

Araştırma Makalesi - Research Article

Yeni bir Sıvı Membran Sistemi (ÇDSM) ile Ağır Metal İyonlarının Ekstraksiyonu

Kadriye ESEN ERDEN^{1*}, Ramazan DONAT²

Geliş / Received: 18/03/2020

Revize / Revised: 02/06/2020

Kabul / Accepted: 03/06/2020

ÖZ

Bu çalışmada, yeni tasarlanmış bir sıvı membran sistemi kullanılarak, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mo^{6+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının taşınması ve taşınımı etkileyen faktörler incelenmiştir. Çalışmada, literatürde mevcut diğer sıvı membran tekniklerinden farklı yeni bir yöntem uygulanmıştır. Bu yöntem, donör ve akseptör fazdan ligand taşıyıcısı içeren organik fazın damlacıklar halinde geçirilmesiyle küçük bir farklılık göstermekle beraber, hacimli sıvı membran sistemi ile benzerdir. Sistem “Çok Damlalı Sıvı Membran Sistemi” (ÇDSM) olarak adlandırılmıştır. Bu tekniğin avantajları arasında basit yapı, hareketli parça azlığı, hafif ve taşınabilir olması, esnek çalışma, yüksek membran kapasitesi ve yüksek ayırma faktörü sayılabilir. Bu yeni yöntem ile çalışma süresi, kontaminasyon riski, kullanılan reaktif miktarları ve üretilen atık miktarlarının azaltılması amaçlanmaktadır. Sistem Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mo^{6+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının sulu çözeltilerden taşınması için uygulanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Her bir metal iyonu için uygun donör, taşıyıcı ve akseptör çözeltiler ile optimum taşınım koşulları (donör ve akseptör faz derişimleri ile pH'ları, organik faz derişimi, sıcaklık, akış hızı) belirlenmiştir. Ard arda tersinmez I. mertebe reaksiyon varsayımıyla k_1 , k_2 , C_B^{mak} , t_B^{mak} kinetik parametreleri, fazlar arası kütle aktarımı kanunları ile J_d^{mak} , J_a^{mak} değerleri ve aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar, mevcut deneysel çalışmalarda kullanılan ÇDSM sisteminin, ağır metal endüstrilerinin neden olduğu ağır metal iyonlarını gidermek için mükemmel bir alternatif ve ekonomik süreç olabileceğini düşündürmektedir.

Anahtar Kelimeler- Sıvı membran, Ekstraksiyon, Ağır metaller, Taşınım, ÇDSM

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: kadriye.erden@kocaeli.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-6108-9489>)

Elektrik ve Enerji Bölümü, Kocaeli Üniversitesi Uzunçiftlik Nuh Çimento Meslek Yüksekokulu, Kocaeli, Türkiye

²İletişim: rdonat@pau.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-5701-5030>)

Kimya Bölümü, Pamukkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Denizli, Türkiye

Extraction of Heavy Metal Ions through a Novel Liquid Membrane System (MDLM)

ABSTRACT

In this study, the transport and factors affecting the transport of Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mo^{6+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} and Fe^{3+} ions using a newly designed liquid membrane system were investigated. In the study, a new method, different from other liquid membrane techniques available in the literature, has been applied. This method is similar to the bulk liquid membrane system, as it differs slightly by passing the organic phase containing the ligand carrier from the donor and acceptor phase into droplets. It is called as "Multi Dropped Liquid Membrane System" (MDLM). The advantages of this technique include simple structure, lack of moving parts, light and portable, flexible operation, high membrane capacity and high separation factor. With this new method, it is aimed to reduce the working time, the risk of contamination, the amount of reagents used and the amount of waste produced. The system has been applied for transport of Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mo^{6+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} and Fe^{3+} ions from aqueous solutions and successful results have been obtained. Optimum transport conditions (donor and acceptor phase concentrations and pH, organic phase concentration, temperature, flow rate) were determined with suitable donor, carrier and acceptor solutions for each metal ion. The kinetic parameters k_1 , k_2 , C_b^{max} , t_B^{max} and activation energy (E_a) were calculated for the interface reactions assuming two consecutive, irreversible first-order reactions, J_d^{max} , J_a^{max} were calculated with interphase mass transfer laws. The results suggest that the MDLM system that used in the current experimental studies can be a great alternative and economical process in order to remove the heavy metal ions caused by heavy metal industries.

Keywords- *Liquid membrane, Extraction, Heavy metals, Transport, MDLM*

I. GİRİŞ

Ağır metallerin birçok olumsuz sağlık etkisi uzun süredir bilinmesine rağmen, insanlar tarafından binlerce yıldır kullanılmaktadır. Ağır metallerden insan sağlığına yönelik ana tehditleri kurşun, kadmiyum, cıva ve arsenik maruziyetiyle ilişkilidir. Bu ağır metaller kapsamlı bir şekilde yıllardır incelenmekte ve insan sağlığı üzerindeki etkileri Dünya Sağlık Örgütü gibi uluslararası kuruluşlar tarafından düzenli olarak gözden geçirilmektedir [1].

Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} vb. gibi ağır metal iyonları, metal kaplama, seramik, kâğıt hamuru, kurşun ileticiler, elektrokaplama, madencilik ve pil imalat endüstrilerinden çevreye deşarj edilmektedir [2]. Bu ağır metal iyonlarının neden olduğu su kirliliği, insanlar için gıda zinciri yoluyla insan vücuduna nüfuz edebildikleri için ve böylece kansere, merkezi sinir sistemi hasarına, akciğer hasarına, beynin hasar görmesine ve nihayetinde ölüme yol açabilir [3]. Bu nedenle, zehirli ağır metal kirleticilerinin sulu atık akışlarından uzaklaştırılması halen araştırılmakta olan önemli çevresel sorunlardan biridir.

Yıllardır ağır metal iyonlarını gidermek için; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, adsorpsiyon, flotasyon, ekstraksiyon, elektrokimyasal metotlar ve membran ayırma gibi birçok teknoloji araştırılmıştır ve kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu ayırma yöntemlerinden bazıları verim düşüklüğü, yüksek maliyet, hassas çalışma koşulları ve ikincil çamur üretimi gibi bazı dezavantajlara sahip olduklarından çok popüler değildir [4]. Çözücü ekstraksiyonu işlemi, saflaştırma, metal iyonlarının sulu çözeltilerden geri kazanılması ve ayrılmasında yaygın olarak kullanılan ayırma tekniklerinden biridir. Çözücü ekstraksiyonu diğer ayırma teknikleriyle kıyaslandığında; uzun zaman gerektirmesi ve büyük miktarda organik çözücü kullanması dezavantajını taşımaktadır. Çok miktarda çözücünün zararsız hale getirilmesi yüksek maliyet dezavantajı yanında, aynı zamanda çevresel de bir problemdir [5]. Bu nedenle günümüzde popüler bir bilim haline gelen membran teknolojisinin alternatif metodlarından biri olan sıvı membran tekniği ilgi görmektedir. Sıvı membran prosesi, tek bir adımda ekstraksiyon ve ekstrakte edilen metal iyonlarının sökülmesi proseslerinden meydana geldiği için, çözücü ihtiyacını azaltmakta ve daha ekonomik olarak gerçekleşmektedir. Bu sebepten sıvı membran prosesleri dünyadaki birçok araştırmacının ilgisini çekmekte ve çeşitli metal iyonlarının ayrılması için oldukça fazla çalışma yapılmaktadır.

