üzerinde değişik hızlarda hareket etmeleri veya sürüklenmeleri esasına dayanır. Kromatografi yardımıyla başka metodlarla birbirinden ayrılması güç maddeleri saf olarak ayırmak mümkündür.

Kromatografinin sınıflandırılması, fazların temasa getiriliş şekline ve hareketli fazın fiziksel haline göre 2 şekilde yapılır. Fiziksel temasa getiriliş şekline göre ince tabaka, kağıt ve kolon kromatografisi olarak sınıflandırılır. Hareketli fazın fiziksel haline göre ise sınıflandırma gaz ve sıvı kromatografisi olmak üzere iki şekilde olur. Gaz kromatografisi de kendi arasında gaz-sıvı ve gaz-katı olarak, sıvı kromatografisi ise sıvı-sıvı (dağılım kromatografisi) ve sıvı-katı (adsorpsiyon kromatografisi) olarak ayrılır. Analitin sabit fazla olan etkileşimi genel olarak; sabit faz içerisinde analitin adsorplanması, dağılması, sabit fazla iyon değiştirmesi veya analit moleküllerinin yapısına göre ayrılması gibi genel olayları içerir (Keçici, 2003).

2.2.4 Çöktürme

Ayırma yöntemlerinin en eskilerinden biri olan çöktürme, anorganik eser analizlerinde bir zenginleştirme tekniği olarak da kullanılmaktadır (Keçici, 2003).

2.2.5 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, gaz sıvı veya herhangi bir çözeltilen çözünene ait molekül ya da iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesi olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon olayında adsorplanan maddenin ve adsorplayıcının elektriksel yükleri, polar karakterleri, iyon ve molekül çapları önemlidir. Ayrıca adsorplanan maddenin içinde bulunduğu çözücünün özellikleri, çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri adsorpsiyon verimini etkileyen diğer önemli faktörlerdir (Keçici, 2003).

2.2.6 Elektroforez

Elektroforez maddelerin yük/kütle oranlarına göre farklı hızda göç etme esasına dayanmaktadır. 1930 larda ortaya çıkmıştır ve uzun süre kağıt elektroforezi ve jel elektroforezi olarak biyopolimerlerin büyük miktarlarının ayrılması için kullanılmıştır. 1980 yıllarında kapiler elektroforezin ortaya çıkmasıyla yöntemin kullanımı artmıştır. Kapiler elektroforez çok küçük miktardaki maddelerin ayrılmasına ve kantitatif analizine imkan

vermiştir.

Elektroforezde ayrılma bir elektriksel alanda gerçekleşir. Elektriksel alanda anyonlar anoda katyonlar katoda göç ederler. Bu göç hızı iyonun yükünün artmasıyla artar, kütesinin artmasıyla azalır.

Bu yöntem biyokimya ve ilaç analizlerinde çok kullanılmaktadır.

2.2.7 Bulanma Noktası Ekstraksiyonu (Cloud Point Extraction)

Bulanma noktası ekstraksiyonu daha az madde kullanarak daha kısa zamanda ve daha düşük maliyetli bir yöntem olması nedeniyle oldukça kullanışlıdır. Suda çözünen kompleksler oluşturulduktan sonra metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve ekstraksiyonu yapılır. İşlem örnek içeren çözeltiden alınan belli bir miktarın, yüzey aktif madde ile karıştırılarak iki faz oluşturma ve santrifüj yapılarak fazların ayrılmasına dayanır (Manzoori ve Karim-Nezhad,2003).

2.2.8 İyon Değişimi

2.2.8.1 Temel Kurallar

Genel bir tanımlamayla iyon değiştiriciler değiştirilebilen katyon ve anyon taşıyan çözünmez katı maddelerdir. Bu iyonlar, iyon değiştirici elektrolit çözeltisi ile temasta bulunduğunda aynı işaretli diğer iyonların eşdeğer miktarlarıyla stokiyometrik olarak değiştirilebilirler. Değiştirilebilir katyon taşıyıcılar katyon değiştiriciler olarak ve değiştirilebilir anyon taşıyıcılar anyon değiştiriciler olarak adlandırılırlar. Bazı maddeler hem anyon hem de katyon değiştirebilirler bunlara amfoterik iyon değiştiriciler denir.

Tipik bir katyon değişimi:



Tipik bir anyon değişimi:



(X;iyon değiştiricinin yapısal ünitesini ifade eder; katı fazların altı çizilmiştir; (s) sulu çözelti içindeki elektroliti ifade eder).

İyon değişimi sorpsiyona benzer. Her iki olayda da çözünmüş türler bir katı tarafından tutulur. İki olay arasındaki karakteristik fark iyon değişiminin sorpsiyonun tersine stokiyometrik bir

işlem olmasıdır. Çözeltiden alınan her bir iyon aynı işaretli diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarları ile yer değiştirir. Diğer yandan sorpsiyonda yer değiştirme olmadan iyonlar alınır. Bu fark oldukça önemlidir. Bununla birlikte hemen hemen tüm iyon değişim işlemi elektrolitin absorpsiyon ve desorpsiyonu ile birlikte gerçekleştiği için pratikte bunu uygulamak zordur.

İyon değiştiriciler karakteristik özelliklerini yapılarına özgü niteliklerine borçludurlar. Kimyasal bağlarla yada şebeke enerjisi ile bir arada tutulan bir iskelet içerirler. Bu iskelet yapı zıt işaretli iyonlarla karşılanan oldukça fazla pozitif yada negatif elektrik yükü ile yüklüdür ve bunlar karşıt iyon olarak adlandırılır. Karşıt iyonlar iskelet yapısı içinde serbestçe hareket ederler ve aynı işaretli diğer iyonlar ile yer değiştirebilirler. Bir katyon değiştiricinin iskelet yapısı makro moleküler yapıda yada kristal halde bir polianyon yapıda anyon değiştiricinininki ise polikasyon yapıda kabul edilebilir. Basit olarak iyon değiştirici gözenekleri içinde karşıt iyonlar bulunan bir sünger gibi düşünülebilir. Sünger bir çözelti içine daldırıldığında karşıt iyonlar gözeneklerden ayrılır ve çözeltide yüzerler. Bununla birlikte elektronötrallite korunmalıdır, süngerin aşırı elektrik yükü her zaman gözeneklerdeki karşıt iyon sayısına eşdeğer miktarda stokiyometrik olarak karşılanmalıdır.

Bu nedenle bir karşıt iyon süngerden ayrılırken buna eşdeğer olarak diğer bir karşıt iyon girmeli ve iskelet yapısındaki paylaşıma katılmalıdır.

Bir kural olarak iyon değiştirici çözelti ile temasta bulunduğu gözenekler yalnızca karşıt iyonlar tarafından değil aynı zamanda gözenekler içine girebilen çözücü ve çözünen tarafından da paylaşılır. Yalnızca çözücü molekülleri gözenekler içine girerse iyon değiştiricinin şişmesiyle sonuçlanabilir. Çözünen madde gözenekler içine girmişse absorplanma olarak adlandırılır bu gerçekte gözenek ve çözeltideki iki sıvı faz arasında çözünenin dağılmasıdır.

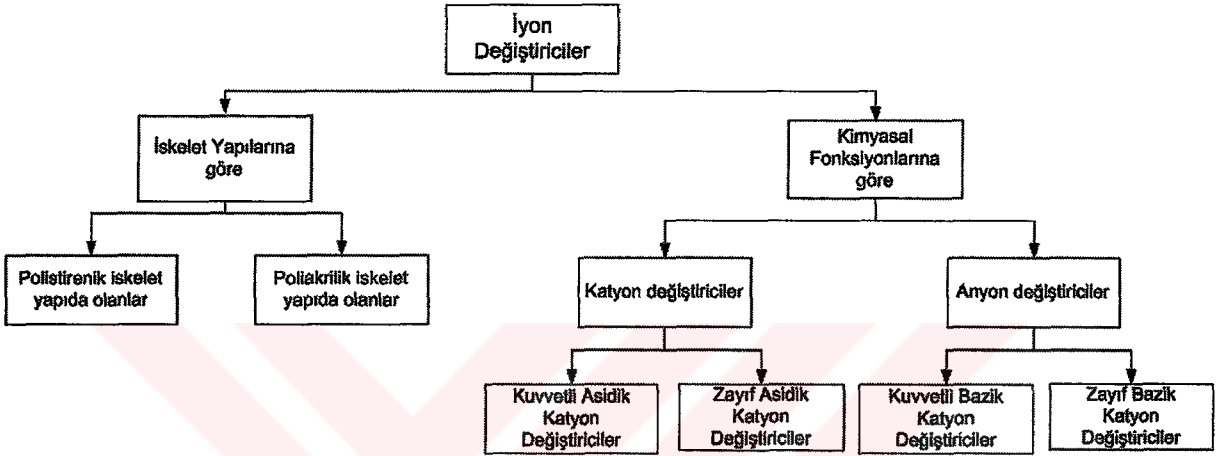
Elektrolitin absorpsiyonu iyon değiştiricinin karşıt iyon içeriğini yükseltir. İskelet yapısındaki yükleri karşılayanlara ek olarak bulunan absorplanmış karşıt iyonlara ikincil iyon (co-ions) olarak adlandırılanların eşdeğer miktarı eşlik etmektedir. İkincil iyonlar iskelet yapısını oluşturanlarla aynı işaretli yüke sahip hareketli iyonlardır. İyon değiştiricinin içeriğini oluşturan karşıt iyonlar yalnızca iskelet yapısındaki yüklerin büyüklüğüne değil aynı zamanda ikincil iyonların içeriğine de bağlıdır.

2.2.8.2 İyon Değiştiricilerin Yapısı ve Özellikleri

Pek çok farklı doğal ve sentetik ürünler iyon değiştirme özelliği gösterir. Bunların en önemlileri iyon değiştirici reçineler, iyon değiştirme kömürleri , mineral iyon değiştiriciler ve sentetik inorganik iyon değiştiricilerdir. Özel amaçlar için kullanılan çeşitleri de vardır.

Genel yapısal prensip elektrik yükleri ile yüklenmiş bir çatı (iskelet) ve hareketli karşıt iyonlar tüm iyon değiştiriciler için genel bir özelliktir.

İyon değiştiriciler şekil 2.2’de gösterildiği gibi sınıflandırılabilir.



Şekil 2.2 İyon değiştiricilerin sınıflandırılması (Akçin, 1987)

2.2.8.2.1 Mineral İyon Değiştiriciler

Doğal iyon değiştirici minerallerin çoğu kristal alüminsilikatlardır ve kasyon değiştirme özelliğine sahiptirler. Bu grup maddelerin karakteristik örnekleri zeolitler, analisit mineralleri, $\text{Na}[\text{Si}_2\text{AlO}_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kabazit, $(\text{Ca}, \text{Na})[\text{Si}_2\text{AlO}_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, harmatom, $(\text{K}, \text{Ba})[\text{Si}_5\text{Al}_2\text{O}_{14}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Heulandite, $\text{Ca}[\text{Si}_3\text{AlO}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve natrolite, $\text{Na}_2[\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Bu maddelerin hepsi alüminsilikat şebekesi içinde birbirine bağlı oluklar ve kanallar ile üçboyutlu iskelet yapısındadırlar.

2.2.8.2.2 Sentetik Anorganik İyon Değiştiriciler

Ticari olarak kullanılabilir ilk kasyon değiştiriciler soda, kaolin ve benzer bileşenlerin karışımının bileşimi ile hazırlanmıştır. Kasyon değiştiriciler özellikleri geliştirilmiş olarak alüminyum sülfat ve sodyum silikatın asidik çözeltilerinden yakma ile çökeltme ve bunu takiben jelatinimsi çökeltinin kurutulması ile hazırlanmıştır. Kimyasal bileşimleri içindeki jel kombinasyonları zeolitlere benzemektedir. Bununla birlikte şebeke yapısına zıt olarak silikajel ve iyon değiştirici reçinelerdekine benzer olarak düzensiz jel yapısına sahiptirler. Son

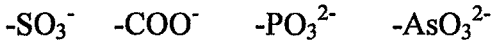
yıllarda düzenli kristal yapıda çeşitli zeolitler sentezlenmiştir.

2.2.8.2.3 İyon Değiştirme Kömürleri

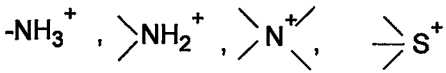
Pekçok kömür doğal iyon değiştiricidir. Karboksilik ve diğer zayıf asit grupları içerirler ve böylece kation değiştirici olarak kullanılabilirler.

2.2.8.2.4 İyon Değiştirme Reçineleri

İyon değiştiricilerin önemli bir sınıfı organik iyon değiştirme reçineleridir. İskelet yapıları düzensiz makro moleküler 3 boyutlu yapıda hidrokarbon zincirleri içerir aşağıdaki gibi iyonik gruplar taşır:



Anyon değiştiriciler ise aşağıdaki grupları taşır:



İyon değiştirici reçineler çapraz bağlı polielektrolitler gibidir. Reçinenin matriksi hidrofobiktir. Bununla birlikte hidrofilik bileşenler $-\text{SO}_3\text{H}^+$ gibi iyonik grupların birleşimi ile ortaya çıkmıştır.

Böyle gruplar içeren lineer hidrokarbon makromolekülleri suda çözülür. İyon değiştirme reçineleri çeşitli hidrokarbon zincirlerini birbirine bağlayan çapraz bağların oluşmasıyla çözünmez bir yapıdadırlar. Bir iyon değiştirme reçine partikülü bir tek makromoleküldür. Bunun bozunması karbon karbon bağlarının kırılmasını gerektirir. Böylece reçine tüm çözücüler içinde çözünmez bir yapı alır.

Ayrıca matriks esnektir ve uzatılabilir. Bu nedenle reçine çözücüyü alarak şişer. Reçinenin iskelet yapısı zeolitlerin tersine esnek rastgele dizilmiş bir şebekedir. Reçinenin kimyasal, termal ve mekanik kararlılığı ve iyon değiştirme davranışı temelde yapısına ve matriksin çapraz bağlanma derecesine ve doğasına ve bağlı iyonik grupların sayısına bağlıdır.

Çapraz bağlanmanın derecesi matriksin gözenek genişliğini ve böylece reçinenin şişebilmesini ve reçine içindeki karşıt iyonların hareketliliğini belirler. Yüksek derecede çapraz bağlı reçinenin gözenek genişliği yalnızca birkaç angstrom ($\text{\AA}$) değerindedir. Oldukça zayıf derecede çapraz bağlı ve tamamen şişmiş reçinenin gözenek genişliği 100 $\text{\AA}$ kadar çıkabilir. Yüksek derecede çapraz bağlı reçine oldukça serttir ve mekanik kırılmalara bozulmalara oldukça dayanıklıdır.

Ticari olarak bulunan reçinelerin çoğu yükseltgeyici ya da indirgeyici bileşenlerin bulunmadığı pek çok çözücü içinde kararlardır ve 100 °C den yüksek sıcaklıklara bile dayanıklıdır. Güçlü bazik anyon değiştirme reçineleri 60 °C nin üstünde bozunmaya başlar.

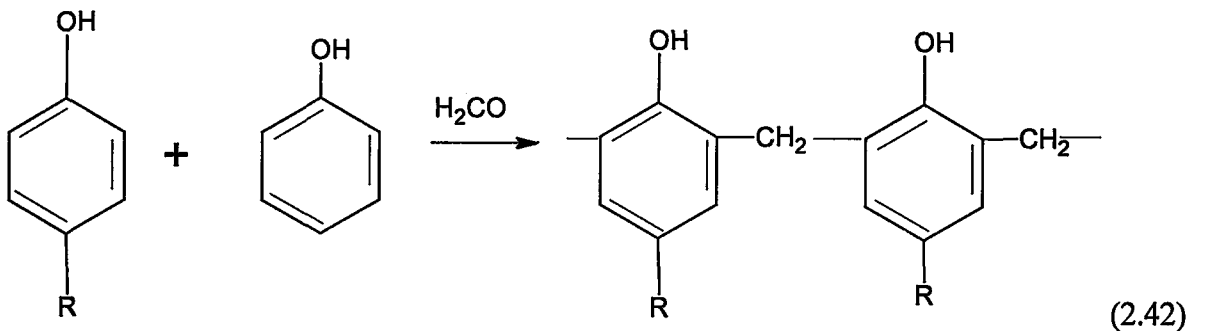
Reçinenin iyon değiştirme davranışı bağlı iyonik gruplar ile saptanır. Grupların sayısı iyon değiştirme kapasitesini saptar. Grupların kimyasal durumu iyon değişim dengesini etkiler. Grupların asitlik bazlık kuvveti önemli bir faktördür. -COO⁻ gibi zayıf asidik gruplar ancak yüksek pH da iyonize olur. Düşük pH da H⁺ ile birleşerek ayrılamayan -COOH oluştururlar ve böylece bağlı yükler gibi davranmazlar. -SO₃²⁻ gibi güçlü asidik gruplar düşük pH değerlerinde iyonize olabilirler. Benzer şekilde -NH₃⁺ gibi zayıf bazik gruplar pH yüksek olduğu zaman proton kaybederek yüksüz -NH₂ oluştururlar, ve -N⁺(CH₃)₃ gibi güçlü bazik gruplar yüksek pH da iyonize olurlar. pH'ın artış ya da azalışıyla bağlı yüklerin nötralizasyonunun ilerlemesi nedeniyle zayıf asidik ve zayıf bazik reçinenin etkin kapasitesi pH'a bağlıdır. Reçinenin tuz formu zayıf asit ve zayıf bazların tuzlarında olduğu gibi hidroliz olma eğilimindedir.

Bağlı iyonik grupların yapısı reçinenin seğiciliğini de etkiler. Bağlı iyonik gruplar ile birleşmeye meyilli olan karşıt iyonlar reçine tarafından tercih edilen iyon çifti yada kompleks oluştururlar. Örneğin sülfonik asit grubuna sahip reçine Ag⁺ tercih eder, karboksilik asit grubu taşıyan reçineler alkali özellikteki katyonları tercih ederler ve kelat gruplarına sahip reçineler ağır metal katyonlarını tercih ederler.

Farklı özelliklere sahip sayısız iyon değiştirici reçine hazırlanabilir. Yalnızca bağlı iyonik grupların yapısı ve sayısı değil aynı zamanda bileşimi, matriksin çapraz bağlanma derecesi çeşitlendirilebilir.

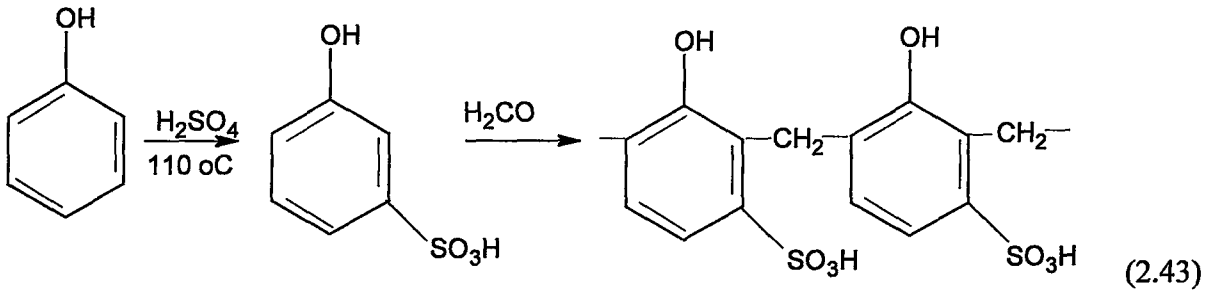
2.2.8.2.4.1 Katyon Değiştiriciler

Fenol ve formaldehitin kondenzasyon ürünü zayıf bir katyon değiştiricidir.

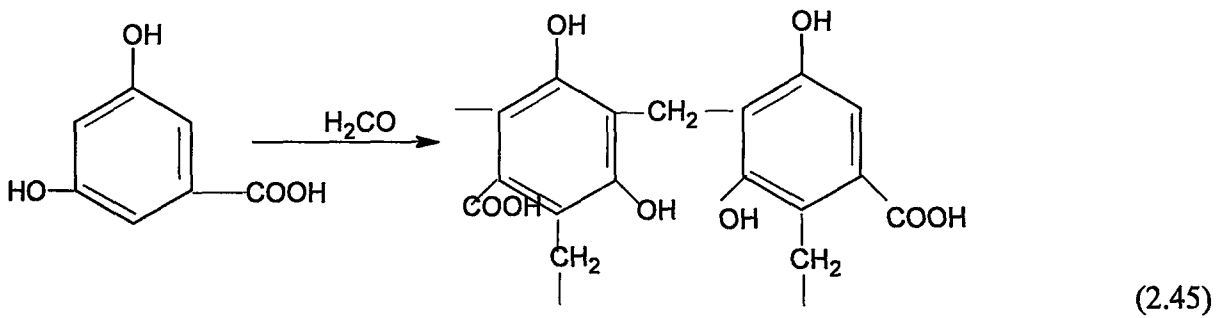
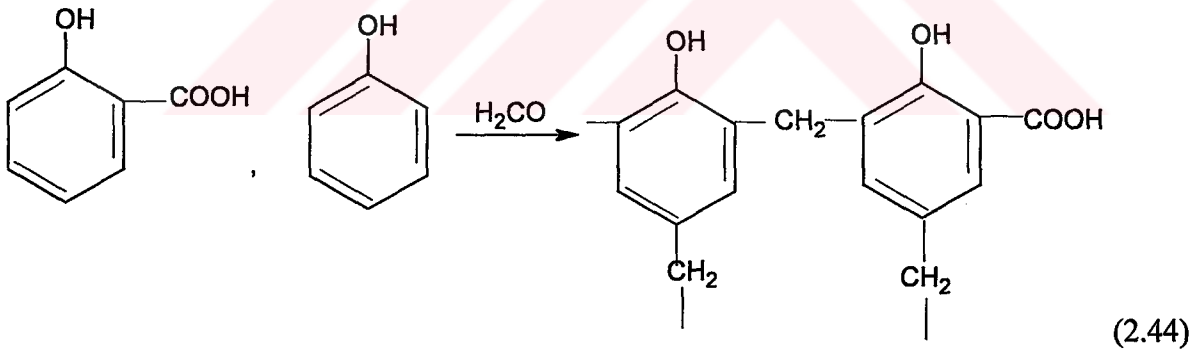


Kuvvetli asidik katyon değiştirici reçineler $-\text{SO}_3^{2-}$ gruplarını, zayıf asidik katyon değiştiriciler ise $-\text{COO}^-$ gruplarını taşırlar.

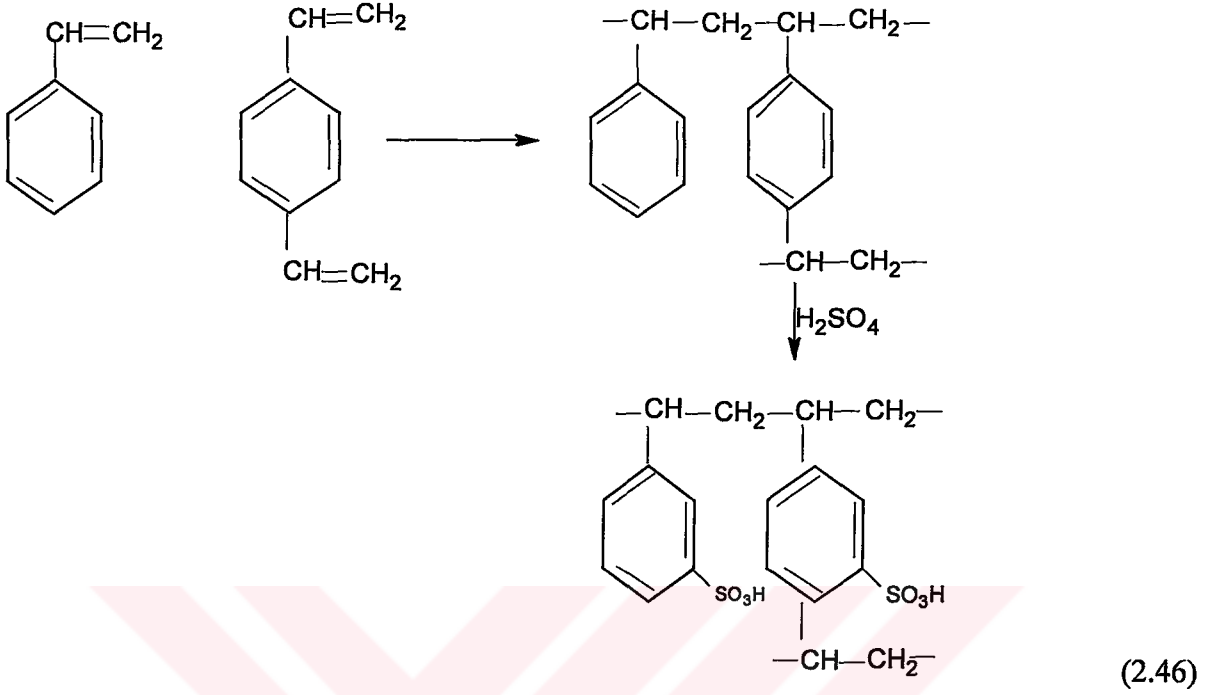
Kuvvetli asidik katyon değiştiriciler çeşitli yollarla elde edilebilirler. En basit yol fenolün polimerleştirilmeden önce sülfonasyona tabi tutulmasıdır. (Kondenzasyon polimerleri şeklinde elde edilmeleri).



