

**AKÜ SANAYİ
ATIKSULARINDAN KURŞUNUN
EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN
TEKNIĞİ KULLANILARAK
GİDERİLMESİ**

LEVENT GÜREL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AKÜ SANAYİ ATIKSULARINDAN KURŞUNUN
EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ
KULLANILARAK GİDERİLMESİ**

LEVENT GÜREL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Prof.Dr.Hanife BÜYÜKGÜNGÖR**

SAMSUN – 2005

T.C
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 07/09/2005 tarihinde yapılan sınav ile Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Hanife BÜYÜKGÜNGÖR

Üye : Doç. Dr. Yüksel ORHAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatma AYGÜN

ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

/ / 2005

Prof. Dr. A. Nur ONAR
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

AKÜ SANAYİ ATIKSULARINDAN KURŞUNUN EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN TEKNIĞİ KULLANILARAK GİDERİLMESİ

ÖZET

Alıcı ortam için düşük konsantrasyonlarda bile oldukça toksik bir metal olan kurşun(II) iyonunun, akü sanayi atıksuyundan ileri bir arıtım tekniği olan emülsiyon sıvı membran (ELM) sistemleriyle giderimi ve giderim üzerine çeşitli parametrelerin etkilerini incelemek amacıyla ayrıntılı bir çalışma yürütülmüştür. Kurşun tüketimi en fazla olan endüstriler arasında ilk sırada akü sanayisi gelmektedir. Bu nedenle akü sanayisi seçilmiş ve deneyler bu sanayinin atıksularıyla yapılmıştır. Akü sanayi atıksuyundaki (dış faz) ortalama kurşun iyonu konsantrasyonu 3,7 mg/L civarında bulunmuş ve bu değer 1,0 mg/L'nin aşağısına çekilmesi hedeflenmiştir.

ELM sistemleri dış, membran ve iç fazdan oluşan çoklu emülsiyonlardır. Bu arıtım çalışmasında membran faz; Span 80 (Sorbitan Monooleat-Yüzey aktif madde), Kerosen (Organik çözücü), Mineral Yağ (Organik çözücü) ve D2EHPA (Di-2-Etilhekzil Fosforik Asit-Taşıyıcı, Ekstrakte edici)'dan oluşturulmuştur. İç fazda ise sülfürik asit reaktifi kullanılmıştır. İlk çalışmalar en uygun arıtım verimini ve membran stabilitesini sağlayan membran fazın tespiti için yürütülmüştür. Daha sonraki deneylerde ise dış sucul faz pH'ı, dış faz organik ligand içeriği, iç faz normalitesi ve zaman parametrelerinin değişiminin kurşun giderimine etkisi incelenmiştir.

ELM sistemlerine yönelik sentetik örnekle yapılan daha önceki çalışmalarda(Altaş, 2002) kullanılan emülsifikasyon hızı(7940 devir/dakika) ve emülsifikasyon zamanı(1 dakika) gibi parametreler bu çalışılan sistemlere uyarlanmış, olumlu sonuçlar elde edilmiş ve deneyler bu parametre değerleriyle yapılmıştır. Çalışmalarda kullanılan dış faz hacmi 250 mL'dir. İç faz(9 mL) ve membran fazın(11 mL) karıştırılmasıyla elde edilen emülsiyon fazın hacmi, daha öncesinde yapılan ön deneyler sonucunda 20 mL olarak bulunmuş ve çalışmalar bu hacimle yürütülmüştür. Reaktör karıştırıcı hızı 300 devir/dakika olarak seçilmiştir. Arıtım genelde 30 dakika süreyle uygulanmış, ancak bu süre dolmadan uygun giderimin gerçekleştiği görülmüştür.

Dış fazdaki kurşun konsantrasyonunun azaltılması için yapılan çalışmaların yanı sıra, ELM sisteminin kurşun arıtımı esnasında su ortamındaki Kimyasal Oksijen İhtiyacı(KOI) yüküne olan katkısını incelemek amacıyla da deneyler yürütülmüş ve

yukarıdaki membran katkı maddelerine ek olarak ksilen, toluen organik çözücülerinin ve Tween 85(Polioksietilen (20) Sorbitan Trioleat) yüzey aktifinin bu yüke etkisi araştırılmıştır.

Sonuç olarak %99'un üzerinde yüksek giderim verimleri arıtımın ilk 5 dakikalık periyotlarında elde edilmiş ve kurşun konsantrasyonu 0,1 mg/L'nin altına düşürülmüştür. Atıksuyun ortalama 14 mg/L olan başlangıç KOİ değerinin arıtımın sonunda yaklaşık olarak 200 mg/L mertebesine ulaştığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Emülsiyon Sıvı Membran(ELM) Sistemleri, akü sanayi atıksuyu, kurşun(II) iyonu giderimi, KOİ yükü

THE REMOVAL OF LEAD FROM STORAGE BATTERY INDUSTRY WASTEWATERS BY USING EMULSION LIQUID MEMBRANE TECHNIQUE

ABSTRACT

A detailed study was conducted for the removal of lead (II) ion which was very toxic even in low quantities to the receiving environment, from storage battery industry wastewater by Emulsion Liquid Membrane (ELM) system an advanced treatment technique, and to investigate the effects of the several parameters on the removal. The storage battery industry is in the first order among the industries which have the highest consumption of lead. Therefore, storage battery industry was chosen and the experiments were made with this industry's wastewaters. The average lead ion concentration in the storage battery industry wastewater (external phase) found 3.7 mg/L, and reducing this value below 1 mg/L was aimed.

ELM systems are multiple emulsions which consist of external, membrane and internal phases. In this treatment study, membrane phase was constituted from Span 80 (Sorbitan Monooleate- Surfactant), Kerosene (Organic solvent), Mineral Oil (Organic solvent) and D2EHPA (Di-2-Ethylhexyl phosphoric acid- Carrier, Extractant). Sulphuric acid reagent was used in internal phase. The primary studies were conducted for the determination of membrane phase which obtained optimum treatment efficiency and membrane stability. In the subsequent experiments, it was observed that the effect of changes of parameters such as external phase pH, external phase organic ligand content, internal phase normality and time on the removal of lead.

The parameters, such as emulsification rate (7940 rpm) and period (1 minute) used in the studies devoted to ELM systems made by the synthetic sample (Altaş, 2002), were adapted to these studied systems, positive results obtained and the experiments were done with these parameter values. The external phase volume used in the studies is 250 mL. The volume of emulsion phase which constituted by mixing the internal phase(9 mL) and the membrane phase(11 mL) was found 20 mL from the preliminary experiments done before and the studies conducted with this volume. The reactor stirring rate was chosen 300 rpm. The treatment generally applied for thirty minutes, but it was seen that the optimum removal was occurred below this period.

Besides the studies made for decreasing the lead concentration in external phase, the experiments were conducted to investigate the contribution of ELM system to the Chemical Oxygen Demand (COD) load of the aqueous environment during the lead treatment. In addition to the membrane additives written above it was investigated that the effect of the organic solvents xylene and toluene, and surfactant Tween 85 (Polyoxyethylene (20) Sorbitan Trioleate) to the COD load.

Consequently, high removal values above 99% were obtained in the first five minutes of the treatment and the lead concentration was decreased below 0.1 mg/L. It was determined that the initial COD value of wastewater which was averagely 14 mg/L reached approximately 200 mg/L at the end of the treatment.

Keywords: Emulsion Liquid Membrane (ELM) Systems, storage battery industry wastewater, removal of lead (II) ion, COD load

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamda büyük desteğini gördüğüm değerli hocam Sayın Prof.Dr. Hanife BÜYÜKGÜNGÖR'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarına büyük katkı gösteren ve her konuda desteğini esirgemeyen hocam Sayın Dr.Levent ALTAŞ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımda teknik desteğini gördüğüm Muharrem GÖKSU'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında yardımlarını gördüğüm Çevre Mühendisliği Bölümü tüm öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine teşekkür ederim.

Akü sanayi atıksularının temininde oldukça büyük desteğini gördüğüm Sayın Yüksek Elektrik Mühendisi Sadık ÇELİKEL'e teşekkür ederim.

Beni her konuda destekleyen aileme teşekkür ederim.

Bana her konuda destek olan, çalışmalarım esnasında her türlü özveriyi gösteren değerli eşime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	S.No:
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Kurşun	4
2.1.1. Kurşunun İnsan Sağlığına ve Çevreye Olan Etkileri	5
2.1.2. Kurşun Giderim Yöntemleri	5
2.1.2.1. Kimyasal Çöktürme	5
2.1.2.2. İyon Değiştirme	6
2.1.2.3. Adsorpsiyon	7
2.1.2.4. Emülsiyon Sıvı Membran	8
2.2. Akü Sanayisi ve Atıkları	9
2.3. Emülsiyon Sıvı Membran(ELM) Prosesi	12
2.3.1. ELM Sistemlerinde Taşınım Mekanizmaları	15
2.3.1.1. 1.Tip Hızlandırma	15
2.3.1.2. 2.Tip Hızlandırma	15
2.3.2. Emülsiyon Sıvı Membran Katkı Maddeleri	23
2.3.2.1. Yüzey Aktif Madde	23
2.3.2.2. Ekstrakte Edici(Taşıyıcı) Madde	30
2.3.2.3. Organik Çözücü Madde	39
2.3.3. ELM Sistemlerinin İşletilmesi	40
2.3.4. Demülsifikasyon(Emülsiyonun Kırılması)	41
2.3.4.1. Kimyasal Demülsifikasyon	41
2.3.4.2. Fiziksel Demülsifikasyon	42
2.3.5. ELM Sisteminin Avantajları	43
2.3.6. ELM Sisteminin Dezavantajları	44
2.3.6.1. Membranın Kırılması	44
2.3.6.2. Membranın Şişmesi	45
2.3.7. ELM Sisteminin Endüstriyel Ölçekli Uygulamaları	48
2.3.7.1. Avusturya	49
2.3.7.2. Çin	50
2.4. ELM Sisteminin Diğer Arıtma Prosesleriyle Karşılaştırılması	50
2.4.1. ELM Prosesinin İyon Değiştirme Prosesiyle Karşılaştırılması	50
2.4.2. ELM Prosesinin Biyolojik Arıtımla Karşılaştırılması	51
2.4.3. ELM Prosesinin Çözücü Ekstraksiyonuyla Karşılaştırılması	51
3. MATERYAL VE METOT	53
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Madde, Çözelti, Alet ve Malzemeler	53
3.2. Örnek Analiz Yöntemleri	54
3.3. Deneysel Çalışma	54
3.3.1. Emülsifikasyon Kademesi	56
3.3.2. Arıtım Kademesi	57
3.4. Arıtım Çalışmaları	59
3.4.1. Membran Katkı Maddesi Oranlarının Değişiminin Kurşun Giderimi Üzerine Olan Etkisi	59
3.4.1.1. Membran Faz Taşıyıcı-Ekstrakte Edici Madde(D2EHPA) Oranındaki Değişimin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisi	60

İÇİNDEKİLER(devam)

	S.No:
3.4.1.2. Membran Faz Yüzey Aktif Madde(Span 80) Oranındaki Değişimin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisi	61
3.4.1.3. Membran Faz Organik Çözücü Madde (Kerosen ve Mineral Yağ) Oranlarındaki Değişimlerin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisi	62
3.4.2. İç Fazda Bulunan Sıyırıcı Reaktif Maddenin(H ₂ SO ₄) Normalitesindeki Değişimin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisi	64
3.4.3. Dış Faz(Akü Sanayi Atıksuyu) pH Değerindeki Değişimin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisi	65
3.4.4. Dış Faza Organik Ligand İlavesinin Kurşun Giderimi Üzerine Olan Etkisi	66
3.4.5. Membran Faz Bileşen Oranlarındaki Değişimin Dış Faz KOİ(Kimyasal Oksijen İhtiyacı) Yüküne Olan Etkisi	68
3.4.6. Optimum Membran Faz Bileşenlerinden Oluşturulmuş ELM Sisteminin Dış Faz KOİ Yüküne Olan Etkisinin Zamana Bağlı Olarak Değişimi	69
3.4.7. Farklı Yüzey Aktif Madde ve Organik Çözücülerin Dış Faz KOİ Yüküne Olan Etkileri	70
3.4.8. Akü Sanayi Atıksuyu ile Sentetik Olarak Hazırlanmış Örneğin Kurşun Giderimi Açısından Karşılaştırılması	72
3.4.9. Düşük Konsantrasyonlu Atıksu için Oluşturulan ELM Sisteminin Yüksek Kurşun Konsantrasyonlarını Arıtılabilirliğinin İncelenmesi	73
3.4.10. Optimum pH Değerine Ayarlanmış Dış Fazın Kurşun Konsantrasyonunda ve KOİ Yükündeki Değişimin Kısa Periyotta İncelenmesi	75
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	76
4.1. Akü Sanayi Atıksuyunun İçeriğini Belirleme Çalışmaları	76
4.2. Membran Katkı Maddesi Oranlarının Değişiminin Kurşun Giderimi Üzerine Olan Etkisi	79
4.2.1. Membran Faz Taşıyıcı-Ekstrakte Edici Madde(D2EHPA) Oranındaki Değişimin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisi	79
4.2.2. Membran Faz Yüzey Aktif Madde(Span 80) Oranındaki Değişimin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisi	82
4.2.3. Membran Faz Organik Çözücü Madde(Kerosen ve Mineral Yağ) Oranlarındaki Değişimlerin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisi	87
4.3. İç Fazda Bulunan Sıyırıcı Reaktif Maddenin(H ₂ SO ₄) Normalitesindeki Değişimin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisi	91
4.4. ELM Arıtım Sistemlerinde Sonuçların Tekrarlanabilirliğinin İncelenmesi	95
4.5. Dış Faz(Akü Sanayi Atıksuyu) pH Değerindeki Değişimin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisi	96
4.6. Dış Faza Organik Ligand İlavesinin Kurşun Giderimi Üzerine Olan Etkisi	100
4.7. Membran Faz Bileşen Oranlarındaki Değişimin Dış Faz KOİ(Kimyasal Oksijen İhtiyacı) Yüküne Olan Etkisi	104
4.8. Optimum Membran Faz Bileşenlerinden Oluşturulmuş ELM Sisteminin Dış Faz KOİ Yüküne Olan Etkisinin Zamana Bağlı Olarak Değişimi	106

İÇİNDEKİLER(devam)

	S.No:
4.9. Farklı Yüzey Aktif Madde ve Organik Çözücülerin Dış Faz KOİ Yüküne Olan Etkileri	108
4.10. Akü Sanayi Atıksuyu ile Sentetik Olarak Hazırlanmış Örneğin Kurşun Giderimi Açısından Karşılaştırılması	112
4.11. Düşük Konsantrasyonlu Atıksu için Oluşturulan ELM Sisteminin Yüksek Kurşun Konsantrasyonlarını Arıtılabilirliğinin İncelenmesi	114
4.12. Optimum pH Değerine Ayarlanmış Dış Fazın Kurşun Konsantrasyonunda ve KOİ yükündeki Değişimin Kısa Periyotta İncelenmesi	116
4.13. ELM Sisteminin Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi	119
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	122
KAYNAKLAR	125
EKLER	136
Ek-A. Kullanılan Kimyasal Maddeler	136
Ek-B. Kullanılan Kimyasal Çözeltiler	137
Ek-C. Kullanılan Alet ve Malzemeler	138
Ek-D. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	139
Ek-E. KOİ(Kimyasal Oksijen İhtiyacı) Deneyi	140
Ek-F. Askıda Katı Madde Deneyi	141
Ek-G. Sülfat Deneyi	142
Ek-H. Asidite Deneyi	143
ÖZGEÇMİŞ	144

ŞEKİLLER LİSTESİ

	S.No:
Şekil 2.1. Akü sanayi proses akım şeması	11
Şekil 2.2. Fenol gideriminde kullanılan bir sıvı membran sisteminin şematik diyagramı	16
Şekil 2.3. Tip 2 hızlandırma(taşıyıcıyla hızlandırılmış taşınım)	17
Şekil 2.4. Sıvı membran fazından metal permeasyonu için model	17
Şekil 2.5. Taşıyıcıyla hızlandırılmış taşınım(Tip 2 hızlandırma) için konsantrasyon profillerinin şematik gösterimi	18
Şekil 2.6. Yüzey aktif madde molekülünün sembolik olarak gösterimi	24
Şekil 2.7. Bir sıvı içerisinde yüzeyde ve yüzey aktif miselindeki yüzey aktif moleküllerinin şematik gösterimi	25
Şekil 2.8. Sorbitan Monooleat'ın moleküler gösterimi	28
Şekil 2.9. ECA 4360'ın yapısal gösterimi	29
Şekil 2.10. D2EHPA'nın yapısal formülü	33
Şekil 2.11. ELM prosesinin şematik diyagramı	41
Şekil 2.12. Hidratlanmış yüzey aktif madde yoluyla ELM sistemindeki şişme mekanizması	46
Şekil 2.13. Ters çevrilmiş miseller yoluyla ELM sistemlerindeki şişme mekanizması	47
Şekil 2.14. Karıştırma yoluyla şişme mekanizması	47
Şekil 2.15. Emülsiyon Sıvı Membran Prosesinde kullanılan zıt akımlı bir ekstraksiyon kulesi	49
Şekil 3.1. Ön arıtım kademesi olarak kullanılan kum filtresi	55
Şekil 3.2. Tüm ELM deneyinin şematik gösterimi	56
Şekil 3.3. Emülsifikasyon işleminde kullanılan homojenizer	56
Şekil 3.4. Reaktör kabı ve karıştırıcının şematik gösterimi	57
Şekil 3.5. Karıştırıcı reaktör ve 4 düz bıçaklı karıştırıcı	58
Şekil 3.6. Arıtım öncesi reaktör kabı ve dış fazın durumu	59
Şekil 4.1. Ekstrakte edici madde miktarına göre dış fazda ölçülen kurşun değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi	80
Şekil 4.2. Ekstrakte edici madde miktarına göre dış fazda ölçülen pH değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi	81
Şekil 4.3. Ekstrakte edici madde miktarına göre kurşun giderim verimlerinin zamana göre değişimi	81
Şekil 4.4. Ekstrakte edici madde miktarının değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği arıtım sonrası ELM sistemlerinin fotoğrafı	82
Şekil 4.5. Yüzey aktif madde miktarına göre dış fazda ölçülen kurşun değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi	84
Şekil 4.6. Yüzey aktif madde miktarına göre dış fazda ölçülen pH değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi	85
Şekil 4.7. Yüzey aktif madde miktarına göre kurşun giderim verimlerinin zamana göre değişimi	85
Şekil 4.8. Yüzey aktif madde miktarının değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği arıtım sonrası ELM sistemlerinin fotoğrafı	86

ŞEKİLLER LİSTESİ(devam)

	S.No:
Şekil 4.9. Organik çözücü madde miktarlarına göre dış fazda ölçülen kurşun değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi	88
Şekil 4.10. Organik çözücü madde miktarlarına göre dış fazda ölçülen pH değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi	88
Şekil 4.11. Organik çözücü madde miktarlarına göre kurşun giderim verimlerinin zamana göre değişimi	89
Şekil 4.12. Organik çözücü madde miktarlarındaki değişimlerin kurşun giderimi üzerine etkilerinin incelendiği arıtım sonrası ELM sistemlerinin fotoğrafı	89
Şekil 4.13. İç faz normalitesindeki değişime göre dış fazda ölçülen kurşun değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi	92
Şekil 4.14. İç faz normalitesindeki değişime göre dış fazda ölçülen pH değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi	93
Şekil 4.15. İç faz normalitesindeki değişime göre kurşun giderim verimlerinin zamana göre değişimi	93
Şekil 4.16. İç sucul faz normalitesindeki değişimlerin kurşun giderimi üzerine etkilerinin incelendiği arıtım sonrası ELM sistemlerinin fotoğrafı	94
Şekil 4.17. Aynı membran içeriklerine sahip sistemlerin gerçekleştirdikleri arıtmaların tekrarlanabilirliklerinin incelenmesi	95
Şekil 4.18. Dış faz pH değerindeki değişime göre dış fazda ölçülen kurşun değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi	97
Şekil 4.19. Dış faz pH değerindeki değişime göre dış fazda ölçülen pH değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi	98
Şekil 4.20. Dış faz pH değerindeki değişime göre kurşun giderim verimlerinin zamana göre değişimi	98
Şekil 4.21. Dış faz pH değeri değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği arıtım sonrası ELM sistemlerinin fotoğrafı	99
Şekil 4.22. Dış faz organik ligand içeriğine göre dış fazda ölçülen kurşun değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi	102
Şekil 4.23. Dış faz organik ligand içeriğine göre dış fazda ölçülen pH değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi	102
Şekil 4.24. Dış faz organik ligand içeriğine göre kurşun giderim verimlerinin zamana göre değişimi	103
Şekil 4.25. Dış faza organik ligand ilavesinin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği arıtım sonrası ELM sistemlerinin fotoğrafı	103
Şekil 4.26. Membran faz bileşen oranlarındaki değişimin dış faz KOİ yüküne olan etkisinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri, kurşun giderim verimleri ve KOİ yükündeki değişimler	105
Şekil 4.27. Optimum membran faz bileşenlerinden oluşturulmuş ELM sisteminin dış faz KOİ yüküne olan etkisinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri, kurşun giderim verimleri ve KOİ yükündeki değişimler	107

ŞEKİLLER LİSTESİ(devam)

	S.No:
Şekil 4.28. Farklı yüzey aktif madde ve organik çözücülerin dış faz KOİ yüküne olan etkilerinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun konsantrasyonları ve kurşun giderim verimleri	109
Şekil 4.29. Farklı yüzey aktif madde ve organik çözücülerin dış faz KOİ yüküne olan etkilerinin incelendiği arıtım sonrası dış faz pH değerleri ve KOİ yükündeki değişimler	109
Şekil 4.30. Farklı yüzey aktif madde ve organik çözücülerin dış faz KOİ yüküne olan etkilerinin incelendiği arıtım sonrası ELM sistemlerinin fotoğrafı	110
Şekil 4.31. Farklı yüzey aktif madde ve organik çözücülerin dış faz KOİ yüküne olan etkilerinin incelendiği çalışmada arıtım öncesi emülsiyon faz küreciklerinin durumu	110
Şekil 4.32. Akü sanayi atıksuyu ile sentetik olarak hazırlanmış örneğin kurşun giderimi açısından karşılaştırılması amacıyla yapılan çalışmada arıtım sonrası dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri, kurşun giderim verimleri ve dış faz KOİ değişimleri	113
Şekil 4.33. Akü sanayi atıksuyu ile sentetik olarak hazırlanmış örneğin kurşun giderimi açısından karşılaştırılması amacıyla yapılan çalışmada kullanılan ELM sistemlerinin arıtım sonrası görünümü	113
Şekil 4.34. Düşük konsantrasyonlu atıksu için oluşturulan ELM sisteminin yüksek kurşun konsantrasyonlarını arıtılabilirliğinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada arıtım sonrası dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri, KOİ değerleri ve kurşun giderim verimleri	115
Şekil 4.35. Düşük konsantrasyonlu atıksu için oluşturulan ELM sisteminin yüksek kurşun konsantrasyonlarını arıtılabilirliğinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel görünümü	115
Şekil 4.36. Düşük konsantrasyonlu atıksu için oluşturulan ELM sisteminin yüksek kurşun konsantrasyonlarını arıtılabilirliğinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada kullanılan emülsiyon faz küreciklerinin arıtım öncesi görünümü	116
Şekil 4.37. Optimum pH değerine ayarlanmış dış fazın kurşun konsantrasyonunda ve KOİ yükündeki değişimin kısa periyotta incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada arıtım sonrası dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri, KOİ değerleri ve kurşun giderim verimleri	118
Şekil 4.38. Optimum pH değerine ayarlanmış dış fazın kurşun konsantrasyonunda ve KOİ yükündeki değişimin kısa periyotta incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada kullanılan ELM sistemlerinin arıtım sonrası görünümü	118
Şekil 4.39. Sıfırıncı dereceden reaksiyonun grafiksel gösterimi	120
Şekil 4.40. Birinci dereceden reaksiyonun grafiksel gösterimi	121
Şekil 4.41. İkinci dereceden reaksiyonun grafiksel gösterimi	121
Şekil Ek-5.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin ana elemanları	139

ÇİZELGELER LİSTESİ

	S.No:
Tablo 2.1: Çeşitli atıksu kaynaklarının kurşun konsantrasyonları	4
Tablo 2.2: Akü sanayi atıksularına ait deşarj standartları	10
Tablo 2.3: ELM prosesinin kullanım alanları	13
Tablo 2.4: Tip 1 taşınım mekanizmasının kullanıldığı ELM sistemleri	16
Tablo 2.5: Tip 2 taşınım mekanizmasının kullanıldığı ELM sistemleri	19
Tablo 2.6: Bazı sıvı maddelerin yüzey gerilim değerleri	23
Tablo 2.7: HLB değerlerine göre yüzey aktif maddelerin sudaki davranışları	27
Tablo 2.8: Bazı yüzey aktif maddeler ve HLB değerleri	28
Tablo 3.1: Çalışmalarda kullanılan membranları oluşturan katkı maddeleri ve ticari adları	55
Tablo 3.2: Literatür ve mevcut çalışmada kullanılan reaktör boyutları	57
Tablo 3.3: Ekstrakte edici madde miktarının değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	60
Tablo 3.4: Ekstrakte edici madde miktarının değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları	61
Tablo 3.5: Yüzey aktif madde miktarının değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	61
Tablo 3.6: Yüzey aktif madde miktarının değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları	62
Tablo 3.7: Organik çözücü madde miktarlarındaki değişimlerin kurşun giderimi üzerine etkilerinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	63
Tablo 3.8: Organik çözücü madde miktarlarındaki değişimlerin kurşun giderimi üzerine etkilerinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları	63
Tablo 3.9: İç sucul faz normalitesindeki değişimlerin kurşun giderimi üzerine etkilerinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	64
Tablo 3.10: İç sucul faz normalitesindeki değişimlerin kurşun giderimi üzerine etkilerinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları	64
Tablo 3.11: Dış faz pH değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	65
Tablo 3.12: Dış faz pH değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları	66
Tablo 3.13: Dış faza organik ligand ilavesinin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	67
Tablo 3.14: Dış faza organik ligand ilavesinin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları	67
Tablo 3.15: Membran faz bileşen oranlarındaki değişimin dış faz KOİ yüküne olan etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	68
Tablo 3.16: Membran faz bileşen oranlarındaki değişimin dış faz KOİ yüküne olan etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları	69
Tablo 3.17: Optimum membran faz bileşenlerinden oluşturulmuş ELM sisteminin dış faz KOİ yüküne olan etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	69

ÇİZELGELER LİSTESİ(devam)

	S.No:
Tablo 3.18: Optimum membran faz bileşenlerinden oluşturulmuş ELM sisteminin dış faz KOİ yüküne olan etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları	70
Tablo 3.19: Farklı yüzey aktif madde ve organik çözücülerin dış faz KOİ yüküne olan etkilerinin incelendiği çalışmada kullanılan ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	71
Tablo 3.20: Farklı yüzey aktif madde ve organik çözücülerin dış faz KOİ yüküne olan etkilerinin incelendiği çalışmada kullanılan ELM sistem parametreleri ve faz oranları	71
Tablo 3.21: Akü sanayi atıksuyu ile sentetik olarak hazırlanmış örneğin kurşun giderimi açısından karşılaştırılması amacıyla yapılan çalışmada kullanılan ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	72
Tablo 3.22: Akü sanayi atıksuyu ile sentetik olarak hazırlanmış örneğin kurşun giderimi açısından karşılaştırılması amacıyla yapılan çalışmada kullanılan ELM sistem parametreleri ve faz oranları	73
Tablo 3.23: Düşük konsantrasyonlu atıksu için oluşturulan ELM sisteminin yüksek kurşun konsantrasyonlarını arıtılabilirliğinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada kullanılan ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	74
Tablo 3.24: Düşük konsantrasyonlu atıksu için oluşturulan ELM sisteminin yüksek kurşun konsantrasyonlarını arıtılabilirliğinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada kullanılan ELM sistem parametreleri ve faz oranları	74
Tablo 3.25: Optimum pH değerine ayarlanmış dış fazın kurşun konsantrasyonunda ve KOİ yükündeki değişimin kısa periyotta incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada kullanılan ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	75
Tablo 3.26: Optimum pH değerine ayarlanmış dış fazın kurşun konsantrasyonunda ve KOİ yükündeki değişimin kısa periyotta incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada kullanılan ELM sistem parametreleri ve faz oranları	75
Tablo 4.1: Akü Sanayi Atıksuyuna Ait Analiz Sonuçları	76
Tablo 4.2: Ön filtrasyon sonrası akü sanayi atıksuyuna ait analiz sonuçları	77
Tablo 4.3: Akü sanayi atıksuyununun metal içeriği	77
Tablo 4.4: Ekstrakte edici madde miktarındaki değişimin kurşun giderimine etkisinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri ve kurşun giderim verimleri	80
Tablo 4.5: Yüzey aktif madde miktarının değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri ve kurşun giderim verimleri	84
Tablo 4.6. Organik çözücü madde miktarlarındaki değişimlerin kurşun giderimi üzerine etkilerinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri ve kurşun giderim verimleri	87
Tablo 4.7: İç sucul faz normalitesindeki değişimlerin kurşun giderimi üzerine etkilerinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri ve kurşun giderim verimleri	92
Tablo 4.8: Dış faz pH değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri ve kurşun giderim verimleri	97

ÇİZELGELER LİSTESİ(devam)

	S.No:
Tablo 4.9: Dış faza organik ligand ilavesinin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri ve kurşun giderim verimleri	101
Tablo 4.10: Membran faz bileşen oranlarındaki değişimin dış faz KOİ yüküne olan etkisinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri, KOİ değerleri ve kurşun giderim verimleri	105
Tablo 4.11: Optimum membran faz bileşenlerinden oluşturulmuş ELM sisteminin dış faz KOİ yüküne olan etkisinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri, KOİ değerleri ve kurşun giderim verimleri	107
Tablo 4.12: Farklı yüzey aktif madde ve organik çözücülerin dış faz KOİ yüküne olan etkilerinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri, KOİ değerleri ve kurşun giderim verimleri	108
Tablo 4.13: Akü sanayi atıksuyu ile sentetik olarak hazırlanmış örneğin kurşun giderimi açısından karşılaştırılması amacıyla yapılan çalışmada arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri, KOİ değerleri ve kurşun giderim verimleri	112
Tablo 4.14: Düşük konsantrasyonlu atıksu için oluşturulan ELM sisteminin yüksek kurşun konsantrasyonlarını arıtılabilirliğinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri, KOİ değerleri ve kurşun giderim verimleri	114
Tablo 4.15: Optimum pH değerine ayarlanmış dış fazın kurşun konsantrasyonunda ve KOİ yükündeki değişimin kısa periyotta incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri, KOİ değerleri ve kurşun giderim verimleri	117
Tablo 4.16: Zamana bağlı olarak dış fazda kurşun konsantrasyonundaki değişim	119

1. GİRİŞ

Bilindiği gibi su, bütün canlıların yaşaması için vazgeçilmez bir unsurdur ve insan hayatında da çok geniş bir kullanım alanı vardır. Aynı zamanda su endüstride de yaygın olarak kullanılmaktadır. İstatistikler incelendiğinde suyun en çok endüstride kullanıldığı görülür. Suyun böyle iki yönlü kullanılmasından büyük bir sorun ortaya çıkmaktadır. Bu sorun, dünyamızda son 25-30 yıldır şiddetle hissedilmeye başlanan su kirliliği sorunudur. Burada su kirliliği ile beraber hava ve toprak kirliliğini de unutmamak gerekir(Özbelge, 1992).

Endüstrinin ana amacı üretim yapmak, çok sayıda ve çeşitte ürünü üretmektir. Endüstrinin gaz, sıvı ve katı artıklarını toplayıp arıtmak için “arıtma tesisi” kurup işletmesi, endüstrinin asıl amacı ile çelişmekte ve sanayiye ek bir ekonomik yük getirmektedir. Bu ekonomik yükün sanayiye minimum düzeyde etkilemesini sağlayabilmek için getirilecek önlem teknolojilerinin çok iyi bir şekilde belirlenmesi gereklidir. Her sanayinin üretim türü, üretim miktarı ve üretim teknolojisi değişik olduğundan, atık sularının kalitatif ve kantitatif özellikleri de büyük farklılıklar gösterebilmektedir. Bu nedenle arıtma önlem teknolojilerinin belirlenmesinde ve seçeneklerin ortaya konulmasında, her endüstrinin ayrı ayrı ele alınması gerekmektedir. Her endüstriyel proses, doğal su sistemlerine zararlı olabilecek artıklar verir. Deşarj edilen suyun kalitesi ve miktarı, bu artıkların çevredeki zararları hakkında bir fikir verir; fakat hesaplanabilecek sonuçlar vermez. Bu nedenle atıksuların fabrika içinde kontrolü ve planlanması gerekmektedir. Geri kazanma, geri devir gibi alternatiflerin değerlendirilmesinden sonra geri kalan ve atılacak olan su miktarlarının ve kalitesinin belirlenmesi gereklidir(Şengül, 1989).

Yukarıda belirtilen su kirliliğine ek olarak, günümüzde teknolojinin hızlı bir şekilde gelişmesi ve endüstrilerin hızlı bir şekilde kapasite artırımlarına gitmesi sonucunda, kullanılmak üzere ihtiyaç duyulan doğal kaynak miktarının artması ve çevre için risk oluşturabilecek bu kaynakların kullanıldıktan sonra doğaya atılması büyük bir problem olarak ortaya çıkmaktadır. Bu doğal kaynakların kullanımı sonrasında geri kazanılması, gelecekte yaşanabilecek kıtlığın önüne geçilmesi açısından da büyük önem taşımaktadır.

Konvansiyonel prosesler bu maddelerin su ortamından giderimi için bir yere kadar yeterli olmakta, ancak bu maddelerin geri kazanımına imkan tanımamaktadırlar. Bu

yüzden hem ekonomik açıdan uygun olan hem de mevcut kaynakların yitip gitmesine imkan vermeyecek sistemlerin geliştirilmesi kaçınılmaz bir hal almıştır.

Çevre koruma yasalarının güç kazanmasıyla birlikte ağır metallerin ve organik maddelerin ayrılması atıksu üreticileri için de çok daha önemli bir hale gelmiştir(Ruppert v.d., 1988).

İşte bu noktada gün geçtikçe yenilenen ve ileri arıtım sistemleri olarak ele alınan membran proseslerin kullanımı önem kazanmaktadır. Günümüzde katı membranların kullanımı yaygınlaşmaya başlamış, bunun yanı sıra sıvı membranların kullanımı da pilot ölçekli çalışmaların ardından seyrek de olsa bazı endüstrilerce büyük ölçekli olarak uygulama alanı bulmuştur. Katı ve sıvı membranların dışında gaz fazdan oluşturulmuş membran proseslerde bulunmaktadır.

Membran ayırma prosesleri, konvansiyonel ayırma prosesleri ile karşılaştırıldıklarında enerji ve sermaye açısından daha verimlidirler. Membran düzenekleri ve sistemleri daima az yer kaplar ve modülerdirler(Ho ve Sirkar, 1992; Naim ve Monir, 2002).

Çeşitli endüstriyel proseslerde geniş ölçekte başarılı bir şekilde kullanılan membran prosesler ana kaynakların geri kazanımı, ürünlerin ayrılması, saflaştırılması, konsantre edilmesi ve atıksu arıtmaları için geçerli uygulamalardır(Cassano v.d., 2003).

Kurşun, bilinen çok eski metallere biri olup, binlerce yıldır insanlar tarafından kullanım alanı bulmuştur. Kurşun, dünyadaki tüm endüstrileşmiş ülkelerin ekonomisinde önemli bir rol oynamaktadır (Landis ve Yu, 1998). Kurşunun başlıca kullanım alanı, akü sanayilerinde üretilen kurşun-asit bataryalarıdır. Bunu petrol endüstrileri izlemektedir. Kurşun; iletkenliği, korozyona karşı olan direnci ve kurşun oksit ile sülfürik asit arasında meydana gelen özel tersinir reaksiyondan dolayı bataryalar için uygun özelliktedir. Akü sanayisinden kaynaklanan çözünmüş formdaki kurşun konsantrasyonları 15 mg/L mertebesine kadar çıkabilmektedir. Kurşun içeren akü suları özellikle formasyon, pozitif ve negatif kurutma işlemlerinden çıkmaktadır.

Kurşun, oldukça toksik bir metal olmasının yanı sıra, geri kazanılması gerekli bir doğal kaynaktır. Bu iyonun konvansiyonel yöntemlerle giderimi mümkün olmakla beraber, yüksek giderim ve geri kazanım oranlarına ulaşamamaktadır. Bu yüzden daha öncesinde sentetik ve gerçek su örnekleriyle yapılan çalışmalarda iyonik kirleticiler için yüksek giderim ve geri kazanım verimleri sunan sıvı membran proseslerin akü

endüstrisi atıksularından kurşun gideriminde ne derecede etkili olduklarının araştırılması gerekmektedir.

Sıvı membranları genel olarak dört bölümde incelemek mümkündür. Bunlar; elektrostatik sahte sıvı membranlar(ESPLIM), yığın sıvı membranlar(BLM), destekli sıvı membranlar(SLM) ve emülsiyon sıvı membranlar(ELM)'dir. Şu ana kadar üzerinde en çok çalışılan ve büyük ölçekli olarak uygulama alanı bulmuş sıvı membranlar emülsiyon tipi olanlardır.

1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon sıvı membran(ELM) ayırma sistemi üç fazdan oluşan bir prosestir. Bu fazlar dış, membran ve iç fazlardır(Ho ve Sirkar, 1992; Bartsch ve Way, 1996; Wan ve Zhang, 2002).

Bir ELM sistemi birbirine karışmayan iki faz(iç ve membran fazlar) arasında su-yağ(W/O) emülsiyonu gibi stabil bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonrasında bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü, sürekli bir faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır(O'Brien ve Senske, 1989; Bhowal ve Datta, 1997; Lin ve Long, 1997; Okamoto v.d., 2000; Ho ve Poddar, 2001; Bhowal ve Datta, 2001).

Emülsiyon sıvı membran sistemi; Avusturya ve Çin'de büyük ölçekli olarak kullanılırken, henüz ülkemizde uygulama alanı bulamamıştır.

Bu çalışmada akü sanayisinden alınan örneklerden kurşun(II) iyonunun emülsiyon sıvı membran sistemleri kullanılarak giderimi incelenmiştir. Daha öncesinde sentetik örneklerle yapılmış olan kurşun giderim çalışmalarından(Altaş, 2002) yüksek verimler elde edilmiş ve bazı parametre değerleri bu çalışmaya da uyarlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kurşun

Kurşun, molekül ağırlığı 207,2 g/mol, atom numarası 82, erime noktası 327,502 °C, kaynama noktası 1740 °C, özgül ağırlığı 20°C’de 11,35 g/cm³, değerliği 2 veya 4 olan bir ağır metaldir. Doğal kurşun, doğada nadir bulunan bir metaldir. Doğadaki kurşun mineralleri olarak galena(kurşun sülfürden oluşmuş metalik gri veya siyah bir mineral), anglesit(PbSO₄), serusit(PbCO₃) ve minim(Pb₃O₄) sayılabilir. Kurşun parlak mavimsi-beyaz, oldukça yumuşak, yüksek derecede dövülgen, ince tel haline getirilebilir bir yapıya sahip olup, elektrik iletkenliği çok zayıftır. Korozyona karşı çok dirençlidir. Korozif sıvıları(sülfürik asit tankları) barındıran kaplarda kullanılmaktadır ve az bir miktar antimon veya diğer metallerin eklenmesiyle sertleştirilebilmektedir. Doğal kurşun, dört kararlı izotopunun bir karışımıdır: Pb²⁰⁴(%1,48), Pb²⁰⁶(%23,6), Pb²⁰⁷(%22,6) ve Pb²⁰⁸(%52,3) (Weast, 1980). Dünya çapında kurşunun en fazla kullanımı; kurşun-asit akülerinde söz konusudur. Akü sanayisini benzin katkı maddelerinin(darbe önleyici bileşik olan kurşun tetraetilin yapımında) üretiminde petrol endüstrisi izlemektedir(Patterson, 1985). Bunun yanı sıra kurşun, kablo kaplamada, boru tesisatçılığında ve cephane olarak da kullanılmaktadır. Kurşun metal, ses absorplama konusunda da oldukça etkilidir. X ışını cihazları ve nükleer reaktörlerin çevresinde bir radyasyon kalkanı olarak ve de titreşimi absorbe etmek için kullanılmaktadır(Weast, 1980). Kurşunlu atıksu veren bazı endüstri ve işlemler ile bunlara ait atık kurşun konsantrasyonları Tablo 2.1’de gösterilmektedir.

Tablo 2.1: Çeşitli atıksu kaynaklarının kurşun konsantrasyonları(Gökçay ve Sağ, 1992)

Atıksu Kaynağı		Kurşun Konsantrasyonu (mg/L)
Akü sanayi		5-66
Asidik maden drenajları		0,02-2,50
Tetraetil kurşun	Organik	125-150
üreten sanayiler	İnorganik	66-85

2.1.1. Kurşunun İnsan Sağlığına ve Çevreye Olan Etkileri

Kurşun, yüksek dozlarda insan için toksik özelliğe sahip olup, insanların bu dozlarla karşı karşıya kalması sonucunda ciddi sağlık problemleri meydana gelebilmektedir(Landis ve Yu, 1998). İnsanlardaki akut kurşun zehirlenmesi; böbreklerde, üreme sisteminde, karaciğerde, beyin ve merkezi sinir sisteminde şiddetli fonksiyon bozukluklarına neden olmaktadır. Hastalık ve ölümle sonuçlanmaktadır. Çevrede ortaya çıkan kurşun zehirlenmelerinin; çocuklarda, zihinsel gelişimin yavaşlamasına neden olduğu düşünülmektedir. Hafif kurşun zehirlenmesi, kansızlığa neden olmaktadır. Hasta, baş ağrıları ve adale ağrıları çeker ve genelde aşırı yorgunluk ve sinirlilik hissedebilir(Manahan, 1999).

Benzinli taşıtlardan atmosfere atılan, çıplak gözle görülmeyen ve çapları 2,5 µm'den küçük mikro parçacıklar, solunum sistemlerinde filtre edilemediklerinden dolayı ciğerlere kadar kolayca ulaşırlar ve ciğerler tarafından absorbe edilerek kana karışırlar. Kurşun sadece solunum yolu ile değil, kurşunla kirlenmiş gıda, su, toprak veya tozla, sindirim yolu ile de vücuda girebilir(Öztürk, 2004).

Kurşun, Amerikan Çevre Koruma Ajansı(EPA) tarafından altı kritik hava kirleticisinden biri olarak gösterilmektedir(Landis ve Yu, 1998).

Birçok endüstriyel ve madencilik kaynağından ortaya çıkan inorganik kurşun suda +2 oksidasyon halinde bulunmaktadır. Kurşunlu benzinlerdeki kurşun, atmosferik kurşunun önemli bir kaynağını teşkil etmekte olup, sonuç olarak doğal su sistemlerine bu şekilde de girmektedir(Manahan, 1999).

2.1.2. Kurşun Giderim Yöntemleri

Sulardan kurşun gideriminde bir çok yöntem kullanılabilir. Bu yöntemler arasında başlıca; kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, adsorpsiyon ve emülsiyon sıvı membran sayılabilir.

2.1.2.1. Kimyasal Çöktürme

Atıksu arıtımında kimyasal çöktürme, çözülmüş ve askıda katıların fiziksel durumunu değiştirmek ve sedimentasyonla giderimlerini kolaylaştırmak için kimyasalların eklenmesini kapsamaktadır(Tchobanoglous ve Burton, 1991).

Kimyasal çöktürme işleminin, endüstriyel atıksu arıtımında, en yaygın uygulaması ağır metallerin giderilmesi amacına yöneliktir. Bu işlemin hareket noktası, atıksuda çözünür bileşik halinde bulunan ağır metallerin en az çözünür hale dönüştürülmeleri; ya da atıksuda bulunan kimyasal dengenin, çeşitli kimyasal maddeler eklenerek bozulup yeni bir kimyasal dengeye dönüştürülmesidir.

İnorganik formda bulunan ağır metaller için uygulanan en yaygın arıtma yöntemi ise, genel olarak, sönmüş kireç veya kostik ilavesi ile pH'ın ayarlanması ve metallerin hidroksit olarak çöktürülmesidir. Ayarlanan pH, oluşturulan hidroksit bileşiğinin en az çözünür olduğu pH değeridir. Metallerin çöktürülmesinde, hidroksit çöktürme yanında, metale, oluşturacağı çözünür olmayan (ya da az çözünür) bileşiğe ve ortamın diğer bileşenlerine göre karbonat, sülfid gibi diğer formlarda çöktürmelerde uygulanabilir (Atımtay ve Yetiş, 1992).

Macchi v.d.(1993), kimyasal çöktürme ile akü sanayi atıksuyundan kurşun giderimi üzerine çalışmışlar ve 10 mg/L'lik kurşun konsantrasyonunu 30 dakikalık bir arıtım süreci sonunda 0,2 mg/L'ye düşürebilmişlerdir. Bu arıtım esnasında pH değerleri 9,0-9,5 aralığına ayarlanmıştır.

Chu(1999) geri döngüye tabi tutulmuş alümin çamurunu kullanarak kimyasal çöktürme yoluyla sentetik sulardan kurşun giderimi üzerine çalışmıştır. Yaptığı çalışmada, kurşun giderim oranları %98'e ulaşmıştır. Yalnız bu çalışmada ortam şartlarının yüksek pH'da olması gerekmektedir. Yüksek pH değerleri alüminün alkali rejenerasyonunu hızlandırmakta olup bu da kurşun giderimini verimli hale getirmektedir. Alüminyumun rejenerasyonunun gerekli olmadığı durumlarda ise başlangıç pH değeri 10,5'e ayarlanarak kimyasalların maliyeti düşürülmektedir. Bu proses, arıtma tesislerinden günlük olarak büyük miktarlarda çıkan alümin çamurları için oldukça uygun bir kullanım alanı doğurmuştur.

2.1.2.2. İyon Değişirme

Bu yöntem ağır metal iyonlarının, elektrostatik kuvvet ile fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak, ortamdaki farklı türdeki iyonlarla değiştirilme ilkesine dayanır. Bu amaçla iyon değiştirici reçineler kullanılır (Gökçay ve Sağ, 1992).

İyon değiştirme işleminde katyonlar; hidrojen veya sodyum iyonu ile, anyonlar da hidroksil iyonu ile yer değiştirirler.

İyon değiştirici rećineler, organik veya inorganik yapıya sahiptirler. Ayrıca bu esas yapıya bağlanmış fonksiyonel grupları içerirler. Atıksu arıtımında kullanılan iyon değiştiricilerin çoęu sentetik rećinelerdir ve organik bileşiklerin gözenekli ve üç boyutlu bir yapıya sahip olacak şekilde polimerize edilmesi yoluyla elde edilmektedirler.

İyon değiştirme işleminin endüstriyel atıksu arıtımında belli başlı uygulama alanı, metal kaplama proseslerinde olmaktadır(Yurteri v.d.,1992).

Ahmed v.d.(1998) Na-Y zeolitleri ile iyon değiştirme prosesiyle sucul çözeltilerden kurşun giderimi üzerine çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada Na-Y zeolitlerinin Pb^{+2} iyonu için oldukça seçici özellik gösterdiklerini bulmuşlardır. Bunun yanı sıra bu zeolitlerin verimliliklerinin 1 g zeolit kullanılması halinde, artan kurşun konsantrasyonlarında düşüş gösterdiği belirtilmiştir.

İyon değiştirme, metalik iyonların geri kazanımına olanak sağlamakla birlikte, pahalıdır ve karmaşık bir yapıya sahiptir(Taty-Costodes v.d., 2003).

2.1.2.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, sıvı ya da gaz fazında çözünmüş halde bulunan maddelerin katı bir yüzey üzerinde kimyasal ya da fiziksel kuvvetlerle tutulmaları işlemidir(Yurteri v.d., 1992).

Adsorpsiyon işlemi fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak gerçekeşebilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon; elektrostatik kuvvetler aracılığıyla gerçekeşmekte olup, kimyasal bir bağlanma söz konusu değildir. Kimyasal adsorpsiyonda ise kirletici ve adsorplayıcı arasında kimyasal bir bağlanma meydana gelmektedir. Biyolojik adsorpsiyonda; canlı veya ölü halde bulunan mikroorganizmalar, kirleticileri fiziksel ve kimyasal olarak adsorplarlar.

Ölü mikroorganizmalarla gerçekeştirilen adsorpsiyon işlemi, biyosorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Ölü ve yaşayan hücrelerin metal alabilme kapasitesi karşılaştırılmış, bazı durumlarda organizmanın iyon adsorplama yeteneğinin ölü durumda daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ölü hücrelerde karşılaşılan yüksek metal birikimlerine neden olarak, hücre yüzeyinin yapısında meydana gelen değişimler gösterilmiştir. Metal adsorpsiyonunda kullanılan mikroorganizmalardan bazıları şunlardır; *Pantoea* sp (Bakteri), *Saccharomyces cerevisiae*(Maya), *R.Arrhizus*(Mantar), *C.Vulgaris*(Alg), *C.Freundii*(Bakteri)(Büyükgüngör, 1992; Gökçay ve Sağ, 1992; Büyükgüngör v.d., 1996).

Metallerin gideriminde biyolojik olarak gerçekleşen adsorpsiyon gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Bunun yanı sıra doğal materyaller kullanılarak yapılan adsorpsiyon işlemiyle de metal katyonlarının giderimi üzerine çeşitli çalışmalar yürütülmektedir. Adsorpsiyon işleminde, metal gideriminde kullanılan doğal materyaller arasında; tanin, kemik tozu, aktif karbon, çeşitli bitkiler ve koyun yünü sayılabilir.

Matheickal ve Yu(1997) yapmış oldukları çalışmalarda sucul çözeltilerden biyosorpsiyonla kurşun giderimi gerçekleştirmişlerdir. Adsorbent madde olarak makro mantarları kullanmışlardır. Giderim çalışmalarında kullanılan sentetik kurşun örneğinin başlangıç konsantrasyonu 1 mM, biyokütle dozajı 2g/L olup, 24 saatlik temas süresi sonucunda %50'lik bir kurşun giderimi elde etmişlerdir.

Bilgin ve Balkaya(2003) dolgu materyali olarak yün kullanarak adsorpsiyonla kurşun giderimi üzerine çalışmışlardır. Yapmış oldukları çalışmalarda 200 mg/L kurşun içeren sentetik su örneklerinden, 10 g(1 litre atıksu için) yün kullanmak suretiyle 30 dakikalık artım periyodunda, %48 oranında kurşun adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir.

Zhan ve Zhao(2003) bir çeşit doğal koyulaşmış taninden(bazı ağaç kabuklarında bulunan sarımsı veya kahverenginde acımtırak bir organik madde) sentezledikleri tanin adsorbentini kullanarak, 1000 mg/L kurşun içeren sentetik su örneğiyle yaptıkları kesikli testlerde ilk 50 dakikalık süre içinde %91'lik kurşun giderimi elde etmişlerdir. pH ayarlamasının yapıldığı testlerde pH 5 değerinde %91'lik bir kurşun giderimi sağlamışlardır.

Doğal materyaller kullanılarak yapılan başka bir çalışmada; kurşun iyonu, kemik tozu kullanılarak tamamen giderilmiştir. Giderim 15 dakika içerisinde gerçekleşmiş olup, bunu takiben sistem dengeye ulaşmıştır. Burada adsorbent dozu 0,1 g ve v/m oranı ise 500 ml/g'dır. Aynı çalışmada aktif karbon %90'lık bir kurşun giderimi sağlarken ticari karbon ise %57'nin üzerine çıkamamıştır(Abdel-Halim v.d.,2003).

2.1.2.4. Emülsiyon Sıvı Membran

Sıvı membran prosesler arasında en fazla çalışılmış olan ve büyük ölçekli uygulama alanı bulan tek proses emülsiyon sıvı membrandır. Bu proseste kirleticilerin gideriminin yanı sıra, konsantre edilmesi de mümkündür. Emülsiyon Sıvı Membran hakkında daha detaylı bilgi 2.3 bölümünde verilecektir.

2.2. Akü Sanayisi ve Atıkları

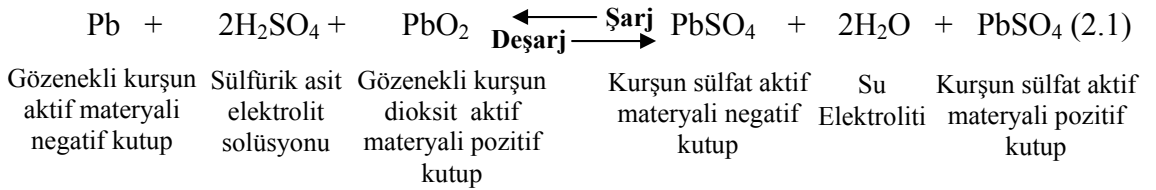
Kurşun, çeşitli özelliklerinden(iletkenlik, korozyona direnci ve kurşun oksit ile sülfürik asit arasındaki özel tersinir reaksiyon) dolayı bataryalar için uygundur(Daniel v.d., 2003). Bu nedenle akü sanayisi kurşun tüketiminde ilk sırada yer almaktadır.