Sıvı membran teknolojisi, sulu donör çözeltilisinden metal iyonunun taşıyıcı molekülleri (membran) içeren organik faza tek aşamalı ekstraksiyonu ve bu metal iyonunun membran fazdan sulu akseptör faza tekrar ekstraksiyonu olmak üzere iki aşamadan oluşur. Sıvı membran proseslerin potansiyel avantajları arasında; yüksek ayırma faktörleri katı membranlara göre daha yüksek kütle alanları, çok yüksek seçicilik, düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona ayırma ve zenginleştirme, pahalı ekstrakte edicilerin kullanılabilmesi, yüksek besleme/çözücü hacim oranları, askıda katı madde içeren çözeltilerin işlenebilmesi, ölçeklendirme kolaylığı, düşük yatırım ve işletme maliyeti sayılabilir [6]. Sıvı membranlar çeşitlerine göre yüzey aktif, organik çözücü ve taşıyıcı (ekstrakte edici) maddelerin her üçünü içerebildikleri gibi bunların farklı kombinasyonlarına da sahip olabilmektedirler.

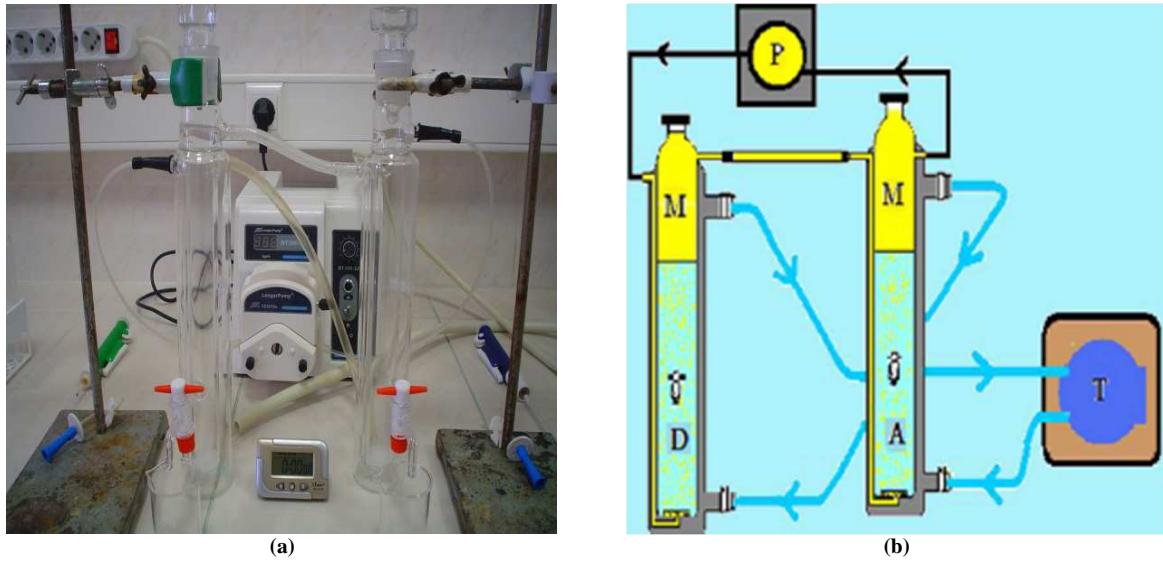
Bu çalışmada, literatürde mevcut olan sıvı membran tekniklerinden farklı, yeni bir sıvı membran tekniği ile, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mo^{6+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının taşınması, geri alım verimleri, hesaplanan kinetik parametreleri yanında diğer sıvı membranlarla yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

II. MALZEME VE YÖNTEM

Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Bu çalışmada kullanılan sıvı membran sisteminin bir fotoğrafı ve şeması Şekil 1'de gösterilmektedir. Sistem tamamıyla Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyeleri Prof. Dr. Halil Çetişli ve Dr. Öğr. Üyesi Ramazan Donat tarafından tasarlanmıştır. Sistem genel hatlarıyla iki reaktörden oluşur. İlk reaktörün alt kısmında metal iyonları ve üstte uygun çözücü organik faz içinde organik ligandların yer aldığı diğer reaktörde ise alt kısımda sıyırma fazı ve üstte yine organik faz içinde organik ligandlar yer almaktadır. Programlanan sabit sıcaklıkta çalışabilmek için sirkülasyonlu kreostat cihazından alınan akışkan tüm reaktör sisteminin dış ceketinden dolaştırılmaktadır. Sabit taşınım hızı sağlamak için de sistem peristaltik pompaya bağlanmıştır. Mekanik karıştırıcının bertaraf edilmesi ve damlacıkların daha homojen dağılmasını sağlamak amacıyla reaktörlerin tabanında poröz cam

kullanılması uygun görülerek sistem geliştirilmiştir. Organik faz, peristaltik pompa yardımı ile her iki reaktörün altındaki gözenekler yoluyla çoklu damlacıklar halinde tüm sistemi dolaşmaktadır. Organik faz; donör ve akseptör fazlardan kabarcıklar halinde geçer ve ilgili fazlarda yukarıya doğru hareket ederek taşıyıcı reaktif-metal iyonu teması sağlamıştır.

Örnekler, reaktörlerdeki musluklar yardımıyla ilk (donör faz) ve ikinci reaktörlerden (akseptör faz) beş dakika arayla alınmış ve her bir metal iyonu tayini için uygun yöntemler kullanılarak UV-Vis spektrofotometre ile analiz edilmiştir. İzah edildiği gibi gerçekleştirilen ekstraksiyon sistemi Çok Damlacıklı Sıvı Membran (ÇDSM) Sistemi olarak tanımlanmıştır.