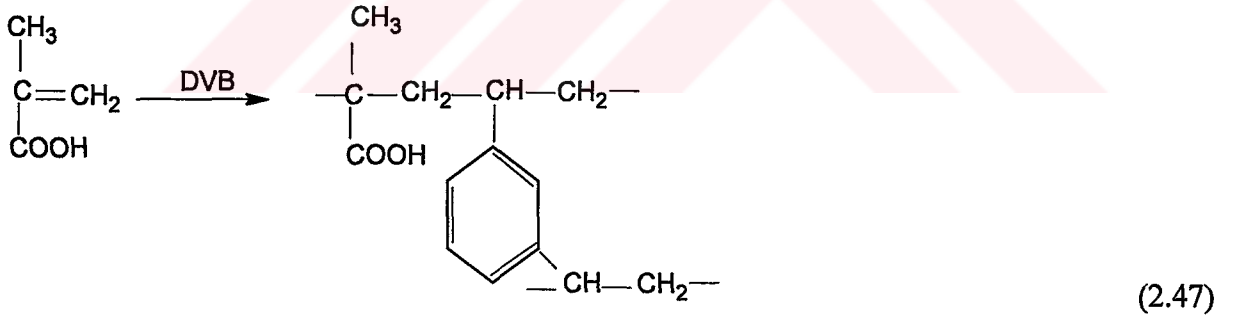
Zayıf asidik katyon değiştiriciler benzer bir yolla hazırlanabilir. Uygun monomerler salisilik asit ve 1,3,5-rezorsilik asittir.



Bunun yanısıra katyon değıştirciler vinil monomeri kullanılarak eklemeli polimerler (Addition Polymers) şeklinde de elde edilebilirler. Bu yolla elde etmek daha avantajlıdır. Çünkü çapraz bağlanma derecesi artmaktadır. Divinil benzen kullanılmaktadır.



Zayıf asidik katyon değıştirciler ise akrilik ya da metakrilik asidin divinil benzen ile birleşmesiyle oluşur.



2.2.8.2.4.2 Anyon Değıştirciler

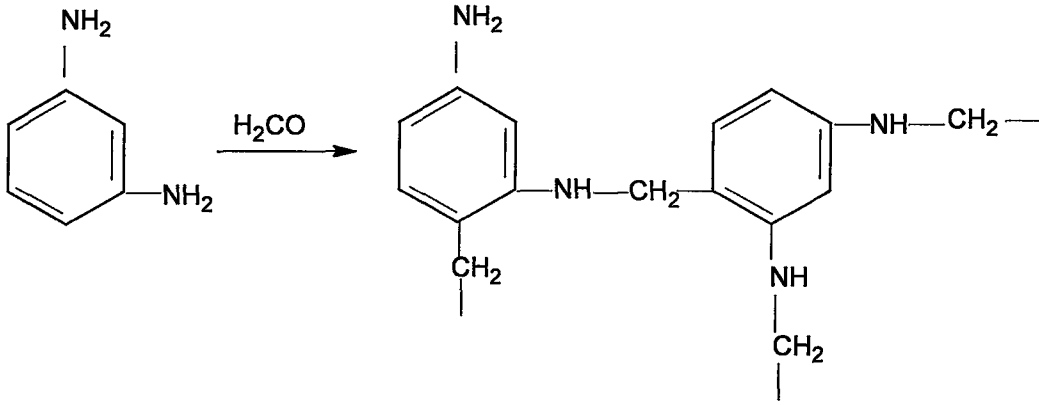
Kuvvetli bazik anyon değıştirciler kuarterner amonyum grupları içerirler.



Zayıf bazik anyon değıştirciler amin grupları taşırlar.

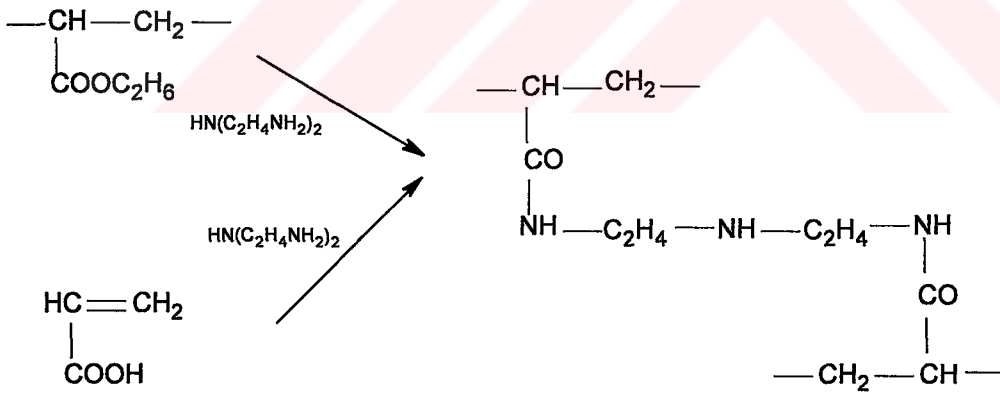


Anyon değiştiriciler aromatik aminlerden (örneğin metafenilendiamin) kondenzasyon ile elde edilebilirler.



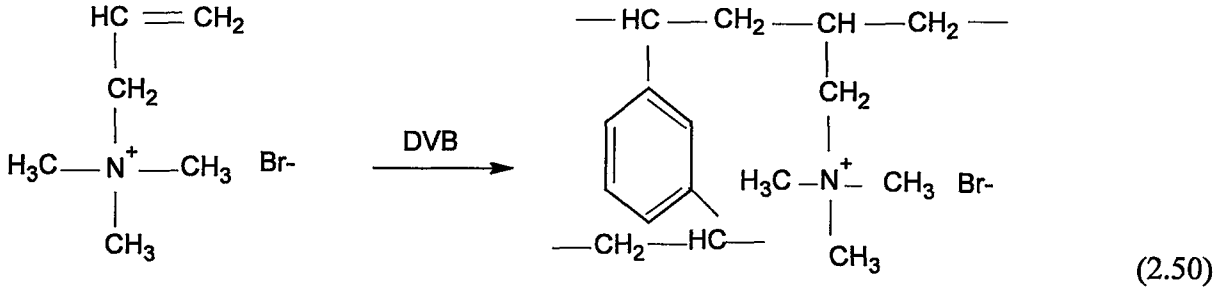
(2.48)

Zayıf bazik anyon değiştiriciler akrilik ve metakrilik asidin poliamin varlığında polimerizasyonu ile elde edilebilirler.



(2.49)

Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler kuarterner amonyum tuzlarının doymamış bileşenlerle polimerizasyonundan elde edilebilirler.



(Helfferich, 1962).

2.2.8.3 İyon Değiştirici Reçinelerin Kullanım Öncesi Hazırlığı

2.2.8.3.1 Reçinenin Hazırlanması

Reçine hangi forma sokulmak isteniyorsa en uygun çözelti ile muamele edilir.

2.2.8.3.2 Reçinenin Kolona Yerleştirilmesi

Reçine kuru kolona boşaltılmaz. Yarısına kadar su doldurulup, reçinenin üçte biri kolona doldurulur ve bu işlem en az üç kez yapılır. Reçine kuruyorsa 24 saat suda bekletilip kolona aktarılır. Su içinde bekleme kolonda yapılırsa kolon çatlayabilir.

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

Ters yıkama durdurulur belli bir süre beklenir.

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

2.2.8.3.3 Reçine Hacminin Ölçülmesi

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

2.2.8.4 İyon Değiştiricilerin Özellikleri

İyon değiştiricilerin kimyasal yapılarıyla belirlenmiş bir takım özellikleri vardır.

2.2.8.4.1 Kapasite

Bir iyon değiştiricinin kapasitesi en önemli özelliklerinden biridir ve ne kadar iyon adsorplayabileceğinin bir ölçüsüdür. Bir reçine önce değiştirme kapasitesi ile karakterize edilir. Toplam değiştirme kapasitesi, reçine içinde mevcut olan ve ölçülebilen azami hareketli iyon miktarıdır. Diğer bir deyişle, adsorplama işleminde tutulan zıt iyonların toplam miktarıdır. Ekivalent-gram(eşdeğer-gram)/L olarak ifade edilir. Bu tanım iyonik şekli belirlenmiş bir litre iyon değiştiriciye özgüdür.

İşletme kapasitesi (dinamik kapasite) ise, seçilen koşullar altında adsorplanabilen iyonların sayısını verir. Bir iyon değiştirici reçinenin işletme kapasitesi daima toplam kapasitesinin altındadır. İyon değiştirme kapasitesi aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

- İyon değiştirici malzemenin tabiatına,
- Çözeltinin iyon değiştirici yataktan geçiş hızına,
- Çözeltinin içindeki madensel tuzların miktarına,
- İstenen arıtım derecesine.

Bu nedenle, hangi şartlar altında olduğu belirtilmeyen bir kapasite değerinin pek faydası olmaz. Bununla beraber çeşitli reçineler arasında bir ayırım yapmak için, bunların maksimum iyon değiştirme kapasiteleri bilinmelidir. Maksimum reçine kapasitesi, ihtiyacından oldukça fazla rejenerasyon maddesi ile iyice rejenere edildikten sonra içerisinden iyonlar tamamen tükeninceye kadar, tuzlu su geçirmek suretiyle tayin edilir.

Bu işlem sırasında, reçinenin tuttuğu toplam iyon miktarı ağırlığına maksimum kapasite denir.

2.2.8.4.2 İyonik Güç

İyon değiştirici reçinelerin davranışları aktif gruplarının kimyasal özellikleri tarafından yönlendirilir. Bir iyon değiştiricinin asit veya baz kuvveti bir asit veya baz titrasyon eğrisi ile tayin edilir. -SO₃H grupları taşıyan kuvvetli asidik katyon değiştiricilerin aktiviteleri H₂SO₄'e benzer. -COOH grupları taşıyan zayıf asidik katyon değiştiricilerin aktiviteleri asetik asit fonksiyonları ile benzerlik gösterir.

Asit- baz titrasyon eğrilerine göre, bir katyon değiştirici pK'sından yukarı pH'larda bütün kapasitesini kullanabilirler. Bu olay hemen hemen birçok defa pratikte SO₃H (pK=1) için geçerlidir. Fakat COOH tipi katyonik reçine için geçerli değildir(pK=4-6).

Bu olayın tersi kuvvetli bazik anyon değiştiriciler (pK=13) ve zayıf bazik anyon değiştiriciler için de geçerlidir.

2.2.8.4.3 Yoğunluk

İyon değiştiricilerin gerçek yoğunluğu en hafif iyonik reçineler için 1,07 civarında, en ağır katyon değiştiriciler için 1,36 civarındadır.

2.2.8.4.4 Su İçeriği

Bir iyon değiştiricinin su içeriği onun en önemli karakterlerinden birisi olup bazı iyonlara karşı çekim gücünü tayin etmeye ve uzun bir çalışma sonucunda yapısal değişimini tayin etmeye yarar.

2.2.8.4.5 Fizikokimyasal Kararlılık

2.2.8.4.5.1 Yükseltgenme

İyon değiştiriciler yükseltgen maddelere karşı hassastırlar. Bir katyon değiştirici reçineye bir yükseltgenin etkisi yapısının değişmesi ile ortaya çıkar. Anyonik reçinelere yükseltgenlerin etkisi ise kapasitenin düşmesi ile ortaya çıkar.

2.2.8.4.5.2 Sıcaklık

Sıcaklığa karşı dayanıklılık, fonksiyonel grupların kararlılığı ile sınırlandırılmıştır. Çok kararlı olan katyon değiştiricilerle 120-150⁰C'ye kadar çalışmak mümkündür. Anyon değiştiricilerle ise 60⁰C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışılmamalıdır.

2.2.8.4.5.3 Zehirlenme

İyon değiştiricilerin zehirlenme sebepleri, çalışma sırasında yabancı maddelerin çökmesi ya da yüksek moleküler yapıya sahip polielektrolitlerin reçinede tutulmalarıdır.

2.2.8.4.5.4 Osmotik Yükler

İyon değiştiricilerin birbiri arkası değişik konsantrasyonlu sıvılarla temas ettirilmesi sonucu devamlı büzülüp genişlemekten dolayı iyon değiştirici tanecikler kırılabilir. İyon değiştirici reçinenin dayanıklılığı taneciklerin boyutuna, gözenekliliğine ve ağ yapısına bağlıdır.

2.2.8.4.5.5 Aşınma

İyon değiştirici reçinenin mekanik dayanıklılığını karakterize eder. Yüksek hızlı debilerde ve reçinenin dolaştığı sistemlerde çok büyük önemi vardır. Aşınmaya karşı dayanıklılık reçinenin ağ yapısına bağlıdır (Akçin,1987).

2.2.9 Flotasyon

Flotasyon; sulu çözeltideki çözünen ve asılı duran maddelerin yükselen gaz kabarcıkları akımı

yardımla çözelti yüzeyinde yüzdürülmesi işlemi olarak tanımlanmaktadır.

Flotasyon teknikleri önceleri minerallerin konsantre edilmesinde ya da seçici olarak ayrılmalarda kullanılmıştır. Kimya mühendisliğinde bu teknikler 1960 larda yaygınlaşmaya başlamıştır ve günümüzde endüstride pek çok uygulamaya sahiptir. Atıklardan, deniz ve içme sularından zehirli maddeleri, mikroorganizmaları, süspanse katıları ayırmak için kullanılmaktadır.

Analitik kimyada flotasyon tekniği mikro ve makro elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır.

2.2.9.1 Flotasyonun Diğer Zenginleştirme Tekniklerinden Üstünlükleri

İşlemin hızlı olması,

İncelenen eser element için mükemmel iyileşme ve zenginleşme faktörü elde edilmesi,

İşlemin yapılabilmesi için kullanılan cihaz ve malzemelerin kolay elde edilebilir ve ucuz olması,

Kullanılan yüzey aktif maddenin az miktarının yeterli olması,

Örnek çözeltisinin büyük hacimlerinin analiz edilebilmesi.

2.2.9.2 Flotasyon Türleri

2.2.9.2.1 Çöktürme Flotasyonu

Çöktürme ile maddelerin ayrılmasına dayanır. Gaz akımında kabarcıklar çökelti üzerine adsorplanır ve sıvı yüzeyine yüzdürülür. İki tür çöktürme flotasyonu vardır:

(a) Birinci tip çöktürme flotasyonu: yüzey aktif madde ayrılan türler ile çözünmeyen bir bileşik oluşturmaz fakat diğer ajanlarla çöktüğü zaman sıvı kütlesinin yüzeyine ulaşmalarına yardım eder. Bu iki farklı şekilde kullanılır:

Bazı durumlarda ayrılmış iyon çöktürülür ve diğer durumlarda diğer bir çökelti ya da kolloidin fazlaca miktarı ile birlikte çöktürülür ve sonra birleşmiş madde flotasyona tabi tutulur. En fazla kullanılan ikinci tekniktir .

(b) İkinci tip çöktürme flotasyonu; burada bir yüzey aktif maddenin eklenmesi gerekli değildir çünkü hidrofobik madde iki hidrofilik maddenin birleşmesinden oluşmuştur.

Çöktürme flotasyonu içinde büyük metal hidroksitleri ve organik maddeler birlikte çöktürme

ajanı olarak kullanılmıştır; bununla birlikte özellikle metal hidroksitleri (demir hidroksit) kullanılmıştır.

2.2.9.2.2 İyon Flotasyonu

Yüzey aktif maddelerin eklenmesiyle yüzey aktif olmayan çözelti içindeki iyonların ayrılmasıdır.

Genellikle iyonlar kompleks formda ve uygun yüklü bir yüzey aktif maddeye bağlı olarak ayrılırlar.

İyon flotasyonu çöktürme flotasyonu ile karşılaştırıldığı zaman ilkinin dezavantajlara sahip olduğu söylenebilir. Daha yavaştır ve düşük zenginleştirme faktörleri verir. Aynı zamanda köpük içindeki yüzey aktif maddenin yıkımını gerektirir böylece çöktürme flotasyonuna göre daha fazla dikkat etmek gerekir.

2.2.9.3 Flotasyon İşlemini Etkileyen Faktörler

2.2.9.3.1 Toplayıcı (kollektör) ve Toplanan Madde (kolligend)'in Etkisi

Eğer kollektör konsantrasyonu çok düşük olursa yeterli miktarda kolligend-kollektör ürünü (iyon çifti, kompleks, adsorpsiyon bileşiği v.b) oluşmayacak böylece gaz kabarcıkları üzerine adsorpsiyon ile kolligentin tamamı ayrılamayacaktır.

Diğer yandan çok yüksek konsantrasyonda kollektör varlığında iyon ayrılması olmasına rağmen kollektörün fazlası kabarcık yüzeyinde toplanacak ve CMC (kritik misel konsantrasyonu) na ulaştığında misel oluşacaktır. Tüm durumlarda flotasyon işlemi için bu istenmeyen bir etkidir. Kural olarak iyon flotasyonunda tam bir ayırma elde etmek için stokiyometrik prosesin üzerinde bir kollektör konsantrasyonu gereklidir. Çöktürme flotasyonunda kollektör konsantrasyonu kararlı köpük oluşturmaya yetecek büyüklükte olmalıdır ve çökelti süspansiyonunu sağlamak için sürekli olmalıdır.

Kolligend konsantrasyonu kollektör ile ilişkilidir ve farklı tekniklerde farklı konsantrasyonlar kullanmak gerekebilir. Örneğin çökeltme flotasyonunda kolligend ve çökelti miktarı arasındaki ilişki düşünülmelidir ve çözelti yığnında çökeltinin tekrar dağılmasını önlemek için çökeltinin çözünürlüğü göz önünde tutulmalıdır.

2.2.9.3.2 Çözeltinin pH'ı

Tüm teknikler için en kritik değişken çözeltinin pH'ıdır. pH yüzeydeki yüklerin ve işlem içinde yer alan bazı iyonik kuvvetlerin işaretine ve büyüklüğüne karar verir. pH'ın değişmesi çökelti yada kolligend üretebilen komplekslerin oluşumu ile yada hidroliz ile üretilen

kolligendin yükünü değiştirebilir ve kollektör davranışında değişime neden olabilir. İyon ve çökelti flotasyonunda pH köpük kararlılığı üzerinde etkilidir.

2.2.9.3.3 İyonik Kuvvet

Ortama iyonik kuvvetin etkisi, ayırmayı sağlayan yüzeyde adsorplanma işleminde yer alan farklı etkiler nedeniyle teknikten tekniğe değişir. Genellikle kollektör için kolligend ve diğer iyonlar arasındaki yarışmadan dolayı ayırmanın etkileri azaldıkça iyonik kuvvet artar. İyonik kuvvetin artmasıyla gaz –sıvı yüzeyinde yüzey aktif maddenin adsorpsiyonu artar, yüzey aktif maddenin konsantrasyonu CMC'ye ulaşmadığı sürece iyonik kuvvet arttıkça köpük tipi ayırma artar. Çöktürme flotasyonunda ve iyon flotasyonunda yabancı iyonların kollektör için yarışması nedeniyle ortamın iyonik kuvveti arttığı zaman ayırma etkileri azalır; diğer yandan yüzey aktif madde daha hızlı flote olacaktır. Sonuç olarak çöktürme flotasyonunda iyonik kuvvetin artması çökeltinin çözünürlüğünü artırır. Bununla birlikte yabancı iyonların eklenmesi kolligendin yapısında değişiklikler oluşturur böylece başka türlü mümkün olmayan ayırmanın gerçekleşmesini sağlar. Örneğin bazı iyonlar beklenene göre zıt yüklü kompleks oluşumuna neden olurlar, surfaktanın davranışı değişir ve sonuçta etkili bir ayırma gerçekleşir.

2.2.9.3.4 Temas Süresi

Örneğin, flotasyon hücresine gönderilmeden önceki karıştırma aşaması ayırma üzerinde pozitif bir etkiye sahiptir. Bu çöktürme flotasyonunda görülen bir durumdur çünkü sürenin uzun olması çöktürme ve birlikte çöktürme sonucu oluşan taneciklerin daha büyük olmasına neden olur. Bununla birlikte bazı çalışanlar bir temas periyodu kullanmamayı fakat flotasyonun başında ya da herhangi bir aşamasında yüzey aktif madde eklemeyi tavsiye etmişlerdir. Bu faktör akış hızı, pH ve iyonik kuvvetten daha az önemli olsa bile işlemin optimizasyonu ile ilişkili olması açısından önemlidir.

2.2.9.3.5 Sıcaklık

Sıcaklığın etkileri belirli sistemlere göre değişir. Bazı durumlarda sıcaklıktaki artış iyon flotasyonunu etkilemezken diğerlerinde pozitif ya da negatif bir etkiye sahip olabilir. Çöktürme flotasyonunda sıcaklıktaki artış oluşan partiküllerin boyutunu etkilediği için pozitif bir etkiye sahiptir. Diğer yandan çökeltinin çözünürlüğünü ve köpüğün kararsızlığını artırabilir. bu durum çökeltinin kısmi çözünmesini ve köpüğün yetersiz kararlılığını artırır sonuçta çökelmeye engel olur. Sıcaklık artışıyla ayırma yüzdesinin artış yada azalışı kollektörün adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı olan fiziksel yada kimyasal sorpsiyon prosesiyle başlaması nedeniyle açıklanabilir.

2.2.9.3.6 Etanolün Varlığı

Çözeltiye etanolün küçük miktarlarının eklenmesi misel oluşumundan kaçınmak yada ayırmayı arttıran kabarcık boyutunun azalması gibi pek çok fonksiyonu sağlar. Bununla birlikte etanolün büyük miktarları köpüğün sönmesine ya da köpük oluşmamasına neden olur. Kollektörlerin çoğu sulu çözeltilerdeki düşük çözünürlükleri nedeniyle etanollü çözeltiye eklenirler. Genellikle kollektör ile eklenenden daha fazla etanol eklemek gerekmez fakat buna her bir durum için sonuçlara bakılarak karar verilir.

2.2.9.3.7 Gaz Akış Hızı

En önemli parametrelerden biri kullanılan tekniğe, örnek miktarına, ve kolonda kullanılan sinterleşmiş cam tabağın geçirgenliğine bağlı olan gaz akış hızıdır. Akış hızı yavaş olduğu zaman küçük, iyi geçirgenliğe sahip tabaklar kullanılır ve ayırma yüzdesi akış hızıyla artar, çökelti dağılımına neden olan orta halli bir hava akımı oluşur. Böylece iyon flotasyonunda iyi geçirgenliğe sahip tabaklar ile köpük tabakasının yanındaki hava akımının yada organik tabakaların iniş çıkışlarından kaçınmak için düşük akış hızı kullanılır. Çöktürme flotasyonunda yüksek gaz akış hızı ile yüksek geçirgenliğe sahip sinterleşmiş cam tabaklar kullanılır. Böylece çökelmeyi destekleyen sürekli köpük oluşur bu, yavaş kinetikle karakterize edilmiş durumlarda köpüğün tekrar çözeltiye girişini engeller.

2.2.9.3.8 Sinterleşmiş Cam Tabak Geçirgenliği ve Kabarcık Boyutu

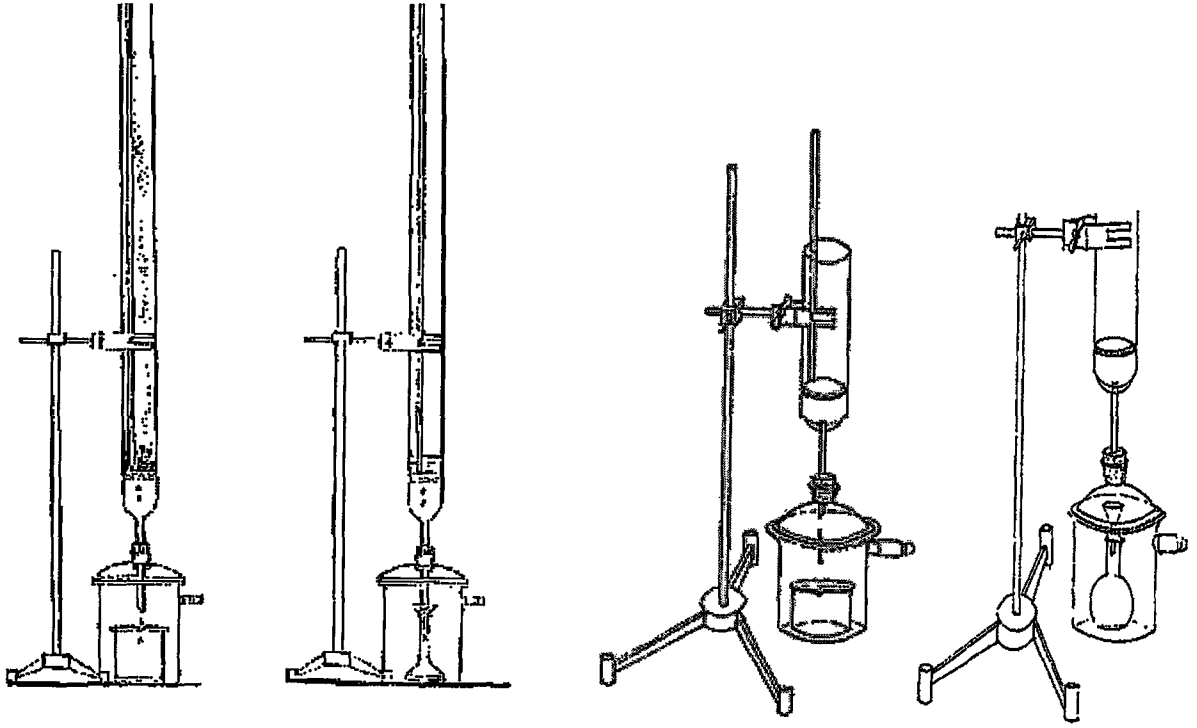
Sinterleşmiş cam tabak geçirgenliği ve kabarcık boyutu genellikle gaz akış hızı ile yakından ilişkilidir. Normalde küçük ve hep aynı boyutta olan kabarcıklar kullanmak daha iyidir, çünkü gaz-sıvı ara yüzeyi artar.