Kurşun asitli akü fabrikaları, günde 500 ila 35000 arasında akü üretmektedirler. Kurşun asitli aküler birçok boyutta üretilmektedirler; fakat bunların çoğu otomobillerde kullanılan boyutlarda bir standarda sahiptir. Standart bir otomobil aküsü yaklaşık olarak ortalama 9,1 kilogram kurşun içermektedir. Bunun yarısı kurşun ızgaralar ve konektörlerde(birleştiriciler), diğer yarısı ise kurşun oksit hamurunda bulunmaktadır(EPA, 1995).

Bir kurşun-asit aküsünün ana bileşenleri şunlardır;

- Aktif materyal veya kurşun hamuru,
- Uygun kurşun-antimondan yapılmış ızgaralar ve birleştirici köprüler, bakır, arsenik, kalay ve selenyum gibi ihmal edilebilir miktarlarda katkı maddeleri ile birlikte kurşun-kalsiyum(kalay) (alüminyum) metal alaşımları,
- Kurşun-antimon levhalarının içine daldırıldığı elektrolit(sülfürik asitten oluşan sıvı dolgu),
- Koruyucu kaplama, genellikle polipropilenden yapılır, ve daha az sıklıkta sert lastik, ebonit, bakalit vb.'den yapılmaktadır,
- Kağıt, lastik, fiberglas ve ahşap gibi diğer bileşenlerdir(Daniel v.d., 2003).

Kurşun-asitli bir aküde meydana gelen temel elektrokimyasal reaksiyon şu şekilde yazılabilir;



(Anonim2, 2005)

Kullanılmış bataryalardan kaynaklanan atıkları aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür;

- Katı atıklar: Atık bataryalar yüksek toksisiteye sahip metalik haldeki kurşunu(Pb) veya kurşun hamurunu(PbSO₄) ve bunun yanı sıra batarya kullanımından sonra arta kalan plastikler, kağıtlar gibi çeşitli materyalleri de içermektedirler.

- b) Sıvı atıklar: Bataryaların şarj ve deşarjları esnasında oksidasyon ve redüksiyondan arta kalan su ve asitleri içerirler.
- c) Hava kirleticileri: Kullanılmış bataryaların katı atık deponilerine çöp kamyonlarıyla taşınımı esnasında ortaya çıkan emisyonlar bu kirletici grubunu oluştururlar.

Akü sanayisinden kaynaklanan atıkları da sıvı ve emisyon halindeki atıklar olarak sınıflandırmak mümkündür. Özellikle prosesin işletilmesi esnasında yüksek oranda hava kirliliği yaratacak emisyonların oluştuğu bilinmektedir. Hava kirliliğini önlemek amacıyla filtreler kullanılabilir (EPA, 1995).

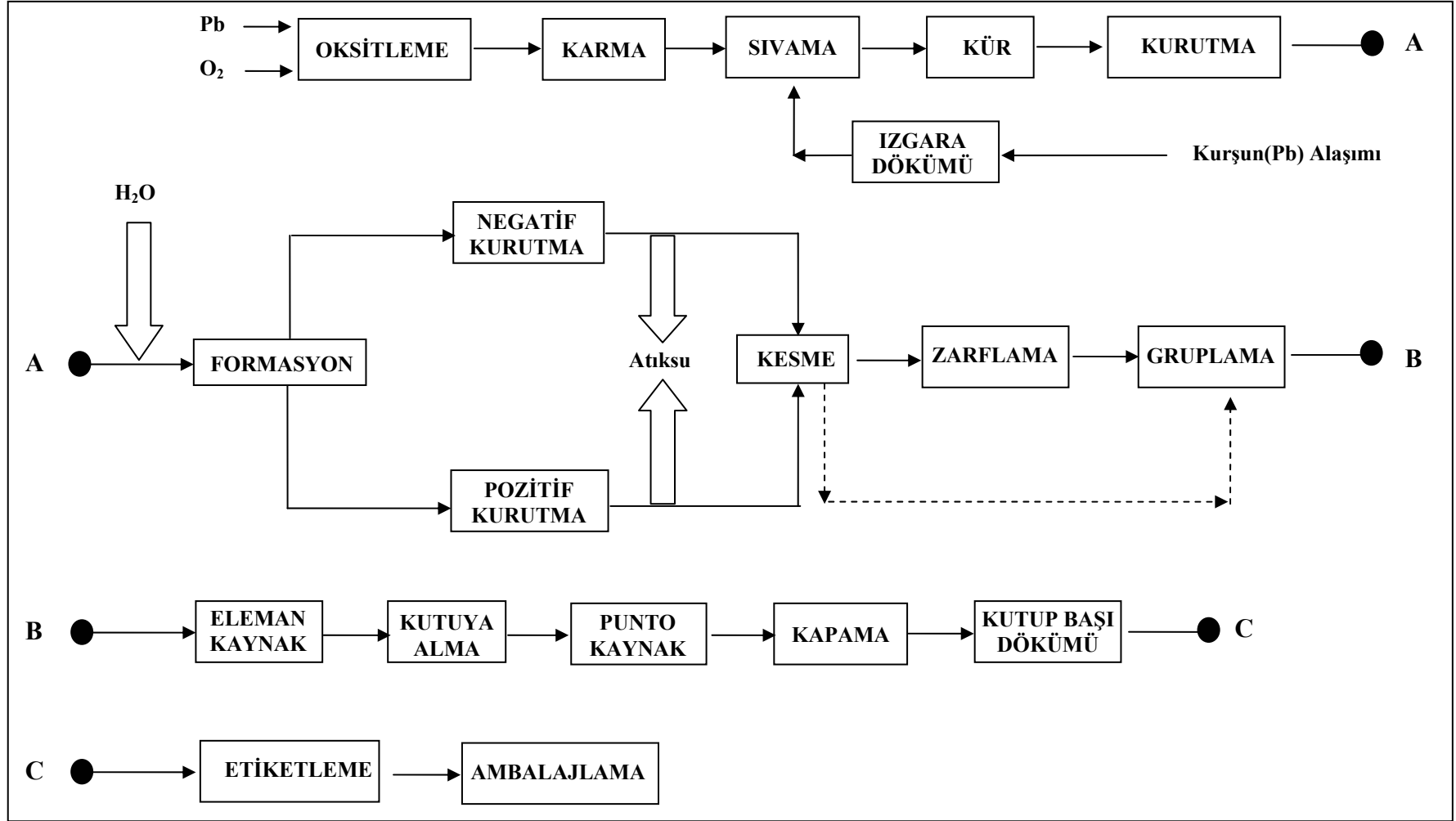
Oluşan emisyonların yanı sıra akü sanayi atıksuları da büyük önem teşkil etmektedir. Bu atıksuların ana kirletici faktörleri, sülfürik asit çözeltilerinden kaynaklanan düşük pH değerleri ve deşarj standartlarının üzerinde çözünür ve tanecik halindeki kurşun konsantrasyonlarıdır. Üç akü endüstrisiyle ilgili son zamanlarda yapılan bir araştırma, akü endüstrilerinden çıkan atıksuların pH değerlerinin 1,6 ile 2,9 arasında, çözünmüş kurşun konsantrasyonlarının ise 5 ile 15 mg/L arasında değiştiğini göstermiştir (Macchi v.d., 1993).

31.12.2004 tarihli Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği'nde akü sanayilerinden alıcı su ortamına deşarj edilecek atıksuların kalitesi Tablo 2.2'deki şekliyle belirlenmiştir.

Tablo 2.2: Akü sanayi atıksularına ait deşarj standartları

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT ÖRNEK 2 SAATLİK	KOMPOZİT ÖRNEK 24 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	250	-
Askıda Katı Madde (AKM)	(mg/L)	125	-
Yağ ve Gres	(mg/L)	20	-
Amonyum Azotu (NH₄-N)	(mg/L)	150	-
Sülfür (S⁻²)	(mg/L)	2	-
Kurşun (Pb)	(mg/L)	2	-
Cıva (Hg)	(mg/L)	0.05	-
Kadmiyum (Cd)	(mg/L)	-	0.2
Bakır (Cu)	(mg/L)	2	-
Nikel (Ni)	(mg/L)	3	-
Çinko (Zn)	(mg/L)	5	-
Gümüş (Ag)	(mg/L)	0.1	-
pH	-	6-9	6-9

Akü sanayi proses akım şeması Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Akü sanayisinde su genellikle formasyon işleminde kullanılmakta ve bu işlemde sonra atıksu olarak sistemi terk etmektedir.



Şekil 2.1. Akü sanayi proses akım şeması

2.3. Emülsiyon Sıvı Membran(ELM) Prosesi

1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon sıvı membran(ELM) ayırma sistemi üç fazdan oluşan bir prostedir. Bu fazlar dış, membran ve iç fazlardır(Ho ve Sirkar, 1992; Bartsch ve Way, 1996; Wan ve Zhang, 2002).

Bir ELM sistemi; birbirine karışmayan iki faz arasında su-yağ(W/O) emülsiyonu gibi stabil bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonrasında bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü, sürekli bir faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır(O'Brien ve Senske, 1989; Bhowal ve Datta, 1997; Lin ve Long, 1997; Okamoto v.d., 2000; Ho ve Poddar, 2001; Bhowal ve Datta, 2001).

Dış faz(sürekli, kaynak veya besleme faz); ekstrakte edilecek olan çözünmüş maddeyi içermektedir. Membran faz; fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon stabilitesini korumak için bir yüzey aktif madde içermektedir. Çözünmüş madde iç fazda(kuşatılmış,sıyırma veya alıcı faz), dış faza geri difüze olamayan bir türe dönüştürülmektedir. Dış fazdan membran faza difüze olan çözünmüş madde membran faz içerisine nüfuz eder ve reaksiyonla diğer bir maddeye dönüştürüldüğü iç faza ulaşır. Kütle transferi çözünmüş maddenin dış faz ve iç faz arasındaki konsantrasyon farkına(sürücü kuvvet) bağlıdır. İç fazdaki çözünmüş madde konsantrasyonu ELM sistemlerinde daima sıfırdır, böylece konsantrasyon sürücü kuvveti maksimize edilir(Devulapalli ve Jones, 1999).

ELM sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su-yağ-su(W/O/W) ve yağ-su-yağ(O/W/O) şeklinde dizayn edilebilmektedirler. W/O/W sisteminde; iki sucül fazı ayıran yağ fazı sıvı membran görevini üstlenirken, O/W/O sisteminde ise iki yağ fazı ayıran su fazının membran olarak işlev görmesinden söz edilebilir. W/O/W çoklu emülsiyonunda, yağ kürecikleri küçük su küreciklerini içermektedir ve yağ kürecikleri kendi başlarına sürekli su fazında dağılmaktadırlar. O/W/O çoklu emülsiyonları diğer taraftan büyük su kürecikleri içinde tutulmuş küçük yağ küreciklerinden ibaret olup sürekli bir yağ fazında dağılmaktadırlar(Bandyopadhyaya v.d., 1998; Pal, 1998; Lizon ve Ortiz, 2000). Uygulamada çoğunlukla su-yağ-su(W/O/W) sistemi kullanım alanı bulmaktadır.

ELM prosesinin kullanıldığı alanlar ve giderimi çalışılan maddeler Tablo 2.3'de detaylı olarak verilmektedirler. Bu teknolojiye, çözünmüş maddenin gideriminin yanı sıra konsantre edilmesi de söz konusudur.

Tablo 2.3: ELM prosesinin kullanım alanları

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ		
İnorganik Madde Giderimi		Organik Madde Giderimi
Ağır Metaller	Diğerleri	
Bakır(Teramoto v.d., 1983; Hu ve Wiencek, 1998; Chakravarti v.d.,2000; Uddin ve Kathiresan, 2000)	Amonyak	Fenol(Cahn ve Li, 1974; Kataoka v.d., 1989a; Wan v.d., 1997)
Cıva(Izatt v.d., 1987)	Sülfür	Asetik asit(Ma ve Shi, 1987)
Çinko(Draxler v.d.,1988; Kataoka v.d., 1989b; Teresa v.d., 1993)	Sodyum(Ye v.d., 1999)	Propiyonik asit
Kurşun(Izatt v.d., 1983; Raghuraman v.d., 1995)	Potasyum(Ye v.d., 1999)	Krezol
Kobalt(Gu ve Wasan, 1986; Draxler v.d.,1988; Wodzki v.d., 1990; Longquan v.d., 1997; Okamoto v.d., 2000)	Lityum	Anilin(Devulapalli ve Jones, 1999)
Krom(Okamoto v.d., 2000; Bhowal ve Datta, 2001)	Sezyum(El-Said v.d., 2003)	Klorofenol(Correia ve Carvalho, 2000a, 2000b)
Kadmiyum(Li v.d., 1997, 1998; Breembroek v.d., 2000; Urtiaga v.d., 2000)	Fosfat	
Nikel(Longquan v.d., 1997; Okamoto v.d., 2000; Uddin ve Kathiresan, 2000)	Kromat	
	Klorür	
	Sülfat	
	Uranyum(Hayworth v.d., 1983; Kulkarni v.d., 2002)	
	Gümüş	
	Molibden(Kulkarni ve Mahajani, 2002)	

Tablo 2.3(devamı).

BİYOKİMYA MÜHENDİSLİĞİ	KİMYA MÜHENDİSLİĞİ	TIP ECZACILIK
Amino asitler(Juang ve Wang, 2002)	Hidrokarbonların fraksiyonlanması(Garti ve Kovacs, 1991)	Kolesterol Giderimi
Penisilin G(Lee, 1999)	Lantanoidlerin ekstraksiyonu	Uyuşturucu madde tedavisi
Antibiyotikler(Sahoo ve Dutta, 2002)		Suni kırmızı kan hücrelerinin hazırlanması
Fosfolipidler		Kronik ürenin tedavisi
Laktik asit		Aşırı dozda ilaç tedavisi
Sitrik asit(Guzun v.d., 1999)		
Akrilik asit		

2.3.1. ELM Sistemlerinde Taşınım Mekanizmaları

ELM prosesinin etkinliği iki mekanizmayla açıklanabilmektedir. Bu mekanizmalar 1.Tip ve 2.Tip hızlandırma olarak adlandırılmaktadır(Bhowal ve Datta, 1997). Bunlar, bileşenlerin sürekli fazdan içerisine difüze oldukları tutuklanmış fazın kapasitesini ve membran faz içerisindeki kütle akısını maksimum hale getirmektedirler.

2.3.1.1. 1. Tip Hızlandırma

Difüze olan bileşenin iç fazdaki konsantrasyonunu minimuma indirmek için kullanılır. Bu halde, sürekli faz içerisindeki bileşen membran faz içerisinde çözünür ve çözülmüş halde membran boyunca difüze olarak iç faza girer. İç faz içerisindeki reaktif ile reaksiyon sonucunda membran içerisinden geriye difüze olmayan (membranda çözünmeyen) bir ürün oluşur ve bu suretle membran boyunca olan konsantrasyon gradiyenti(değişim) muhafaza edilir. Bu tip transfer mekanizması Şekil 2.2’de gösterildiği gibi, atık sulardan fenolün ayrılmasında kullanılır. NaOH, emülsiyon damlacıkları içerisinde reaktif olarak tutuklanır ve fenol ile reaksiyona girerek sodyum fenolat verir. Fenol, organik tipi bir sıvı membran içerisinde çözünerek membran içerisinden difüze olur. Halbuki sodyum fenolat, bu membranda çözünmez ve bu nedenle de arıtmakta olan sulu faza geri difüze olamaz. Bu mekanizma zayıf asit ve bazlara da benzer şekilde uygulanabilir(Tutkun v.d., 1991).

Tip 1 taşınım mekanizmasının kullanıldığı ELM sistemleriyle yürütülmüş olan çalışmalardan bazıları Tablo 2.4’te sunulmaktadır.

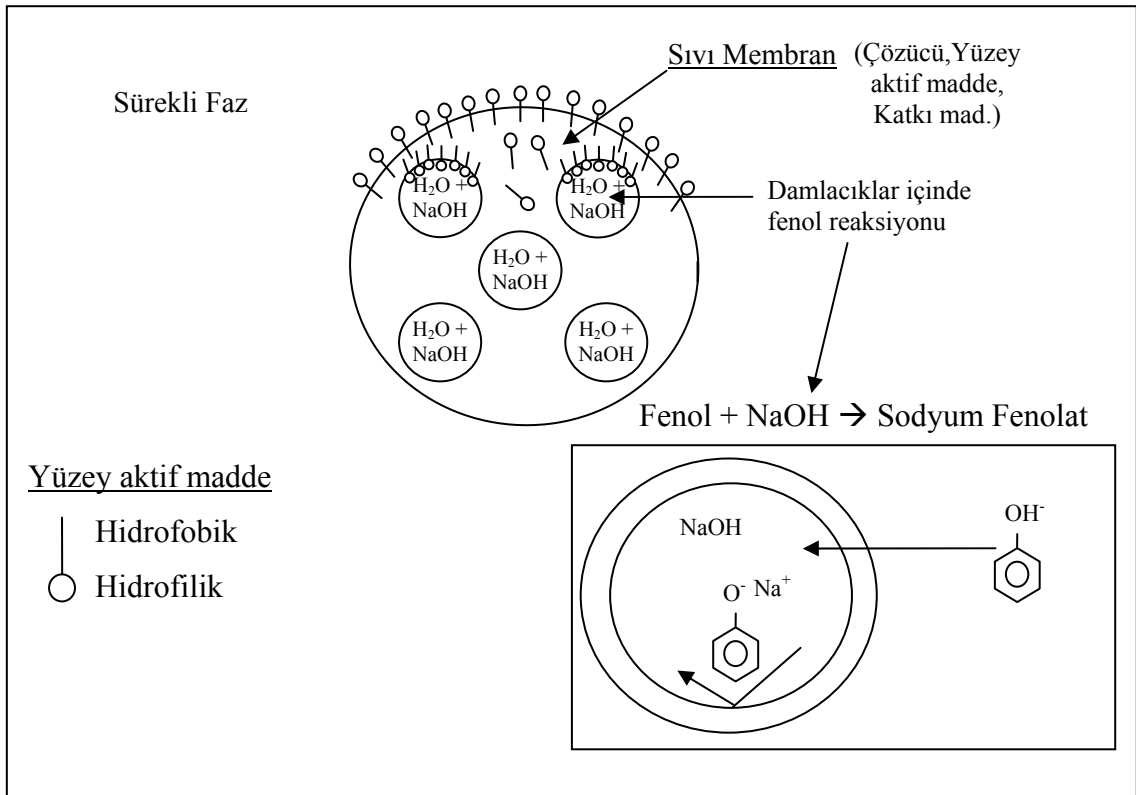
2.3.1.2. 2. Tip Hızlandırma

Metal iyonları gibi iyonik çözülmüş maddeler, organik sıvı membran fazda çözünemezler. Sonuç olarak, Tip 2 mekanizması, organik sıvı membrana organik bir ekstrakte edici veya şelatlayıcı(kıskaçlayıcı) maddenin ilavesini gerekli kılmaktadır(Way ve Ho, 1996). Membran içerisinde taşıyıcı bileşikler bulundurmaları suretiyle, difüze olan bileşenlerin membran boyunca taşınmaları sağlanır. Bu teknik atıksulardan veya maden işletmelerindeki liçing çözeltilerinden metallerin ayrılmasında kullanılır(Tutkun v.d., 1991) ve şematik olarak Şekil 2.3’de gösterilmektedir. Metal iyonlarının uygun proses şartlarındaki ekstraksiyonu, membran-sürekli faz ara

yüzeyinde, sıyırma işlemi ise membran-iç faz ara yüzeyinde meydana gelir(Gu ve Wasan, 1986).

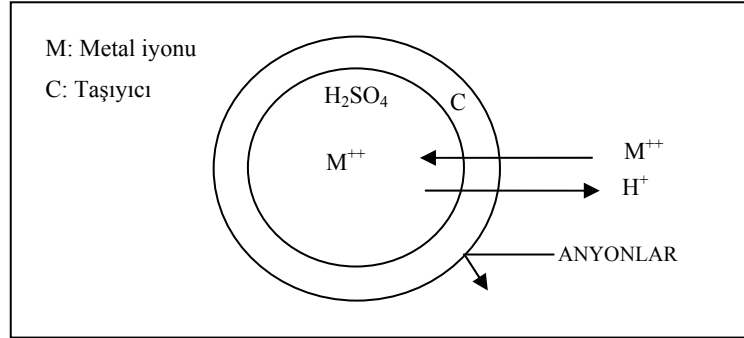
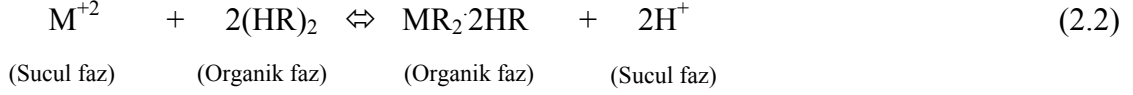
Tablo 2.4: Tip 1 taşınım mekanizmasının kullanıldığı ELM sistemleri(Ho ve Sirkar, 1992; Ho ve Li, 1996)

Çalışılan Madde	Dış Faz	Membran Faz		İç Faz	Verimlilik
		Y.Akt. Madde	Çözücü Madde		
Fenol	ϕ OH (1 g/L)	LMS-2 (Anyon tipi) %3,5 kt	Kerosen % 89,8 Parafin % 6,7	%5 NaOH	%99,9
Amonyak	NH_3 (1,2g/L)	Span 80 (%4)	Parafin (%96)	H_2SO_4 (%20)	% 99,5
Kolesterol	Kan	Span 80	Parafin	Saponin	% 80-85
Siyanür	HCN (0,1g/L) pH 6-7	Poliamin E44 (%1)	Kerosen Parafin	NaOH	% 99
Nitrat	NaNO_3 (0,22 g/L)	Span 80 (%2)	S100N	H_2SO_4 (%20) FeSO_4 (%20) H_2O (%30)	% 84
Alkaloid	Berberin Ephedrin pH 10	Span 80 (%2)	Kerosen	HCl (0,2N)	~ % 100
Asetik Asit	CH_3COOH (1-5g/L)	ECA4360 (%4)	LOPS	NaOH	> % 90



Şekil 2.2. Fenol gideriminde kullanılan bir sıvı membran sisteminin şematik diyagramı(Tutkun v.d., 1991; Skelland ve Meng, 1999)

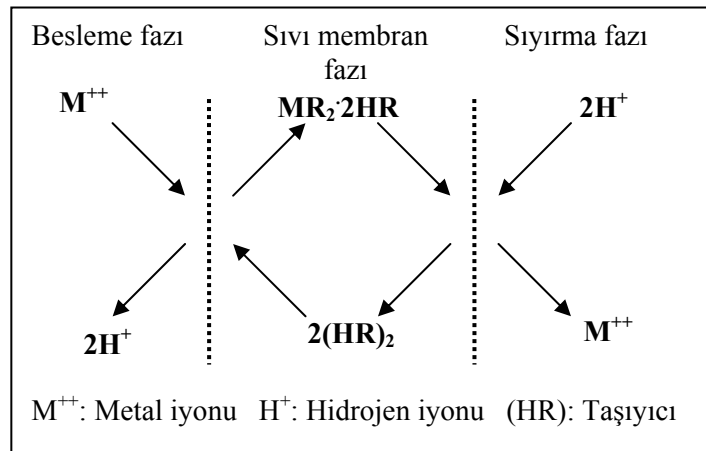
Bu tip hızlandırmada dış sucul fazda bulunan bir metal iyonu(M^{++}) membran fazda MR_2 kompleksini oluşturmak için dış ara yüzeyde HR(ekstrakte edici) taşıyıcı bileşiğiyle aşağıdaki gibi reaksiyona girer;



Şekil 2.3. Tip 2 hızlandırma (taşıyıcıyla hızlandırılmış taşınım) (Ho ve Li, 1996)

Taşıyıcı HR, sıvı bir iyon değiştirici ekstrakte edici maddenin protonlanmış formudur ve Şekil 2.3'de C ile gösterilmektedir. Reaksiyon, membran fazda metal kompleksini oluşturur ve protonları dış sucul faza serbest bırakır. Daha sonra metal kompleksi, iç ara yüzeyde sıyırma reaksiyonunun gerçekleştiği iç faza membran fazdan geçerek difüze olur.

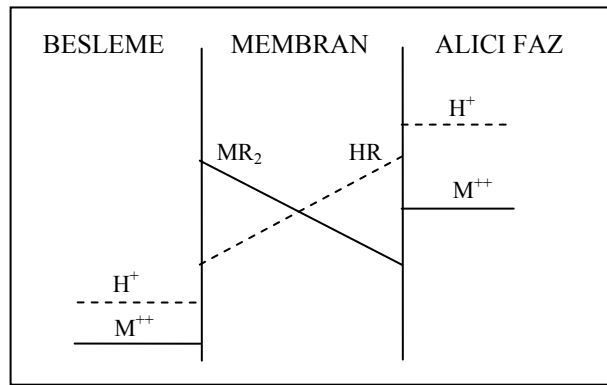
İki değerlikli metal iyonunun ekstraksiyon prosesi modeli Şekil 2.4'de gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Sıvı membran fazından metal permeasyonu için model

İç fazdaki konsantre asit, metal iyonunu oluşturmak için membran fazdan iç faza doğru metali sıyrır ve membran fazda protonları ekstrakte edici maddeye verir. Protonlar metal iyonlarıyla yer değiştirir.

Konsantre asit Eşitlik 2.2’de gösterilen reaksiyonu sola doğru ilerletir ve iç faza yakın olan ara yüzeyde MR_2 kompleksinin düşük konsantrasyonunu sürdürür ve bu esnada dış ve iç ara yüzeyler arasındaki metal kompleksi konsantrasyon farkına göre yüksek bir sürücü kuvvet ve bu suretle de yüksek bir ekstraksiyon hızı sağlar. Bu tip hızlandırma için konsantrasyon profilleri Şekil 2.5’de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Taşıyıcıyla hızlandırılmış taşınım (Tip 2 hızlandırma) için konsantrasyon profillerinin şematik gösterimi

Burada M^{++} metal iyonudur. Protonların iç fazdan dış faza sürekli taşınımının neden olduğu sürücü kuvvet aracılığıyla, yüksek ekstraksiyon hızı elde edilmektedir. Konsantre asit, metal iyonunun iç fazda etkili bir şekilde konsantre edilmesini sağlamaktadır ve bunun sonucu olarak yüksek ekstraksiyon kapasitesi elde edilmektedir. Metal iyonu konsantrasyonu dış besleme fazındakinden 70 kat daha fazla olabilmektedir. Şekil 2.3’den de görülebildiği gibi dış besleme fazındaki anyonlar, ekstrakte edici maddeyle kompleks yapamazlar ve çözünmüş madde akısının proton akısından zıt yönde olduğu karşı taşınım için böylelikle geri çevrilirler. Karşı taşınımında, metaller için ekstrakte edici maddeler anyon ligandlarını oluştururlar; bu sonuçla bu ekstrakte edici maddeler anyonlarla kompleks yapamazlar (Ho ve Sirkar, 1992).

Tip 2 hızlandırma mekanizması kullanılarak yürütülen çalışmalar Tablo 2.5’de verilmektedir.

Tablo 2.5: Tip 2 taşınım mekanizmasının kullanıldığı ELM sistemleri(Ho ve Sirkar, 1992; Ho ve Li, 1996)

Çalışılan Madde	Dış Faz	Membran Faz			İç Faz	Verim
		Ekstrakte Edici	Y.Akt. Madde	Çözücü		
Baryum	Ba ⁺² (Mg ⁺² ,Ca ⁺² ,Sr ⁺² ; her biri 0,01N) pH 8,5	Karboksilik saf eter (0,01M)	Span 80 (%5)	Min.Yağ/Toluen	HCl (0,2M)	-
Kadmiyum	Cd(CN) ₄ ⁻²	Aliquat336	Span 80(%0,1) Poliamin(%3)	S100N	EDTA pH 4-6	%99
Seryum	Ce ⁺³	TOPO (0,01M)	Span 80/20 (%3)	Sikloheksan	Sod.sitrat pH 8	%98,5
Sezyum	Cs ⁺ (0,001M)	8,8 ¹ -dibromo-bis (1,2-dikarboli) Co(III) (Br ₂ DCC) (0,002M)	Span 80/85 (%3,3; 2:1)	Nitrobenzen	Sod.sitrat (0,05M)	%96
Krom	Cr ₂ O ₇ ⁻² (0,3g/L)	Alamin336	Span 80(%0,1) Poliamin(%3)	İzoparafın	NaOH (%10-20)	%99,7
	Cr ₂ O ₇ ⁻² (0,06g/L)	TOA (%1)	LMS-2 (%4)	Kerosen	NaOH (%5)	%99,8
Kobalt	Co(NO ₃) ₂ 0,5M KNO ₃ pH 3,1	D2EHPA (%6,3)	Span 80 (%2)	Sikloheksan	HNO ₃ (2M)	~%90
	Co ⁺² pH 7,95	LIX64N (%0,36)	Span 80	Toluen	EDTA (0,005M)	%99

Tablo 2.5(devamı).

Çalışılan Madde	Dış Faz	Membran Faz			İç Faz	Verim
		Ekstrakte Edici	Y.Akt. Madde	Çözücü		
Stronsiyum	Sr ⁺² (1.10 ⁻⁴ M) HCl(0,01N)	Br ₂ DCC (2.10 ⁻³ M)	Span 80/85 (%3,3; 2:1)	Nitrobenzen	Sod.sitrat (0,05M)	%96
Teknetyum	TcO ₄ ⁻ HNO ₃ (0,1N)	Aliquat336 (%0,5)	Span 80 (%3)	Sikloheksan	NaClO ₄ (1M)	%92
Uranyum	UO ₂ ⁺² (~0,16g/L) H ₃ PO ₄ (~6M)	D2EHPA/TOPO	Poliamin	LOPS	İndirgen Fe(II)	>%90
	UO ₂ ⁺² H ₂ SO ₄ (0,34M)	TNOA	Span 80	Kerosen	Na ₂ CO ₃	%95
Vanadyum	VO ₃ ⁻ (16-604mg/L) H ₂ SO ₄	TNOA (%2)	Suksimit türevi (%4)	Kerosen	Na ₂ CO ₃	%95
Çinko	Zn ⁺² (0,5g/L)	DTPA (%2-4)	ECA4360 (%2)	ShellsolT	H ₂ SO ₄ (250g/L)	%99,5
Siyanür	130 mg/L CN ⁻	Extractant M (Protonlanmış Kasyon tipi) (%5)	Lan 113-b (veya Poliamin) (%2)	Kerosen	%0,8 NaOH	%99,6
Ağır Metaller	230 mg/L Zn ⁺² , 2,7mg/L Cd ⁺² , 1,1 mg/L Cu ⁺² , 0,5 mg/L Pb ⁺²	MTPA (%5)	ECA 11522 Poliamin (%3)	Shellsol T	H ₂ SO ₄ 250 g/L	%99

Tablo 2.5(devamı).

Çalışılan Madde	Dış Faz	Membran Faz			İç Faz	Verim
		Ekstrakte Edici	Y.Akt. Madde	Çözücü		
Cıva	Hg ⁺² (2,5-190mg/L)	1,1-Dibütil-3-benzoyil-tiyüüre	Rofetan OM (yağ esteri;%3,5)	Dekan	HCl (0,2N) Tiyüüre (7,6g/L)	%96
	HgCl ₄ ⁻ (1,1g/L)	Alamin336	Span80(%0,1) Poliamin(%3)	S100N	NaOH	>%99
Molibden	Mo ₇ O ₂₄ ⁻⁶ (1,06g/L) H ₂ SO ₄ (16g/L)	TNOA (0,02M)	Span 80 (%5)	Kerosen	Na ₂ CO ₃ (2M)	%99,5
Fosfat	PO ₄ ⁻³ (%0,27-0,57)	Aminler	Span 80 (%1-2) Poliamin	İzoparafın	CaCl ₂ + NH ₄ OH [Ca(OH) ₂]	% 91-98
Nadir Toprak Elementleri	13,9 mg/L La ⁺³ 15,2 mg/L Eu ⁺³ 17,5 mg/L Lu ⁺³	2-(sym-dibenzo-16-taç-5-oksi) heksanoik asit	Span 80 (%5)	Toluen M.Yağ	HNO ₃	%99<
	0,0001M Pr ⁺³ 0,00035 Nd ⁺³ 0,0008 M La ⁺³	PC-88A 0,05 M	2C ₁₈ Δ ⁹ GEC ₂ QA 0,02 M	n-Heptan	0,5 M H ₂ SO ₄	Pr ⁺³ ve Nd ⁺³ için %99<
Gümüş	Ag ⁺ (Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ , Mg ⁺² , Sr ⁺² , Ba ⁺² , Pb ⁺² , Zn ⁺²)	DC18C6	Span 80 (%3)	Toluen	Li ₂ S ₂ O ₃ (0,05M)	-

Tablo 2.5(devamı).

Çalışılan Madde	Dış Faz	Membran Faz			İç Faz	Verim
		Ekstrakte Edici	Y.Akt. Madde	Çözücü		
Kobalt Mangan	Co ⁺² (0,82-0,86g/L) Mn ⁺² (1,38-1,44g/L)	TBP	Span 80	-	-	Co: %95 Mn: %98
Bakır	Cu ⁺² (Mg ⁺² , Al ⁺³ , Fe ⁺² , Fe ⁺³)	LIX64N (%2,5)	Poliamin (%2)	S100N	H ₂ SO ₄ (%20)	%99
Altın	AuCl ₄ ⁻ (Pt, Pd, Ag, Cu, Pb, Fe) pH 2,54	N503	Poliamin E644 (%4)	Kerosen Parafin	Na ₂ SO ₃	>%97
Demir	FeCl ₄ ⁻ (5mM)	CH ₃ (C ₈ H ₁₇) ₃ NCl (5mM)	Span 80 (%2)	Toluen	HCl (1N)	-
Nikel	H ₂ SO ₄ 'te 400-6000mg/L Ni ⁺²	DTPA %5 kt	ECA 11522 Poliamin (%3)	Shellsol T(Parafin)	250 g/L H ₂ SO ₄	%99,8
Penisilin	0,408 M sitrat tamponunda 0,02 M Penisilin G	Amberlite LA2 İkincil Amin 0,01 M	ECA 4360J Poliamin (%5)	Kerosen	0,1 M Na ₂ CO ₃	%80-95

2.3.2. Emülsiyon Sıvı Membran Katkı Maddeleri

Emülsiyon tipi sıvı membranlar için membran fazın bileşimi aşağıdaki genel formülle verilebilir.

$$\text{Membran Faz} = \text{Çözücü} + \text{Yüzey aktif madde} + (X) + (Y) \quad (2.3)$$

X = Taşıyıcı veya ekstrakte edici

Y = Katkı maddeleri olup, genelde membran viskozitesini ayarlamak, seçiciliği arttırmak vs. gayesi ile ilave edilirler(Tutkun ve Kumbasar, 1992).

2.3.2.1. Yüzey Aktif Madde

Yüzey aktif bir madde, bir yüzeyde veya ara yüzeyde toplanma eğilimi gösteren bir maddedir. Ara yüzey, iki maddenin temas ettiği alandır.

Bir sıvının yüzey gerilimi, sıvının yüzeyindeki moleküllerden daha alt yüzeyindeki moleküllerin çekim kuvvetlerinin neden olduğu bir iç basınçtır. Bu moleküler çekim kuvveti, sıvının akma ve diğer bir madde ile geniş bir ara yüzey oluşturma eğilimini sınırlandırmaya yönelik olan iç doğru bir çekiş veya bir iç basınç yaratır.

Yüzey gerilimi(veya ara yüzey bir yüzey değilse ara yüzeysel gerilim), yüzeylerin birbirleriyle temas kurma eğilimlerini belirlemektedir. Bu yüzden, yüzey gerilimi bir sıvı küreciğinin şeklinden sorumludur. Yüzey gerilimi yüksekse, sıvı içindeki moleküller birbirini çok fazla çekecektir. Bazı sıvı maddeler için yüzey gerilimleri Tablo 2.6'da verilmektedir.

Tablo 2.6: Bazı sıvı maddelerin yüzey gerilim değerleri(Perkins, 1998)

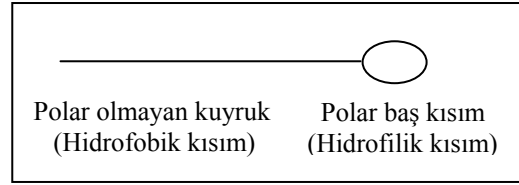
Madde	Yüzey Gerilimi
Su	73 din/cm
Cıva	480 din/cm
Benzen	28 din/cm
Etanol	22 din/cm

Etanol, düşük yüzey geriliminden dolayı akar ve katı bir madde ile suyunkinden daha büyük bir temas(yüzey) alanı oluşturabilir. Cıva, çok yüksek olan yüzey gerilimi nedeniyle akmaz; fakat elverişli durumlarda küreciklere ayrılır.

Yüzey aktif maddeler bir maddenin moleküllerinin gücünü, diğer bir maddeyle etkileştirerek engellemek suretiyle maddenin yüzey gerilimini düşürür. Endüstriyel uygulamalarda kullanılan yüzey aktif maddeler genellikle düşük konsantrasyonlarda kullanıldıklarında yüzey gerilimini düşürebilmektedirler(Perkins, 1998).

Membran teknolojisinde birbiriyle karışmayan sıvılar genellikle su ve yağdır. Emülsiyon stabilitesi, çoğunlukla yüzey aktif madde tarafından etkilenir(Devulapalli ve Jones, 1999). Karışmayan iki sıvının ara yüzey geriliminin azalması, esas olarak emülsiyon oluşumunu kolaylaştırır. Yüzey aktif bir maddenin ilavesi, istenen bu azalmaya neden olur. Madde hem su, hem de organik madde ile etkileşime girmelidir(Tutkun v.d., 1991).

Kimyasal olarak, yüzey aktif maddeler amfifatik(iki ortamlı) moleküllerdir. Belirgin bir şekilde iki farklı karakteristiğe sahip olup, bunlar polar ve polar olmayan şeklinde aynı molekülün farklı kısımları olarak ifade edilebilirler. Bu nedenle, yüzey aktif madde molekülü hem hidrofilik(suyu seven) hem de hidrofobik(suyu sevmeyen) karakteristiğe sahiptir. Sembolik olarak, bir yüzey aktif madde molekülü bir polar baş kısma sahip ve polar olmayan bir kuyruğa sahip olarak Şekil 2.6'daki gibi gösterilebilir.

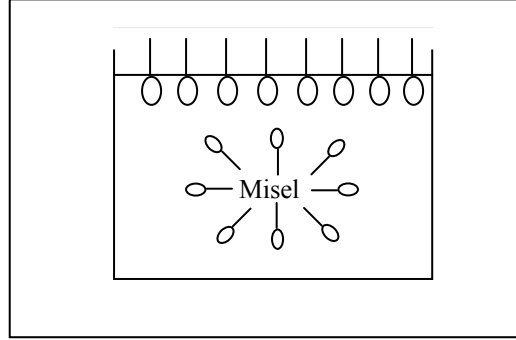


Şekil 2.6. Yüzey aktif madde molekülünün sembolik olarak gösterimi(Perkins, 1998)

Bir yüzey aktif maddedeki hidrofobik grup, sulu ortamdaki kullanım için genellikle bir hidrokarbon zinciri olmakla birlikte, uygun uzunluktaki bir florokarbon veya siloksan zinciri de olabilmektedir. Hidrofilik grup, polar olup ya iyonik yapıda ya da iyonik olmayan yapıda olabilir.

Yüzey aktif madde molekülleri hem hidrofilik hem de hidrofobik kısımlara sahip oldukları için, suda onlar için en çekici olan yer, suya karşı olan çekme ve itme kuvvetlerinin dengelenebildiği yüzeydir. Yüzey aktif maddelerin moleküller arasındaki doğal çekme ve itme kuvvetlerini dengelemek için etkileşime girmeleri için diğer bir yol misellerin oluşumudur. Yüzey aktif madde molekülleri suda miseller oluşturarak bir araya gelirler(Şekil 2.7). Miseller hidrofobik iç bölgeden oluşmakta ve burada

hidrofobik kuyruklar birbirleriyle etkileşime girmektedirler. Bu hidrofobik bölgeler, hidrofilik bölgeler ile kuşatılmış olup, burada yüzey aktif madde moleküllerinin baş kısımları suyla etkileşmektedirler.



Şekil 2.7. Bir sıvı içerisinde yüzeyde ve yüzey aktif miselindeki yüzey aktif moleküllerinin şematik gösterimi(Perkins, 1998)

Suda, çok düşük konsantrasyonlardaki yüzey aktif molekülleri birleşmezler. Suda yüksek konsantrasyonlarda yüzey aktif maddenin bulunması durumunda miseller oluşur. Misellerin oluştuğu konsantrasyona kritik misel konsantrasyonu(CMC) denmektedir. Suyun yüzey gerilimi dik bir düşüşe geçer ve karışımın yıkama gücü kritik misel konsantrasyonunda artış gösterir(Perkins, 1998).

İyi yüzey aktif maddeler, ara yüzey gerilimini 5-10 kat kadar azaltabilirler. Genelde yüzey aktif madde, su ve organik maddeden birinde daha fazla çözünür ve sonuçta bu maddelerin yüzey gerilimi büyük oranda azalır, damla oluşumu ise yüzey gerilimi daha büyük olabilecek olan diğer fazda olur(Tutkun v.d., 1991).

Yüzey aktif madde konsantrasyonunun arttırılması, emülsiyonun birleşmeye olan direncini iyileştiren adsorpsiyon tabakasının stabilitesini arttırır. Emülsiyondaki sucul iç faz küreciklerinin yarıçapı, yüzey aktif madde konsantrasyonunda meydana gelen artışla başlangıçta azalmaktadır ve daha sonrasında sabit kalmaktadır. Bu, verilen bir yüzey aktif madde miktarı için dağıtılmış fazın, ara yüzey alanını minimize etme eğiliminden meydana gelmektedir. İç fazın yüksek derecedeki dispersiyonuna karşın, kürecikler ara yüzeyde adsorpsiyonun kısıtlayıcı değerine yakın olan bir yüzey aktif madde içeriğine ulaşıncaya kadar birleşmektedirler. Dispersiyonun bir sonucu olarak oluşan iç faz kürelerinin tümünün stabilizasyonu için yeterli miktarda yüzey aktif madde mevcut

olduğu zaman, maksimum bir emülsiyon stabilitesi ve de minimum bir birleşme hız sabiti elde edilir.

Emülsiyonda ara yüzeydeki adsorpsiyon tabakasının doyurulması için gerekli olandan daha fazla miktarda arttırılan yüzey aktif madde konsantrasyonu, dağılmış faz kürelerinin arasındaki itme enerjisini azaltmak suretiyle kürelerin birleşme hızının artmasına ve emülsiyon stabilitesinin düşmesine neden olmaktadır(Yurtov ve Koroleva, 1996).

ELM'ler üzerine yapılan daha önceki laboratuvar çalışmalarında, çoğunlukla emülsiyon stabilitesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Fakat ticari ölçekte yüzey aktif maddelerin sadece stabilizeyi sağlamaları yeterli görülmemektedir. İdeal bir yüzey aktif madde aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır;

- a) Ozmotik şişmeyi hafifletmek suretiyle işlem esnasında neredeyse hiç su taşımamalıdır.
- b) Membran fazdaki ekstrakte edici maddeyle reaksiyona girmemelidir; girse bile, reaksiyon, ekstrakte edici maddenin bozulmasını hızlandırmaktan ziyade ekstraksiyon prosesini ilerletmelidir.
- c) Kütle transferine karşı düşük bir ara yüzeysel dirence sahip olmalıdır.
- d) Demülsifikasyonu engellememelidir.
- e) Membran fazda çözünebilir fakat dış ve iç fazlarda çözünemez olmalıdır.
- f) Asitlere, bazlara ve bakterilere karşı kararlı olmalıdır.

Buna ek olarak, seçilen yüzey aktif madde ekonomik ve çevresel konularda ucuz olmalı, toksik olmamalıdır.

Yüzey aktif maddeler hidrofilik gruplarının yapılarına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler;

- **Anyonik:** Hidrofilik baş kısım negatif yüklüdür.
- **Katyonik:** Hidrofilik baş kısım pozitif yüklüdür.
- **İyonik olmayan:** Hidrofilik baş kısım polardır; fakat tam olarak yüklü değildir.
- **Amfoterik:** Molekül, hem potansiyel pozitif hem de negatif gruplara sahiptir; yük ortamın pH değerine göre değişmektedir(Perkins, 1998).

Hidrofilik ve hidrofobik karakterin oransal miktarları yüzey aktif maddenin hidrofil-lipofil dengesi(HLB) olarak ifade edilebilir. HLB değerleri bazen, yüzey aktif maddelerin emülsifikasyon davranışlarıyla ilgili olan deneyimler ve gözlemlerle

belirlenir. Aynı şekilde, HLB değerleri emülsifiye edilmesi gereken maddelerle belirlenirler.

HLB değerleri, yüzey aktif maddelerin emülsifikasyon tavırları için indikatör olarak kullanılabilirler. Genel bir kural olarak, yağda iyi çözünebilen yüzey aktif maddeler su-yağ(W/O) emülsiyonlarını oluştururken; suda iyi çözünebilen yüzey aktif maddeler yağ-su(O/W) emülsiyonlarını oluştururlar. HLB değerleri, suda yüzey aktif maddelerin davranışları için iyi bir indikatördür. Bazı HLB değerlerine göre yüzey aktif maddelerin davranışları Tablo 2.7’de verilmektedir.

Tablo 2.7: HLB değerlerine göre yüzey aktif maddelerin sudaki davranışları

HLB Değeri	Sudaki Davranış
1-4	Disperse olamaz
3-10	Süt renginde dispersiyonlar oluşturur.
10-13	Yarı saydam dispersiyonlar oluşturur.
>13	Berrak çözeltiler oluşturur.

Uygulamada, HLB değerleri yüzey aktif madde seçiminde kabaca bir yol gösterici olarak kullanılabilir, çünkü sıcaklık ve emülsifiye edilecek maddelerin yapısı gibi değişkenler önemlidir. Çoğu durumda, karışık bir yüzey aktif madde sistemi, tek bir yüzey aktif maddeninkinden daha iyi bir emülsifikasyon ortaya koyacaktır (Perkins,1998). Bazı yüzey aktif maddelerin HLB değerleri Tablo 2.8’de verilmektedir.

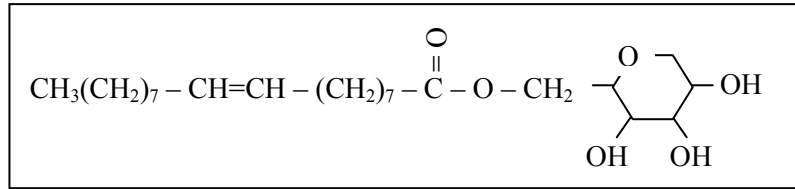
Ne yazık ki, ELM’ler için özelleştirilmiş yüzey aktif maddeleri araştırmak ve sentezlemek için şu ana kadar sadece birkaç çalışma yapılmıştır. En fazla kullanılan yüzey aktif maddeler Span 80, ECA 4360 ve bunların türevleridir. Bu maddelerin moleküler gösterimleri sırasıyla Şekil 2.8 ve 2.9’da yer almaktadır.

Span 80 (sorbitan monooleat) 428 g/mol’lük bir moleküler ağırlığa sahip iyonik olmayan bir yüzey aktif maddedir. Yapısı Şekil 2.8’de gösterilmektedir.

Span 80’nin ticari ürünü dioleat ve trioleat gibi bazı safsızlıkları içermektedir. Span 80 oldukça iyi bir emülsifiye edicidir ve bu nedenle de ELM çalışmalarında geniş çapta kullanılmaktadır. Ekstraksiyon işlemleri esnasında, Span 80’le oluşturulmuş membranlar kütle transferine karşı diğer yüzey aktif maddelilerden daha az direnç gösterirler.

Tablo 2.8: Bazı yüzey aktif maddeler ve HLB değerleri(Anonim1, 2005)

Yüzey Aktif Madde	HLB	Yüzey Aktif Madde	HLB
Sorbitan trioleat (Span 85)	1,8	Polioksietilen sorbitan tristearat (Tween 65)	10,5
Sorbitan tristearat (Span 65)	2,1	Polioksietilen sorbitan trioleat (Tween 85)	11,0
Sorbitan sesquioleat (Arlacel 83)	3,7	Polietilen glikol 400 monostearat	11,6
Gliseril monostearat	3,8	Polisorbat 60 (Tween 60)	14,9
Sorbitan monooleat (Span 80)	4,3	Polisorbat 80 (Tween 80)	15,0
Sorbitan monostearat (Span 60)	4,7	Polioksietilen monostearat (Myrj 49)	15,0
Sorbitan monopalmitat (Span 40)	6,7	Polisorbat 40 (Tween 40)	15,6
Sorbitan monolaurat (Span 20)	8,6	Polisorbat 20 (Tween 20)	16,7

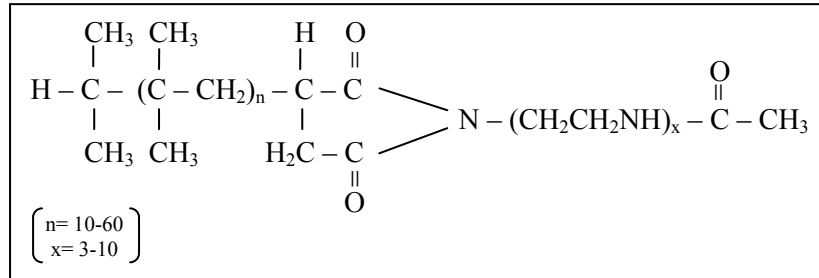
**Şekil 2.8.** Sorbitan Monooleat'ın moleküler gösterimi(Mikucki ve Osseo-Asare, 1986; Ho ve Sirkar, 1992)

Span 80 bununla birlikte, bazı dezavantajlara da sahiptir. Su molekülleri için iyi bir taşıyıcıdır ve bundan dolayı emülsiyonun ozmotik şişmesini destekler. Bir emülsifiye edici madde olan Span 80'nin diğer bir dezavantajı, özellikle iç faz içerisine NaOH katıldığı zaman ortaya çıkan yetersiz kimyasal stabilitesidir. Buna ilave olarak Span 80 aynı zamanda sucul fazda yüksek çözünürlüğe sahiptir. Bu da diğer bir problem olarak ortaya çıkar ve yüksek reaktif madde kaybına neden olur.

ECA 4360 yaklaşık 1800 g/mol'lük bir moleküler ağırlığa sahip, iyonik olmayan bir poliamindir. Yapısı Şekil 2.9'da gösterilmektedir.

ECA 4360 ve türevlerinde, polar gruplar bir polimerik moleküler zincir üzerine yerleşmişlerdir ve böylelikle ortaya çıkan molekül, polar gruplardan dolayı hem bir

yüzey aktif madde hem de polimetrik omurgadan dolayı membran kuvvetlendirici bir katkı maddesidir.



Şekil 2.9. ECA 4360'ın yapısal gösterimi(Ho ve Sirkar, 1992)

ECA 4360, Span 80 ile karşılaştırıldığı zaman çok stabil emülsiyonlar oluşturabilmektedir ve Span 80'den daha az emülsiyon şişmesine neden olmaktadır. Suda daha az çözünebilir ve özellikle bazlara karşı yüksek kimyasal stabilite gösterir. Buna ilaveten, 120°C'ye kadar kullanılabilir. ECA 4360'ın bu özelliklerinden de anlaşılacağı gibi poliaminler ELM'ler için sorbitol esterlerinden(Span 80) daha iyi emülsifiye edici maddelerdir.

ECA 4360'ın kusurlarından bir tanesi organik ve inorganik asitlerle etkileşimidir. Yapılan çalışmalarda iç faz olarak nitrik asit kullanıldığında, ECA 4360'lı membranın yetersiz stabilite gösterdiği bulunmuştur. ECA 4360'ın diğer bir dezavantajı ara yüzeyel kütle transferine karşı olan yüksek direncidir. Bu, membran ara yüzeylerinde poliamin moleküllerinin sıkı bir şekilde sarılmış sert filminin oluşumuna bağlanabilir. Bu ara yüzeyel film, çözülmüş maddenin geçmesi gereken bir bariyer olarak ele alınabilir. Bazı durumlarda ECA 4360, membran fazdaki ekstrakte edici maddenin bozulmasına neden olabilmektedir.

Son yıllarda, bazı araştırmacılar yüzey aktif maddelerin birleştirilmesinin, sorbitol esterinin ve poliamin yüzey aktifinin tek başına kullanımından ortaya çıkacak eksikliklerin üstesinden gelmede bir çıkar yol olduğunu kaydetmişlerdir. Örnek olarak, tek başına ECA 4360 içeren bir membran düşük ozmotik şişme gösterirken kütle transferine karşı yüksek direnç sergilemektedir. Buna karşın, Span 80'li membranlar yüksek şişme gösterirken kütle transferine karşı düşük direnç ortaya koyarlar. Yapılan çalışmalarda, ECA 4360'lı bir membrana %2 oranında Span 80 eklemek suretiyle, kütle

transfer direnci yeteri kadar düşürülmüştür ki, bu esnada şişme de normal düzeydedir(Ho ve Sirkar, 1992).