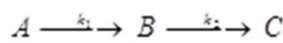


Şekil 1. Çok Damlacıklı Sıvı Membran Ekstraksiyon Sistemi'nin a) Fotoğrafı b) Şeması (M: Organik faz, D: Donör faz, A: Akseptör faz, P: Peristaltik pompa, T: Termostat)

DeneySEL çalışmalar ÇDSM sisteminde gerçekleştirilmiş, taşıyıcı ligand seçimi için literatürde sıkça karşılaşılan taşıyıcı ligand türleri öncelikli olarak kullanılmıştır. ÇDSM sisteminde Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mo^{6+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} iyonlarının ekstraksiyonu için uygun donör, akseptör fazlar ve her bir metal iyonu taşınımı için uygun organik ligand ve çözücüsünden oluşan ekstraktör fazlar belirlenmiştir. Her bir metal iyonu için optimum taşınım koşulları; donör ve akseptör faz derişimleri ile pH'ları, taşıyıcı faz derişimi, sıcaklık ve membran akış hızının etkileri araştırılmıştır. ÇDSM sistemi ile çalışmalara başlandıktan sonra belirli sürelerle hem donör fazdan hem de akseptör fazdan örnekler alınarak fazlardaki metal iyonu derişimleri UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak kolorimetrik olarak tayin edilmiştir. Mo^{6+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} iyonlarına ait yarışmalı ekstraksiyon deneylerinde fazlardaki metal iyonu derişimleri ICP-OES kullanılarak belirlenmiştir.

A. Kinetik Hesaplamalar

Ekstraksiyon kinetiği grafiklerine göre fazlardaki reaktif derişimlerinin zamanla değişimi ard arda gerçekleşen 1. mertebe tepkime modeline benzemektedir. Bu model mevcut deneysel çalışmalara uyarlandığında,



A donör, B organik ve C de akseptör fazdaki reaktif derişimini simgelemektedir. k_1 ve k_2 reaksiyon hız sabitleridir.

Ekstraksiyon ve sıyırma işlemleri, ardışık birinci dereceden reaksiyon kinetiklerine uyduğundan reaksiyon hızı sabitleri, farklı sıcaklıklarda farklı değerler almaktadır. Bu nedenle, donör fazda belirlenen reaktif derişimleri kullanılarak zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ değişim grafikleri oluşturulmuş ve kinetik veriler elde edilmiştir. C_o metalin başlangıç konsantrasyonunu C_e ise herhangi bir t anındaki konsantrasyonunu sembolize etmektedir. Bu grafiğin eğimi k_1 reaksiyon hız sabitini vermektedir. Arabirim reaksiyonları için kinetik parametreler k_1 , k_2 , C_B^{mak} , t_B^{mak} , J_d^{mak} , J_a^{mak} ve aktivasyon enerjisi (E_a) iki ardışık, tersinmez birinci mertebeden reaksiyon varsayımıyla hesaplanmıştır. t_{max} B'nin maksimum derişime ulaştığı süre ve C_B^{mak} , da B'nin ulaştığı maksimum derişimi sembolize etmektedir. k_2 , t_B^{mak} ve C_B^{mak} değerleri 1,2 ve 3 formülleri yardımı ile hesaplanmıştır. [7,8].

$$t_B^{mak} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} \quad (1)$$

$$C_B^{mak} = C_o \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} \quad (2)$$

$$k_2 = \frac{-\ln\left(\frac{C_B^{mak}}{C_o}\right)}{t_B^{mak}} \quad (3)$$

Ayrıca her bir deney için, k_1 ve k_2 reaksiyon hız sabitlerine bağlı olarak sırasıyla, membran giriş (J_d^{mak}) ve membrandan çıkış (J_a^{mak}) hızları 4,5 ve 6 formülleri yardımıyla hesaplanmıştır [7].

$$J_d^{mak} = \frac{dR_d}{dt} \quad (4)$$

$$J_d^{mak} = \left.\frac{dR_d}{dt}\right|_{mak} = -k_1 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-k_1/(k_1 - k_2)} \quad (5)$$

$$J_a^{mak} = \left.\frac{dR_a}{dt}\right|_{mak} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-k_2/(k_1 - k_2)} \quad (6)$$

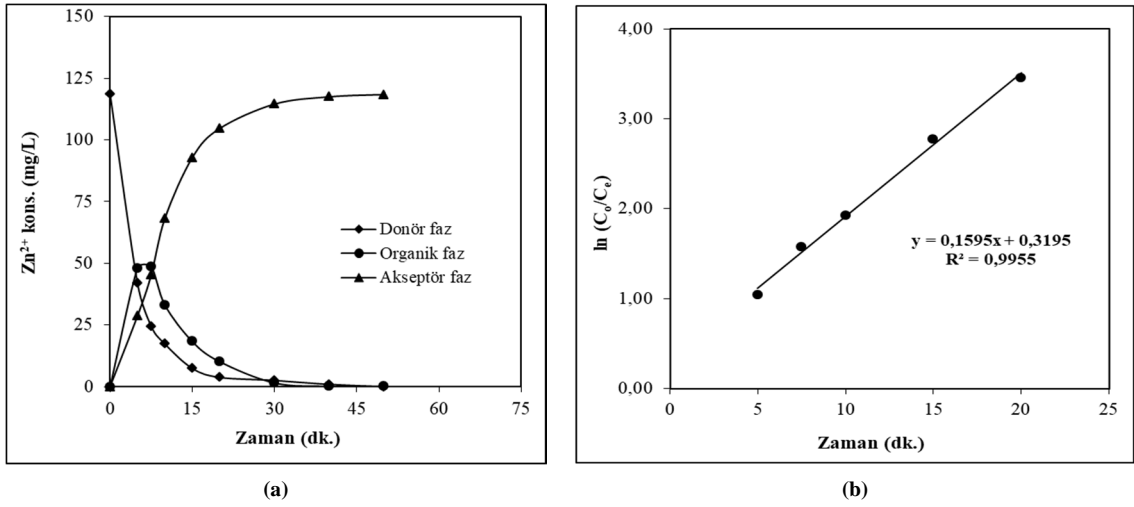
Aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri, maksimum membran çıkış hızlarına karşılık $1/T$ değerlerinin farklı sıcaklık aralıkları için grafiğe geçirilmesiyle elde edilen k_1 ve k_2 değerleri kullanılarak Arrhenius denklemi (7) yardımıyla elde edilmiştir [9].