2.2.9.3.9 Kolon Yapısı ve Boyutu

Kolonun yapısı, boyutu ve düzenlenmesi işlemin etkinliğini etkiler (Caballero vd., 1990).

2.2.9.4 Flotasyon İşlemi İçin Kullanılan Düzenekler

Flotasyon işlemini gerçekleştirirken şekil 2.3'de görüldüğü gibi çeşitli flotasyon düzenekleri kullanılabilir.

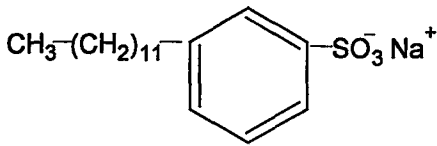


Şekil 2.3 Flotasyon işlemi için kullanılan düzenekler (Cundeva, 2001)

2.2.9.5 Flotasyon İşleminde Kullanılan Yüzey Aktif Maddeler

En sık kullanılanlar sodyum dodesil sülfat ve sodyum oleattır. Bunun yanısıra sodyum stearat, sodyum palmitat, sodyum dodesil benzen sülfonat gibi yüzey aktif maddeler de kullanılabilir.

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-\text{SO}_4^-\text{Na}^+$: Sodyum dodesil sülfat (NaDDS)



: sodyum dodesil benzen sülfonat

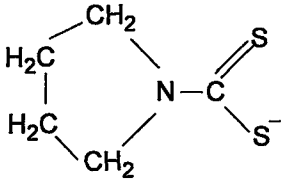
$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-\text{Na}^+$: Sodyum oleat

$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-\text{Na}^+$: Sodyum stearat

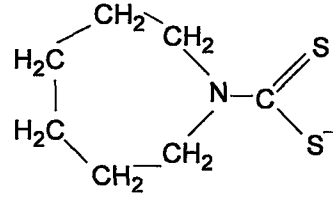
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}^-\text{Na}^+$: Sodyum palmitat

2.2.9.6 Flotasyon İşleminde Kullanılan Kompleks Oluşturucu Maddeler

Tetrametilenditiyokarbamat, hekzametilenditiyokarbamat gibi kompleks oluşturucu maddeler kullanılabilir.

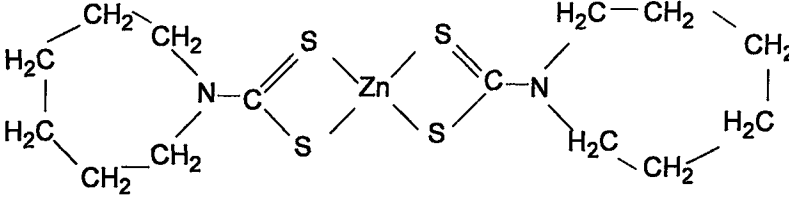


Tetrametilenditiyokarbamat



Hekzametilenditiyokarbamat

Metalle şu şekilde kompleks oluşturur;



2.3 Adsorpsiyon İzotermi

Belli miktardaki adsorban tarafından adsorplanmış çözünen maddenin miktarı çözeltinin konsantrasyonu ile değişir. Çözünmüş madde ve adsorplanmış madde arasındaki denge, çözücünün yapısına ve sıcaklığa bağlıdır. Sınırlı bir konsantrasyon aralığında ve sabit sıcaklıkta adsorplanmış miktar ve konsantrasyon arasındaki bağıntı Freundlich tarafından ortaya çıkarılmıştır ve “Freundlich Adsorpsiyon İzotermi” olarak isimlendirilir.

Freundlich izotermi yaklaşımlara dayanmakta ve Langmuir izotermi ile dağılımları toplamı olarak düşünülebilmektedir. Gazın hacmi yerine çözülmüş maddenin konsantrasyonu yer alır (Çokadar vd., 2003).

$$X = KC^n \quad \text{ya da} \quad \log X = \log K + n \log C \quad (2.51)$$

C (mg/L); Denge konsantrasyonu

X (mg/g); Reçinenin gramı başına adsorplanan metal miktarı

K ve n ; sabitler

Langmuir izotermi: Langmuir izotermi, katı yüzeyinden uzaklaştığında moleküller arası (katı sıvı veya gaz) etkileşim kuvvetleri zayıfladığından adsorplanan tabakanın bir molekül kalınlığında olduğu temeline dayanır.

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{KX_m} + \frac{C}{X_m} \quad (2.52)$$

C (mg/L); Denge konsantrasyonu

X (mg/g); Reçinenin gramı başına adsorplanan metal miktarı

X_m ; Yüzeyde tam bir monomoleküler tabaka oluşturabilmek için gerekli adsorban miktarını gösteren sabit

K ; Adsorpsiyon enerjisini belirten sabit

(Dımrkou vd., 2002).



3. KONU HAKKINDA ÖNCEDEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

3.1 Aminofosfat Kelat Reçinesi ile Çinkonun İyon Değişimi

Bir aminofosfat kelat reçinesi olan Duolite C467 ile çalışıldığında 1M NaCl çözeltisi içindeki eser miktardaki çinkonun dağılım katsayısı(K_D)'nin pH arttıkça arttığı ve pH= 6 civarında 200 000 ml/g dolaylarında bir maksimum değere ulaştığı görülmüştür. NaCl konsantrasyonu 1M değerine doğru arttırıldıkça sodyum formundaki Duolite C467 tarafından çinko alımı artmaktadır ancak yüksek konsantrasyonlarda K_D Zn^{2+}/Na^+ nın yarışması nedeniyle azalmaktadır. EDTA 1 μ M'dan daha yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu zaman, sodyum siyanür 1mM'dan daha yüksek olduğu zaman ve sitrat konsantrasyonu 10 mM'dan fazla olduğunda çinko alımını engellemektedir (Lehto vd., 1997).

3.2 Çinko ve Bakır İzotoplarının İyon Değişimi ile Fraksiyonlanması

Geçiş elementlerinin izotoplarının ayrılması hala aydınlatılmış bir konu değildir. Zn ve Cu standart çözeltileri bir anyon değiştirici reçinede tutturulmuş daha sonra elue edilmiştir. Elue edilen Cu ve Zn'nun izotoplarının bileşenleri indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi ile belirlenmiştir (Marechal ve Albarede, 2002).

3.3 Su Örnekleri İçindeki Çinko, Demir ve Mangannın Ambersorb 572 Üzerinde Katı-Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme Yapıldıktan Sonra Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Saptanması

Ambersorb 572 içeren bir kolonda Zn, Fe ve Mn katı-faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmiş ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayin edilmiştir. Optimum zenginleştirme koşulları saptanmıştır. pH etkisi, kompleks oluşturuucu madde, adsorban miktarı, akış hızı, konsantrasyon, elue çözeltisinin hacmi incelenmiştir. Zn, Mn, ve Fe 200,100,50 kat zenginleştirilmiştir (Kendüzler ve Türker, 2002).

3.4 Çinko, Bakır ve Kurşunun Doğal Bir Zeolit Kullanılarak Taşınması ve Adsorpsiyon İzotermi

Doğal bir zeolit olan tuff üzerinde iyon değişimi ile sulu çözelti içinde bulunan Zn, Cu ve Pb'un alımı çalışılmıştır. Burada zeolit doğal bir iyon değiştirici olarak kullanılmıştır.

Ve adsorpsiyon izotermi çizilmiştir (Peric vd., 2004).

3.5 Kadmiyumun Naftalin-Metiltrioktilamonyum Klorür Adsorbanı İle Tetraiyodokatmat(II) İyonları Şeklinde Zenginleştirildikten Sonra Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi İle Tayini

Kadmiyumun alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi ile analizinden önce kadmiyumun zenginleştirilmesi için basit ve duyarlı bir yöntem olan katı- faz ile zenginleştirme işlemi uygulanmıştır. Yöntem kadmiyumun, CdL_4^{2-} şeklinde naftalin- metiltrioktil amonyum klorür adsorbanı üzerine adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Elusyon nitrik asit ile yapılmıştır. pH, iyot konsantrasyonu, örnek akış hızı, örnek hacminin etkisi incelenmiştir ve optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum koşullarda zenginleştirme faktörü 40 olarak bulunmuştur. Kalibrasyon grafiği 1-100 ng/mL aralığında lineerdir. 5 ve 10 ng/mL için dedeksiyon limiti ve bağıl standart sapma (RSD) 3,9 ve %1,05 (n=8) olarak bulunmuştur. Yöntem kadmiyumun saptanması için başarıyla uygulanmıştır (Pourreza ve Mousavi, 2004).

3.6 Çamur Çözeltilisinden Anyonik İyon Değiştirici Reçine İle Çinko Siyanürün Giderilmesi

Merrill-Crowe işlemi siyanür çözeltilerinden gümüşün çöktürülmesi için kullanılmıştır. Bu işlem çoğu zaman etkili olsa da eğer geri kazanılan çözelti yüksek konsantrasyonda çinkosiyanür içeriyorsa, etkinlik azalır. Bu çalışmada bir anyonik iyon değiştirici reçine olan Lewatit MP62, alkali Çamur çözeltilisinden çinkosiyanürün ayrılması için kullanılmıştır. İyon değiştirme çalışmaları, cam kolon kullanılarak '100. Yıl gümüş siyanürasyon Tesisisi'nden alınan işlem görmüş su ile yapılmıştır. Bu su 474 mg/L Zn ve 720 mg/L CN^- içermektedir. Reçinenin iyon değiştirme kapasitesi ve başlangıç pH'sının etkisine karar verilmiştir (Kurama ve Çatalsarik, 2000).

3.7 İçinde Çinko Bulunan Alkol Atıklarında İyon Değiştirme Çalışmaları

Bu çalışma içinde çinko bulunan alkol atıklarında bulunan çinkonun geri kazanımı için iyon değiştirici reçine kullanımını açıklamıştır. Lewatit OC-1026 reçinesinin çinkoya karşı seçici olduğu görülmüştür. Çalışılmış reçineyle tekrarlanan çalışmalar sonucu reçinenin fonksiyonel gruplarını kaybettiği görülmüştür (Simpson ve Laurie, 1999).

3.8 Kadmiyumun Amberlite XAD-2 İle Doldurulmuş Bir Minikolonun Kullanılmasıyla Gerçekleştirilen Bir On-Line Zenginleştirme Tekniğinden Sonra FAAS İle Saptanması

Eser miktardaki kadmiyumun on-line bir zenginleştirme tekniğinden sonra saptanması çalışılmıştır. Bu çalışma, kadmiyum (II) iyonlarının Amberlite XAD-2 reçinesiyle

doldurulmuş minikolon üzerine kimyasal sorpsiyonuna dayanmaktadır. Zenginleştirme işleminden sonra kadmiyum 0,50 mol/L hidroklorik asit çözeltisiyle elue edilmiş ve alevli atomik spektrometresine on-line olarak bağlandığı için hemen saptanmıştır. 0-200 µg/L aralığında dedeksiyon limiti (3σ , $n=22$) 1,2 µg/L'dir. Zenginleştirme faktörü 108'dir ve 5,2 ml örnek hacmi için alıkonma verimi % 75,6'dır. 10 µg/L kadmiyum içeren örnek çözeltisinin bağıl standart sapması % 9 olarak hesaplanmıştır. Yöntemin seçiciliği değerlendirilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki; demir(III), çinko(II), nikel(II), mangan(II), alüminyum(III), bakır(II), kurşun(II), krom(VI) (200 µg/L) 'nin çözeltide olması kadmiyumun saptanmasını engellememektedir. Çok fazla örneğin analiz edilebilmesi, zenginleştirme faktörü ve basitliği yöntemin temel avantajlarıdır (Melo vd., 2000).

3.9 Sentezlenmiş Olan Siliko-Antimonat İyon Değiştiricisi Üzerinde Adsorplanan Çinko, Nikel, Kadmiyum Ve Bakırın Sorpsiyon Kinetikleri

Siliko-antimonat çeşitli araçlarla(X-ray difraksiyonu (XRD), X-ray floresans, infrared spektroskopisi ve diferansiyel termal analiz) sentezlenmiş ve karakterize edilmiş bir anorganik iyon değiştiricidir. Analiz verilerinden siliko-antimonatın ampirik formülünün $H_2SiSb_4O_{13} \cdot 10H_2O$ olduğu çıkarılmıştır. Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının sorpsiyon kinetikleri çalışılmış ve Freundlich izotermine uydukları görülmüştür. Termodinamik parametreler hesaplanmış (ΔG^0 , ΔS^0 ve ΔH^0) ve adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden ve ekzotermik olduğu görülmüştür (Abou-Mesalam, 2003).

3.10 Doğal Sular, Sofra Tuzu, Çay Ve Üre Örneklerindeki Nikel(II), Kadmiyum(II), Bakır(II) Ve Kurşun (II) İyonlarının Prolidin Ditiyokarbamat Kelatları Şeklinde Membran Filtrasyon – Alevli Atomik Absorpsiyon Yöntemiyle Zenginleştirilmesi Ve Tayin Edilmesi

Nikel(II), kadmiyum(II), bakır(II) ve kurşun (II) iyonlarının membran filtrasyon yöntemiyle zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayin edilmesi çalışılmıştır. Analitler amonyum prolidin ditiyokarbamat (APDC) kompleksleri şeklinde selüloz nitrat membran üzerine adsorplanmıştır. Daha sonra membran filtre nitrik asit kullanılarak çözülmüştür. Son çözeltideki analit miktarları FAAS ile tayin edilmiştir. pH, APDC miktarı, örnek hacmi, matriks etkisi gibi analitiksel parametreler incelenmiştir. Sonuçlar % 95'ten daha iyi çıkmıştır. Bağıl standart sapmalar ise genellikle % 9'dan daha az bulunmuştur (Narin ve Soylak, 2003).

3.11 Su İçerisindeki Kadmiyumun DPTH-Jel Ve TS-Jel Kullanımı İle Zenginleştirildikten Sonra On-Line Olarak ICP-AES İle Tayini

Deniz suyu ve atık su örnekleri içindeki eser miktardaki kadmiyumun zenginleştirilmesi ve saptanması için on-line bir sistem uygulanmıştır. Bu sistemde 1,5-bis(di-2-piridil)metilen tiyokarbohidrazit (DPTH-jel) ile aktif hale getirilmiş silikajel ve metiltiyosalisilat ile (TS-jel) aktif hale getirilmiş silikajel ile doldurulmuş mikro kolonda metal iyonu adsorplanmış ve indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES) ile tayin edilmiştir. Çeşitli parametreler incelenmiştir. DPTH-jel ile zenginleştirme yöntemi 5 ile 100 ng/mL konsantrasyon aralığındaki kadmiyum için doğrusal bir kalibrasyon göstermektedir. 100 ng/ml için 10 bağımsız analiz yapılmış ve bağıl standart sapma (RSD) % 1,1 , dedeksiyon limiti 1,1 ng/ml bulunmuş ve 60 s gibi kısa bir sürede saatte 40 örnek zenginleştirilmiştir. TS-jel zenginleştirme metodu ise 10 ile 100 ng/ml konsantrasyon arasında doğrusallık göstermiş, RSD % 2,5, dedeksiyon limiti 4,3 ng/ml bulunmuş ve 120 s zenginleştirme süresinde saatte 24 örnek zenginleştirilmiştir (Zougagh vd., 2002).

3.12 Kadmiyum, Çinko Ve Kurşunun Amberlite IRC-718 İminodiasetat Kelat Reçinesi Üzerindeki Sorpsiyon Ve Desorpsiyon Karakterinin Belirlenmesi

Aktif bölge olarak iminodiasetat grupları içeren kelat tipi iyon değiştirici reçinenin (amberlite IRC-718) metal zenginleştirilmesinde kullanılmak üzere sorpsiyon ve desorpsiyon karakteri belirlenmiştir. Sorbentle doldurulmuş mini kolonlarla çalışılmıştır. Elue edilen metaller FAAS ile tayin edilmiştir. Kolon şartları, pH, sorpsiyon basamağındaki akış hızı, alıkonulan metalin desorpsiyonu için kullanılan asidik ortamın doğası incelenmiştir. Çalışma koşulları altındaki toplam kapasite ve çalışma kapasitesi ölçülmüştür ve sonuçlar Chelex-100 reçinesinin sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Metallerin kelat grupları ile oluşturdukları komplekslerin yapıları Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR) ile belirlenmiştir (Malla vd., 2002).

3.13 Kadmiyum, Kurşun Ve Bakırın Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi İle Tayini İçin On-Line Bir Ayırma Ve Zenginleştirme Yöntemi

Deniz suyu ve üre örneklerindeki Cd, Cu ve Pb'un eser miktarlarının elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayin edilmesi için online bir zenginleştirme metodu uygulanmıştır. Uygun bir ligand içeren sorpsiyon maddesi silikajel destek üzerinde kaplanmıştır. pH 1,6'da örnek 50 µl'lik kolona doldurulmuştur. Kolon seyreltik nitrik asit ile yıkanmış(pH 3) ve kolona hava pompalanarak boşlatılmıştır. Kolon 2,5 mol/L'lik nitrik asidin 40 µl'si ile elue edilmiş ve eluat elektrotermal atomizere gönderilmiştir. Cd, Cu ve Pb için

dedeksiyon limitleri 0,8, 46 ve 20 ng/L olarak bulunmuştur (Hosten ve Welz, 1999).

3.14 Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi İle Nikel, Krom Ve Bakırın Saptanması Üzerine Örnek Hacmi Ve Eklenen Standartın Hacminin Değişmesinin Etkisi

Bir elementin atomik absorpsiyon spektrometrisi ile saptanması için 2 işlem uygulanabilir;

- 1) Toplam hacim sabitken standartın hacminin sürekli değiştirilmesi
- 2) Toplam hacim sabitken bilinmeyen analitin hacminin sürekli değiştirilmesidir.

Bu çalışmada varyans analizi (ANOVA) testi uygulanmıştır (Quintar vd., 2000).

3.15 Doğal Su Örneklerindeki Çinkonun Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi İle Saptanması İçin On-Line Bir Zenginleştirme İşleminin Uygulanması

Bu çalışma, çevresel örneklerdeki çinkonun FAAS ile saptanması için kullanılan bir on-line zenginleştirme işlemini açıklamaktadır. Bu sistem 4-(2-piridilazo)-rezorsinol (PAR) ile doldurulmuş poliüretan mikrokolonda çinko(II) iyonlarının sorpsiyonuna dayanmaktadır. Optimizasyonda 3 değişken kullanılmıştır (örnek akış hızı, tampon konsantrasyonu ve pH). ANOVA testi uygulanmış ve sonuçlar tüm faktörlerin etkili olduğunu göstermiştir. Bunun yanısıra (örnek akış hızı x tampon konsantrasyonu) etkileşimininde oldukça önemli olduğu görülmüştür. Önemli sistem 0,28 µg/L çinkonun (3σ/ S) dedeksiyon limiti ile saptanmasına olanak vermiştir. Zenginleştirme faktörü 91,23 ve örnek alma frekansı saat başına 48 örnek şeklindedir. Bu prosedür yağ rafinerisinin sulu atıkları gibi çeşitli su örneklerindeki çinkonun saptanması için başarıyla uygulanmıştır (Santos vd., 2003).

3.16 Aragonit İçindeki Nikel, Kurşun, Kobalt ve Bakırın Flotasyon ve Ekstraksiyon ile Ayrılmasından Sonra Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Tayini

Aragonit içinde nanogram seviyesinde bulunan Ni, Pb, Co ve Cu'nun saptanması için bir yöntem çalışılmıştır. Kalsiyumun matriks etkisini gidermek için Ni, Pb, Co ve Cu'nun flotasyonu ve ekstraksiyonu yapılmıştır. Flotasyonda kollektör olarak demir(III) hekzametilditiyokarbamat, Fe(HMDTC)₃, kullanılmıştır. Ni, Pb, Co ve Cu'nun sıvı-sıvı ekstraksiyonu metilizobütilketon içinde kompleks oluşturu sodyumdietilditiyokarbamat ile yapılmıştır. analitin saptanması için elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi (ETAAS) kullanılmıştır (Cundeva vd., 2001).

3.17 Dolomit Ve Kireç Taşı İçerisinde Eser Elementlerin Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi İle Tayini İçin Flotasyonla Ayırma Yapılarak Matriks Etkisinin Giderilmesi

Dolomit ve kireç taşı içindeki Cd, Zn, Ag, Cr, Mn, Tl metallerinin ETAAS ile tayini için Ca ve Mg'un matriks etkisinin giderilmesi çalışılmıştır. Sonuçlar Ca ve Mg'un Zn ve Mn tayini üzerine engelleyici etkisinin olmadığını ama Cd, Ag ve Cr'un absorbansını azalttığını göstermiştir. Matriks etkisini gidermek için flotasyon yöntemi uygulanmıştır. Kollektör olarak demir(III) heksametilenditiyokarbamat, Fe(HMDTC)_3 , kullanılmıştır. Hidrofobik olan ditiyokarbamat anyonunun her bir analitin flotasyonu üzerine etkisi saptanmıştır. Flotasyon için dolomit ve kireç taşının uygun konsantrasyonları saptanmıştır (Stafilev vd., 2002).

3.18 Su Örnekleri İçindeki Kobalt Ve Bakırın Flotasyon Yöntemi İle Ayrıldıktan Sonra Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi İle Tayini

Hızlı ve iyi sonuç veren bir teknik olan flotasyon yöntemi ile Co ve Cu ayrılmış ve ETAAS ile saptanmıştır. pH 6'da iyonik kuvvet 0,02 mol/L olarak ayarlanmış, köpük oluşturmak için sodyum dodesil sülfat kullanılmıştır (Cundeva vd., 2000).

3.19 Su Örnekleri İçindeki Toplam Talyumun Çöktürme Flotasyonundan Sonra ETAAS İle Saptanması

Su örnekleri içindeki Tl(I) ve Tl(III) çöktürme flotasyonu ile zenginleştirilmiş ve ETAAS ile tayin edilmiştir. Kollektör olarak hidrate demir(III) oksit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) ve demir(III) tetrametilenditiyokarbamat (Fe(TMDTC)_3) kullanılmıştır. Çöktürme basamağından sonra köpük oluşturuca eklenir ve hava kabarcıkları oluşturulmuştur. Kollektörün kütlesi, elektrolitin yapısı, pH, iyonik kuvvet, gibi etkiler incelenmiştir (Stafilev ve Cundeva, 1998).

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1 İYON DEĞİŞTİRME TEKNİĞİ

4.1.1 Kullanılan Cihazlar Ve Kimyasal Maddeler

- Çinko, kadmiyum ve nikel tayini için; Varian Spectr AA20 model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS),
- AAS’de okuma yapmak için; Photron oyuk katot lamba,
- pH ölçümleri için; Metrohm Herisau E 510 model kombine elektrodlu pH metre,
- Tartım işlemleri için; dijital Sartorius analytical marka terazi,
- Reçinenin optimum koşullarının belirlenmesindeki kesikli sistem işlemlerinde karıştırma işlemi için; Chiltorn hotplate magnetic stirrer HS31 model otomatik karıştırıcı,
- Reçinenin nem tayini için, Heraew marka etüv kullanıldı.
- Çinko, kadmiyum ve nikel stok çözeltileri ZnO , $CdCl_2 \cdot H_2O$ ve $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ tuzlarının çözülmesiyle hazırlandı.
- Reçinenin hazırlanmasında 0,1 N HCl ,
- pH ayarlamaları için 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH,
- Reçine kapasitesinin titrimetrik tayini için metil oranj indikatörü kullanıldı.

4.1.1.1 Deney Düzeneği

Reçinenin hazırlanması ve kapasite tayini için kullanılan kolonun yüksekliği 23 cm, kolon çapı 2,5 cm ve et kalınlığı 0,1 cm dir. Ve bu kolonla sabit bir akış hızı sağlamak için Watson Marlow 302S marka peristaltik pompa kullanıldı.

4.1.1.2 Reçinenin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan ve özellikleri çizelge 4.1’ de verilen Lewatit TP 207 reçinesinin hazırlanması için kolonun 1/3’ü distile su ile dolduruldu ve reçine beherde su ile ıslatılarak bir huni yardımıyla kolona aktarıldı. Bu şekilde kolonun %60’ı reçine ile dolduruldu. Reçinenin üstüne su ilave edilerek kolonun %80’i doldurulmuş oldu. Reçine

yatağının oturması için biraz beklendi ve ters akımla yıkama yapıldı. Kolonun altındaki musluk açılarak kolon içindeki suyun fazlası reçinenin üzerinde biraz su kalacak şekilde boşaltıldı.