Son zamanlarda ELM’de yüzey aktif maddenin önemli rolü görülmüş ve çalışmalar ELM ayırma prosesleri için uygun olan yeni yüzey aktif maddelerin gelişimi üzerine odaklanmıştır. Wan v.d.(2001) daha önce yapmış oldukları çalışmalarda polimerik yüzey aktif maddeler olan LMS-1, LMS-2 ve LMS-3’ün sıvı membranı kuvvetlendirmede ve oluşan emülsiyonunun stabilitesini arttırmada Span 80 ve poliamin tipi bir yüzey aktif madde olan ENJ-3029 gibi tipik ticari yüzey aktif maddelere göre daha üstün nitelikli olduğunu bulmuşlardır. Çoğunlukla hidrofilik bölgede oldukça düşük elektronegatifliğe sahip olan azottan oluşan yüzey aktif maddeler, daha stabil sıvı membran oluşturabilmekte olup daha az şişme oranları söz konusu olabilmektedir(Wan v.d., 2001).

Yüzey aktif madde konsantrasyonundaki artışla birlikte, emülsiyon stabilitesi iyiye gider, bununla birlikte sucul-organik ara yüzey reaksiyon bölgesinde fazla yüzey aktif molekül varlığından dolayı ekstraksiyon hızı düşer. Bu problem, bir emülsifiye ve ekstrakte edici olarak davranan ve bi-fonksiyonel yüzey aktif madde olarak bilinen yeni bir yüzey aktif madde tipinin kullanımıyla çözülebilir. Bu yüzey aktif maddeler, çoğunlukla polietilen glikol(PEG), polietilen glikol fosfat(PEGP) ve dördüncül amonyum tuzlarıdır. PEG ve PEGP’nin kullanımıyla ortaya çıkan ana problem, bunların bir çözücüdeki çözünürlükleridir. PEG’i çözmek için, dikloroetan veya kloroform gibi yüksek yoğunluklu çözücüler gereklidir. Dördüncül amonyum tuzlarının kullanılması durumunda bu gerekli değildir. Bi-fonksiyonel yüzey aktif maddenin tipi, yapısı ve moleküler ağırlığı ve çözücünün özellikleri, ekstraksiyonun miktarı ve seçiciliği üzerinde çok büyük bir etkiye sahiptir(Uddin ve Kathiresan, 2000).

2.3.2.2. Ekstrakte Edici(Taşıyıcı) Madde

Ekstrakte edici maddeler, membranda çözünmeyen maddelerle kompleksler oluşturmak suretiyle bu maddeleri farklı bir şekilde çözünür hale getirmek ve membran içinden transferlerini hızlandırmak için membran faza eklenmektedirler(Skelland ve Meng, 1999).

Bu maddeler genellikle, uzun hidrofobik kuyruk kısımlardan ve tek yüklü olarak yüklenen baş hidrofilik gruplardan oluşan iyonik yüzey aktif maddelerdir. Baş grubun

yükü, taşıyıcının daima yağ fazda elektriksel olarak nötr kalmak için bir karşı iyonla kompleks oluşturmasını gerektirmektedir(Thien ve Hatton, 1988).

Taşıyıcı(ekstrakte edici) aynı zamanda bir emülsiyonun stabilitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bir kural olarak, taşıyıcı, ara yüzeydeki rekabete dayalı adsorpsiyondan dolayı emülsiyon stabilitesini azaltacak yüzey aktif olacaktır. Bununla birlikte ELM sistemleri için, sıvı membranda yüksek konsantrasyonda taşıyıcı madde çoğunlukla gerekli değildir. Her bir taşıyıcı madde için, optimal konsantrasyon, hedef maddenin ekstraksiyon hızı üzerinde taşıyıcının karşı çıkıcı etkileriyle ve ekstrakte edici emülsiyonun stabilitesiyle belirlenmektedir(Yurtov ve Koroleva, 1996).

Ekstrakte edici maddeleri seçerken, şu akılda tutulmalıdır ki, seçilmiş olan ekstrakte edici madde ve onun kompleksi membran fazda çözünebilmeli fakat dış ve iç fazlarda çözünmemelidir. Aksi takdirde, membran proses başarısız olacaktır.

Termodinamik özelliklerinden dolayı sıvı membran prosesi, çözücü ekstraksiyonunun işletilemediği durumlarda bile etkili olmaktadır. Bir çözücü ekstraksiyon prosesi, ekstraksiyon yeteneğini arttırmak için ekstraksiyonda yüksek bir yayılma hızı gerektirmektedir. Emülsiyon sıvı membranların dengesizlik özelliği, ekstraksiyonda, seçilmiş olan ekstrakte edici maddenin çözücü ekstraksiyonunkinden daha düşük bir yayılma hızına sahip olmasına izin vermektedir. Örneğin, Cr(VI) ekstraksiyonu için düşük bir yayılma hızına sahip olan ve böylelikle de çözücü ekstraksiyonu prosesi için uygun olmayan bir ekstrakte edici madde Cr(VI)'yı ekstrakte etmek için bir ELM sisteminde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

Kinetik olarak, seçilmiş olan ekstrakte edici madde ve sıyırıcı madde, çoğunlukla ekstraksiyon ve sıyırma işlemlerinin her ikisi için de hızlı reaksiyonlar göstermelidir. Sıyırma için çözücü ekstraksiyonunkinden daha yüksek bir ara yüzeysel alana sahip olan emülsiyon sıvı membran prosesi, ekstrakte edici maddenin oldukça yüksek ekstraksiyon kinetiklerine sahip olduğu fakat sıyırıcı maddenin son derece düşük sıyırıcı kinetiklere sahip olduğu durumla başa çıkacak yetenektedir. Yapılan çalışmalarda, di(2-etilhekzil) ditiyofosforik asidin(DTPA) ve di(2,2,4-trimetilfenil) ditiyofosfinik asidin(Cyanex 301) metal iyonları için çok kuvvetli ekstrakte edici madde oldukları; fakat ekstrakte edici maddelerin son derece düşük sıyırma kinetiklerinden dolayı çözücü ekstraksiyonunda neredeyse bilinmedikleri bulunmuştur. Bununla birlikte, bu ekstrakte edici maddelerin ELM sistemlerinde Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'yi etkili bir şekilde konsantre ettikleri

de söylenebilir. Sıyırma için son derece yüksek ara yüzey alanı avantajının yanında, ELM prosesi aslında yavaş olan ekstraksiyon reaksiyonunu hızlandırarak iyileştirilebilir. Örnek olarak, Co^{+2} 'nin di(2-etilhekzil) fosforik asitle(D2EHFA) ekstraksiyonunun yavaş olduğu bilinmektedir. Ekstrakte edilecek olan katyonları içeren sürekli sucul faza karboksilatlar gibi belirli anyonik ligandların eklenmesiyle ekstraksiyon reaksiyonunun hızı arttırılmakta olup, böylelikle toplam sıvı membran kütle transferi iyileştirilir.

Fonksiyonel gruplara göre, ekstrakte edici maddeler genellikle üç sınıfa ayrılmaktadırlar;

1. Asidik ekstrakte edici maddeler
2. Bazik ekstrakte edici maddeler
3. Nötr ekstrakte edici maddeler

Asidik ekstrakte edici maddeler ve onlarla birlikte kullanılan sıyırıcı maddeler

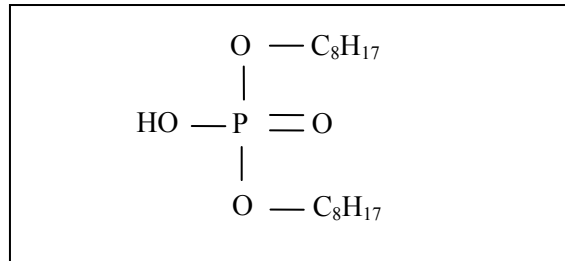
Bir katyonu sucul bir solüsyondan ekstrakte etmek için, yüksüz bir tür oluşturmada bu katyon anyonik bir türle birleştirilmelidir. Asidik ekstrakte edici maddeler, katyonlarla protonlarını yer değiştirerek katyonları ekstrakte etmede daha etkilidirler. Çoğunlukla kullanılan asidik ekstrakte edici maddeler üç gruba ayrılabilirler;

- a) Kısaçayıcı(şelatlayıcı) ekstrakte edici maddeler: a) LIX 63, LIX 64N, LIX65N, LIX 70 gibi hidroksioksimler; SME 529(kabuk); P 17, P 50 ve PT 5050(Acorga); (b) Keleks 100 gibi β -hidroksikinolinler (oksimler) (c) asetilaseton(AA) ve benzoilaseton(BA) gibi β -diketonlar
- b) Alkil fosforlu bileşikler: (a) di(2-etilhekzil) fosforik asit(D2EHFA-kimyasal stabilitesi, yüksek kompleksleştirme kabiliyeti, iyi sıyırma özellikleri, sucul asidik solüsyonlarda son derece düşük çözünürlüğü, çoğu amino asidin ekstraksiyonunda çok yönlülüğü ve de piyasadan kolay temin edilebilirliği bulunmaktadır(Juang ve Wang, 2002)), ve dibütilfosforik asit(DBP) gibi organofosforik asitler (b) 2-etilhekzilfosfonik asidin mono(2-etilhekzil) esteri(PC 88A) gibi organofosfonik asitler (c) di(2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit(Cyanex 272) gibi organofosfinik asitler (d) di(2-etilhekzil) ditiyo fosforik asit(DTPA) gibi tiyo fosforik asitler (e) di(2,2,4-trimetilfenil) ditiyo fosfinik asit gibi tiyo fosfinik asitler

- c) Taç eter karboksilik asit ve taç eter fosfonik asit mono alkil esteri gibi iyonize edilebilen taç eterler, ve monezin gibi doğal olarak türetilen antibiyotik makrosiklik moleküller

Genelde, pozitif olarak yüklü olan metal iyonlarıyla kıskaçlayıcı bir ekstrakte edici maddenin koordinasyon kompleksi çok özeldir. Bu nedenle, kıskaçlayıcı ekstrakte edici maddeler, metallerin seçici olarak ayrılmasını elde etmek için kullanılabilirler. Sıklıkla sıvı katyon değiştiriciler olarak adlandırılan alkilfosforlu bileşiklerin daha az seçici olmalarına karşın, daha az pahalıdırlar ve metal kompleksleri organik çözücülerde metal şelatlarından(merkezi bir metal atomuna iki veya daha fazla noktadan bağlı olan bir organik ligand içeren bir bileşik) daha fazla çözünebilir durumdadırlar. Bu yüzden, hidrometalurjik ekstraksiyon proseslerinde de geniş çapta kullanılmaktadırlar.

Son yıllarda, bir dizi yeni ekstrakte edici madde ekstraksiyon proseslerini geliştirmek için sentezlenmiştir. Örnek olarak, D2EHPA bir sülfat ortamında Co/Ni'in ayrılması için çoğunlukla kullanılan bir organofosforik asittir. D2EHPA'nın yapısal formülü şekil 2.10'da verilmektedir.



şekil 2.10. D2EHPA'nın yapısal formülü(LANXESS, 2005)

Bir alkil-oxo grubunun bir alkil grubuyla yer değiştirmesi nedeniyle, alkilfosforlu bileşiklerin asiditeleri fosforik > fosfonik > fosfinik şeklinde sıralanmaktadır ve böylece katyonlara karşı olan ekstraksiyon kabiliyetleri de aynı sırayı vermektedir. Fakat katyonlara karşı olan sıyırma eğilimleri söz konusu olduğunda tam tersi bir sıralama ortaya çıkmaktadır; fosforik < fosfonik < fosfinik. Bu şu anlama gelmektedir ki; fosfonik ve fosfinik ekstrakte edici maddelerin oldukça düşük ekstraksiyon kabiliyetleri yüksek sıyırma eğilimleri ile kısmen de olsa karşılanmaktadır.

Dış sucul fazın asiditesi, bazen ciddi bir şekilde uygun ekstrakte edici maddenin seçimini etkileyebilmektedir. Viskoz üretiminde santrifüjlü banyodan ortaya çıkan

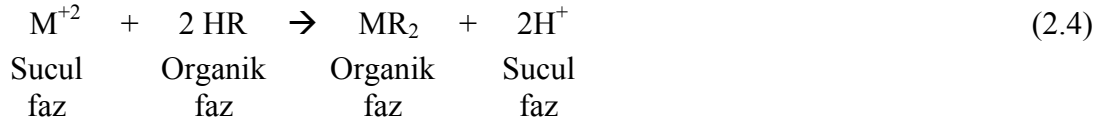
çinko atık suyu 0,5'lik bir pH değerine sahiptir. Böyle bir besleme durumunda, D2EHPA, Cyanex 272 ve PC 88A çinkoyu etkili bir şekilde ekstrakte edemez. Bununla birlikte DTPA'nın, yaklaşık olarak 0,5 olan pH değerinde çinkoyu etkili bir şekilde ekstrakte edebildiği bulunmuştur(Ho ve Sirkar, 1992).

DTPA, kurşun giderimi için de çalışılmış ve başlangıçta 4 mg/L olan kurşun konsantrasyonunu 0,2 mg/L'ye düşürmüştür(Raghuraman v.d., 1995).

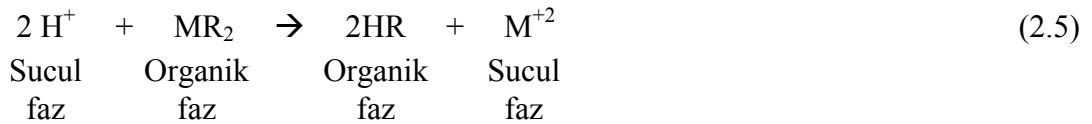
İyonize olabilen taç eterler, makrosiklik moleküller üzerinde iyonize olabilen karboksilik veya fosfonik grupları taşımaktadırlar. Bu iyonize olabilen protonlu makrosiklik bileşikler, sıvı membran içinde katyon-makrosiklik kompleksini birlikte oluşturmak için bir anyona veya iç fazdaki bir yardımcı kompleksleştirici maddeye gereksinim olmadan, bir katyon değiştirici mekanizmayla hızlandırılmış katyon taşınımına yatkındırlar. Bu tipteki bir ekstrakte edici maddenin potansiyel uygulamalara sahip olduğu görülmektedir.

Bir asidik ekstrakte edici maddeyle membran içinden çözünmüş maddenin taşınımı için ekstraksiyon ve sıyırma reaksiyonları aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

Ekstraksiyon:



Sıyırma:



burada HR, bir asidik ekstrakte edici maddenin protonlanmış formu, M^{+2} metal iyonu ve H^+ ise hidrojen iyonudur. Bu eşitliklerden protonun, metal iyonunu iç ve dış fazlar arasındaki kendi konsantrasyon gradiyentine karşı iten sürücü kuvvetin kaynağı olduğu açıktır. Bundan dolayı, asitler genellikle membran fazdan çözünmüş maddeyi sıyırmak için iç fazda kullanılırlar.

Uygun sıyırıcı asitlerin seçiminde, sıvı membran ekstraksiyon verimliliği üzerine asitlerin etkisi hesaba katılmalıdır. Nadir toprak metalleri ile yapılan bir çalışmada D2EHPA'nın ve yüzey aktif olarak poliaminin kullanıldığı bir ELM sisteminin iç fazını oluşturan maddelerin maksimum ekstraksiyon verimlilikleri şu şekilde sıralanmıştır;

HCl > HNO₃ > H₂SO₄(asit konsantrasyonları aynıdır). H₂SO₄'ün kullanıldığı deneyde oldukça stabil kompleks anyonların(RE(SO₄)₂⁻ ve RE(SO₄)₃⁻³) oluştuğu görülmüş ve bu oluşan komplekslerin amin yüzey aktif maddeyle iç fazdan dış faza geri ekstrakte olduğu bulunmuştur. Bu dış fazdan iç faza geçen nadir toprak metal miktarını kısmen azaltmıştır ve böylece de sıvı membranın toplam verimliliği düşmüştür. HCl kullanımında ise stabil komplekslerin(RECl_n³⁻ⁿ(n=1-6)) oluşmadığı ve amin yüzey aktif maddeyle ekstrakte edilme yerine sıyrılan nadir toprak metallerinin iç fazda kaldığı görülmüştür. HNO₃ kullanıldığında ise poliamin yüzey aktif maddenin kısmen tahrip olduğu ve kararsız bir membranın oluştuğu ve bu suretle de yetersiz ekstraksiyon verimliliklerinin elde edildiği gözlemlenmiştir.

Bazik ekstrakte edici maddeler ve onlarla birlikte kullanılan sıyırıcı maddeler

Primene JMT gibi yüksek molekül ağırlıklı birincil aminler, Amberlite LA-2 gibi ikincil aminler, trioktilamin(TOA), tri-n-oktilamin(TNOA) ve Alamine 336 gibi üçüncül aminler ve Aliquat 336 gibi dördüncül alkilamonyum tuzlarından oluşan bazik ekstrakte edici maddeler, anyonik veya nötral metal komplekslerinin ekstraksiyonu için kullanılmaktadırlar. Alkilfosforik asitlere benzer şekilde, bu ekstrakte edici maddeler sıvı anyon değiştiriciler olarak görülebilmektedirler.

Sucul solüsyonlarda, birçok metal iyonu sülfat, halide, siyanat, tiyosiyanat ve diğer bazı anyonik ligandlarla çeşitli anyonik kompleksler oluşturabilir. Hidrometalurjik ve elektro kaplama proseslerindeki solüsyonlarda çoğunlukla bulunan anyonik metal komplekslerine örnek verilecek olursa; Cd(CN)₄⁻², Cr₂O₇⁻², AuCl₄⁻, UO₂(SO₄)₂⁻², WO₄⁻², MoO₄⁻², V₃O₉⁻³, ReO₄⁻ sayılabilir. Sucul solüsyonda ki anyon ligandlarla farklı metal iyonlarının anyonik komplekslerinin oluşum kolaylığı çok çeşitlidir. Bu nedenle, uygun aminlerin kullanımıyla seçici ekstraksiyon elde edilir. ELM metal ekstraksiyonları için, birincil ve ikincil aminler yetersiz emülsiyon stabilitesi gösterir ve genellikle kullanılmazlar. Bu yüzden, ticari üçüncül bir amin olan Alamine 336, asidik tuzlu sular için ekstrakte edici madde olarak geniş çapta kullanılmaktadır. Ticari dördüncül amonyum tuzu olan Aliquat 336, yüksek pH değerine sahip olan solüsyonlar için kullanılmaktadır.

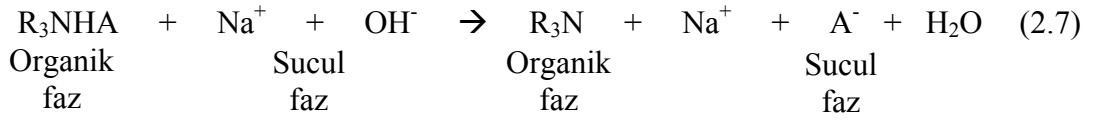
Üçüncül aminleri içeren sıvı membrandan metal anyonlarının taşınımı, kullanılan sıyırıcı maddeye bağlı olarak iki olası mekanizmayı izlemektedir;

- a) Birlikte taşınım(co-transport): İç sucul fazda sınırlayıcı madde olarak bir bazik solüsyon kullanılırsa, metal anyonlarının permeasyonu, birlikte taşınım mekanizmasına göre ilerlemektedir ve burada membrandan metal iyonlarının taşınımı, aynı doğrultudaki hidrojen iyonlarının taşınımına bağlıdır ve aşağıdaki ekstraksiyon ve sıyırma reaksiyonlarında bu durum gösterilmektedir;

Ekstraksiyon:



Sıyırma:



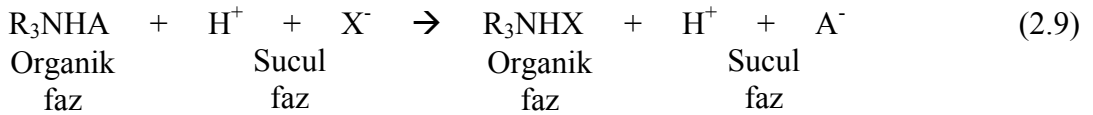
Burada R_3N üçüncül amin, A^- metal anyonudur(Örneğin $Cr_2O_7^{2-}$). Eşitlik 2.7'den görülmektedir ki, bir bazla sıyırma, daha sonrasında dış sucul fazdan ilave metal iyonlarını tekrardan ekstrakte eden membrandaki serbest amini rejenere etmektedir.

- b) Karşı taşınım(counter-transport): İç sucul fazda sınırlayıcı madde olarak bir asit kullanılırsa, metal iyonlarının permeasyonu karşı taşınım mekanizmasına girer. Burada metal anyonları bağlı anyonlara zıt yönde taşınırlar, bu da aşağıdaki ekstraksiyon-sıyırma reaksiyonlarında gösterilmektedir;

Ekstraksiyon:



Sıyırma:



burada R_3NHX amin tuzu, A^- metal anyonu ve de X^- (SO_4^{2-} veya $2Cl^-$) bağlı anyondur. Eşitlik 2.9'a göre, asit sıyırma, dış sucul fazdan metal anyonlarını tekrar ekstrakte etmek için amin tuzunu rejenere eder.

ELM sistemindeki birlikte taşınımın, üçüncül aminlerin ve tri-n-oktilaminin kullanıldığı Mo(VI) ve U(VI)'nin ekstraksiyonunda karşı taşınımından daha iyi sonuç verdiği bulunmuştur(Ho ve Sirkar, 1992; Hirato v.d., 1990'dan).

Genellikle, aminli ekstrakte edici maddelerin membran fazdaki konsantrasyonları çok fazla olmamalıdır. Membran fazda aminli ekstrakte edici maddenin yüksek konsantrasyonlarının, yüksek derecede ozmotik şişmeye ve yüksek oranda membran bozulmasına neden olduğu gözlemlenmiştir.

Metal anyonlarının ekstraksiyonu için önemli bir dezavantaj, farklı anyonlara karşı aminli ekstrakte edici maddelerin zayıf seçicilikleridir. Örnek olarak, Mo(VI) anyonlarının membran fazdan geçerek bir sülfürik asit ortamından birlikte taşınımı esnasında, Mo(VI) anyonları ve sülfat anyonları arasında rekabete dayanan bir ekstraksiyon bulunmaktadır ve aminli ekstrakte edici maddeyle dış sucul fazdan iç sucul faza taşınan her bir sülfat anyonu iki hidrojen iyonu ile bağlanacaktır. Bu, iç fazda aşırı derecede hidroksit iyonu tüketecektir. Dış sucul fazdaki metal anyonları çok düşük hale geldiğinde (3-5 mg/L), sülfat anyonlarının metal anyonlarına rekabetçi ekstraksiyonu daha da çok önemli olacaktır.

Nötral ekstrakte edici maddeler ve onlarla birlikte kullanılan sıyırıcı maddeler

Nötral ekstrakte edici maddeler, elektriksel nötrlüğü sağlamak için sıklıkla bağlı anyonlarla birlikte yüklü olmayan metal komplekslerini veya katyonlarını ekstrakte ederler. Bu tip bir ekstraksiyonda, metal türleri iki farklı tip ligandla (örneğin suda çözünebilen bir anyon ve organik çözücüde çözünebilen elektron verici bir fonksiyonel grup) koordine edilir. Sıvı membran çalışmalarında araştırılan nötral ekstrakte edici organo-fosforil bileşiklerden bazıları şunlardır;

- Tri-n-bütil fosfat (TBP)
- Tri-n-bütilfosfinoksit (TBPO)
- Tri-n-oktilfosfin oksit (TOPO)

Bu bileşikler, aktinitler ve lantanitlerin ayrılmasında ekstrakte edici madde olarak geniş çapta kullanılmaktadırlar. Nükleer tesislerdeki kullanılmış yakıtların tekrar işlenmesinde uranyum ve plutonyumun geri kazanılması için özellikle yararlıdırlar.

Son yıllarda, sıvı membranlarda metal taşıyıcıları olarak makrosiklik bileşiklerin kullanıldığı çalışmalar oldukça aktif bir saha meydana getirmiştir. Makrosiklik ligandlar taç eterleri ve onların türevlerini içermektedirler. Bu bileşikler, elektron bakımından zengin iç boşluklar oluşturma yeteneğine sahip hetero atomlar içeren siklik veya polisiklik organik moleküllerdir. Bunlar, iyon-dipol veya dipol-dipol etkileşimler

yoluyla, elektron bakımından zengin boşluklardaki iyonlarla ve moleküllerle kompleks oluşturma yeteneğine sahiptirler. Çoğu durumda, belirli iyonları seçici bir şekilde kompleksleme özelliğine sahiptirler. Bu makrosiklik moleküller taşıyıcı olarak sıvı membranlar içerisine katıldığı zaman, farklı türlerin akışı aşırı derecede farklılaşabilmektedir. Membran fazda didesil-1, 10-diaza-18-taç-6 ve disikloheksano-18-taç-6(DC18C6) ile yapılan çalışmalarda diğer katyonlara nazaran Pb^{+2} için olağanüstü derecede yüksek seçicilik elde edilmiştir.

Alkali, alkali toprak ve trivalent(üç değerlikli) lantanit ve aktinit katyonları arasındaki ayırma işlemlerini gerçekleştirmek geleneksel olarak zor olduğu için, makrosiklik ligand taşıyıcıları içeren membranlar bu katyonların seçici olarak ayrılması için çekici bir alternatif sunmaktadırlar. Şu anda, makrosiklik bileşiklerin ilk maliyetleri halen çok yüksektir ve bazı durumlarda bu ligandların sucul yayılımı, büyük ölçekli proseslere uygunluklarını engellemektedir. Bununla birlikte, çözücü ekstraksiyonu ile karşılaştırıldığında, membranda bu pahalı bileşiklerin kullanımı daha düşüktür. Bu durum, bu ekstrakte edici maddeleri sıvı membran prosesinde değerli metallerin ayrılma işlemleri için oldukça rekabetçi hale getirmektedir. Kimyacılar için önemli işlerden bir tanesi, gerekli faz dağılımı ve metal koordine edici özelliklerle birlikte bu bileşiklerin sentezlemede ekonomik yöntemler geliştirmektir. Çözünmüş madde(metaller) taşıyıcıları olarak asidik ve bazik ekstrakte edici maddeleri içeren sıvı membran sistemlerinde hidrojen iyonları ve hidroksit iyonları, membran içinden çözünmüş madde permeasyonu için sürücü kuvvet oluşturmada kullanılmaktadırlar. Nötr taşıyıcılı sıvı membranlar için, bununla birlikte, pH gradiyentinin yerine diğer bazı sürücü kuvvetler kullanılmak zorundadır. Bunu başarmanın genel yolu iç sucul faza kuvvetli metal kompleksleyici bir madde katmaktır. Sıyırma işlemi için metal kompleksinin stabilite sabiti, metal taşınımında yüksek sürücü kuvvet sağlamak için ekstraksiyondaki metal kompleksininkinden yeterli derecede daha yüksek olmalıdır.

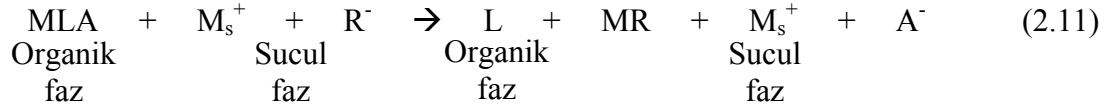
Nötr bir ekstrakte edici madde katılmış sıvı membran içinden çözünmüş maddenin taşınım mekanizması, aşağıdaki ekstraksiyon ve sıyırma reaksiyonları ile ifade edilebilmektedir;

Ekstraksiyon:



Burada M^+ metal iyonu, A^- ortak-anyon(co-anion) ve L Nötral ekstrakte edici maddedir.

Sıyırma:



Burada R^- anyon kompleksleyici madde ve M_s^+ ortak-katyondur.

İç sucul fazdaki anyon kompleksleyici madde kompleksleşme ile katyonlar için bir azalma sağlarken, nötr ekstrakte edici madde membran fazın bir tarafından diğer tarafına katyonları taşımak için bir taşıyıcı olarak görev yapar. Bu kompleksleşme iç fazda serbest(bağlı olmayan) katyonların konsantrasyonunu azaltır ve membran fazın içinden taşınım için gerekli olan konsantrasyon gradiyentli sürücü kuvveti sağlar. Uygun koşullar altında, taşınım esnasında iç fazdaki serbest katyon konsantrasyonu esasen sıfır olacaktır ve bir konsantrasyon gradiyenti dış fazda katyonlar tüketilinceye kadar korunacaktır.

Alkali katyonlar için sıyırıcı maddeler olarak hidrofilik makrosiklik moleküllerin kullanımı, bu katyonlarla kuvvetli etkileşimlerinden dolayı ilgi çekicidir.

Membran içinden çözülmüş madde permeasyonu için sürücü kuvvet oluşturmak ve bunu arttırmak için diğer bazı mekanizmalar kullanılabilir. Bu mekanizmalar tersinir elektrokimyasal indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarını, fotokimyasal reaksiyonları, sıcaklık değişimlerini, vb. kapsamaktadırlar(Ho ve Sirkar, 1992).

2.3.2.3. Organik Çözücü Madde

Organik çözücü madde, ekstrakte edici maddenin ve yüzey aktif maddenin her ikisinin de içinde çözüldüğü ana membran bileşenidir. Çözücü maddenin normal koşullarda inert bir bileşen olarak görülmesine karşın, bu madde, dağılıma(distribution) katsayısı ve difüzyon katsayısı gibi membran özelliklerini etkileyebilir ve membran sisteminin etkinliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. Endüstriyel uygulama açısından ideal bir çözücüde şu özellikler olmalıdır;

- Çözücü madde kaybını minimize etmek açısından iç ve dış sucul fazlarda düşük çözünürlüğe sahip olmalıdır.
- Yeni fazların oluşumuna imkan vermeksizin ekstrakte edici ve yüzey aktif maddeyle uyum içinde olmalıdır.

- c) Orta derecede bir viskoziteye sahip olmalıdır(çözücü ekstraksiyonunda, hızlı kütle transferi için seyrelticide mümkün olabildiğince düşük bir viskozite arzu edilir. Emülsiyon sıvı membranlar için, bununla birlikte, oldukça düşürülmüş çözücü madde viskozitesi membranın dayanıklılığını düşürecek ve membranın stabilitesi kaybolacaktır).
- d) Hızlı çöktürme işlemi için sucul fazdan farklı, yeterli bir yoğunluğa sahip olmalıdır.
- e) Alternatif kaynaklardan hem ucuz hem de kolay bir şekilde temin edilebilir olmalıdır.
- f) Emniyet açısından düşük toksisiteye ve yüksek alevlenme noktasına sahip olmalıdır.

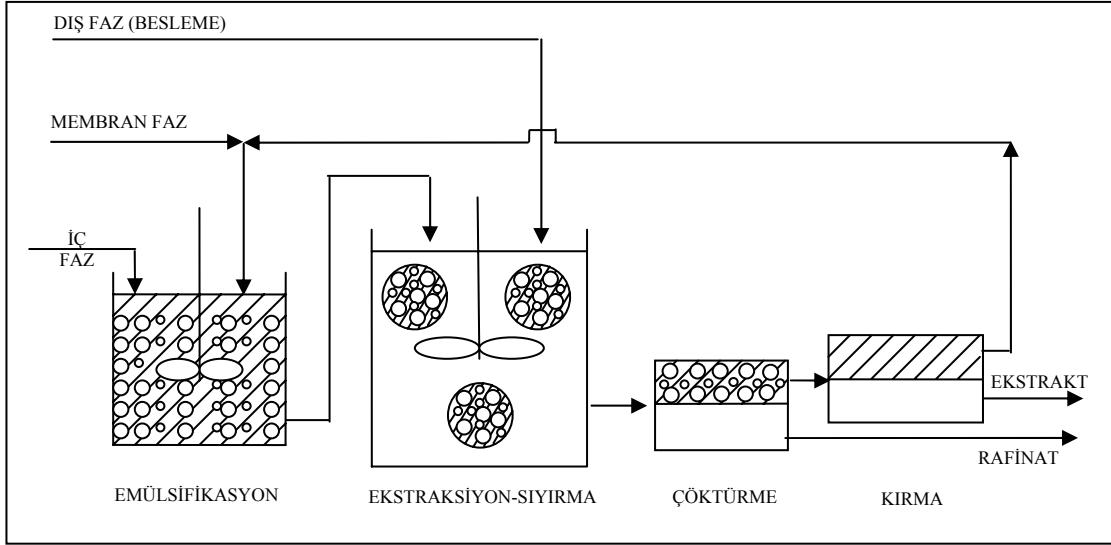
Yukarıdaki hususlara dayanarak, alifatik çözücüler genellikle aromatik çözücülere tercih edilirler, çünkü alifatik çözücüler çoğunlukla yukarıda bahsedilen gereksinimlerin çoğunu karşılayabilmektedirler.

Çoğunlukla kullanılan çözücü maddeler LOPS(düşük kokulu parafin çözücü, Exxon), S100N(Çözücü 100 Yüksüz, Exxon), Shellsol T olarak sıralanabilirler(Ho ve Sirkar, 1992).

2.3.3. ELM Sistemlerinin İşletilmesi

Bir emülsiyon sıvı membran arıtım sisteminin şematik gösterimi Şekil 2.11’de sunulmaktadır.

Her bir emülsiyon küresi, bir yüzey aktif madde içeren organik membran faz tarafından kuşatılmış olan iç sucul faz küreciklerinden(1-10 µm çaplarında) ibarettir. Sözü edilen emülsiyon, iç faz ile membran fazın yüksek karıştırma hızında karıştırılmasıyla (emülsifikasyon) hazırlanır. Arıtılacak olan çıkış suyu, hazırlanmış olan emülsiyonla temas ettirilir ve bu esnada çapları 0,1-2 mm arasında değişen emülsiyon küreleri oluşur. Atıksu ve emülsiyon arasındaki temas esnasında, çözünmüş madde taşınımı membran fazdan konsantre edildiği iç alıcı faza doğru meydana gelir. Böylece ekstraksiyon ve tekrar ekstraksiyon(sıyırma) tek bir adımda yürütülmüş olur. Çoklu emülsiyondan çıkan suyun yerçekimi etkisiyle çöktürülmesinden sonra, emülsiyonun (membran+iç sucul faz) kırılması(demülsifikasyon) işlemi yürütülür (Correia ve Carvalho, 2000a).



Şekil 2.11. ELM prosesinin şematik diyagramı(Correia ve Carvalho, 2000b)

2.3.4. Demülsifikasyon(Emülsiyonun Kırılması)

Birbirine karışmaz nitelikteki iki fazı yüksek hızlarda karıştırmak suretiyle oluşturulan emülsiyonun arıtım işleminden sonra kırılması, iç fazın geri kazanılması ve membran fazın yeni bir emülsiyon teşkili için sisteme geri devrettirilmesi gerekmektedir.

Emülsiyonların hazırlanması ve kırılması bir emülsiyon sıvı membran prosesi için çok önemli işlemlerdir. Emülsifiye edilen küreciklerin herhangi bir şekilde kaybına engel olan çok stabil bir emülsiyon, prosesin uygulanabilirliği için öncelikli bir şarttır. Bununla birlikte, emülsiyonu daha stabil bir hale getirmek arıtım sonrasında kırılmasını güçleştirecektir. Sonuçta her iki adımda birbirine bağlıdır ve optimize edilmeleri gerekmektedir(Draxler v.d.,1988, 1996).

Yüklü emülsiyonun demülsifikasyonu için başlıca iki yaklaşım, kimyasal ve fiziksel demülsifikasyondur(Sahoo ve Dutta, 2002).

2.3.4.1. Kimyasal Demülsifikasyon

Kimyasalların eklenmesiyle emülsiyonların demülsifikasyonunun etkili bir teknik olduğu bilinmektedir. Kimyasal katkı maddelerinin dezavantajı, emülsiyon bileşenlerinin geri kazanımı ve geri devrettirilmesi için ilave bir ayırma basamağını gerektirmeleridir(Larson v.d., 1994). Buna ek olarak, distilasyon ile demülsifiye edici maddenin geri kazanımı oldukça pahalıdır. Bu yüzden, kimyasal arıtım çoğunlukla sıvı

membran emülsiyonlarını kırmak için uygun değildir(Ho ve Sirkar, 1992). Yapılan bir çalışmada bazı mikro emülsiyon formülasyonlarına eklenen n-butanolün doğal demülsifikasyona neden olduğu kaydedilmiştir. Butanol varlığının sistem dengesini yağ ve su fazlarının ayrılmasına yönelik olarak değiştirdiği söylenebilir. Butanol, sudaki düşük çözünürlüğünden dolayı bir katkı maddesi olarak isopropanole kıyasla daha fazla tercih edilmektedir(Larson v.d., 1994).

2.3.4.2. Fiziksel Demülsifikasyon

Fiziksel demülsifikasyon yöntemleri, ısıtmayı, santrifülemeyi, ultrasoniklerin kullanımını ve yüksek voltajlı elektrostatik alanların kullanımını kapsamaktadır(Sahoo ve Dutta, 2002).

Emülsiyonun ısıl işleme kırılması etkili bir demülsifikasyon yöntemidir çünkü yağın viskozitesini ve yoğunluğunu azaltır. Yağın yoğunluğu suyun yoğunluğundan daha çabuk bir şekilde düşer(yağlar sudan daha büyük bir genleşme katsayısına sahiptirler). Yükseltilmiş sıcaklık aynı zamanda yağ ve su fazlarının her ikisinde de yüzey aktif maddenin çözünabilirliğini artırır ve böylece ara yüzeysel filmi zayıflatır. Isıl işlemin tek dezavantajı, yavaş demülsifikasyon(örnek olarak faz ayrılması) kinetikleridir. Bu nedenle, ısıl işlem, birleşme kinetiklerini geliştiren diğer bazı teknikleri de beraberinde gerektirmektedir.

Su-yağ emülsiyonlarının demülsifikasyonu için yaygın bir şekilde kullanılan diğer bir teknik elektrostatik birleşme tekniğidir. Gerçekte, elektrostatik birleşme, kaba ELM ayırma işlemlerinden harcanmış emülsiyonları demülsifiye etmek için endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada, emülsiyonların elektriksel alan uygulanarak birleştirilmelerinin, yer çekimine kıyasla daha hızlı bir şekilde gerçekleştirildiği bulunmuştur. Petrol endüstrisi işlenmemiş yağda emülsifiye edilen tuzlu suyu ayırmak için bu yöntemi kullanmaktadır. Elektrostatik birleşme, demülsifikasyon kinetiklerini geliştirmek için mükemmel bir yöntemdir çünkü organik fazın geri devrettirilmesini olanaklı kılan tam olarak fiziksel bir prosestir. Bir emülsiyon içinden yüksek bir elektrik alanı geçirilebilir çünkü yağ fazı iletken değildir. Alan su küreciklerini polarize eder ve uzatır. Bir DC(direk akım) alanı uygulandığı zaman, su molekülleri uygulanan alan yönünde yönelir ve hareket ederler. Bir AC(alternatif akım) alanı uygulandığı zaman, hareket maksimum alan şiddeti yönünde meydana gelir. % 10'luk bir su-yağ emülsiyonuna bir elektrik alanı uygulandığı zaman, su

moleküllerinin, uygulanan alana doğru yönlene kürecik zincirleri oluşturdukları görülmüştür. Su küreciklerinin zincir oluşumları ve uzamaları, aynı zamanda kürecik ara yüzeyleri arasındaki ince filmi bozabilir ve birleşmeyi sağlayabilir. Uygulanan bir elektrik alanında su kürecikleri üzerine etkiyen kuvvet nitel olarak aşağıdaki gibi tanımlanabilmektedir;

$$f \propto \frac{E^2 r^6}{d^4} \quad (2.12)$$

Burada; f, kürecikler arasındaki çekme kuvveti, E, elektrik alanı şiddeti(V/cm), r, kürecik yarıçapı ve d, kürecik ayrılmasıdır. Su kürecikleri arasındaki çekme kuvveti, uygulanan alanın karesiyle orantılı olduğu için, elektrostatik birleştiricilerde çoğunlukla yüksek voltajlar kullanılır. Kürecikler birleşerek büyüdüğü için hızla çökerler(Larson v.d., 1994).

Elektrostatik birleşme prosesinde, tüm emülsiyon kırma işlemi sonuç olarak üç aşamaya bölünebilir. İlk aşama küreciklerin birleşme ve büyümelerini kapsar, ikinci aşama küreciklerin çökelmelerini ve de üçüncü aşama büyük su ve yağ küreciklerinin birleştirici içinde kendi sürekli fazlarıyla birleşmelerini kapsar. Birleştiricinin verimi bu üç kademenin herhangi birisiyle sınırlanabilmektedir(Hsu, 1985).

Elektrostatik birleşme diğer yöntemler arasında en etkili ve ekonomik olan demülsifikasyon yöntemidir(Ho ve Sirkar, 1992).

2.3.5. ELM Sisteminin Avantajları

Emülsiyon sıvı membran sistemlerinin avantajlarını şu şekilde sıralamak mümkündür;

- a) Ekstraksiyon için büyük spesifik yüzey alanı($10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$)(Shere ve Cheung, 1988; Teresa v.d., 1993; Kasaini v.d., 1998),
- b) Çok hızlı ekstraksiyon(El-Said v.d., 2003),
- c) Düşük konsantrasyonlu akışlardan çözünmüş maddelerin hızlı ve verimli bir şekilde geri kazanımı(Ohtake v.d., 1987),
- d) Düşük ilk yatırım ve işletme maliyetleri(Li v.d., 1997) ve
- e) Membranın inceliği ve dolayısıyla kısa difüzyon mesafeleridir(Ohtake v.d., 1987; Shere ve Cheung, 1988).

2.3.6. ELM Sisteminin Dezavantajları

ELM sistemleri tüm avantajlarına karşın bir takım dezavantajlara da sahiptirler. Bu dezavantajlar aşağıda detaylı olarak belirtilmektedir.

2.3.6.1. Membranın kırılması

ELM sistemlerinde çok sıklıkla bahsedilen sorunlardan bir tanesi, membran kırılmasıdır. Bir ELM sistemindeki membran çeşitli nedenlerden dolayı kırılabilmektedir. Bu nedenler ;

- a) Kesme oluşturuca karıştırma işlemi,
- b) Çok fazla iç kürecik boyutu ve
- c) Yetersiz membran formülasyonudur.

Membran kırılmasının zararlı etkileri her şeyden önce membran iç muhtevasının çözülmesiyle ilişkilendirilmektedir. Bir membran kırıldığı zaman, iç muhtevanın bir bölümü dış faz içerisine geçmektedir. Bu geçiş, ayrılmış olan çözünmüş maddeyi dış faza geri göndermektedir. Bunun sonucu olarak da geri dönen bu çözünmüş madde kırılmaya uğramamış geri kalan ELM ile tekrardan ayrılabilir. Çözünmüş maddenin bu şekilde tekrardan ayrılması ayırma prosesinin verimliliğini ciddi biçimde düşürmektedir. Buna ek olarak, iç fazlar genellikle bir miktar konsantre edilmiş reaktif madde içermektedirler. Eğer bu reaktif madde dış faza salıverilirse, reaktif madde dış faz şartlarını değiştirebilir ve daha fazla ayırma mümkün olmaz. Kırılma aynı zamanda kan arıtımı ve ilacın aşırı dozunu önleme uygulamasında olduğu gibi dış fazın kontaminasyonuna da neden olabilir.

Kırılma ciddi bir problem olmakla birlikte, uygun membran formülasyonu sayesinde önlenmektedir. Membran viskozitesini arttırmak, yüzey aktif madde konsantrasyonunu arttırmak, yüzey aktif madde tipini değiştirmek ve emülsiyonun faz oranını değiştirmek gibi formülasyondaki değişimlerin hepsi membran stabilitesine katkıda bulunmaktadır(Thien ve Hatton, 1988). Membranın yırtılması sonucu gerçekleşen sızma, optimize edilmiş yüzey aktif madde ile daha stabil emülsiyonlar oluşturarak minimize edilebilmektedir, fakat bu sonraki demülsifikasyon ve ürün geri kazanımı adımlarını daha da zor hale getirmektedir. Düşük kesme oranları aynı

zamanda sızıntıyı minimize eder, fakat kütle transfer dirençleri bunun daha sonrasında çok önemli hale gelebilir(Hu ve Wiencek, 1998).

2.3.6.2. Membranın Şişmesi

ELM'lerin kullanımıyla ortaya çıkan diğer bir potansiyel problem, membranın şişmesidir. Membranın şişmesi, suyun iç sucul faz içerisine transfer olmasıyla meydana gelen bir olaydır. Bu şişme, ELM ayırma sistemlerinde tipik olarak bulunan büyük ozmotik gradientlerle yürütülür. Özellikle ELM sistemleri, çözünmüş bir maddeyi hem ayırmak hem de konsantre etmek için kullanıldıklarından şişmenin etkilerini hesaba katmak büyük önem taşır(Thien ve Hatton, 1988). Emülsiyonun şişmesi, sucul kürecikler içindeki sıyırıcı madde konsantrasyonunda azalmaya neden olur ve sıyırma verimliliği düşer. Bu, aynı zamanda membran ayırma verimliliğini düşürmek suretiyle sucul küreciklerde konsantre edilmiş hedef türlerin de seyrelmesine neden olur. Şişmenin çok fazla miktarda olması, membranı incelterek membran stabilitesini azaltır(Ho ve Poddar, 2001). Aynı zamanda emülsiyonun geri devrettirilmesinde de problemlere yol açmaktadır.

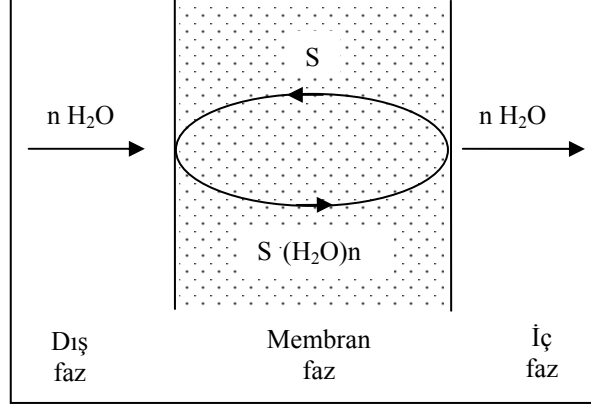
Araştırmacılar ELM kürelerinin şişmesini açıklamak için birkaç farklı mekanizma ileri sürmüşlerdir. İleri sürülen mekanizmalar şunlardır;

- a) Suyun dış sucul fazdan iç sucul küreciklere moleküler difüzyonu.
- b) Suyun dış sucul fazdan iç sucul küreciklere misel destekli taşınımı; bundan dolayı, membran fazda mevcut olan yüzey aktif maddenin ters miselleri ile membran(yağ) faz aracılığıyla su taşınımı kolaylaştırılır(Şekil 2.13).
- c) Suyun dış sucul fazdan iç su küreciklerine yüzey aktif madde moleküllerinin hidrasyonu yolu ile taşınımı(Şekil 2.12).
- d) Temel emülsifikasyon adımı mevcut olan aşırı yüzey aktif maddeden ve tekrarlanan emülsifikasyondan dolayı emülsiyon kürelerine dış sucul fazın karıştırılması ve emülsifikasyonu(Şekil 2.14).

Dördüncü mekanizmadan dolayı şişmenin söz konusu olabilmesine rağmen ilk üç mekanizma çoğu durumlarda üstün olmaktadır. İlk üç mekanizmayla meydana gelen su taşınımı(şişme) konusunda dış ve iç sucul fazlar arasında bir ozmotik basınç gradientinin varlığı gerekmektedir. ELM ekstraksiyon proseslerinde, çözünmüş madde

konsantrasyonunun iki fazda farklı olmasından dolayı genellikle dış ve iç sucul fazlar arasında ozmotik basınç gradiyenti mevcuttur(Yan ve Pal, 2001).

Hidratlanmış yüzey aktif madde aracılığıyla meydana gelen şişme mekanizmasının şematik bir gösterimi Şekil 2.12’de verilmektedir.

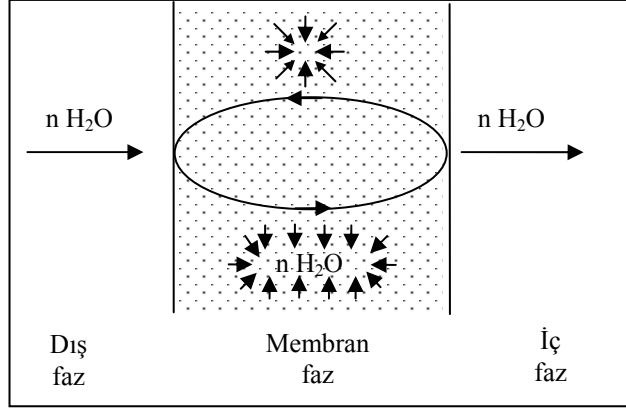


Şekil 2.12. Hidratlanmış yüzey aktif madde yoluyla ELM sistemindeki şişme mekanizması(Thien ve Hatton, 1988)

Bu şekil göstermektedir ki, yüzey aktif maddenin hidrofilik kısmı en düşük çözünmüş madde konsantrasyonlu faz ile yağ arasındaki ara yüzeyde su ile birleşmektedir. Hidratlanmış yani suyla birleşmiş olan yüzey aktif madde daha sonrasında yüksek çözünmüş madde konsantrasyonlu bir sucul faz ve yağ arasındaki bir ara yüzeye difüze olur ve dehidratlanır.

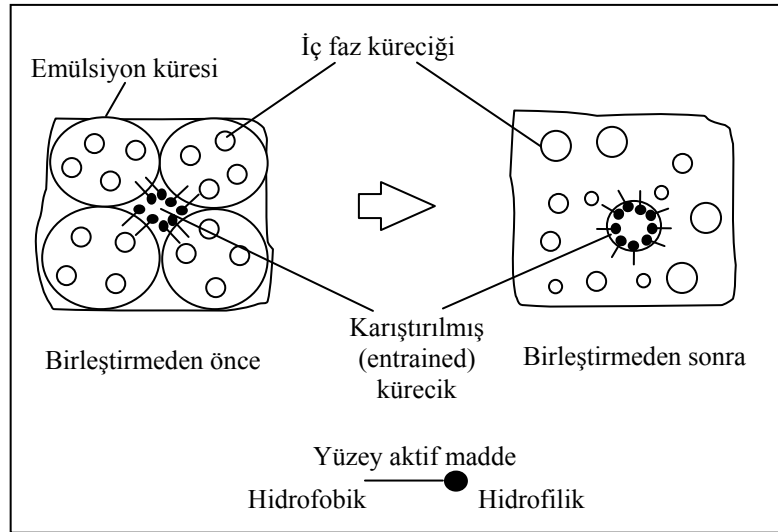
Diğer bir şişme mekanizması, ters çevrilmiş miseller yoluyla taşınım Şekil 2.13’de şematik olarak gösterilmektedir. Hidratlanmış yüzey aktif maddelerden farklı olarak, ters çevrilmiş miseller su kadar küçük çözünmüş maddelere de yer verebilirler. Böylece, bu miseller sadece suyu taşımakla kalmayacak, çözünmüş maddeyi de beraberinde taşıyabileceklerdir.

Çoğu ELM sistemini stabilize etmek için kullanılan bir yüzey aktif madde olan sorbitan monooleatın, ters çevrilmiş misel oluşumunu ilerlettiği konusunda, dolaylı kanıt bulunmaktadır. Sıklıkla katyonları taşımak için kullanılan kıskaçlayıcı bir madde olan D2EHPA, aynı zamanda ters çevrilmiş misel oluşumunu ilerletmektedir. Ancak bu sistemlerde ters çevrilmiş misellerin varlığı için doğrudan bir kanıt yoktur(Thien ve Hatton, 1988).



Şekil 2.13. Ters çevrilmiş miseller yoluyla ELM sistemlerindeki şişme mekanizması(Thien ve Hatton, 1988; Ho ve Sirkar, 1992)

Emülsiyon içerisine dış fazın karıştırılması yoluyla şişme mekanizması şematik olarak Şekil 2.14’de gösterilmektedir. Bu mekanizma, emülsiyon kürelerinin tekrar tekrar birleşmeleri(coalescence) ve dağıtma işlemi esnasında tekrar dağıtılmalarından dolayı oluşan şişmeye açıklama getirmektedir. Bu mekanizmayı destekleyen kanıt, artan karıştırma hızıyla birlikte şişmenin hızlı bir şekilde artmasıdır.