$$\ln(J) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (7)$$

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

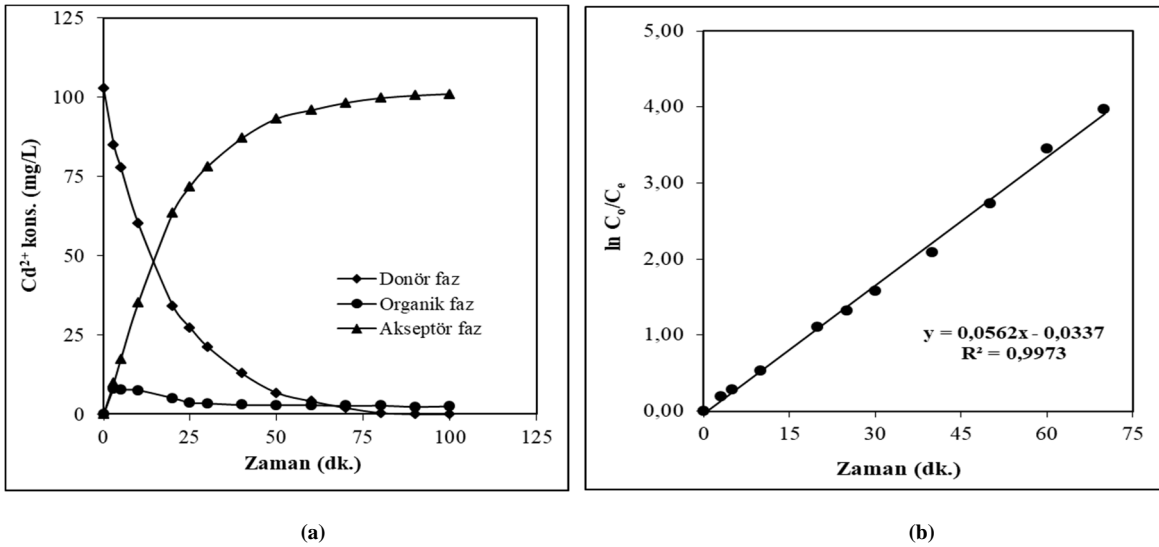
ÇDSM sisteminde Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mo^{6+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} iyonlarının ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bunun için ilk olarak uygun donör, akseptör fazlar ve her bir metal iyonu taşınımı için uygun organik ligand ve çözücüsünden oluşan ekstraktör fazlar belirlenmiştir. Bu fazların derişimleri, pH'ları, deney sıcaklığı ve membran akış hızının etkileri her bir metal iyonu için ayrı ayrı araştırılmıştır.

Çinko metali ile yapılan çalışmalarda; belirlenen optimum donör faz derişimi 100 mg/L, pH'ı 5, en yüksek sıyırmanın gerçekleştirildiği akseptör faz derişimi de 0.25mol/L HCl çözeltisi olarak belirlenmiştir. Membran faz olarak kerozen içerisinde çözülmüş 8×10^{-3} mol/L di-(2-etil hegzil) fosforik asit (D2EHPA) ligandı en verimli (%99.20) sonucu göstermiş olup optimum sıcaklık 308.15K ve membran akış hızı 62mL/dak olarak deneyler gerçekleştirilmiştir. D2EHPA taşıyıcı için Zn^{2+} iyonunun taşınımı için aktivasyon enerjisi (E_a) değeri 5.30kcal/mol olarak hesaplanmış olup; bulunan aktivasyon enerjisi değeri 10 kcal/mol'den küçük olmasından dolayı difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Deney sonuçlarına göre ÇDSM sisteminde D2EHPA taşıyıcısı kullanılarak Zn^{2+} iyonlarının %99 verimle taşınması mümkün olduğu söylenebilir [10]. Çinko metali ile yapılan çalışmalarda birçok deneme sonucunda belirlenen optimum parametrelerde gerçekleştirilen deneye ait fazlardaki çinko derişiminin zamanla değişim grafiği ve ekstraksiyon kinetiği grafiği Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. (a) Donör, akseptör ve organik fazlardaki Çinko iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği, (b) Çinko için ekstraksiyon kinetiği grafiği

Çok damlacıklı sıvı membran sisteminde Cd²⁺ iyonlarının ekstraksiyonu; kerozen içinde çözülmüş taşıyıcı tri-n-oktil amin (TNOA) ve akseptör faz olarak amonyum asetat içeren çözelti ile incelenmiştir. Kadmiyum metali ile yapılan çalışmalarda en uygun organik faz derişimi 7×10^{-3} mol/L'lik tri-n-oktil amin ve akseptör faz derişimi de 0.5 mol/L olarak belirlenmiştir. 288.15K'de yürütülen deney sonuçlarına göre %98 verim ile Cd²⁺ iyonları transferi gerçekleştirilmiştir [11]. Fazlardaki Cd²⁺ iyonlarının zamanla değişim grafiği ve ekstraksiyon kinetiği grafikleri Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. (a) Donör, akseptör ve organik fazlardaki Kadmiyum iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği, (b) Kadmiyum için ekstraksiyon kinetiği grafiği

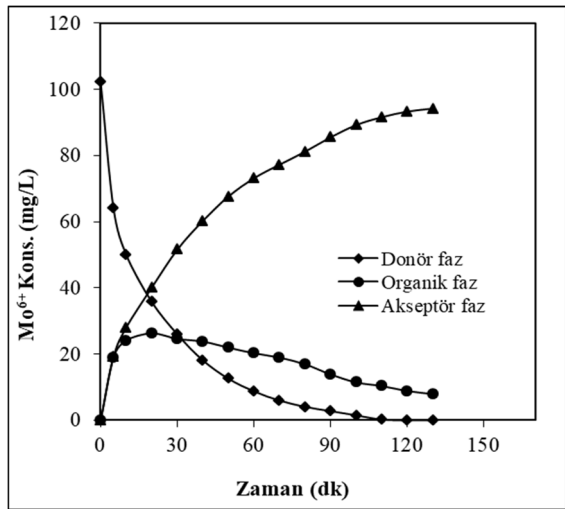
Donör, akseptör ve organik fazdaki Cd²⁺ iyonlarının zamanla azalan konsantrasyon eğrileri elde edilen deneysel verilerle iyi bir uyum göstermiş olup Cd²⁺ iyonlarının ekstraksiyon mekanizmasına ait aktivasyon

enerjisi, 17.07 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer ÇDSM sistemi ile Cd^{2+} iyonlarının ekstraksiyonunun kimyasal kontrollü olduğunu göstermiştir. Deneysel sonuçlara göre çok damlacıklı sıvı membran sistemine dayanan bir ekstraksiyon ile sulu çözeltilerden Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasının %98 verimle mümkün olduğunu göstermektedir [11].

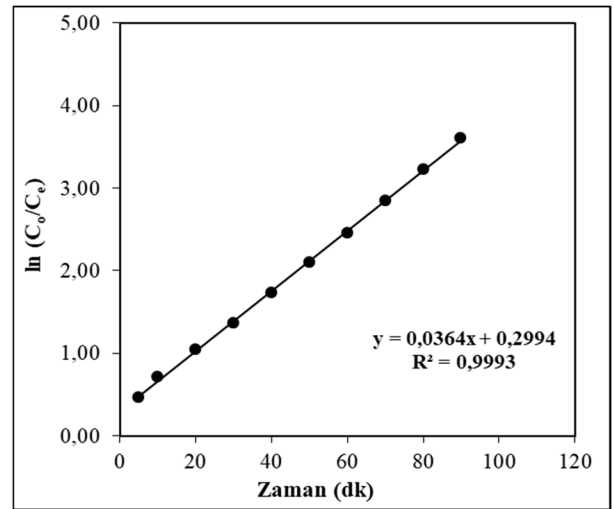
Molibden metali ile yapılan çalışmalarda taşıyıcı faz olarak kerosen içerisinde çözülmüş 5×10^{-3} mol/L'lik TNOA en yüksek taşınımı sağlamış olup akseptör fazda 1.00 mol/L Na_2CO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Akseptör fazda kullanılan sodyum karbonat derişimi arttıkça, akseptör faza geçen Mo^{6+} iyonlarının derişimi de artmış olup, yüksek sodyum karbonat derişimlerinde, ekstraksiyon çok hızlı gerçekleşmiştir. Ekstraksiyon için en uygun sodyum karbonat derişimi 1.00 mol/L olarak belirlenmiştir 298.15K sıcaklıkta 50mL/dak membran akış hızında belirlenen derişim ve pH'lardaki fazlar ile çalışıldığında %98.6'lık bir transfer yüzdesi ile Molibden iyonları taşınımı gerçekleştirilmiştir. Fazlardaki Mo^{6+} iyonunun zamanla değişim grafiği ve ekstraksiyon kinetiği grafikleri Şekil 4'te verilmiştir. TNOA taşıyıcı için Mo^{6+} iyonunun taşınımı için 6.09 kcal/mol olarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri, 10 kcal/mol'den küçük olmasından dolayı olayın difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir [12].