Reçinenin istenilen forma geçirilmesinde 1M (1000 ml) HCl çözeltisi kullanıldı. Ayırma hunisi yardımıyla düz yıkama yapıldı. Yıkama başlangıcında pH kontrol edildi. Asit çözeltisi geçirildikten sonra pH düştü. 1-2 L kadar distile su geçirilerek reçine tekrar başlangıç pH'ına getirildi. Bu şekilde reçine uygulanacak işlem için uygun hale getirildi (Rohm and Haas, 1988).

Lewatit TP207 zayıf asidik, iminodiasetat grupları ile kelat oluşturmuş makroporöz tip bir reçinedir. Şu sıraya göre metallerle karşı seçicilik gösterir;

Bakır > vanadyum > uranyum > kurşun > nikel > çinko > kadmiyum > demir (iki değerlikli)
> berilyum > kalsiyum > magnezyum > stronsiyum > baryum > sodyum.

Çizelge 4.1 Lewatit TP 207 reçinesinin özellikleri (www.ionexchange.com)

Tipik fiziksel ve kimyasal özellikleri	Uluslararası birimler	
İyonik formu		Na ⁺
Tanecik büyüklüğü	mm	0,4-1,25
Taşıdığı ağırlık	g/L	755
Yoğunluk	g/mL	1,17
Su içeriği	%	53-58
Toplam kapasitesi	eq/L	2,2
Hacim değişimi	maksimum %	-35
Kararlı olduğu sıcaklık aralığı	°C	-10-80
Kararlı olduğu pH aralığı		0-14
Ürünün saklanabilirliği	minimum yıl	2
Ürünün saklandığı sıcaklık aralığı	°C	-20-40

4.1.1.3 Reçinenin Nem Tayini

İstenilen iyonik forma geçirilmiş reçineden 1 gram alınarak petri kabına yerleştirildi. 105 °C'de 2 saat etüvde kurutuldu. Desikatörde soğutulduktan sonra tartıldı. Bu işleme sabit ağırlığa erişine kadar devam edildi. Reçinenin nem yüzdesi hesaplandı ve çizelge 4.2'de verildi.

4.1.1.4 Reçinenin İyon Değiştirme Kapasitesinin Tayini

Tayini yapılacak katyonik reçineden 0,5 gr tartılarak kolona yerleştirildi. H^+ formuna geçirilmiş reçineden 10 ppm Zn^{2+} çözeltisi geçirildi ve belirli aralıklarla örnek alınarak Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde çözeltideki çinko miktarı ölçülerek reçinenin iyon değiştirme kapasitesi bulundu.

4.1.1.5 Reçinenin İyon Değiştirme Kapasitesinin Titrimetrik Olarak Tayini

H^+ formuna geçirilmiş katyon değiştirici reçineden 1 g tartıldı ve kuru bir 250 ml'lik şilifli erlen içerisine yerleştirildi. Üzerine 200 ml 0,1 N NaOH çözeltisi ilave edildi. Erlenin ağzı kapatılarak bütün gece reçine ile NaOH'ın teması sağlandı. Erleniden alınan 50 ml'lik örnek 0,1 N HCl ile metil oranj indikatörlüğünde titre edildi. Titrasyon üç kere tekrarlandı ve iyon değiştirme kapasitesi hesaplandı. Sonuçlar çizelge 4.2'de verildi (Rohm&Haas ,1988).

Çizelge 4.2 Çalışılan reçinenin kapasite ve nem miktarı

Lewatit TP 207		
İyonik formu		Na^+ / H^+
Kapasite (titrimetrik)	eq/ L	2,6
Nem miktarı	%	63,86

4.1.2 Çalışılan Ağır Metallerin Seçilen Reçineyle Uzaklaştırılmasında Optimum Koşulların Belirlenmesi

İski Büyükçekmece ve İski Kağıthane'den bahar ve yaz dönemlerinde alınan ham ve temiz su örneklerinde bulunan $Zn(II)$, $Ni(II)$ ve $Cd(II)$ metallerinin kullanılan reçine ile giderilmesi için optimum koşulların belirlenmesi amacı ile, metal bağlanması üzerine metal konsantrasyonunun, pH'ın, reçine miktarının ve karıştırma sürelerinin etkileri incelendi. Tüm denemeler ikişer defa yapıldı.

4.1.2.1 Çinkonun Seçilen Reçine İle Giderilmesi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi

4.1.2.1.1 Çinko Tutulması Üzerine pH Etkisi

H^+ formuna geçirilmiş Lewatit TP 207 reçinesinden 0,1'er g'lık örnekler alındı. 10 ppm'lik çinko çözeltileri hazırlanarak başlangıç pH'ları 1 ile 6 arasında ayarlandı. Her bir pH için hazırlanan çözeltiden 45'er ml'lik iki örnek alınarak 0,1 g reçine ile 20 dakika karıştırıldı. 10 ml çözelti ise reçine ile işlem görmeden $t=0$ anında çözeltideki çinko miktarını belirlemek üzere ayrıldı. 20 dakika sonunda reçine ile temas ettirilen çözelti süzüldü ve çözeltide kalan çinko miktarı AAS ile tayin edildi. Sonuçlar çizelge 4.5 'de verildi. Çinkonun tutulma yüzdesi ile pH arasında çizilen grafik şekil 4.2'de, pH ile çözeltide kalan çinko miktarı arasında çizilen grafik ise şekil 4.3'de verildi.

4.1.2.1.2 Çinko Tutulması Üzerine Konsantrasyonun Etkisi

H^+ formuna geçirilmiş Lewatit TP 207 reçinesinden 0,1'er g'lık örnekler alındı. pH çalışmasında optimum pH = 3 olarak belirlendiği için, değişik konsantrasyonlarda çinko çözeltileri hazırlandı ve pH'ları 3'e ayarlandı. Bu çözeltilerden alınan 45'er ml'lik iki örnek paralel çalışılarak 20 dakika süre ile reçine ile karıştırıldı bu sürenin sonunda süzüldü ve AAS'de çözeltide kalan çinko miktarları okundu. Sonuçlar çizelge 4.6'da verildi. Çinkonun tutulma yüzdesi ile çinko konsantrasyonu arasında çizilen grafik şekil 4.4'de, çinko konsantrasyonu ile çözeltide kalan çinko miktarı arasında çizilen grafik ise şekil 4.5'de verildi.

4.1.2.1.3 Çinko Tutulması Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi

H^+ formuna geçirilmiş Lewatit TP 207 reçinesinden 0,1'er g'lık örnekler alındı. 10 ppm'lik (pH:3) çinko çözeltilerinden 45'er ml'lik iki örnek alındı. Değişik karıştırma sürelerinde reçine ile karıştırılarak süzüldü ve çözeltide kalan çinko miktarları AAS ile tayin edildi. Sonuçlar çizelge 4.7'de verildi. Çinko tutulma yüzdesi ile karıştırma süresi arasındaki grafik şekil 4.6'da, çözeltide kalan çinko miktarı ile karıştırma süresi arasındaki grafik ise şekil 4.7'de verildi.

4.1.2.1.4 Çinko Tutulması Üzerine Reçine Miktarının Etkisi

H^+ formuna geçirilmiş Lewatit TP 207 reçinesinden farklı miktarlar alındı. 10 ppm'lik (pH:3) çinko çözeltilerinden 45'er ml'lik iki örnek alındı. 20 dakika süresince değişik reçine miktarları ile karıştırılarak süzüldü. Çözeltide kalan çinko miktarları AAS ile tayin edildi ve sonuçlar çizelge 4.8'de verildi. Çinko tutulma yüzdesi ile reçine miktarı arasındaki grafik şekil 4.8'de, çözeltide kalan çinko miktarı ile reçine miktarı arasındaki grafik ise şekil 4.9'da verildi.

4.1.2.2 Kadmiyumun Seçilen Reçineyle Giderilmesi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi

4.1.2.2.1 Kadmiyum Tutulması Üzerine pH Etkisi

H^+ formuna geçirilmiş Lewatit TP 207 reçinesinden 0,1'er g'lık örnekler alındı. 10 ppm'lik kadmiyum çözeltileri hazırlanarak başlangıç pH'ları 1 ile 6 arasında ayarlandı. Her bir pH için hazırlanan çözeltiden 45'er ml'lik iki örnek alınarak 0,1 g reçine ile 20 dakika karıştırıldı. 10 ml çözelti ise reçine ile işlem görmeden $t=0$ anında çözeltideki kadmiyum miktarını belirlemek üzere ayrıldı. 20 dakika sonunda reçine ile temas ettirilen çözelti süzüldü ve çözeltide kalan kadmiyum miktarı AAS ile tayin edildi. Sonuçlar çizelge 4.9 'da verildi. Kadmiyumun tutulma yüzdesi ile pH arasında çizilen grafik şekil 4.10'da, pH ile çözeltide kalan kadmiyum miktarı arasında çizilen grafik ise şekil 4.11'de verildi.

4.1.2.2.2 Kadmiyum Tutulması Üzerine Konsantrasyonun Etkisi

H^+ formuna geçirilmiş Lewatit TP 207 reçinesinden 0,1'er g'lık örnekler alındı. pH çalışmasında optimum pH = 4 olarak belirlendiği için, değişik konsantrasyonlarda kadmiyum çözeltileri hazırlandı ve pH'ları 4'e ayarlandı. Bu çözeltilerden alınan 45'er ml'lik iki örnek paralel çalışılarak 20 dakika süre ile reçine ile karıştırıldı bu sürenin sonunda süzüldü ve AAS'de çözeltide kalan kadmiyum miktarları okundu. Sonuçlar çizelge 4.10'da verildi. Kadmiyumun tutulma yüzdesi ile kadmiyum konsantrasyonu arasında çizilen grafik şekil 4.12'de, kadmiyum konsantrasyonu ile çözeltide kalan kadmiyum miktarı arasında çizilen grafik ise şekil 4.13'de verildi.

4.1.2.2.3 Kadmiyum Tutulması Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi

H^+ formuna geçirilmiş Lewatit TP 207 reçinesinden 0,1'er g'lık örnekler alındı. 10 ppm'lik (pH:4) kadmiyum çözeltilerinden 45'er ml'lik iki örnek alındı. Değişik karıştırma sürelerinde reçine ile karıştırılarak süzüldü ve çözeltide kalan kadmiyum miktarları AAS ile tayin edildi. Sonuçlar çizelge 4.11'de verildi. Kadmiyumun tutulma yüzdesi ile karıştırma süresi arasındaki grafik şekil 4.14'de, çözeltide kalan kadmiyum miktarı ile karıştırma süresi arasındaki grafik ise şekil 4.15'de verildi.

4.1.2.2.4 Kadmiyum Tutulması Üzerine Reçine Miktarının Etkisi

H^+ formuna geçirilmiş Lewatit TP 207 reçinesinden farklı miktarlar alındı. 10 ppm'lik (pH:4) kadmiyum çözeltilerinden 45'er ml'lik iki örnek alındı. 20 dakika süresince değişik reçine miktarları ile karıştırılarak süzüldü. Çözeltide kalan kadmiyum miktarları AAS ile tayin edildi ve sonuçlar çizelge 4.12'de verildi. Kadmiyum tutulma yüzdesi ile reçine miktarı arasındaki grafik şekil 4.16'da, çözeltide kalan kadmiyum miktarı ile reçine miktarı arasındaki grafik ise şekil 4.17'de verildi.

4.1.2.3 Nikelin Seçilen Reçine İle Giderilmesi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi

4.1.2.3.1 Nikel Tutulması Üzerine pH Etkisi

H^+ formuna geçirilmiş Lewatit TP 207 reçinesinden 0,1'er g'lık örnekler alındı. 10 ppm'lik nikel çözeltileri hazırlanarak başlangıç pH'ları 1 ile 6 arasında ayarlandı. Her bir pH için hazırlanan çözeltiden 45'er ml'lik iki örnek alınarak 0,1 g reçine ile 20 dakika karıştırıldı. 10 ml çözelti ise reçine ile işlem görmeden $t=0$ anında çözeltideki nikel miktarını belirlemek üzere ayrıldı. 20 dakika sonunda reçine ile temas ettirilen çözelti süzüldü ve çözeltide kalan nikel miktarı AAS ile tayin edildi. Sonuçlar çizelge 4.13 'de verildi. Nikelin tutulma yüzdesi ile pH arasında çizilen grafik şekil 4.18'de, pH ile çözeltide kalan nikel miktarı arasında çizilen grafik ise şekil 4.19'da verildi.

4.1.2.3.2 Nikel Tutulması Üzerine Konsantrasyonun Etkisi

H^+ formuna geçirilmiş Lewatit TP 207 reçinesinden 0,1'er g'lık örnekler alındı. pH çalışmasında optimum pH = 4 olarak belirlendiği için, değişik konsantrasyonlarda nikel çözeltileri hazırlandı ve pH'ları 4'e ayarlandı. Bu çözeltilerden alınan 45'er ml'lik iki örnek paralel çalışılarak 20 dakika süre ile reçine ile karıştırıldı bu sürenin sonunda süzüldü ve AAS'de çözeltide kalan nikel miktarları okundu. Sonuçlar çizelge 4.14'de verildi. Nikelin tutulma yüzdesi ile nikel konsantrasyonu arasında çizilen grafik şekil 4.20'de, nikel konsantrasyonu ile çözeltide kalan nikel miktarı arasında çizilen grafik ise şekil 4.21'de verildi.

4.1.2.3.3 Nikel Tutulması Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi

H^+ formuna geçirilmiş Lewatit TP 207 reçinesinden 0,1'er g'lık örnekler alındı. 10 ppm'lik (pH:4) nikel çözeltilerinden 45'er ml'lik iki örnek alındı. Değişik karıştırma sürelerinde reçine ile karıştırılarak süzüldü ve çözeltide kalan nikel miktarları AAS ile tayin edildi. Sonuçlar çizelge 4.15'de verildi. Nikelin tutulma yüzdesi ile karıştırma süresi arasındaki grafik şekil 4.22'de, çözeltide kalan nikel miktarı ile karıştırma süresi arasındaki grafik ise şekil 4.23'de verildi.

4.1.2.3.4 Nikel Tutulması Üzerine Reçine Miktarının Etkisi

H^+ formuna geçirilmiş Lewatit TP 207 reçinesinden farklı miktarlar alındı. 10 ppm'lik (pH:4) nikel çözeltilerinden 45'er ml'lik iki örnek alındı. 20 dakika süresince değişik reçine miktarları ile karıştırılarak süzüldü. Çözeltide kalan nikel miktarları AAS ile tayin edildi ve sonuçlar çizelge 4.16'da verildi. Nikelin tutulma yüzdesi ile reçine miktarı arasındaki grafik şekil 4.24'de, çözeltide kalan nikel miktarı ile reçine miktarı arasındaki grafik ise şekil 4.25'de verildi.

4.1.3 Belirlenen Optimum Koşullarda Seçilen Reçine ile Su Örneklerindeki Ağır Metallerin Tayini

4.1.3.1 Su Örneklerinin Toplanması

Bahar ve yaz dönemi olmak üzere iki farklı dönem su örnekleri İski Kağıthane ve İski Büyükçekmece bölgelerinden alındı. Örnek alınacak kaplar öncelikle HNO_3 ile temizlendi. Her bir bölge için arıtmadan önce yani ham su ve arıtmadan sonra temiz su örneklerinden 10'ar litre alındı. Alınan örnekler süzüldü. Örneklerin uzun bir süre bozunmaması için ortamın asidik olması sağlandı; litre başına 1 ml olacak şekilde derişik HNO_3 örnek toplama kabına ilave edildi ve iyice karıştırıldı. Alınan su örnekleri çizelge 4.3'de gösterilmektedir.

Çizelge4.3 Örnek alınma zamanları

YER	TARİH	MEVSİM
İski Kağıthane Ham Su	05.05.2003	BAHAR
İski Kağıthane Temiz Su	05.05.2003	BAHAR
İski Büyükçekmece Ham su	05.05.2003	BAHAR
İski Büyükçekmece Temiz Su	05.05.2003	BAHAR
İski Kağıthane Ham Su	30.06.2003	YAZ
İski Kağıthane Temiz Su	30.06.2003	YAZ
İski Büyükçekmece Ham su	30.06.2003	YAZ
İski Büyükçekmece Temiz Su	30.06.2003	YAZ

4.1.3.2 Toplanan Su Örneklerindeki Ağır Metallerin İyon Değişimi İle Saptanması

4.1.3.2.1 Su Örneklerindeki Çinkonun Tayini

Çinko tayini için su örneklerinden 45'er ml alındıktan sonra bu su örneklerinin pH'ı çinkonun saptanmasında optimum değer olan pH: 3' e ayarlandı. Çinkonun saptanması için uygun reçine miktarı 1g olarak bulundu ancak su örnekleri içinde çinko, kadmiyum, nikel ve diğer metaller de bulunduğundan reçine miktarının yeterli olması için 3 g reçine alındı. Uygun pH'a getirilmiş su örnekleri 3 g reçine ile çinkonun saptanmasında optimum süre olan 60 dakika karıştırıldı. Bu süre sonunda süzülerek çözeltide kalan çinko miktarı AAS'de ölçüldü.

Sonuçlar çizelge 4.17’de verildi.

4.1.3.2.2 Su Örneklerindeki Kadmiyumun Tayini

Kadmiyum tayini için su örneklerinden 45’er ml alındıktan sonra bu su örneklerinin pH’ı kadmiyumun saptanmasında optimum değer olan pH: 4’ e ayarlandı. 3 g reçine alındı. Uygun pH’a getirilmiş su örnekleri 3 g reçine ile kadmiyumun saptanmasında optimum süre olan 60 dakika karıştırıldı. Bu süre sonunda süzülerek çözeltide kalan kadmiyum miktarı AAS’de ölçüldü. Sonuçlar çizelge 4.18’de verildi.

4.1.3.2.3 Su Örneklerindeki Nikelin Tayini

Nikel tayini için su örneklerinden 45’er ml alındıktan sonra bu su örneklerinin pH’ı nikelin saptanmasında optimum değer olan pH: 4’ e ayarlandı. 3 g reçine alındı. Uygun pH’a getirilmiş su örnekleri 3 g reçine ile nikelin saptanmasında optimum süre olan 60 dakika karıştırıldı. Bu süre sonunda süzülerek çözeltide kalan nikel miktarı AAS’de ölçüldü. Sonuçlar çizelge 4.19’da verildi.

4.2 FLOTASYON

4.2.1 Kullanılan Cihazlar Ve Kimyasal Maddeler

- Örneğin kolondan alınması için; KNF Neuberger Laboport vakum pompası,
- pH ölçümleri için; Schott Gerate CG 818 model pH metre,
- Karıştırma ve ısıtma işlemleri için; Chiltorn hotplate magnetic stirrer HS31 model otomatik karıştırıcı,
- İyonik kuvveti ayarlamak için; doygun KNO_3 çözeltisi,
- Kolonda oluşan kompleksleri toplamak için 4M HNO_3 ve derişik HNO_3 ,
- pH ayarlamak için %1,25-%2,5 ve %10’luk KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri,
- $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
- Metalle kompleks oluşturması için; 0,1 M Hekzametilendiamin-hekzametilenditiyokarbamat (HMA-HMDTC) (%96’lık etanol çözeltisi içinde hazırlanmış),
- Köpük oluşturmak için özellikleri çizelge 4.4’de verilen sodyum dodesil benzen sülfonat (etanol çözeltisi içinde hazırlanmış).

Çizelge 4.4 Sodyum Dodesil Benzen Sülfonatın özellikleri (Türk Henkel A.Ş.)

Ticari Adı	Nansa 66 veya Nansa Maronil	
Görünüş	Sarı berrak likit	
Kimyasal Özellikleri	pH %5'lik	7-8
	Anyon aktif madde	30+1
	Sodyum klorür	Maksimum %5
	Sodyum sülfat	Maksimum %1
Kullanım Miktarı	% 0,5-5 aktif madde içermelidir	
Saklama koşulu	Dondan ve yüksek ısıdan korunmalı, oda ısısında saklanmalıdır.	

4.2.1.1 Deney Düzeneği

Flotasyon için kullanılan kolonun yüksekliği 126 cm, kolonun çapı 4,7 cm'dir. Kullanılan kapilerin boyu 130 cm çapı ise 0,5 cm dir. Desikatör ise 14,5 cm yüksekliğinde ve 13 cm çapındadır. Flotasyon düzeneği şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1 Flotasyon düzeneği

4.2.1.2 Su Örneklerine Flotasyonun Uygulanması

4.2.1.2.1 Flotasyon Öncesi İşlemler

Analizi yapılmak istenilen su örneğinden 1 L alındı. 6 mL doymuş KNO_3 çözeltisi ve 1 mL CoCl_2 ilave edildi. %1,25 , %2,5 ve %10'luk KOH çözeltilerinin eklenmesiyle pH 6'ya ayarlandı. HCl ve KOH çözeltileri kullanılarak, reaksiyon süresi boyunca pH'ın 6 da sabit kalması sağlandı. Çözeltiye 3 mL 0,1 M HMA-HMDTC katılarak reaksiyonun gerçekleşmesi için 15 dakika karıştırma yapılarak beklendi. Bu süre sonunda çözeltiye 1mL %0,5'lik sodyum dodesil benzen sülfonat eklendi. pH metrenin elektrodunun yüzeyi 0,1 M NH_4NO_3 çözeltisiyle yıkanarak elektrodun yüzeyinde kalmış kompleksler çözeltiye alındı ancak pH'ın değişmemesi için çok az hacimde NH_4NO_3 kullanıldı.

4.2.1.2.2 Flotasyon İşlemi

Beherdeki çözelti flotasyon kolonunun üst kısmından boşaltıldı. Kolonun alt kısmından iki yollu bir puar yardımıyla hava verildi ve köpük oluşturuldu. Oluşturduğumuz kompleksler

köpükle birlikte kolonun üst kısmında toplandı. Çözelti berrak bir hale gelinceye kadar bir süre beklendi. Daha sonra vakum pompası yardımıyla kolonun alt kısmından vakum yapılarak çözelti kolondan dışarı alındı. Kompleksler kolonun sinter kısmında ve çeperlerinde kaldı. Flotasyon düzeneğinin alt kısmında bulunan desikatör içine 25 mL'lik bir balonjoje yerleştirildi. 5 mL derişik HNO_3 ısıtılarak kolona boşaltıldı. Kompleksler sıcak asitte çözündü. Çeperlerde yapışmış olan kompleksleri alabilmek için puar yardımıyla asit kapilerin içine çekildi ve çeperler üzerinde gezdirildi. 3 defa 5'er mL 4M HNO_3 ısıtılarak kolona boşaltıldı. Bu şekilde daha önce oluşturduğumuz kompleks çözündü. Vakum pompası çalıştırılarak oldukça asidik olan çözelti toplandı. Bir gün beklenerek köpüğün tamamen sönmesi gerçekleştikten sonra su ile 25 mL'ye seyreltildi.

Flotasyon işlemi gerçekleştirilen örnekler içindeki çinko, kadmiyum ve nikel AAS ile tayin edildi. Sonuçlar çizelge 4.20'de verildi.

4.3 Adsorpsiyon İzotermi

Optimum koşulların belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmalara ait Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon grafikleri çizildi ve sabitler hesaplandı. Sonuçlar çizelge 4.22, 4.24 ve 4.26'da verildi.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Daha önce de belirtildiği gibi bu çalışmanın amacı; su örnekleri içinde bulunan ağır metallerin (Zn, Cd, Ni) iyon değiştirici reçine ile uzaklaştırılması için optimum koşulların belirlenmesi ve bu optimum koşullarda çalışılarak ağır metallerin uzaklaştırılması ve diğer bir zenginleştirme ve ayırma yöntemi olan flotasyonun uygulanmasıdır.

5.1 İyon Değişimi Çalışmasından Elde Edilen Sonuçlar

5.1.1 Çinkonun Seçilen Reçine ile Uzaklaştırılması için Optimum Koşulların Belirlenmesi

5.1.1.1 Çinkonun Tutulması Üzerine pH Etkisi

Bölüm 4.1.2.1.1’de anlatıldığı gibi çeşitli pH’larda çalışma yapılarak çinko tutulması üzerine pH etkisi incelendi.

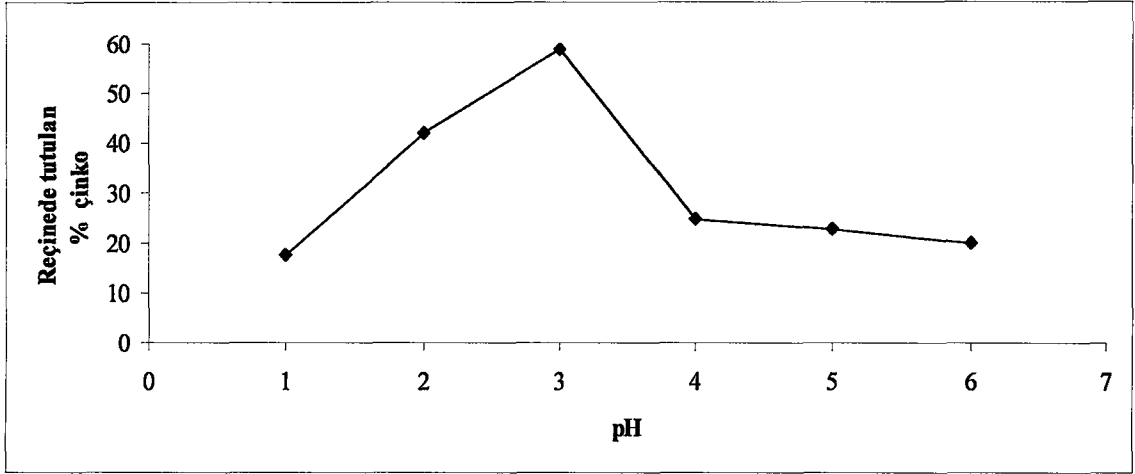
Bulunan sonuçlar çizelge 4.5’ de gösterilmektedir. Bu verilerden yola çıkılarak şekil 4.2 ve 4.3’de gösterilen grafikler çizildi.