Şekil 2.14. Karıştırma yoluyla şişme mekanizması(Ho ve Sirkar, 1992)

ELM’ler üzerine yapılan sayısız çalışma, pratik olarak tüm yüzey aktif maddelerin ve ekstrakte edici maddelerin suyu bir ölçüye kadar taşıdığını göstermiştir, bu sonuçla çoğu ELM sistemlerinde şişmenin önlenemeyeceği söylenebilir. Bununla birlikte,

şişmeyi engellemek için farklı yöntemler mevcuttur. Bu yöntemler aşağıda verilmektedir;

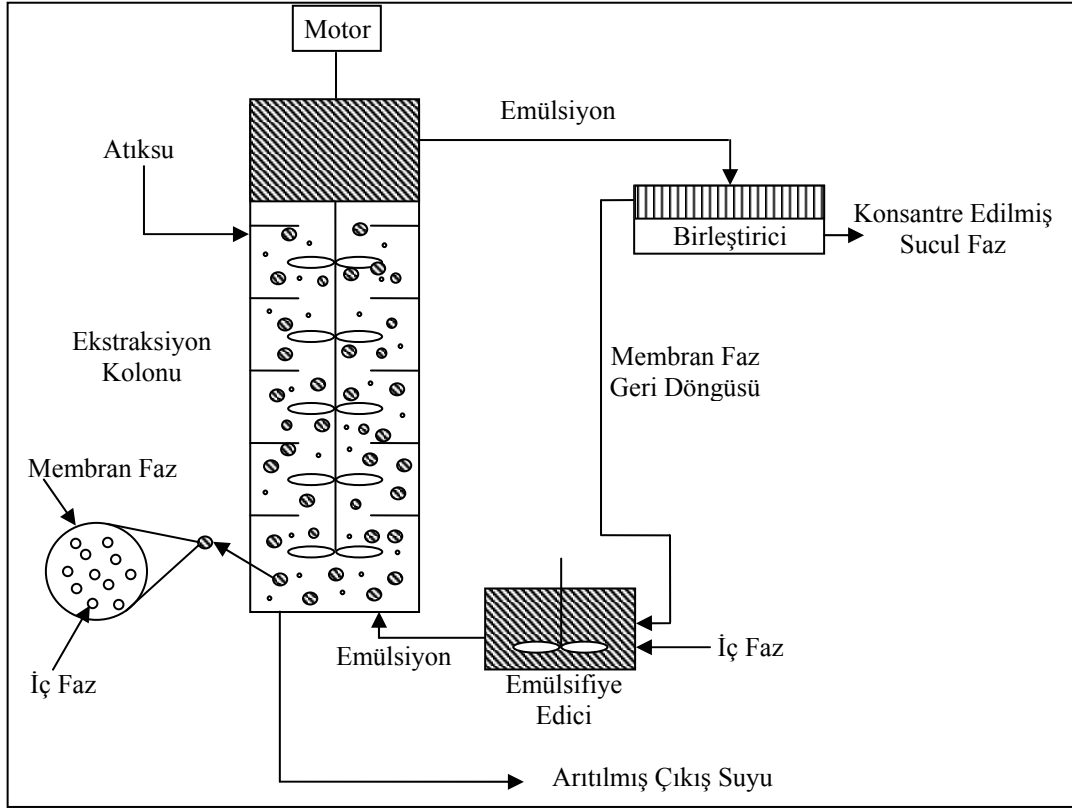
- a) Yüzey aktif madde hidrasyonunu ve misel oluşumunu minimize etmek için uygun yüzey aktif maddelerin seçimi. Örnek olarak, glutamik asidin dialkil esterleri (LMS-2), membran şişmesini minimize etmede poliaminler ve sorbitol esterlerine kıyasla daha etkilidirler.
- b) Membran viskozitesini arttırarak su permeasyonuna karşı membran dayanıklılığını ve direncini arttırmak.
- c) Membran kalınlığını arttırmak ve böylece su permeasyonuna karşı direnci arttırmak için iç sucul fazın hacim kesrini düşürmek.
- d) Dış ve iç fazlardaki su aktivitesini birbiriyle uyumlu hale getirmek için dış faza taşınmaz olan tuzların ilavesi.
- e) Sudan ziyade eklenen reaktif maddeyle yüzey aktif maddenin tercihli miselleşmesini elde etmek için membran faza reaktif bir maddenin ilavesi(Thien ve Hatton, 1988).

2.3.7. ELM Sisteminin Endüstriyel Ölçekli Uygulamaları

Emülsiyon sıvı membran proseslerinin büyük ölçekli uygulamalar için kullanımları iki şekilde olabilmektedir. Bunlardan biri zıt akımlı ekstraksiyon kuleleri, diğeri ise bir veya daha fazla sayıdaki karıştırmalı tanklardır. Gleason v.d.(1996), selenyum(Se) giderimi üzerine yapmış oldukları çalışmada zıt akımlı ekstraksiyon kulelerini kullanmışlar ve arıtım sonunda selenyum(Se) konsantrasyonunu 0'a yakın bir değere indirmeyi başarmışlardır. Şekil 2.15'de zıt akımlı bir ekstraksiyon kulesi görülmektedir.

ELM ekstraksiyonu, anyon değiştirme gibi sabit(fixed) yataklı proseslerle karşılaştırıldığında bazı avantajlara sahiptir. İlk olarak, ELM prosesi yarı-kesikli den ziyade sürekli bir sistemdir. Sabit yataklı ekstraktörler kolay kirlenirler ve reçine kullanımla birlikte bozulur. ELM prosesinde ekstrakte edici ortam karıştırılır ve sürekli olarak yenilenir ve sonuç olarak, kirlenme ve ekstrakte edici ortamın degradasyonu meydana gelmez.

ELM'ler toksik maddeleri çok düşük seviyelere indirebilme potansiyeline sahip oldukları için ideal olarak atıksu arıtımına uygundur. Ne yazık ki ELM'ler çoğunlukla stabilite problemlerinden dolayı endüstriyel uygulamalarda geniş çapta kullanım alanı bulamamışlardır(Yan ve Pal, 2001).



Şekil 2.15. Emülsiyon Sıvı Membran Prosesinde kullanılan zıt akımlı bir ekstraksiyon kulesi(Gleason v.d.,1996)

Şimdiye kadar emülsiyon sıvı membranlar için birkaç endüstriyel tesis yapılmıştır. Bunlardan biri Çin’de bir plastik fabrikasından fenolik atıksuyun arıtımı için(Correia ve Carvalho, 2000a), bir diğeri ise Avusturya’da tekstil fabrikası atıksularından çinko giderimi için dizayn edilmiştir(Matsumoto v.d., 1990). Bu endüstriyel uygulamaların yanı sıra, fenollerle yapılan farklı kesikli çalışmalar bilinmektedir(Correia ve Carvalho, 2000a).

2.3.7.1. Avusturya

ELM teknolojisi 1986 yılında Avusturya’nın Lenzing kentinde bir tekstil fabrikası atıksularından Zn^{+2} iyonunu gidermek ve geri kazanmak amacıyla kullanılmıştır. Ticari ölçekli olan bu sistemde, karşı akımlı ekstraksiyon kolonları kullanılmış ve emülsiyonu kırmak ve Zn^{+2} iyonunu geri kazanmak için bir de elektrostatik birleştiricilere yer verilmiştir. Atıksuyun 200 mg/L olan çinko konsantrasyonu değeri 20 dakikalık bir

arıtım süreci sonunda 0,3 mg/L'ye indirilmiştir. İç küreciklerde tutulan çinko konsantrasyonları 50 g/L'nin üstüne çıkmıştır. Tesisin debisi 75-100 m³/sa'tir.

2.3.7.2. Çin

ELM sistemlerinin diğer bir ticari uygulaması ise Çin'de atıksudan fenol giderimi üzerine gerçekleştirilmiştir. Çin'de Guangzhou'daki Nanchung Plastik fabrikasında 250 L/sa'lik debiye sahip olan ve başlangıçta 1000 mg/L konsantrasyonunda fenol içeren atıksuyun fenol değeri 0,5 mg/L'ye indirilmiştir.

ELM teknolojisi aynı zamanda yine Çin'de Huang-hua dağı altın tesisinde kullanılmıştır. Hidrometalurji prosesinde oluşan atık sıvıdan siyanür giderimi yapılmıştır. Atık sıvıdaki siyanür konsantrasyonu 130 mg/L'den 0,5 mg/L'ye indirilmiştir(Way ve Ho, 1996).

2.4. ELM Sisteminin Diğer Arıtma Prosesleriyle Karşılaştırılması

ELM'ler ayırma alanındaki diğer tüm teknolojiler üzerinde önemli teknik avantajlara sahiptirler ve bu avantajlar metal geri kazanımı ve atıksu uygulamaları için önemli ekonomik faktörleri etkileyebilmektedir. Teknik avantajlar gerçek besleme akımları üzerine pilot işlemlerde doğrulanmıştır(Hayworth v.d., 1983).

2.4.1. ELM Prosesinin İyon Değiştirme Prosesiyle Karşılaştırılması

ELM'ler iyon değiştirici reçineler kadar kolay bir şekilde kirlenmez ve tıkanmazlar. Örnek olarak, kaplama atölyesi atığındaki organik parlaticılar reçinelerin kirlenmesine neden olmaktadır. ELM'ler, sabit yataklı iyon değiştirici ünitelerine kıyasla askıdaki katılara daha az; fakat sürekli akışlı iyon değiştirici yataklarına oranla daha fazla duyarlıdırlar. Kapasite kısıtlamalarından dolayı, iyon değiştirme genelde ekonomik açıdan 1000 mg/L'den daha az çözünmüş katı içeren solüsyonların arıtılmasına çok uygundur. Sıvı membranlar; daha az kapasite sınırlamasına sahip olup, daha fazla konsantre halde olan solüsyonların arıtılabilmesine olanak vermektedirler. İyon değiştirme normalde çevrimsel bir proses (bir iyon değiştirme yatağı adsorpsiyon-rejenerasyon çevriminden geçmek zorundadır) olup, sıvı membran proseslerinde bu söz konusu değildir. Çevrimsel olmayan prosesler, sıklıkla çevrimsel proseslerden daha az sermaye gideri gerektirmektedirler. Çünkü proses çevrimsel değildir ve büyük konsantrasyon artışlarını elde edebilmektedir. ELM'ler, iyon değiştirmeden daha az

kimyasal kompleksleştirici materyale gereksinim duymaktadırlar. Diğer bir deyişle, iyon değiştirici az miktardaki membranın başardığı ayırma işlemini gerçekleştirmek için daha fazla miktarda reçineye gerek duyabilmektedir. Genelde ELM'ler, spesifik kirleticiler veya değerli metaller için iyon değiştiricilerden daha fazla seçici olmaya yöneliktirler. Aynı zamanda, daha önceden bahsedildiği üzere ELM'ler rafınatta bir miktar organik bırakabilmekte olup iyon değiştirmede bu söz konusu değildir(Hayworth v.d., 1983).

2.4.2. ELM Prosesinin Biyolojik Arıtımla Karşılaştırılması

ELM prosesi ile biyolojik arıtım arasında bir çok farklılık bulunmaktadır. ELM'ler kirletici konsantrasyonu veya akış hızındaki değişimlere veya bozulmalara karşı daha az hassastırlar. Kirletici madde yokluğunda dahi biyolojik arıtım prosesi bakterilerin besinsiz kalmasından dolayı problemler meydana getirecektir. ELM'ler biyolojik arıtım prosesleri gibi dar sıcaklık aralıklarıyla sınırlandırılmışlardır. Biyolojik prosesler tipik olarak 20 ve 40°C aralığında işletilirlerken, ELM'ler çok daha geniş bir aralıkta iyi bir şekilde çalışabilmektedirler. ELM'ler bir biyolojik tesis kadar büyük araziye gereksinim duymazlar. Bu, arazi fiyatlarının yüksek olduğu yerlerde önemli olabilmektedir. ELM prosesleri bir çok biyolojik ünitenin yaptığı çamuru üretmezler. Çamurlar zor idare ve bertaraf problemlerine yol açabilmektedirler. Bazı durumlarda giderilen kirletici yararlı bir materyal olmaktadır. ELM prosesi potansiyel olarak değerli bir yan ürün olarak kirleticiyi geri kazanabilirken, biyolojik arıtım bu ürünü yok etmektedir. Örnek olarak, kok kömürü fırını atık sularından fenolü geri kazanmak onu yok etmekten daha değerli olabilir. Sonuçta ELM prosesi, sucul besleme akımını bir yağ membranıyla temas ettirmeyi gerektirdiğinden, rafınat içinde az bir miktar yağ membranı bırakabilmektedir. Bu ELM prosesi için bir dezavantaj olacaktır, bununla birlikte, organik artık miktarı aromatik yağların seçiminden ziyade parafinik yağların seçimi, rafınat fazın uygun filtrasyonu ve flotasyonu sayesinde minimize edilebilmektedir. Bazı durumlarda, ELM prosesinin peşine biyolojik arıtım prosesi uygulanmaktadır(Hayworth v.d., 1983).

2.4.3. ELM Prosesinin Çözücü Ekstraksiyonuyla Karşılaştırılması

ELM sistemi çözücü ekstraksiyonuyla karşılaştırıldığında bazı üstünlükler sergilemektedir. Bu üstünlükler aşağıda verilmektedir;

- a) ELM teknolojisi çözücü ekstraksiyonu ile kıyaslandığında, emülsiyon küreleri içindeki büyük kütle transfer alanından($10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$) dolayı düşük besleme konsantrasyonlarında bile yüksek kütle transfer hızlarına sahiptir(Teresa v.d., 1993; Kasaini v.d., 1998).
- b) Çözücü ekstraksiyonunda iki kademedeyen gerçekleştirilen ekstraksiyon ve sıyırma işlemleri ELM'lerde tek kademedeyen yürütülür(Draxler v.d.,1988; Bart v.d., 1995; Kasaini v.d., 1998).
- c) Ekstrakte edici gibi pahalı bileşiklerin kullanımı, çözücü ekstraksiyonuna kıyasla ELM'de daha düşüktür. Organik sıvı sadece kısa süreli bir arabolucu olduğu için, esas önemli olan ekstraksiyon kapasitesi değildir. Bunun bir sonucu olarak, büyük çeşitlilikteki çözünmez, inert ve zararsız organik sıvılar sadece düşük miktarda taşıyıcı içeren bir ara sıvı olarak kullanılabilirler(Noble ve Stern, 1995; Kasaini v.d., 1998).

3. MATERYAL VE METOT

Akü sanayi atıksularında bulunan kurşun iyonunun ileri bir arıtım yöntemi olan Emülsiyon Sıvı Membran(ELM)'larla giderimi üzerine ayrıntılı bir çalışma yürütülmüş, giderim üzerine çeşitli parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Kurşun gideriminin yanı sıra ELM tekniğinin suya ek bir kirlilik yükü getirip getirmediği de incelenmiştir.

Deneyler üç kısımdan oluşmaktadır. İlk kısım membran faz ve iç fazın karıştırıldığı emülsifikasyon işleminden ibarettir. İkinci kısım ise karıştırılmalı reaktör kabında atıksuyla(250 mL) emülsifikasyon işlemiyle oluşturulan emülsiyonun temas ettirildiği arıtım kademesidir. Bu işlem esnasında çoklu emülsiyon oluşumu, ekstraksiyon ve sıyırma gerçekleşir. Üçüncü kısım ise arıtımın son basamağını oluşturmakla birlikte, emülsiyon ve dış fazın birbirinden ayrıldığı çöktürme kademesidir. Bu kademeler detaylı olarak ilerleyen bölümlerde ele alınacaktır.

Bu tekniğin atıksuya ilave bir kirlilik yükü oluşturabileceği bilinmekle birlikte, bunu daha ayrıntılı olarak araştırmak amacıyla arıtım deneylerinin ardından atıksuyun Kimyasal Oksijen İhtiyacı(KOİ) değerleri incelenmiştir.

Arıtım deneylerinde iç faz sıyırıcı reaktifi olarak sülfürik asit, dış faz olarak akü sanayi atıksuyu ve de membran faz olarak; yüzey aktif madde-Span 80(sorbitan monooleat), ekstrakte edici madde-D2EHPA(di 2-etilhekzil fosforik asit), organik çözücüler Mineral Yağ ve Kerosen kullanılmıştır. Bunun yanı sıra ELM sisteminin, atıksuyun KOİ yüküne olan etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda farklı membran katkı maddelerinin bu yüke etkisini değerlendirmede organik çözücüler Toluen, Ksilen ve yüzey aktif madde-Tween 85(polioksietilen (20) sorbitan trioleat) kullanılmıştır.

Arıtım işleminin bitiminden sonra membran fazın ve iç faza sıyrılmış olan kurşun iyonunun geri kazanımı mümkün olmakla birlikte, teknik ve ekonomik imkanların yetersizliği nedeniyle demülsifikasyon işlemi gerçekleştirilememiştir.

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Madde, Çözelti, Alet ve Malzemeler

Yürütülen deneyler esnasında kullanılan kimyasal maddeler Ek-A'da, kimyasal çözeltiler Ek-B'de, alet ve malzemeler ise Ek-C'de verilmiştir.

3.2. Örnek Analiz Yöntemleri

Ankara Organize Sanayi Bölgesi'nde faaliyet gösteren bir akü endüstrisinden alınan atıksuyun içeriğini belirlemek amacıyla çeşitli analizler yapılmıştır. Bu analizler arasında Kimyasal Oksijen İhtiyacı(KOİ), asidite, sülfat, Askıda Katı Madde(AKM) ve iletkenlik yer almaktadır. Asidite hariç tüm deneyler APHA, AWWA, WEF(1995)'e, asidite deneyi ise Giritlioğlu(1975)'na göre yapılmıştır. KOİ deneyi Ek-E'de, askıda katı madde deneyi Ek-F'de, sülfat deneyi Ek-G'de, asidite deneyi Ek-H'de detaylı olarak verilmiştir.

Arıtmadan önce ve sonra ELM sisteminin giderim verimliliğini araştırmak amacıyla kurşun ölçümleri Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi(AAS) ile yürütülmüştür. AAS ile ilgili detaylı bilgi Ek-D'de verilmiştir. Kurşun ölçümlerinin yanı sıra ham atıksuda bulunabilecek çinko(Zn^{+2}), kadmiyum(Cd^{+2}), bakır(Cu^{+2}), kobalt(Co^{+2}), nikel(Ni^{+2}) ve krom(Cr^{+6}) gibi diğer ağır metallerin ölçümleri de AAS ile gerçekleştirilmiştir.

3.3. Deneysel Çalışma

ELM sistemi üç fazdan meydana gelen bir sistemdir. Dolayısıyla bu sistemi oluşturabilmek için öncelikle bu üç fazın oluşturulması gerekmektedir. Dış faz, arıtımın gerçekleştiği ortam olup, bu çalışmada akü sanayi atıksuyundan oluşturulmuştur. Tüm deneylerde söz konusu endüstri atıksuyundan 250 mL'lik örneklerle çalışılmıştır.

Akü sanayisinden iki kez örnek alınmış ve alınan ilk örnekte oldukça fazla miktarda gözlemlenen askıda katı maddeyi gidermek ve ELM sisteminin yükünü azaltmak maksadıyla atıksu kum filtresinden geçirilmiştir. Kullanılan filtrenin fotoğrafı Şekil 3.1'de verilmektedir.

ELM sisteminin iç fazı sülfürik asit(H_2SO_4) reaktifinden oluşturulmuştur. Bunun için derişik sülfürik asidin çeşitli seyreltik çözeltileri kullanılmıştır. Arıtım çalışmalarında en sıklıkla kullanılan iç fazın konsantrasyonu 1,8 N olup miktarı ise 9 mL'dir. Daha önce Altaş(2002) tarafından yapılan çalışmalarda en etkin giderim verimlerinin sülfürik asitle elde edildiği bulunmuştur. Bunun yanı sıra literatürde yapılmış çalışmalarda da iç faz reaktifi olarak H_2SO_4 'ün kullanıldığı bilinmektedir(Ho ve Sirkar, 1992; Ho ve Li, 1996). Tüm deneysel çalışmalar bu bilgilerin ışığında H_2SO_4 reaktifi ile yürütülmüştür.

Membran fazın oluşturulması için literatürde sıkça bahsedilen reaktif maddeler seçilmiştir. Bu reaktif maddeler Tablo 3.1’de verilmektedir.



Şekil 3.1. Ön arıtım kademesi olarak kullanılan kum filtresi

Tablo 3.1: Çalışmalarda kullanılan membranları oluşturan katkı maddeleri ve ticari adları

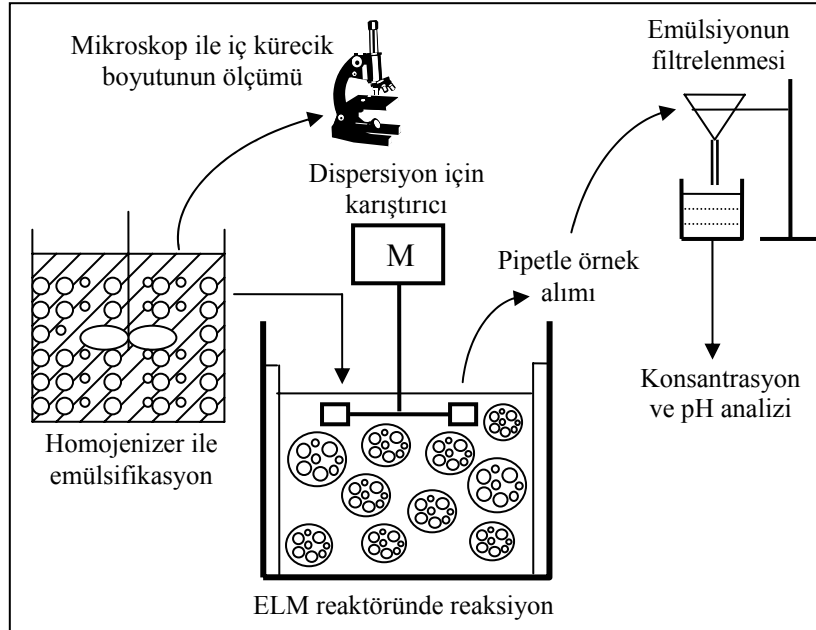
Membran Katkı Maddesi	Ticari Adı
Yüzey aktif madde	Span 80 veya Tween 85
Ekstrakte Edici-Taşıyıcı	D2EHPA
Organik Çözücü	Mineral Yağ, Kerosen, Ksilen, Toluen

Deneysel en uygun arıtımın hacmen %3 Span 80, %9 D2EHPA, %70 Kerosen ve %18 Mineral Yağ oranlarının kullanıldığı ELM sistemleriyle gerçekleştirildiği söylenebilmekle birlikte deneylerin büyük çoğunluğu bu membran katkı maddesi oranlarıyla yürütülmüştür. Hemen hemen tüm çalışmalarda 11 mL’lik membran faz hacmi dikkate alınmıştır.

Deneysel çalışma üç bölümden oluşmaktadır. Bu bölümler; emülsifikasyon (emülsiyon fazın oluşturulması), dış faza emülsiyonun dağıtıldığı ve ekstraksiyon ve sıyırma işlemlerinin gerçekleştiği arıtım ve de arıtım sonrası çöktürme kademeleridir. Deney işleyişinin şematik bir gösterimi Şekil 3.2’de yer almaktadır.

3.3.1. Emülsifikasyon Kademesi

Emülsifikasyon, iç faz ile membran fazın belirli oranlarda karıştırılması suretiyle gerçekleştirilir. Bu fazları birbirine karıştırmak için yüksek hızlı homojenizer cihazlarından faydalanılmaktadır. Bu çalışmada, bu karışımın gerçekleştirilebilmesi için 30000 devir/dakika hıza çıkabilen Pro 200 homojenizer kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Tüm ELM deneyinin şematik gösterimi

Emülsifikasyon işleminin gerçekleştirildiği cihaz Şekil 3.3'de gösterilmektedir.

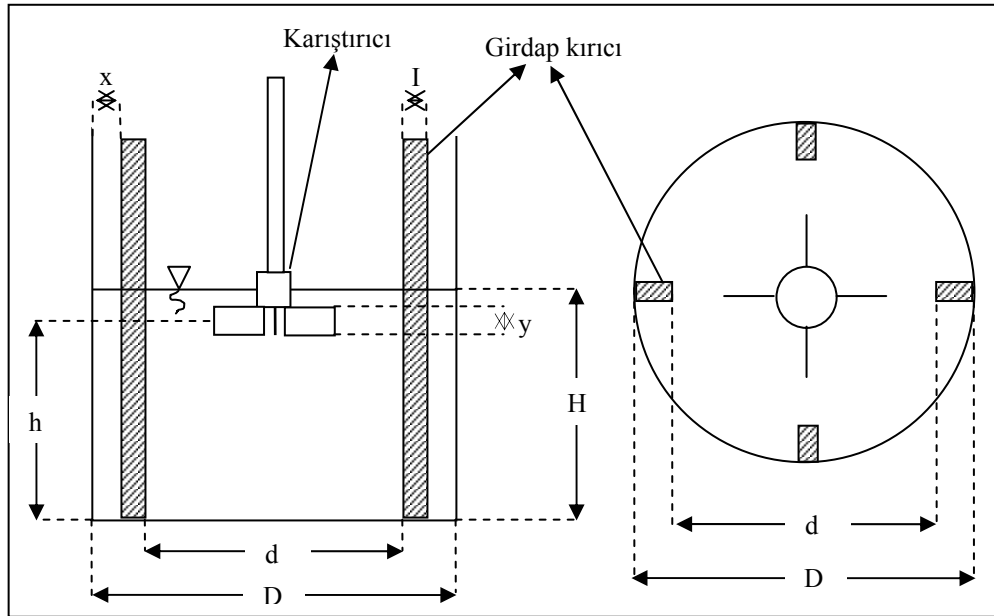


Şekil 3.3. Emülsifikasyon işleminde kullanılan homojenizer

Daha önce Altaş(2002) tarafından yapılan çalışmalarda 7940 devir/dakika'lık hızların ve 1 dakika'lık emülsifikasyon sürelerinin optimum emülsifikasyonu gerçekleştirdiği bulunmuş, yapılan ön çalışmalarda da bu durumun desteklendiği görülmüş ve mevcut çalışmalar bu değerlerle yürütülmüştür.

3.3.2. Arıtım Kademesi

Bu kademede 400 mL'lik beherler ve 4 düz bıçaklı pervane tipi karıştırıcı kullanılmıştır. Reaksiyon kabı, literatürde bahsedilene benzer şekilde oluşturulmuştur. Reaksiyon kabının şematik gösterimi Şekil 3.4'de, literatür ve mevcut çalışmada kullanılan boyutlar da Tablo 3.2'de verilmektedir. Reaktörün ve karıştırıcı pervanesinin fotoğrafı ise Şekil 3.5'de gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Reaktör kabı ve karıştırıcının şematik gösterimi

Tablo 3.2: Literatür ve mevcut çalışmada kullanılan reaktör boyutları(*Bart v.d., 1992)

Karıştırılmalı Kap İçin Standart Değerler*	Çoklu Disperse Sistemler İçin Modifiye Edilmiş Boyutlar*	Mevcut Çalışmada Kullanılan Karıştırılmalı Kap Boyutları
$H=D$	$H= 0,75.D$	$H= 0,8904.D$
$d= 0,33.D$	$d= 0,50.D$	$d= 0,7534.D$
$I= 0,10.D$	$I= 0,10.D$	$I= 0,0959.D$
$h= 0,33.D$	$h= 0,58.D$	$h= 0,7534.D$
$y= 0,20.d$	$y= 0,50.d$	$y= 0,1455.d$
$x= 0,02.D$	$x= 0,05.D$	$x= 0,0274.D$



Şekil 3.5. Karıştırıcılı reaktör ve 4 düz bıçaklı karıştırıcı

Arıtım işlemi için 300 devir/dakikalık reaktör hızları kullanılmıştır. Arıtım süresi 30 dakika ile sınırlı tutulmuştur. Reaktöre öncelikle 250 mL hacminde arıtılacak olan dış faz eklenmiş ve karıştırıcı pervanenin bıçakları kabın tam ortasında ve suya tam olarak batacak şekilde konumlandırılmıştır. Pervanenin suyun yüzeyine yakın olarak konumlandırılmasının nedeni, dış fazdan özgül ağırlıkça daha düşük olan emülsiyon fazın yukarı çıkmak suretiyle karıştırmanın verimini düşürmesini engellemek ve tam bir karışımın gerçekleşmesini sağlamaktır. Emülsiyon faz eklenmeden önceki reaktör durumu Şekil 3.6’da gösterilmektedir.

Karıştırıcı pervanenin suya batırılmasından sonra karıştırma işlemi başlatılmış ve daha öncesinde hazırlanmış olan emülsiyon faz, pervanenin merkezine yakın kısımdan karışmakta olan dış faza yavaş bir şekilde dökülmüştür. Emülsiyonun tamamen sisteme girmesinden hemen sonra süre başlatılmıştır. Bu esnada; boş emülsiyon kabında arta kalan damlalardan lam üzerine örnek alınarak, mikroskopta arıtım öncesi emülsiyon faz kürecik boyutu belirleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Arıtım kademesinin verimini belirlemek ve atıksu pH’ındaki değişimleri incelemek amacıyla belirli aralıklarla örnekler plastik bir boru(10 mL) ile sistemden çekilmiş ve alınan örneklerin emülsiyon faz içerikleri filtreler kullanılarak giderildikten sonra kurşun konsantrasyonu ve pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Genellikle örnek alma

aralıkları 5, 10, 15, 20 ve 30. dakikalar olmakla birlikte, bazı deneylerde 3. ve 7. dakikalarda ve 1 dakika aralıkla da örnek alımı yapılmıştır.

Tüm arıtım işleminin ardından karıştırıcı pervane durdurulmuş ve emülsiyon fazın yoğunluk farkından dolayı üst kısma çıkarak dış fazdan ayrılması sağlanmıştır. Bu işlemde sonra dış fazın fiziksel özellikleri görsel olarak incelenmiştir.



Şekil 3.6. Arıtım öncesi reaktör kabı ve dış fazın durumu

3.4. Arıtım Çalışmaları

3.4.1. Membran Katkı Maddesi Oranlarının Değişiminin Kurşun Giderimi Üzerine Olan Etkisi

Emülsiyon Sıvı Membran(ELM) sistemleriyle en uygun ve verimli bir şekilde kurşun giderimini gerçekleştirebilmek için, öncelikle, membran fazı oluşturacak katkı maddeleri oranlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla membran fazı oluşturan yüzey aktif madde(Span 80), ekstrakte edici madde(D2EHPA) ve organik çözücü maddelerin(Kerosen, Mineral Yağ) membran içerisindeki hacimsel oranları değiştirilerek çalışmalar yürütülmüştür. Çalışmalarda emülsifikasyon hızı olarak 7940 devir/dakika, emülsifikasyon süresi olarak 1 dakika ve reaktör karıştırıcı hızı olarak da 300 devir/dakika değerleri dikkate alınmıştır. Bu değerler, daha öncesinde yapılmış olan çalışmalarda(Altaş, 2002) bulunmuş optimum değerler olup, düşük miktarlarda kullanılan emülsiyon fazın, arıtımı gerçekleştirebilmesi için hem ekonomik şartlar hem de giderim verimleri açısından yeterli olmaktadır.

3.4.1.1. Membran Faz Taşıyıcı-Ekstrakte Edici Madde(D2EHPA) Oranındaki Değişimin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisi

Akü sanayi atıksuyundan kurşun iyonunun giderimi için en optimum ekstrakte edici madde oranını bulabilmek amacıyla çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalarda dış faz olarak 250 mL'lik akü sanayi atıksuyu kullanılmış ve 20 mL'lik emülsiyon fazın dış faza ilavesi ile ELM sistemi oluşturulmuştur. Daha önceden gerçekleştirilen deneme çalışmalarında 40 mL'lik emülsiyon faz denenmiş, ancak 20 mL'lik emülsiyon faz hacminin düşük konsantrasyonda kurşun içeren dış fazı etkili bir şekilde arıtılabildiği bulunmuştur.

Yapılan çalışmalarda kullanılan membran faz içerikleri, miktarları, diğer fazların miktarları ve iç faz normalitesi Tablo 3.3'de, toplam arıtım süresi, emülsifikasyon hızı ve süresi, reaktör karıştırma hızı ve ELM sistemini oluşturan fazların oranları Tablo 3.4'de verilmektedir.

Tablo 3.3: Ekstrakte edici madde miktarının değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri			
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları		
	I	II	III
Kerosen (Organik Çözücü)(%hac.)	46	45	44
M.Yağ (Organik Çözücü)(%hac.)	46	45	44
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	3	3	3
D2EHPA (Ekstrakte edici)(%hac.)	5	7	9
İç Faz (H₂SO₄) Normalitesi (N)	2,4	2,4	2,4
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9

Deneylerde taşıyıcı-ekstrakte edici oranları farklı olan üç membran faz ile çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar 30 dakika süreyle devam ettirilmiş, hazırlanan tüm emülsiyonlar farklı ekstrakte edici madde içeriğine sahip olduğu için kürecik boyutu analizleri her bir emülsiyon için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Arıtım işlemi esnasında belli aralıklarla(5., 10., 15., 20. ve 30.dakika) dış fazdan örnekler alınmış ve filtre kağıdından süzülerek kurşun ve pH analizleri yapılmıştır.

Tablo 3.4: Ekstrakte edici madde miktarının değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları

Parametreler	ELM Sistem No		
	I	II	III
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	30	30	30
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	7940	7940	7940
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300
FAZ ORANLARI			
Membran(11 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,550	İç Sucul(9 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,036		
Membran(11 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,044	İç Sucul(9 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,450		
Emülsiyon(20 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,080	İç Sucul(9 mL) / Membran(11 mL) : 0,818		

3.4.1.2. Membran Faz Yüzey Aktif Madde(Span 80) Oranındaki Değişimin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisi

Bu deneyde; Span 80 oranı farklı olan beş emülsiyon, ön filtrasyondan geçirilmiş 250 mL'lik akü sanayi atıksuyuna eklenerek ELM sistemleri oluşturulmuştur. Kürecik boyutu analizleri her bir emülsiyon faz için gerçekleştirilmiştir.

ELM sistemlerinin oluşturulmasında kullanılan membran faz katkı maddesi oranları ile dış ve iç faza ait bilgiler Tablo 3.5'de, toplam arıtım süresi, emülsifikasyon hızı ve süresi, reaktör karıştırma hızı ve ELM sistemini oluşturan fazların oranları Tablo 3.6'da verilmektedir.

Tablo 3.5: Yüzey aktif madde miktarının değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

Membran ve Sistem Bileşenleri	ELM Sistemleri				
	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları				
	I	II	III	IV	V
Kerosen (Organik Çözücü)(%hac.)	43	42	44	45	45
M.Yağ (Organik Çözücü)(%hac.)	43	42	44	45	45
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	5	7	3	1	-
D2EHPA (Ekstrakte edici)(%hac.)	9	9	9	9	10
İç Faz (H ₂ SO ₄) Normalitesi (N)	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9

Tablo 3.6: Yüzey aktif madde miktarının değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları

Parametreler	ELM Sistem No				
	I	II	III	IV	V
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	30	30	30	30	30
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	7940	7940	7940	7940	7940
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300	300	300
FAZ ORANLARI					
Membran(11 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,550	İç Sucul(9 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,036				
Membran(11 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,044	İç Sucul(9 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,450				
Emülsiyon(20 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,080	İç Sucul(9 mL) / Membran(11 mL) : 0,818				

Bir önceki deneyde bulunan optimum ekstrakte edici madde miktarı sabit tutularak deneyler yürütülmüştür. Sadece sonuncu sistem(Sistem 5) diğer sistemlerden farklı olarak Span 80 içermemekle birlikte D2EHPA oranı bu sistemde %10 olarak alınmıştır. Yüzey aktif madde kullanılmadan iyi bir emülsiyonun oluşmayacağı bilinmekle birlikte Sistem 5, Span 80 yokluğunun sistem parametrelerini ne yönde etkileyebileceğini gözlemlemek için oluşturulmuştur.

Zamana bağlı olarak kurşun giderimini net bir şekilde izleyebilmek amacıyla 5, 10, 15, 20 ve 30. dakikalarda dış fazdan örnekler alınmış, süzölmüş ve daha sonrasında kurşun ve pH analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.4.1.3. Membran Faz Organik Çözücü Madde(Kerosen ve Mineral Yağ) Oranlarındaki Değişimlerin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisi

Bu çalışmada, yüzey aktif ve ekstrakte edici madde oranları sabit tutularak, organik çözücü madde miktarlarında yapılacak değişimlerin arıtımı ne yönde etkileyeceği incelenmiştir. Bu amaçla farklı organik çözücü oranlarından oluşan beş adet membran faz ile deneyler yürütülmüştür.

250 mL'lik ön filtrasyondan geçirilmiş akü sanayi atıksularına 20 mL'lik emülsiyon fazlar eklenmiş ve 300 devir/dakika hızla 30 dakika süresince arıtım işlemleri sürdürülmüştür. 5, 10, 15, 20 ve 30. dakikalarda dış fazdan örnekler alınmış ve filtre kağıdından süzülerek kurşun ve pH analizleri gerçekleştirilmiştir.

Arıtım işleminde kullanılan ELM sistemlerini oluşturan membran faz bileşenlerinin oranları, iç faz miktarı ve normalitesi Tablo 3.7’de, toplam arıtım süresi, emülsifikasyon hızı ve süresi, reaktör karıştırma hızı ve ELM sistemini oluşturan fazların oranları Tablo 3.8’de verilmektedir.

Tablo 3.7: Organik çözücü madde miktarlarındaki değişimlerin kurşun giderimi üzerine etkilerinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri					
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları				
	I	II	III	IV	V
Kerosen (Organik Çözücü)(%hac.)	44	88	-	18	70
M.Yağ (Organik Çözücü)(%hac.)	44	-	88	70	18
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	3	3	3	3	3
D2EHPA (Ekstrakte edici)(%hac.)	9	9	9	9	9
İç Faz (H₂SO₄) Normalitesi (N)	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9

Tablo 3.8: Organik çözücü madde miktarlarındaki değişimlerin kurşun giderimi üzerine etkilerinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları

Parametreler	ELM Sistem No				
	I	II	III	IV	V
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	30	30	30	30	30
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	7940	7940	7940	7940	7940
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300	300	300
FAZ ORANLARI					
Membran(11 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,550	İç Sucul(9 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,036				
Membran(11 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,044	İç Sucul(9 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,450				
Emülsiyon(20 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,080	İç Sucul(9 mL) / Membran(11 mL) : 0,818				

3.4.2. İç Fazda Bulunan Sıyırıcı Reaktif Maddenin(H₂SO₄) Normalitesindeki Değişimin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisi

İç fazda bulunan sülfürik asit reaktifinin farklı derişimlerinin arıtımı ne yönde etkileyebileceğini belirlemek amacıyla, beş farklı emülsiyon fazla çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışılan iç faz derişimleri sırasıyla 1,8; 2,4; 3,0; 3,6 ve 4,2 N'dir.

Yapılan çalışmalarda kullanılan membran faz oranları, diğer fazların miktarları ve iç faz normalite değerleri Tablo 3.9'da verilmektedir. Bunun yanı sıra toplam arıtım süresi, emülsifikasyon hızı ve süresi, reaktör karıştırma hızı ve ELM sistemini oluşturan fazların oranları Tablo 3.10'da sunulmaktadır.

Tablo 3.9: İç sucul faz normalitesindeki derişimlerin kurşun giderimi üzerine etkilerinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri					
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları				
	I	II	III	IV	V
Kerosen (Organik Çözücü)(%hac.)	70	70	70	70	70
M.Yağ (Organik Çözücü)(%hac.)	18	18	18	18	18
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	3	3	3	3	3
D2EHPA (Ekstrakte edici)(%hac.)	9	9	9	9	9
İç Faz (H₂SO₄) Normalitesi (N)	1,8	2,4	3,0	3,6	4,2
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9

Tablo 3.10: İç sucul faz normalitesindeki derişimlerin kurşun giderimi üzerine etkilerinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları

Parametreler	ELM Sistem No				
	I	II	III	IV	V
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	30	30	30	30	30
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	7940	7940	7940	7940	7940
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300	300	300
FAZ ORANLARI					
Membran(11 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,550	İç Sucul(9 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,036				
Membran(11 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,044	İç Sucul(9 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,450				
Emülsiyon(20 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,080	İç Sucul(9 mL) / Membran(11 mL) : 0,818				

20 mL'lik emülsiyon faz ön arıtıma tabi tutulmuş 250 mL'lik akü sanayi atıksuyuna eklenmiş ve arıtım işlemi 300 devir/dakikalık reaktör hızıyla sürdürülmüştür. Arıtım işlemi 30 dakika süreyle yürütülmüştür. Zamana bağlı olarak dış fazdaki değişimleri incelemek amacıyla 5, 10, 15, 20 ve 30. dakikalarda örnekler alınmış ve bu örneklerle pH ve kurşun analizleri uygulanmıştır.

3.4.3. Dış Faz(Akü Sanayi Atıksuyu) pH Değerindeki Değişimin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisi

Akü sanayisinden temin edilen atıksuyun pH değeri çok düşüktür. Ancak ELM sistemleriyle gerçekleştirilen arıtım işlemlerinde pH değerinin öneminin oldukça fazla olduğu bilinmektedir. Atıksuyun pH değerinin arttırılmasının, arıtımı ne yönde etkileyebileceğinin deneysel olarak belirlenmesi amacıyla atıksu örnek pH değeri farklı(2, 3, 4, 5, 6) beş sistem oluşturulmuştur. Atıksuyun düşük pH değerinin, bahsedilen pH değerlerine ayarlanabilmesi için 1 N sodyum hidroksit(NaOH) kullanılmıştır.

Yapılan çalışmalarda kullanılan membran faz oranları, diğer fazların miktarları ve dış faz pH değerleri Tablo 3.11'de verilmektedir. Bunun yanı sıra, toplam arıtım süresi, emülsifikasyon hızı ve süresi, reaktör karıştırma hızı ve ELM sistemini oluşturan fazların oranları Tablo 3.12'de sunulmaktadır.

Tablo 3.11: Dış faz pH değerinin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri					
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları				
	II	III	IV	V	VI
Kerosen (Organik Çözücü)(%hac.)	70	70	70	70	70
M.Yağ (Organik Çözücü)(%hac.)	18	18	18	18	18
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	3	3	3	3	3
D2EHPA (Ekstrakte edici)(%hac.)	9	9	9	9	9
İç Faz (H₂SO₄) Normalitesi (N)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9
Dış Faz pH Değeri	2	3	4	5	6

Daha önceki bölümde optimum arıtım koşullarını sağlayan emülsiyon fazdan 20 mL'lik hacimler, pH değeri ayarlanmış olan 250 mL'lik dış fazlara ilave edilmiş ve karıştırma işlemi 300 devir/dakika hızla gerçekleştirilmiştir. Zamana göre dış faz kurşun konsantrasyon ve pH değerinin değişiminin incelenebilmesi için 5, 10, 15, 20 ve 30. dakikalarda örnekler alınmıştır.

Tablo 3.12: Dış faz pH değiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları

Parametreler	ELM Sistem No				
	II	III	IV	V	VI
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	30	30	30	30	30
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	7940	7940	7940	7940	7940
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300	300	300
FAZ ORANLARI					
Membran(11 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,550	İç Sucul(9 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,036				
Membran(11 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,044	İç Sucul(9 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,450				
Emülsiyon(20 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,080	İç Sucul(9 mL) / Membran(11 mL) : 0,818				

3.4.4. Dış Faza Organik Ligand İlavesinin Kurşun Giderimi Üzerine Olan Etkisi

Yapılan çalışmalarda kullanılan membran faz oranları, diğer fazların miktarları ve dış faz pH değerleri ile dış fazdaki asetat konsantrasyonları Tablo 3.13'de verilmektedir. Bunun yanı sıra, toplam arıtım süresi, emülsifikasyon hızı ve süresi, reaktör karıştırma hızı ve ELM sistemini oluşturan fazların oranları Tablo 3.14'de sunulmaktadır.

Analitik saflıkta bulunan sodyum asetat($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) reaktifinin farklı miktarlarının, 250 mL'lik akü sanayi atıksuyuna eklenmesiyle 0,005, 0,010 ve 0,020 N asetat içeren sırasıyla I, II ve III no'lu sistemlerin dış fazları oluşturulmuştur. Bu ilave sonucunda, dış faz pH değerlerinde değişimler meydana gelmiş ve asetat eklenmemiş olan sistemleri, asetat eklenmiş olan sistemlerle karşılaştırabilmek için IV, V ve VI no'lu sistemlerin pH değerleri, sırasıyla asetat eklenen ve pH'ı değişen I, II ve III no'lu sistemlerle aynı seviyelere NaOH ilavesiyle getirilmiştir. 20 mL'lik emülsiyon fazlar, yukarıdaki şekilde hazırlanmış olan ve 300 devir/dakika hızla karıştırılan dış fazlara eklenerek ELM sistemleri oluşturulmuştur.

Dış faza ligand ilavesinin arıtım işlemini hızlandırdığı bilinmekle beraber, çalışmalar bu bilginin ışığında 10 dakikalık arıtım süresi esas alınarak yürütülmüştür. Dış fazdan kurşun gideriminin zamana bağlı olarak değişiminin belirlenmesi için 1, 3, 5, 7 ve 10. dakikalarda dış fazdan örnekler alınmıştır.

Tablo 3.13: Dış faza organik ligand ilavesinin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri						
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oranları ve Miktarları					
	I	II	III	IV	V	VI
Kerosen (Organik Çözücü)(%hac.)	70	70	70	70	70	70
M.Yağ (Organik Çözücü)(%hac.)	18	18	18	18	18	18
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	3	3	3	3	3	3
D2EHPA (Ekstrakte edici)(%hac.)	9	9	9	9	9	9
İç Faz (H₂SO₄) Normalitesi (N)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9
Dış Faz Asetat Konsantrasyonu (CH₃COO⁻) (N)	0,005	0,010	0,020	-	-	-
Dış Faz pH Değeri	1,50	1,59	1,71	1,50	1,59	1,71

Tablo 3.14: Dış faza organik ligand ilavesinin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları

Parametreler	ELM Sistem No					
	I	II	III	IV	V	VI
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	10	10	10	10	10	10
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	7940	7940	7940	7940	7940	7940
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300	300	300	300

FAZ ORANLARI

Membran(11 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,550	İç Sucul(9 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,036
Membran(11 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,044	İç Sucul(9 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,450
Emülsiyon(20 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,080	İç Sucul(9 mL) / Membran(11 mL) : 0,818

3.4.5. Membran Faz Bileşen Oranlarındaki Değişimin Dış Faz KOİ(Kimyasal Oksijen İhtiyacı) Yüküne Olan Etkisi

Arıtım sonrası dış faza gelen KOİ yükünü belirleyebilmek ve hangi membran bileşeninin bu yüke daha fazla katkıda bulunduğunu belirlemek amacıyla oluşturulan beş farklı ELM sistemiyle deneyler yürütülmüştür. 300 devir/dakikalık hızlarla karıştırılmakta olan 250 mL'lik atıksu örneklerine 20 mL'lik emülsiyon fazlardan ilave edilmiştir. 20 dakikalık arıtım süreci sonunda, arıtılmış atıksulardan örnekler alınarak filtre kağıtlarından süzölmüş ve KOİ değerleri belirlenmiştir.

Arıtım süreleri bundan sonraki deneyler için, genelde 20 dakika olarak seçilmiştir. 30 dakikalık periyotta ELM sisteminin fiziksel açıdan daha fazla bozulduğu ve 20 dakikalık periyotta yeterli arıtımın gerçekleştiği görülmektedir.

Yapılan çalışmalarda kullanılan membran faz oranları, diğer fazların miktarları ve iç faz derişimi Tablo 3.15'de verilmektedir. Bunun yanı sıra, toplam arıtım süresi, emülsifikasyon hızı ve süresi, reaktör karıştırma hızı ve ELM sistemini oluşturan fazların oranları Tablo 3.16'da sunulmaktadır.

Tablo 3.15: Membran faz bileşen oranlarındaki değişimin dış faz KOİ yüküne olan etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri					
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları				
	I	II	III	IV	V
Kerosen (Organik Çözücü)(%hac.)	84	10	44	44	70
M.Yağ (Organik Çözücü)(%hac.)	10	84	44	44	18
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	3	3	1	11	3
D2EHPA (Ekstrakte edici)(%hac.)	3	3	11	1	9
İç Faz (H₂SO₄) Normalitesi (N)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9

Tablo 3.16: Membran faz bileşen oranlarındaki değişimin dış faz KOİ yüküne olan etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları

Parametreler	ELM Sistem No				
	I	II	III	IV	V
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	20	20	20	20	20
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	7940	7940	7940	7940	7940
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300	300	300
FAZ ORANLARI					
Membran(11 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,550	İç Sucul(9 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,036				
Membran(11 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,044	İç Sucul(9 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,450				
Emülsiyon(20 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,080	İç Sucul(9 mL) / Membran(11 mL) : 0,818				

3.4.6. Optimum Membran Faz Bileşenlerinden Oluşturulmuş ELM Sisteminin Dış Faz KOİ Yüküne Olan Etkisinin Zamana Bağlı Olarak Değişimi

Bölüm 3.4.5’de kullanılan V no’lu sistemin KOİ yüküne olan etkisinin zamanla nasıl bir şekilde değiştiğini belirlemek amacıyla deneyler yürütülmüştür.

Yapılan çalışmalarda kullanılan membran faz oranları, diğer fazların miktarları ve iç faz derişimi Tablo 3.17’de verilmektedir. Bunun yanı sıra, toplam arıtım süresi, emülsifikasyon hızı ve süresi, reaktör karıştırma hızı ve ELM sistemini oluşturan fazların oranları Tablo 3.18’de sunulmaktadır.

Tablo 3.17: Optimum membran faz bileşenlerinden oluşturulmuş ELM sisteminin dış faz KOİ yüküne olan etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri				
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları			
	I	II	III	IV
Kerosen (Organik Çözücü)(%hac.)	70	70	70	70
M.Yağ (Organik Çözücü)(%hac.)	18	18	18	18
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	3	3	3	3
D2EHPA (Ekstrakte edici)(%hac.)	9	9	9	9
İç Faz (H ₂ SO ₄) Normalitesi (N)	1,8	1,8	1,8	1,8
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9

300 devir/dakikalık hızlarla karıştırılmakta olan 250 mL'lik atıksu örneklerine 20 mL'lik emülsiyon fazlar eklenmiş ve karıştırma işlemi sırasıyla 3, 5, 15 ve 20 dakikalık periyotlarda sürdürülmüştür. Arıtım işlemleri sonucunda dış fazlardan örnekler alınmış, filtre kağıtlarından süzölmüş daha sonrasında kurşun, pH ve KOİ analizleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.18: Optimum membran faz bileşenlerinden oluşturulmuş ELM sisteminin dış faz KOİ yüküne olan etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları

Parametreler	ELM Sistem No			
	I	II	III	IV
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	3	5	15	20
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	7940	7940	7940	7940
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300	300
FAZ ORANLARI				
Membran(11 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,550	İç Sucul(9 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,036			
Membran(11 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,044	İç Sucul(9 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,450			
Emülsiyon(20 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,080	İç Sucul(9 mL) / Membran(11 mL) : 0,818			

3.4.7. Farklı Yüzey Aktif Madde ve Organik Çözücülerin Dış Faz KOİ Yüküne Olan Etkileri

ELM sistemleri için kullanılan diğere bazı organik çözücülerin ve yüzey aktif maddelerin KOİ yüküne olan etkilerini değerlendirebilmek amacıyla deneyler yürütölmüştür. Bu deneyler için ikinci ana örnek kullanılmıştır.

Kerosen, Mineral Yağ, Ksilen ve Toluene organik çözücülerinin kombinasyonları Span 80 ve D2EHPA'dan oluşturulan sistemlerde denenmiş, bunun yanı sıra aynı sistemlerde Span 80'nin yerine Tween 85 kullanılarak da çalışmalar sürdürölmüştür. Karıştırılmakta olan 250 mL'lik ön filtrasyondan geçirilmiş akü sanayi atıksuyuna, farklı membran bileşenlerine sahip 20 mL'lik emülsiyon fazlar eklenmiştir. Optimum giderimin elde edildiği membran faz oranlarında herhangi bir değışiklik yapılmamış ve diğere organik çözücüler ve yüzey aktif madde için aynı oranlar kullanılmıştır.

Yapılan çalışmalarda kullanılan membran faz oranları, diğere fazların miktarları ve iç faz derişimi Tablo 3.19'da verilmektedir. Bunun yanı sıra, toplam arıtım süresi,

emülsifikasyon hızı ve süresi, reaktör karıştırma hızı ve ELM sistemini oluşturan fazların oranları Tablo 3.20’de sunulmaktadır.

Tablo 3.19: Farklı yüzey aktif madde ve organik çözücülerin dış faz KOİ yüküne olan etkilerinin incelendiği çalışmada kullanılan ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri						
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları					
	I	II	III	IV	V	VI
Kerosen (Organik Çözücü)(%hac.)	-	-	70	-	-	70
Ksilen (Organik Çözücü)(%hac.)	-	70	-	-	70	-
Toluen (Organik Çözücü)(%hac.)	70	-	-	70	-	-
M.Yağ (Organik Çözücü)(%hac.)	18	18	18	18	18	18
Tween 85 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	-	-	-	3	3	3
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	3	3	3	-	-	-
D2EHPA (Ekstrakte edici)(%hac.)	9	9	9	9	9	9
İç Faz (H₂SO₄) Normalitesi (N)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9

Tablo 3.20: Farklı yüzey aktif madde ve organik çözücülerin dış faz KOİ yüküne olan etkilerinin incelendiği çalışmada kullanılan ELM sistem parametreleri ve faz oranları

Parametreler	ELM Sistem No					
	I	II	III	IV	V	VI
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	20	20	20	20	20	20
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	7940	7940	7940	7940	7940	7940
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300	300	300	300

FAZ ORANLARI	
Membran(11 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,550	İç Sucul(9 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,036
Membran(11 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,044	İç Sucul(9 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,450
Emülsiyon(20 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,080	İç Sucul(9 mL) / Membran(11 mL) : 0,818

3.4.8. Akü Sanayi Atıksuyu ile Sentetik Olarak Hazırlanmış Örneğin Kurşun Giderimi Açısından Karşılaştırılması

Akü sanayi atıksuyu, içeriğinde bir çok maddeyi barındırmaktadır. Atıksuyun içerisindeki maddelerin arıtımı ne yönde etkilediğini değerlendirebilmek için akü sanayi atıksuyuna eş değer miktarda kurşun konsantrasyonuna ve pH değerine sahip bir sentetik örnek hazırlanmıştır. Karışmakta olan 250 mL'lik atıksu ve sentetik su örneklerine aynı özelliklere sahip 20 mL'lik emülsiyon fazlar ilave edilmiş ve arıtım işlemi 20 dakika süreyle devam ettirilmiştir.