Optimum koşullarda donör fazda Mo^{6+} iyonları yanında K^+ , Ca^{2+} ve Ba^{2+} iyonlarının bulunması halinde gerçekleştirilen yarışmalı ekstraksiyon deneylerinde; Mo^{6+} iyonlarının donör fazdan akseptör faza transportunda ekstraksiyon verimleri artmış, ekstraksiyon süresi uzamış, hız sabiti düşmüş ve akış hızı azalmıştır. Gerçekleştirilen deney sonucunda alev fotometresi ile yapılan ölçümlere göre akseptör fazda potasyum iyonlarına rastlanmamış, kalsiyum ve baryumun ise sırasıyla %8.32 ve %15.00 oranında akseptör faza geçtiği belirlenmiştir. Yine optimum koşullarda donör fazda Mo^{6+} çözeltisi yanında Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının bulunması halinde gerçekleştirilen yarışmalı ekstraksiyon deneylerinde, Mo^{6+} iyonlarının ekstraksiyon verimi artmış, ekstraksiyon süresi uzamış, hız sabiti değerlerinde değişim gözlenirken, akış hızı azalmıştır. Deneyler sonunda ICP-OES ile yapılan ölçümler sonucunda akseptör fazda Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Co^{2+} iyonlarından hiçbirine rastlanmamış olup bu çalışma Mo^{6+} iyonlarının ekstraksiyonu için yüksek seçicilik gösteren bir çalışma olmuştur [13].

Elde edilen sonuçlar, Mo^{6+} iyonlarının ekstraksiyonunun, ÇDSM sistemi kullanılarak yüksek verimle gerçekleştirilebileceğini göstermektedir.



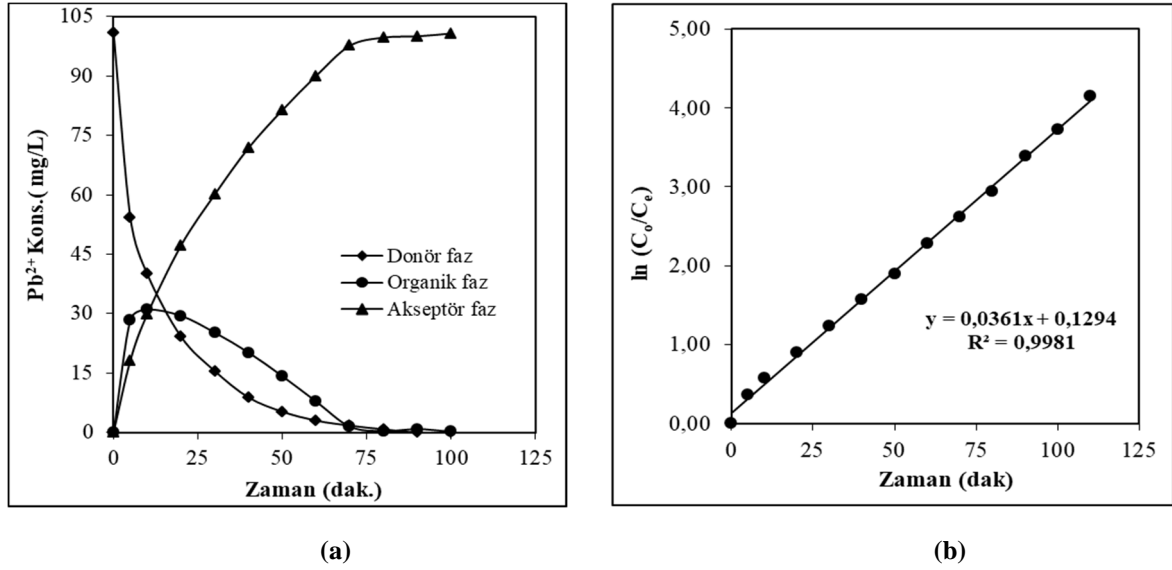
(a)



(b)

Şekil 4. (a) Donör, akseptör ve organik fazlardaki Molibden iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği, (b) Molibden için ekstraksiyon kinetiği grafiği

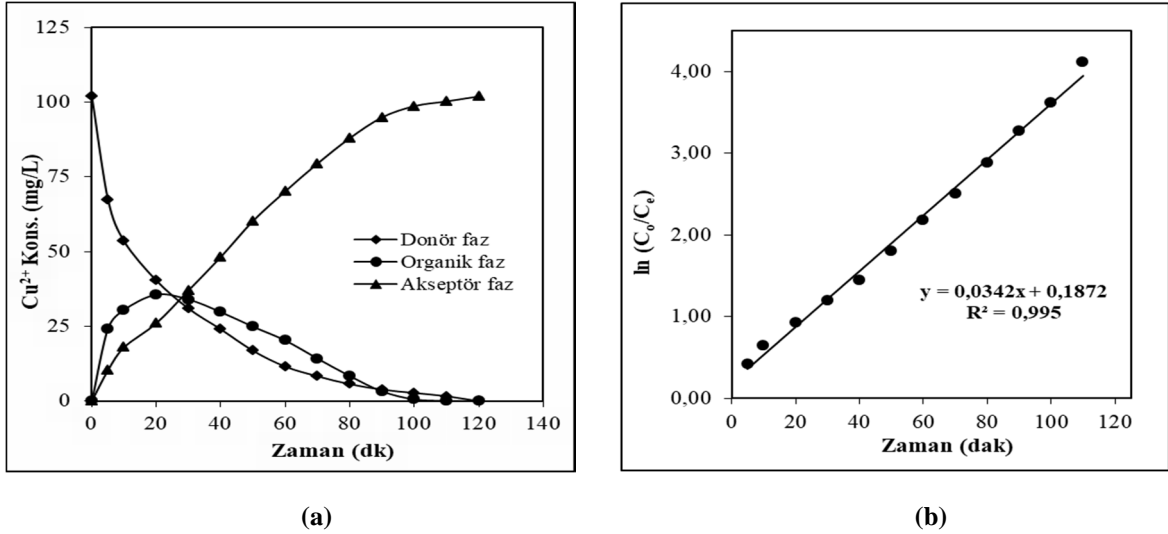
ÇDSM sisteminde Pb^{2+} iyonlarının ekstraksiyonu için yapılan deneysel çalışmalarda taşıyıcı faz olarak kerozen içinde 1.50×10^{-3} mol/L D2EHPA ligandı en verimli sonuçları göstermiştir. Akseptör fazda 0.3mol/L'lik HNO_3 çözeltisi kullanılarak 298.15K'de %98.77'lik bir ekstraksiyon verimi ile Pb^{2+} iyonları donör fazdan akseptör faza taşınmıştır. Aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri 7.41 kcal/mol olarak bulunmuş olup buradan Pb^{2+} iyonlarının taşınımının da difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiği anlaşılmaktadır [14]. Fazlardaki kurşun metalinin zamanla değişim grafiği ve ekstraksiyon kinetiği grafikleri Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. (a) Donör, akseptör ve organik fazlardaki Kurşun iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği, (b) Kurşun için ekstraksiyon kinetiği grafiği