Bu grafikler incelendiğinde çinko için Lewatit TP 207 reçinesiyle pH= 3’te çalışıldığında reçinede tutulan % çinkonun maksimum olduğu ve çözeltide kalan çinko miktarının ise minimum olduğu görülmektedir.

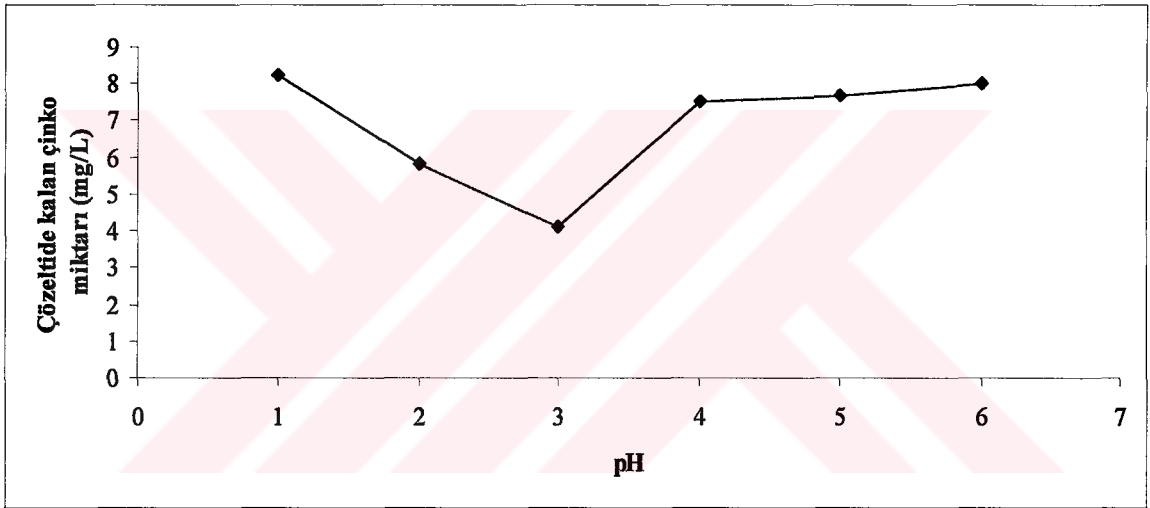
Bu nedenle çalışma pH’ı 3 olarak seçildi.

Çizelge 4.5 Çinko tutulması üzerine pH etkisi

pH	Çözeltide kalan çinko miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan çinko miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan % çinko
1	8,23	1,77	17,7
2	5,79	4,21	42,1
3	4,12	5,88	58,8
4	7,51	2,49	24,9
5	7,58	2,42	24,2
6	8,01	1,99	19,9



Şekil 4.2 pH'a bağlı olarak reçinede tutulan % çinko



Şekil 4.3 pH'a bağlı olarak çözeltide kalan çinko miktarı

5.1.1.2 Çinko Tutulması Üzerine Çinko Konsantrasyonunun Etkisi

Bölüm 4.1.2.1.2'de anlatıldığı gibi çinko konsantrasyonu değiştirilerek çalışıldı ve çinko tutulması üzerine çinko konsantrasyonunun etkisi incelendi.

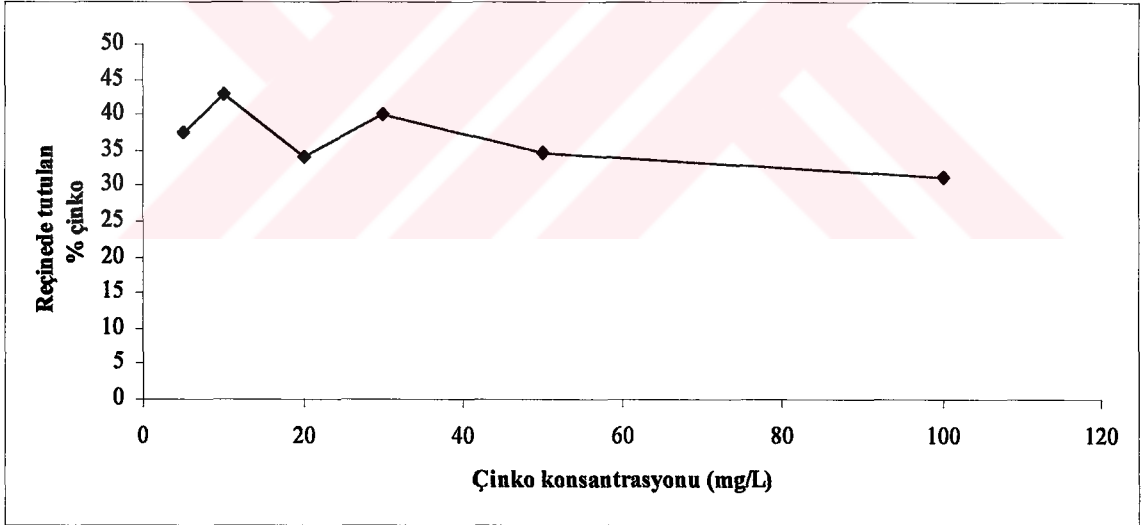
Bulunan sonuçlar çizelge 4.6' da gösterilmektedir. Bu verilerden yola çıkılarak şekil 4.4 ve 4.5'te gösterilen grafikler çizildi.

Bu grafikler incelendiğinde Lewatit TP 207 reçinesiyle çinko konsantrasyonu değiştirilerek çalışma yapıldığında; çinko konsantrasyonu 10 mg/L olduğunda reçinede tutulan % çinkonun maksimum olduğu ve çözeltide kalan çinko miktarının ise minimum olduğu görülmektedir.

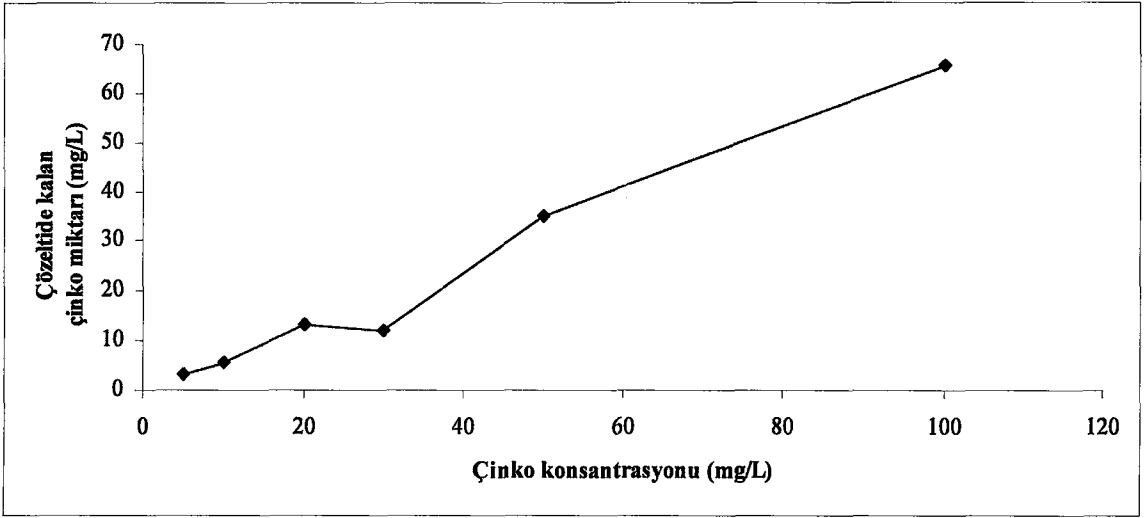
Buradan yola çıkarak yapılan denemeler için en uygun çinko konsantrasyonun 10 mg/L olduğuna karar verildi ve daha sonraki çalışmalarda 10 mg/L konsantrasyondaki çinko ile çalışıldı.

Çizelge 4.6 Çinko tutulması üzerine çinko konsantrasyonunun etkisi

Çinko konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan çinko miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan çinko miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan % çinko
5	3,12	1,88	37,60
10	5,70	4,30	43,00
20	13,21	6,79	33,95
30	17,99	12,01	40,03
50	35,18	14,82	29,64
100	65,38	34,62	34,62



Şekil 4.4 Çinko konsantrasyonuna bağlı olarak reçinede tutulan % çinko



Şekil 4.5 Çinko konsantrasyonuna bağlı olarak çözeltide kalan çinko miktarı

5.1.1.3 Çinko Tutulması Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi

Bölüm 4.1.2.1.3’de anlatıldığı gibi karıştırma süresi değiştirilerek çalışıldı ve çinko tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi incelendi.

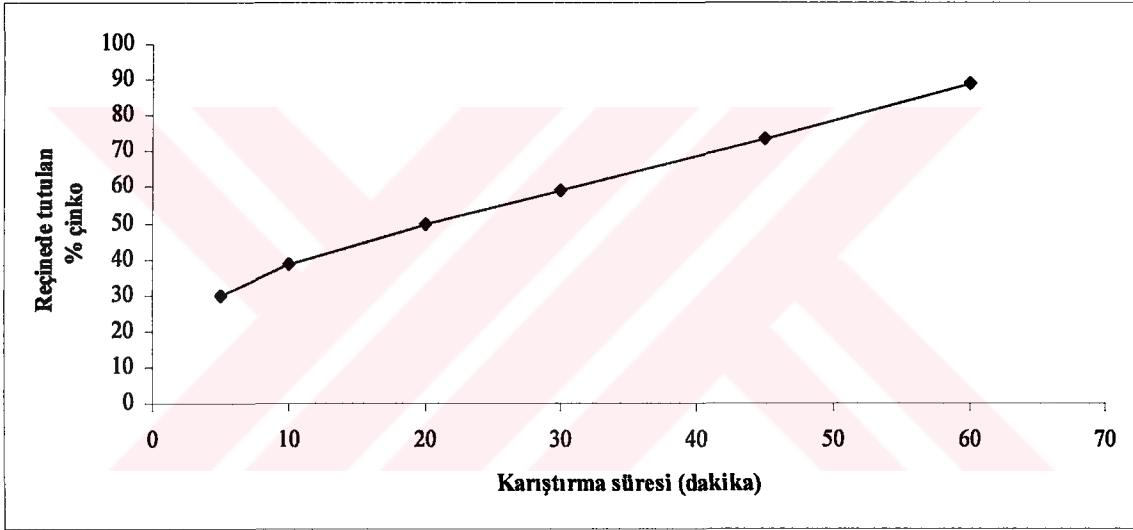
Bulunan sonuçlar çizelge 4.7’ de gösterilmektedir. Bu verilerden yola çıkılarak şekil 4.6 ve 4.7’de gösterilen grafikler çizildi.

Bu grafikler incelendiğinde Lewatit TP 207 reçinesiyle karıştırma süresi değiştirilerek çalışma yapıldığında; karıştırma süresi arttıkça çinkonun reçinede tutulma yüzdesinin arttığı görülmektedir.

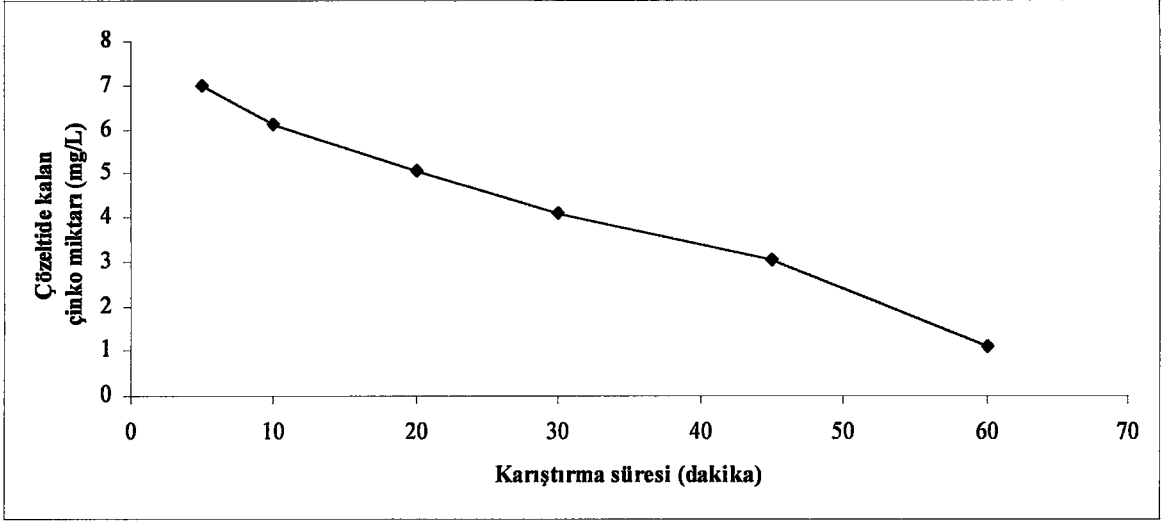
Karıştırma süresi 60 dakika olduğunda reçinede tutulan çinko yüzdesi maksimum ve çözeltide kalan çinko miktarı ise minimum olduğu için su örnekleri ile çalışma yapılırken karıştırma süresi 60 dakika olarak seçildi.

Çizelge 4.7 Çinko tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi

Karıştırma süresi (dakika)	Çözeltide kalan çinko miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan çinko miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan % çinko
5	7,01	2,99	29,90
10	6,12	3,88	38,80
20	5,05	4,95	49,50
30	4,10	5,90	59,00
45	3,03	6,97	69,70
60	1,08	8,92	89,20



Şekil 4.6 Karıştırma süresine bağlı olarak reçinede tutulan % çinko



Şekil 4.7 Karıştırma süresine bağlı olarak çözeltide kalan çinko miktarı

5.1.1.4 Çinko Tutulması Üzerine Reçine Miktarının Etkisi

Bölüm 4.1.2.1.4’de anlatıldığı gibi reçine miktarı değiştirilerek çalışıldı ve çinko tutulması üzerine reçine miktarının etkisi incelendi.

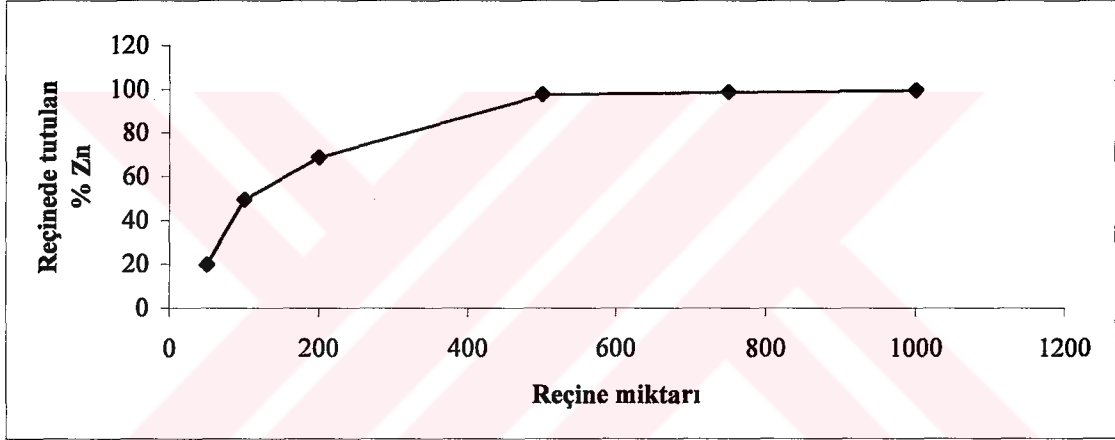
Bulunan sonuçlar çizelge 4.7’de gösterilmektedir. Bu verilerden yola çıkılarak şekil 4.8 ve 4.9’da gösterilen grafikler çizildi.

Bu grafikler incelendiğinde Lewatit TP 207 reçinesinin miktarı değiştirilerek çalışıldığında; reçine miktarı arttıkça çinkonun reçinede tutulma yüzdesinin arttığı görülmektedir.

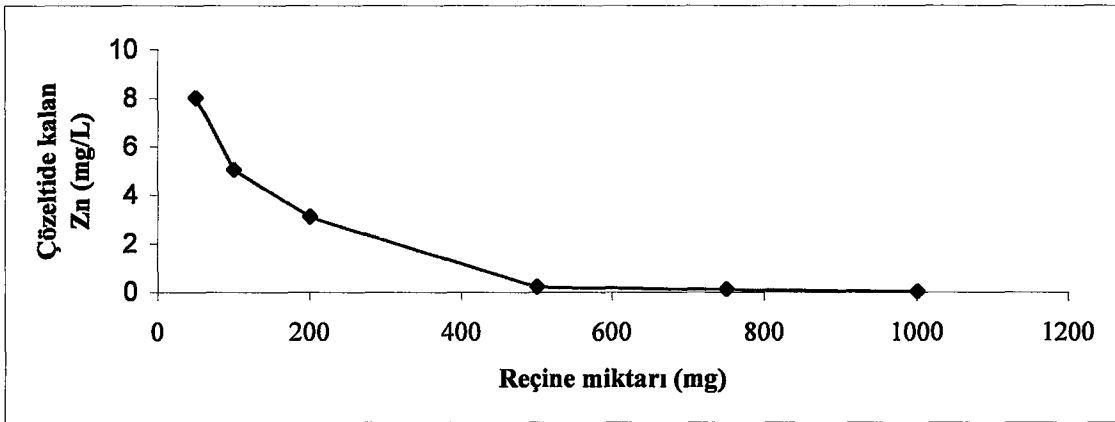
Reçine miktarı 1000 mg olduğunda çinkonun tutulma yüzdesi maksimum ve çözeltide kalan çinko miktarı minimum olduğu için su örnekleri ile çalışılırken reçine miktarı 1000 mg olarak seçildi.

Çizelge 4.8 Çinko tutulması üzerine reçine miktarının etkisi

Reçine miktarı (mg)	Çözeltilde kalan çinko miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan çinko miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan % çinko
50	8,02	1,98	19,80
100	5,05	4,95	49,50
200	3,12	6,88	68,80
500	0,23	9,77	97,70
750	0,12	9,88	98,80
1000	0,04	9,96	99,60



Şekil 4.8 Reçine miktarın bağlı olarak reçinede tutulan % çinko



Şekil 4.9 Reçine miktarına bağlı olarak çözeltide kalan çinko miktarı

5.1.2 Kadmiyumun Seçilen Reçine ile Uzaklaştırılması için Optimum Koşulların Belirlenmesi

5.1.2.1 Kadmiyumun Tutulması Üzerine pH Etkisi

Bölüm 4.1.2.2.1’de anlatıldığı gibi çeşitli pH’larda çalışma yapılarak kadmiyumun tutulması üzerine pH etkisi incelendi.

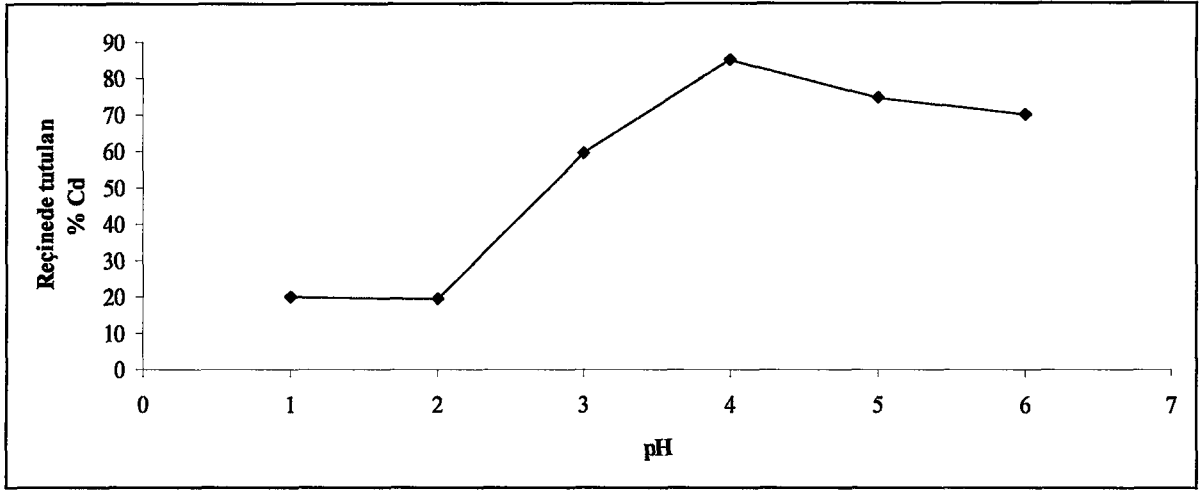
Bulunan sonuçlar çizelge 4.9’ da gösterilmektedir. Bu verilerden yola çıkılarak şekil 4.10 ve 4.11’de gösterilen grafikler çizildi.

Bu grafikler incelendiğinde kadmiyum için Lewatit TP 207 reçinesiyle pH= 4’te çalışıldığında reçinede tutulan % kadmiyumun maksimum olduğu ve çözeltide kalan kadmiyum miktarının ise minimum olduğu görülmektedir.

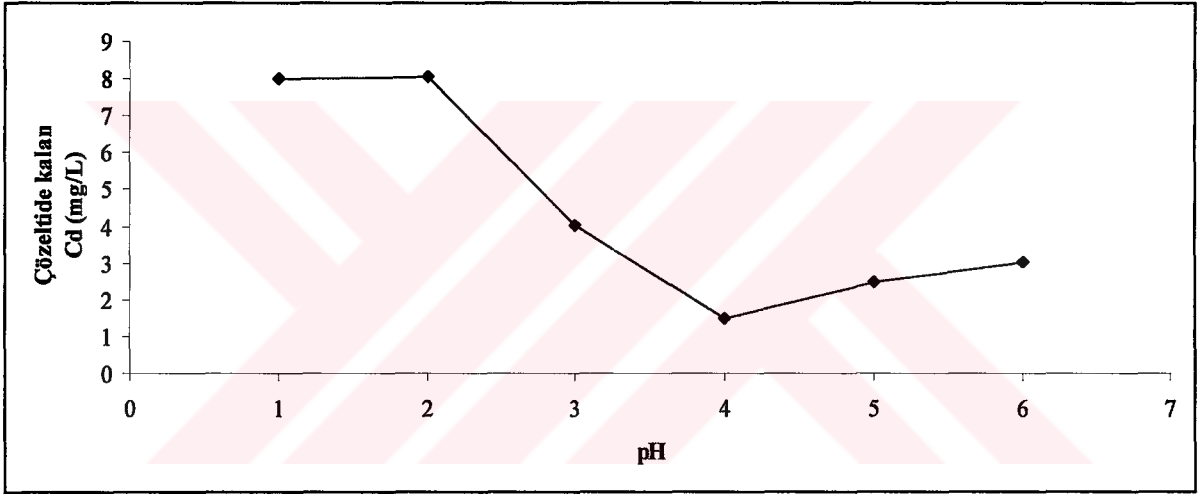
Bu nedenle çalışma pH’ı 4 olarak seçildi.

Çizelge 4.9 Kadmiyum tutulması üzerine pH etkisi

pH	Çözeltide kalan kadmiyum miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan kadmiyum miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan % kadmiyum
1	8,02	1,98	19,80
2	8,05	1,95	19,50
3	4,04	5,96	59,60
4	1,50	8,50	85,00
5	2,51	7,49	74,49
6	3,02	6,98	69,80



Şekil 4.10 pH'a bağlı olarak reçinede tutulan % kadmiyum



Şekil 4.11 pH'a bağlı olarak çözeltide kalan kadmiyum miktarı

5.1.2.2 Kadmiyumun Tutulması Üzerine Kadmiyum Konsantrasyonunun Etkisi

Bölüm 4.1.2.2.2'de anlatıldığı gibi kadmiyum konsantrasyonu değiştirilerek çalışıldı ve kadmiyum tutulması üzerine kadmiyum konsantrasyonunun etkisi incelendi.

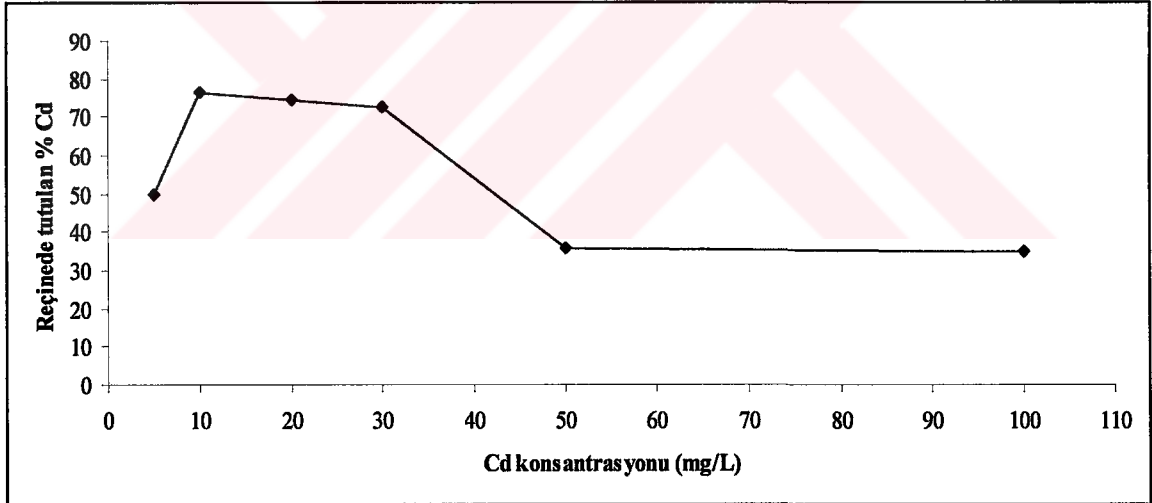
Bulunan sonuçlar çizelge 4.10' da gösterilmektedir. Bu verilerden yola çıkılarak şekil 4.12 ve 4.13'de gösterilen grafikler çizildi.