Yapılan çalışmalarda kullanılan membran faz oranları, diğer fazların miktarları, iç faz derişimi ve dış faz kurşun konsantrasyonları Tablo 3.21'de verilmektedir. Bunun yanı sıra toplam arıtım süresi, emülsifikasyon hızı ve süresi, reaktör karıştırma hızı ve ELM sistemini oluşturan fazların oranları Tablo 3.22'de sunulmaktadır.

Tablo 3.21: Akü sanayi atıksuyu ile sentetik olarak hazırlanmış örneğin kurşun giderimi açısından karşılaştırılması amacıyla yapılan çalışmada kullanılan ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri		
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları	
	I	IV
Kerosen (Organik Çözücü)(%hac.)	70	70
M.Yağ (Organik Çözücü)(%hac.)	18	18
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	3	3
D2EHPA (Ekstrakte edici)(%hac.)	9	9
İç Faz (H₂SO₄) Normalitesi (N)	1,8	1,8
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 9	250 ; 9
Dış Faz Kurşun Kons. (mg Pb⁺²/L)	3	3

Düşük konsantrasyonlarda karşılaştırma yapmanın günlük çıkarabileceği düşünülerek akü sanayi atıksuyuna çeşitli oranlarda kurşun eklenerek atıksu kurşun içeriği 10 ve 15 mg/L konsantrasyonuna getirilmek istenmiştir. Ancak işlem esnasında kurşun ilave edilen atıksuda, artan kurşun konsantrasyonuna bağlı olarak bulanıklık meydana gelmiş ve pH değerleri oldukça düşük seviyelerde olmasına karşın deney

kabının dip kısmında çökelti oluşumları gözlemlenmiştir. Buna ek olarak yapılan AAS analizlerinde kurşun değerlerinin istenilen seviyelerden çok düşük kaldığı belirlenmiştir. Atıksuyun sülfat içeriği oldukça yüksek olup, bu karşılaşılan durumun, kurşun ilavesiyle süper doygun hale gelen çözeltilerde oluşan kurşun sülfat bileşiğinin çökmesinden ileri geldiği düşünülmektedir. Bu durumdan dolayı, karşılaştırma işlemi sadece düşük konsantrasyonlarda yapılmıştır.

Tablo 3.22: Akü sanayi atıksuyu ile sentetik olarak hazırlanmış örneğin kurşun giderimi açısından karşılaştırılması amacıyla yapılan çalışmada kullanılan ELM sistem parametreleri ve faz oranları

Parametreler	ELM Sistem No	
	I	IV
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	20	20
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	7940	7940
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300
FAZ ORANLARI		
Membran(11 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,550	İç Sucul(9 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,036	
Membran(11 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,044	İç Sucul(9 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,450	
Emülsiyon(20 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,080	İç Sucul(9 mL) / Membran(11 mL) : 0,818	

3.4.9. Düşük Konsantrasyonlu Atıksu için Oluşturulan ELM Sisteminin Yüksek Kurşun Konsantrasyonlarını Arıtılabilirliğinin İncelenmesi

Yapılan çalışmalar içerisinde optimum arıtım veriminin elde edildiği ELM sisteminin daha yüksek kurşun konsantrasyonlarına karşı davranışını belirlemek amacıyla, 3 farklı konsantrasyonda(25, 55, 120 mg/L) hazırlanmış sentetik örnekler için arıtım deneyleri yürütülmüştür. Hazırlanan çözeltilerin pH değerlerini akü sanayi atıksuyunun ki ile aynı seviyeye getirmek için nitrik asit(HNO₃) kullanılmıştır.

Yürütülen deneylerde kullanılan membran faz oranları, diğer fazların miktarları, iç faz derişimi ve dış faz kurşun konsantrasyonları Tablo 3.23’de verilmektedir. Toplam arıtım süresi, emülsifikasyon hızı ve süresi, reaktör karıştırma hızı ve ELM sistemini oluşturan fazların oranları ise Tablo 3.24’de sunulmaktadır.

Tablo 3.23: Düşük konsantrasyonlu atıksu için oluşturulan ELM sisteminin yüksek kurşun konsantrasyonlarını arıtılabilirliğinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada kullanılan ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri			
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları		
	I	II	III
Kerosen (Organik Çözücü)(%hac.)	70	70	70
M.Yağ (Organik Çözücü)(%hac.)	18	18	18
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	3	3	3
D2EHPA (Ekstrakte edici)(%hac.)	9	9	9
İç Faz (H₂SO₄) Normalitesi (N)	1,8	1,8	1,8
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9
Dış Faz Kurşun Kons. (mg Pb⁺²/L)	25	55	120

Tablo 3.24: Düşük konsantrasyonlu atıksu için oluşturulan ELM sisteminin yüksek kurşun konsantrasyonlarını arıtılabilirliğinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada kullanılan ELM sistem parametreleri ve faz oranları

Parametreler	ELM Sistem No		
	I	II	III
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	20	20	20
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	7940	7940	7940
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300

FAZ ORANLARI	
Membran(11 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,550	İç Sucul(9 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,036
Membran(11 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,044	İç Sucul(9 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,450
Emülsiyon(20 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,080	İç Sucul(9 mL) / Membran(11 mL) : 0,818

Farklı kurşun konsantrasyonuna sahip olan 250 mL'lik dış fazlara, karışım esnasında önceki deneylerde optimum koşulları sağlayan membran faz oranlarından oluşturulmuş 20 mL'lik emülsiyonlar eklenmiş ve arıtım deneyleri yürütülmüştür. 20 dakikalık arıtım süreci sonunda, dış fazlardan alınan örnekler süzölmüş ve daha sonrasında kurşun, KOİ ve pH analizleri yürütülmüştür.

3.4.10. Optimum pH Değerine Ayarlanmış Dış Fazın Kurşun Konsantrasyonunda ve KOİ Yükündeki Değişimin Kısa Periyotta İncelenmesi

Optimum pH değerine ayarlanmış ELM sisteminin dış fazında, zamana bağlı olarak kurşun konsantrasyonu ve KOİ değişimlerini incelemek amacıyla çalışmalar yapılmıştır.

Yapılan çalışmalarda kullanılan membran faz oranları, diğer fazların miktarları ve iç faz derişimi Tablo 3.25’de verilmektedir. Bunun yanı sıra, toplam arıtım süresi, emülsifikasyon hızı ve süresi, reaktör karıştırma hızı ve ELM sistemini oluşturan fazların oranları Tablo 3.26’da sunulmaktadır.

Tablo 3.25: Optimum pH değerine ayarlanmış dış fazın kurşun konsantrasyonunda ve KOİ yükündeki değişimin kısa periyotta incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada kullanılan ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri					
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları				
	I	II	III	IV	V
Kerosen (Organik Çözücü)(%hac.)	70	70	70	70	70
M.Yağ (Organik Çözücü)(%hac.)	18	18	18	18	18
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	3	3	3	3	3
D2EHPA (Ekstrakte edici)(%hac.)	9	9	9	9	9
İç Faz (H₂SO₄) Normalitesi (N)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9	250 ; 9

Tablo 3.26: Optimum pH değerine ayarlanmış dış fazın kurşun konsantrasyonunda ve KOİ yükündeki değişimin kısa periyotta incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada kullanılan ELM sistem parametreleri ve faz oranları

Parametreler	ELM Sistem No				
	I	II	III	IV	V
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	1	2	3	4	5
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	7940	7940	7940	7940	7940
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300	300	300

FAZ ORANLARI

Membran(11 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,550	İç Sucul(9 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,036
Membran(11 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,044	İç Sucul(9 mL) / Emülsiyon(20 mL) : 0,450
Emülsiyon(20 mL) / Dış Sucul(250 mL) : 0,080	İç Sucul(9 mL) / Membran(11 mL) : 0,818

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Akü Sanayi Atıksuyunun İçeriğini Belirleme Çalışmaları

Emülsiyon Sıvı Membran(ELM)'larla arıtım işlemi için akü sanayisinden alınan su örnekleri kullanılmıştır. İlk alınan örneğin, yapılan gözlemler ve analizler sonucunda oldukça fazla miktarda askıda katı madde içerdiği belirlenmiş ve bunun ileri bir arıtım tekniği olan ELM sistemine ek bir yük getireceği göz önüne alınarak arıtım işlemine geçilmeden önce atıksu ön filtrasyona tabi tutulmuştur. Filtrasyon ünitesinin fotoğrafı Materyal ve Metot kısmında verilmiştir. İkinci örnekte, yapılan gözlem ve analizlerde askıda katı maddeye rastlanmamış ancak ilk örnekle benzerlik açısından ikinci örnek de ön filtrasyondan geçirilmiştir.

Akü sanayisinden alınan ana örneğe yapılan analizler sonucunda bulunan parametre değerleri Tablo 4.1'de verilmektedir.

Tablo 4.1: Akü Sanayi Atıksuyuna Ait Analiz Sonuçları

Parametre	Örnek	1. Ana Örnek	2. Ana Örnek
AKM(mg/L)		46	0
İletkenlik(mS/cm)		13,92	8,99
KOI(mg KOİ/L)		35	35
M. Asidite (mg CaCO ₃ /L)		2650	1650
T. Asidite (mg CaCO ₃ /L)		2700	1700
pH		1,53	1,62

Ana örnek, bünyesinde bulunan fazla miktardaki askıda katı maddenin giderilmesi amacıyla ön filtrasyon ünitesinden geçirildikten sonra, tekrar analiz edilmiştir. Yapılan bu analizler sonucunda bulunan yeni parametre değerleri Tablo 4.2'de verilmektedir.

Yukarıda yer alan analizlerin yanı sıra, akü sanayisinden örnek alımı esnasında, atıksu çıkış noktasındaki su sıcaklığı 46°C olarak ölçülmüştür. Akü sanayisinin çıkış atıksuyu debisi 96-264 m³/gün arasında değişiklik göstermektedir.

Arıtılacak suyun içeriğini belirleme çalışmalarının en önemli kısmı şüphesiz içerdiği metal konsantrasyonlarının belirlenmesi aşamasıdır. Bu aşamada akü sanayi atıksularında bulunması beklenen metallerin çoğunun analizleri gerçekleştirilmiştir.

Analizler, Alevli Atomik Absorpsiyon(Unicam-929 AA) cihazıyla yapılmıştır. Bulunan sonuçlar Tablo 4.3’de verilmektedir.

Tablo 4.2: Ön filtrasyon sonrası akü sanayi atıksuyuna ait analiz sonuçları

Örnek / Parametre	1. Ana Örnek (Filtre Çıkışı)	2. Ana Örnek (Filtre Çıkışı)
AKM(mg/L)	0	0
İletkenlik(mS/cm)	13,51	6,82
KOI(mg KOİ/L)	12	16
M. Asidite (mg CaCO ₃ /L)	2650	1650
T. Asidite (mg CaCO ₃ /L)	2700	1700
pH	1,52	1,62
Sülfat (mg SO ₄ ⁻² /L)	3216	2374

Tablo 4.3: Akü sanayi atıksuyunun metal içeriği

Örnek / Parametre	1.Ana Örnek	1.Ana Örnek (Filtre Çıkışı)	2. Ana Örnek	2. Ana Örnek (Filtre Çıkışı)
Kadmiyum (mg Cd ⁺² /L)	0,010	0,002	-	-
Kobalt (mg Co ⁺² /L)	-	-	-	-
Krom (mg Cr ⁺⁶ /L)	0,644	0,455	0,586	0,373
Toplam Krom (mg Cr ⁺⁶ /L)	0,644	0,455	0,628	0,373
Bakır (mg Cu ⁺² /L)	0,162	0,151	0,028	0,027
Nikel (mg Ni ⁺² /L)	0,256	0,214	0,139	0,005
Kurşun (mg Pb ⁺² /L)	9,088	4,359	3,578	3,094
Çinko (mg Zn ⁺² /L)	0,139	0,114	-	-

Akü sanayisinden alınan iki örneğin içeriklerinin farklı olmasının, o an tesiste farklı proseslerin aktif halde çalışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Akü sanayisinden alınan örneklerin kurşun ve pH içeriklerinin literatürde sıkça bahsedilen değerlerle uyumlu olduğu söylenebilir.

Mevcut akü sanayi atıksularının içeriklerine bakıldığında pH ve kurşun konsantrasyonu değerlerinin deşarj standartlarına(Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği, 31.12.2004) uymadığı görülmektedir. Özellikle 6-9 arasında olması istenen pH değeri ortalama 1,57 ile bu aralığın oldukça dışında yer almaktadır. Bu suyun alıcı ortama deşarj edilmeden önce mutlak suretle nötralizasyon işlemine tabi tutulması gerektiği açıktır.

Suyun pH değerine paralel olarak asidite değerleri de oldukça yüksektir. Atıksuyun asiditesinin büyük bir kısmını, mineral asidite oluşturmaktadır. Bu, özellikle endüstriyel atıksular için beklenen bir durumdur. Burada oluşan mineral asidite üzerinde, özellikle çeşitli işlemlerde seyreltilerek kullanılan sülfürik asit çözeltilerinin etkili olduğu söylenebilir.

Analizler sonucunda atıksudaki ortalama kurşun konsantrasyonunun 3 ila 9 mg/L arasında değiştiği bulunmuştur. Bu değer atıksu deşarj standartlarıyla karşılaştırıldığında yüksek bir rakam olarak gözükmemektedir. Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği(SKKY)'nce akü sanayi atıksularının alıcı ortama deşarjında maksimum 2 mg/L'lik kurşun konsantrasyonuna izin verilmektedir.

Kurşun iyonunun yanı sıra suda bulunan diğer ağır metal iyon konsantrasyonlarının, SKKY'de yer alan deşarj standartlarının oldukça altında oldukları söylenebilir. Bununla birlikte atıksuyun KOİ değeri ve askıda katı madde içeriği deşarj standartlarının altındadır.

Akü sanayi atıksuyu için SKKY'de sülfat içeriği konusunda doğrudan bir standart bulunmamasına karşın, atıksu altyapı tesislerine deşarj edilecek suların sülfat içeriğinin 1700 mg/L(SKKY,Tablo 25) üzerine çıkması istenmemektedir. Ancak filtrasyon işleminden geçirilmiş mevcut atıksuya yapılan analizler sonucunda, sülfat değerlerinin, bu sınırın oldukça yukarısında olduğu bulunmuştur.

Atıksuyun iletkenlik değerlerine bakıldığında ise ilk örneğin ikinci örnekten daha yüksek bir değere sahip olduğu görülmektedir. Bu ise suyun içerdiği iyonların konsantrasyonlardaki farklılık ile açıklanabilir.

Suyun üç değerlikli krom içerip içermediğini belirlemek için, örneğe hidrojen peroksit eklemek suretiyle üç değerlikli kromun altı değerlikli kroma oksidasyonu

işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonunda ilk örnekte krom(III)'e rastlanmazken, ikinci örneğin 0,042 mg Cr⁺³/L içerdiği bulunmuştur.

Bölüm 4.2'den Bölüm 4.8'e kadar ilk örnekle, 4.9'dan itibaren de ikinci örnekle deneyler yapılmıştır. Bölüm 4.7 ve 4.8'deki ana örnek kurşun içerikleri önceki bölümlere nazaran daha düşük bulunmuştur. Bunun, kurşunun zamanla örnek kabına adsorplanmasından ve su içerisinde fazla miktarda bulunan askıda katı maddelerden ileri geldiği düşünülmektedir.

4.2. Membran Katkı Maddesi Oranlarının Değişiminin Kurşun Giderimi Üzerine Olan Etkisi

Membran katkı madde oranlarının değiştirilmesi üç ayrı kısımda yürütülmüştür. Bunlardan ilki ekstrakte edici madde oranlarının değiştirilmesi, ikincisi yüzey aktif madde oranlarının değiştirilmesi ve sonuncusu ise uygun yüzey aktif madde ve ekstrakte edici madde oranları sabit tutularak gerçekleştirilen organik çözücü madde oranlarının değiştirilmesidir.

4.2.1. Membran Faz Taşıyıcı-Ekstrakte Edici Madde(D2EHPA) Oranındaki Değişimin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisi

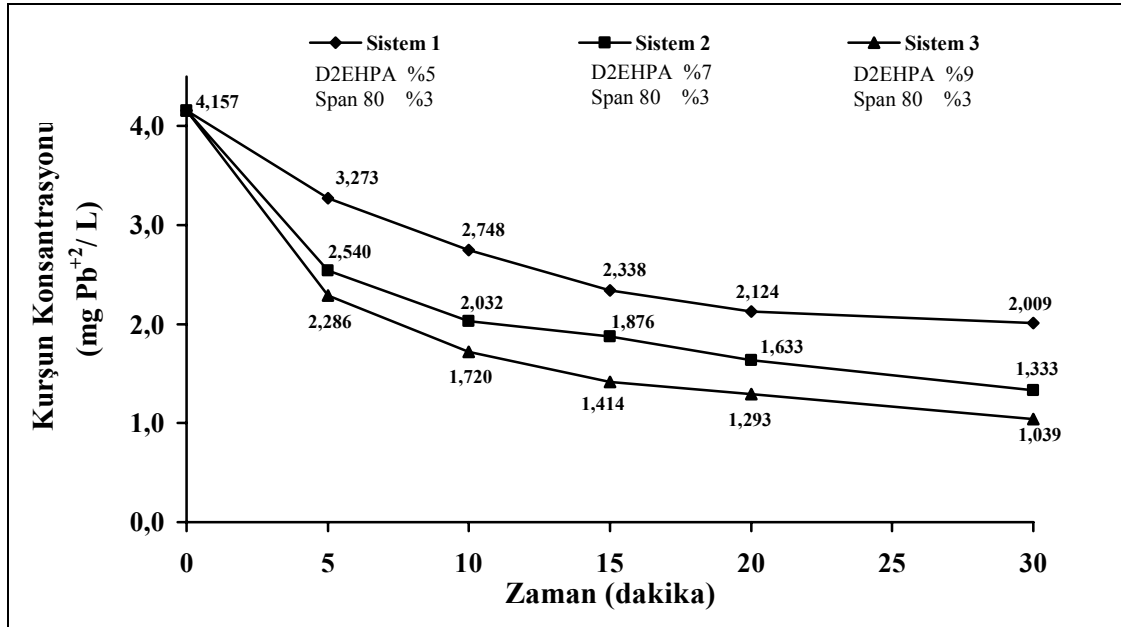
D2EHPA; kimyasal stabilitesi, yüksek kompleksleştirme kabiliyeti, sıyırma özellikleri, sucul asidik solüsyonlarda son derece düşük çözünürlüğü ve de piyasadan kolay temin edilebilirliği ile oldukça uygun bir ekstrakte edici maddedir(Juang ve Wang, 2002). Daha öncesinde Altaş(2002) tarafından yapılan çalışmalarda da bu ekstrakte edici madde, kurşun iyonuna karşı yüksek seçicilik göstermiş ve oldukça iyi arıtım verimleri elde edilmiştir.

Yapılan arıtım çalışmalarının ardından elde edilen kurşun giderim sonuçları ve arıtım sonrası dış faz pH değerleri Tablo 4.4'de verilmektedir. Zamana bağlı olarak dış faz kurşun konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.1'de, pH değerindeki değişimler Şekil 4.2'de, kurşun giderim verimleri ise Şekil 4.3'te gösterilmektedir. Bunun yanı sıra arıtım sonrası ELM sistemleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.4'teki fotoğrafta gösterilmektedir.

Arıtım öncesindeki ortalama iç faz kürecik boyutunun belirlenmesi için yapılan çalışmalar sonucunda üç sisteminde kürecik boyutunun 3 µm olduğu bulunmuştur. Arıtım öncesi akü sanayi atıksuyunun sıcaklığı ise 25°C'dir.

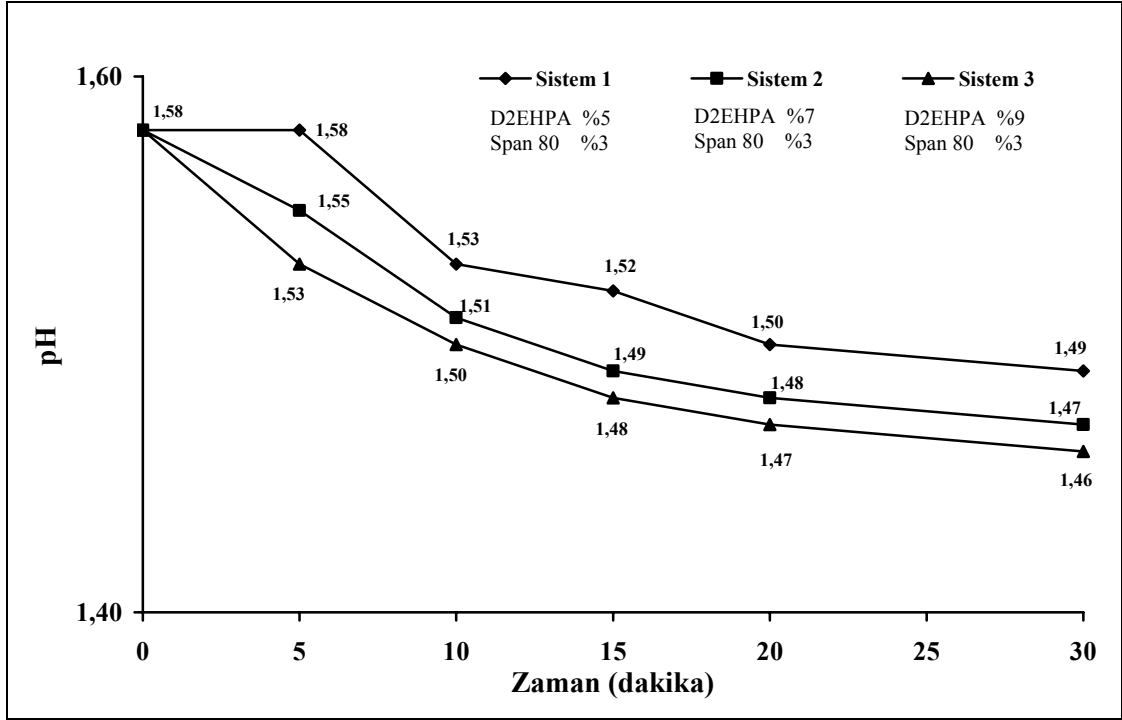
Tablo 4.4: Ekstrakte edici madde miktarındaki değişimin kurşun giderimine etkisinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri ve kurşun giderim verimleri

SİSTEM	PARAMETRE	ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)					
		0	5	10	15	20	30
Sistem 1	C _{Pb} (mg/L)	4,157	3,273	2,748	2,338	2,124	2,009
	pH	1,58	1,58	1,53	1,52	1,50	1,49
	% Verim	-	21,27	33,89	43,76	48,91	51,67
Sistem 2	C _{Pb} (mg/L)	4,157	2,540	2,032	1,876	1,633	1,333
	pH	1,58	1,55	1,51	1,49	1,48	1,47
	% Verim	-	38,90	51,12	54,87	60,72	67,93
Sistem 3	C _{Pb} (mg/L)	4,157	2,286	1,720	1,414	1,293	1,039
	pH	1,58	1,53	1,50	1,48	1,47	1,46
	% Verim	-	45,01	58,62	65,99	68,90	75,01

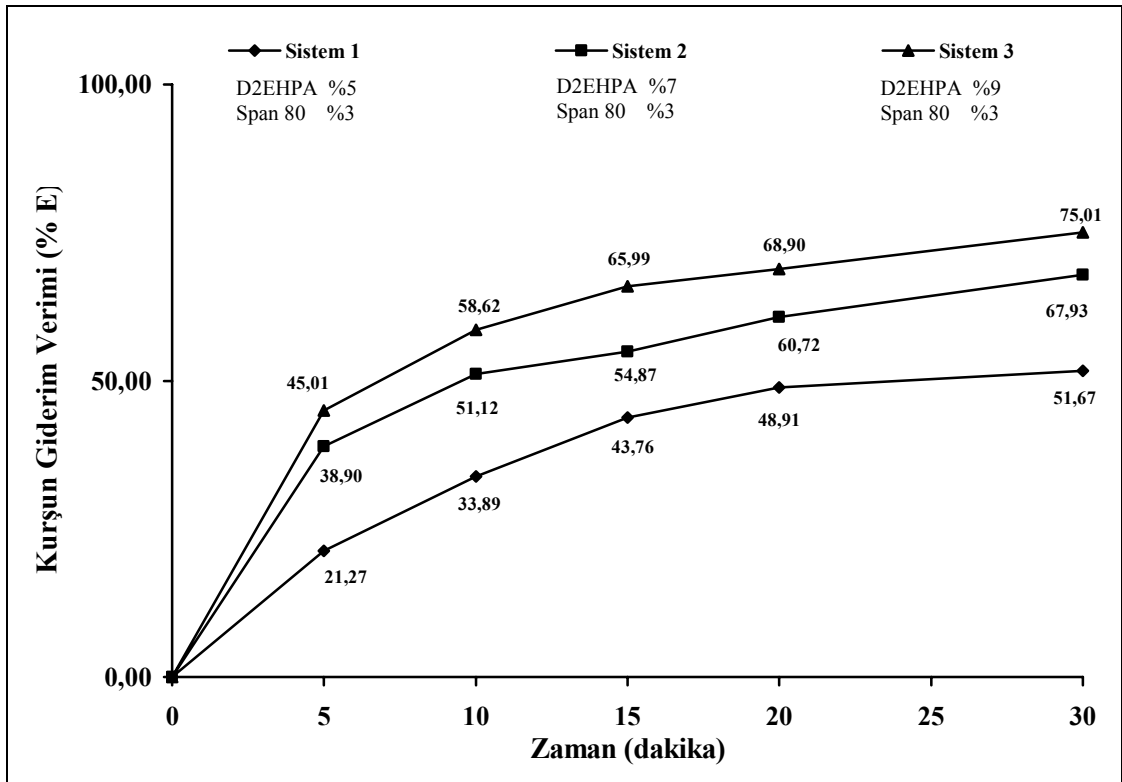


Şekil 4.1. Ekstrakte edici madde miktarına göre dış fazda ölçülen kurşun değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi

Arıtım işlemleri sonucunda elde edilen değerlere bakıldığında zamana bağlı olarak kurşun değerlerinde azalmalar gözlemlenmiş ve bu azalmaların her bir zaman diliminde artan ekstrakte edici madde miktarına paralel olduğu görölmüştür. En yüksek D2EHPA oranına(%9) sahip olan 3 no'lu sistem 4,157 mg/L olan kurşun konsantrasyonu değerini standartlarca öngörölen 2 mg/L'nin altında olan 1,039 mg/L değerine düşürmüştür.



Şekil 4.2. Ekstrakte edici madde miktarına göre dış fazda ölçülen pH değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 4.3. Ekstrakte edici madde miktarına göre kurşun giderim verimlerinin zamana göre değişimi



Şekil 4.4. Ekstrakte edici madde miktarının değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği arıtım sonrası ELM sistemlerinin fotoğrafı

Bunun yanı sıra fazla miktarlardaki kullanım, zaten yüksek maliyetli olan ekstrakte edici maddenin ekonomik yönden problemler ortaya çıkarmasına neden olacaktır. Bunu önleyebilmek için mutlaka, optimum miktarlarda ekstrakte edici maddenin kullanılması gerekmektedir. Deney sonrası giderim sonuçlarına ve ELM sisteminin fiziksel durumuna bakıldığında, mevcut ELM sistemleri içerisinde elde edilen optimum ekstrakte edici madde miktarının membranın hacmen %9'u olduğu söylenebilir.

Şekil 4.1'e bakıldığında artan D2EHPA miktarının kurşun giderimini olumlu yönde etkilediği söylenebilir. Artan D2EHPA miktarı kütle transfer hızlarının da artmasına yol açmıştır. Ancak unutulmamalıdır ki, ekstrakte edici maddenin artan miktarları membran ara yüzeyindeki rekabete dayalı adsorpsiyondan dolayı emülsiyon stabilitesini bozucu yönde etki yapabilecektir. Bu da membranın kırılmasına neden olabilmektedir.

Şekil 4.2'ye bakıldığında arıtım süresi ilerledikçe dış fazdan alınan örneklerin pH değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. Bu, ELM sisteminde gerçekleşen karşı taşınım mekanizmasıyla açıklanabilir. Özellikle ekstrakte edici maddenin kullanıldığı sistemlerde, bu madde dış fazdan iç faza hedef kirleticiyi taşırken, aynı zamanda da iç fazdan dış faza hidrojen iyonunu taşımaktadır. Bu nedenle de zamana bağlı olarak dış fazdaki hidrojen iyonu konsantrasyonunun arttığı ve buna bağlı olarak da pH değerinin azaldığı ifade edilebilir.

Şekil 4.4'e bakıldığında üç sisteminde birbirine benzer fiziksel özellikler sergilediği söylenebilir. Üç sistem için de gözlemlenen şişme miktarları birbirine çok yakındır.

4.2.2. Membran Faz Yüzey Aktif Madde(Span 80) Oranındaki Değişimin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisi

Bir yüzey aktif madde olarak Span 80; su molekülleri için iyi bir taşıyıcı olup, emülsiyonun şişmesini kolaylaştırmaktadır. Bu olumsuz bir durum olmasına karşın,

aynı zamanda iyi bir emülsifiye edici maddedir ve sıklıkla ELM çalışmalarında kullanım alanı bulmaktadır. Literatürdeki ekstraksiyon çalışmalarında, Span 80 ile oluşturan membranların, diğer yüzey aktiflerle oluşturulanlara kıyasla, kütle transferine daha az direnç gösterdikleri gözlemlenmiştir(Ho ve Sirkar, 1992).

Kataoka v.d.(1989b) çinkonun ekstraksiyonu için Span 80 ve ECA 4360J(poliamin) yüzey aktiflerini kullanmışlar ve permeasyon hızının Span 80 ve D2EHPA ile oluşturulan ELM sisteminde daha hızlı olduğunu bulmuşlardır. Bununla birlikte Altaş(2002) yapmış olduğu çalışmalarda; D2EHPA-Span 80 ikilisinin kurşun ekstraksiyonunda yüksek verimler gösterdiğini bulmuştur.

Aritim sonrası zamana bağlı olarak kurşun giderim verimleri, dış faz kurşun konsantrasyonları ve pH değerleri Tablo 4.5’de verilmektedir. Zamana bağlı olarak dış faz kurşun konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.5’de, pH değerindeki değişimler Şekil 4.6’da, kurşun giderim verimleri ise Şekil 4.7’de gösterilmektedir. Bunun yanı sıra arıtım sonrası ELM sistemleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.8’deki fotoğrafta gösterilmektedir.

Aritim sonuçlarına bakıldığında; iki nolu sistemin kurşun giderimi açısından çok daha iyi bir değere sahip olduğu görülmektedir. Ancak arıtım sonrası genel durumlara bakıldığında; şişme miktarının üç nolu sisteme kıyasla, iki nolu sistemde daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Zaten aradaki giderim farkı da birbirine oldukça yakındır. Bu suretle, hem fiziksel parametreler hem de giderim sonuçları açısından optimum değerlerin hacmen %3 Span 80 kullanılan sistemden elde edildiği söylenebilir.

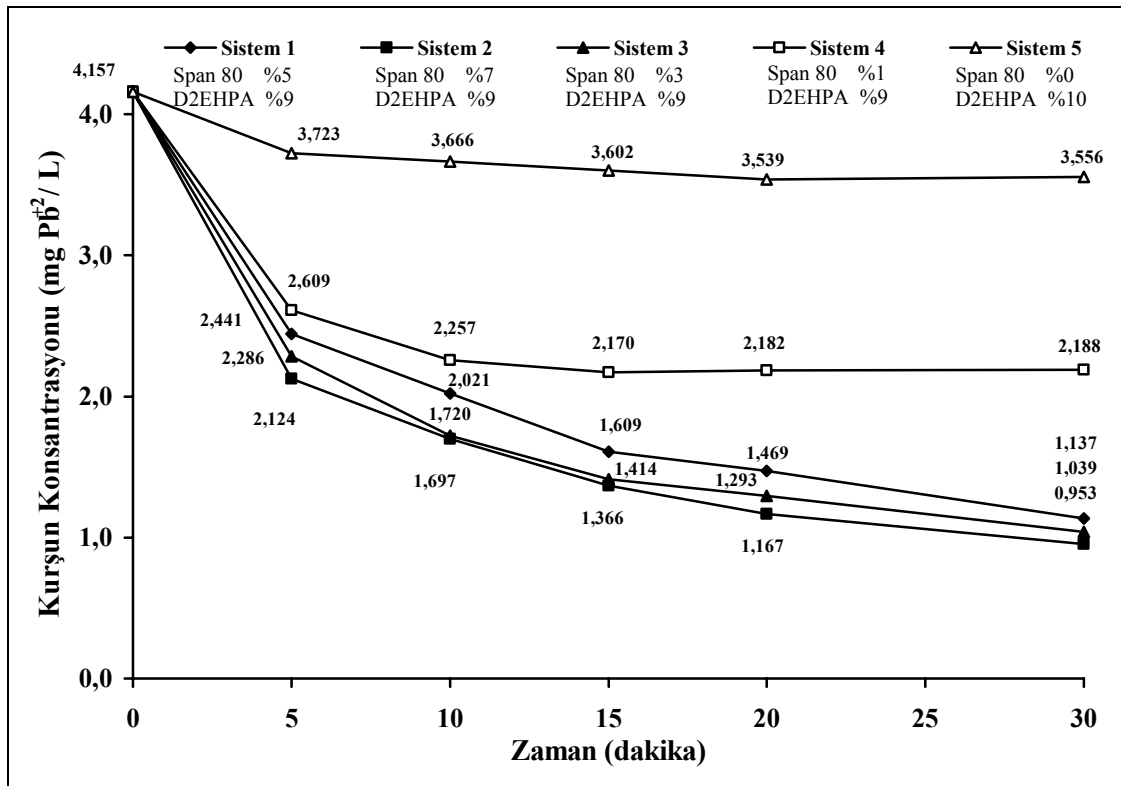
Aritim öncesindeki ortalama iç faz kürecik boyutunun belirlenmesi için yapılan çalışmalar sonucunda I, II, III ve IV no’lu sistemlerin kürecik boyutları sırasıyla 2, 4, 3 ve 8 µm olarak bulunmuştur. V no’lu sistemin kürecik boyutu ise okunamamıştır. Arıtım öncesi akü sanayi atıksuyunun sıcaklığı 25°C’dir.

Span 80 miktarının emülsiyon küre ve kürecik boyutu üzerine de oldukça büyük bir etkisi bulunmaktadır. Özellikle yapılan çalışmada arttırılan yüzey aktif madde miktarına bağlı olarak, Sistem 2 haricinde kürecik boyutunda da bir azalma meydana gelmiştir.

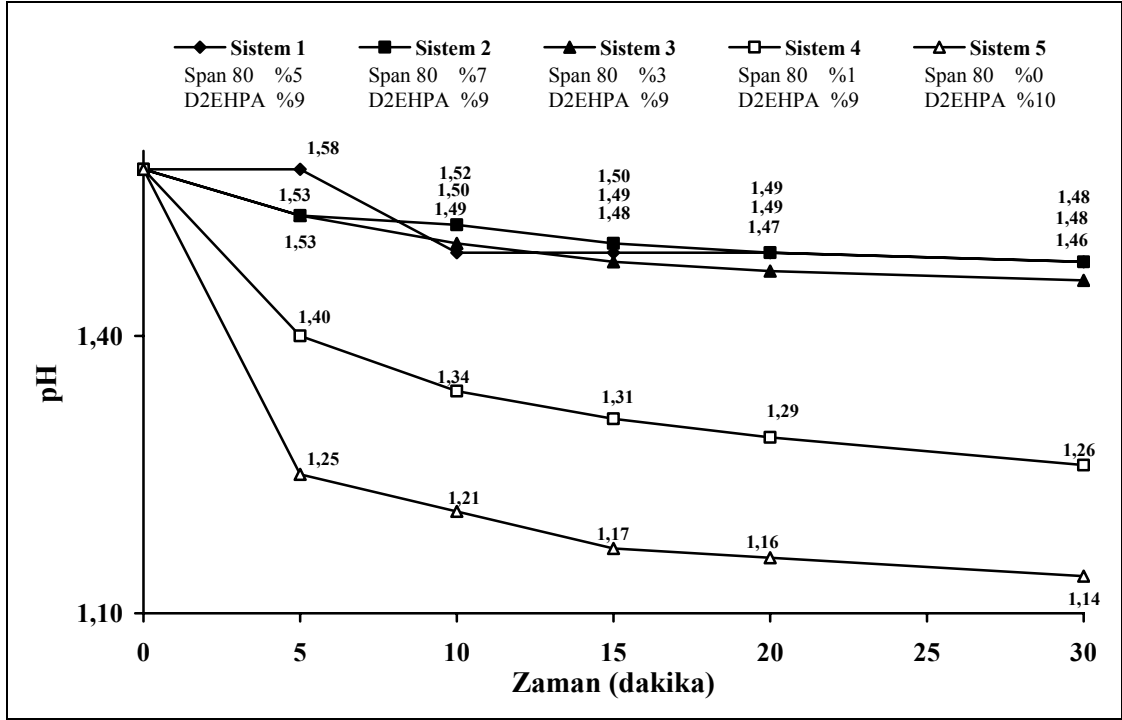
ELM ekstraksiyonunda iyi bir emülsiyon stabilitesi oluşturmak için, kürecik boyutunun 1 ila 3 µm arasında olması istenmektedir(Ho ve Sirkar, 1992). I, II ve III no’lu sistemlere bakıldığında I ve III no’lu sistemin bu aralığın içerisinde, II no’lu sistemin ise bu aralığa yakın bir değerde olduğu ifade edilebilir.

Tablo 4.5: Yüzey aktif madde miktarının değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri ve kurşun giderim verimleri

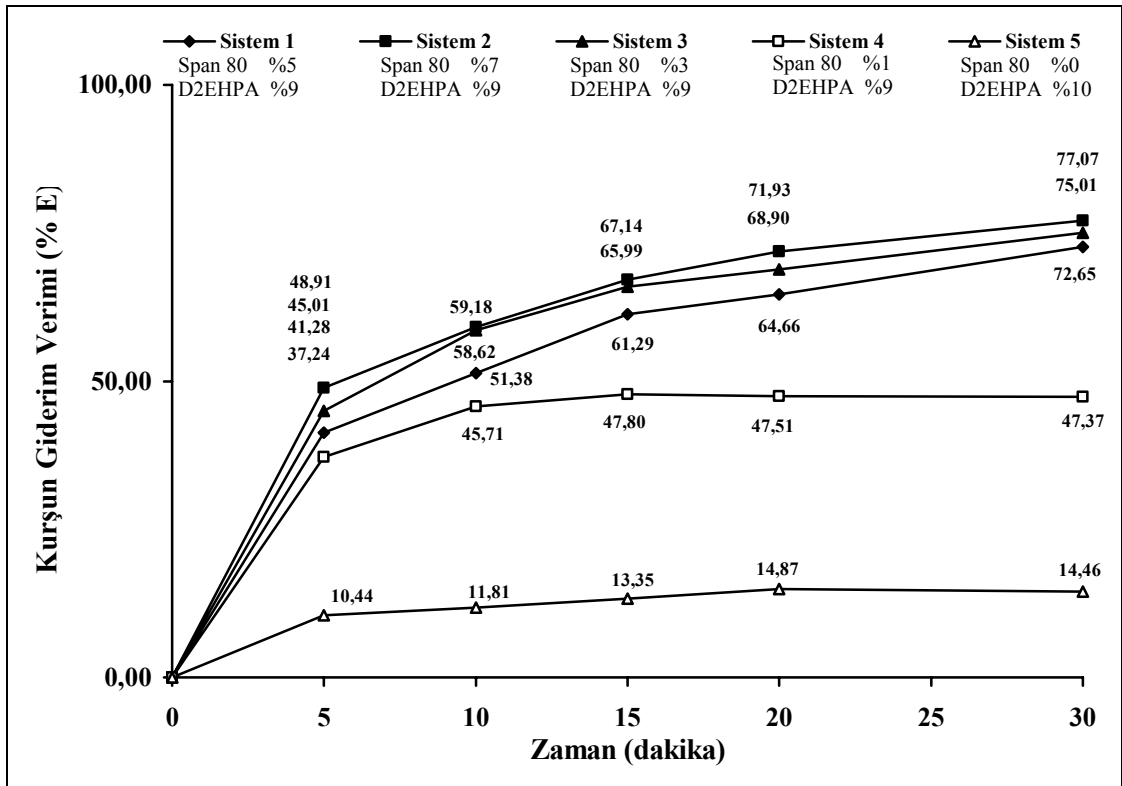
SİSTEM	PARAMETRE	ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)					
		0	5	10	15	20	30
Sistem 1	C _{Pb} (mg/L)	4,157	2,441	2,021	1,609	1,469	1,137
	pH	1,58	1,58	1,49	1,49	1,49	1,48
	% Verim	-	41,28	51,38	61,29	64,66	72,65
Sistem 2	C _{Pb} (mg/L)	4,157	2,124	1,697	1,366	1,167	0,953
	pH	1,58	1,53	1,52	1,50	1,49	1,48
	% Verim	-	48,91	59,18	67,14	71,93	77,07
Sistem 3	C _{Pb} (mg/L)	4,157	2,286	1,720	1,414	1,293	1,039
	pH	1,58	1,53	1,50	1,48	1,47	1,46
	% Verim	-	45,01	58,62	65,99	68,90	75,01
Sistem 4	C _{Pb} (mg/L)	4,157	2,609	2,257	2,170	2,182	2,188
	pH	1,58	1,40	1,34	1,31	1,29	1,26
	% Verim	-	37,24	45,71	47,80	47,51	47,37
Sistem 5	C _{Pb} (mg/L)	4,157	3,723	3,666	3,602	3,539	3,556
	pH	1,58	1,25	1,21	1,17	1,16	1,14
	% Verim	-	10,44	11,81	13,35	14,87	14,46



Şekil 4.5. Yüzey aktif madde miktarına göre dış fazda ölçülen kurşun değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 4.6. Yüze aktif madde miktarına göre dış fazda ölçülen pH değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 4.7. Yüze aktif madde miktarına göre kurşun giderim verimlerinin zamana göre değişimi



Şekil 4.8. Yüzey aktif madde miktarının değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği arıtım sonrası ELM sistemlerinin fotoğrafı

IV no'lu sistemin düşük yüzey aktif madde konsantrasyonuna bağlı olarak, kürecik boyutu 8 μm olarak gözlemlenmiştir. Bu değer oldukça yüksek olup, arıtım işlemleri esnasında da oldukça düşük giderim verimlerinin elde edilmesine neden olmuştur. Özellikle Şekil 4.5'de yer alan dış faz kurşun konsantrasyonlarına bakıldığında 15. dakikadan sonra IV no'lu sistemin düşük yüzey aktif madde miktarı ve dolayısıyla büyük kürecik boyutuna bağlı olarak sistem stabilitesini kaybettiği söylenebilir. Ayrıca Şekil 4.6'da pH değerinin ilk üç sisteme göre oldukça düştüğü görülmekte bu da sistem stabilitesinin kaybedildiği şeklinde yorumlanabilmektedir. İç fazda bulunan sülfürik asit reaktifi ve membran içeriği, stabilite yokluğunda dış faza karışmış ve dış fazdaki pH değerini düşürmüştür. Ancak Şekil 4.8'e bakıldığında düşük yüzey aktif madde miktarına bağlı olarak şişmenin de azaldığı gözlemlenmiştir. Bu olay özellikle kurşunun iç faza taşınımı esnasında su moleküllerinin de yüzey aktif madde miktarının az olması nedeniyle düşük miktarlarda taşınmasıyla açıklanabilir.

Fazla miktarlarda kullanılan yüzey aktif madde, dağılmış faz kürelerinin arasındaki itme enerjisini azaltarak kürelerin birleşme hızının artmasına ve emülsiyon stabilitesinin düşmesine neden olmaktadır. Bu da arıtımı olumsuz yönde etkileyecek bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır. Yapılan çalışmalarda arttırılan yüzey aktif madde miktarına bağlı olarak emülsiyon stabilitesinin bozulduğu ve şişmenin arttığı gözlemlenmiştir.

V no'lu sistem, yüzey aktif maddenin emülsiyon stabilitesi üzerindeki etkinliği hakkında gerekli bilgiyi vermektedir. Span 80 kullanılmayan bu sistemde emülsifikasyonun ardından süt şeklindeki emülsiyonun oluşmadığı gözlemlenmiş olup, bunun yanı sıra yapılan kürecik boyutu analizinde iç faz küreciklerinin tam anlamıyla oluşmadığı ve kürecik yoğunluğunun da oldukça düşük olduğu görülmüştür. Şekil 4.5'e bakıldığında arıtımın neredeyse gerçekleşmediği görülmektedir.

Bundan sonraki çalışmalarda, en optimum verimi ve fiziksel özellikleri sunan hacmen %3 Span 80 ve %9 D2EHPA oranları kullanılacaktır.

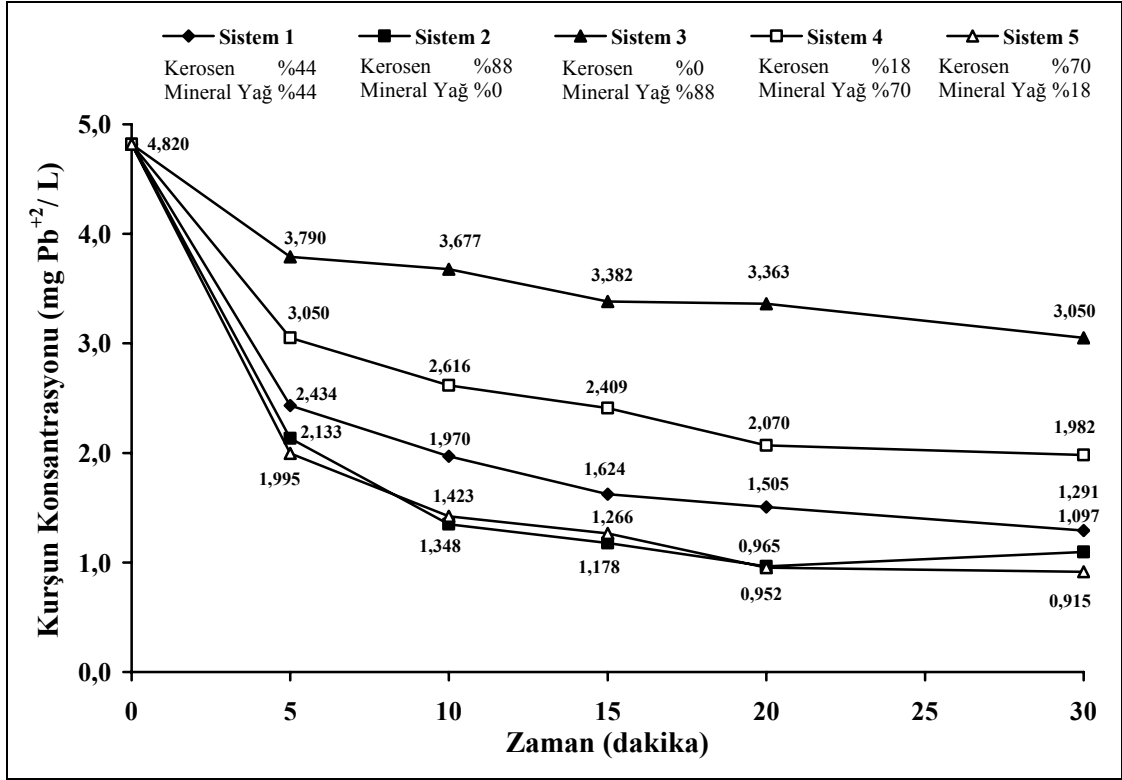
4.2.3. Membran Faz Organik Çözücü Madde(Kerosen ve Mineral Yağ) Oranlarındaki Değişimlerin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisi

Organik çözücü madde, ekstrakte edici ve yüzey aktif maddelerin içinde çözündüğü ana membran bileşenidir. Çözücü madde inert bir bileşen olarak görülmesine karşın, dağılma ve difüzyon katsayısı gibi membran özelliklerine etki edebilir ve membran sisteminin etkililiği üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir(Ho ve Sirkar, 1992).

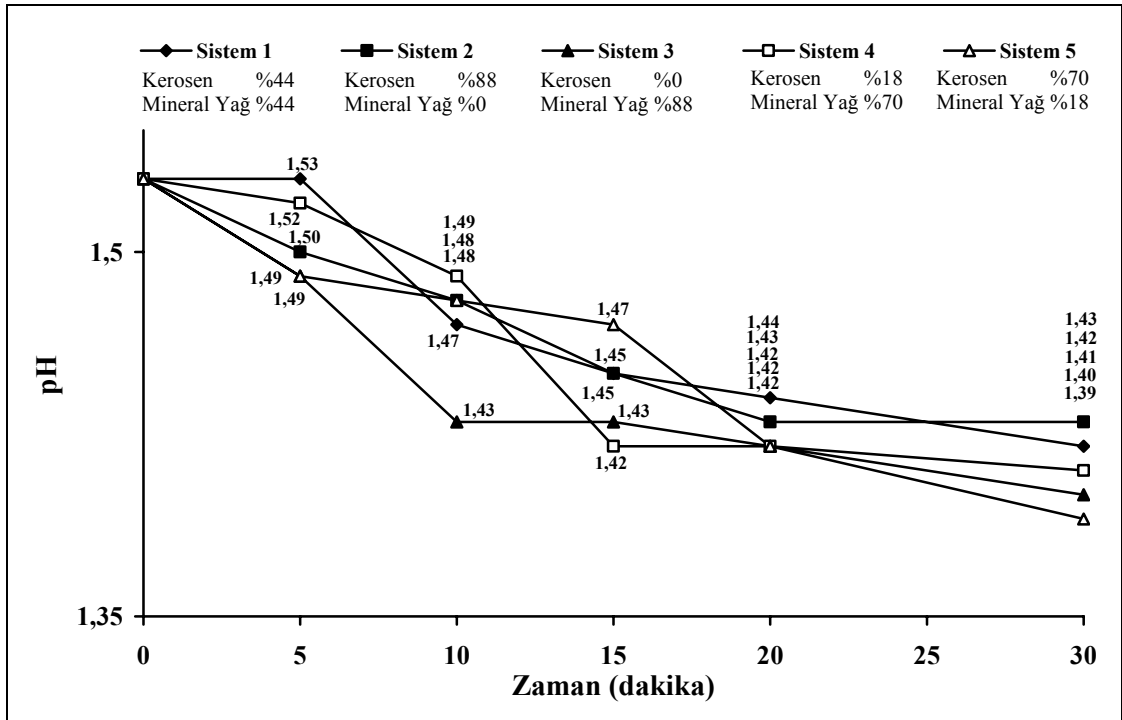
Arıtım sonrası dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri ve kurşun giderim verimleri Tablo 4.6’da verilmektedir. Zamana bağlı olarak dış faz kurşun konsantrasyonundaki değişimler Şekil 4.9’da, pH değerindeki değişimler Şekil 4.10’da ve kurşun giderim verimleri ise Şekil 4.11’de karşılaştırmalı bir şekilde gösterilmektedir. Arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları Şekil 4.12’de verilmektedir.