Optimum koşullarda donör fazda Pb^{2+} iyonları yanında belli derişimlerde Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Ba^{2+} iyonlarının bulunması halinde gerçekleştirilen yarışmalı ekstraksiyon deneylerinde; Pb^{2+} iyonlarının ekstraksiyon veriminin çok değişmediği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra ekstraksiyon süresi uzamış, hız sabiti ve akış hızı değerleri düşmüştür. Yine optimum koşullarda donör fazda Pb^{2+} çözeltisi yanında Mo^{6+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının bulunması halinde gerçekleştirilen yarışmalı ekstraksiyon deneylerinde de ortamda ağır metal iyonları varlığında seçimli ekstraksiyon çalışmalarında da Pb^{2+} iyonlarının ekstraksiyon veriminin çok değişmediği gözlenmiştir. Seçimli ekstraksiyon çalışmalarında ICP-OES ile yapılan ölçümler; akseptör fazda Pb^{2+} iyonlarıyla beraber donör fazdaki Mo^{6+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının sırasıyla %1.80, %0.60, %5.60 ve %4.40 oranında akseptör faza taşındığını göstermiştir. İki değerlikli ağır metal iyonlarının diğer üç ve altı değerlikli metal iyonlarından daha fazla oranda akseptör faza taşındığı görülmektedir. Optimum şartlarda $Pb(II)$ iyonlarının seçimli ekstraksiyon işlemlerinde ağır metal iyonlarının varlığında başarılı bir ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş ve Pb^{2+} iyonlarının ekstraksiyonunda elde edilen geri alım verimlerinde azalmanın olmadığı tespit edilmiştir [13].

Bakır metali ile yapılan çalışmalarda; donör fazda pH değeri 9.00 olan bakır çözeltisinden organik fazda 5×10^{-3} mol/L'lik TNOA kullanılmak suretiyle 1mol/L'lik H_2SO_4 çözeltisine ekstraksiyon çalışmaları 298.15K'de %99.92 maksimum verimle gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon enerjisi (E_a) değeri 5.22 kcal/mol olarak hesaplanmış olup, Cu^{2+} iyonlarının taşınımının difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Fazlardaki Cu^{2+} iyonunun zamanla değişim grafiği ve ekstraksiyon kinetiği grafikleri Şekil 6'da verilmiştir [15].

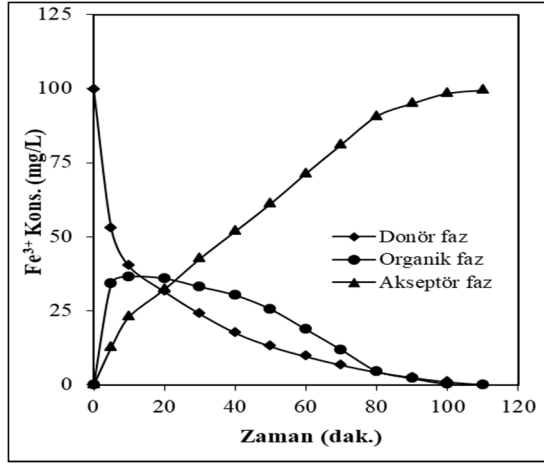


Şekil 6. (a) Donör, akseptör ve organik fazlardaki Bakır iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği, (b) Bakır için ekstraksiyon kinetiği grafiği

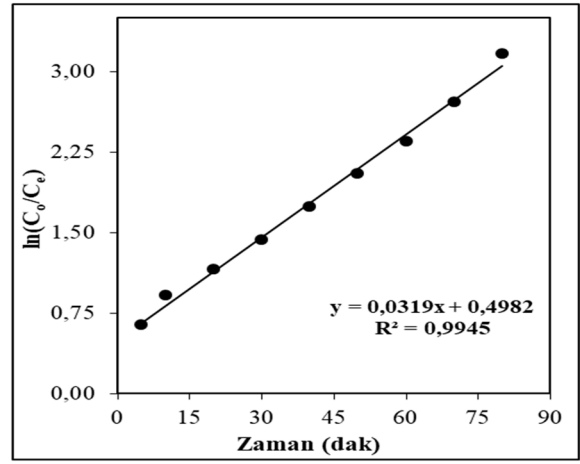
Donör fazda Cu^{2+} iyonları yanında Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Ba^{2+} iyonlarının bulunması halinde geręekleřtirilen yarışmalı ekstraksiyon deneylerinde; Cu^{2+} iyonlarının transportunda ekstraksiyon veriminin çok değişmediği, ekstraksiyon süresinin uzadığı, hız sabiti ve akış hızının azaldığı gözlenmiştir. Seçimli ekstraksiyon çalışmalarında alev fotometresi ile yapılan ölçümler sonucunda akseptör fazda Na^+ , K^+ , Ba^{2+} iyonlarına rastlanmamış olup sadece; Ca^{2+} iyonu ise yaklaşık %12.00 oranında akseptöre geçiş yapmıştır. Diğer ağır metallerin (Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mo^{6+}) varlığında Cu^{2+} ekstraksiyonunu incelemek amacıyla optimum koşullarda geręekleřtirilen deneyler neticesinde Cu^{2+} iyonlarının ekstraksiyon verimi değerlerinin aynen kurşun ve molibden iyonlarında olduğu gibi çok değişmediği, ekstraksiyon süresinin uzadığı, hız sabit değerlerinin değiştiği ve akış hızının azaldığı belirlenmiştir. Seçimli ekstraksiyon çalışmalarında ICP-OES ile yapılan ölçümler sonucunda akseptör fazda Cu^{2+} iyonlarıyla beraber donör fazdaki Mo^{6+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} iyonlarının sırasıyla %2.20, %0.80 ve %3.60 oranında akseptör faza taşınmıştır [15].