Bu grafikler incelendiğinde Lewatit TP 207 reçinesiyle kadmiyum konsantrasyonu değiştirilerek çalışma yapıldığında; kadmiyum konsantrasyonu 10 mg/L olduğunda reçinede tutulan % kadmiyumun maksimum olduğu ve çözeltide kalan kadmiyum miktarının ise minimum olduğu görülmektedir.

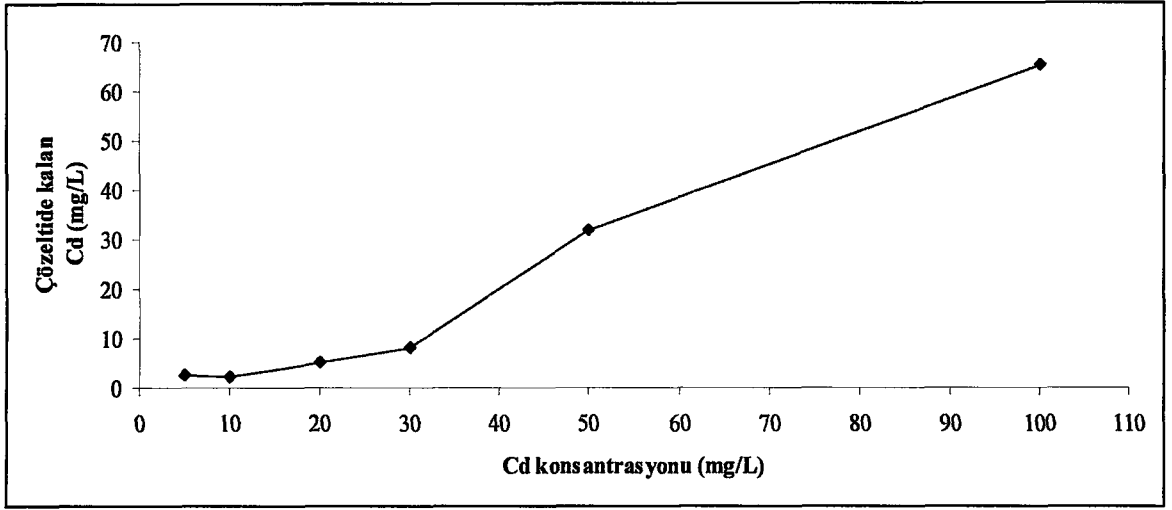
Buradan yola çıkarak yapılan denemeler için en uygun kadmiyum konsantrasyonun 10 mg/L olduğuna karar verildi ve daha sonraki çalışmalarda 10 mg/L konsantrasyondaki kadmiyum ile çalışıldı.

Çizelge 4.10 Kadmiyum tutulması üzerine kadmiyum konsantrasyonunun etkisi

Kadmiyum konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan kadmiyum miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan kadmiyum miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan % kadmiyum
5	2,51	2,49	49,80
10	2,37	7,63	76,30
20	5,12	14,88	74,40
30	8,25	21,75	72,50
50	32,00	18,00	36,00
100	65,23	34,77	34,77



Şekil 4.12 Kadmiyum konsantrasyonuna bağlı olarak reçinede tutulan % kadmiyum



Şekil 4.13 Kadmiyum konsantrasyonuna bağlı olarak çözeltide kalan kadmiyum

5.1.2.3 Kadmiyum Tutulması Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi

Bölüm 4.1.2.2.3’de anlatıldığı gibi karıştırma süresi değiştirilerek çalışıldı ve kadmiyum tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi incelendi.

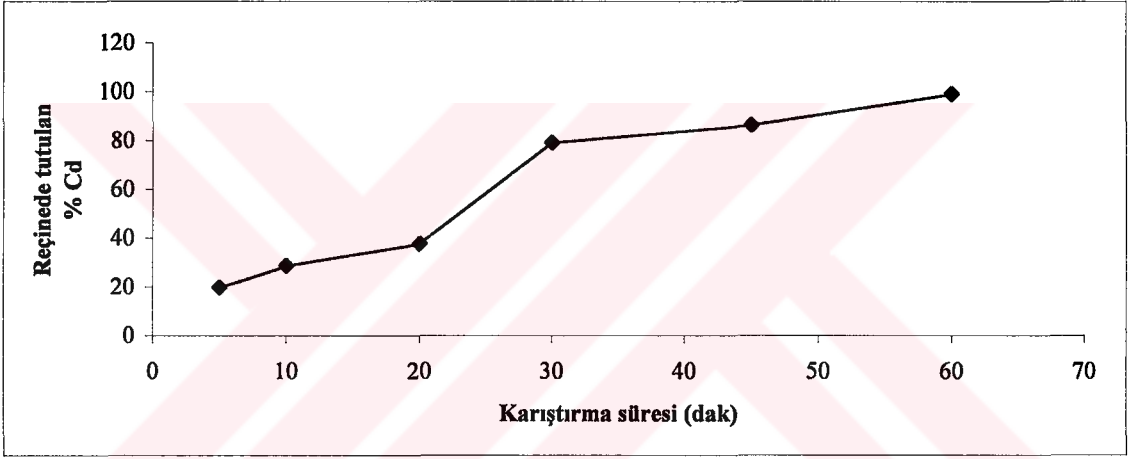
Bulunan sonuçlar çizelge 4.11’ de gösterilmektedir. Bu verilerden yola çıkılarak şekil 4.14 ve 4.15’de gösterilen grafikler çizildi.

Bu grafikler incelendiğinde Lewatit TP 207 reçinesiyle karıştırma süresi değiştirilerek çalışma yapıldığında; karıştırma süresi arttıkça kadmiyumun reçinede tutulma yüzdesinin arttığı görülmektedir.

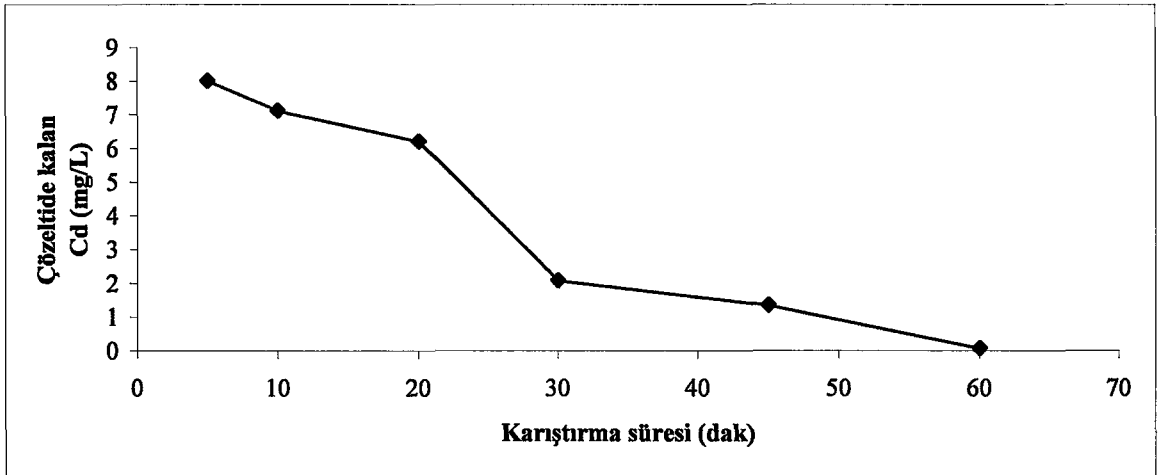
Karıştırma süresi 60 dakika olduğunda reçinede tutulan kadmiyum yüzdesi maksimum ve çözeltide kalan kadmiyum miktarı ise minimum olduğu için su örnekleri ile çalışma yapılırken karıştırma süresi 60 dakika olarak seçildi.

Çizelge 4.11 Kadmiyum tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi

Karıştırma süresi (dakika)	Çözeltide kalan kadmiyum miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan kadmiyum miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan % kadmiyum
5	8,02	1,98	19,80
10	7,13	2,87	28,70
20	6,22	3,78	37,80
30	2,08	7,92	79,20
45	1,35	8,65	86,50
60	0,08	9,92	99,20



Şekil 4.14 Karıştırma süresine bağlı olarak reçinede tutulan % kadmiyum



Şekil 4.15 Karıştırma süresine bağlı olarak çözeltide kalan kadmiyum (mg/L)

5.1.2.4 Kadmiyum Tutulması Üzerine Reçine Miktarının Etkisi

Bölüm 4.1.2.2.4’de anlatıldığı gibi reçine miktarı değiştirilerek çalışıldı ve kadmiyum tutulması üzerine reçine miktarının etkisi incelendi.

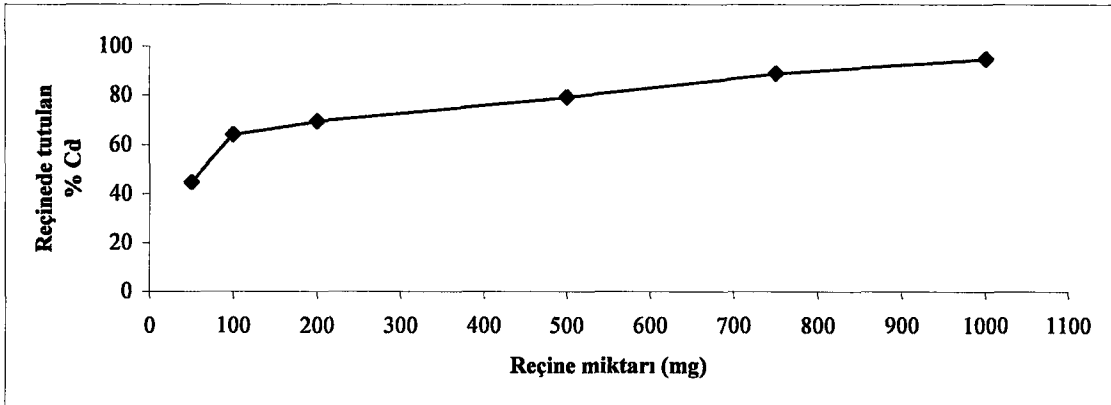
Bulunan sonuçlar çizelge 4.12’ de gösterilmektedir. Bu verilerden yola çıkılarak şekil 4.16 ve 4.17’de gösterilen grafikler çizildi.

Bu grafikler incelendiğinde Lewatit TP 207 reçinesinin miktarı değiştirilerek çalışıldığında; reçine miktarı arttıkça kadmiyumun reçinede tutulma yüzdesinin arttığı görülmektedir.

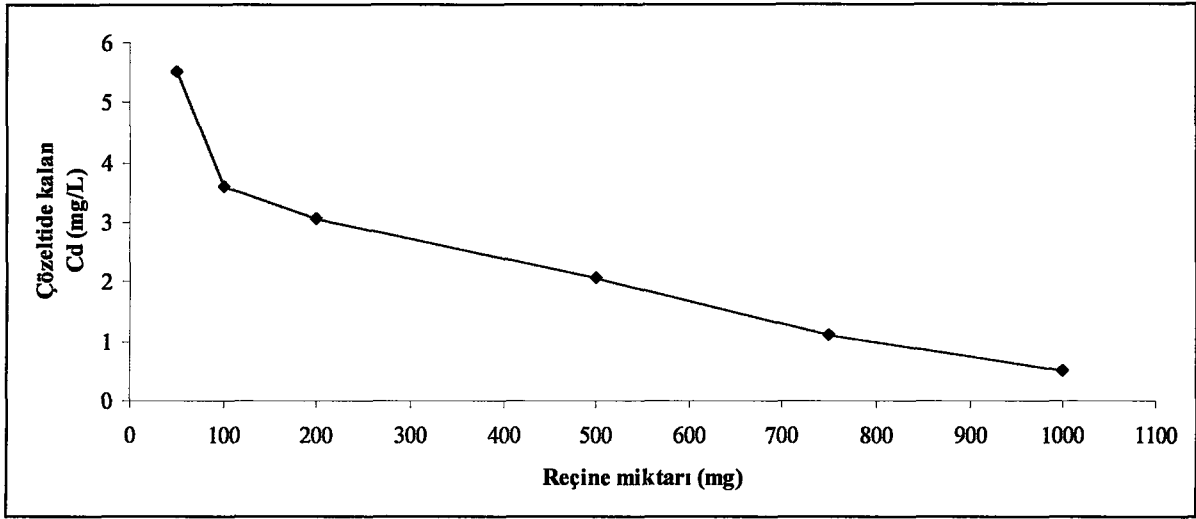
Reçine miktarı 1000 mg olduğunda kadmiyumun tutulma yüzdesi maksimum ve çözeltide kalan kadmiyum miktarı minimum olduğu için su örnekleri ile çalışılırken reçine miktarı 1000 mg olarak alındı.

Çizelge 4.12 Kadmiyum tutulması üzerine reçine miktarının etkisi

Reçine miktarı (mg)	Çözeltide kalan kadmiyum miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan kadmiyum miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan % kadmiyum
50	5,52	4,48	44,80
100	3,59	6,41	64,10
200	3,05	6,95	69,50
500	2,08	7,92	79,20
750	1,11	8,89	88,90
1000	0,52	9,48	94,80



Şekil 4.16 Reçine miktarına bağlı olarak reçinede tutulan % kadmiyum



Şekil 4.17 Reçine miktarına bağlı olarak çözeltide kalan kadmiyum

5.1.3 Nikelin Seçilen Reçine ile Uzaklaştırılması için Optimum Koşulların Belirlenmesi

5.1.3.1 Nikelin Tutulması Üzerine pH Etkisi

Bölüm 4.1.2.3.1’de anlatıldığı gibi çeşitli pH’larda çalışma yapılarak nikelin tutulması üzerine pH etkisi incelendi.

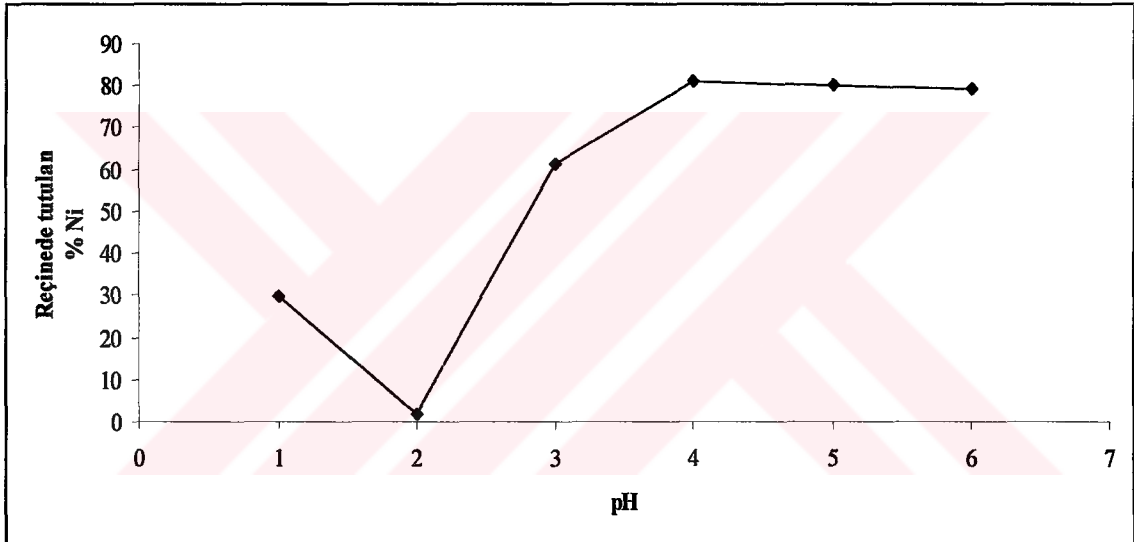
Bulunan sonuçlar çizelge 4.13’ de gösterilmektedir. Bu verilerden yola çıkılarak şekil 4.18 ve 4.19’da gösterilen grafikler çizildi.

Bu grafikler incelendiğinde nikel için Lewatit TP 207 reçinesiyle pH= 4’te çalışıldığında reçinede tutulan % nikelin maksimum olduğu ve çözeltide kalan nikel miktarının ise minimum olduğu görülmektedir.

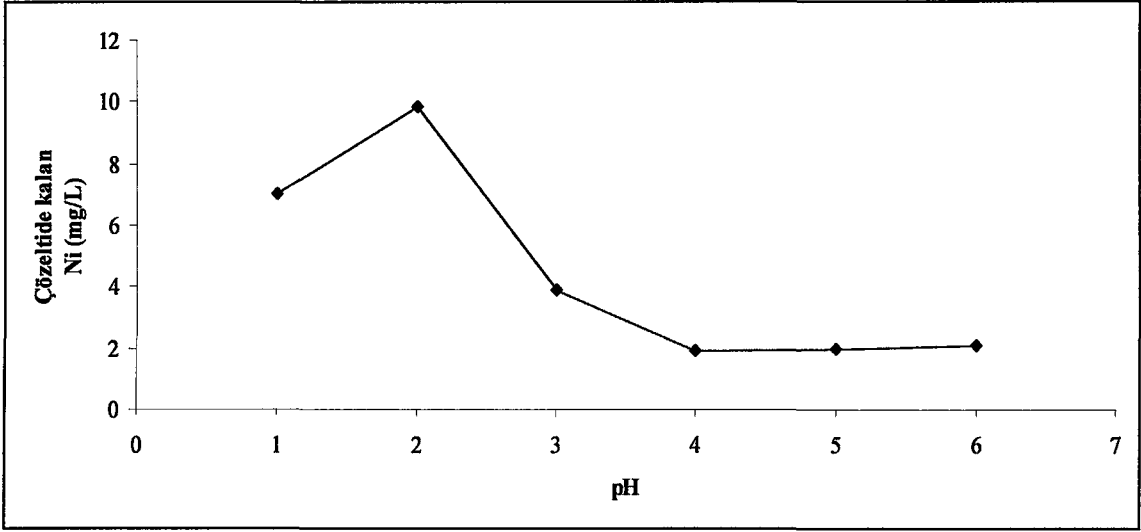
Bu nedenle çalışma pH’ı 4 olarak seçildi.

Çizelge 4.13 Nikel tutulması üzerine pH etkisi

pH	Çözeltide kalan nikel miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan nikel miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan % nikel
1	7,01	2,99	29,90
2	9,82	0,18	1,80
3	3,90	6,10	61,0
4	1,92	8,08	80,8
5	2,01	7,99	79,9
6	2,08	7,92	79,2



Şekil 4.18 pH'a bağlı olarak reçinede tutulan % nikel



Şekil 4.19 pH'a bağlı olarak çözeltide kalan nikel miktarı

5.1.3.2 Nikel Tutulması Üzerine Nikel Konsantrasyonunun Etkisi

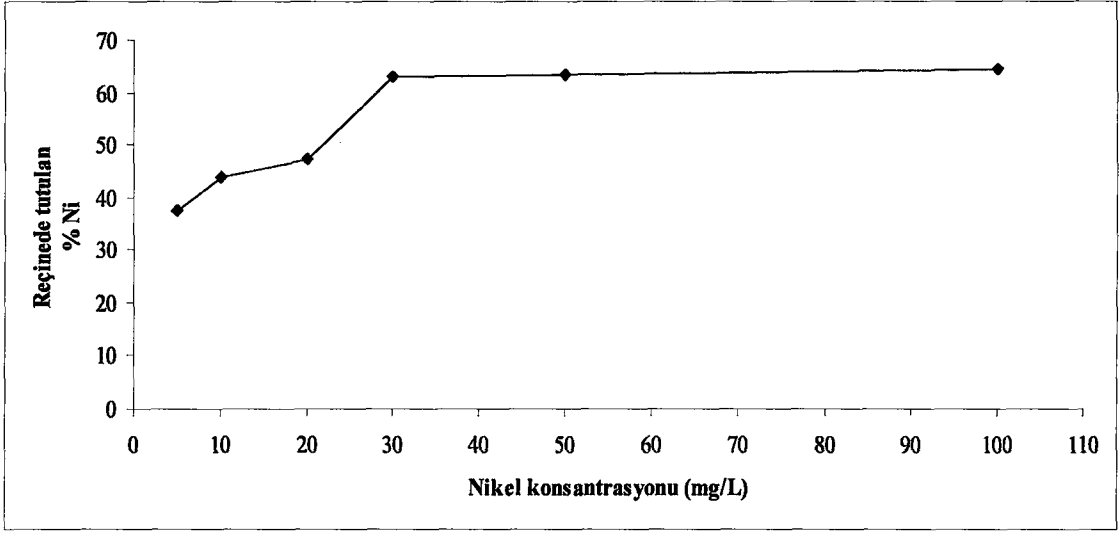
Bölüm 4.1.2.3.2'de anlatıldığı gibi nikel konsantrasyonu değiştirilerek çalışıldı ve nikel tutulması üzerine nikel konsantrasyonunun etkisi incelendi.

Bulunan sonuçlar çizelge 4.14' de gösterilmektedir. Bu verilerden yola çıkılarak şekil 4.20 ve 4.21'de gösterilen grafikler çizildi.

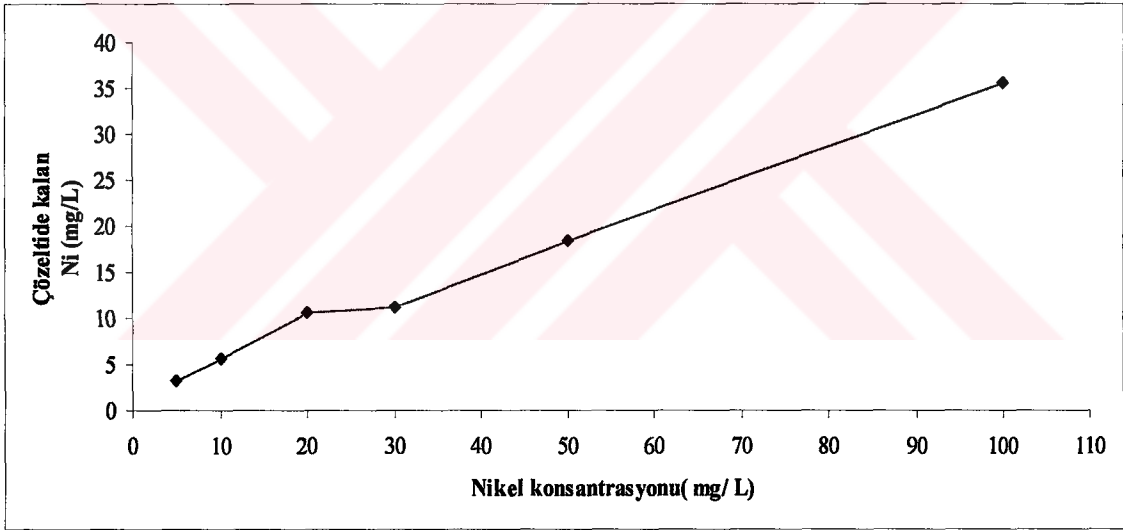
Bu grafikler incelendiğinde Lewatit TP 207 reçinesiyle nikel konsantrasyonu değiştirilerek çalışma yapıldığında; nikel konsantrasyonu arttıkça reçinede tutulan % nikelin maksimum olduğu ve çözeltide kalan nikel miktarının ise minimum olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.14 Nikel tutulması üzerine nikel konsantrasyonunun etkisi

Nikel konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan nikel miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan nikel miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan % nikel
5	3,12	1,88	37,60
10	5,62	4,38	43,80
20	10,55	9,45	47,25
30	11,11	18,89	62,96
50	18,38	31,62	63,24
100	35,57	64,43	64,43



Şekil 4.20 Nikel konsantrasyonuna bağlı olarak reçinede tutulan % nikel



Şekil 4.21 Nikel konsantrasyonuna bağlı olarak çözeltide kalan nikel miktarı

5.1.3.3 Nikel Tutulması Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi

Bölüm 4.1.2.3.3'de anlatıldığı gibi karıştırma süresi değiştirilerek çalışıldı ve nikel tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi incelendi.

Bulunan sonuçlar çizelge 4.15' de gösterilmektedir. Bu verilerden yola çıkılarak şekil 4.22 ve 4.23'de gösterilen grafikler çizildi.