Tablo 4.6: Organik çözücü madde miktarlarındaki değişimlerin kurşun giderimi üzerine etkilerinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri ve kurşun giderim verimleri

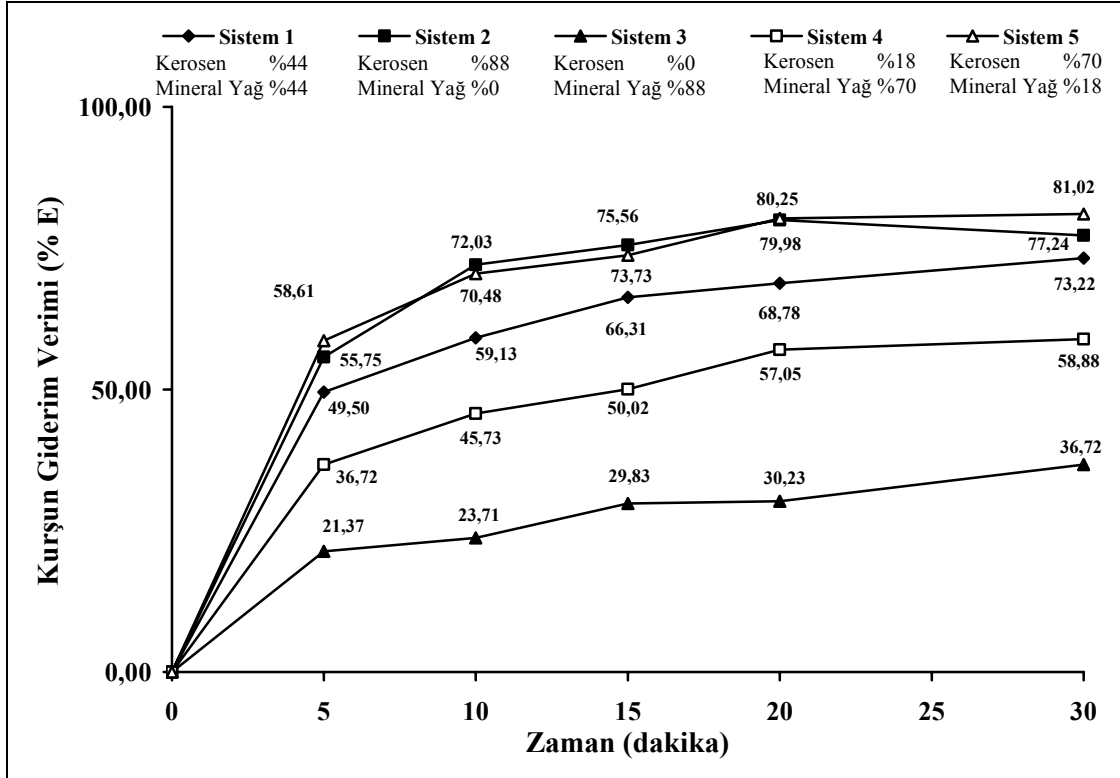
SİSTEM	PARAMETRE	ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)					
		0	5	10	15	20	30
Sistem 1	C _{Pb} (mg/L)	4,820	2,434	1,970	1,624	1,505	1,291
	pH	1,53	1,53	1,47	1,45	1,44	1,42
	% Verim	-	49,50	59,13	66,31	68,78	73,22
Sistem 2	C _{Pb} (mg/L)	4,820	2,133	1,348	1,178	0,965	1,097
	pH	1,53	1,50	1,48	1,45	1,43	1,43
	% Verim	-	55,75	72,03	75,56	79,98	77,24
Sistem 3	C _{Pb} (mg/L)	4,820	3,790	3,677	3,382	3,363	3,050
	pH	1,53	1,49	1,43	1,43	1,42	1,40
	% Verim	-	21,37	23,71	29,83	30,23	36,72
Sistem 4	C _{Pb} (mg/L)	4,820	3,050	2,616	2,409	2,070	1,982
	pH	1,53	1,52	1,49	1,42	1,42	1,41
	% Verim	-	36,72	45,73	50,02	57,05	58,88
Sistem 5	C _{Pb} (mg/L)	4,820	1,995	1,423	1,266	0,952	0,915
	pH	1,53	1,49	1,48	1,47	1,42	1,39
	% Verim	-	58,61	70,48	73,73	80,25	81,02



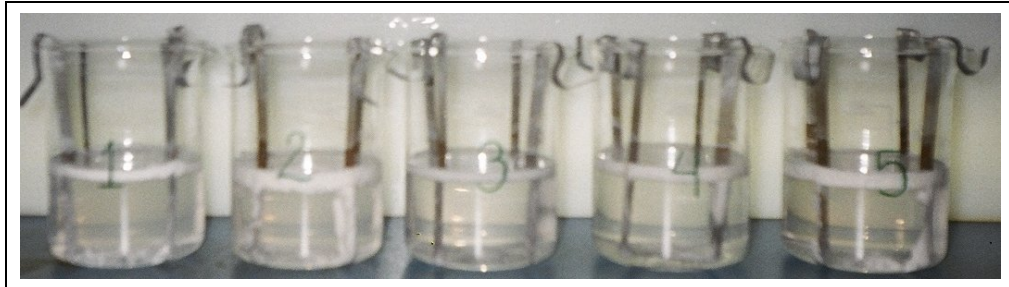
Şekil 4.9. Organik çözücü madde miktarlarına göre dış fazda ölçülen kurşun değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 4.10. Organik çözücü madde miktarlarına göre dış fazda ölçülen pH değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 4.11. Organik çözücü madde miktarlarına göre kurşun giderim verimlerinin zamana göre değişimi



Şekil 4.12. Organik çözücü madde miktarlarındaki değişimlerin kurşun giderimi üzerine etkilerinin incelendiği arıtım sonrası ELM sistemlerinin fotoğrafı

Arıtım öncesindeki ortalama iç faz kürecik boyutunun belirlenmesi için yapılan çalışmalar sonucunda I, II, III, IV ve V no'lu sistemlerin kürecik boyutları sırasıyla 4, 10, 3-30, 3-30 ve 4µm olarak bulunmuştur. Arıtım öncesi akü sanayi atıksuyunun sıcaklığı 27°C'dir.

II no'lu sistemde membran fazda sadece kerosen kullanılmış ve mineral yağın bulunmayışının sistemi ne yönde etkileyebileceği incelenmiştir. Yapılan arıtım çalışmalarında elde edilen giderim verimlerine bakıldığında, mineral yağ yokluğunun

kurşun giderim verimini oldukça iyi bir şekilde etkilediği görülmektedir. Bunun yanı sıra emülsiyon stabilitesinin iyi bir şekilde oluşmasını sağlamak amacıyla kürecik boyutunun 1-3 μm arasında kalması istenmesine rağmen arıtım öncesi yapılan emülsiyon kürecik boyutu analizlerinde bu değer 10 μm olarak bulunmuştur.

Şekil 4.12'ye bakıldığında, II no'lu sistemin şişme değerinin oldukça yüksek olduğu ve fiziksel açıdan da şaşırtıcı tamponlara yapışmanın fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bu, organik çözücü olarak tek başına kullanılan Kerosenin membran stabilitesini düşürmesinden ileri gelmektedir ve istenmeyen bir durumdur.

III no'lu sisteme bakıldığında kurşun gideriminin tam anlamıyla gerçekleşmediği görülmektedir. Bu sistemde fazla miktarda kullanılan mineral yağ arıtımı olumsuz yönde etkilemiştir. Mineral yağ, yapı itibarıyla oldukça viskoz bir sıvıdır. Fazla miktarlarda kullanılması durumunda membranın viskozitesini oldukça fazla miktarda artırarak hem emülsiyon oluşumunu güçleştirmekte hem de membran içerisinden kütle transferini zorlaştırmaktadır. Özellikle emülsifikasyonun ardından yapılan kürecik boyutu analizinde oldukça büyük kürecikler(30 μm) gözlemlenmiş olup bu küreciklerin yanı sıra küçük boyutta küreciklere de(3 μm) rastlanmıştır. Yapılan gözlemlerden kürecik yoğunluğunun oldukça düşük olduğu ve kürecik cidarlarının da diğerlerinden daha kalın olduğu söylenebilmekle beraber kütle transferinin bu olumsuz emülsifikasyondan dolayı kötü yönde etkilendiği sonucuna varılabilir.

IV no'lu sistemde ise yine mineral yağ miktarı fazla alınmış ancak bir miktarda kerosen sisteme eklenmiştir. Kerosen varlığı kütle transferini bir miktar pozitif yönde etkilemiştir. Yapılan analizler sonucunda iyi bir emülsifikasyonun III no'lu sisteme benzer şekilde gerçekleşmediği bulunmuştur. Arıtımı gerçekleştirecek olan kürecik yoğunluğunun çok düşük olması ve bunun yanı sıra oluşan kürecik boyutlarının da oldukça değişken olması kurşun giderimine olumsuz yönde yansımıştır. Membran viskozitesinin artmasına bağlı olarak, reaktör karıştırma hızı karışım için yetersiz kalmış ve bu nedenle de kütle transferi tam olarak gerçekleşmemiştir.

V no'lu sistemin arıtım esnasında en optimum sonuçları veren sistem olduğu belirlenmiştir. Emülsifikasyon işleminin yapılan analizler sonucunda az miktarda mineral yağ ve yüksek miktarda kerosenden olumlu yönde etkilendiği gözlemlenmiştir. Kürecik yoğunluğu fazla ve boyutu arzu edilen aralığa(1-3 μm) yakındır. Bu sistem için elde edilen sonuçlardan, az miktarlarda kullanılan mineral yağın kütle transferini ve

emülsiyon küreciklerini olumsuz yönde etkilemediği aynı zamanda membranın stabilitesine de pozitif yönde katkıda bulunduğu söylenebilir.

I no'lu sistem 4.2.2 bölümündeki III no'lu sistemle aynı membran katkı maddelerinden oluşturulmuştur. Bu iki sistemin kurşun giderimlerine bakıldığında birbirine yakın sonuçların elde edildiği görülmektedir. Ancak burada, iki sistem arasındaki zamana bağlı dış faz kurşun içeriklerinin çok yakın olmamasının, ana örnek konsantrasyonlarındaki farklılıklardan ileri geldiği düşünülmektedir. Sonuçların tekrarlanabilirliği ileri ki deneylerde tekrar ele alınacaktır.

Optimum organik çözücü miktarlarının saptanması için yapılan bu deneylerde yukarıda da ifade edildiği üzere en iyi verim, V no'lu sistemden elde edilmiş ve ileri ki çalışmalar için optimum membran katkı madde oranları hacmen %70 Kerosen, % 18 Mineral yağ, %3 Span 80 ve %9 D2EHPA olarak belirlenmiştir.

4.3. İç Fazda Bulunan Sıyırıcı Reaktif Maddenin(H₂SO₄) Normalitesindeki Değişimin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisi

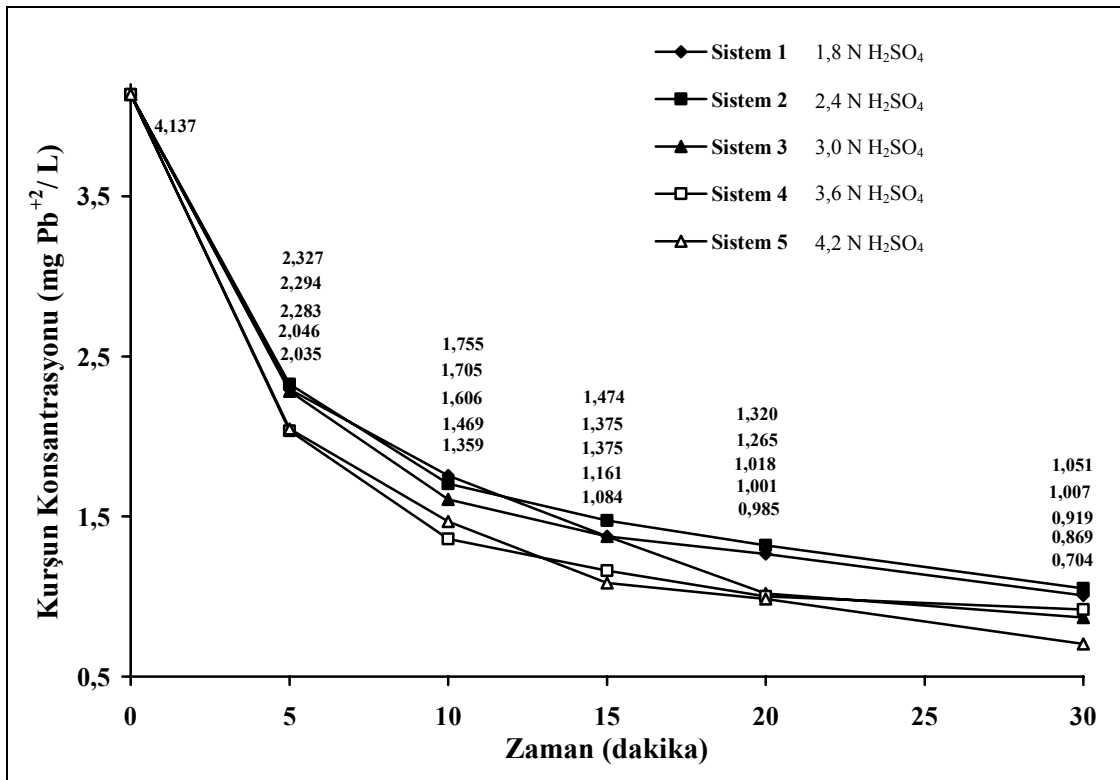
Arıtım sonrası zamana bağlı olarak bulunan dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri ve kurşun giderim verimleri Tablo 4.7'de yer almaktadır. Belirli zaman aralıklarında elde edilen dış faz kurşun konsantrasyonları Şekil 4.13'de, pH değerleri Şekil 4.14'de ve kurşun giderim verimleri Şekil 4.15'de karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Arıtım sonrası ELM sistemlerinin fiziksel durumu Şekil 4.16'daki şekliyle fotoğraflanmıştır.

Yapılan analizler sonucunda iç faz normalite artışının dış fazdan kurşun giderimine az miktarda pozitif yönde etki yaptığı bulunmuştur. Bu deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar, düşük konsantrasyonlarla çalışılmasından dolayı birbirine oldukça yakın bulunmuştur.

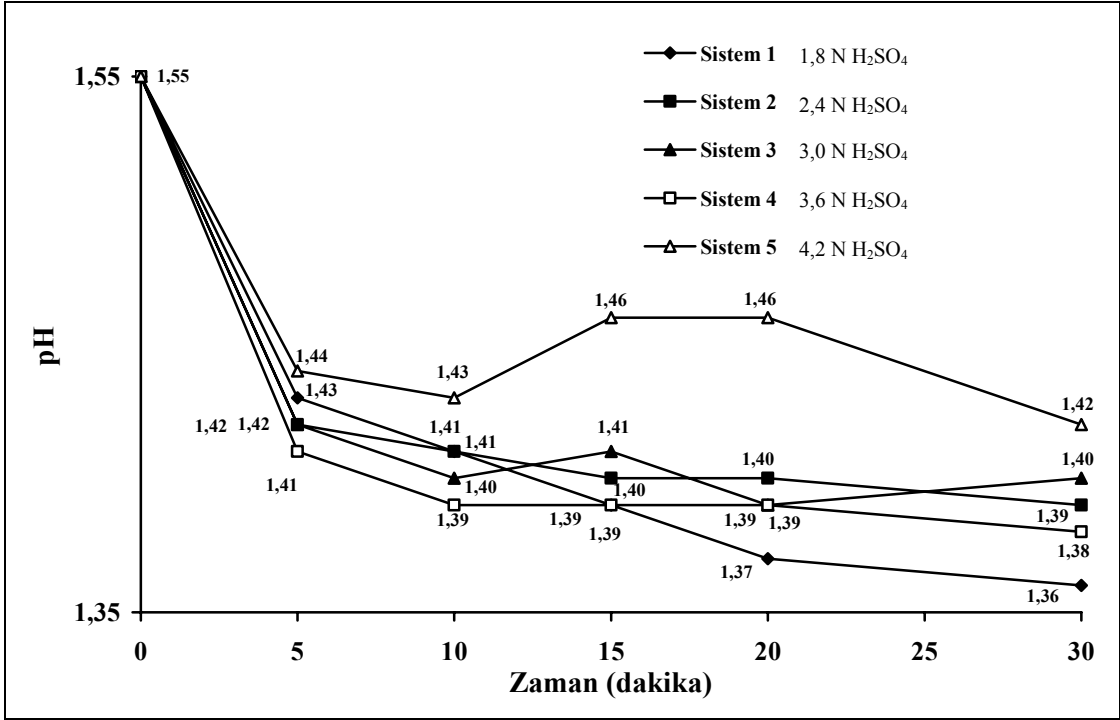
Altaş(2002), ELM sistemi ile 1000 mg Pb²⁺/L içerikli sentetik su örnekleriyle yaptığı çalışmalarda iç faz normalitesinin artışının ekstraksiyon işlemini hızlandırdığını ve kısa sürede iyi giderim verimlerine neden olduğunu bulmuştur. Ancak uzun zaman periyodunda arıtım hızının düştüğünü ve daha düşük normaliteli iç faza sahip ELM sistemlerinin daha iyi sonuçlar verdiğini de gözlemlemiştir.

Tablo 4.7: İç sucul faz normalitesindeki değişimlerin kurşun giderimi üzerine etkilerinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri ve kurşun giderim verimleri

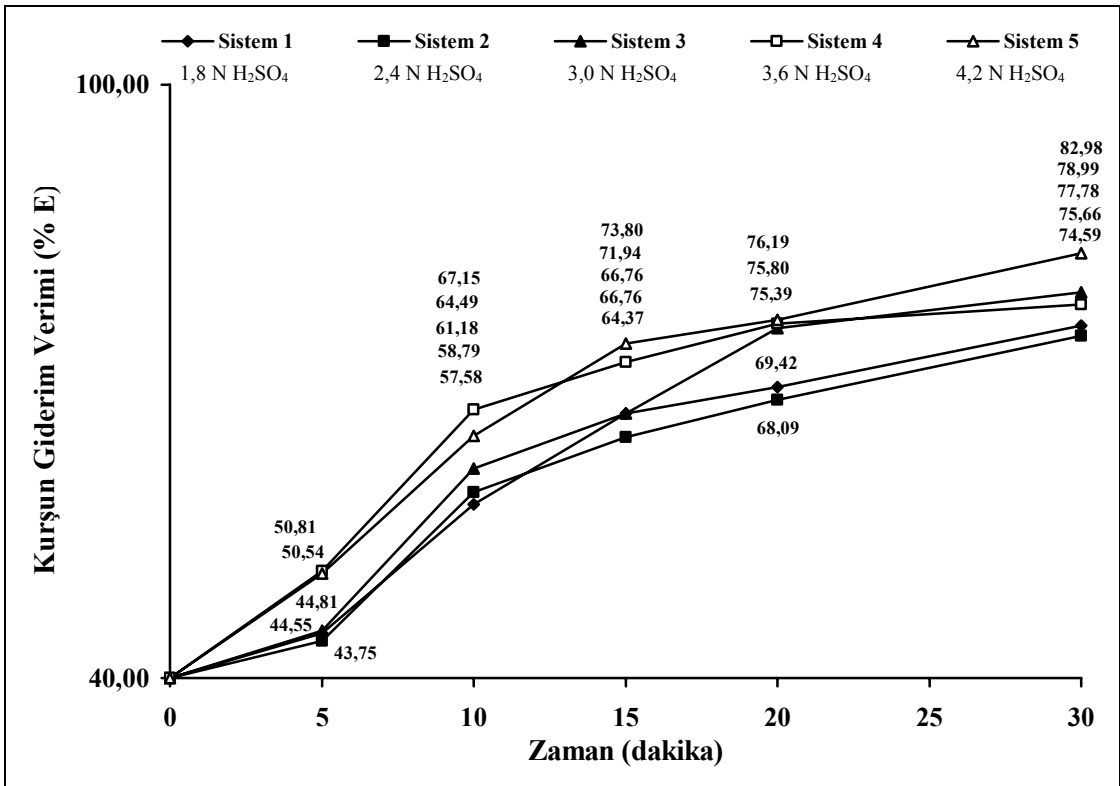
SİSTEM	PARAMETRE	ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)					
		0	5	10	15	20	30
Sistem 1	C _{Pb} (mg/L)	4,137	2,294	1,755	1,375	1,265	1,007
	pH	1,55	1,43	1,41	1,39	1,37	1,36
	% Verim	-	44,55	57,58	66,76	69,42	75,66
Sistem 2	C _{Pb} (mg/L)	4,137	2,327	1,705	1,474	1,320	1,051
	pH	1,55	1,42	1,41	1,40	1,40	1,39
	% Verim	-	43,75	58,79	64,37	68,09	74,59
Sistem 3	C _{Pb} (mg/L)	4,137	2,283	1,606	1,375	1,018	0,869
	pH	1,55	1,42	1,40	1,41	1,39	1,40
	% Verim	-	44,81	61,18	66,76	75,39	78,99
Sistem 4	C _{Pb} (mg/L)	4,137	2,035	1,359	1,161	1,001	0,919
	pH	1,55	1,41	1,39	1,39	1,39	1,38
	% Verim	-	50,81	67,15	71,94	75,80	77,78
Sistem 5	C _{Pb} (mg/L)	4,137	2,046	1,469	1,084	0,985	0,704
	pH	1,55	1,44	1,43	1,46	1,46	1,42
	% Verim	-	50,54	64,49	73,80	76,19	82,98



Şekil 4.13. İç faz normalitesindeki değişime göre dış fazda ölçülen kurşun değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 4.14. İç faz normalitesindeki değişime göre dış fazda ölçülen pH değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 4.15. İç faz normalitesindeki değişime göre kurşun giderim verimlerinin zamana göre değişimi



Şekil 4.16. İç sucul faz normalitesindeki değişimlerin kurşun giderimi üzerine etkilerinin incelendiği arıtım sonrası ELM sistemlerinin fotoğrafı

İç faz normalitesinin artışıyla birlikte iç faz pH değeri düşer ve konsantrasyon gradyentine ek bir sürücü kuvvet olan pH gradyentinde de bu suretle bir artış meydana gelir. Arıtımda ilk başlarda süratli bir biçimde gerçekleşen kütle transferi bu şekilde açıklanabilir. Bu olaya karşılık olarak yüksek normalite değerine sahip iç fazlı ELM sisteminin şişme oranı da Şekil 4.16'dan da görüldüğü üzere çok fazla miktarda artış göstermiştir. Yüksek normaliteli asit ELM sisteminde ozmotik basınç gradyentine neden olmuş ve sonuç olarak da su moleküllerinin dış fazdan iç faza transferi hızlanarak ozmotik şişme meydana gelmiştir. Bu, sürekli işletilecek bir ELM sistemi için büyük bir sorun ortaya çıkarmaktadır. ELM sistemlerini oluşturan emülsiyonlara uygulanan kürecik boyutu analizleri sonrasında, kürecik çapının iç faz normalitesinin artışıyla genelde arttığı gözlemlenmiştir. Kürecik boyutunun artması daha az yüzey alanı anlamına gelmektedir. Bunun yanı sıra artan kürecik boyutunun emülsiyon stabilitesine zıt yönde etki ettiği de unutulmaması gereken bir husustur. Artan kürecik boyutuyla birlikte, membran kalınlığı düşer ve iç faza su transferi bu suretle kolaylaşmış olur.

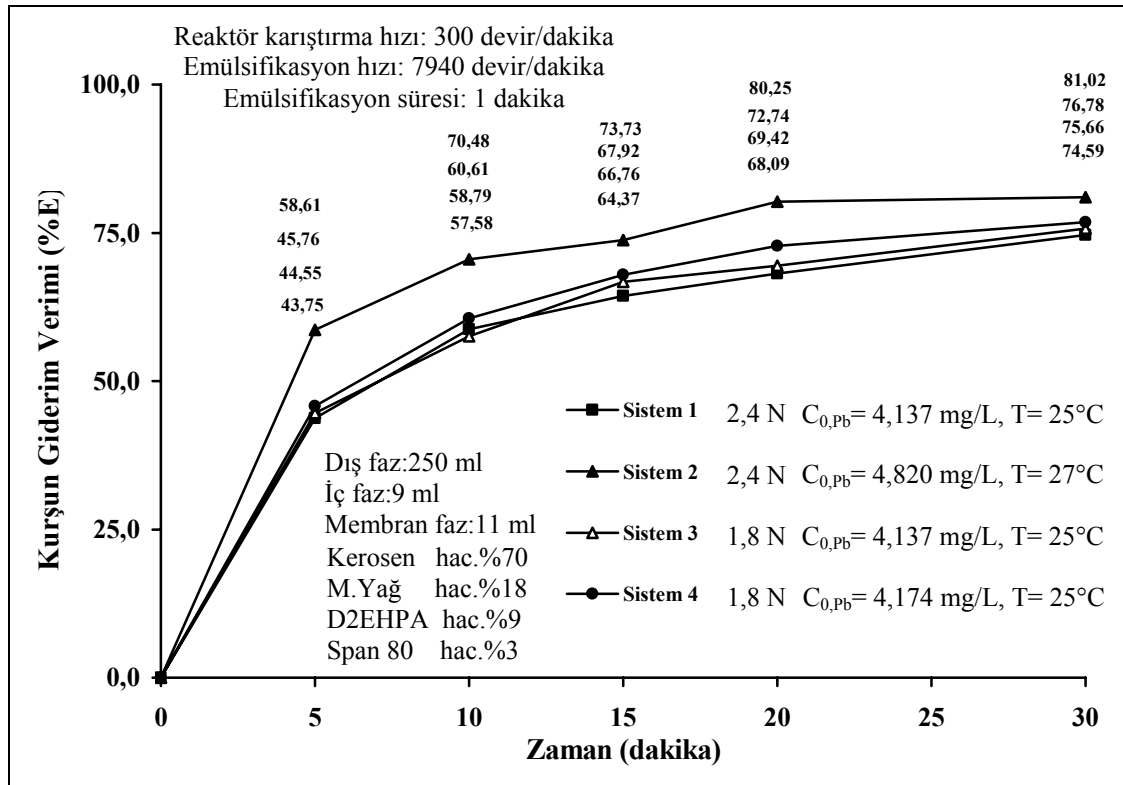
Düşük yüzey alanına sahip olan beş no'lu sistemin, 30 dakikalık arıtım sonuna kadar iyi bir giderim gerçekleştirdiği görülmekle beraber, bu durum, dış fazın düşük kurşun konsantrasyonundan ileri gelmektedir.

Şekil 4.16'ya bakıldığı takdirde arıtım sonrası, beş no'lu ELM sisteminin fiziksel görünümü, meydana gelen ozmotik şişmeden dolayı oldukça kötüdür. Arıtımdan sonra üst kısımda toplanan emülsiyon fazın girintili çıkıntılı bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. I no'lu sistem arıtım sonrasında diğer ELM sistemlerine kıyasla daha düşük kurşun giderimine sahip olmasına rağmen daha az şişme ve bulanıklık sergilemiştir. Bu sistem küre ve kürecik boyutu bakımından da stabilite için en uygun değerleri sunmaktadır. Tüm bu hususlar dikkate alındığında I no'lu sistemin en

optimum koşulları sağladığı görülmektedir. Bunun yanı sıra daha düşük derişimli iç faz kullanımının ekonomik açıdan olumlu etkisi de göz ardı edilmemesi gereken bir durumdur.

4.4. ELM Arıtım Sistemlerinde Sonuçların Tekrarlanabilirliğinin İncelenmesi

ELM sistemlerinin tekrarlanabilir arıtım sonuçları verip vermediğini gözlemek amacıyla; arıtım çalışmalarında kullanılan aynı membran içeriğine ve iç faz normalitesine sahip olan sistemlerin arıtım verimlilikleri karşılaştırılmıştır(Şekil 4.17).



Şekil 4.17. Aynı membran içeriklerine sahip sistemlerin gerçekleştirdikleri arıtımların tekrarlanabilirliklerinin incelenmesi

Giderim sonuçlarına bakıldığında iç faz normalitesi 2,4 N olan iki sistemin giderim verimlerinin çok fazla birbirine yakın olmadığı söylenebilir. İki sistem detaylı bir şekilde birbiriyle karşılaştırıldığında II no'lu sistemin, I no'lu sistemden daha da iyi sonuçlar gösterdiği bir gerçektir. Özellikle II no'lu sistem için kullanılan dış faz kurşun değeri(4,820 mg/L), I no'lu sistem için kullanılan(4,137 mg/L) daha yüksektir. Giderimde elde edilen bu farklılık, II no'lu sistemle arıtım işlemi gerçekleştirildiği sırada ölçülen dış faz sıcaklık değerinin(27°C), I no'lu sisteminkinden(25°C) daha

yüksek olmasıyla açıklanabilir. Sonuç olarak sıcaklık değerinin arıtım prosesini hızlandırdığı söylenebilir. Altaş(2002)'ın yapmış olduğu çalışmalarda da sıcaklık artışıyla birlikte kurşun gideriminin arttığı gözlemlenmiştir.

Bir önceki bölümde(Bölüm 4.3) 1,8 N'lik iç faz derişimi optimum değer olarak belirlenmiştir. 1,8 N iç faz derişimine ve aynı membran içeriğine sahip iki ELM sistemi(Sistem 3 ve 4) aynı sıcaklıktaki dış fazları birbirine çok yakın verimlerle arıtmayı başarmıştır. Bunun yanında Şekil 4.17'ye bakıldığında dış faz kurşun konsantrasyonunun fazla olmasının arıtımın hızlanmasına ek bir katkı yaptığı görülmektedir.

Sonuç olarak ELM sistemlerinin ve arıtım şartlarının aynı olması durumunda tekrarlanabilir sonuçların elde edilebileceği bulunmuştur.

4.5. Dış Faz(Akü Sanayi Atıksuyu) pH Değerindeki Değişimin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisi

Zamana bağlı olarak arıtım sonunda bulunan dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri ve kurşun giderim verimleri Tablo 4.8'de yer almaktadır. Belirli zaman aralıklarında elde edilen dış faz kurşun konsantrasyonları Şekil 4.18'de, pH değerleri Şekil 4.19'da ve kurşun giderim verimleri Şekil 4.20'de karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Arıtım sonrası ELM sistemlerinin fiziksel durumlarının fotoğrafı Şekil 4.21'de verilmektedir. I no'lu sistemin pH değeri ayarlanmamıştır. Arıtım esnasında diğer sistemlere nazaran çok düşük sonuçlar elde edilmesine bağlı olarak, bu sistem tablo ve grafiklerde gösterilmemektedir. Ancak I no'lu sistemin, iç faz normalite değişiminin çalışıldığı deneylerde aynı özelliğe sahip olan I no'lu sistemle oldukça benzer sonuçlar gösterdiği gözlemlenmiştir.

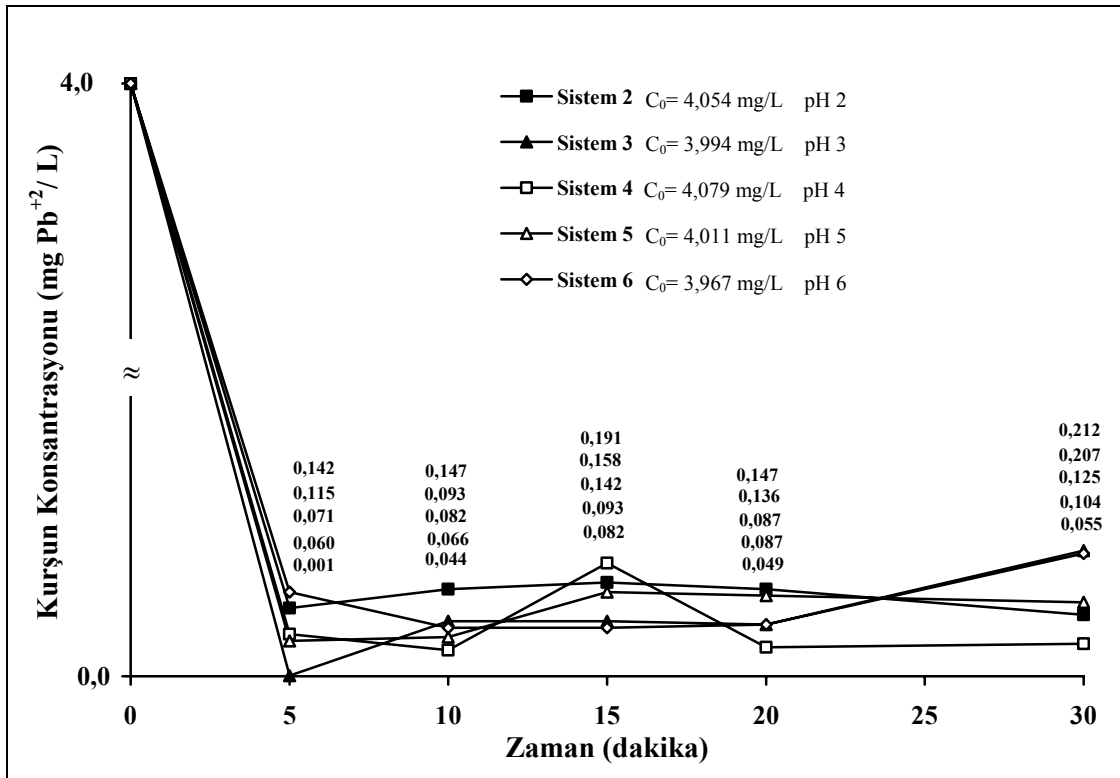
Arıtım işlemlerinden önce gerçekleştirilen pH ayarlama işlemleri sonucunda, başlangıç dış faz kurşun konsantrasyonlarında bazı değişmeler gerçekleşmiştir. Bu değişimlerin ardından elde edilen konsantrasyon değerleri Tablo 4.8'de verilmektedir.

Arıtım öncesi akü sanayi atıksuyunun sıcaklığı 25°C'dir.

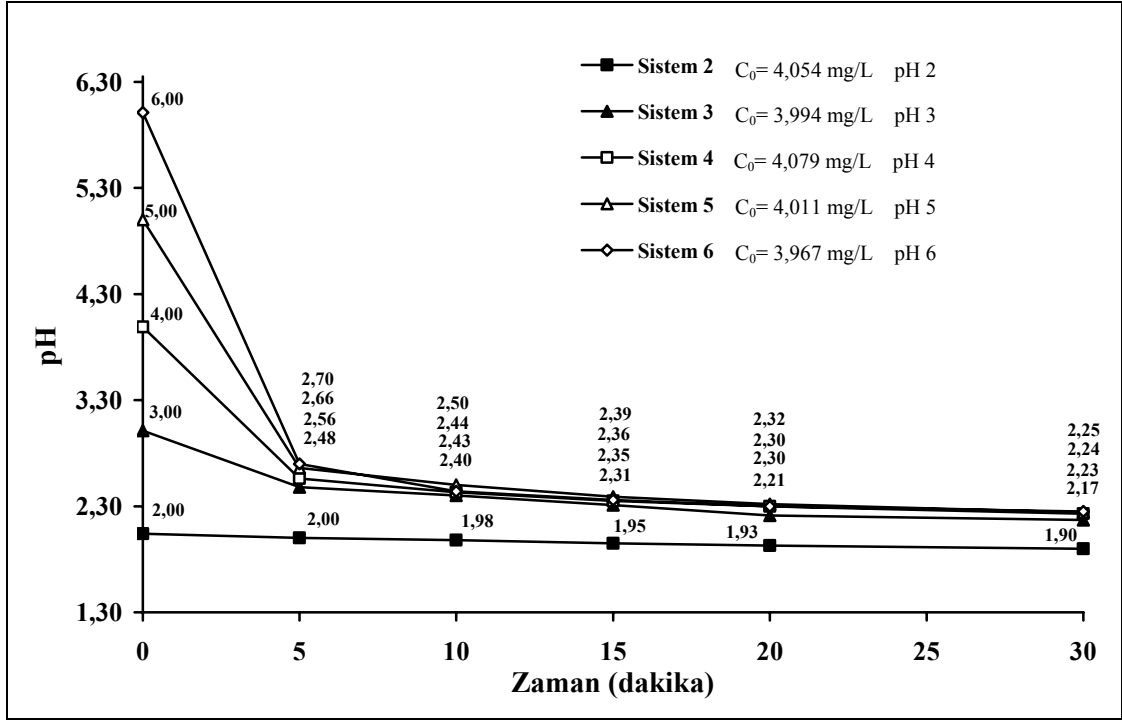
Arıtım işlemlerinin ardından elde edilen sonuçlar, daha önceki deney sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, mükemmel bir giderim veriminin elde edildiği görülmektedir. Özellikle beş dakikalık süre içerisinde dış faz kurşun konsantrasyonunun sıfıra yakın bir değere düşürüldüğü gözlemlenmiştir.

Tablo 4.8: Dış faz pH değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri ve kurşun giderim verimleri

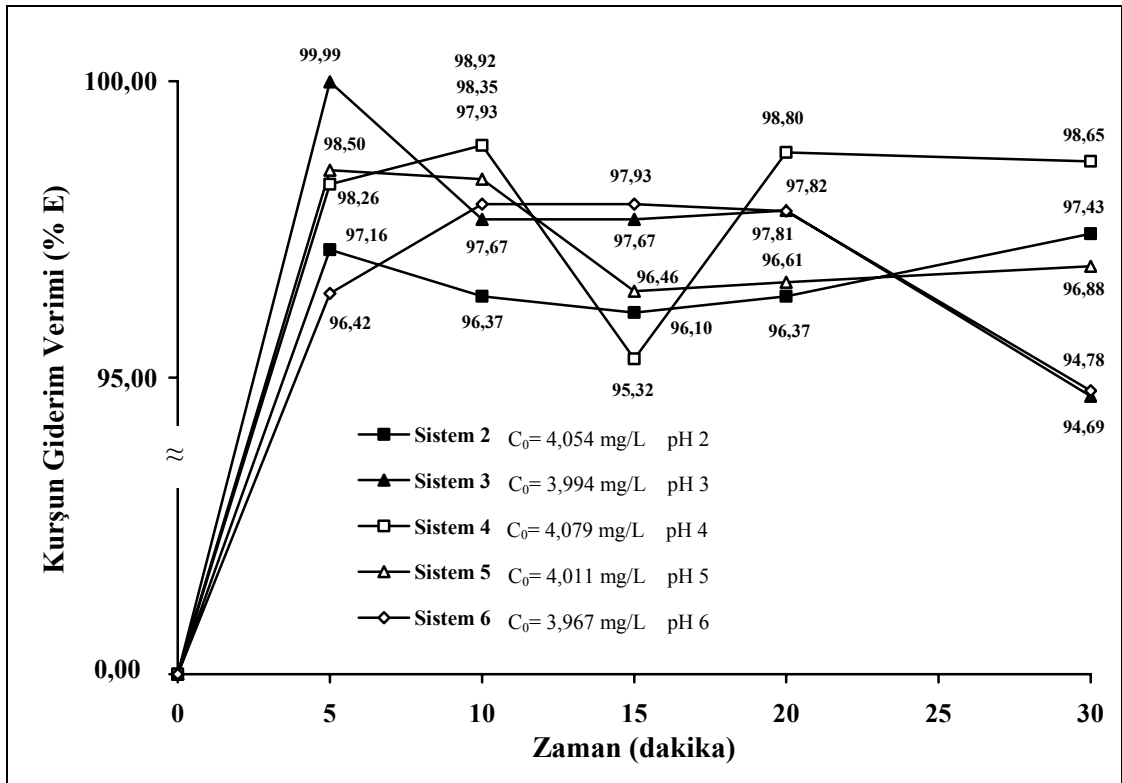
SİSTEM	PARAMETRE	ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)					
		0	5	10	15	20	30
Sistem 2	C _{Pb} (mg/L)	4,054	0,115	0,147	0,158	0,147	0,104
	pH	2,04	2,00	1,98	1,95	1,93	1,90
	% Verim	-	97,16	96,37	96,10	96,37	97,43
Sistem 3	C _{Pb} (mg/L)	3,994	0,001	0,093	0,093	0,087	0,212
	pH	3,01	2,48	2,40	2,31	2,21	2,17
	% Verim	-	99,99	97,67	97,67	97,82	94,69
Sistem 4	C _{Pb} (mg/L)	4,079	0,071	0,044	0,191	0,049	0,055
	pH	3,99	2,56	2,43	2,35	2,30	2,23
	% Verim	-	98,26	98,92	95,32	98,80	98,65
Sistem 5	C _{Pb} (mg/L)	4,011	0,060	0,066	0,142	0,136	0,125
	pH	5,00	2,66	2,50	2,39	2,32	2,24
	% Verim	-	98,50	98,35	96,46	96,61	96,88
Sistem 6	C _{Pb} (mg/L)	3,967	0,142	0,082	0,082	0,087	0,207
	pH	6,01	2,70	2,44	2,36	2,30	2,25
	% Verim	-	96,42	97,93	97,93	97,81	94,78



Şekil 4.18. Dış faz pH değerindeki değişime göre dış fazda ölçülen kurşun değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 4.19. Dış faz pH değerindeki değişime göre dış fazda ölçülen pH değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 4.20. Dış faz pH değerindeki değişime göre kurşun giderim verimlerinin zamana göre değişimi



Şekil 4.21. Dış faz pH değeri değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği arıtım sonrası ELM sistemlerinin fotoğrafı

Dış faz pH değerinin artırılması, konsantrasyon gradiyenti kaynaklı olan sürücü kuvveti artırır. Bu artış, kurşun(II) iyonuna zıt yönde transfer olan hidrojen(H^+) iyonundan meydana gelmektedir. Bunun yanı sıra düşük dış faz pH değerlerine sahip olan sistemlerde, D2EHPA düşük giderim verimlerinin elde edilmesine neden olabilmektedir(Ho ve Sirkar, 1992). Dolayısıyla, pH değerlerini arttırmak D2EHPA'nın taşıma verimini de arttıracaktır.

Şekil 4.18'e bakıldığında 10 dakikalık bir arıtım sürecinin ardından pH değeri iki olan II no'lu sistemin, pH değeri 4 olan IV no'lu sisteme göre daha düşük kurşun giderim verimine sahip olduğu görülmektedir; fakat bunun yanı sıra pH değeri beş olan V no'lu sistemin, pH değeri altı olan VI no'lu sisteme göre daha iyi sonuçlar elde ettiği de gözlemlenmiştir. Bu noktadan hareketle D2EHPA'nın taşıyıcılık verimliliği için optimum bir pH değerinin varlığından söz etmek mümkündür.

IV no'lu sisteme bakıldığında, arıtımın 15. dakikası itibarıyla dış faz kurşun konsantrasyonunda bir artış meydana gelmiştir. Aynı durum 10 dakikalık arıtım periyodu sonunda, III no'lu sistemde de gözlemlenmiştir. Genel olarak tüm ELM sistemlerinde giderim değerleri, ilk beş dakikalık periyotta artış göstermektedir; fakat arıtımın oldukça hızlı gerçekleşmesiyle birlikte membran stabilitesi, giderimi düşürebilmekte ve dış fazda zamana bağlı olarak ölçülen kurşun değerleri membranın kırılmasından dolayı artış gösterebilmektedir.

Dış faz pH değişiminin kurşun giderimi üzerine olan etkisinin incelendiği tüm deneyler içerisinde, II ve III no'lu sistemlerde aşırı bir bulanıklık oluştuğu gözlemlenmiştir ve bunun da membran stabilitesinin bozulmasından kaynaklanacağı düşünülmektedir. Daha açık bir ifade ile, iç fazda bulunan sıyırıcı reaktif sülfat içeriğinin membran kırılması nedeniyle dış faza sızması sonucu özellikle dış fazda fazla

miktarda mevcut olan sülfat içeriği artmış ve bu nedenle de oluşan kurşun sülfat bileşiği bulanıklığa neden olmuştur.

Diğer sistemlere bakıldığında, hepsinin benzer sonuçlar verdiği gözlemlenmekle birlikte IV no'lu sistemin VI no'lu sisteme göre ilk beş dakikalık periyotta daha iyi bir kurşun giderimi(0,071 mg/L) elde ettiği ve şişme değerinin de V ve VI no'lu sistemlere göre çok daha iyi olduğu belirlenmiştir. pH ayarlaması esnasında V ve VI no'lu sistemlerde kullanılan dış faza, IV no'lu sistemdekinden daha fazla miktarda nötralizasyon çözültisi ilave edilmekte olup, bu da ekonomik açıdan ek bir yük getirmektedir. Tüm bu özellikleri açısından IV no'lu sistem optimum giderim parametrelerini sağlamıştır.

4.6. Dış Faza Organik Ligand İlavesinin Kurşun Giderimi Üzerine Olan Etkisi

Gu ve Wasan(1986) yapmış oldukları çalışmada Co^{+2} iyonunu içeren dış faza, bazı anyonik ligandların(asetat gibi) eklenmesinin ekstraksiyon hızını arttırdığını bulmuşlardır. Gu ve Wasan(1985) Co^{+2} ekstraksiyonunu hızlandırmak için çeşitli ligandları çalışmışlardır. Sonuç olarak; en hızlı giderimin asetat ligandıyla gerçekleştiğini bulmuşlardır. Altaş(2002), organik ve inorganik ligandların kurşun giderimi üzerine olan etkisini incelemiş ve en hızlı ve yüksek verimli kurşun gideriminin asetat ligandıyla gerçekleştiğini bulmuştur. Bu nedenle çalışmalar için asetat ligandı seçilmiş ve akü sanayisinden kurşun iyonunun gideriminde bu ligandın değişik konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir.

Zamana bağlı olarak arıtmadan sonra bulunan dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri ve kurşun giderim verimleri Tablo 4.9'da yer almaktadır. Belirli zaman aralıklarında elde edilen dış faz kurşun konsantrasyonları Şekil 4.22'de, pH değerleri Şekil 4.23'de ve kurşun giderim verimleri Şekil 4.24'de karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Arıtım sonrası ELM sistemlerinin fiziksel durumlarının fotoğrafı Şekil 4.25'de verilmektedir.

Arıtım öncesi akü sanayi atıksuyunun sıcaklığı $25^{\circ}C$ 'dir.

Arıtım işleminin ardından kurşun giderim sonuçlarına bakıldığında, artan asetat konsantrasyonuyla giderim değerlerinin de arttığı gözlemlenmiştir.

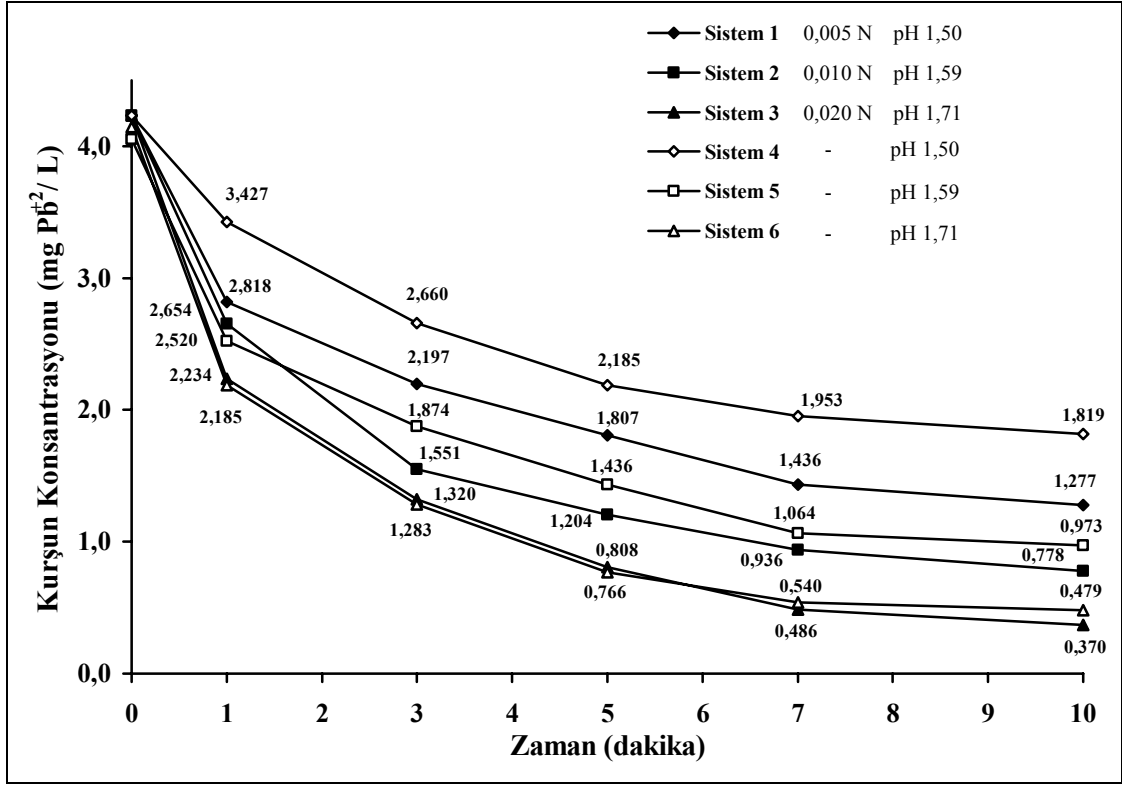
Burada su molekülleri ligand ile yer değiştirmekte, kinetik açıdan kararsız olan ligand-metal kompleksi ekstrakte edici maddeyle hızlı bir şekilde reaksiyona girmekte ve reaksiyon hızı bu suretle artış göstermektedir. Bununla birlikte; organik ligand,

hidrofobik-hidrofilik bir moleküler yapıya sahip olup, bu suretle yüzey aktif özellik göstermektedir. Böylelikle ligand-metal kompleksi, su-organik arayüzeyinde hidratlanmış metal iyonlarından daha fazla toplanma eğilimi gösterir. Bu sayede metal iyonları, membran-dış sucul faz arayüzeyinde oldukça fazla konsantre edilmektedirler. Bu, membran ekstraksiyon prosesi için elverişli bir durumdur(Gu ve Wasan, 1986).

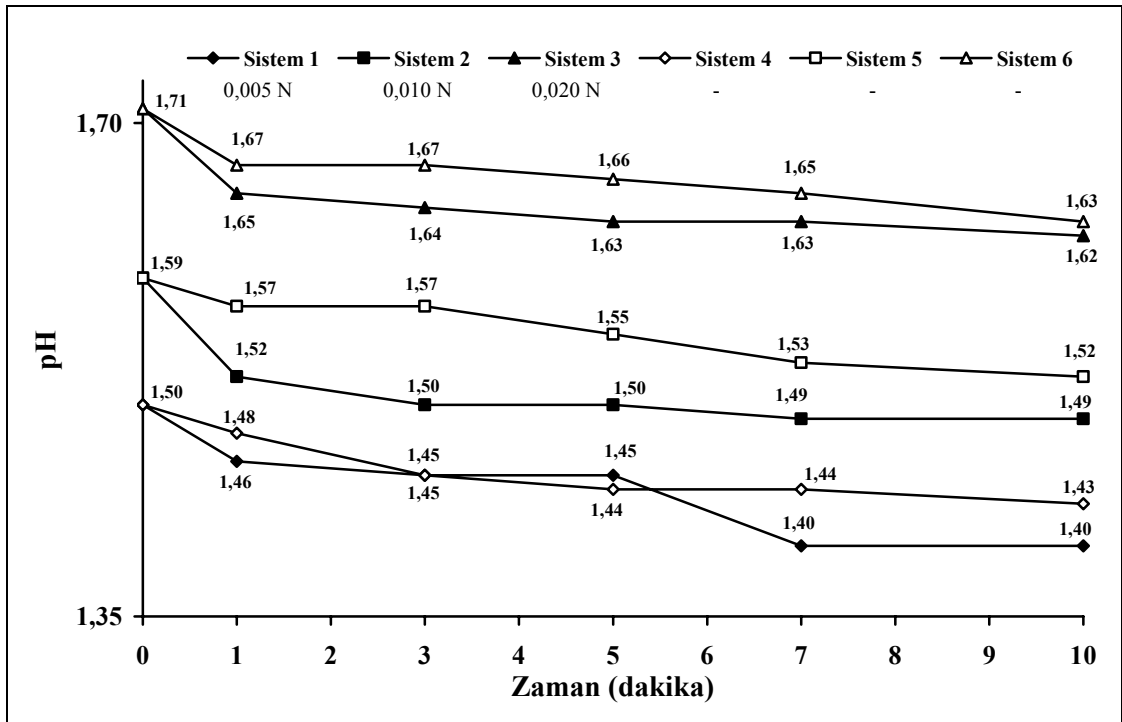
Tablo 4.9: Dış faza organik ligand ilavesinin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri ve kurşun giderim verimleri

SİSTEM	PARAMETRE	ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)					
		0	1	3	5	7	10
Sistem 1	C _{Pb} (mg/L)	4,231	2,818	2,197	1,807	1,436	1,277
	pH	1,50	1,46	1,45	1,45	1,40	1,40
	% Verim	-	33,40	48,07	57,29	66,06	69,82
Sistem 2	C _{Pb} (mg/L)	4,231	2,654	1,551	1,204	0,936	0,778
	pH	1,59	1,52	1,50	1,50	1,49	1,49
	% Verim	-	37,27	63,34	71,54	77,88	81,61
Sistem 3	C _{Pb} (mg/L)	4,231	2,234	1,320	0,808	0,486	0,370
	pH	1,71	1,65	1,64	1,63	1,63	1,62
	% Verim	-	47,20	68,80	80,90	88,51	91,25
Sistem 4	C _{Pb} (mg/L)	4,231	3,427	2,660	2,185	1,953	1,819
	pH	1,50	1,48	1,45	1,44	1,44	1,43
	% Verim	-	29,11	44,97	54,80	59,60	62,37
Sistem 5	C _{Pb} (mg/L)	4,055	2,520	1,874	1,436	1,064	0,973
	pH	1,59	1,57	1,57	1,55	1,53	1,52
	% Verim	-	37,85	53,79	64,59	73,76	76,00
Sistem 6	C _{Pb} (mg/L)	4,146	2,185	1,283	0,766	0,540	0,479
	pH	1,71	1,67	1,67	1,66	1,65	1,63
	% Verim	-	47,30	69,05	81,52	86,97	88,45

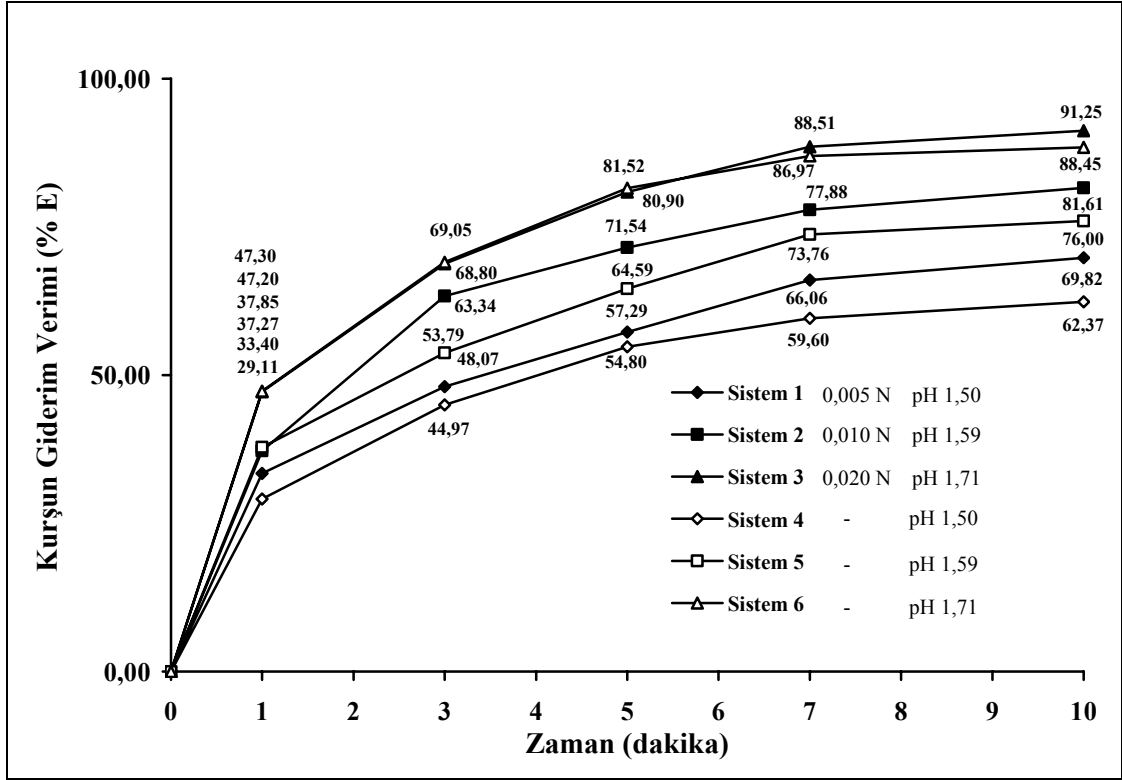
Yapılan arıtım sonucunda elde edilen giderimler, pH'ın ayarlandığı bir önceki çalışmayla karşılaştırıldığında daha düşüktür. Giderimi arttırmak amacıyla daha yüksek asetat konsantrasyonlarıyla çalışmak belki yerinde olabilir; ancak belli bir değerden daha fazla ligand kullanıldığında ligandın etkisinin düştüğü Gu ve Wasan(1985)'in yapmış oldukları çalışmalarda bulunmuştur. Bu durumu oluşan fazla miktardaki sodyumun(sodyum asetat reaktifi kullanıldığında) rekabete dayalı ekstraksiyonuyla açıklamak mümkündür.