Demir metalinin ÇDSM sistemi kullanılarak ekstraksiyonu çalışmalarında organik fazda 3.75×10^{-3} mol/L TOPO ve akseptör fazda 2 mol/L NaCl 298.15K sabit sıcaklıkta %99 verimle taşınması sağlanmıştır. Fe^{3+} iyonlarının ekstraksiyon mekanizmasına ait aktivasyon enerjisi 25.79 kcal/mol olarak hesaplanmış olup; bu değer çok damlacıklı membran sistemi ile Fe^{3+} iyonlarının ekstraksiyonunun kimyasal kontrollü olduğunu göstermiştir [16]. F azlardaki Fe^{3+} iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği ve ekstraksiyon kinetiği grafikleri Şekil 7’te verilmiştir.

Donör fazda Fe^{3+} iyonları yanında K^+ , Ca^{2+} ve Ba^{2+} iyonlarının bulunması halinde geręekleřtirilen yarışmalı ekstraksiyon deneylerinde; Fe^{3+} iyonlarının transportunda ekstraksiyon veriminin çok değişmediği, ekstraksiyon süresinin uzadığı, hız sabiti ve akış hızının azaldığı gözlenmiştir. Seçimli ekstraksiyon çalışmalarında alev fotometresi ile yapılan ölçümler sonucunda akseptör fazda Na^+ iyonlarına rastlanmamış olup; Ca^{2+} ve Ba^{2+} iyonları ise sırasıyla yaklaşık %13.10 ve %5.00 oranında akseptöre geçiş yapmıştır. Diğer ağır metallerin (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mo^{6+} , Pb^{2+} ve Co^{2+}) varlığında Fe^{3+} ile yarışmalı ekstraksiyonu incelendiğinde Fe^{3+} iyonlarının ekstraksiyon verimlerinin çok değişmediği, ekstraksiyon süresinin uzadığı, hız sabit değerlerinin değiştiği ve akış hızının azaldığı belirlenmiştir. Bu deneyler sonucunda akseptör fazda Fe^{3+} iyonlarıyla beraber donör fazdaki Cu^{2+} , Mo^{6+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının akseptör faza geçişleri sırasıyla %12.04, %1.20, %14.62, %16.28 ve %10.32 oranlarında geręekleşmiştir [13].



(a)



(b)

Şekil 7. (a) Donör, akseptör ve organik fazlardaki Demir iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği, (b) Demir için ekstraksiyon kinetiği grafiği

Optimum taşınım koşulları belirlendikten sonra ve her bir metal iyonu taşınımına ait kinetik veriler hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar toplu halde Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Çok Damlacıklı Sıvı Membran Sistemi ile ekstraksiyonu incelenen tüm iyonlar için optimum koşullar ve kinetik parametreler

	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Mo ⁶⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺
Donör Faz Derişimi (mg/L) ve pH’sı	120 pH:5	100 pH:2.5	100 pH:2	100 pH:7	100 pH:9	100 pH:1
Akseptör Faz Türü ve Derişimi, (mg/L)	HCl (0.25)	CH ₃ COONH ₄ (0.50)	Na ₂ CO ₃ (1.00)	HNO ₃ (0.30)	H ₂ SO ₄ (1.00)	NaCl (2.00)
Taşıyıcı Ligand Türü ve Derişimi, (mg/L)	D2EHPA (8.0x10 ⁻³)	TNOA (7.0x10 ⁻³)	TNOA (5.0x10 ⁻³)	D2EHPA (1.50x10 ⁻²)	TNOA (5.0x10 ⁻³)	TOPO (1.5x10 ⁻²)
Transfer Yüzdesi, (%)	99.20	98.01	98.96	98.77	99.92	99.95
Sıcaklık, (K)	308.15	298.15	298.15	298.15	298.15	298.15
Transfer hızı, (mL/dak)	62	125	50	50	50	140
k ₁ 10 ² (dak ⁻¹)	8.84	5.62	3.64	3.62	3.42	3.19
k ₂ 10 ² (dak ⁻¹)	16.33	74.25	6.19	5.22	3.66	12.51
C _B ^{mak} (mg/L)	31.48	6.13	28.86	30.53	28.26	35.56
t _B ^{mak} (dak)	8.19	3.76	20.42	22.87	20.26	8.0
J _a ^{mak} 10 ² (dak)	-4.284	-4.55	-1.71	-1.58	-1.30	-19.98
J _a ^{mak} 10 ² (dak)	4.284	4.55	1.71	1.58	1.30	19.98
E _a (kcal/mol)	5.30	17.07	6.09	7.41	5.22	25.79

Literatürde mevcut değişik sıvı membran sistemleri ile yapılan bazı ekstraksiyon çalışmaları Tablo 2’de verilmiştir. Sıvı membranlar ile metal iyonu ekstraksiyonuna dair yapılmış çok fazla sayıda çalışma mevcuttur. Tablo 2’de yer alan çalışmalar nispeten yüksek verimle sonuçlanmış çalışmalardan bazılarıdır. Tablo 2, Tablo 1 ile kıyaslanacak olursa; yeni tasarlanmış ÇDSM sistemi ile elde edilen sonuçların literatürde mevcut klasik çalışmalar ile kıyaslanabilir ölçüde iyi olduğu açıkça görülmektedir.

Tablo 2. ÇDSM sisteminde incelenmiş tüm iyonlar için literatürde yer alan değişik sıvı membran sistemleri ile yapılmış ekstraksiyon çalışmaları

Ekstrakte Edilen Metal	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Mo ⁶⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺
Membran Sistemi	BLM	SLM	ELM	HFSLM	BLM	SLM
Taşıyıcı Ligand	D2EHPA	TBP	Aliquat336-Cl Aliquat336-OH	D2EHPA	LIX984N Cyanex272 D2EHPA	Aliquot
Organik Çözücü	Kerosen	Siklohegzan	Dodekan	Toluen	Kerosen	Ksilen
Akseptör Faz	HCl	EDTA	NaOH	HCl	H ₂ SO ₄	6M HCl
Transfer Yüzdesi, (%)	%98.8	%85.4	%85 %75	%97	%80 %75 %70	%99
Referans	[17]	[18]	[19]	[20]	[21]	[22]

IV. SONUÇLAR

ÇDSM sisteminde yapılan onlarca çalışma ve gerçekleştirilen yüzlerce deney neticesinde Zn²⁺, Cd²⁺, Mo⁶⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ iyonlarının ÇDSM sistemi için belirlenen optimum taşınım koşulları altında %95'in üzerinde ekstraksiyon verimi ile taşınımının mümkün olduğu görülmüştür. Her bir metal iyonu için uygun olan organik ve alıcı fazlar belirlenmiştir. Ayrıca bu metaller için ÇDSM sisteminde ekstraksiyon kinetiği de açıklanmış olup oldukça kapsamlı bir çalışma gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucunda, ÇDSM sisteminin diğer sıvı membran sistemlerine göre kolay uygulanabilirliği, yüksek membran kapasitesi, az miktarda organik ligant kullanılması, metal iyonlarının taşınım süresinin kısalığı ve endüstriyel atık metal iyonlarının seçimli ekstraksiyonunda kullanılabilirliği gibi bazı önemli avantajlarının olduğu görülmüştür. MDLM sistemi diğer membran sistemleri ile kıyaslandığında en çok BLM (Hacimli sıvı membranlar) sistemi ile benzerlik göstermektedir. Mevcut membran sistemlerinden en belirgin farkı; ÇDSM sisteminin hareketli olmasından dolayı ekstraksiyonda süreklilik sağlaması ve donör faz ile akseptör faz reaktörlerinin tabanındaki poröz camlarla elde edilen damlacıklar sayesinde yüzey alanı genişletilerek organik ligandla sulu çözeltilerdeki metal iyonlarının etkileşiminin artması neticesinde ekstraksiyonun veriminin artması ve süresinin kısaltılmasıdır. Bu da ekonomik açıdan daha az organik ligandla daha yüksek ekstraksiyon verimi elde edilmesini sağlamaktadır.

Sonuç olarak; taşıyıcı ligandlar ve sıvı membran sisteminin deneysel düzeneği kullanılarak verimli sonuçlar elde edilebilir. ÇDSM sıvı membran sistemi, uygun donör, ekstrakt, alıcı çözelti seçilmesi ve çalışma koşulları araştırılması suretiyle; ağır metal endüstrilerinin neden olduğu ağır metal iyonlarını gidermek amacıyla kullanılabilir. Bu sistem ile ağır metal içeren gerçek maden atık sularında donör ve akseptör faz reaktör boyutları artırılarak seçimli olarak metallerin saflaştırılması ve zenginleştirilmesi gerçekleştirilebilir. Organik faz gerekli rejenerasyon işlemlerinden geçirildikten sonra tekrar ekstraktör olarak kullanılabilir. Bu çalışmanın ekonomik, hafif, taşınabilir, operasyonel olarak esnek olan sistem aynı şekilde donör ve alıcı faz reaktörlerinin genişlemesi ile atık su arıtma tesislerine entegre edilebileceği öngörülebilmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu araştırma çalışması finansal olarak Pamukkale Üniversitesi (Proje No: BAP2011FBE072, BAP2012FBE077) tarafından Bilimsel Araştırma Projesi olarak desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68(1), 167-182.
- [2] Isaac, R. A., Gil, L., Cooperman, A.N., Hulme, K., Eddy, B., Ruiz, M., Jacobson, K., Larson, C., Pancorbo, O.C. (1997). Corrosion in Drinking Water Distribution Systems: A Major Contributor of Copper and Lead to Wastewaters and Effluents. *Environmental Science and Technology*, 31, 3198–3203.
- [3] Xiong, L., Chen, C., Chen, Q., Ni, J. (2011). Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions using titanate nanotubes prepared via hydrothermal method. *Journal of Hazardous Materials* 189, 741-748
- [4] Ahluwalia, S. S., Goyal, D., (2005). Removal of heavy metals from waste tea leaves from aqueous solution. *Engineering in Life Sciences* 5, 158–162.
- [5] Büyüktuncel, E. (2012). Gelişmiş Ekstraksiyon Teknikleri, *Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi* 32(2), 209-242.
- [6] Gürel L., Büyükgüngör H., (2006). Liquid membranes in advanced treatment, *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 2, (30-44).
- [7] Şenvar, C. (1986). *Kimyasal Kinetik ve Makromoleküller, Fizikokimya Cilt IV*, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [8] Erdoğan, F., Şahmurat, F. (2007). Mathematical fundamentals to determine the kinetic constants of first-order consecutive reactions, *Journal of Food Process Engineering*, 30, 407-420.
- [9] Yılmaz, A., Kaya, A., Alpoguz, H.K., Ersoz, M., Yılmaz, M. (2008). Kinetic analysis of chromium(VI) ions transport through a bulk liquid membrane containing p-tert-butylcalix[4]arene dioxaocetylamide derivative, *Separation and Purification Technology*, 59(1), 1–8.
- [10] Erden, K. E., Donat, R. (2018). Transportation and kinetic analysis of Zn(II) ions via MDLM system containing D2EHPA as carrier, *Membrane Water Treatment*, 19(1), 23-31.
- [11] Donat, R., Eyice, M.İ. (2018). Extraction of Cd²⁺ ions from MDLM System with TNOA carrier, *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 4, 467-477.
- [12] Donat, R., Durmaz, Ö., Cetisli, H. (2015). Transportation and kinetic analysis of Mo(VI) ions through a MDLM system containing TNOA as carrier, *Journal of Hazardous Materials*, 294, 17–26.
- [13] Durmaz, Ö. (2016). Sıvı membran tekniği ile bazı ağır metal iyonlarının ekstraksiyonunun incelenmesi, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- [14] Durmaz, Ö., Donat, R., Cetisli, H. (2016). Transportation of Pb(II) ions with D2EHPA as Carrier by MDLM System, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 5(12), 47-56.
- [15] Donat, R., Durmaz, Ö., Cetisli H. (2017). The kinetic analysis of optimization and selective transportation of Cu(II) ions with TNOA as carrier by MDLM system, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25, 415–425.
- [16] Donat, R., Durmaz, Ö. (2019). Extraction of Fe(III) Ions through MDLM System Containing TOPO as Carrier, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9(2), 944-955.
- [17] Singh, R., Mehta, R., Kumar, V. (2011) Simultaneous removal of copper, nickel and zinc metal ions using bulk liquid membrane system, *Desalination*, 272 (1-3), 170-173.

- [18] Nowier, H.G., El-Said, N., Aly, H.F. (2000). Carrier-mediated transport of toxic elements through liquid membranes: Transport of Cd(II) from high salinity chloride medium through supported liquid membrane containing TBP/cyclohexane, *Journal of Membrane Science*, 177(1-2), 41–47.
- [19] Kulkarni, P.S., Mahajani, V.V. (2002). Application of liquid emulsion membrane (LEM) process for enrichment of molybdenum from aqueous solutions, *Journal of Membrane Science* 201, 123–135
- [20] Suren S., Pachaoren, U., Kheawhom, S. (2014). Simultaneous extraction and stripping of lead ions via a hollow fibersupported liquid membrane: Experiment and modeling. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (20), 2584-2593.
- [21] Leon, G., Guzman, M.A. (2008). Facilitated transport of copper through bulk liquid membranes containing different carriers: compared kinetic study, *Desalination*, 223, 330-336.
- [22] Buonomenna, M.G., Molinari, R., Drioli, E. (2002). Selective mass transfer of iron(III) in supported liquid membrane using highly acidic extractants, 3-phenyl-4-acyl-5-isoxazolones, *Desalination*, 148, 257-262.