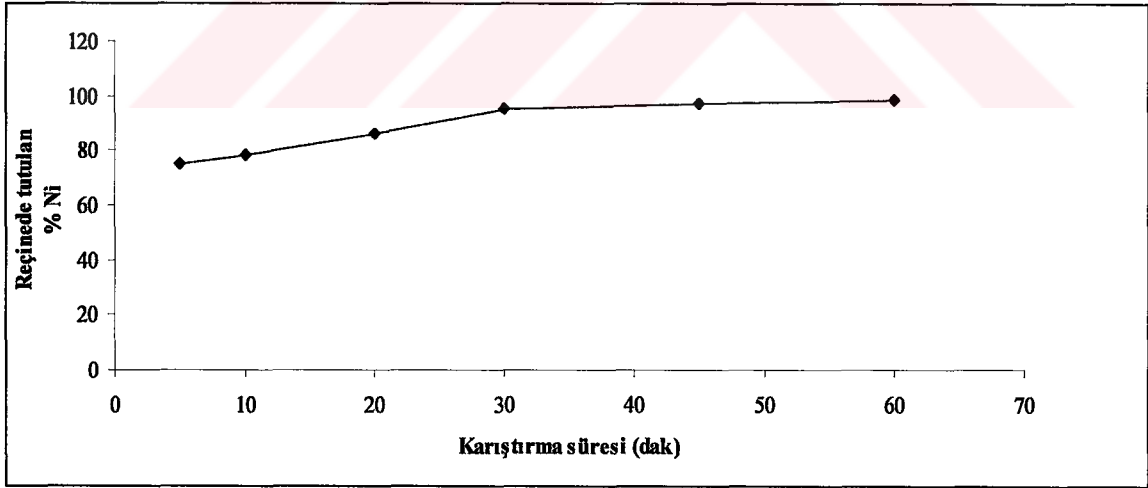
Bu grafikler incelendiğinde Lewatit TP 207 reçinesiyle karıştırma süresi değiştirilerek çalışma

yapıldığında; karıştırma süresi arttıkça nikelin reçinede tutulma yüzdesinin arttığı görülmektedir.

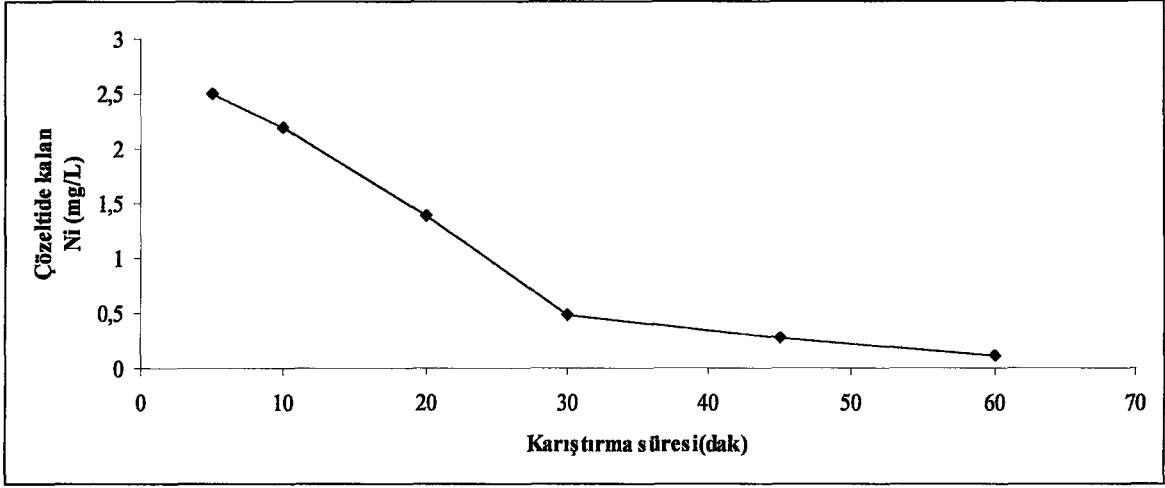
Karıştırma süresi 60 dakika olduğunda reçinede tutulan nikel yüzdesi maksimum ve çözeltide kalan nikel miktarı ise minimum olduğu için su örnekleri ile çalışma yapılırken karıştırma süresi 60 dakika olarak seçildi.

Çizelge 4.15 Nikel tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi

Karıştırma süresi (dakika)	Çözeltide kalan nikel miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan nikel miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan % nikel
5	2,50	7,50	75,00
10	2,20	7,80	78,00
20	1,38	8,62	86,20
30	0,48	9,52	95,20
45	0,28	9,72	97,20
60	0,12	9,88	98,80



Şekil 4.22 Karıştırma süresine bağlı olarak reçinede tutulan % nikel



Şekil 4.23 Karıştırma süresine bağlı olarak çözültide kalan nikel miktarı

5.1.3.4 Nikel Tutulması Üzerine Reçine Miktarının Etkisi

Bölüm 4.1.2.3.4’de anlatıldığı gibi reçine miktarı değiştirilerek çalışıldı ve nikel tutulması üzerine reçine miktarının etkisi incelendi.

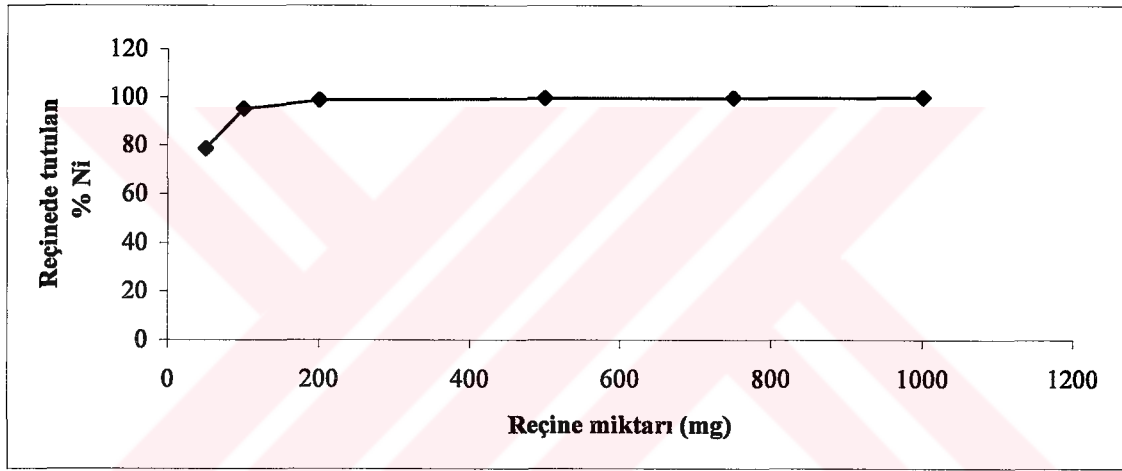
Bulunan sonuçlar çizelge 4.16’ da gösterilmektedir. Bu verilerden yola çıkılarak şekil 4.24 ve 4.25’de gösterilen grafikler çizildi.

Bu grafikler incelendiğinde Lewatit TP 207 reçinesinin miktarı değiştirilerek çalışıldığında; reçine miktarı arttıkça nikelin reçinede tutulma yüzdesinin arttığı görülmektedir.

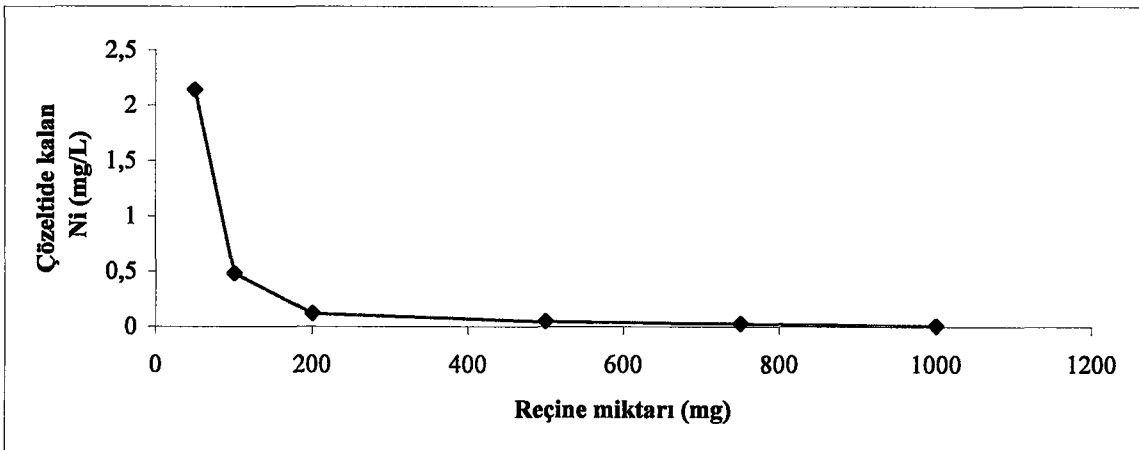
Reçine miktarı 1000 mg olduğunda nikelin tutulma yüzdesi maksimum ve çözültide kalan nikel miktarı minimum olduğu için su örnekleri ile çalışılırken reçine miktarı 1000 mg olarak seçildi.

Çizelge 4.16 Nikel tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi

Reçine miktarı (mg)	Çözeltide kalan nikel miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan nikel miktarı (mg/L)	Reçinede tutulan % nikel
50	2,14	7,86	78,6
100	0,48	9,52	95,2
200	0,12	9,88	98,8
500	0,05	9,95	99,5
750	0,03	9,97	99,7
1000	0,01	9,99	99,9



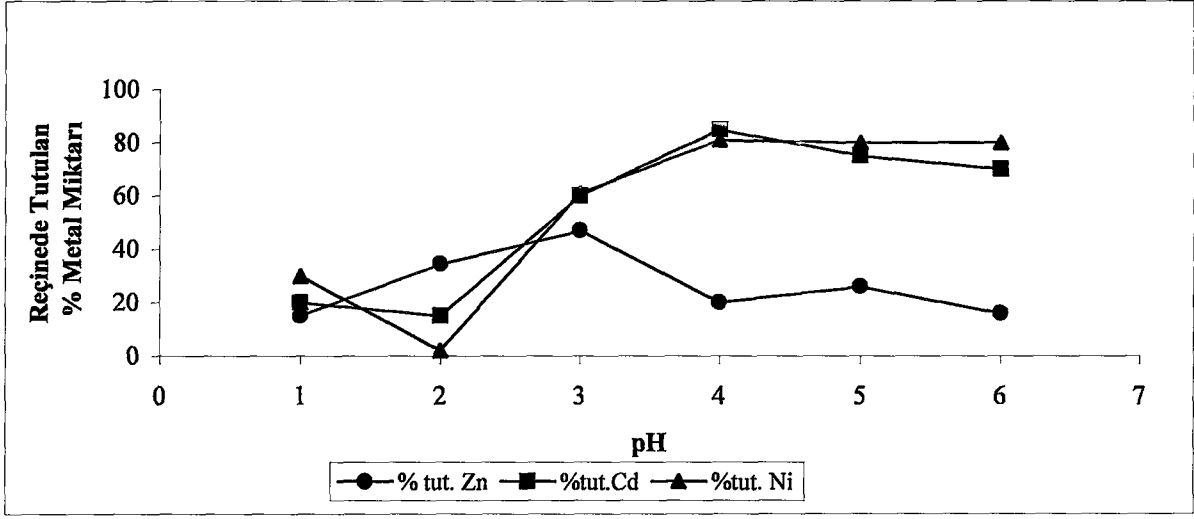
Şekil 4.24 Reçine miktarına bağlı olarak reçinede tutulan % nikel



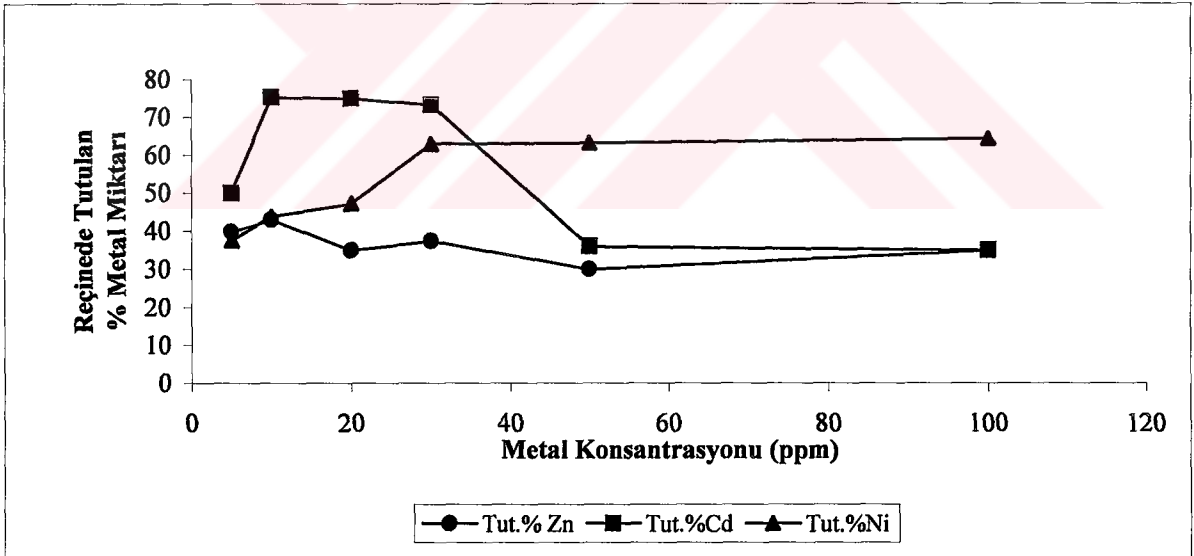
Şekil 4.25 Reçine miktarına bağlı olarak çözeltide kalan nikel miktarı

5.1.4 Çinko, Kadmiyum ve Nikelin Optimum Koşullarının Karşılaştırılması

Lewatit TP 207 reçinesi ile çinko, kadmiyum ve nikelin tutulması için optimum koşullar belirlendikten sonra sonuçlar şekil 4.26, 4.27, 4.28 ve 4.29 üzerinde gösterildi.

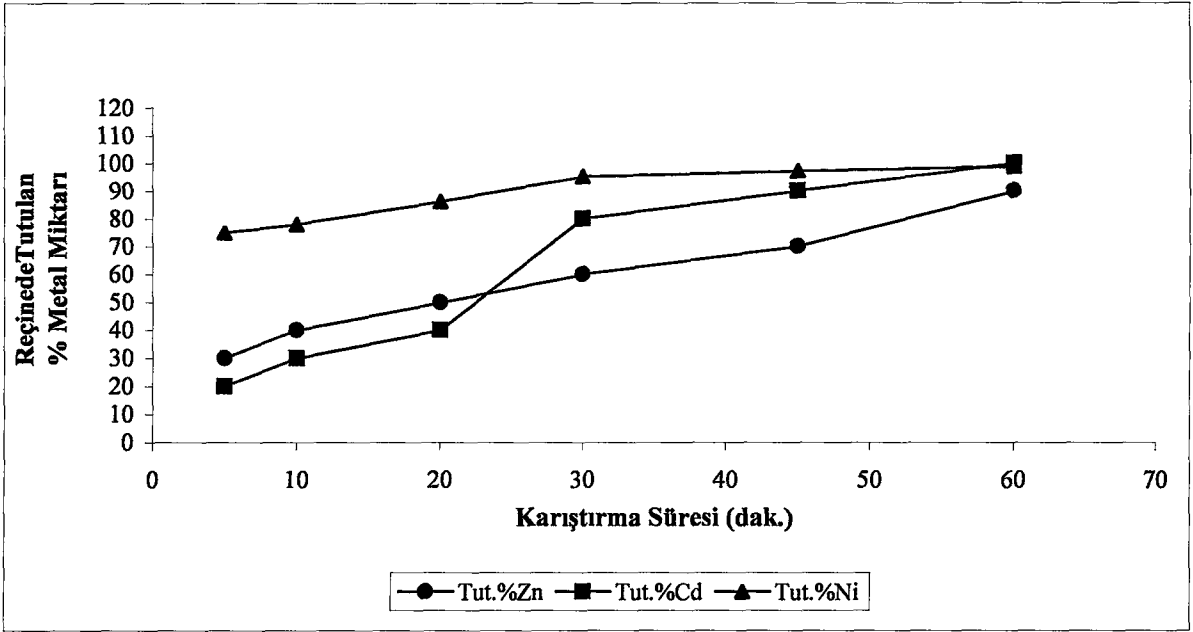


Şekil 4.26 Çinko, nikel ve kadmiyumun reçinede tutulması üzerine pH etkisi

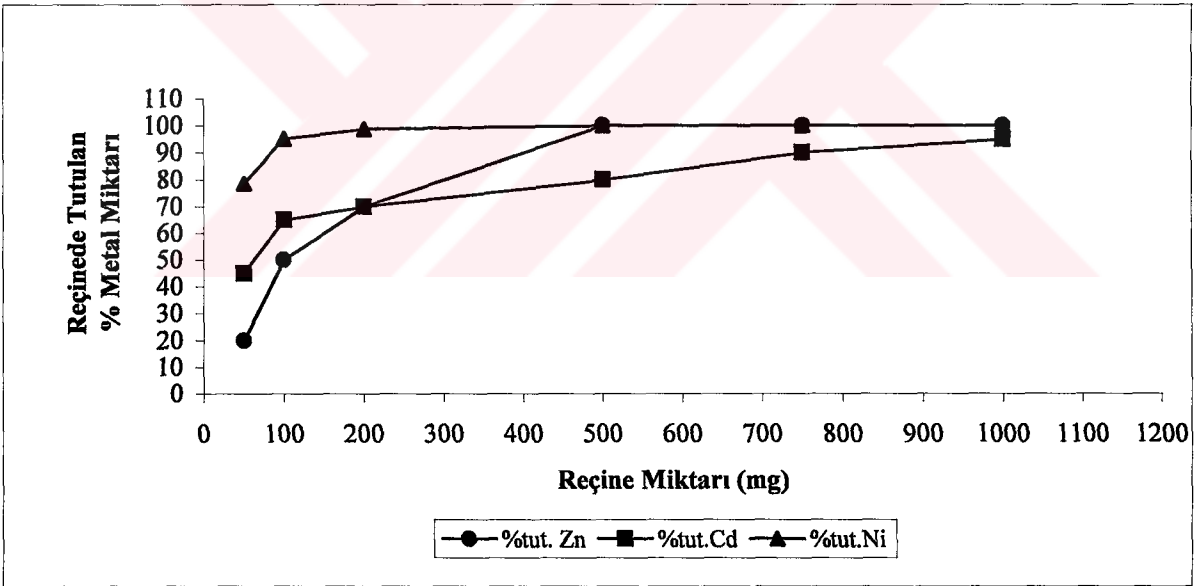


Şekil 4.27 Çinko, nikel ve kadmiyumun reçinede tutulması üzerine metal konsantrasyonunun etkisi

Bu grafiklerden görülmektedir ki $pH = 4$ 'te çalışıldığında Ni ve Cd'un büyük bir kısmı reçinede tutunurken Zn reçinede çok az tutunmaktadır. Üç metal birlikte bulunduğu $pH = 4$ 'te çalışılarak Zn'nun etkisi giderilebilir.



Şekil 4.28 Çinko, nikel ve kadmiyumun reçinede tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi



Şekil 4.29 Çinko, nikel ve kadmiyumun reçinede tutulması üzerine reçine miktarının etkisi

Karıştırma süresi 60 dak. Olarak alındığında üç metal içinde iyi sonuç elde edileceği şekil 4.28'den görülmektedir. Reçine miktarı 0,1 gr alındığında yine üç metal için de iyi sonuç elde edilebilir.

5.1.5 İyon Değişiminin Su örneklerine Uygulanması

5.1.5.1 Su Örneklerindeki Çinkonun Tayini

Çizelge 4.17 Su örneklerindeki çinko

Su Örnekleri	Dönem	Reçine ile temas öncesi Zn (mg/L)	Reçine ile temas sonrası çözeltide kalan Zn (mg/L)	Reçinede tutulan Zn (mg/L)	Zenginleşme Yüzdesi
İski Kağıthane Ham Su	BAHAR	3,325	0,427	2,898	87,15
İski Kağıthane Temiz Su	BAHAR	0,212	0,027	0,185	87,26
İski Kağıthane Ham Su	YAZ	0,268	0,034	0,234	87,31
İski Kağıthane Temiz Su	YAZ	0,244	0,039	0,205	84,01
İski Büyükçekmece Ham Su	BAHAR	0,193	0,024	0,169	87,56
İski Büyükçekmece Temiz Su	BAHAR	0,189	0,034	0,155	82,01
İski Büyükçekmece Ham Su	YAZ	0,418	0,060	0,358	85,64
İski Büyükçekmece Temiz Su	YAZ	0,339	0,050	0,289	85,25

5.1.5.2 Su Örneklerindeki Kadmiyumun Tayini

Çizelge4.18 Su örneklerindeki kadmiyum

Su Örnekleri	Dönem	Reçine ile temas öncesi Cd (mg/L)	Reçine ile temas sonrası çözültide kalan Cd (mg/L)	Reçinede tutulan Cd (mg/L)	Zenginleşme Yüzdesi
İski Kağıthane Ham Su	BAHAR	1,182	0,241	0,941	79,61
İski Kağıthane Temiz Su	BAHAR	1,202	0,211	0,991	82,41
İski Kağıthane Ham Su	YAZ	0,213	0,033	0,180	84,50
İski Kağıthane Temiz Su	YAZ	0,102	0,023	0,079	77,45
İski Büyükçekmece Ham Su	BAHAR	0,602	0,125	0,477	79,23
İski Büyükçekmece Temiz Su	BAHAR	0,528	0,134	0,394	74,62
İski Büyükçekmece Ham Su	YAZ	0,418	0,082	0,336	80,38
İski Büyükçekmece Temiz Su	YAZ	0,402	0,071	0,331	82,33

5.1.5.3 Su Örneklerindeki Nikel Tayini

Çizelge4.19 Su örneklerindeki nikel

Su Örnekleri	Dönem	Reçine ile temas öncesi Ni (mg/L)	Reçine ile temas sonrası çözültide kalan Ni (mg/L)	Reçinede tutulan Ni (mg/L)	Zenginleşme Yüzdesi
İski Kağıthane Ham Su	BAHAR	2,918	0,221	2,697	92,42
İski Kağıthane Temiz Su	BAHAR	2,025	0,249	1,776	87,70
İski Kağıthane Ham Su	YAZ	1,963	0,218	1,745	88,89
İski Kağıthane Temiz Su	YAZ	1,173	0,110	1,063	90,62
İski Büyükçekmece Ham Su	BAHAR	2,531	0,218	2,313	91,38
İski Büyükçekmece Temiz Su	BAHAR	2,115	0,232	1,883	89,03
İski Büyükçekmece Ham Su	YAZ	1,433	0,120	1,313	91,62
İski Büyükçekmece Temiz Su	YAZ	1,854	0,170	1,684	90,83

5.2 Flotasyon Çalışmasından Elde Edilen Sonuçlar

Bölüm 4.2.1.2.2 de anlatıldığı gibi flotasyon işlemi uygulandı ve su örneklerindeki Zn, Cd ve Ni tayin edildi. Sonuçlar çizelge 4.20’de gösterilmektedir.

Sonuçlardan da görüleceği gibi flotasyon yöntemi kullanıldığında oldukça yüksek verimle zenginleşme gerçekleşmektedir.

Buradan yola çıkarak bir zenginleştirme tekniği olarak kullanılan flotasyonun oldukça basit ve etkili bir yöntem olduğu söylenebilir.



Çizelge 4.20 Çinko, kadmiyum, nikel için flotasyon sonuçları

SU ÖRNEKLERİ	ÇİNKO			KADMIYUM			NİKEL		
	Flotasyon Öncesi (mg/L)	Flotasyon Sonrası (mg/L)	% verim	Flotasyon Öncesi (mg/L)	Flotasyon Sonrası (mg/L)	% verim	Flotasyon Öncesi (mg/L)	Flotasyon Sonrası (mg/L)	% verim
İski Kağıthane Ham Su(Bahar)	3,597	6,823	89,68	1,122	2,113	88,32	2,902	5,865	102,10
İski Kağıthane Temiz Su(Bahar)	0,194	0,384	97,94	1,090	2,075	90,36	2,018	4,001	98,26
İski Kağıthane Ham Su (Yaz)	0,263	0,524	99,24	0,206	0,403	95,63	1,955	3,695	89,00
İski Kağıthane Temiz Su(Yaz)	0,241	0,475	97,09	0,090	0,185	105,5	1,166	2,303	97,50
İski Büyükçekmece HamSu(Bahar)	0,187	0,365	95,18	0,593	1,165	97,45	2,512	4,798	91,00
İski Büyükçekmece Temiz Su(Bahar)	0,186	0,358	92,47	0,514	1,010	96,49	2,108	3,975	88,00
İski Büyükçekmece HamSu (Yaz)	0,409	0,812	98,53	0,409	0,797	94,86	1,428	2,751	92,00
İski Büyükçekmece TemizSu (Yaz)	0,335	0,668	99,40	0,398	0,743	86,68	1,848	3,523	90,00

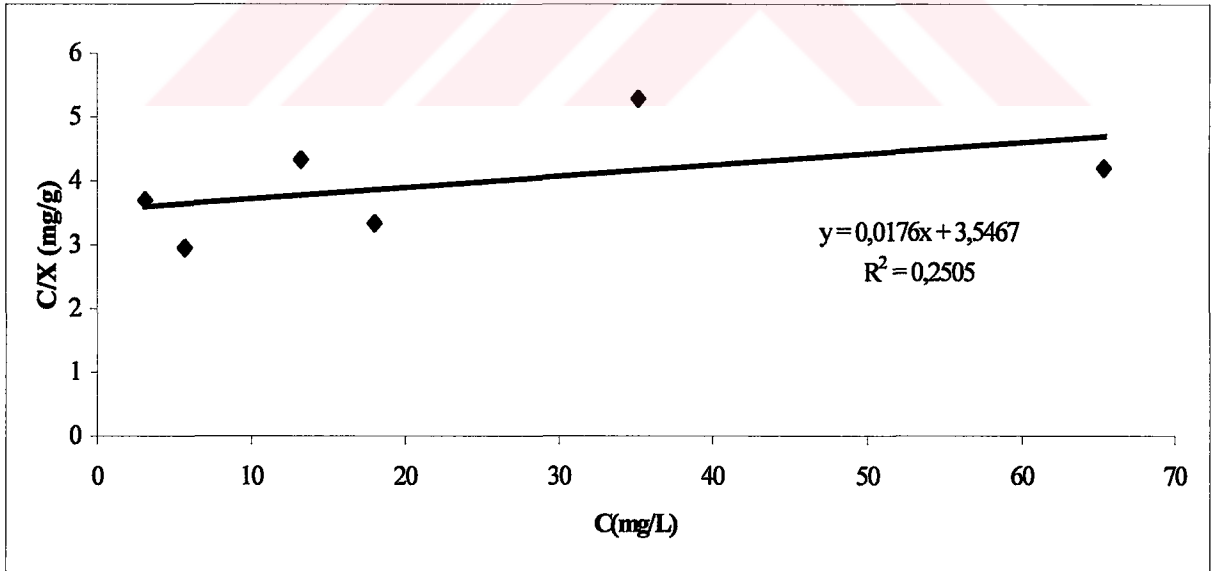
5.3 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi çizildi. İzotermi şekil 4.30, 4.31, 4.32, 4.33, 4.34 ve 4.35’de gösterilmektedir.