Şekil 4.22. Dış faz organik ligand içeriğine göre dış fazda ölçülen kurşun değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 4.23. Dış faz organik ligand içeriğine göre dış fazda ölçülen pH değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 4.24. Dış faz organik ligand içeriğine göre kurşun giderim verimlerinin zamana göre değişimi



Şekil 4.25. Dış faza organik ligand ilavesinin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği arıtım sonrası ELM sistemlerinin fotoğrafı

Asetat ilavesinin, kurşun giderimi üzerine olan etkisinin incelendiği I, II ve III no'lu sistemlerle birebir aynı pH değerlerine sahip olan asetat eklenmemiş sırasıyla IV, V ve VI no'lu sistemler birbirleriyle karşılaştırıldıklarında asetat eklenen sistemlerin asettan yoksun olan sistemlere göre daha iyi sonuçlar verdikleri; ancak pH değeri arttıkça asetat eklenen ve eklenmeyen sistemlerin arıtım sonuçlarının birbirine oldukça yaklaştığı gözlemlenmiştir.

Bu çalışma sonunda elde edilen giderim sonuçlarına bakıldığında; 0,020 N asetat içeren III no'lu sistem, hem giderim verimi hem de genel fiziksel durum açısından en iyi sonucu vermiştir.

4.7. Membran Faz Bileşen Oranlarındaki Değişimin Dış Faz KOİ(Kimyasal Oksijen İhtiyacı) Yüküne Olan Etkisi

Akü sanayisinden alınan birinci ana örneğe yapılan analiz sonucunda, KOİ değeri 35 mg/L olarak bulunmuştur. Suyun içerisinde bulunan askıda katı madde içeriğini gidermek amacıyla atıksu kum filtresinden geçirilmiş ve KOİ değeri bu ön işlem sonunda 12 mg/L mertebesine düşürülmüştür. Akü sanayi atıksuyu, arıtım öncesi bu değerleriyle alıcı ortam için zararlı sayılmayacak derecede bir organik madde içeriğine sahiptir. Bunun yanı sıra SKKY(Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği, 31.12.2004) akü sanayi kaynaklı KOİ değerlerini 250 mg/L ile sınırlandırmıştır.

Bir arıtım prosesi olarak kullanılan ELM sistemi, bilindiği üzere üç fazlı bir sistemdir. İki sıvı fazı birbirinden ayıran ve arıtımın gerçekleşmesini sağlayan faz sonuç olarak organik maddelerden oluşturulmaktadır. Arıtım esnasında organik(membran) fazı oluşturan maddelerin dış faza geçmesi ve dış fazda çözünmesi, hem membranın stabilitesinin hem de suyun özelliklerinin bozulmasına yol açması açısından istenmeyen bir durumdur. Sonuçta; dış faza geçen organik maddeler, atıksuyun KOİ değerini yükseltecektir.

Arıtım sonrası bulunan dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri, kurşun giderim verimleri ve KOİ değerleri Tablo 4.10'da yer almaktadır. 20 dakikalık arıtım sonunda elde edilen dış faz kurşun konsantrasyonları, dış faz pH değerleri, kurşun giderim verimleri ve dış faz KOİ değerleri Şekil 4.26'da karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir.

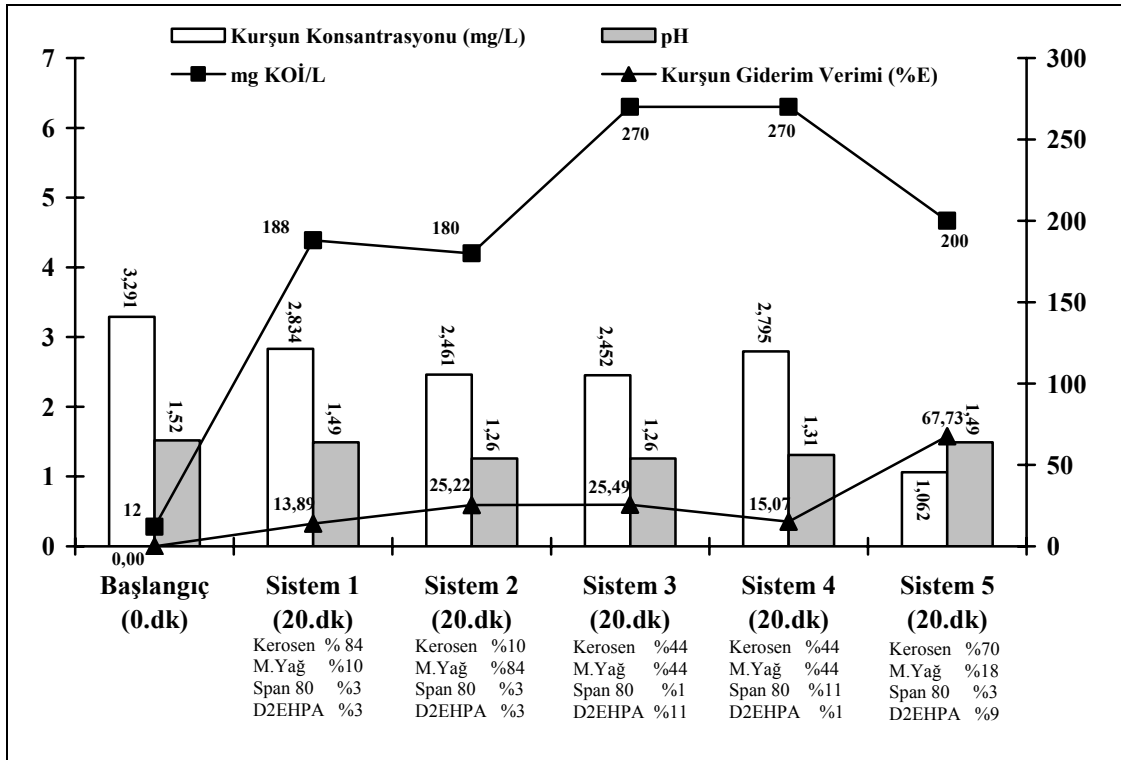
Arıtım öncesindeki ortalama iç faz kürecik boyutunun belirlenmesi için yapılan çalışmalar sonucunda I, II, III, IV ve V no'lu sistemlerin kürecik boyutları sırasıyla 10, 6, 5, 7 ve 6µm olarak bulunmuştur. Arıtım öncesi akü sanayi atıksuyunun sıcaklığı 17°C'dir.

I ve II no'lu sistemlerde yüzey aktif madde ve ekstrakte edici madde oranları sabit tutulmuş ve sistemlerde kullanılan organik çözücü maddelerin miktarlarındaki değişimlerin KOİ yüküne olan etkileri incelenmiştir. KOİ analiz sonuçlarına

bakıldığında, arıtım sonunda sistemde fazla miktarlarda bulunan mineral yağ ve kerosenin her ikisinin de KOİ yüküne benzer seviyede katkıda bulunduğu gözlemlenmiştir. Atıksuyun arıtım öncesi KOİ yükü 12 mg/L iken 20 dakikalık arıtım sonunda bu değer I ve II no'lu sistemlerde 180 mg/L seviyesine ulaşmış ve hatta geçmiştir.

Tablo 4.10: Membran faz bileşen oranlarındaki değişimin dış faz KOİ yüküne olan etkisinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri, KOİ değerleri ve kurşun giderim verimleri

PARAMETRE	ELM SİSTEMİ ve ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)					
	-	Sistem 1	Sistem 2	Sistem 3	Sistem 4	Sistem 5
Zaman(dk)	0	20	20	20	20	20
C _{Pb} (mg/L)	3,291	2,834	2,461	2,452	2,795	1,062
pH	1,52	1,49	1,26	1,26	1,31	1,49
% Verim	-	13,89	25,22	25,49	15,07	67,73
mg KOİ/L	12	188	180	270	270	200



Şekil 4.26. Membran faz bileşen oranlarındaki değişimin dış faz KOİ yüküne olan etkisinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri, kurşun giderim verimleri ve KOİ yükündeki değişimler

III ve IV no'lu sistemlerde ise organik çözücü madde oranları sabit tutularak yüzey aktif madde ve ekstrakte edici madde oranları değiştirilerek KOİ yükünün değişimi incelenmiştir. Arıtım sonrası bu sistemlerle arıtılmış olan dış fazların KOİ yüklerine bakıldığında Span 80 ve D2EHPA miktarlarındaki artışların KOİ yükünü benzer seviyelerde artırdıkları görülmüştür.

Daha önceki bölümlerde optimum sonuçların elde edildiği sistemin, dış faz KOİ yüküne etkisini incelemek amacıyla V no'lu sistem oluşturulmuştur. Bu sistemin özellikle fazla miktarda D2EHPA içermesine karşın, yine fazla miktarda D2EHPA'dan oluşturulan III no'lu sisteme göre daha düşük KOİ değer artışları sergilediği gözlemlenmiştir. Bunun en önemli nedeni; III no'lu sistemde kullanılan düşük miktardaki Span 80'nin sistem stabilitesini tam olarak sağlayamamasıdır. Bunun yanı sıra Span 80'nin optimum değerinden daha fazla kullanılması durumunda da KOİ yükünün oldukça fazla artış gösterdiği görülmüştür. Bunun en önemli nedeni; Span 80 yüzey aktifinin sucul fazda yüksek çözünürlüğe sahip olmasıdır.

Sonuç olarak KOİ yükünün arıtım sonrası genel olarak artış göstermesi, arıtımın başlangıcında emülsiyon fazın dış faza dökülmesi ile sisteme giren emülsiyon kürelerinin ilk oluşumu esnasında ve karıştırmadan kaynaklanan yüksek kesme kuvvetleri nedeniyle membran içeriğinin bir bölümünün dış faza salınması ile açıklanabilir.

Diğer sistemlerde giderim yönünden %25'lik bir verimin üzerine çıkılamamış ve denenen sistemler içerisinde en optimum sonucun V no'lu sistemle sağlandığı belirlenmiştir. Bununla birlikte 200 mg KOİ/L değeri akü sanayi atıksularının deşarj limitleri(<250 mg KOİ/L, SKKY, 2005) içerisinde yer almaktadır.

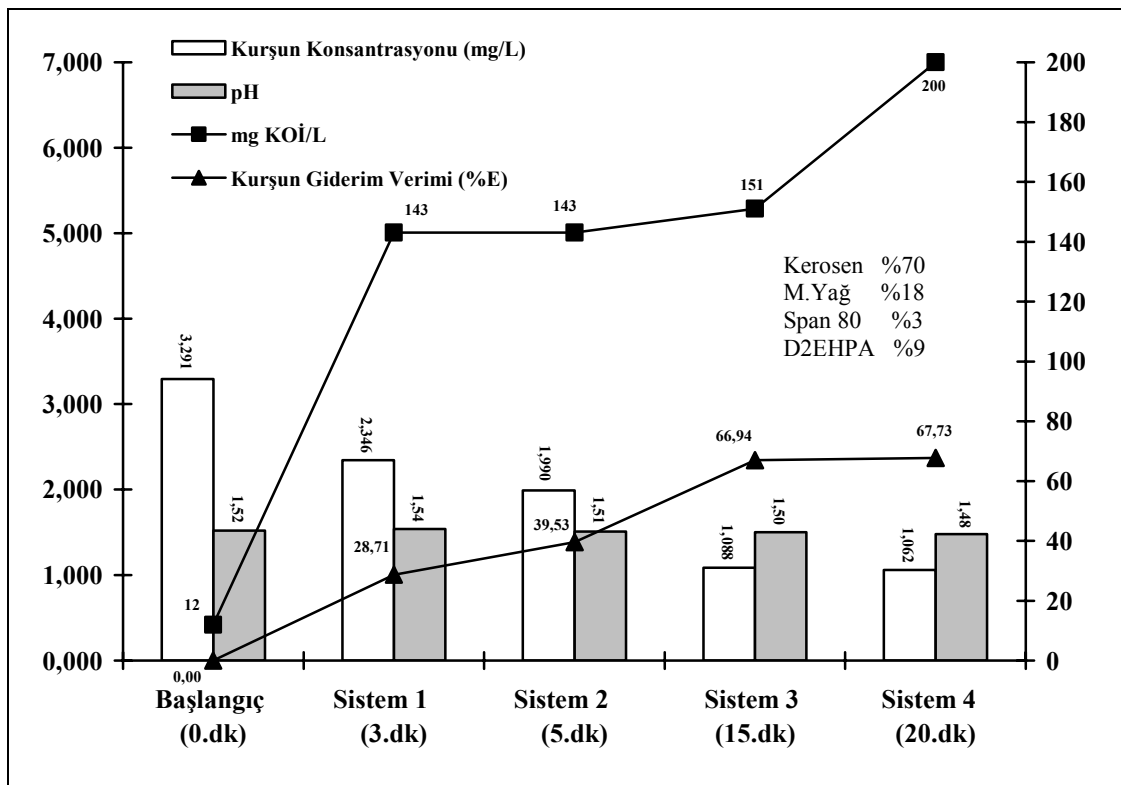
4.8. Optimum Membran Faz Bileşenlerinden Oluşturulmuş ELM Sisteminin Dış Faz KOİ Yüküne Olan Etkisinin Zamana Bağlı Olarak Değişimi

Arıtım sonrası bulunan dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri, kurşun giderim verimleri ve dış faz KOİ değerleri Tablo 4.11'de yer almaktadır. Farklı sürelerde gerçekleştirilen arıtım işlemleri sonunda, elde edilen dış faz kurşun konsantrasyonları, dış faz pH değerleri, kurşun giderim verimleri ve dış faz KOİ değerleri Şekil 4.27'de karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir.

Arıtım öncesi akü sanayi atıksuyunun sıcaklığı 17°C'dir.

Tablo 4.11: Optimum membran faz bileşenlerinden oluşturulmuş ELM sisteminin dış faz KOİ yüküne olan etkisinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri, KOİ değerleri ve kurşun giderim verimleri

PARAMETRE	ELM SİSTEMİ ve ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)				
	-	Sistem 1	Sistem 2	Sistem 3	Sistem 4
Zaman(dk)	0	3	5	15	20
C _{Pb} (mg/L)	3,291	2,346	1,990	1,088	1,062
pH	1,52	1,54	1,51	1,50	1,48
% Verim	-	28,71	39,53	66,94	67,73
mg KOİ/L	-	143	143	151	200



Şekil 4.27. Optimum membran faz bileşenlerinden oluşturulmuş ELM sisteminin dış faz KOİ yüküne olan etkisinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri, kurşun giderim verimleri ve KOİ yükündeki değişimler

Zamana bağlı olarak dış faz KOİ değişimlerinin incelendiği bu çalışmada zamanla birlikte KOİ değerinin arttığı gözlemlenmiştir. Arıtımın ilk 3 dakikalık periyoduna bakıldığında, KOİ değerinin 12 mg/L'den bir anda 143 mg/L değerine sıçradığı görülmektedir. Özellikle arıtımın ilk periyodunda KOİ değerinin bu şekilde bir artış göstermesi, emülsiyon fazın karıştırılmakta olan dış faza ilavesi ile küre oluşumu esnasında, membran fazın dış faza kaçmış olabileceğini akla getirmektedir. Bu durum

özellikle yüksek kesme kuvvetinin küre oluşumu esnasında olumsuz yönde etki etmesiyle açıklanabilir.

Arıtımın ilerleyen periyotlarına bakıldığında 15. dakikaya kadar KOİ değerinin çok fazla değişim göstermediği açık bir şekilde görülmektedir. Bunun yanı sıra 20. dakikaya ulaşıldığında, KOİ değerinin tekrar artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum, özellikle 15. dakikaya kadar sistem stabilitesinin başarılı bir şekilde korunduğunu, ancak ilerleyen süre içinde sistem stabilitesinin bozulmasından dolayı KOİ değerinin arttığını göstermektedir.

Sulardan ELM sistemiyle siyanür giderimi ve arıtım sonrası KOİ yükünün belirlenmesi amacıyla yapılan bir çalışmada, kullanılan organik maddelere ve zamana bağlı olarak mevcut çalışmalara benzer şekilde KOİ yükünün artış gösterdiği bulunmuştur(Turan v.d., 2004).

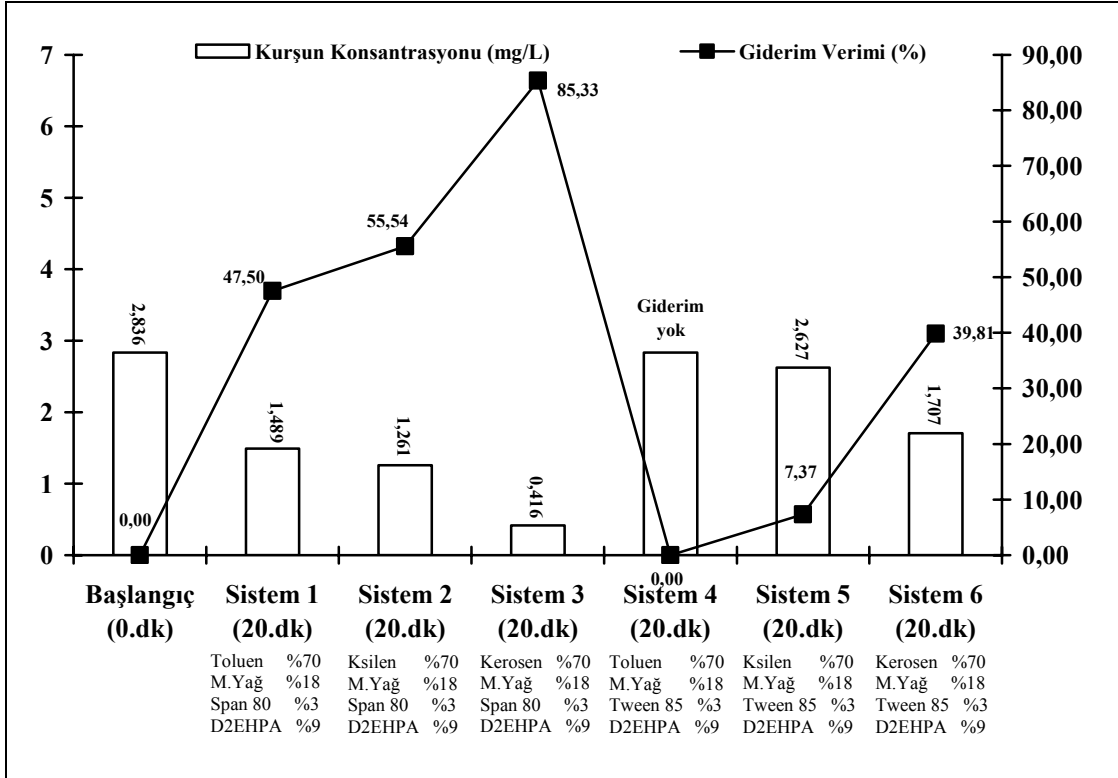
Özellikle daha stabil membranlar oluşturmak ve emülsiyon fazın dış faza ilavesinde daha alternatif yöntemler kullanılarak dış faza geçen organik madde yükü azaltılabilir.

4.9. Farklı Yüzey Aktif Madde ve Organik Çözücülerin Dış Faz KOİ Yüküne Olan Etkileri

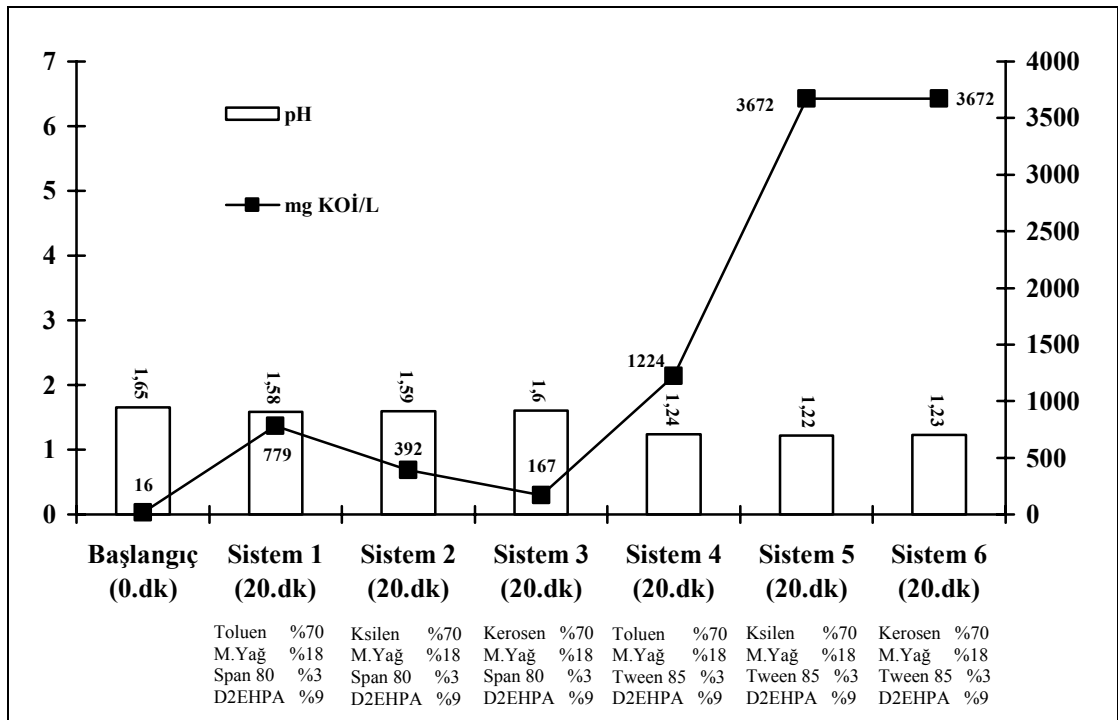
Arıtım sonrası bulunan dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri, kurşun giderim verimleri ve KOİ değerleri Tablo 4.12'de yer almaktadır. 20 dakikalık arıtım sonunda elde edilen dış faz kurşun konsantrasyonları ve kurşun giderim verimleri Şekil 4.28'de, dış faz pH değerleri ile KOİ değerleri ise Şekil 4.29'da karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Arıtım sonrası ELM sistemlerinin fiziksel durumlarının fotoğrafı Şekil 4.30'da verilmektedir. Bunun yanı sıra, her bir sisteme ait emülsiyon fazlardaki küreciklerin arıtım öncesi görünümleri Şekil 4.31'de verilmektedir.

Tablo 4.12: Farklı yüzey aktif madde ve organik çözücülerin dış faz KOİ yüküne olan etkilerinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri, KOİ değerleri ve kurşun giderim verimleri

PARAMETRE	ELM SİSTEMİ ve ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)						
	-	Sistem 1	Sistem 2	Sistem 3	Sistem 4	Sistem 5	Sistem 6
	0	20	20	20	20	20	20
C_{Pb}(mg/L)	2,836	1,489	1,261	0,416	Giderim Yok	2,627	1,707
pH	1,65	1,58	1,59	1,60	1,24	1,22	1,23
% Verim	-	47,50	55,54	85,33	-	7,37	39,81
mg KOİ/L	16	779	392	167	1224	3672	3672



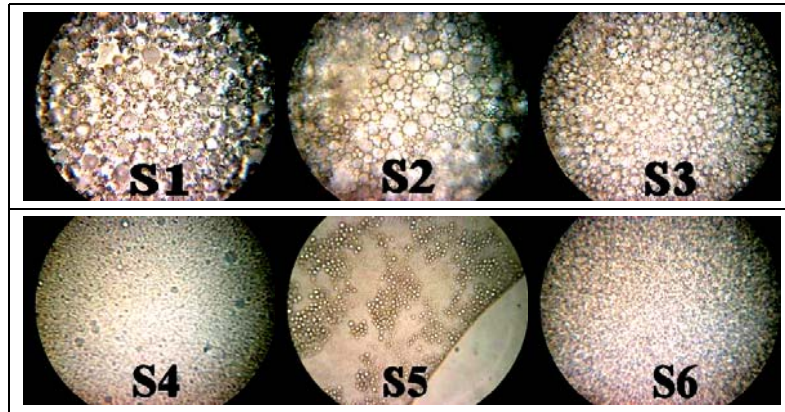
Şekil 4.28. Farklı yüzey aktif madde ve organik çözücülerin dış faz KOİ yüküne olan etkilerinin incelendiği arıtım sonrası dış faz kurşun konsantrasyonları ve kurşun giderim verimleri



Şekil 4.29. Farklı yüzey aktif madde ve organik çözücülerin dış faz KOİ yüküne olan etkilerinin incelendiği arıtım sonrası dış faz pH değerleri ve KOİ yükündeki değişimler



Şekil 4.30. Farklı yüzey aktif madde ve organik çözücülerin dış faz KOİ yüküne olan etkilerinin incelendiği arıtım sonrası ELM sistemlerinin fotoğrafı



Şekil 4.31. Farklı yüzey aktif madde ve organik çözücülerin dış faz KOİ yüküne olan etkilerinin incelendiği çalışmada arıtım öncesi emülsiyon faz küreciklerinin durumu

Arıtım öncesindeki ortalama iç faz kürecik boyutunun belirlenmesi için yapılan çalışmalar sonucunda I, II, III, V ve VI no'lu sistemlerin kürecik boyutları sırasıyla 6, 7, 5, <2 ve $\leq 2\mu\text{m}$ olarak bulunmuştur. IV no'lu sistemin kürecik boyutu ise okunamamıştır. Arıtım öncesi akü sanayi atıksuyunun sıcaklığı 15°C 'dir.

Arıtım sonrası kurşun giderimleri incelendiğinde; Span 80 yüzey aktifi ile oluşturulmuş ilk üç sistemin, yaklaşık %50'nin üzerinde giderim verimi sağladığı görülmüştür. Tween 85'ten oluşturulan IV, V ve VI no'lu sistemlerin ise verimlerinin çok düşük olduğu görülmektedir.

20 dakikalık arıtım sonucu dış fazdaki KOİ yüklerine bakıldığında, yüzey aktif madde olarak Span 80 kullanılması halinde, en yüksek KOİ girdisine neden olan organik çözücünün Toluen olduğu gözlemlenmiştir. Denenen organik çözücüler içinde KOİ yüküne en az etki eden maddenin ise Kerosen olduğu görülmüştür. Kerosen diğer organik çözücü maddelere göre viskozitesi daha yüksek olan bir organik maddedir. Bu

nedenle diğer organik çözücüler daha yüksek KOİ değerlerinin elde edilmesine neden olurken, Kerosen membran stabilitesini destekleyici yönde etki yapmıştır.

Yüzey aktif madde olarak Tween 85'in kullanıldığı IV, V ve VI no'lu sistemlere bakıldığında; KOİ değerlerine katkısı konusunda, ilk üç sistemden daha büyük değerlerin elde edildiği görülmüştür. Bunun en önemli nedenlerinden biri, uygun yüzey aktif madde dozunun Span 80'e göre ayarlanmasıdır. Her iki yüzey aktif maddenin HLB değerlerine (Tween 85: 11,0 ; Span 80: 4,3) bakıldığında, Tween 85 su içerisinde Span 80'e nazaran daha fazla çözünebilmektedir. Bununla birlikte Tween 85, Span 80'e göre daha az viskoz bir sıvıdır. Arıtım işleminden önce emülsiyon faz kürecik boyutunun belirlenmesi için yapılan analizlerde I, II ve III no'lu sistemlerin akışkan özelliği oldukça düşük olan küreciklere sahip olduğu, bunun yanında IV, V ve VI no'lu sistemlerin akıcı özellik gösteren emülsiyon küreciklerinden oluştuğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte Şekil 4.31'den de görülebileceği üzere IV no'lu sistemde tam bir kürecik oluşumu gerçekleşmediği ve kürecik analizi yapılan emülsiyon fazın oldukça akıcı özellik gösterdiği, V no'lu sistemde emülsiyon küreciklerinin oldukça düşük yoğunluk ve yüksek akıcılıkta olduğu ve VI no'lu sistemde ise oluşan kürecik boyutunun oldukça küçük ve yoğun olduğu ancak diğerleri gibi akışkan özellik gösterdiği gözlemlenmiştir. IV ve V no'lu sistemlerde emülsiyon fazın dış faza dağıtılmasının ardından emülsiyon küre oluşumunun gerçekleşmediği ve dış fazın süt rengini aldığı, VI no'lu sistemde ise dispersiyon işlemi gerçekleştirildiği esnada oldukça küçük boyutta emülsiyon kürelerinin oluştuğu ancak sistemin 40 saniye süreyle karıştırma işlemine karşı stabil kaldığı daha sonrasında oluşan kürelerin kırıldığı ve dış fazın süt rengini aldığı gözlemlenmiştir. Arıtım sonrası dış faz pH değerlerine bakıldığında ise son üç sistemin oldukça düşük değerlere sahip olduğu görülmektedir. Bunun, bozulan stabiliteyle birlikte iç faz reaktifinin dış faza geçmesi ile gerçekleştiği düşünülmektedir. Tüm bu bulgular emülsiyon stabilitesinin üç sistemde de olağanüstü bir şekilde bozulduğunu göstermektedir. Emülsiyon stabilitesinin bozulması sonucunda, membran katkı maddelerinin su içerisinde çözünebilen kısımlarının KOİ yükünü ne derecede arttırabileceği görülmüştür.

Arıtım sonrası, optimum koşulları sağlayan III no'lu ELM sisteminin şişme değeri, I ve II no'lu sisteme kıyasla oldukça düşüktür. KOİ değeri ve kurşun giderimi açısından da III no'lu sistem bu çalışma için de en uygun değerleri sağlamıştır.

İkinci ana örneğin kullanıldığı bu deneysel çalışmada kurşun giderim sonuçlarına bakıldığında, birinci ana örneğin kullanıldığı çalışmaya göre daha iyi giderim verimlerinin elde edildiği görülmektedir. Bunun, ilk örneğin kurşun konsantrasyonunun daha yüksek olması ve içerdiği diğer metal iyonlarından bazılarının ikinci örnekte bulunmamasından veya daha az miktarlarda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.10. Akü Sanayi Atıksuyu ile Sentetik Olarak Hazırlanmış Örneğin Kurşun Giderimi Açısından Karşılaştırılması

Arıtım sonrası bulunan dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri, kurşun giderim verimleri ve KOİ değerleri Tablo 4.13’de yer almaktadır. 20 dakikalık arıtım sonunda elde edilen dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri, kurşun giderim verimleri ve dış faz KOİ değişimleri Şekil 4.32’de karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Arıtım sonrası ELM sistemlerinin fiziksel durumlarının fotoğrafı Şekil 4.33’de verilmektedir.

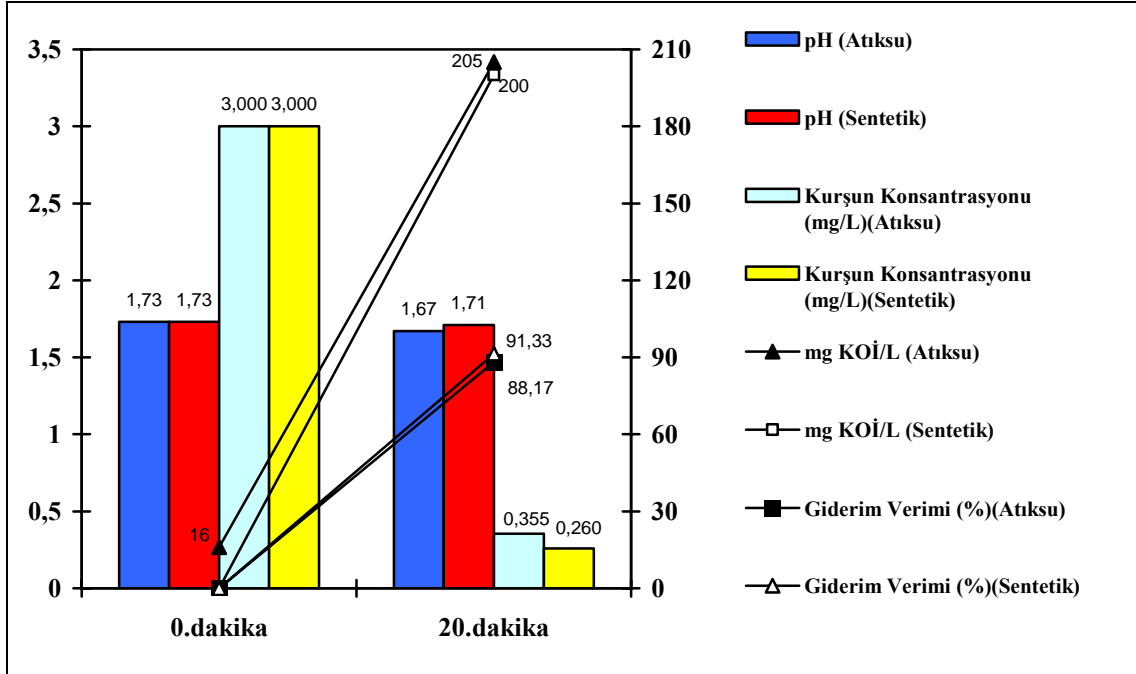
Arıtım öncesi akü sanayi atıksuyunun sıcaklığı 13°C’dir.

Tablo 4.13: Akü sanayi atıksuyu ile sentetik olarak hazırlanmış örneğin kurşun giderimi açısından karşılaştırılması amacıyla yapılan çalışmada arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri, KOİ değerleri ve kurşun giderim verimleri

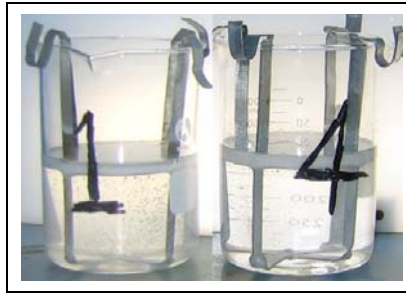
SİSTEM	PARAMETRE	ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)	
		0	20
Sistem 1	C _{Pb} (mg/L)	3	0,355
	pH	1,73	1,67
	% Verim	-	88,17
	mg KOİ/L	16	205
Sistem 4	C _{Pb} (mg/L)	3	0,260
	pH	1,73	1,71
	% Verim	-	91,33
	mg KOİ/L	0	200

20 dakikalık arıtım işlemleri sonucunda, akü sanayi atıksuyunun ve sentetik olarak hazırlanmış örneğin kurşun konsantrasyonlarına bakıldığında, sentetik olanın daha iyi bir giderim sonucu elde ettiği görülmüştür. Bunun nedeni olarak, sentetik suda bulunmayan; ancak akü sanayi atıksuyunda bulunan diğer metal iyonlarının varlığı gösterilebilir. Özellikle ilk ana örnekte var olan ve D2EHPA’nın seçici özellik

gösterdiği çinko iyonunun, ikinci ana örnekte bulunmamasının bu farklılığı yaratmış olabileceği düşünülmektedir. Tam olarak bariz farkın görülememesinin nedeni, kurşun konsantrasyonlarının oldukça düşük seviyelerde olmasıdır.



Şekil 4.32. Akü sanayi atıksuyu ile sentetik olarak hazırlanmış örneğin kurşun giderimi açısından karşılaştırılması amacıyla yapılan çalışmada arıtım sonrası dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri, kurşun giderim verimleri ve dış faz KOİ değerleri



Şekil 4.33. Akü sanayi atıksuyu ile sentetik olarak hazırlanmış örneğin kurşun giderimi açısından karşılaştırılması amacıyla yapılan çalışmada kullanılan ELM sistemlerinin arıtım sonrası görünümü

Arıtım sonrası dış faz KOİ değerlerine bakıldığında ise yine birbirine oldukça yakın değerlerin elde edildiği görülmektedir. ELM sistemi, özellikle sentetik olarak hazırlanmış su örneğine de, akü sanayi atıksuyuna benzer değerde KOİ yükü getirmiştir.

Şekil 4.33'e bakıldığında şişme miktarının I no'lu sistemde, IV no'lu sisteme kıyasla azda olsa daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra I no'lu sistemin bulanıklığının, IV no'lu sistemden biraz daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni olarak, akü sanayi atıksuyunun fazla miktarda sülfat içermesi ve arıtım sırasında stabilitede meydana gelen bozulmalardan dolayı, iç fazdan dış faza sülfat geçişinin gerçekleşerek $PbSO_4$ oluşması verilebilir.

4.11. Düşük Konsantrasyonlu Atıksu için Oluşturulan ELM Sisteminin Yüksek Kurşun Konsantrasyonlarını Arıtılabilirliğinin İncelenmesi

Arıtım sonrası bulunan dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri, kurşun giderim verimleri ve dış faz KOİ değerleri Tablo 4.14'de yer almaktadır. 20 dakikalık arıtım sonunda elde edilen dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri, kurşun giderim verimleri ve dış faz KOİ değerleri Şekil 4.34'de, karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Arıtım sonrası sistemlerin genel bir görünümü Şekil 4.35'deki şekliyle fotoğraflanmıştır. Ayrıca arıtımı gerçekleştiren emülsiyon faz küreciklerinin fotoğrafı Şekil 4.36'da verilmektedir.

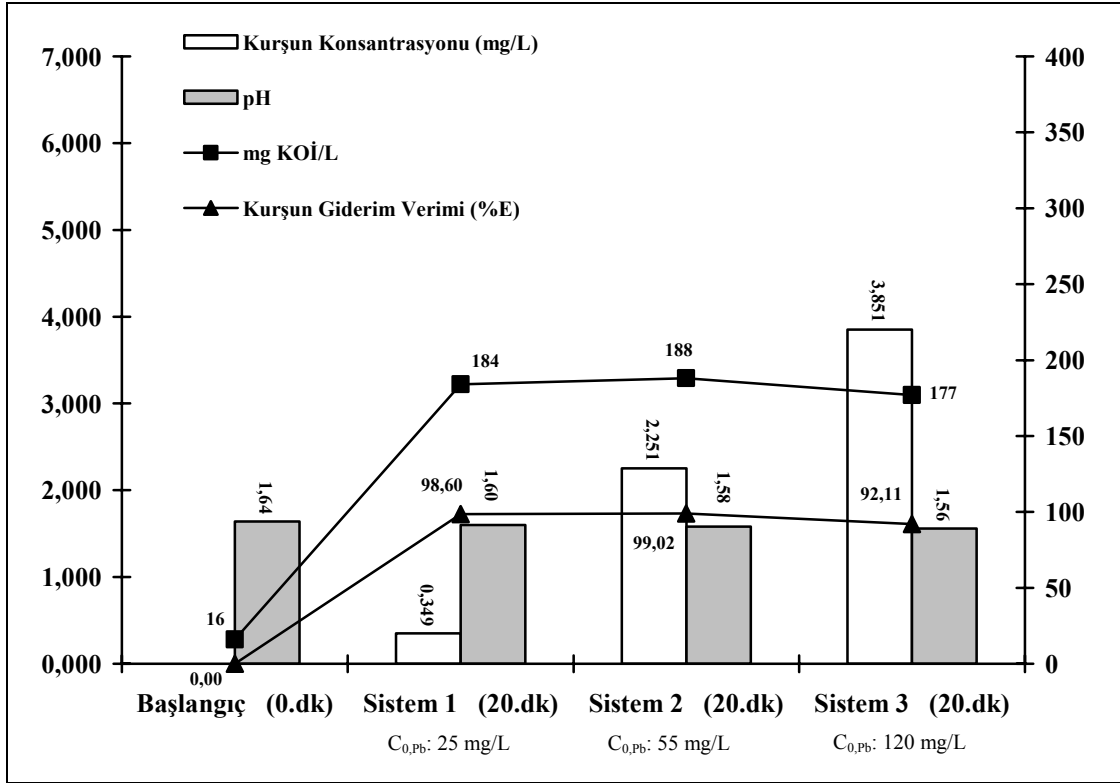
Arıtım öncesi akü sanayi atıksuyunun sıcaklığı $21^{\circ}C$ 'dir.

Tablo 4.14: Düşük konsantrasyonlu atıksu için oluşturulan ELM sisteminin yüksek kurşun konsantrasyonlarını arıtılabilirliğinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri, KOİ değerleri ve kurşun giderim verimleri

PARAMETRE	ELM SİSTEMİ ve ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)		
	Sistem 1	Sistem 2	Sistem 3
Zaman(dk)	20	20	20
$C_{0-Pb}(mg/L)$	25	55	120
$C_{Pb}(mg/L)$	0,349	2,251	3,851
pH ₀	1,64	1,64	1,64
pH	1,60	1,58	1,56
% Verim	98,60	95,91	96,79
mg KOİ/L	184	188	177

Giderim verimleri incelendiğinde, düşük kurşun konsantrasyonuna sahip akü sanayi atıksuyu için oluşturulmuş olan ELM sisteminin, 25 mg Pb^{+2}/L seviyesine kadar olan kurşun konsantrasyonlarını başarılı bir şekilde arıtılabildiği görülmektedir. Özellikle konsantrasyon değerinin 25 mg/L üzerine çıkması durumunda, arıtım veriminin yüksek

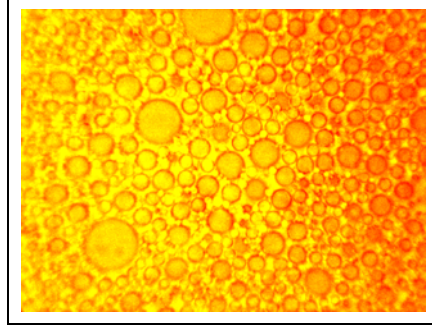
olduğu; ancak arıtım sonundaki kurşun konsantrasyonunun standartların altına çekilemediği görülmektedir. Bunun yanı sıra 120 mg/L kurşun konsantrasyonuna sahip olan dış fazın, arıtım sonrası kurşun konsantrasyonu değeri 3,851 mg/L'ye indirilebilmiştir.



Şekil 4.34. Düşük konsantrasyonlu atıksu için oluşturulan ELM sisteminin yüksek kurşun konsantrasyonlarını arıtılabilirliğinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada arıtım sonrası dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri, KOİ değerleri ve kurşun giderim verimleri



Şekil 4.35. Düşük konsantrasyonlu atıksu için oluşturulan ELM sisteminin yüksek kurşun konsantrasyonlarını arıtılabilirliğinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel görünümü



Şekil 4.36. Düşük konsantrasyonlu atıksu için oluşturulan ELM sisteminin yüksek kurşun konsantrasyonlarını arıtılabilirliğinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada kullanılan emülsiyon faz küreciklerinin arıtım öncesi görünümü

Özellikle arıtım için söz konusu membran hacminde, 120 mg/L'lik kurşun konsantrasyonunu istenilen kriterin altına düşürebilmek için yeterli miktarda yüzey alanının olmadığı açıktır. Bu değer daha da aşağılara çekilebilmesi için membran hacminin artırılmasının yeterli olacağı düşünülmektedir.

Tüm sistemlerin KOİ değerlerine bakıldığında, her bir sistemde dış faza geçen organik maddenin yaklaşık olarak birbirine yakın olduğu görülmektedir. Şekil 4.35'den de görüldüğü üzere arıtım sonrasında şişme değerleri birbirine oldukça yakındır.

Sonuç olarak; akü sanayi atıksularında çözülmüş halde bulunan kurşun iyonu konsantrasyonlarının 5 ila 15 mg/L arasında değiştiği bilinmekle birlikte, arıtımda kullanılan ELM sisteminin 25 mg/L mertebesine kadar kurşun konsantrasyonlarını istenilen seviyelerin altına çektiği ve bu yönüyle de optimum sonuçları sağlayan bir sistem olduğu söylenebilir.

4.12. Optimum pH Değerine Ayarlanmış Dış Fazın Kurşun Konsantrasyonunda ve KOİ Yükündeki Değişimin Kısa Periyotta İncelenmesi

Daha önceki çalışmalarda 20 dakikalık bir arıtım süreci sonunda ELM sisteminin dış faza 200 mg/L civarında bir KOİ yükü getirdiği bulunmuştur. Bu yükün, pH değerinin en optimum değere ayarlandığı ELM sistemiyle, daha kısa sürede daha düşük seviyelere indirilebileceği, bununla birlikte arıtımında beş dakikanın altında tamamlanabileceği düşünülmüştür.

Arıtım sonrası bulunan dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri, kurşun giderim verimleri ve dış faz KOİ değerleri Tablo 4.15'de yer almaktadır. 20 dakikalık arıtım sonunda elde edilen dış faz kurşun konsantrasyonları, dış faz pH değerleri,

kurşun giderim verimleri ve dış faz KOİ değerleri Şekil 4.37’de karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel durumu Şekil 4.38’deki şekliyle fotoğraflanmıştır.

Arıtım öncesi akü sanayi atıksuyunun sıcaklığı 17°C’dir.

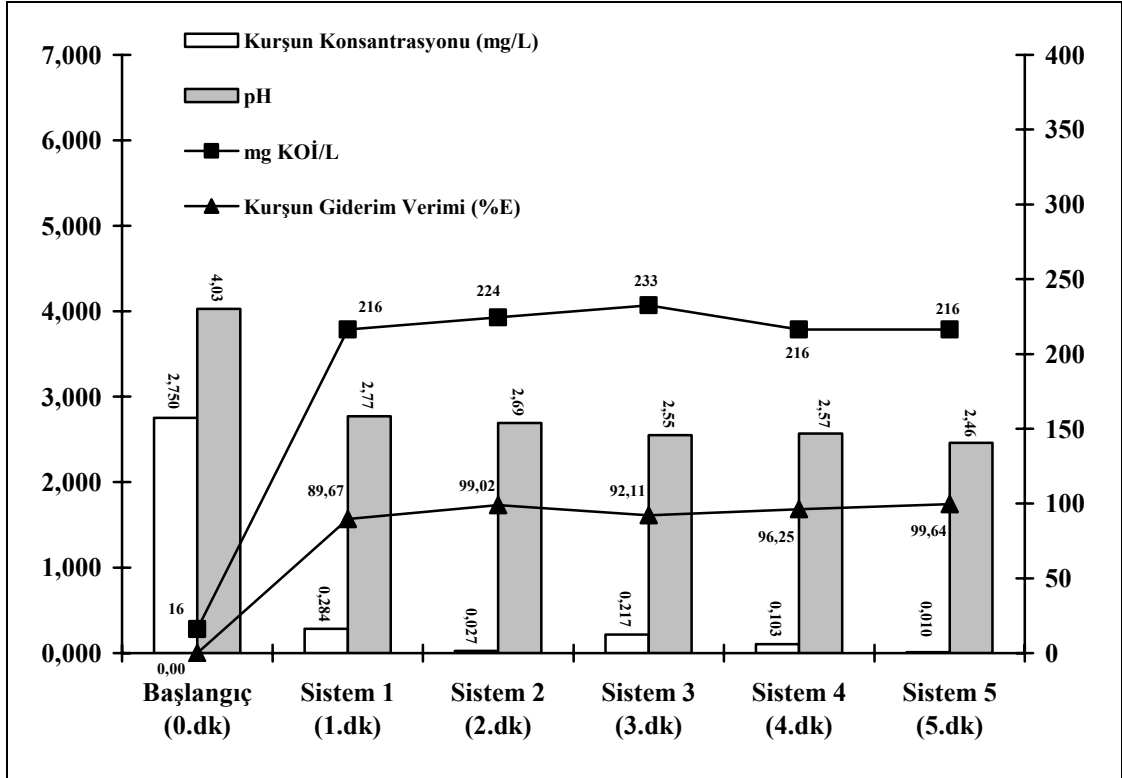
Arıtım sonrası durum incelendiğinde, genelde zaman arttıkça kurşun giderimlerinin arttığı, ancak dış faz KOİ değerlerinde beklenen azalmanın gerçekleşmediği ve genelde 5 dakikalık periyot içerisinde KOİ değerlerinin çok fazla değişmediği gözlemlenmiştir. Daha öncesinde pH ayarlamasının gerçekleştirilmediği çalışmalarda, ilk üç ve beş dakikalık arıtım süreçlerinde dış faz KOİ değerlerinin, bu çalışmadaki kadar artış göstermediği görülmüştür. Bu durum, pH ayarlamasıyla birlikte, normalden oldukça yüksek bir hızda gerçekleşen kütle transferinin, membran stabilitesini zayıflatmasıyla açıklanabilir.

Tablo 4.15: Optimum pH değerine ayarlanmış dış fazın kurşun konsantrasyonunda ve KOİ yükündeki değişimin kısa periyotta incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada arıtım sonrası dış faz kurşun içerikleri, pH değerleri, KOİ değerleri ve kurşun giderim verimleri

PARAMETRE	ELM SİSTEMİ ve ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)					
	-	Sistem 1	Sistem 2	Sistem 3	Sistem 4	Sistem 5
Zaman(dk)	0	1	2	3	4	5
C _{Pb} (mg/L)	2,750	0,284	0,027	0,217	0,103	0,010
pH	4,03	2,77	2,69	2,55	2,57	2,46
% Verim	-	89,67	99,02	92,11	96,25	99,64
mg KOİ/L	16	216	224	233	216	216

Zamana bağlı olarak pH değerlerindeki azalma, H⁺ iyonlarının meydana getirdiği konsantrasyon gradiyentiyle kurşunun oldukça hızlı bir şekilde transferini net bir şekilde açıklamaktadır.

Arıtım sonrası, sistemlerin genel fiziksel durumuna bakıldığında, Şekil 4.38’den de görülebileceği üzere şişmenin zamanla artış gösterdiği sonucuna varılabilir. Ayrıca beş dakikalık arıtım periyodunun sonunda, arıtılmış suyun bulanıklılığının yok denecek kadar az olduğu da gözlemlenmiştir.



Şekil 4.37. Optimum pH değerine ayarlanmış dış fazın kurşun konsantrasyonunda ve KOİ yükündeki değişimin kısa periyotta incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada arıtım sonrası dış faz kurşun konsantrasyonları, pH değerleri, KOİ değerleri ve kurşun giderim verimleri



Şekil 4.38. Optimum pH değerine ayarlanmış dış fazın kurşun konsantrasyonunda ve KOİ yükündeki değişimin kısa periyotta incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada kullanılan ELM sistemlerinin arıtım sonrası görünümü

Arıtımın bir dakika süreyle gerçekleştirildiği I no'lu sistemde, beklenen giderim değerlerine ulaşılmıştır; ancak arıtımın henüz oldukça erken safhaları olması sebebiyle tam olarak emülsiyon kürelerinin oluşumunun gerçekleşmediği söylenebilir. İki dakikalık bir arıtım periyoduna tabi tutulmuş II no'lu sistem ise hem kurşun giderimi hem de oldukça düşük şişme göstermesi açısından optimum sonuçları vermiştir.

Arıtımın oldukça kısa bir sürede gerçekleşmesi, ekonomik yönden de olumlu bir durum olarak ön plana çıkmaktadır. II no'lu sistemle arıtım sonrası elde edilen dış faz KOİ değerlerine bakıldığında, SKKY tarafından öngörülen sınır değerini aşılmadığı ortadadır.

İki dakikalık arıtım sonunda elde edilen sonucun bağlayıcı olabilmesi için, aynı pH değerine ayarlanmış birkaç sistemin dış fazının aynı şartlar altında aynı süre boyunca arıtıma tabi tutulması yerinde olacaktır.

4.13. ELM Sisteminin Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

ELM sistemlerinin kaçınıcı dereceden bir reaksiyon gerçekleştirdiğini belirleyebilmek amacıyla, Bölüm 4.3'te yer alan I no'lu sistem seçilmiş ve zamanla konsantrasyondaki değişim incelenmiştir. I no'lu sistemin zamana bağlı olarak dış fazda bıraktığı kurşun konsantrasyonları Tablo 4.16'da verilmektedir.

Tablo 4.16: Zamana bağlı olarak dış fazda kurşun konsantrasyonundaki değişim

Zaman (dakika)	0	5	10	15	20	30
Kurşun Kons. (mg Pb ⁺² /L)	4,137	2,294	1,755	1,375	1,265	1,007

Yukarıdaki değişime göre reaksiyonun kaçınıcı dereceden bir reaksiyon olduğunu ve reaksiyon hız sabitini belirlemek amacıyla aşağıdaki denklemden yararlanılmıştır.

$$-\frac{dC}{dt} = k.C^n \quad (4.1)$$

Burada; C, dış fazdaki kurşun konsantrasyonunu, t, zamanı, k, reaksiyon hız sabitini ve n ise reaksiyon derecesini ifade etmektedir.

Eşitlik 4.1'in 0. derece için çözümlenmesi halinde;

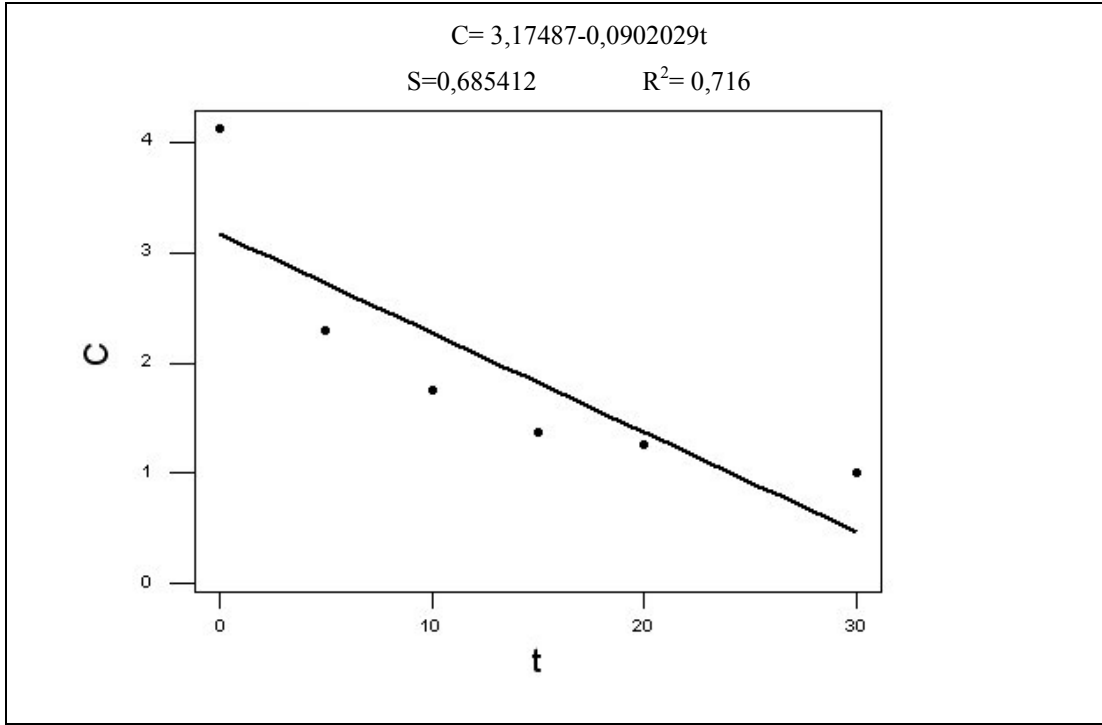
$$-\frac{dC}{dt} = k.C^0 \Rightarrow -dC = k.dt \Rightarrow -1 \cdot \int_{C_0}^C dC = k \cdot \int_0^t dt \Rightarrow C = C_0 - k.t \quad (4.2)$$

elde edilir. Bu bir doğru denklemdir. Konsantrasyona karşı zaman grafiğine alınırsa Şekil 4.39'daki grafik elde edilir. Bu grafiğe bakıldığında R² değerinin 1'e yakın olmasının tam bir doğruyu ifade etmesine karşın, burada 0,716 değeri bulunmuş ve sonuçların bir doğru oluşturmadığı görülmüştür. Bu durumda reaksiyonun sıfırıncı dereceye uymadığı açıktır.

Eşitlik 4.1'in birinci derece için çözümlenmesi halinde;

$$-\frac{dC}{dt} = k.C^1 \Rightarrow -1 \cdot \int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = k \cdot \int_0^t dt \Rightarrow -(\ln C - \ln C_0) = k.t \Rightarrow \ln C = \ln C_0 - k.t \quad (4.3)$$

elde edilir. Bu durumda Şekil 4.40'daki grafik çizilebilir. Grafiğe bakıldığında, noktaların bir doğruyu ifade etmediği ve de R^2 değerinin 1'den uzak olduğu görülmektedir. Bu durumda reaksiyon birinci dereceye de uymamaktadır.

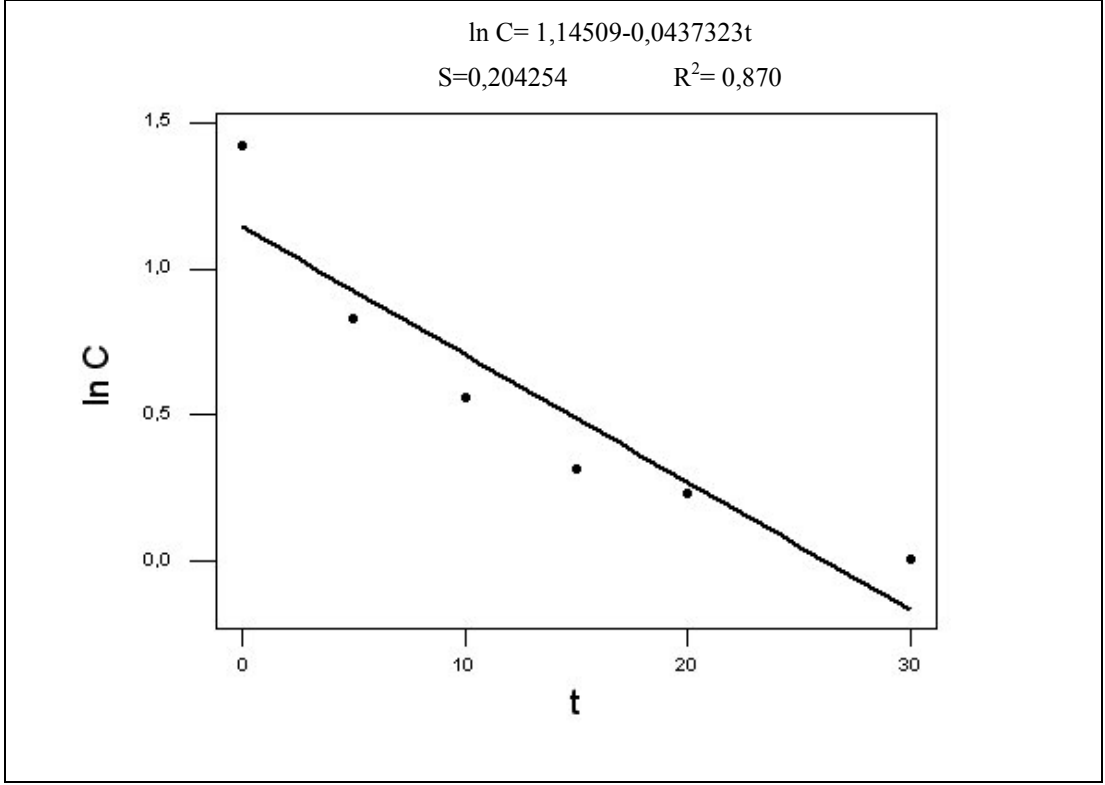


Şekil 4.39. Sıfırıncı dereceden reaksiyonun grafiksel gösterimi

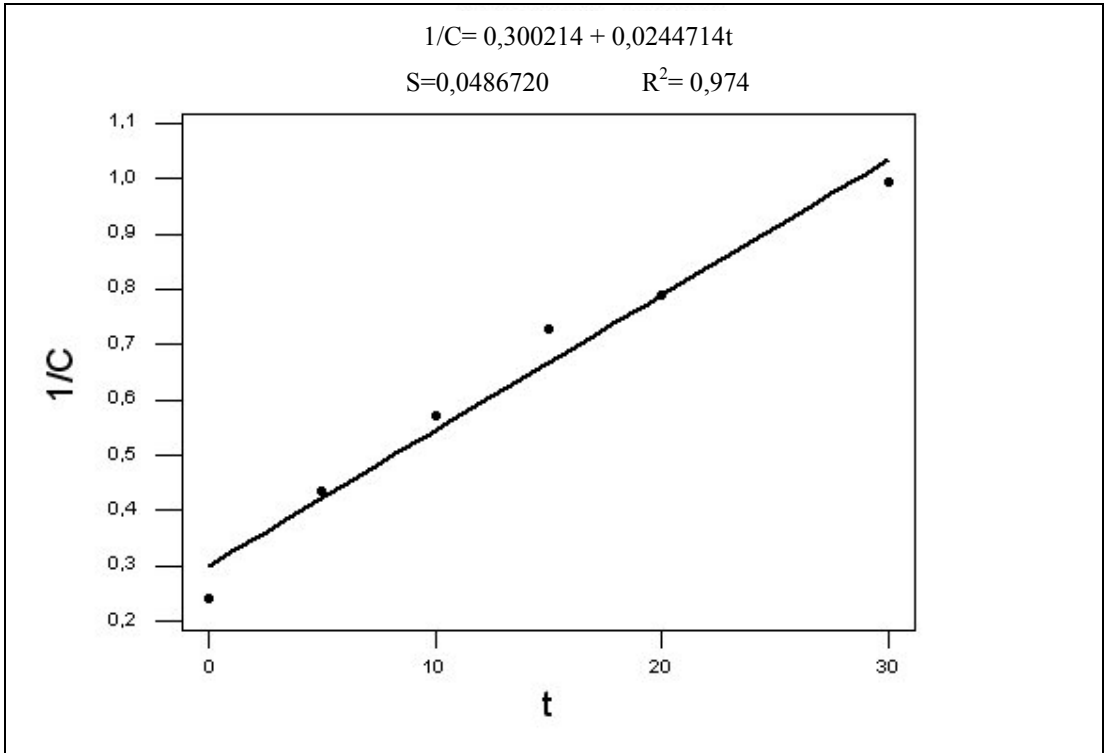
Eşitlik 4.1'in ikinci derece için çözümlenmesi halinde;

$$-\frac{dC}{dt} = k.C^2 \Rightarrow -1 \cdot \int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} = k \cdot \int_0^t dt \Rightarrow -\left(-\frac{1}{C} - \left(-\frac{1}{C_0}\right)\right) = k.t \Rightarrow \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k.t \quad (4.4)$$

elde edilir. Bu durumda ise Şekil 4.41'deki grafik çizilebilir. Grafiğe bakıldığında R^2 değerinin 1'e oldukça yakın olduğu ve noktaların doğruya en yakın şekilde dizildiği görülmektedir. Sonuç olarak; ELM ile ekstraksiyon işlemi, ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine uymaktadır. Reaksiyon hız sabiti değeri 0,0245 L/mg.dk olarak bulunmuştur.



Şekil 4.40. Birinci dereceden reaksiyonun grafiksel gösterimi



Şekil 4.41. İkinci dereceden reaksiyonun grafiksel gösterimi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Akü sanayi atıksuları; formasyon, negatif ve pozitif kurutma işlemlerinden çıkan oldukça asidik karakterde ve alıcı ortam için tehlikeli düzeyde(>2 mg/L) kurşun içeren sulardır. Bu sular, yüksek oranda askıda katı madde içerebilmekte olup, bu katı madde içeriğinin büyük bir bölümü çöktürme işlemiyle giderilebilmektedir. Akü sanayi atıksularında standartların üzerinde bulunan kurşun konsantrasyonunu düşürmek amacıyla, ELM sistemleriyle deneysel çalışmalar yürütülmüştür. ELM sistemlerinin sadece kurşunu çok yüksek verimlerle gidermekle kalmadığı, aynı zamanda kurşunun geri kazanımına olanak sağladığı da bilinmektedir.

Akü sanayi atıksularından Emülsiyon Sıvı Membran(ELM) sistemlerini kullanarak kurşun giderimi çalışmaları esnasında; membran faz oranlarının değişimi, iç faz derişiminin değişimi, dış faz pH değerlerinin değişimi, dış faza organik ligand ilavesi gibi çeşitli işlemlerin kurşun giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. Bunun yanı sıra bir arıtım sistemi olan emülsiyon sıvı membranın arıtımı gerçekleştirirken, aynı zamanda ortama ne derecede organik yük getirdiği araştırılmıştır.

Daha önceden kurşun giderimi için yapılmış olan çalışmaların paralelinde oluşturulan ELM sistemiyle yürütülen deneylerde, yüzey aktif madde olarak Span 80, ekstrakte edici-taşıyıcı madde olarak D2EHPA ve organik çözücü maddeler olarak Kerosen ve Mineral Yağ kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda bu maddelerin optimum hacimsel oranları şu şekilde bulunmuştur; %3 Span 80, %9 D2EHPA, %70 Kerosen, ve %18 Mineral Yağ.

Özellikle dış faz pH değerinin yükseltildiği deneylerde arıtımın oldukça hızlandığı görülmüş ve beş dakikalık bir arıtım periyodunda %99'un üzerinde giderim verimleri elde edilmiştir. Bunun yanı sıra dış fazdan giderilen kurşun miktarına bağlı olarak iç fazda tutuklanan kurşun konsantrasyonu ölçümleri teknik ve ekonomik yetersizlikler nedeniyle gerçekleştirilememiştir. Özellikle dış fazdan kurşun gideriminin yanı sıra kurşunun konsantre edilip yeniden kullanılabilmesi, ELM sistemlerinin tercihinde en olumlu nedenlerden biridir. Literatürde yapılan çalışmalarda da metal iyonlarının ELM'ler ile konsantre edilip geri kazanılmasının, piyasadan metali satın almaktan çok daha ucuza mal olduğu görülmektedir.

Dış faza, organik bir ligand olan asetat iyonunun eklenmesinin arıtım işlemini hızlandırdığı görülmüştür. Bunun yanı sıra pH değeri arttırılmış örnekler, asetat ilavesinden daha iyi sonuçlar vermiştir.

Akü sanayi atıksularının arıtımı esnasında ELM sistemlerinin membran faz bileşenlerinin atıksuya ne oranda geçiş yaptıkları da incelenmiştir. Çevre açısından oldukça önemli bir parametre olan organik madde miktarı, kimyasal oksijen ihtiyacı deneyi ile ölçülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda, ELM sistemlerinin arıtım esnasında bir miktar organik maddeyi dış faza saldıkları gözlemlenmiştir. Arıtım öncesi akü sanayi atıksuyunun KOİ değerinin ortalama 14 mg/L civarında olmasına karşın, arıtım sonrasında bu değer 200 mg/L mertebesine ulaşmıştır. Bu oldukça önemli bir artış olup, ELM sistemi çalışmalarında giderim ve yeni membran maddeleri denenirken organik madde yükünün de ne oranda artış gösterdiğinin araştırılması gerekliliğini ortaya koymaktadır. Genelde bu çalışmada, emülsiyon fazın dış faza ilk dağıtıldığı anda KOİ yükünde büyük bir artışın gerçekleştiği, daha sonrasında zamana bağlı olarak daha yavaş bir şekilde artışın devam ettiği görülmüştür. Dolayısıyla bu artışın başta çok fazla olmasını engelleyebilmek için reaktör karıştırma hızını kademeli olarak arttırarak, KOİ yükünün inceleneceği deneyler yapılabilir. Bunun yanı sıra emülsiyon fazın sisteme farklı şekillerde verilmesinin, KOİ yükü açısından nasıl bir etkiye neden olduğu da incelenebilir.

Düşük konsantrasyonlu atıksuyu arıtmak için oluşturulmuş ve optimum sonuçlar göstermiş olan ELM sisteminin şok yüklemelere karşı nasıl tepki vereceği, yüksek kurşun konsantrasyonlu sentetik örnekler oluşturularak denenmiştir. Çalışmalar sonucunda; mevcut membran faz hacminin, 25 mg/L kurşun konsantrasyonunu bile oldukça etkili bir şekilde sınırların altına indirebildiği bulunmuştur.

ELM sistemlerinin, yapılan çalışmalar sonucunda ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine uydukları bulunmuştur. Yani gerçekleşen reaksiyonun hızı kurşun konsantrasyonunun karesiyle doğru orantılıdır.

Teknik ve ekonomik yetersizlikler nedeniyle yapılamayan demülsifikasyon işlemi mutlak surette endüstri için en önemli işlem olacaktır. Bu nedenle farklı demülsifikasyon tekniklerinin denendiği ve parametrelerin incelendiği ayrıntılı bir çalışma yürütülebilir.

Çalışmada laboratuvar ölçeğinde yüksek kurşun giderimi elde edilmiştir. ELM sistemlerinin laboratuvar ölçeğinden, ticari ölçeğe taşınmasında pilot tesis işletiminin önemi oldukça büyüktür. Özellikle çıkış suyu sıcaklık değerinin ortalama 46°C olmasının, tesis çıkış suyu debisi ve kurşun konsantrasyonundaki değişimin ve tesis çıkışındaki diğer genel şartların arıtımı ne yönde etkileyecekleri, bu pilot tesisin işleme sokulmasıyla ortaya çıkacaktır. Dolayısıyla pilot ölçekte oluşturulacak ELM sistemleriyle testler yapılabilir.

Laboratuvar ölçekli olan bu çalışmada oluşturulan membranı daha stabil bir hale getirmek amacıyla, farklı yüzey aktif maddelerle çalışmalar yapılabilir. Özellikle poliamin tipi yüzey aktiflerin, Span 80 ile birlikte kullanımı denenebilir. Böylece daha stabil bir membran oluşumu ve daha az emülsiyon şişmesi sağlanabileceği düşünülmektedir.

Bunun yanı sıra yine düşük pH değerlerinde D2EHPA'nın yetersiz kalması nedeniyle farklı ekstrakte edici maddelerin kullanımıyla çalışmalar yürütülebilir. Bunlar arasından, düşük pH değerlerinde kurşun için etkili sonuçlar vermiş olan DTPA(di(2- etilhekzil)ditiyo fosforik asit) ekstrakte edici maddesi denenebilir.

Sonuç olarak akü sanayi atıksularından kurşun giderimi için yapılan bu çalışmada dış faz pH değerinin 4,0'a ayarlanması sonucu, %99'un üzerinde kurşun gideriminin gerçekleştiği, arıtımın beş dakikalık bir sürede tamamlandığı, bulanıklık ve şişme yönünden optimum sonuçların elde edildiği görülmektedir. Bunun yanında arıtım işlemi sonrasında dış faz KOİ yükü 200 mg/L mertebesine ulaşmış olup, bu değer de akü sanayi atıksuları için kriterler(SKKY, Tablo 15.10, 31.12.2004) dahilindedir.

KAYNAKLAR

Abdel-Halim, S.H., Shehata, A.M.A. and El-Shahat, M.F., 2003. Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials. *Water Research*, 37, 1678-1683.

Ahmed S., Chughtai, S. and Keane, M.A., 1998. The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na-Y zeolite. *Separation and Purification Technology*, 13, 57-64.

Altaş, L., 2002. Emülsiyon sıvı membran tekniğiyle sulardan kurşun giderimi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, Türkiye.

Anonim1, 2005. <http://pharmcal.tripod.com/ch17.htm>, 13.05.2005.

Anonim2, 2005. <http://www.flex.com/~kalepa/technotes.htm>, 01.08.2005.

APHA, AWWA, WEF, 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition, Washington.

Atımtay, A. ve Yetiş, Ü., 1992. Kimyasal Arıtım Yöntemleri. Kimya Mühendisleri Odası Endüstriyel Atıksu Arıtımı Teknik Okulu, Ankara, 27 Nisan-1 Mayıs, 1992, Endüstriyel Atıksu Arıtımı, 67-87, Türkiye.

Bandyopadhyaya, R., Bhowal, A., Datta, S. and Sanyal, S.K., 1998. A new model of batch extraction in emulsion liquid membrane: Simulation of globule-globule interaction and leakage. *Chemical Engineering Science*, 53, 15, 2799-2807.

Bart, H.J., Ramaseder, C., Haselgrübler, T. and Marr, R., 1992. The investigation of osmosis in the liquid membrane technique. Influence of key parameters. *Hydrometallurgy*, 28, 253-267.

Bart, H.J., Jungling, H., Ramaseder, N. and Marr, R., 1995. Water and solute solubilization and transport in emulsion liquid membranes. *Journal of Membrane Science*, 102, 103-112.

Bartsch, R.A. and Way, J.D., 1996. Chemical separations with liquid membranes: An overview. 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, April, 2-6, 1995, Chemical Separations with Liquid Membranes, 1-10, USA.

Bhowal, A. and Datta, S., 1997. Facilitated transport through liquid surfactant membrane: Analysis of breakage model. *Journal of Membrane Science*, 135, 245-250.

Bhowal, A. and Datta, S., 2001. Studies on transport mechanism of Cr(VI) extraction from an acidic solution using liquid surfactant membranes. *Journal of Membrane Science*, 188, 1-8.

Bilgin, A. ve Balkaya, N., 2003. Atıksudan kurşun adsorpsiyonunda koyun yünü kullanımı. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 47, 1-4.

Breembroek, G.R.M., Witkamp, G.J. and Van Rosmalen, G.M., 2000. Design and testing of an emulsion liquid membrane pilot plant. *Separation Science and Technology*, 35(10), 1539-1571.

Büyükgüngör, H., 1992. C.freundii kullanılarak sulu çözeltilerden kurşun biyosorpsiyonu. XI. Ulusal Biyoloji Kongresi, Elazığ, 87-95.

Büyükgüngör, H., Wilk, M. and Schubert, H., 1996. Biosorption of lead by C.freundii immobilized on hazelnut shells. Proc. Of. AIChE 5th World Congress, San Diego, July, 14-18, 437-442, USA.

Cahn, R.P. and Li, N.N., 1974. Separation of phenol from wastewater by the liquid membrane technique. *Separation Science*, 9(6), 505-519.

Cassano, A., Adzet, J., Molinari, R., Buonomenna, M.G., Roig, J. et al., 2003. Membrane treatment by nanofiltration of exhausted vegetable tannin liquors from the leather industry. *Water Research*, 37(10), 2426-2434.

Chakravarti, A.K., Chowdhury, S.B. and Mukherjee, D.C., 2000. Liquid membrane multiple emulsion process of separation of copper(II) from wastewaters. *Colloids and Surfaces*, 166, 7-25.

Chu, W., 1999. Lead metal removal by recycled alum sludge. *Water Research*, 33, 13, 3019-3025.

Correia, P.F.M.M. and Carvalho, J.M.R., 2000a. Recovery of 2-chlorophenol from aqueous solutions by emulsion liquid membranes: Batch experimental studies and modeling. *Journal of Membrane Science*, 179, 175-183.

Correia, P.F.M.M. and Carvalho, J.M.R., 2000b. A comparison of models for 2-chlorophenol recovery from aqueous solutions by emulsion liquid membranes. *Chemical Engineering Science*, 56, 5317-5325.

Daniel, S.E., Pappis, C.P. and Voutsinas, T.G., 2003. Applying life cycle inventory to reverse supply chains: a case study of lead recovery from batteries. *Resources, Conservation and Recycling*, 37, 251-281.

Devulapalli, R. and Jones, F., 1999. Separation of aniline from aqueous solutions using emulsion liquid membranes. *Journal of Hazardous Materials*, B70, 157-170.

Draxler, J., Fürst, W. and Marr, R. 1988. Separation of metal species by emulsion liquid membranes. *Journal of Membrane Science*, 38, 281-293.

Draxler, J., Weiss, C., Marr, R. and Rapaumbya, G.R, 1996. Preparation and splitting of emulsions for liquid membranes. 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, April, 2-6, 1995, *Chemical Separations with Liquid Membranes*, 103-114, USA.

El-Said, N., El-Sheref, E. and Borai, E., 2003. Modeling of transport of Cs(137) by emulsion liquid membrane (18C6) in xylene promoted by ephedrine hydrochloride in stripping phase. *Journal of Membrane Science*, 211, 183-191.

EPA, 1995. Storage battery production, AP-42, Section 12.15, “<http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s15.pdf>”, 14.04.2005.

Garti, N. and Kovacs, A., 1991. Facilitated emulsion liquid membrane separation of complex hydrocarbon mixtures. *Journal of Membrane Science*, 56, 239-246.

Giritlioğlu, T., 1975. İçme Suyu Kimyasal Analiz Metotları. İller Bankası, Yayın no: 18, 343.

Gleason, K.J., Yu, J., Bunge, A.L. and Wright, J.D., 1996. Removal of Selenium from contaminated waters using emulsion liquid membranes. 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, April, 2-6, 1995, Chemical Separations with Liquid Membranes, 342-360, USA.

Gökçay, C.F. ve Sağ, Y., 1992. Endüstriyel Uygulamalar. Kimya Mühendisleri Odası Endüstriyel Atıksu Arıtımı Teknik Okulu, Ankara, 27 Nisan-1 Mayıs, 1992, Endüstriyel Atıksu Arıtımı, 271-327, Türkiye.

Gu, Z.M. and Wasan, D.T., 1985. Interfacial mass transfer in ligand accelerated metal extraction by liquid surfactant membranes. Separation Science and Technology, 20(7&8), 599-612.

Gu, Z.M. and Wasan, D.T., 1986. Ligand-accelerated liquid membrane extraction of metal ions. Journal of Membrane Science, 26, 129-142.

Guzun, A.S., Juncu, G. and Floarea, O., 1999. Batch extraction of citric acid with liquid surfactant membranes. Chemical Engineering Technology, 22, 65-69.

Hayworth, H.C., Ho, W.S., Burns, W.A. and Li, N.N., 1983. Extraction of uranium from wet process phosphoric acid by liquid membranes. Separation Science and Technology, 18(6), 493-521.

Hirato, T., Koyama, K., Awakura, Y. and Majima, H., 1990. Concentration of Mo(VI) from aqueous sulfuric acid solution by an emulsion type liquid membrane process. Mater. Trans. JIM, 31(3), 213-218.

Ho, W.S.W. and Sirkar, K.K., 1992. Membrane Handbook. Van Nostrand Reinhold, New York, 954.

Ho, W.S.W. and Li, N.N., 1996. Recent advances in emulsion liquid membranes. 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, April, 2-6, 1995, Chemical Separations with Liquid Membranes, 208-221.

Ho, W.S.W. and Poddar, T.K., 2001. New membrane technology for removal and recovery of chromium from wastewaters. *Environmental Progress*, 20, 1, 44-52.

Hsu, E.C., 1985. Membrane recovery in liquid membrane separation processes. *Separation Science and Technology*, 20(2,3), 115-130.

Hu, S-Y.B. and Wiencek, J.M., 1998. Emulsion-liquid-membrane extraction of copper using a hollow fiber contactor. *AIChE Journal*, 44, 3, 570-581.

Izatt, R.M., Dearden, D.V., McBride, D.W., Oscarson, J.L., Lamb, J.D. et al., 1983. Metal separations using emulsion liquid membranes. *Separation Science and Technology*, 18(12&13), 1113-1129.

Izatt, R.M., Bruening, R.L., Geng, W., Cho, M.H. and Christensen, J.J., 1987. Separation of bivalent cadmium, mercury and zinc in a neutral macrocycle-mediated emulsion liquid membrane system. *Anal. Chem.*, 59, 2405-2409.

Juang, R-S. and Wang, Y-Y., 2002. Aminoacid separation with D2EHPA by solvent extraction and liquid surfactant membranes. *Journal of Membrane Science*, 207, 241-252.

Kasaini, H., Nakashio, F. and Goto, M., 1998. Application of emulsion liquid membranes to recover cobalt ions from a dual-component sulphate solution containing nickel ions. *Journal of Membrane Science*, 146, 159-168.

Kataoka, T., Nishiki, T. and Kimura, S., 1989a. Phenol permeation through liquid surfactant membrane-permeation model and effective diffusivity. *Journal of Membrane Science*, 41, 197-209.

Kataoka, T., Nishiki, T., Kimura, S. and Tomioka, Y., 1989b. Batch permeation of metal ions using liquid membrane macrodrops. A new approach. *Journal of Membrane Science*, 115, 129-132.

Kulkarni, P.S., Mukhopadhyay, S., Bellary, M.P. and Ghash, S.K., 2002. Studies on membrane stability and recovery of uranium(VI) from aqueous solutions using a liquid emulsion membrane process. *Hydrometallurgy*, 64, 49-58.

Kulkarni, P.S. and 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.

Landis, W.G. and Yu, M-H., 1998. *Introduction to Environmental Toxicology: Impacts of Chemicals Upon Ecological Systems*, Second edition. Lewis Publishers, Inc. Boca Raton, FL.

LANXESS, 2005. Baysolvex D2EHPA Pure, Issue 4, Germany, 4 p.

Larson, K., Raghuraman, B. and Wiencek, J., 1994. Electrical and chemical demulsification techniques for microemulsion liquid membranes. *Journal of Membrane Science*, 91, 231-248.

Lee, S.C., 1999. Effect of volume ratio of internal aqueous phase to organic membrane phase(W/O ratio) of water-in-oil emulsion on penicillin G extraction by emulsion liquid membrane. *Journal of Membrane Science*, 163, 193-201.

Li, Q-M., Liu, Q., Li, K. and Tong, S., 1997. Separation study of cadmium through an emulsion liquid membrane. *Talanta*, 44, 657-662.

Li, Q-M., Liu, Q., Zhang, Q-F., Wei, X-J. and Guo, J-Z., 1998. Separation study of cadmium through an emulsion liquid membrane using triisooctylamine as mobile carrier. *Talanta*, 46, 927-932.

Lin, C.C. and Long, R.L., 1997. Removal of nitric acid by emulsion liquid membrane: Experimental results and model prediction. *Journal of Membrane Science*, 134, 33-45.

Lizon, T.G. and Ortiz, E.S.P., 2000. Drop sizes in liquid membrane dispersions. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 39, 5020-5028.

Longquan, L., Cheng, W. and Yadong, L., 1997. Separation of cobalt and nickel by emulsion liquid membrane with the use of EDTA as masking reagent. *Journal of Membrane Science*, 135, 173-177.

Ma, X-S. and Shi, Y.-J., 1987. Study of operating condition affecting mass transfer rate in liquid surfactant membrane process. *Separation Science and Technology*, 22(2,3), 819-829.

Macchi, G., Pagano, M., Santori, M. and Tiravanti, G., 1993. Battery industry wastewater: Pb removal and produced sludge. *Water Research*, 27, 10, 1511-1518.

Manahan, S.E., 1999. *Environmental Chemistry*, Seventh Edition, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 912 p.

Matheickal, J.T. and Yu, Q., 1997. Biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Phellinus Badius*. *Minerals Engineering*, 10(9), 947-957.

Matsumoto, M., Ema, K., Kondo, K. and Nakashio, F., 1990. Copper extraction with liquid surfactant membrane in mixco extractor. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 23, 4, 402-407.

Mikucki, B.A. and Osseo-Asare, K., 1986. The liquid surfactant membrane process: Effect of the emulsifier type on copper extraction by LIX65N-LIX63 mixtures. *Hydrometallurgy*, 16, 209-229.

Naim, M.M. and Monir, A.A., 2002. Desalination using supported liquid membranes. *Desalination*, 153, 361-369.

Noble, R.D. and Stern, S.A., 1995. *Membrane Separations Technology, Principles and Applications*. Elsevier Science, New York, Chapter 7.

O'Brien, D. and Senske, G., 1989. Separation and recovery of low molecular weight organic acids by emulsion liquid membranes. *Separation Science and Technology*, 24(9&10), 617-628.

Ohtake, T., Hano, T. and Takagi, K. 1987. Effects of viscosity on drop diameter of W/O emulsion dispersed in a stirred tank. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 20, 5, 443-447.

Okamoto, Y., Nomura, Y., Nakamura, H., Izamaru, K., Fujiwara, T. et al., 2000. High preconcentration of ultra trace metal ions by liquid-liquid extraction using water/oil/water emulsions as liquid surfactant membranes. *Microchemical Journal*, 65, 341-346.

Özbelge, T., 1992. Atıksu özellikleri ve analizleri. Kimya Mühendisleri Odası Endüstriyel Atıksu Arıtımı Teknik Okulu, Ankara, 27 Nisan-1 Mayıs, 1992, Endüstriyel Atıksu Arıtımı, 1-28, Türkiye.

Öztürk, M., 2004. Kurşunlu benzin tüketimi ve kurşunun etkileri, <http://www.cevreorman.gov.tr/belgeler/kursunlu211.pdf>, 14.04.2005.

Pal, R., 1998. Rheology of liquid membranes. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 37, 2052-2058.

Patterson, J.W., 1985. Industrial wastewater treatment technology, Second edition. Butterworth Publishers, Boston, 454 p.

Perkins, W.S., 1998. Surfactants – A Primer (An in depth discussion of the behavior of common types of surfactants.) *ATI*, 51-54.

Raghuraman, B.J., Tirmizi, N.P., Kim, B-S. and Wiencek, J.M., 1995. Emulsion liquid membranes for wastewater treatment: Equilibrium models for lead-and-cadmium-di-2-ethylhexyl phosphoric acid systems. *Environ.Sci.Technol.*, 29, 979-984.

Ruppert, M., Draxler, J. and Marr, R., 1988. Liquid-membrane-permeation and its experiences in pilot-plant and industrial scale. *Separation Science and Technology*, 23(12&13), 1659-1666.

Sahoo, G.C. and Dutta, N.N., 2002. Perspectives in liquid membrane extraction of cephalosporin antibiotics. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 75, 209-242.

Shere, A.J. and Cheung, H.M., 1988. Effect of preparation parameters on leakage in liquid surfactant membrane systems. *Separation Science and Technology*, 23(6&7), 687-701.

Skelland, A.H.P. and Meng, X., 1999. Non-newtonian conversion solves problems of stability, permeability and swelling in emulsion liquid membranes. *Journal of Membrane Science*, 158, 1-15.

Şengül, F., 1989. Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması. İzmir, 476.

Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C. and Delacroix, A., 2003. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials*, 105, 121-142.

Tchobanoglous, G. and Burton, F.L., 1991. Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse, International Edition, McGraw-Hill Companies, 1334 p.

Teramoto, M., Sakai, T., Yanagawa, K. and Miyake, Y. , 1983. Modeling of the permeation of copper through liquid surfactant membranes by continuous operations. *Separation Science and Technology*, 18(11), 985-997.

Teresa, M., Reis, A. and Carvalho, J.M.R., 1993. Recovery of zinc from an industrial effluent by emulsion liquid membranes. *Journal of Membrane Science*, 84, 201-211.

Thien, M.P. and Hatton, T.A., 1988. Liquid emulsion membranes and their applications in biochemical processing. *Separation Science and Technology*, 23(8&9), 819-853.

Turan, N.A., Gürel, L., Altaş, L. ve Büyükgüngör, H., 2004. Emülsiyon sıvı membran sistemi organik faz bileşenlerinin su arıtımında KOİ yüküne etkisinin incelenmesi. 9. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 02-04 Haziran 2004, İstanbul, Sempozyum Kitabı, 553-558.

Tutkun, O., Kumbasar, R.A. ve Alper, E., 1991. Sıvı membran prosesinin atıksu arıtımında kullanılması. Ekoloji Çevre Dergisi, 1, 1, 29-38.

Tutkun, O. ve Kumbasar, R.A., 1992. Metal iyonlarının sıvı membranlarla ayrılması ve zenginleştirilmesi. Türk Devletleri Arasında I. İلمي İşbirliği Konferansı, Lefkoşe, 22-24 Haziran 1992, 577-587, KKTC.

Uddin, M.S. and Kathiresan, M., 2000. Extraction of metal ions by emulsion liquid membrane using bi-functional surfactant: Equilibrium and kinetic studies. Separation and Purification Technology, 19, 3-9.

Urtiaga, A.M., Alonso, A., Ortiz, I., Daoud, J.A., El-Reefy, S.A. et al., 2000. Comparison of liquid membrane processes for the removal of cadmium from wet phosphoric acid. Journal of Membrane Science, 164, 229-240.

Wan, Y.H., Wang, X.D. and Zhang, X.J., 1997. Treatment of high concentration phenolic wastewater by liquid membrane with N_{503} as mobile carrier. Journal of Membrane Science, 135, 263-270

Wan, Y., Wang, X., Zhu, B. and Zhang, X., 2001. Development of a new series of polyamine-type polymeric surfactants used for emulsion liquid membranes. Journal of Membrane Science, 184, 49-57.

Wan, Y. and Zhang, X., 2002. Swelling determination of W/O/W emulsion liquid membranes. Journal of Membrane Science, 196, 185-201.

Way, J.D. and Ho, W.S.W., 1996. A tribute to Norman N. Li. 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, April, 2-6, 1995, Chemical Separations with Liquid Membranes, 11-15, USA.

Weast, R.C., 1980. Handbook of Chemistry and Physics, Sixth Edition. CRC Press, Boca Raton, B-13.

Wodzki, R., Wyszynska, A. and Narebska, A., 1990. Two-component emulsion liquid membranes with macromolecular carriers of divalent ions. Separation Science and Technology, 25(11&12), 1175-1187.

Yan, J. and Pal, R., 2001. Osmotic swelling behavior of globules of W/O/W emulsion liquid membranes. Journal of Membrane Science, 190, 79-91.

Ye, Z.F., Wang, Y.P, Liu, Y.S., Jiang, Z.L., Shen, X. et al., 1999. Transport of Na⁺, K⁺ ions in a bubbling pseudo emulsion liquid membrane systems with p-tert-butylcalixarenes as carriers. Journal of Membrane Science, 163, 367-372.

Yurteri, C., Yetiş, Ü., Atımtay, A. ve Gökçay, C.F., 1992. İleri atıksu arıtım yöntemleri. Kimya Mühendisleri Odası Endüstriyel Atıksu Arıtımı Teknik Okulu, Ankara, 27 Nisan-1 Mayıs, 1992, Endüstriyel Atıksu Arıtımı, 231-270, Türkiye.

Yurtov, E.V. and Koroleva, M.Y., 1996. Emulsions for liquid membrane extraction properties and peculiarities. 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, April, 2-6, 1995, Chemical Separations with Liquid Membranes, 89-102, USA.

Zhan, X-M. and Zhao, X., 2003. Mechanism of lead adsorption from aqueous solutions using an adsorbent synthesized from natural condensed tannin. Water Research, 37, 3905-3912.

EKLER**Ek-A. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Kimyasal Madde	Marka
Asetik Asit (CH ₃ COOH, %99)	J.T.Baker
Baryum Klorür (BaCl ₂)	Carlo Erba
Cıva Sülfat (HgSO ₄)	Baker
Demir Amonyum Sülfat [Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O]	Carlo Erba
Di(2-etilhekzil)fosforik asit (D2EHFA; d=0,98g/cm ³)	Sigma
Etil Alkol	Delta
Fenolftalein	Merck
Ferroun İndikatörü	Merck
Gümüş Sülfat (AgSO ₄)	Merck
İmmersiyon Yağı	Carlo Erba
Kerosen (low odor)	Aldrich
Ksilen	Atabay
Kurşun nitrat [Pb(NO ₃) ₂]	Merck
Magnezyum Klorür (MgCl ₂ .6H ₂ O)	Carlo Erba
Metil Oranj	Merck
Mineral Yağ (d=0,872mg/cm ³)	Acros
Potasyum Dikromat (K ₂ Cr ₂ O ₇)	Carlo Erba
Potasyum Nitrat (KNO ₃)	Merck
Sodyum asetat (CH ₃ COONa.3H ₂ O)	Merck
Sodyum hidroksit (NaOH)	Merck
Sorbitan monooleate (Span 80)	Sigma
Sülfürik asit (H ₂ SO ₄ ; %95-98; d=1,84 kg/L)	Merck
Toluen	Lab-Scan
Tween 85	Acros

Ek-B. Kullanılan Kimyasal Çözeltiler

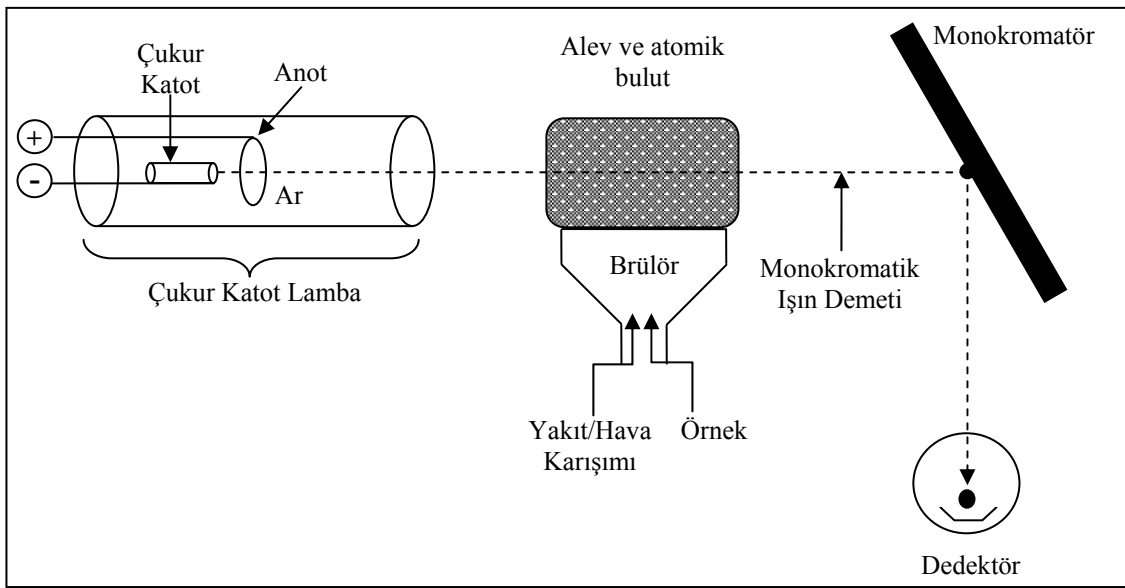
Kimyasal Çözelti	Derişim
Asetat Tampon Çözeltisi	-
Demir Amonyum Sülfat Çözeltisi	0,05 N
Kurşun Çözeltileri	25; 55; 120 mg Pb ⁺² /L
Potasyum Dikromat Çözeltisi	0,25 N
Sodyum Hidroksit Çözeltileri	0,5; 1,0; 4,0; 9,0 N
Stok Demir Amonyum Sülfat Çözeltisi	0,25 N
Stok Kurşun Çözeltisi	2000 mg Pb ⁺² /L
Sülfürik Asit Çözeltileri	0,9; 1,8; 2,4; 3,0; 3,6; 4,2 N

Ek-C. Kullanılan Alet ve Malzemeler

Alet	Marka
Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi	Unicam-929 AA
Buzdolabı	Arçelik, Bosch
Dijital Stroboskop	Lutron DT-2249, Testo 475
Fotoğraf Makinesi	Kodak, Canon Powershot S50
Hassas Terazi	Sartorius CP224S, Precisa XB 220A
Homojenizer	PRO 200 (0-30.000 dev/dk)
İyon değiştirici	Elgastat Micromeg Cartridge type MC:DS
Jar Testi Cihazı	Velp Scientifica F.6/s (0-300 dev/dk)
Analog Kronometre	Smiths
Dijital Kronometre	Timex Ironman
Mikroskop	Olympus, Leica
Mikser	Elektromag M11 (400 dev/dk)
pH metre	Metler Toledo MP120; Sartorius Basic pH meter PB-20
Pompa	Multifix
Termometre	-
Voltaj Ayarlayıcı	Powerstat 216B
Elektromanyetik Karıştırıcı, Isıtıcı	Ikamag RCT
Maske	Advantage200 LS
Etüv	Philip Harris
İletkenlik Cihazı	Jenway Model 4071 Conductivity Meter
Spektrofotometre	Novaspec II
Isı Reaktörü (KOİ)	Velp Scientifica Eco 6

Ek-D. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon analizi, su örneklerindeki metallerin belirlenmesi için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu teknik, analizi yapılan metal atomlarının yüksek sıcaklıkta oluşturdukları gaz bulutlarının, monokromatik ışını absorplaması esasına dayanmaktadır. Monokromatik ışın, analiz edilen atomunkiyle benzer atomlardan oluşan bir kaynak tarafından üretilmektedir. Kaynak, atomlar tarafından absorbe edilenle tamamıyla aynı dalga boylu şiddetli elektromanyetik ışınım üretmektedir. Atomik absorpsiyon cihazının ana elemanları Şekil Ek-5.1’de gösterilmektedir.



Şekil Ek-5.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin ana elemanları

En önemli eleman çukur katot lamba olup, analizi yapılacak metale göre kullanılan bu lambada metal atomları enerji vermektedirler, öyle ki; bu atomlar elektronik bir şekilde uyarılırlar ve oldukça dar bir dalga boyu bandında ışınım yayarlar. Bu ışınım, örneğin, içine emdirildiği alevin içerisine uygun optiklerle yönlendirilir. Alev içinde, çoğu metal bileşikleri bozunur ve metal, atom bulutları oluşturarak element haline indirgenir. Bu atomlar alevdeki ışınımın bir kısmını absorplarlar. Absorplanan ışınım miktarı, elementin örnekdeki konsantrasyonu ile birlikte Beer kanuna göre artış gösterir. Etkisi azalmış ışın demeti, daha sonrasında alevden kaynaklanan amaç dışı ışınları engellemek için monokromatöre gider ve monokromatörde dalgaboylarına göre ayrılan ışınlardan istenen dalgaboyundakiler, daha sonrasında da dedektöre ulaşır. Dedektörde ışın şiddeti ölçülerek absorbans değeri belirlenir.

Ek-E. KOİ(Kimyasal Oksijen İhtiyacı) Deneyi

Genel Bilgi:

Bir çok organik madde, kaynayan kromik ve sülfürik asit karışımlarıyla oksitlenmektedir. Bir örnek, miktarı bilinen potasyum dikromat içeren kuvvetli bir asit solüsyonuyla kaynatılır. Sindirim işleminden sonra arta kalan indirgenmemiş potasyum dikromat, tüketilmeden kalan potasyum dikromat miktarını saptamak amacıyla demir amonyum sülfat ile titre edilir ve oksitlenen organik madde oksijen eşdeğeri cinsinden hesaplanır. Kaynatma işlemi için önerilen süre en az iki saattir.

Reaktifler:

Standart Potasyum Dikromat Çözeltisi(0,0417 M): Analitik saflıkta 103 °C’de 2 saat süreyle kurutulmuş 12,259 g $K_2Cr_2O_7$ destile suda çözülür ve 1000 mL’ye seyreltilir.

Sülfürik Asit Reaktifi: 1 kg derişik H_2SO_4 ’e 5,5 g Ag_2SO_4 katılır ve Ag_2SO_4 ’ün çözünmesi için 1-2 gün beklenir.

Ferroin İndikatör Solüsyonu: 1,485 g 1,10- fenantrolin monohidrat ve 695 mg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ destile suda çözülür ve 100 mL’ye tamamlanır. Bu tezde kullanılan indikatör çözeltisi hazır olarak satın alınmıştır.

Standart Demir Amonyum Sülfat(DAS) titrantı(Yaklaşık 0,25 M): 98 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ destile suda çözülür. 20 mL derişik H_2SO_4 katılır, soğutulur ve 1000 mL’ye seyreltilir. Bu solüsyon günlük olarak $K_2Cr_2O_7$ solüsyonuyla standardize edilmelidir.

Standardizasyon: 1 mL $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi destile su ile 10 mL’ye tamamlanır. 3 mL derişik H_2SO_4 eklenir. 0,10-0,15 mL ferroin indikatörü varlığında DAS ile titre edilir.

$$N_{DAS} = (mL \text{ } 0,25 \text{ N } K_2Cr_2O_7 \times 0,25) / mL \text{ DAS sarfiyatı}$$

Deneyin Yapılışı:

10 mL örneğe 0,2 g $HgSO_4$ eklenmiştir. $HgSO_4$ ’ün çözünmesi için önce 5 mL H_2SO_4 reaktifi katılmış, daha sonrasında sırasıyla 5 mL $K_2Cr_2O_7$, 10 mL H_2SO_4 reaktifi eklenerek tüp cihaza yerleştirilmiş ve örnek 2 saat süreyle kaynatılmıştır. Bunun ardından, örnek oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulmuş ve 2-3 damla ferroin varlığında DAS çözeltisi ile titre edilmiştir. Saf su içinde aynı işlemler uygulanmıştır.

$$mg \text{ KOİ/L} = \frac{(A - B) \times N \times 8000}{ml \text{ numune}}$$

A= Saf su sarfiyatı; B= Örnek Sarfiyatı;

N=DAS’ın normalitesi

Ek-F. Askıda Katı Madde Deneyi***Genel Bilgi:***

Sularda ve atıksularda mevcut olan askıda veya çözünmüş haldeki maddeler katı madde olarak isimlendirilirler. Yüksek konsantrasyonlarda katı madde içeren atıksular, arıtma tesisi çıkış suyu kalitesini ve alıcı su ortamını olumsuz yönde etkiler. Bu etkilerin en önemlisi alıcı ortamda çökelerek dip çamuru oluşturmalarıdır.

Askıda Katı Madde(AKM):

Katı maddelerin filtreden geçemeyen kısmıdır. Su örneği önceden sabit tartıma getirilip, darası alınmış filtre kağıdından geçirilmiş ve filtre kağıdında kalan kısım etüvde 103°C’de bir saat süreyle kurutulmuştur. Bunun ardından desikatörde soğutulan filtre kağıdı tartılmış ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla AKM değeri hesaplanmıştır.

$$\text{mg AKM / L} = \frac{(A - B) \times 1000}{\text{ml numune hacmi}}$$

A= Filtre kağıdı + filtrede tutulan katı madde ağırlığı(mg)

B= Filtre kağıdının ağırlığı (mg)

Ek-G. Sülfat Deneyi

Genel Bilgi:

Sülfat doğada büyük çapta bulunmakla birlikte, doğal sularda da litre başına birkaç bin miligram konsantrasyonunda yer alabilmektedir. Sülfat tayini için gravimetrik yöntem, iyon kromatografisi yöntemi ve türbidimetrik yöntem kullanılmaktadır. Deneyler, türbidimetrik yöntem kullanılarak yürütülmüştür.

Reaktifler:

Tampon çözelti: 500 mL suya 30 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 5 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, 1 g KNO_3 ve 20 mL CH_3COOH (%99) eklenir ve hazırlanan karışım 1 litreye seyreltilir.

Baryum Klorür: Kristal halde

Standart Sülfat Solüsyonu: 0,1479g susuz Na_2SO_4 saf suda çözülür ve 1 litreye seyreltilir. Bu çözeltinin 1mL'si $100 \mu g SO_4^{-2}$ içerir.

Deneyin Yapılışı:

100 mL örneğe 20 mL tampon çözelti ve bir spatül $BaCl_2$ eklenir ve bir dakika boyunca sabit hızda karıştırılır. 420 nm dalgaboyunda absorbansı ölçülür. Aynı işlemler hazırlanan standartlar için de yapılarak kalibrasyon grafiği oluşturulur ve sülfat konsantrasyonu bu grafikten belirlenir.

Deneyde kullanılan kalibrasyon denklemi:

$$y = 99,75 - 1,33x$$

y= % geçirgenlik

x= Sülfat konsantrasyonu, mg SO_4^{-2}/L

Ek-H. Asidite Deneyi

Genel Bilgi:

Bir suyun asiditesi, suyun kuvvetli bazlarla kantitatif olarak reaksiyona girme kapasitesi olarak tanımlanır. Asidite, suyun agresifliğinin bir ölçüsüdür. Kuvvetli inorganik asitler, zayıf asitler, demir veya sülfatlar gibi hidrolize olan tuzlar ölçülen asiditeye katkıda bulunabilmektedir. Asitler korozif özellik göstermekle birlikte kimyasal reaksiyonların hızlarına, maddelerin kimyasal özelliklerine ve biyolojik proseslere etki etmektedirler. Ölçüm aynı zamanda su kalitesindeki değişimi yansıtmaktadır.

Reaktifler:

Fenolftalein Çözeltisi: 0,5 g fenolftalein 50 mL %95'lik etil alkolde çözülür ve 50 mL damıtık su ilave edilir. Hafif pembe renk görülünceye kadar 0,02N NaOH ilave edilir.

Metil Oranj İndikatör Çözeltisi: 0,5 g metil oranj 1 litre damıtık suda çözülür.

Standart Sodyum Hidroksit Çözeltisi(0,5 N): 20 g NaOH karbondioksitsiz suda çözülerek 1 litreye tamamlanır.

Deneyin Yapılışı:

50 mL örneğe 3-4 damla fenolftalein indikatörü damlatılır. 0,5 N NaOH ile pembe renk görülene kadar (pH=8,3) titre edilir. Daha sonra 50 mL örneğe 3-4 damla metil oranj indikatöründen damlatılır. 0,5 N NaOH çözeltisi ile metil oranjin dönüm noktasına kadar titre edilir. Asidite hesabı aşağıdaki formüllere göre yapılır;

$$\text{Toplam Asidite; } \quad \text{mg CaCO}_3/\text{L} = \frac{A \times N \times 50000}{\text{ml numune}}$$

A= Titrant sarfıyatı (fenolftalein indikatörü ile)

N= Sodyum Hidroksit Normalitesi

$$\text{Mineral Asidite; } \quad \text{mg CaCO}_3/\text{L} = \frac{A \times N \times 50000}{\text{ml numune}}$$

A= Titrant sarfıyatı (metil oranj indikatörü ile)

N= Sodyum Hidroksit Normalitesi

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Samsun'da doğdum. İlkokulu Samsun İstiklal İlköğretim Okulunda, ortaokulu Özel Samsun Koleji'nde(Meralcan Okulları) tamamladım. 1997 yılında Samsun Ondokuz Mayıs Lisesi'nden, 2002 yılında da Ondokuz Mayıs Üniversitesi(O.M.Ü) Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun oldum. 2002 yılının Eylül ayında O.M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans eğitimime, Ekim ayında ise O.M.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladım. Evliyim.