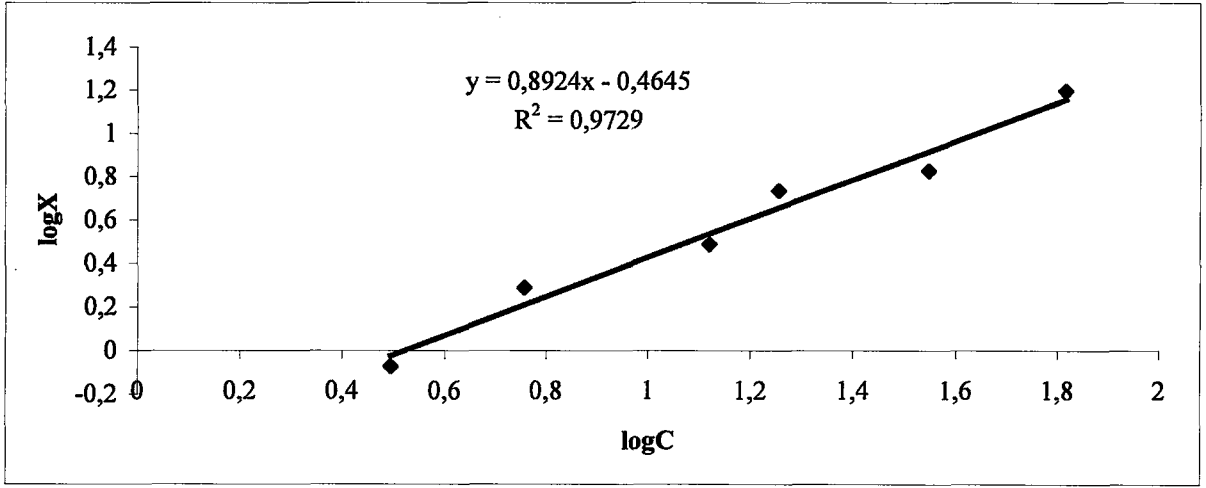
5.3.1 Çinko Çözeltisi İçin Adsorpsiyon İzotermi

Çizelge 4.21 Çinkonun adsorpsiyon izoterm verileri

Co (mg/L)	Ce(mg/L)	X(mg/g)	C/X	logX	logC
5	3,12	0,85	3,69	-0,07	0,49
10	5,70	1,94	2,94	0,29	0,76
20	13,21	3,05	4,32	0,48	1,12
30	17,99	5,40	3,33	0,73	1,25
50	35,18	6,67	5,28	0,82	1,55
100	65,38	15,58	4,19	1,19	1,82



Şekil 4.30 Çinko çözeltisine ait Langmuir izotermi



Şekil 4.31 Çinko çözeltisine ait Freundlich izotermi

Çizelge 4.22 Çinko çözeltisine ait adsorpsiyon katsayıları

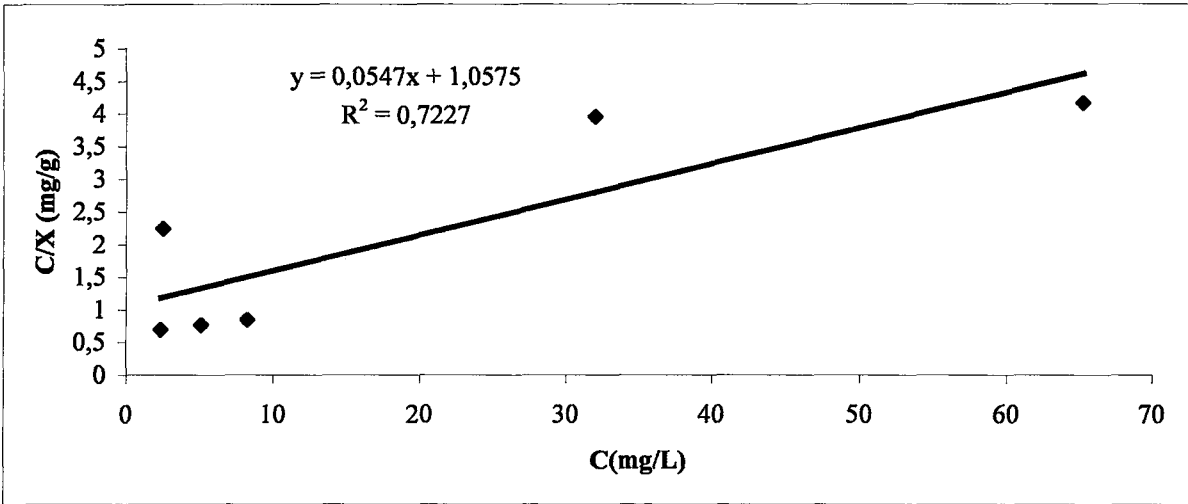
Langmuir			Freundlich		
K	X _m	r	K	n	r
$4,96 \times 10^{-3}$	56,81	0,5	0,343	0,892	0,99

Çinko çözeltisi için Freundlich izoterminin daha uygun olduğu görülmektedir.

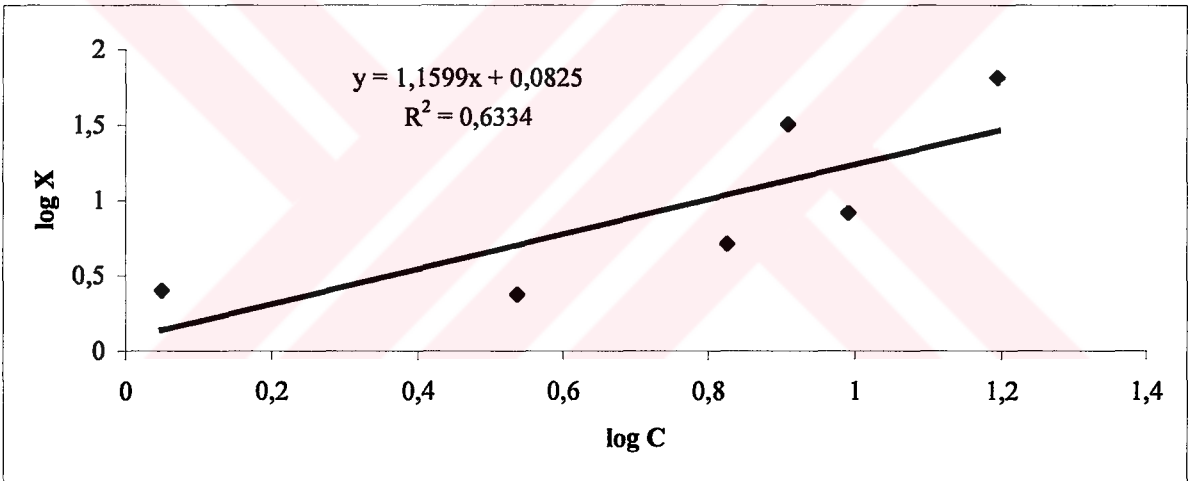
5.3.2 Kadmiyum Çözeltisi İçin Adsorpsiyon İzotermi

Çizelge 4.23 Kadmiyumun adsorpsiyon izoterm verileri

Co (mg/L)	Ce(mg/L)	X(mg/g)	C/X	logX	logC
5	2,51	1,12	2,24	0,05	0,39
10	2,37	3,43	0,69	0,54	0,37
20	5,12	6,69	0,76	0,82	0,71
30	8,25	9,79	0,84	0,99	0,92
50	32,00	8,10	3,95	0,91	1,50
100	65,23	15,65	4,17	1,19	1,81



Şekil.4.32 Kadmiyum çözeltisine ait Langmuir izotermi



Şekil 4.33 Kadmiyum çözeltisine ait Freundlich izotermi

Çielge 4.24 Kadmiyum çözeltisine ait adsorpsiyon katsayıları

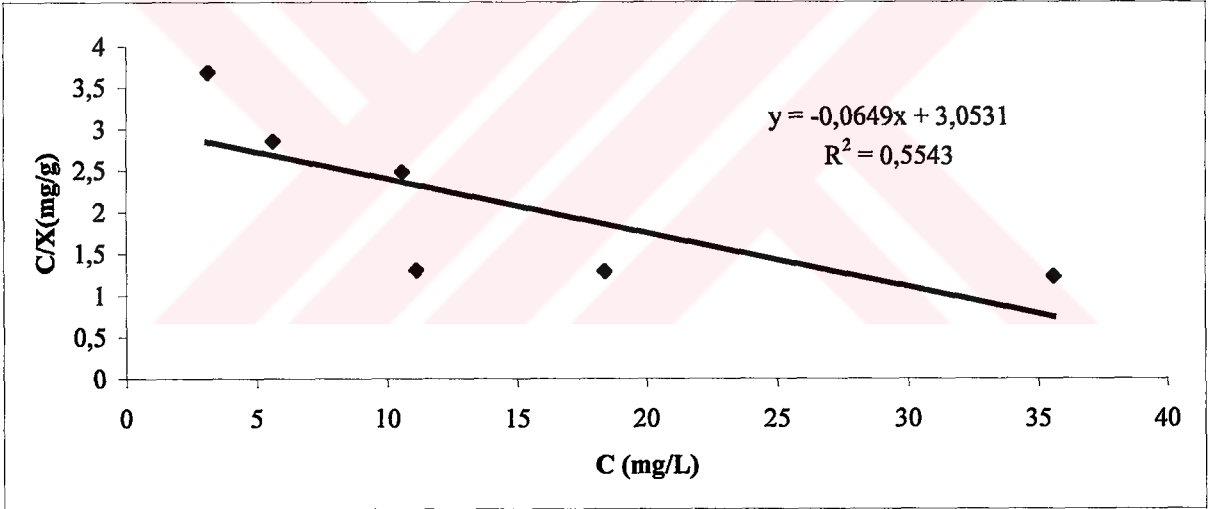
Langmuir			Freundlich		
K	Xm	r	K	n	r
0,052	18,280	0,85	1,209	1,159	0,80

Kadmiyum çözeltisi için Freundlich izotermi daha uygundur.

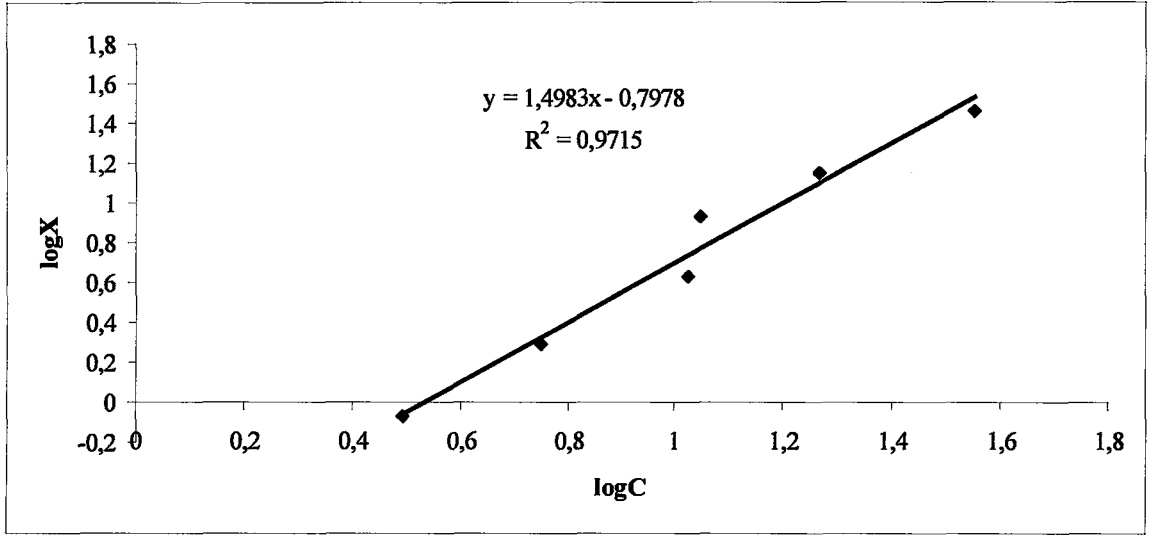
5.3.3 Nikel Çözeltisi İçin Adsorpsiyon İzotermi

Çizelge 4.25 Nikelin adsorpsiyon izoterm verileri

Co (mg/L)	Ce(mg/L)	X(mg/g)	C/X	logX	logC
5	3,12	0,85	3,69	-0,07	0,49
10	5,62	1,97	2,85	0,29	0,75
20	10,55	4,25	2,48	0,63	1,02
30	11,11	8,50	1,31	0,93	1,04
50	18,38	14,23	1,29	1,15	1,26
100	35,57	28,99	1,23	1,46	1,55



Şekil 4.34 Nikel çözeltisi için Langmuir izotermi



Şekil 4.35 Nikel çözeltisine ait Freundlich izotermi

Çizelge 4.26 Nikel çözeltisine ait adsorpsiyon katsayıları

Langmuir			Freundlich		
K	Xm	r	K	n	r
-0,021	-15,41	0,74	0,159	1,49	0,98

Nikel çözeltisi için Freundlich izoterminin daha uygun olduğu görülmektedir.

5.4 Flotasyon ve İyon Değişimi Yöntemlerinin Kıyaslanması

Flotasyon ve iyon değiştirme yöntemini kıyaslamak için eşleşmiş-t testi uygulandı.

Çizelge 4.27 Çinko için yöntem kıyaslaması

Zn flotasyonundaki % zenginleşme	İyon değiştiricilerle çalışıldığında Zn için % zenginleşme	Fark
89,68	87,15	2,53
97,94	87,26	10,68
95,18	87,56	7,62
92,47	82,01	10,46
99,24	87,31	11,93
97,09	84,01	13,08
98,53	85,64	12,89
99,40	85,25	14,15
Farkların Ortalaması; X_d		10,42
Farkların Standart Sapması; S_d		3,77

$$t = X_d (n)^{1/2} / S_d \quad (2.53)$$

X_d ; Farkların ortalaması

S_d ; Farkların standart sapması

n ; Örnek sayısı

$t = 7,82$ bulundu.

$t_{\text{tablo}} = 2,36$

$t_{\text{hesaplanan}} > t_{\text{tablo}}$ olduğundan iki yöntemin birbirinden farklı olduğu ve çinkonun tayini için flotasyon işleminin daha verimli olduğu görüldü.

Çizelge 4.28 Kadmiyum için yöntem kıyaslaması

Cd flotasyonundaki % zenginleşme	İyon değiştiricilerle çalışıldığında Cd için % zenginleşme	Fark
88,32	79,61	8,71
90,36	82,41	7,95
97,45	79,23	18,22
96,49	74,62	21,87
95,63	84,50	11,13
105,5	77,45	28,05
94,86	80,38	14,48
86,68	82,33	4,35
Farkların Ortalaması; X_d		14,35
Farkların Standart Sapması; S_d		7,95

$$t_{\text{hesaplanan}} = 5,10$$

$$t_{\text{tablo}} = 2,36$$

$t_{\text{hesaplanan}} > t_{\text{tablo}}$ olduğu için iki yöntemin birbirinden farklı olduğu ve kadmiyumun tayini için flotasyon işleminin daha verimli olduğu görüldü.

Çizelge 4.29 Nikel için yöntem kıyaslaması

Cd flotasyonundaki % zenginleşme	İyon değıştiricilerle çalışıldığında Cd için % zenginleşme	Fark
102,1	92,42	9,68
98,26	87,7	10,56
91	91,38	-0,38
88	89,03	-1,03
89	88,89	0,11
97,5	90,62	6,88
92	91,62	0,38
90	90,83	-0,83
Farkların Ortalaması; $\bar{X}_d$		3,171
Farkların Standart Sapması; S_d		4,988

$$t_{\text{hesaplanan}} = 1,79$$

$$t_{\text{tablo}} = 2,36$$

$t_{\text{hesaplanan}} < t_{\text{tablo}}$ olduğundan nikelin tayini için iki yöntemde kullanılabilir iki yöntemin kullanılması arasında bir fark yoktur sonucuna ulaşıldı.

KAYNAKLAR

- Abou-Mesalam, M.M. (2003), "Sorption Kinetics of Copper, Zinc, Cadmium and Nickel Ions on Synthesized Silico-Antimonate Ion Exchanger", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 225:85-94.
- Afşar, H. ve Karşılayan, H. (1987), "Kalitatif Analizler Analitik Kimya I Laboratuvar Notları" Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Akbal Keçici, Ş. (2003), " Sulu Matrikste Eser Miktarda bulunan Ağır Metallerin Ön Zenginleştirme İle Tayinleri", Yüksek Lisans Tezi (YTÜ).
- Akçin, G. (2002), " İyon Değiştiriciler" Ders Notları, (YTÜ).
- Amberjet, Ion Exchange Resins (1992), Rohm-Haas ,Philadelphia.
- Baykut, F. (1979), " Modern Genel anorganik Kimya", İstanbul Üniversitesi Yayınları.
- Baykut, F., Aydın, A. ve Baykut, S.(1987), " Çevre Sorunları ve Koruması", İstanbul Üniversitesi Yayınları.
- Caballero, M., Cela, R. ve Perez-Bustamante, J.A. (1990), " Analytical Applications of Some Flotation Techniques-A Review", *Talanta*, 37: 275-300.
- Chen, J. ve Chuan Teo K. (2001), "Determination of Cadmium, Copper, Lead and Zinc in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Cloud Point Extraction", *Analytica Chimica Acta*, 450:215-222.
- Cokadar, H., İleri, R., Ateş, A. ve İzgi, B. (2003), "Nikel(II) İyonunun Sulu Ortamdan Granül Aktif Karbon (GAK) ile Giderilmesi", *Ekoloji Çevre Dergisi*, 12:38-42.
- Cundeva, K., Stafilov, T. ve 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., Zendelovska, D., Pavlovska, G. ve Stafilov, T. (2001), "Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cobalt, Copper, Lead and Nickel Traces in Aragonite Following Flotation and Extraction Separation", *Talanta*, 54:139-146.
- Dimirkou, A., Papadopoulos, P., Ioannou, A. Ve Fuleky, G. (2002) "Copper Adsorption by Bentonite and Soils High in Iron Oxides", 17th WCSS, 14-21 August 2002, Thailand.
- Environmental Health Laboratories.
- Giokas, D.L., Paleologos, E.K., Prodromidis, M.I. ve Karayannis, M.I. (2002), "Development of 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol-Modified Polymeric Membranes For The Effective Batch Pre-Concentration and Determination of Zinc Traces with Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Talanta*, 56:491-498.
- Helfferic, F. (1962), " Ion Exchange", McGraw-Hill Book Company.
- Hosten, E. ve Welz, B. (1999), "Evaluation of an Immobilised Macrocyclic Material for On-Line Column Preconcentration and Separation of Cadmium, Copper and Lead for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 392:55-65.
- Kalkanlı, E. ve Topçu, E. (2000), " Su Matrislerindeki Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi", Bitirme Tezi, (YTÜ).

Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu Ö. ve Timur, S. (2004), "Metallerin Çevresel Etkileri" İTÜ Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü (Özel not).

Kendüzler, E. ve Türker, A.R. (2002), "Determination of Iron, Manganese and Zinc in water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration with Solid-Phase Extraction onto Ambersorb 572", *Analytical Sciences*, 18:917-921.

Kurama, H.ve Çatalsarı, T. (2000), "Removal of Zinc Cyanide from a Leach Solution by an Anionic Ion-Exchange Resin", *Desalination*, 129:1-6.

Lehto, J., Vaaramaa, K. ve Leinonen, H. (1997), "Ion-Exchange of Zinc on an Aminophosphonate-Chelating Resin", *Reactive & Functional Polymers*, 33:13-18.

Malla, M.E., Alvarez, M.B. ve Batistoni, D.A. (2002), "Evaluation of Sorption and Desorption Characteristic of Cadmium, Lead and Zinc on Amberlite IRC-718 İminodiacetate Chelating Ion Exchanger", *Talanta*, 57:277-287.

Manzoori, J.L. ve Karim-Nezhad, G. (2003), "Selective Cloud Point Extraction and Preconcentration of Trace Amounts of Silver as a Dithizone Complex Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination", *Analytica Chimica Acta*, 484:155-161.

Marechal, C. ve Albarede, F. (2002), "Ion-Exchange Fractionation of Copper and Zinc Isotopes", *Geochimica Acta*, 66:1499-1509.

Melo, M.H.A., Ferreira, S.L.C. ve Santelli, R.E. (2000), "Determination of Cadmium by FAAS after On-Line Enrichment Using a Mini Column Packed with Amberlite XAD-2 Loaded with TAM", *Microchemical Journal*, 65:59-65.

Mousavi, H.Z., Pourreza, N. (1999), "Determination of Cadmium by FAAS", *Microchemical Journal*, 63:250.

Narin, I. ve Soylak, M. (2003), "Enrichment and Determinations of Nickel(II), Cadmium(II), Copper(II), Cobalt(II) ve Lead(II) İons in Natural Waters, Table Salts, Tea and Urine Samples as Pyrrolydine Dithiocarbamate Chelates by Membrane Filtration-Flame Atomic Absorption Spectrometry Combination", *Analytica Chimica Acta*, 493:205-212.

Peric, J., Trgo, M. ve Medvidovic, N.V. (2004), "Removal of Zinc, Copper and Lead by Natural Zeolite-A Comparison of Adsorption Isotherms", *Water Research*, 38:1893-1899.

Petrucchi, R.H. ve Harwood, W.S. (1994), "General Chemistry Principles and Modern Applications" Palme Yayıncılık.

Pourreza, N. ve Mousavi, H.Z. (2004), "Determination of Cadmium by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration on Naphthalene-Methyltriethylammonium Chloride Adsorbent as Tetraiodocadmiate(II) İons", *Analytica Chimica Acta*, 503:279-282.

Quintar, S.E., Santagata, J.P., Villegas, O.I. ve Cortinez, V.A. (2000), "The Influence of the Variable Sample Volume and Constant Added Standard on the Determination of Copper, Nickel and Chromium by Atomic Absorption Spectrometry", *Talanta*, 51:7-10.

Santos, W.N.L., Santos, C.M.C. ve Ferreira, S.L.C. (2003), "Application of Three-Variables Doehlert Matrix For Optimisation of An On-Line Preconcentration System For Zinc Determination in Natural Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Microchemical Journal*, 75:211-221.

Simpson, C. ve Laurie, S.H. (1999), "Ion-Exchange Studies on Zinc-rich Waste Liquors", *Hydrometallurgy*, 51:335-344.

Stafilev, 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: Atomic Spectroscopy*, 57:907-917.

Stafilev, T. ve Cundeva, K. (1998), "Determination of Total Thallium in Fresh Water by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry After Colloid Precipitate Flotation", *Talanta*, 46:1321-1328.

Teo, K.C., Chen, J. (2001), "Determination of Cadmium, Copper, Lead and Zinc in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Cloud Point Extraction", *Analytica Chimica Acta*, 450:215-222.

Türk Henkel A.Ş. "Yüzey Aktif Madde Özellikleri"

Zougagh, M., Torres, A.G. ve Pavon, J.M. (2002), "Determination of Cadmium in Water by ICP-AES with On-Line Adsorption Preconcentration Using DPTH-Gel and TS-Gel Microcolumns", *Talanta*, 56:753-761.

INTERNET KAYNAKLARI

[1]www.coldcure.com

[2]www.ionexchange.com

[3]www.iski.gov.tr

[4][www.pearl1.lanl.gov/periodic elements](http://www.pearl1.lanl.gov/periodic%20elements)

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 01.11.1979

Doğum yeri Giresun

Lise 1993-1997 Haydarpaşa Süper Lisesi

Lisans 1998-2002 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak.
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2002-2004 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı

Çalıştığı kurum(lar)

2004-Devam ediyor

YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi

