

**SULARDA BULUNAN SİYANÜRÜN
EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN
TEKNİĞİ KULLANILARAK GİDERİMİ**

Nazlı AYYILDIZ TURAN

DOKTORA TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

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

**SULARDA BULUNAN SİYANÜRÜN
EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ KULLANILARAK
GİDERİMİ**

Nazlı AYYILDIZ TURAN

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Prof.Dr. Hanife BÜYÜKGÜNGÖR**

SAMSUN – 2006

T.C
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 03/11/2006 tarihinde yapılan sınav ile Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Hanife BÜYÜKGÜNGÖR

Üye : Prof. Dr. Levent BAT

Üye : Prof. Dr. Yüksel ORHAN

Üye : Doç. Dr. Gülfem BAKAN

Üye : Doç. Dr. Nihal BEKTAŞ

ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

/ / 2006

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

SULARDA BULUNAN SİYANÜRÜN EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ KULLANILARAK GİDERİMİ

ÖZET

Bu çalışmada, sulardan siyanür giderimi üzerine Emülsiyon Sıvı Membran (ELM) sistemini oluşturan parametrelerin etkileri incelenmiştir. İç sucul faz ve membran fazların yüksek hızda karıştırılmasıyla meydana getirilen emülsiyon faz ile dış sucul fazdan oluşturulan ELM sistemlerinde; iç sucul faz sıyırıcı bileşeni olarak sodyum hidroksit ve sodyum klorür; membran faz çözücü bileşeni kerosen, parafin, toluen ve kloroform; yüzey aktif bileşen olarak da tetraoktil amonyum klorür (TOACI) kullanılmıştır. Bu parametrelerin derişim, miktar ve çeşitlerinin sulardan siyanür giderimi üzerine etkileri incelenmiş ve kimyasal, fiziksel, ekonomik faktörler ışığında optimum değerleri belirlenmiştir. Dış fazdaki siyanür konsantrasyonunun azaltılması için yapılan çalışmaların yanı sıra, ELM sisteminin siyanür arıtımı esnasında su ortamındaki Kimyasal Oksijen İhtiyacı(KOI) yüküne olan katkısını incelemek amacıyla da deneyler yürütülmüştür. Ayrıca membran stabilitesinin belirlenmesi için dış sucul fazda sodyum analizleri yapılmıştır.

Yaklaşık 100mgCN⁻ /L siyanür içeren 250mL hacmindeki dış sucul faz özellikleri korunarak yapılan çalışmalar sonucunda; membran faz hacmi 22mL [%97 kloroform+toluen(%29; %68), %3 SPAN80, iç sucul faz hacmi 18mL(0,5N NaOH), emülsifikasyon hızı 10000 devir/dakika, emülsifikasyon süresi 1 dakika ve reaktör karıştırıcı hızı 300devir/dakika olarak optimum değerler belirlenmiştir. Optimum değerlerin belirlenmesinde, kısa sürede(≤30dak.) yüksek kirletici giderimi(>%95) ve emülsiyon stabilitesi dikkate alınmıştır. Bu çalışmada, arıtım işlemi(dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma/çökeltme) sonrası dış sucul faz siyanür içeriğinin 10 mg/L'nin altına düşürülmesi hedeflenmiş ve optimum parametre değerleriyle oluşturulmuş ELM sistemlerinin çoğunda bu değere yaklaşılmıştır. Ayrıca, oluşturulan ELM sistemlerinin dış sucul faz pH ve siyanür konsantrasyonu giderimi üzerine etkileri de incelenmiştir.

Sonuç olarak %99'un üzerinde yüksek giderim verimleri arıtımın ilk 20 dakikalık periyotlarında elde edilmiş ve siyanür konsantrasyonu 10,0 mg/L'nin

altına düştüğü görülmüştür. Sentetik atıksuyun ortalama 40 mg/L olan başlangıç KOİ değerinin arıtımın sonunda eklenen kimyasallar nedeniyle yaklaşık olarak 220 mg/L'ye ulaştığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Emülsiyon Sıvı Membran(ELM) Tekniği, su arıtımı, siyanür giderimi, sistem parametreleri, siyanür toksisitesi.

THE REMOVAL OF CYANIDE FROM WATERS BY USING EMULSION LIQUID MEMBRANE TECHNIQUE

ABSTRACT

In this study, the effects of parameters of Emulsion Liquid Membrane (ELM) system on the removal of cyanide from waters have been investigated. In ELM systems which were formed external phase and emulsion phase which was occurred by high rate mixing internal and membrane phases, sodium hydroxide and sodium chlorine as stripping reagent of internal aqueous phase; kerosene, parafine, chloroform and toluene as solvent, sorbitan monooleate and Tween85 as surfactant, TOACI as extractant of membrane phase were used. The effects of concentrations, amounts and kinds of these parameters on the removal of cyanide from waters have been investigated and their optimum values have been determined considering physical, chemical and economic factors. Besides the studies made for decreasing the cyanide concentration in external phase, the experiments were conducted to investigate the contribution of ELM system to the Chemical Oxygen Demand (COD) load of the phase medium during the cyanide treatment.

As a result of the experimental studies; optimum values have been determined as the volume of membrane phase consist of 97% chloroform +toluene (29%; 68%), 3% SPAN80 is 22mL, the volume of internal aqueous phase consist of 0,5 N NaOH is 18mL, emulsification rate is 10000rpm, emulsification time is 1 minute and reactor mixer rate 300rpm keeping the same characteristics of all the external aqueous phase consist of roughly 100mg/L cyanide ion of 250mL volume. For the determination of the optimum values, higher solute (cyanide ion) removal efficiency (>95%) and emulsion stability in a short treatment time (≤ 30 min) have been taken into account. In this study, reduction of external aqueous phase cyanide concentration below 10 mg/L has been aimed after treatment process(dispersion-extraction-stripping/settling) and this aim has been approached in the most of ELM systems formed by optimum parameter values. Also, it has been investigated that the effects of different pH values on cyanide concentration of external aqueous phase.

Consequently, high removal values above 99% were obtained in the first twenty minutes of the treatment and it was observed that the cyanide concentration was decreased below 10,0 mg/L. However, it was determined that the initial COD value of synthetic wastewater which was averagely 40 mg/L reached approximately 220 mg/L at the end of the treatment, because of the added chemicals.

Key Words: Emulsion Liquid Membrane (ELM) Technique, water treatment, cyanide, system parameters, cyanide toxicity.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam esnasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, gösterdiği sabır ve örnek bilim insanı özellikleri nedeniyle değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hanife BÜYÜKGÜNGÖR'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarına katkılarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Levent Altaş'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarına desteklerinden dolayı Sayın Prof. Dr. Levent BAT, Sayın Prof. Dr. Yüksel ORHAN, Sayın Doç. Dr. Gülfem BAKAN ve Sayın Doç. Dr. Nihal BEKTAŞ'a teşekkür ederim.

Çalışmalarında yardımlarını gördüğüm Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Beni her konuda destekleyen aileme teşekkür ederim.

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

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Siyanür	3
2.1.1. Siyanür ve Özellikleri	3
2.1.1.1. Basit Siyanürler	4
2.1.1.2. Toplam Siyanürler	4
2.1.1.3. Kompleks Siyanürler	4
2.1.1.4. Siyanürlerin Gaz Ortamdaki Davranışı	5
2.1.1.5. Siyanürlerin Sıvı Ortamda Davranışı	5
2.1.1.6. Siyanürlerin Asidik ve Bazik Ortamda Davranışı	6
2.1.2. Siyanür ve Siyanür İçeren Atıksuların Kaynağı	7
2.1.3. Siyanür ve Bileşiklerinin Toksik Etkileri	11
2.1.3.1. Siyanür ve Bileşiklerinin İnsanlar Üzerine Toksik Etkileri	11
2.1.3.2. Siyanür ve Bileşiklerinin Diğer Canlılar Üzerine Toksik Etkileri	15
2.1.3.3. Bazı Siyanür Türevlerinin Toksik Etkileri	18
2.1.4. Siyanür ve Bileşiklerinin Arıtımı	19
2.1.4.1. Kimyasal Oksidasyon Prosesleri	20
2.1.4.2. Diğer Oksidasyon Siyanür Parçalanma Prosesleri	22
2.1.4.3. Elektrokimyasal Siyanür Parçalanma Prosesleri	22
2.1.4.4. Kompleks Oluşturmaya Dayalı Siyanür Giderim Prosesleri	23
2.1.4.5. Siyanür Giderimi İçin İyon Değişimi Prosesleri	23
2.1.4.6. Kimyasal Çöktürme	24
2.1.4.7. Adsorpsiyon	24
2.1.4.8. Siyanür Giderimi İçin Biyolojik Arıtım Prosesleri	24
2.2. Sıvı Membran Teknolojisi	27
2.2.1. Sıvı Membran Tipleri	29
2.2.1.1. Sabitleştirilmiş Sıvı Membran (Destekli Sıvı Membran)	30
2.2.2.2. Emülsiyon Sıvı Membran	30
2.2.2.3. Yığın Sıvı Membran	30
2.2.3. Sıvı Membran Prosesleri Taşınım Tipleri	31
2.2.4. Sıvı Membran Proseslerde Kullanılan Kimyasal Taşıyıcılar	33
2.2.4.1. Kimyasal Taşıyıcıların Taşınım Olayı Üzerindeki Etkileri	34
2.2.4.2. Kimyasal Taşıyıcıların (Ekstrakte Edici) Özellikleri	35
2.2.5. Membran Proseslerde Kullanılan Organik Çözücüler	36
2.2.6. Yüzey Aktif Maddeler	39
2.3. Emülsiyon Sıvı Membran (ELM)	40
2.3.1. ELM Hazırlanması	42
2.3.2. Emülsiyon Sıvı Membran Sistemlerinin Taşınım Mekanizmaları	46
2.3.2.1. Tip1 Hızlandırma	46
2.3.2.2. Tip2 Hızlandırma	46
2.3.3. Emülsiyon Sıvı Membran Sistemlerinin Avantaj ve Dezavantajları	47
2.3.4. ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi	51

İÇİNDEKİLER(devam)

	Sayfa No
3. MATERİYAL VE METOT	53
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Madde, Çözelti, Alet ve Malzemeler	54
3.2. Örnek Analiz Yöntemleri	54
3.3. Deneysel Çalışma	54
3.3.1. Emülsifikasyon Kademesi	55
3.3.2. Arıtım Kademesi	57
3.4. Arıtım Çalışmaları	60
3.4.1. Membran Faz Bileşenlerinin Değişiminin Siyanür Giderimi Üzerine Olan Etkisi	60
3.4.1.1. Membran Faz Çözücü Türünün Değişimin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	60
3.4.1.2. Membran Faz Çözücü Bileşimindeki Değişimin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	61
3.4.1.3. İç Fazda Bulunan Sıyırıcı Reaktif Maddenin(NaOH) Normalitesindeki Değişimin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	63
3.4.1.4. İç Fazda Bulunan Sıyırıcı Reaktif Maddenin Türünün Değişimin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	64
3.4.1.5. İç Sucul Faz ile Membran Faz Hacimsel Oranlarının ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	65
3.4.1.6. Emülsiyon Faz ile Dış Sucul Faz Hacimsel Oranlarının ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	66
3.4.1.7. Membran Faz Yüzey Aktif Madde Miktarının ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Olan Etkisi	69
3.4.1.8. Membran Faz Farklı Yüzey Aktif Madde Kullanılmasının ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	69
3.4.1.9. Membran Faz Taşıyıcı Madde Miktarının ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	72
3.4.10. Taşıyıcı Madde Kullanılarak Membran Faz Çözücü Türünün Değişimin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	73
3.5. Dış Sucul Faz Değişiminin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	73
3.5.1. Dış Sucul Faz Siyanür Konsantrasyonu Değişiminin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	74
3.5.2. Dış Sucul Faz pH Değişiminin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	75
3.6. Membran Stabilitesinin Belirlenmesi Çalışmaları	77
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	80
4.1. Membran Faz Bileşenlerinin Değişiminin Siyanür Giderimi Üzerine Olan Etkisi	80
4.1.1. Membran Faz Çözücü Türünün Değişimin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	80
4.1.2. Membran Faz Çözücü Bileşimindeki Değişimin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	84
4.1.3. İç Fazda Bulunan Sıyırıcı Reaktif Maddenin(NaOH) Normalitesindeki Değişimin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	89

İÇİNDEKİLER(devam)

	Sayfa No
4.1.4. İç Fazda Bulunan Sıyırıcı Reaktif Maddenin Türünün Değişimin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	93
4.1.5. İç Sucul Faz ile Membran Faz Hacimsel Oranlarının ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	97
4.1.6. Emülsiyon Faz ile Dış Sucul Faz Hacimsel Oranlarının ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	101
4.1.7. Membran Faz Yüzey Aktif Madde Miktarının Değişiminin ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Olan Etkisi	105
4.1.8. Membran Faz Farklı Yüzey Aktif Madde Kullanılmasının ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	109
4.1.9. Membran Faz Taşıyıcı Madde Miktarının ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	113
4.1.10. Taşıyıcı Madde Kullanılarak Membran Faz Çözücü Türünün Değişiminin ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	117
4.2. Dış Sucul Faz Değişiminin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	121
4.2.1. Dış Sucul Faz Siyanür Konsantrasyonu Değişiminin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	121
4.2.2. Dış Sucul Faz pH Değişiminin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi	125
4.3. Membran Stabilitesinin Belirlenmesi Çalışmaları	129
4.4. Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi Çalışmaları	133
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	137
KAYNAKLAR	142
EKLER	153
Ek-A. Kullanılan Kimyasal Maddeler	153
Ek-B. Kullanılan Kimyasal Çözeltiler	154
Ek-C. Kullanılan Alet ve Malzemeler	155
Ek- D. Siyanür Tayini	156
Ek-E. KOİ(Kimyasal Oksijen İhtiyacı) Deneyi	157
Ek- F Siyanür Kalibrasyon Doğrusu	158
Ek-G Sodyum Tayini	159
Ek-H Alev Fotometresi Çalışma Prensibi	162
ÖZGEÇMİŞ	164

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1.Siyanür molekülünün genel kimyasal yapısı	3
Şekil 2.2.pH bağlı olarak CN-HCN ilişkisi	6
Şekil 2.3.Siyanür intoksikasyonu ve detoksikasyonun iki fazındaki mekanizmaların şematik gösterimi	13
Şekil 2.4.Membran proseslerinde taşıyım tipleri	32
Şekil 2.5.SPAN80(sorbitan monooleat)'nin moleküler yapısı	40
Şekil 2.6.Bir emülsiyon sıvı membran sisteminin şematik gösterimi	45
Şekil 2.7.Sıvı membran sisteminin kademeleri ve sistemin kullanımı	45
Şekil 2.8. İki tip taşıyım mekanizmasının şematik gösterimi	46
Şekil 2.9.ELM sistemi ile siyanür gideriminin mekanizmasının gösterimi	51
Şekil 3.1. ELM sistemi ile siyanür gideriminin şematik gösterimi	56
Şekil 3.2. Emülsifikasyon işleminde kullanılan homojenizer	56
Şekil 3.3. Emülsifikasyon işlemi	57
Şekil 3.4. Emülsiyonların incelendiği ve fotoğraflandığı mikroskop	57
Şekil 3.5. Reaktör kabı ve karıştırıcının şematik gösterimi	58
Şekil 3.6. Karıştırıcılı reaktör ve 4 düz bıçaklı karıştırıcı	59
Şekil 4.1. Çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim	81
Şekil 4.2. Çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler	82
Şekil 4.3. Çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri	82
Şekil 4.4. Çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri	83
Şekil 4.5. Çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM Sistemi arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları	83
Şekil 4.6. Çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri	84
Şekil 4.7. Çözücü bileşimindeki değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim	86
Şekil 4.8. Çözücü bileşimindeki değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler	87
Şekil 4.9. Çözücü bileşimindeki değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri	87
Şekil 4.10. Çözücü bileşimindeki değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri	88
Şekil 4.11. Çözücü bileşimindeki değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM Sistemi arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları	88
Şekil 4.12. Çözücü bileşimindeki değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri	89

ŞEKİLLER LİSTESİ(devam)

	Sayfa No
Şekil 4.13. İç siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim	90
Şekil 4.14. İç sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler	91
Şekil 4.15. İç sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri	91
Şekil 4.16. İç sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri	92
Şekil 4.17. İç sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM Sistemi arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları	92
Şekil 4.18. İç sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri	93
Şekil 4.19. İç sucul Faz Reaktif Türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim	94
Şekil 4.20. İç sucul faz reaktif türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler	95
Şekil 4.21. İç sucul faz reaktif türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri	95
Şekil 4.22. İç sucul faz reaktif türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri	96
Şekil 4.23. İç sucul faz reaktif türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları	97
Şekil 4.24. İç sucul faz reaktif türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri	97
Şekil 4.25. İç sucul faz ile membran faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim	98
Şekil 4.26. İç sucul faz ile membran faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler	99
Şekil 4.27. İç sucul faz ile membran faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri	100
Şekil 4.28. İç sucul faz ile membran faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri	100
Şekil 4.29. İç sucul faz ile membran faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları	101

ŞEKİLLER LİSTESİ(devam)

	Sayfa No
Şekil 4.30. İç sucul faz ile membran faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri	101
Şekil 4.31. Emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim	102
Şekil 4.32. Emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler	103
Şekil 4.33. Emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri	103
Şekil 4.34. Emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri	104
Şekil 4.35. Emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları	105
Şekil 4.36. İç sucul faz ile membran faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri	105
Şekil 4.37. Membran faz yüzey aktif madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim	106
Şekil 4.38. Membran faz yüzey aktif madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler	107
Şekil 4.39. Membran faz yüzey aktif madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri	107
Şekil 4.40. Membran faz yüzey aktif madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri	108
Şekil 4.41. Membran faz yüzey aktif madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları	108
Şekil 4.42. Membran faz yüzey aktif madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri	109
Şekil 4.43. Membran faz farklı yüzey aktif madde kullanımının siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim	111

ŞEKİLLER LİSTESİ(devam)

	Sayfa No
Şekil 4.44. Membran faz farklı yüzey aktif madde kullanımının siyanür giderimi üzerine etkisinin İncelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler	111
Şekil 4.45. Membran faz farklı yüzey aktif madde kullanımının siyanür giderimi üzerine etkisinin İncelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri	112
Şekil 4.46. Membran faz farklı yüzey aktif madde kullanımının siyanür giderimi üzerine etkisinin İncelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri	112
Şekil 4.47. Membran faz farklı yüzey aktif madde kullanımının siyanür giderimi üzerine etkisinin İncelendiği ELM sistemi arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları	113
Şekil 4.48. Membran faz farklı yüzey aktif madde kullanımının siyanür giderimi üzerine etkisinin İncelendiği ELM sisteminde emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri	113
Şekil 4.49. Emülsiyon faz taşıyıcı madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim	114
Şekil 4.50. Emülsiyon faz taşıyıcı madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler	115
Şekil 4.51. Emülsiyon faz taşıyıcı madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri	115
Şekil 4.52. Emülsiyon faz taşıyıcı madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri	116
Şekil 4.53. Emülsiyon faz taşıyıcı madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları	116
Şekil 4.54. Emülsiyon faz taşıyıcı madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri	117
Şekil 4.55. Taşıyıcı madde kullanılarak membran faz çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim	118
Şekil 4.56. Taşıyıcı madde kullanılarak membran faz çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler	119
Şekil 4.57. Taşıyıcı madde kullanılarak membran faz çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri	119
Şekil 4.58. Taşıyıcı madde kullanılarak membran faz çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri	120

ŞEKİLLER LİSTESİ(devam)

	Sayfa No
Şekil 4.59. Taşıyıcı madde kullanılarak membran faz çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları	120
Şekil 4.60. Taşıyıcı madde kullanılarak membran faz çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri	121
Şekil 4.61. Dış sucul faz siyanür konsantrasyonu değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim	122
Şekil 4.62. Dış sucul faz siyanür konsantrasyonu değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler	123
Şekil 4.63. Dış sucul faz siyanür konsantrasyonu değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri	123
Şekil 4.64. Dış sucul faz siyanür konsantrasyonu değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri	124
Şekil 4.65. Dış sucul faz siyanür konsantrasyonu değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemlerinin arıtım sonrası genel fiziki durumlarının fotoğrafları	124
Şekil 4.66. Dış sucul faz siyanür konsantrasyonu değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonun arıtım öncesi görüntüleri	124
Şekil 4.67. Dış sucul faz pH değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim	126
Şekil 4.68. Dış sucul faz pH değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler	127
Şekil 4.69. Dış sucul faz pH değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri	127
Şekil 4.70. Dış sucul faz pH değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri	128
Şekil 4.71. Dış sucul faz pH değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemlerinin arıtım sonrası genel fiziki durumlarının fotoğrafları	128
Şekil 4.72. Dış sucul faz pH değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonun arıtım öncesi görüntüleri	128
Şekil 4.73. Membran stabilitesinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim	130
Şekil 4.74. Membran stabilitesinin incelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler	130

ŞEKİLLER LİSTESİ(devam)

	Sayfa No
Şekil 4.75. Membran stabilitesinin incelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri	131
Şekil 4.76. Membran stabilitesinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri	131
Şekil 4.77. Membran stabilitesinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz sodyum konsantrasyonundaki değişim	132
Şekil 4.78. Membran stabilitesinin incelendiği ELM Sistemlerinin arıtım sonrası genel fiziki durumlarının fotoğrafları	132
Şekil 4.79. Membran stabilitesinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri	132
Şekil 4.80. Sıfırıncı dereceden reaksiyonun grafiksel gösterimi	134
Şekil 4.81. Birinci dereceden reaksiyonun grafiksel gösterimi	135
Şekil 4.82. İkinci dereceden reaksiyonun grafiksel gösterimi	136

ÇİZELGELER LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Çeşitli endüstriyel proseslerde kullanılan ve proses atıklarında ortaya çıkan siyanür bileşikleri ve kompleksleri	5
Tablo 2.2. Kaplama atıksularında tipik siyanür konsantrasyonları	9
Tablo 2.3. Kömür gazlaştırma ve koklaştırma atıksularında tipik siyanür konsantrasyonları	10
Tablo 2.4. Bazı endüstriyel atıklarda bulunan siyanür konsantrasyonları	11
Tablo 2.5. Bazı ülkeler ve uluslararası organizasyonlar tarafından içme sularında müsaade edilen maksimum konsantrasyonları	15
Tablo 2.6. Çeşitli ülkelerde endüstriyel atıkların kanalizasyon deşarjında öngörülen maksimum siyanür konsantrasyonları	16
Tablo 2.7. Çeşitli sucul mikroorganizmalar için karşılaştırmalı toksisite değerleri	16
Tablo 2.8. Farklı mikroorganizmalar için farklı cynometalik komplekslerin toksisite limiti	17
Tablo 2.9. Farklı yaşam formları için siyanür toksisitesi	17
Tablo 2.10. Farklı siyanür formlarının küçük tatlı su balığı üzerindeki toksisitesi	18
Tablo 2.11. Değişik CN ⁻ türlerinin biyolojik etkileri	19
Tablo 2.12. Siyanür gideriminde kullanılan atıksu arıtım proseslerinin genel verimlilikleri	20
Tablo 2.13. Ayırma prosesleriyle ilgili teknik özellikler	28
Tablo 2.14. Sıvı membranlarda kullanılan kimyasal taşıyıcılar	37
Tablo 2.15. Sıvı membran sistemlerinde kullanılan bazı organik çözücülerin fizikokimyasal özellikleri	38
Tablo 2.16. ELM prosesinin kullanım alanları	43
Tablo 2.17. Tip1 hızlandırma için emülsiyon sıvı membran sistemleri	47
Tablo 2.18. Tip2 hızlandırma için emülsiyon sıvı membran sistemleri	48
Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda membran oluşturmak amacıyla kullanılan katkı maddeleri ve ticari adları	55
Tablo 3.2. Literatür ve mevcut çalışmada kullanılan reaktör boyutları	58
Tablo 3.3. Çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	61
Tablo 3.4. Çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları	61
Tablo 3.5. Çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	62
Tablo 3.6. Çözücü bileşimlerinin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları	62
Tablo 3.7. İç sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	63
Tablo 3.8. İç sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları	64
Tablo 3.9. İç sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	65

ÇİZELGELER LİSTESİ(devam)

	Sayfa No
Tablo 3.10. İç sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları	65
Tablo 3.11. İç sucul faz ile membran faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	66
Tablo 3.12. İç sucul faz ile membran faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları	67
Tablo 3.13. Emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	68
Tablo 3.14. Emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları	68
Tablo 3.15. Membran faz yüzey aktif madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	70
Tablo 3.16. Membran faz yüzey aktif madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları	70
Tablo 3.17. Membran faz farklı yüzey aktif madde kullanılmasının siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	71
Tablo 3.18. Membran faz farklı yüzey aktif madde kullanılmasının siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları	71
Tablo 3.19. Membran faz taşıyıcı madde miktarının ELM sistemi ile siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	72
Tablo 3.20. Membran faz taşıyıcı madde miktarının ELM sistemi ile siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları	73
Tablo 3.21. Taşıyıcı madde kullanılarak membran faz çözücü türünün değişiminin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	74
Tablo 3.22. Taşıyıcı madde kullanılarak membran faz çözücü türünün değişiminin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları	74
Tablo 3.23. Dış sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	75
Tablo 3.24. Dış sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları	76
Tablo 3.25. Dış sucul faz pH değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	77
Tablo 3.26. Dış sucul faz pH değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları	77

ÇİZELGELER LİSTESİ(devam)

	Sayfa No
Tablo 3.27. Membran stabilitesinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları	78
Tablo 3.28. Membran stabilitesinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları	79
Tablo 4.1. Deneylerde kullanılan sentetik atıksuyun özellikleri	80
Tablo 4.2. Çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney bulguları	81
Tablo 4.3. Çözücü bileşimindeki değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney verileri	85
Tablo 4.4. İç sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney verileri	90
Tablo 4.5. İç sucul faz reaktif türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney derileri	94
Tablo 4.6. İç sucul faz ile membran faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney verileri	98
Tablo 4.7. Emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney verileri	102
Tablo 4.8. Membran faz yüzey aktif madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney verileri	106
Tablo 4.9. Membran faz farklı yüzey aktif madde kullanımının siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney verileri	110
Tablo 4.10. Emülsiyon faz taşıyıcı madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney verileri	114
Tablo 4.11. Taşıyıcı madde kullanılarak membran faz çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney verileri	118
Tablo 4.12. Dış sucul faz siyanür konsantrasyonu değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney verileri	122
Tablo 4.13. Dış sucul faz pH değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney verileri	125
Tablo 4.14. Farklı pH değerlerinde atıksuyun karışım sonrası siyanür konsantrasyonları	126
Tablo 4.15. Membran stabilitesini belirlenmesi çalışmalarında kullanılan ELM sistemi deney verileri	129
Tablo 4.16. Zamana bağlı olarak membran kırılma oranları	133
Tablo 4.17 Zamana bağlı olarak dış fazda siyanür konsantrasyonundaki değişim	134

1. GİRİŞ

Hızlı kentleşmeye ve endüstrileşmeye bağlı olarak oluşan atıksu miktarı devamlı olarak artmaktadır. Evsel atıksuların yapısı devamlı değişmekte olup, bilinen kirleticilerin yanında artan bir şekilde sentetik maddeler bu suların kirliliğini devamlı değiştirmektedir.

Çevremizde yakından tanınan toksik unsur ve kirleticiler arasında siyanürün büyük bir önemi vardır. Doğal ortamlarda rastlanılan bitkisel kaynaklı siyanür bileşiklerinin yanı sıra asıl problem oluşturanları endüstriyel atıklarla çevreye verilen siyanür bileşikleridir(Küçükgül ve Şengül, 1987).

Siyanür, yılda 2-3 milyon ton civarında endüstriyel ölçekte üretilir ve bu nedenle birçok farklı endüstriyel atıksuda görülür. Endüstriyel atıksularda rastlanılan konsantrasyonlar genellikle 0,01-10.000 mg/L aralığındadır ve bunların çoğu HCN'den daha az toksik olan kompleks siyanür türleridir. Siyanür kirlenmesi, nişasta gibi besinlerin yüksek konsantrasyonlarını içeren tarımsal ürünlerin işlenmesinde de meydana gelir(Gijzen, vd, 2000).

Siyanür içeren atıksuların içme suyu kaynaklarını kirletmesi nedeniyle içme sularında bulanabilir. Ayrıca özellikle az gelişmiş ülkelerde nişasta tüketimine bağlı olarak insanlara besinler yoluyla geçmektedir(WHO, 1996).

Siyanür içeren atıksuların detoksifiye edilmesi için kullanılan proseslerinin çoğu, oksidasyon prosesleri üzerine kurulmuştur. Bu proseslerde, siyanür genellikle daha az toksik olan siyanata okside edilir, ek oksidasyon reaktifleri prosesi pahalılaşması nedeniyle azotun tamamı sadece ender olarak parçalanmaktadır(Roques, 1996). İyon değiştirme prosesleri diğer arıtım yöntemlerinden farklıdır ve siyanür yok edilmesiyle sonuçlanmaz.

Endüstriyel nitelikli bir kirletici olan siyanür, buharlaştırma, biyolojik bozunma ve fotokimyasal ışık (UV) ile ayrışma yolları ile doğal olarak belli bir ayrışmaya uğruyorsa da; siyanür gideriminin hızlı ve kontrollü bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için alternatif arıtım teknolojileri kullanılmalıdır (Cheremisinoff, 1995).

Bu alternatif yöntemlerden biri de Emülsiyon Sıvı Membran Sistemleri ile siyanür giderimidir. Emülsiyon sıvı membranlar (ELM) genelde; dış, membran ve iç olmak üzere üç fazdan meydana gelir. Dış faz ekstrakte edilecek maddeyi

içerir. Membran faz fiziksel olarak dış ve iç fazı birbirinden ayırır. İç faz veya alıcı faz ise dış fazdan alınmış olan maddeyi geri difüze olamayan formlarına çevirir(Devulapalli ve Jones, 1999). Bir ELM prosesi, iki birbirine karışmaz faz arasında bir emülsiyon oluşturulması ve ekstraksiyon için bu emülsiyonun üçüncü bir faza(sürekli faz) disperse edilmesiyle hazırlanır(Bhowal ve Data, 2001).

Bu tez çalışmasında siyanür giderimine yeni bir yaklaşım getirmek amacıyla, Türkiye’de henüz kullanılmayan ve dünya literatüründe fazla bulunmayan dolayısıyla bu bağlamda yeni sayılabilecek bir teknik kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda; iç sucul faz sıyırıcı reaktifi olarak farklı konsantrasyonlarda sodyum hidroksit ve sodyum klorür çözeltileri; çözücü madde olarak parafin, kerosen, toluen ve kloroform; taşıyıcı- iyon değiştirici-ekstrakte edici TOACI ve emülsifiyer- yüzey aktif madde olarak da Span 80 ve Tween 85 kullanılmıştır. ELM Sistemini oluşturan tüm parametreler değiştirilerek farklı kombinasyonlarda deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiş olup siyanür atıksudan %99,85 verimle başarılı ile giderilmiştir.

2.GENEL BİLGİLER

2.1.Siyanür

2.1.1. Siyanür ve Özellikleri

Siyanürler, doğal ve insandan kaynaklarından oluşan ve gaz, sıvı ve katı formda insanlar için zehirli olan CN^- 'ü içeren tüm kimyasal komplekslerin değişen derecelerde bileşiklerinin geniş bir aralığını kapsar(WHO, 2004).

Kimyasal bir bileşik olan siyanür bir karbon ve bir azot atomundan oluşur ve CN kimyasal formülü ile gösterilir. Siyanür molekülünün genel kimyasal yapısı Şekil 2.1. de verilmiştir.

$[\text{He}] 2s^2 2p^2$				$[\text{He}] 2s^2 2p^3$				
<u>+4</u> +2 <u>-4</u>				+5 +4 +3 +2 <u>-3</u>				
6	C	2,5 4492 3825	7	N	3,1 -210 -196			
Karbon			Azot					
12.011			14,0067					

Şekil 2.1. Siyanür molekülünün genel kimyasal yapısı

Siyanürleri ve bileşiklerini başlıca üç ayrı başlık halinde incelemek mümkündür.

- Doğal ortamlarda bulunan siyanür bileşikleri
- Reaksiyon sırasında yan ürün olarak oluşan siyanür bileşikleri
- Endüstriyel işlemler sonucu çevreye verilen siyanür bileşikleri

Siyanür, serbest veya çeşitli bileşikler halinde bulunan CN^- iyonudur. Siyanür (CN) ve tiyosiyanat (SCN) iyonları, siyanür tuzları ve CN fonksiyonel gruplar bazında siyanat (OCN) ve siyanojen (C_2N_2) içeren siyanür bileşikleri inorganik, nitril grubu içeren siyanür bileşikleri ise organik yapıdadırlar. Siyanürün anorganik bileşikleri 3 ana grup altında incelenebilir;

- Basit siyanürler
- Toplam siyanürler

c) Kompleks siyanürler

2.1.1.1. Basit Siyanürler

Tüm diğer bileşiklerde olduğu gibi karbon ve azotun oluşturduğu (-1) değerlikli iyonla sahip (-C-N-) bileşikleridir. Bu gruptaki bileşikler de kendi aralarında 3 ayrı grupta toplanır;

Serbest Siyanürler: 3 ayrı fiziksel halde bileşikler halinde bulunan CN-taşıyanlardır. En yaygın görünen HCN (hidrojen siyanür) gaz halde veya bunun sudaki çözeltisidir. Suda çok iyi çözünen HCN, CN⁻'den daha zehirli ve -26°C'de kaynayan renksiz bir gazdır. Sudaki çözünürlüğü gaz fazdaki kısmi basıncına, sıcaklığa ve sulu ortamın pH'sına bağlıdır.

Basit Siyanürler: A(CN)_a şeklinde tanımlanan siyanür bileşikleridir. Bu formülde (A) sodyum, potasyum gibi alkaliler, amonyum veya metal katyonları olabilir. Bu katyonun değeri ise (a) olur. Aynı zamanda bileşikteki siyanür iyonun sayısıdır. Örnek olarak Ba(CN)₂ veya Cd(CN)₂ verilebilir.

Zayıf Siyanür Kompleksleri: Bunlar sulu ortamda hemen basit veya serbest siyanürlere dönüşürler. Kurşun, kadmiyum ve çinko siyanür kompleksleri bu sınıfa örnek verilebilir; (K₂(Cd(CN)₄), (K₂(Mn(CN)₄), (Na₂(Ni(CN)₄).

2.1.1.2. Toplam Siyanürler

Ancak gün ışığının bulunduğu ortamda gerçekleşebilen reaksiyonlar sonunda parçalanarak basit siyanür bileşiklerine dönüşen kuvvetli siyanür kompleksleridir. Örnek olarak ferrisiyanür (Fe(CN)₆⁻³, ferrosiyanür (Fe(CN)₆⁻⁴, tiyosiyanat (CNS)⁻, hekzasiyanokobalt (Co(CN)₆)⁻³ verilebilir.

2.1.1.3. Kompleks Siyanürler

Kuvvetli siyanür kompleks bileşikler olup hesap yoluyla aşağıdaki bağıntı yardımıyla belirlenebilir:

$$\text{Kompleks Siyanürler} = \text{Toplam Siyanürler} - \text{Basit Siyanürler}$$

Diğer anorganik siyanür bileşiklerine örnek olarak çinko, kadmiyum, kurşun, bakır, gümüş, altın, nikel, kobalt, krom ve civa örnekleri verilebilir(Şengül ve Müezzinoğlu, 1995).

Çeşitli endüstriyel proseslerde kullanılan ve proses atıklarında ortaya çıkan siyanür bileşikleri ve kompleksleri Tablo 2.1. de gösterilmiştir(Aydiner, 1999).

Tablo 2.1: Çeşitli endüstriyel proseslerde kullanılan ve proses atıklarında ortaya çıkan siyanür bileşikleri ve kompleksleri(Aydiner, 1999).

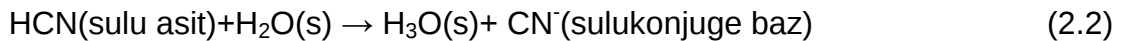
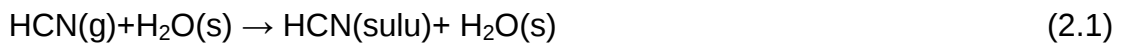
Siyanür Bileşik ve Kompleksleri	
1. Serbest siyanürler	HCN, CN ⁻ , CNBr
2. Basit siyanürler	NaCN, KCN, NH ₄ CN, Cd(CN) ₂ , Ca(CN) ₂ , Pb(CN) ₂ , Ni(CN) ₂ , K ₃ Fe(CN) ₂ , K ₄ Fe(CN) ₂ , AgCN, Hg(CN) ₂ , Zn(CN) ₂
3. Zayıf siyanür kompleksleri	Zn(CN) ₄ , Cd(CN) ₃ , Cd(CN) ₄ , Zn(CN) ⁻² , Cd(CN) ⁻²
4. Orta derecede kuvvetli kompleksler	Cu(CN) ₂ , Ca(CN) ₃ , Ni(CN) ₄ , Ag(CN) ₂
5. Kuvvetli kompleksler	Fe(CN) ⁻² , Fe(CN) ⁻⁴ , Co(CN) ⁻⁴
6. Organik siyanür bileşikleri	Asetonitril, etil siyanür, glikonitril

2.1.1.4. Siyanürlerin Gaz Ortamdaki Davranışı

Siyanürün gaz bileşiği HCN'dir. Atmosferde doğal olarak bulunmayıp, bazı proseslerde baca gazı bileşiminde veya diğer siyanür bileşiklerinin asidik ortamda bozunarak serbest hidrojen siyanürü oluşturması ile meydana gelir. Oldukça korozyif (paslandırıcı) nitelikli olan HCN'nin sudaki çözünürlüğü yüksek olup, gazın kısmi basıncı, suyun sıcaklığı ve pH'sı bu çözünürlüğü belirler.

2.1.1.5. Siyanürlerin Sıvı Ortamda Davranışı

HCN gazı veya serbest siyanür bileşikleri sulu ortamda çözünür ve ayrışarak hidronyum ve siyanür iyonlarını oluşturur:



Bu denklemlerden görülen birer denge reaksiyonu olup, ayrıışan miktar, reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonlarına ve ortamın kimyasal özelliklerine bağlıdır.

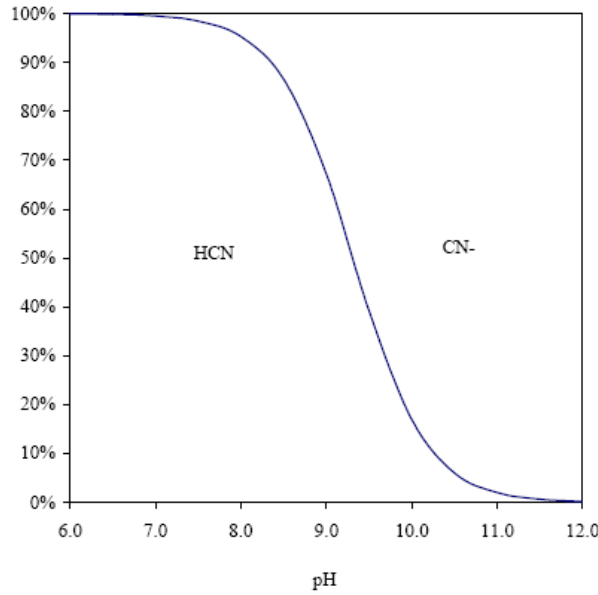
$$K_a = \frac{(H_3O^+)(CN^-)}{(HCN)} = 7.2 \times 10^{-10} \quad (2.3)$$

2.1.1.6. Siyanürlerin Asidik ve Bazik Ortamda Davranışı

HCN'nin sudaki ayrışmasının ortam pH'ına bağlı olduğunu gösteren; 2.3 denkleminde ve denge sabitinin sayısal değerinden yararlanarak, ayrıışmış CN^- 'nin ayrıışmamış HCN'ye oranını bulmak için, 2.4. denklemi elde edilir.

$$\frac{(CN^-)}{(HCN)} = \frac{7.20 \times 10^{-10}}{(H^+)} \quad (2.4)$$

Burada (H_3O^+) yerine (H^+) kullanılmış, diğer bir ifadeyle pH değıştikçe ayrıışmışlık oranı (%) olarak, pH=7 ve daha aşağıları için %1,0; pH=8 için %6.7; pH=9 için %42; pH=10 için %82 bulunmuştur(Şengül ve Müezzinoğlu, 1995). pH'a bağlı olarak serbest HCN'ün değışimi Şekil 2.2.'de verilmiştir.



Şekil 2.2. pH'a bağlı olarak CN-HCN değışimi

2.1.2.Siyanür ve Siyanür İçeren Atıksuların Kaynağı

Siyanürler hem doğal yollardan mikroorganizmalar tarafından düşük konsantrasyonlarda hem de endüstriyel kaynaklardan üretilmekte ve çevreye salınmaktadır(Dictor vd., 1997).

Siyanür içeren atıkları oluşturan endüstrilerin sayıları ve ürettikleri atıklar gün geçtikçe artmaktadır. Bu atıklar her zaman çevre için çok ciddi arıtım problemleri meydana getirmektedir(Roques, 1996). Bu endüstriler; siyanür içeren atıksuların büyük miktarlarını deşarj eder ve bu atıklar ağır metallerin(bakır, nikel, çinko, gümüş, demir) önemli miktarlarını da içerir. Siyanür iyonlarının yüksek reaktifliği nedeniyle değişken, stabil ve toksik metal kompleksler kendiliğinden oluşur(Patil ve Paknikar, 2000). Siyanür içeren atıksuları olan endüstriler ve bu endüstrilerde siyanürün kullanım alanları aşağıda verilmiştir;

- Petrol rafinerilerinde kraking işlemi ile oluşan ve soğutma suları ile ortama verilen serbest, basit ve kompleks siyanürler;
- Kok ve havagazı fabrikalarında, koklaşma fırınlarında oluşan ve ortama verilen her tür siyanür bileşikler;
- Maden işletmelerinde, cevher zenginleştirme ve geliştirme amacıyla kompleks siyanür bileşiklerinin kullanılması ve yıkama sularıyla ortama verilmesi;
- Metal sanayinde; maden işleme, eritme fırınlarında, kompleks siyanür bileşikler nedeniyle ortama verilen siyanür bileşikler;
- Tekstil sanayinde boya maddesi olarak kullanılan kompleks siyanür bileşikler nedeniyle ortama verilen siyanür bileşikler;
- Renkli fotoğraf ve film banyosu yapan laboratuarlarda renk geliştirme ve ve sabitleştirme işlemleri için kullanılan kompleks siyanür bileşiklerinin yıkama sularıyla birlikte alıcı ortama verilmesiyle oluşanlar;
- Kaplama sanayinde üretilen basit ve organik siyanür bileşiklerinin pestisid, insektisit hatta kemirgenlere karşı kullanılması, hastanelerde cerrahi aletlerin dezenfeksiyonunda kullanılan inorganik basit siyanürlerin alıcı ortama verilmesi ile oluşan siyanür atıklar ve

- Meyve ve tohum işleyen tesislerde oluşan serbest siyanürlerdir(Küçükgül ve Şengül, 1995).

Siyanür kirlenmesi, nişasta gibi besinlerin yüksek konsantrasyonlarını içeren tarımsal ürünlerin işlenmesinde de meydana gelir(Gijzen, vd, 2000). Nişasta üretimi süresince, enzimatik hidrolizi izleyen CN^- oluşumu ile cynoglycodize oluşur. Nişasta türlerine(cynoglycodise miktarına) bağlı olarak, atıksularda siyanür konsantrasyonu 200 mg/L'den yüksektir(Siller ve Winter, 1998).

Siyanürün diğer bir kaynağı da otoyollarda kullanılan buz çözücü tuzlardır. Buz çözmek için kullanılan ticari tuzlar; antikek ajanı olarak ferrosiyanür komplekslerini içerir. Bu kompleks siyanür bileşikler, HCN'e alıcı sularda ve yeraltı sularında parçalanabilir. Tuzdaki siyanürün kuru ağırlığı %0,01 olmasına rağmen kar eriyiği akışıyla büyük su kütlelerinde su kalitesi problemi görülür(Novonty vd., 1998).

- Sodyum siyanür ($NaCN$) veya hidrosiyanik asit (HCN) gibi siyanür bileşikler endüstriyel proseslerde yağın bir şekilde kullanılmaktadır. Batı dünyasında üretilen HCN , $NaCN$ 'ün 5 katı civarındadır. HCN üretimini %80 'inin madencilik sektöründe altın, gümüş üretiminde kullanıldığı görülmektedir. Örnek vermek gerekirse, ABD'de $NaCN$ üretiminin 130 000 yıl/ton olduğu ve tüketimini % 90'nın madencilik sektöründe olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye de ise yılda 1500 ton/yıl $NaCN$ ithal edilmektedir. Bu miktarın 600-800 ton/yıl'ı Etibank tarafından gümüş üretiminde kullanılmaktadır. Geriye kalan miktarın galvanizleme, gıdaların korunması, dericilik vb. sektörlerde kullanıldığı tahmin edilmektedir(Küçükgül ve Şengül, 1995). Kaplama atık sularındaki tipik siyanür konsantrasyonları Tablo 2 2'de verilmiştir(Patterson, 1985).

Bu atık sulardaki siyanür konsantrasyonu, piroliz ve sıvılaştırma esnasında zayıf amonyum sıvısı, organik yağlar, amonyak, fenol, toluen, ksilen gibi kirleticilerin yanı sıra siyanür ve tiyosiyanat önemli birer kirletici olarak ortaya çıkmaktadır. Kömür gazlaştırma ve koklaştırma işleminin farklı proses aşmalarında oluşan atıksulardaki tipik siyanür konsantrasyonları Tablo 2.3' te verilmiştir(Aydiner, 1999; Patterson, 1985).

Tablo 2.2: Kaplama atıksularında tipik siyanür konsantrasyonları(Patterson, 1985).

Proses	Siyanür Konsantrasyonu(mg/L)
Kaplamada durulama suları	1,4-256
Parlatma banyo suları	15-20
Alkali temizleme banyosu	4000-8000
Kaplama banyosu	30000-10000
-Pirinç kaplama	16000-48000
-Bronz kaplama	40000-50000
-Kadmiyum kaplama	20000-67000
-Bakır kaplama	15000-67000
-Gümüş kaplama	12000-60000
-Kalay-çinko kaplama	40000-50000
-Çinko kaplama	4000-64000

Kömür gazlaştırma işlemi esnasında HCN, NH₃, H₂S ve CO₂ gibi gazlar oluşmaktadır. Bu gazlar yıkama sularında çözünmektedir. Kömürün yapısında buluna amino ve benzeri gruplardaki azot, gazlaştırma şartlarında serbest hale geçmektedir. Karbonlaştırmanın birinci basamağında ortaya çıkan CH₄, C₂H₂ ve CO gibi ürünler, 204°C den daha yüksek sıcaklıklarda ortamdaki NH₃ gazı ile ikincil bir reaksiyona girerek CN oluşturmaktadırlar(Luthy ve Bruce, 1979). Diğer taraftan, kömürün yapısında bulunan pridin, polisülfid (Sx²) ve tiyosülfid (S₂O₃)²⁻ iyonları, siyanür iyonu ile reaksiyona girerek tiyosiyanat (SCN) oluşumuna sebebiyet vermektedirler.

Elektro kaplama, kömür gazlaştırma ve koklaştırma prosesleri dışında diğer proses atıksularında bulunabilecek CN konsantrasyonları Tablo 2.3'te verilmiştir. Demir çelik sanayinde; üretim esnasında demirin yüzeyini sertleştirmek için kullanılan atıklar ve sertleştirme işlemlerinin yapıldığı tuz banyoları %10-15 civarında konsantre atık siyanür içermektedir(Aydiner, 1999).

Siyanür metal kaplama sanayi dışında en çok kullanıldığı sanayi dallarından bir diğeri de altın ekstraksiyonu işlemleridir. Bu işlemlerde siyanür kullanılmasıdaki amaç, altının çözünerek cevherden ayrıştırılmasıdır. Siyanür kaynağı olarak genellikle NaCN kullanılır ve miktarı yaklaşık 0,4536 kg/ton çözelti'dir. Ekstraksiyon çözeltisinin pH'sını 9-11 aralığında tutmak için

genellikle sönmemiş kireç (CaO) ve kostik (NaOH) tercih edilir(Ritcey ve Ashbrook, 1979)

Tablo 2.3: Kömür gazlaştırma ve koklaştırma atıksularında tipik siyanür konsantrasyonları(Aydiner, 1999; Patterson, 1985).

Proses	Siyanür Konsantrasyonu
Kok fabrikası atık suları	
-Kok fırını sıvıları	0-8
-Durultma tankı	8
-Son yoğunlaştırma	196
-Benzol ayırma	2736
-Yağ üretim tesis ayırıcı	104
-Harcanan kireç sıvısı	4
Kok fabrikası amonyum sıvısı	1.6-60
Kok fabrikası atığı	10-110
Kömür gazifikasyon (enerji amaçlı)	0.5-1
Evsel kok üretimi(Linyit)	0.1-7.6
Evsel kok üretimi(Maden kömürü)	5.2-6.1
Kok fabrikası distilasyon sıvıları	10-100
Synthane prosesi atıksuları	0.1-0.6
Hygas prosesi atıksuları	0.1-0.7

Altın cevheri eldesinde oluşan ekstraksiyon atığındaki CN^- 'ü ayrıştırma işlemleri; doğal ayrıştırma, evaporasyon, H_2O_2 ile oksidasyon ve $FeSO_4$ üzerine adsorbsiyondur. İlk üç proses, ekstraksiyon atığından siyanür indirgenmesinde sıkça kullanılmaktadır. Diğer taraftan altın cevherinde bulunan As_2S_2 , As_2S_3 , Sb_2S_3 , Fe^{2+} , Fe^3 , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} asitler, organik maddeler ve karbonatlı maddeler ile çözeltideki çözünmüş oksijeni kullanmak altının çözünmesini geciktirmektedir.

Altın ekstraksiyonu prosesinde ortaya çıkan en önemli problem ekstraksiyon atığında kalan siyanürdür. Ekstraksiyon atığında absorblanan siyanür, çevre ve insan sağlığı açısından çok tehlikeli bir özellik arz etmektedir. Bununla birlikte ekstraksiyon işlemi esnasında oluşan zayıf metel komplekslerinde siyanür iyon haline geçebilmektedir. Ekstraksiyon çözeltisinde

pH=0'dan büyük olduğunda siyanür serbest halde çözeltide kalmaktadır. Eğer pH=9'dan küçük ise çözeltide serbest halde bulunan siyanür iyonu, atmosfer veya su ile reaksiyona girerek çok zehirleyici olan HCN gazını oluşturmaktadır.

Tablo 2.4:Bazı endüstriyel atıklarda bulunan siyanür konsantrasyonları (Patterson, 1985).

Endüstriyel Proses	Siyanür Konsantrasyonu (mg/L)
Maden ergitme fırını gaz temizleme suları	0.2-48.5
Renkli film yıkama suları	71
HCN üretimi	14-42
Altın cevheri ekstraksiyonu	18.2-22.3
Patlayıcı üretim	0.0-2.6
Petrol rafinasyonu	0.0-1.5
Boya ve mürekkep eldesi	0.0-2.0
Demir alaşımı eldesi yıkama suları	0.7-5.4

Ekstraksiyon çözeltisinin çözünmüş serbest siyanür konsantrasyonu düşükse çözeltinin biyolojik arıtılabilirliği kolay olmakta, artan konsantrasyon değerlerinde arıtım verimi azalmaktadır.

Ekstraksiyon atığının biriktirildiği deponi alanları atmosferik şartlardan etkilenmektedir. Gerçi uzun zaman periyotlarında gerçekleşen yağışlar ve yüksek sıcaklıklar nedeniyle ekstraksiyon atığındaki siyanür konsantrasyonu artmaktadır. Ayrıca deponi alanının topografyası, güneşlenme alanı ve atmosferden absorblanan hava miktarı da atığının siyanür konsantrasyonunu etkilemektedir. Örneğin; eğimli bir arazide, nüfuz eden hava ve güneşlenme miktarını artması, ayrılan siyanür miktarının artmasına neden olmaktadır (Aydiner, 1999).

2.1.3.Siyanür ve Bileşiklerinin Toksik Etkileri

2.1.3.1.Siyanür ve Bileşiklerinin İnsanlar Üzerine Toksik Etkileri

Siyanür yeme, soluma ve deri ile temas yolları ile canlı vücuda girmektedir. HCN ve diğer siyanür bileşiklerinin etkileri; solunum eksikliği ve hücrelere ve sinir sistemi dokularına oksijen taşınımının engellenmesi, sitokrom

oksidaz ve diğer enzim sistemlerine inhibisyon, laktik asit dengesinin bozulması ve dokularda ölüm gözlenmesi şeklinde kendini göstermektedir(Aydiner, 1999).

Siyanüre maruz kalma süresine bağlı olarak oluşan etkiler; *akut* 14 gün veya daha az süre; *orta* 15-365 gün ve *kronik* 365 gün ve daha fazla şeklinde ifade edilebilir.

Siyanür, B₁₂ vitamini seviyelerini düşürebilir ve bu bundan dolayı B₁₂ vitamini eksikliği artar. Tiroit tarafından iyot alımı üzerine etkileri süresince guatr oluşumunun arttığı da gözlemlenmiştir. Tiroit ve özellikle sinir sistemi üzerine kronik etkiler, yüksek derecede siyanür içeren nişasta tüketimine bağlı olarak artar(WHO, 1996).

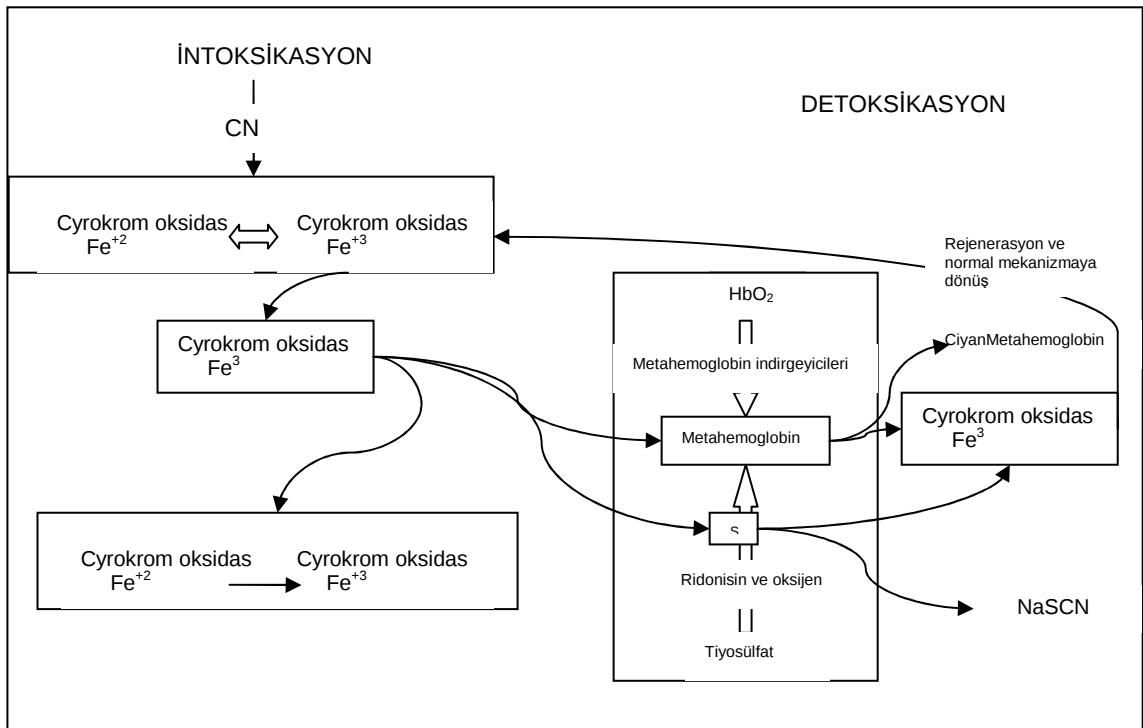
Siyanürün en etkili hali HCN formu olup bu zehirli gaz 2. Dünya Savaşında Yahudi toplama kamplarında insanları öldürmek amacıyla kullanılmıştır. HCN gazı uçucudur, hemen havaya karışır ve atmosferde yarılanma ömrü 1-3 yıldır. Suda ise siyanürün yarılanma ömrü bilinmemektedir. Toprakta siyanür HCN oluşturup havaya karışmasına neden olur. Hidrojen siyanür gazının insanlar için öldürücü olan dozu 546 ppm HCN'ye 10 dakika maruz kalmak olarak bilinir. 110-135 ppm HCN gazının 1 saatten az solunması durumunda bile hayati tehlike oluşmaktadır. Siyanür zehirlenmesinde hedef organlar; merkezi sinir sistemi ve kalptir. Akut zehirlenmenin belirtileri; hareketlerde dengesizlik, kalp hastalarında düzensizlik, koma, solunum güçlüğü ve ölüm şeklindedir. Kronik zehirlenmede en çok etkilenen organlar; merkezi sinir sistemi, üreme sistemi ve tiroit bezleridir.

Çözünmüş ya da gaz halindeki HCN, çok hızlı bir şekilde oral, cilt ve solunum yoluyla insan vücudunda absorblanır, diğer taraftan CN⁻ iyonu sadece oral yolla alınabilir. Vücut içerisinde HCN fizyolojik sıvılarda çözülür ve sonra organizma içerisinde hızla taşınan CN⁻ iyonunun vererek ayrışır. Şekil 2.3'de siyanür için intoksikasyon ve detoksikasyon mekanizmaları gösterilmiştir ve cytochrome oxidase enziminde mevcut demir(3) ve bakır iyonları ile CN⁻ hızla kompleks oluşturur. Bu enzim, moleküler oksijenin elektronlara transferinden sorumlu reaksiyon zincirinde son bağıntıdır. Bu zincir, kanda, solunumda oluşan oksijen taşıyıcıda organik besin maddeleri için hidrojen salınımı boyunca serbest elektronların transferinden sorumludur. Siyanür fiksasyonu, su

oluşumunda protonlar ile reaksiyon için gereken aktif oluşum için oksijen elektronu taşınımını bloke eden Fe^{+3} cyancytochrome oxidase oluşumuna yol açar.

Ağır metal kompleks oluşumuna bu eğilim; demir, bakır ya da kobalt aktif merkezlerini elinde tutan pek çok enzimi inhibe etmede siyanür iyonu kapasitesinden sorumludur ve bu nedenle toksisiteten sorumludur. Cytochrome oxidase, çok duyarlı bir enzimdir ve enzim aktivitesini yarıya indirmek için in vitro her mol enzim için 10^{-8} mol siyanür yeterlidir.

Siyanür iyonu, cyanmethemoglobin oluşturmak üzere methemoglobinde demir varlığında kompleks oluşturur. Bu çeşitli kompleks oluşum reaksiyonları sonucunda, kanda oksijen taşınmamasını izleyen hızlı oksijensiz kalma meydana gelir.



Şekil 2.3. Siyanür intoksikasyonu ve detoksikasyonun iki fazındaki mekanizmaların şematik gösterimi(WHO, 2004)

Organizma, ölümcül dozun altındaki değerlerin plazmada siyanürün elimine edildiği doğal bir mekanizmaya sahiptir. Bu proseste anahtar rol; tiyoşülfatlardan ($\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$) sülfid (SO_3^{-2}) oluşumunu katalizleyen ve CN^- iyonlarını

daha az toksik olan tiyosiyanata (SCN^-) dönüştüren iyonları rhodose transulfurase enzimleri tarafından gerçekleştirir.



En yüksek toksikliğe sahip siyanürler; basit solunum ile oksijensiz kalmayla sonuçlanan HCN ve CN^- iyonları vererek ayrıışan alkali siyanürlerdir. Tam olmayan siyanür kompleksleri de, eğer insan ve hayvan midesinde olan asidik şartlara uğradığında HCN oluşturarak ayrışırlarsa toksiktirler. Siyanür-ağır metal komplekslerinin stabilitesi metal iyonuna bağlı olarak $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Fe}$ sıralamasına göre değişir. En zayıf kompleksler en çok toksik olundır(Roques, 1996).

EPA tarafından verilen içme suyu standartlarında maksimum kirletici seviyesi ve maksimum kirletici seviyesi hedef değerleri 0,2 mg CN^-/L 'dir(Sawyer vd.;1994). Bazı ülkeler ve uluslararası organizasyonları tarafından içme sularında izin verilenmaksimum siyanür konsantrasyonları ise Tablo 2.5 da gösterilmiştir (Aydiner, 1999, Sawyer, 1994).

EPA'ya göre; siyanürün insanlar için tehlikeli oranı aşağıda verilmiştir(La Grega, 1994);

Unsur	Konsantrasyon (mg/L)	Doz (mg/kg.gün)	Referans Doz mg/kg.gün	Tehlikeli Oran Doz/RfD
Siyanür	0.03	$8,57 \cdot 10^{-4}$	0.02	0.04

HCN ve diğer siyanür tuzları çok toksik olmasına karşın metal siyanür kompleksleri daha az toksisiteye sahiptirler. Metal siyanür komplekslerinden Zn ve Cd kompleksleri, suda çok kolay çözündüklerinden dolayı çok toksiktirler. Cu, Ni ve Ag kompleksleri ise suda daha az çözünmeleri nedeniyle daha düşük toksisiteye sahiptirler. Ancak Fe ve Co siyanür komplekslerinin toksisiteleri çok kuvvetli ve kararlı olduklarından dolayı çok daha düşüktür.

Siyanür bileşik ve kompleksleri canlılar üzerinde akut veya kronik etkileme şekillerine sahiptir. Akut toksisite belirtilerinde, baş ağrısı, halsizlik, zihinsel bozukluk, göğüs sıkışması, kalp çarpıntısı, mide bulantısı ve kusma, şok, kriz ve kanamalar, kronik toksisite belirtilerinde ise gözlerde ve burunda tahriş ve yanma,deri iltihabı, ülser, baş ağrısı ve titremeler görülür(Aydiner, 1999). Birkaç ay süreyle düşük seviyelerde siyanür alınması sonucunda yarı

akut etki görülebilmektedir. Bu durum akut ve kronik etkilere ilave olarak canlı üzerinde yorgunluk ve uyku bozukluklarına yol açmaktadırlar(Plunkett, 1987).

Tablo 2.5: Bazı ülkeler ve uluslararası organizasyonlar tarafından içme sularında izin verilen maksimum konsantrasyonları(Aydiner, 1999, Sawyer, 1994).

Ülkeler ve Uluslararası Organizasyonlar	İzin Verilen Maksimum Siyanür Konsantrasyonu (mg/L)	
	Standart	Hedef
ABD	0.2	0.01
Hollanda	0.01	-
Türkiye	0.05	-
AB	0.05	-
WHO	0.05	0.01
Çekoslovakya	0.01	-
Polonya	0.02	-
Macaristan	0.05	-

Evsel ve endüstriyel atık suların birlikte arıtımı söz konusu ise endüstriyel atıksulardaki siyanür toksisitesinin, evsel atık sularla karışması sonucunda belli bir inhibisyon değerini geçmemesi gerekir ki, karışımdaki siyanürün inhibisyon eşik konsantrasyonu 1 mg/L' dir. Bu değer, aktif çamur damlatmalı filtre, anaerobik çürütme nitrifikasyondan oluşan dört farklı arıtma ünitesi için arıtım proseslerinin verimini etkileyecek minimum değerdir. Siyanür içeren endüstriyel atıksuların kanalizasyon sistemlerine deşarj edilebilmeleri ile ilgili çeşitli ülkelerdeki maksimum siyanür konsantrasyonları Tablo 2.6'de verilmiştir (Şengül, 1991).

2.1.3.2.Siyanür ve Bileşiklerinin Diğer Canlılar Üzerine Toksik Etkileri

İlk seyrelmeden sonra deniz ortamında sağlanması gereken su kalitesi kriterleri tablosundan(Anonim, 1992);

Parametre	Ortalama	Günlük Ort.	Herhangibir andaki max.
Siyanür(mg/L)	0.005	0.02	0.05

Tablo 2.6: Çeşitli ülkelerde endüstriyel atıkların kanalizasyon deşarjında öngörülen maksimum siyanür konsantrasyonları(Şengül, 1991)

Ülke	Maksimum Siyanür Konsantrasyonu (mg/L)
ABD	10
İngiltere	10
İsviçre	0.5
İtalya	1
Türkiye	10
Yunanistan	5

Kıta içi su kaynaklarının sınıfları göre kalitesi tablosundan(Anonim, 1992);

Su Kalitesi Parametresi	I. Sınıf	II. Sınıf	III. Sınıf	IV. Sınıf
Siyanür(µg/L)	10	50	100	>100

Dip canlılarına siyanürün etkisi çok değişkendir. Tablo 2.7.'de görüldüğü gibi sucul mikroorganizmaların değişik tipleri için duyarlılık, toksisite ve ölümcül konsantrasyon limitleri arasında bulunan oldukça büyük farklılıklar vardır. Örneğin listelenen en yüksek ve en düşük limitler arasında 67 birim vardır ve ölüm limiti için en yüksek değer arasında 76 birim vardır.

Tablo 2.7: Çeşitli sucul mikroorganizmalar için karşılaştırmalı toksisite değerleri (Roques, 1996).

Organizma	Duyarlılık Limiti (mg/L)	Toksisite Limiti (mg/L)	Ölüm Limiti (mg/L)
<i>Hydra attenuata</i>	2,5	5	7
<i>Planoria tigrina</i>	0,25	1	-
<i>Limnodrillus</i>	7,5	8	11
<i>Bythiniatentaculata</i>	1,25	2,5	9,9
<i>Daphnia magna</i>	0,01	-	0,1
<i>Cyclos stren. ya da vicin</i>	-	-	2,05
<i>Asellus aquaticus</i>	0,5	-	-
<i>Rutilus rutilus</i>	0,1	0,12	0,145

Farklı mikroorganizmalar için metal siyanürünün farklı tipleri için toksisite limiti Tablo 2.8.'de verilmiştir. Mevcut korelasyon, görünür ki; toksisite limiti ve

kompleks için ayrışma sabitleri arasında bulunan; bakır kompleksleri dışında; ortaya konan, stabillite sabiti üzerinde beklenenden daha toksiktir(Roques, 1996). Farklı yaşam formları üzerindeki toksik siyanür konsantrasyonları Tablo 2.9' da verilmiştir(Jorgensen, 1979).

Tablo 2.8: Farklı mikroorganizmalar için farklı metal siyanür komplekslerin toksisite limiti(Roques, 1996)

Cynometalik Kompleksin Tipi	Ayrışma Sabiti K_d	<i>Daphnia</i> (mg/L)	<i>E. coli</i> (mg/L)	Nitrifikasyon (mg/L)	<i>Proteolysis</i> (mg/L)
$K_2[Cd(CN)_4]$	$2 \cdot 10^{-17}$	0,5	250	-	5
$K_2[Zn(CN)_4]$	$1,4 \cdot 10^{-17}$	13,5	625	1,8	10
$K_2[Ni(CN)_4]$	10^{-22}	75	5.000	3,5	5
$K_2[Cu(CN)_4]$	10^{-28}	0,8	2.500	0,5	10

Birçok balık türü için 0.05-0.1 mg/L' lik siyanür konsantrasyonu öldürücü olabilmekte, 0.01 mg/L' nin altındaki serbest siyanür konsantrasyonları ise bazı balık türlerinde toksik etki gösterebilmektedir. Çevre Koruma Ajansı(EPA) tarafından tatlı su ve deniz suyu yaşamı için 0.005 mg/L' lik konsantrasyon kritik seviye olarak kabul edilmektedir.

Küçük tatlı su balığı (*Poecilia reticulata*) üzerindeki farklı kompleks siyanürlerin toksisite deney sonuçları Tablo 2.10' da verilmiştir(Roques, 1996).

Tablo 2.9: Farklı yaşam formları için siyanür toksisitesi(Jorgensen, 1979)

Yaşam Form	Toksik Siyanür Konsantrasyonu (mg/L)
<i>Daphnia</i>	1.8 (LC ₅₀ 48 saat)*
Balık	0.1 1.0 (LC ₅₀ 24 saat)**
Biyolojik Arıtma	~30 (% 50 oranında giderilir ve giderim verimi, sistemdeki mikroorganizma kültürü ile değişmektedir)
Anaerobik Çamur Arıtımı	50 (%10 oranında giderilir)

* LC₅₀ 48 saat :48 saatte canlıların %50' sini öldürücü konsantrasyon

** LC₅₀ 24 saat :24 saatte canlıların %50' sini öldürücü konsantrasyon

2.1.3.3. Bazı Siyanür Türevlerinin Toksik Etkileri

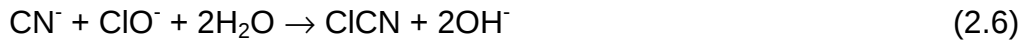
Birkaç siyanür türevi (yani CNCl , CNO^-) atıksuyun oksidasyonla detoksifikasyonunda oluşur. Bu nedenle, arıtım prosesinde kontrol için bu bileşiklerin potansiyel toksisitesine dikkat edilmelidir.

Tablo 2.10: Farklı siyanür formlarının küçük tatlı su balığı üzerindeki toksisitesi(Roques, 1996)

Siyanür Formu	LC ₅₀ 24 saat*, (mg/L)
KCN	0.8
[Zn(CN) ₄] ²⁻	0.74
[Cu(CN) ₄] ²⁻	1.92
[Hg(CN) ₄] ²⁻	1.4
[Ni (CN) ₄] ²⁻	165

*LC₅₀ 24 saat :24 saatte canlıların %50' sini öldürücü konsantrasyon

Siyanojenklorür(CNCl), genellikle aşağıdaki reaksiyona göre zayıf kontrol edilen pH şartları altında klorür detoksifikasyonu süresince oluşur;



Bu keskin kokulu bileşik 10°C'de 630 mmHg buhar basıncı için (1 atm'de 13,8°C'de kaynama noktası) çok uçucudur ve suda çok az çözünürdür. HCN'e yaklaşan çok yüksek bir toksikliği vardır. Özellikle pH'a bağlı olarak alkalın klorinasyon prosesinde dikkat edilmelidir.

Oksidasyon üzerine kurulu çoğu detoksifikasyon prosesi süresince genellikle siyanatlar (CNO^-) oluşur; çoğu durumda bu aşamada detoksifikasyon hareketi durur.

Balıklar için siyanat toksikliği 75 mg/L civarındadır. Bu toksisite *Daphnia* türlerini besin olarak kullananlarda 35 mg/L'den daha düşük değerlerde başlar. Dip canlıları için toksisite eşiği 300 mg/L civarındadır. *E.coli* tarafından gerçekleştirilen mikrobiyal parçalanma, 0,5 mg/L'den daha az değerlerde etkilendir. Siyanatlar siyanürden 1000 kez daha toksiktir(Roques, 1996).

Tablo 2.11'de bu siyanür bileşiklerinin canlılar üzerine toksik etkileri verilmiştir(Boening ve Chew, 1999).

Tablo 2.11: Değişik CN⁻ türlerinin biyolojik etkileri(Boening ve Chew, 1999)

Siyanür Türü	Toksik Etkisi
	Daphnia Magna'da 18 mg/L 48 saat LC ₅₀
Siyanat (CNO ⁻)	Hedefler; böbrekler, karaciğer ve karaciğere ait hipertansiyona ve farelerde hipertroide neden olur. RNA'nın üretimini ve protein sentezinin başlamasını değiştirir. Golgi yapısında lizozomal enzimlerin taşınımı ile girişim yapar. Memelilerde ATPase ve glukoz6-fosfat dehidrogenisinin aktivitesi olarak böbreğe ait karbonik anhidrase üretimini inhibe eder.
	Enzimatik aktiviteyi inhibe eder
	Tiroid, mide ve korneaya halide kışkırtır
Tiyosiyanat (SCN ⁻)	İnsan merkez sinir Sisteminde ters etkiler yaratır Temiz su alabalıklarında çılgın ölüm sendromundan sorumludur. 85 mg/L düşük dozlardaki konsantrasyonlarda balık embriyosu deformasyonlarını üretir.
	5 mg/L'de %50 temiz su salyangozlarının beslenme oranını azaltır. Deniz yılanbalığı solungaç yüzeyinden içeri iyon transferini dağıtır.
Potasyum- tiyosiyanat (KSCN)	Yağmurkuşağı alabalıklarında ölümcül doz 17mg/100g vücut ağırlığı Balıklar ve memelilerde iyot alımını önleyen tiroidal inhibasyon Kronik olarak maruz kalan dişi farelerde normal, öntümör ve tümör inhibasyonu
Siyanojenklorür (CNCl)	Toksik ve korozyif insektisid. Her ana maruz kalma yolunda (solunum, sindirim ve absorpsiyon) çok yüksek toksiktir. <i>Daphnia magna</i> 'da 29µg/L LC ₅₀

2.1.4.Siyanür ve Bileşiklerinin Arıtımı

Siyanür içeren atıksuların detoksifiye edilmesi için kullanılan proseslerinin çoğu, oksidasyon prosesleri üzerine kurulmuştur. Bu proseslerde, siyanür genellikle daha az toksik olan siyanata okside edilir, ek oksidasyon reaktiflerine ihtiyaç duyulması nedeniyle azotun tamamı sadece ender olarak parçalanmaktadır(Roques, 1996). İyon değiştirme prosesleri diğer arıtım yöntemlerinden farklıdır ve siyanür yokedilmesiyle sonuçlanmaz.

Endüstriyel nitelikli bir kirletici olan siyanür, buharlaştırma, biyolojik bozunma ve fotokimyasal ışık(UV) ile ayrışma yolları ile doğal olarak belli bir

ayrışmaya uğruyorsa da; siyanür gideriminin hızlı ve kontrollü bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için alternatif arıtım teknolojileri kullanılmalıdır (Cheremisinoff, 1995). Günümüzde siyanür giderimi için kullanılan prosesler ve arıtım verimleri Tablo 2. 12. de gösterilmiştir (Atımtay ve Yetiş, 1992, Aydın, 1999).

Tablo 2.12: Siyanür gideriminde kullanılan atıksu arıtım proseslerinin genel verimlilikleri (Aydın, 1999).

Atıksu Arıtım Prosesi	Siyanür Giderim Verimi(%)
Havalandırma ve Hava Sıyırma	0-20
Koagülasyon- Sedimentasyon-Filtrasyon	-
İyon değiştirme	-
Kireçle yumuşatma	
Anyon	
Katyon	
Membran prosesler	
Ters osmoz	60-90
Ultrafiltrasyon	-
Elektrodiyaliz	60-90
Kimyasal Oksidasyon- dezenfeksiyon	90-100
Adsorbsiyon	
Granüler Aktif Karbon	60-90
Toz Aktif Karbon	-
Aktif Alümina	-
Elektrokimyasal prosesler	90-100
Kimyasal Çöktürme	0
Buharlaştırma	90-100
Kastone Prosesi	90-100

2.1.4.1. Kimyasal Oksidasyon Prosesleri

Kimyasal oksidasyon, atıksulardan siyanür gideriminde kullanılan en yaygın arıtma metodlarından biridir. Bu metodun esası, atıksudaki metal siyanür komplekslerini kırmak ve siyanürü önce siyanata sonra da kararlı son ürünlere

(CO₂ ve N₂) dönüştürerek kararlı hale getirmektir. Kimyasal oksidasyon prosesleri genellikle endüstriyel işletimde sağlanır. Temel alanları;

- Klorinizasyon
- Ozonizasyon
- Peroksit oksidasyonu
- Monopersülfürik asit ve diğer dipersülfatlar üzerine kurulu oksidasyonlardır.

Bu klasik ya da geleneksel proseslere ek olarak, multi oksidantları ya da okside edici ajanlara bağlanan ve bir fiziksel arıtımı (örneğin UV radyasyonu) sağlanan pek çok diğer yaklaşımlarda bulunmaktadır.

Klorinizasyon ile Siyanür Giderimi

Klorinizasyona dayalı arıtım, oksitleyici ajanın sağlanmasıyla karakterize edilen 3 farklı prosesi içerir.

- Sodyum ya da kalsiyum hipoklorit
- Klorür gazı
- Klordioksit

Ozonla Siyanit Yokedilmesi

Ozon, arıtılmış atıksuda yan ürünlerin üretiminin avantajını sunan güçlü bir oksitleyici ajandır. Ayrıca, bu reaktif klorür gazından daha az toksiktir(Roquez, 1996). Siyanür tam olarak kararlı son ürünlere(CO₂ ve N₂) oksitlenmez(Aydiner, 1999)

Ozonla arıtım şu 3 ana aşamaları kapsar;

- Çıkış suyunun NaOH ile alkanizasyonu
- Buhar ve hava amonyak sıyırması
- Çıkış suyunun ozonizasyonu

Ayrıca Celeveland Üniversitesinde çalışılan bir prosesde Ozon ile UV nin birlikte kullanılması ile siyanür giderimi yapılmıştır. Demirli siyanürlü atıksuların arıtılmasında oldukça etkili bir prosestir.

Hidrojen Peroksit Kullanılarak Siyanür Parçalanma Reaksiyonu

Hidrojen peroksit kullanarak siyanür parçalanması üç farklı şekilde yapılabilmektedir.

- a) Sadece H_2O_2 Prosesleri
- b) H_2O_2 -Sodyum Hipoklorit Birleşik Arıtımı
- c) Formal - H_2O_2 Birleşik Arıtım Prosesleri

Potasyum Permanganat Kullanılarak Siyanür Parçalanması

Bu proses geleneksel proseslere göre bazı avantajlar sunar;

- Güvenlik artışı,
- Atık su pH'ından ayrı davranış,
- Reaksiyon bitiş noktasının açık ve kolay saptanabilirliği ve
- Çamur oluşumunda azalmadır.

Bu arıtım prosesinin ana dezavantajı maliyetidir.

Persülfürik Asit ve Persülfata Dayalı Siyanür Oksidasyonu

Bu siyanür arıtım proseslerine Liquid Air Şirketi tarafından 1968'de Fransa'da patent alınmıştır ve dipersülfürik asit ile yanma fırını yıkama sularının arıtılması için ilk defa kullanılmıştır (Alicılar vd, 2002, Roquez, 1996).

2.1.4.2. Diğer Oksidasyon Siyanür Parçalanma Prosesleri

Bu iki proses, gaz oksidasyon ajanlarını kullanır, birinci proste hava ve kükürtdioksit, ikinci için ya bakır tuzları ya da için sadece oksijen kullanılır. Her iki proste katalizörler bakır tuzları veya bakır tuzu- aktif karbon kombinasyonlarıdır.

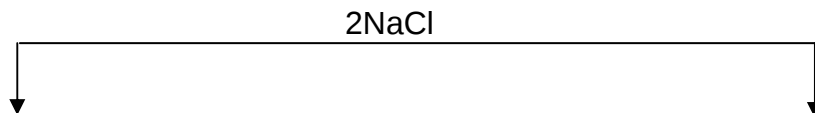
2.1.4.3. Elektrokimyasal Siyanür Parçalanma Prosesleri

Anodik Oksidasyon Arıtım Prosesleri

Studelek Şirketinin sattığı "Cyaniser" ünitesi direk siyanür elektrolizi üzerine kuruludur. Ana avantajı konsantrasyon ne olursa olsun tüm siyanür içeren yatakların arıtımı yeteneğine sahip olmasıdır. Bu proses, baz şartları altında anodik elektroliz tarafından siyanürleri siyanatlara dönüştürür. Siyanatlar sonra azota okside olur (Bakır Öğütveren vd, 1999, Roquez, 1996).

Yerinde Sodyum Hipoklorit Üzerine Kurulu Prosesler

Cyno-Chlor prosesi bu proses üzerine kurulu arıtımın tipik bir örneğidir. Bu elektoliz şematik olarak aşağıda gösterilen gibidir.



Katot -

Anot +

NaOH ve klor sonra sodyum hipoklorit formuna reaksiyon verir:

Sodyum hipoklorit sonra siyanürleri siyanatlara oksitler ve eğer varsa siyanatlar azota yükseltgenir.

2.1.4.4. Kompleks Oluşturmaya Dayalı Siyanür Giderim Prosesleri

Çok eski olmasına rağmen, hala etkili bir arıtım prosesidir. Ana avantajı, prosesin basitliğinden kaynaklanan düşük işletme maliyetine sahip olmasıdır. Demirle siyanürün hemen hemen mükemmel kompleks oluşturması üzerine kuruludur. Bazı ortamlarda, demir(2)sülfat, siyanür ile demir(2) siyanür kompleksleri formunu oluşturmak üzere reaksiyon verir.

2.1.4.5.Siyanür Giderimi İçin İyon Değişimi Prosesleri

Burada en önemli nokta, iyon değişimiyle siyanürlerin yok olmadığı, sadece çıkış suyundaki siyanürlerin giderildiği ve konsantre hale getirildiğidir. Elektro kaplama atık suları gibi büyük hacimde düşük konsantrasyonda siyanür içeren atıksuların arıtılmasında özellikle bu yöntem faydalıdır. Arıtılmış su, iyon değişimi demineralizasyonla sonlandırıldığından beri direkt olarak çalkalama suyunda kullanılabilir. Bu sular genellikle basit siyanürleri ve krom siyanit komplekslerini içerir.

Klasik iyon değişim düzeneği;

- Reçineyi koruyan kil filtre
- Katyon değiştirici(Güçlü katyonik reçine)
- Güçlü anyon değiştirici(Zayıf anyonik reçine)
- Zayıf anyon değiştirici reçine(Güçlü anyonik reçine) içerir.

CN⁻ fiksasyonunda güçlü anyon reçine kullanılmalıdır. Diğer taraftan zayıf ya da güçlü anyonik reçinelerle de fikse edilebilir. Zayıf anyon reçine rejenerasyonun kolaylığı nedeniyle tercih edilir. Çıkış suyu, askıda maddeler ve organik bileşiklerin (yani solventlerin) giderimi için ilk önce karbon filtreden geçirilmelidir. Sonra iyon değişimi prosesine alınır.

Arıtım zincirinde en son element, güçlü anyonik değiştirici HCN^- ayrışmasından kaynaklanan CN^- iyonu sabitlemeyi sağlar. Zayıf anyonik değiştiriciler özellikle metalik siyanür kompleksler, anyonik deterjanlar ve EDTA kompleks iyonları ile temasından bu reğinenin korunması önemlidir(Roquez, 1996).

2.1.4.6.Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme prosesi, atıksuda bulunan çözünmüş ve çözünmemiş siyanür komplekslerinin demir tuzları ile kimyasal olarak çöktürölmesi esasına dayanan bir arıtma mekanizmasına sahiptir. Proseste, atıksuya demir tuzları(FeSO_4 , FeCl_3) ilave edildiğinde demirli ferrosiyanit asidi kompleksi oluşur ve böylelikle suyun toksik etkisi azaltılır.

Serbest siyanür ve ağır metal siyanürleri içeren çözeltilerin arıtımında kesikli sistemler tercih edilir. Kesikli sistemlerde, ilk adımda demirli ferrosiyanit aside dönüşümün sağlanması amacıyla metal siyanürlerin kompleks yapıları kırılmalıdır(Cheremisinoff, 1995).

Kimyasal çöktürme ve flotasyon prosesleri beraberce kullanılabilmekte olup aşırı demir kullanılarak oluşturulan demir siyanür kompleksleri, çöktürölerek veya katyonik yüzey aktif maddeler yardımı ile flotasyon işlemine tabi tutularak atıksudan uzaklaştırılabilirler(Şengöl, 1989).

2.1.4.7. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon prosesinin siyanür gideriminde kullanımı çok yenidir. Ancak yapılan çalışmalardan birinde granüler aktif karbon kullanılarak giriş suyundaki siyanür konsantrasyonunun çıkışta 2.3-2.8 mg/L'den 0,6-1,4 mg/L'ye düşürölüğü belirtilmektedir. Ayrıca kaplama endüstrisi sularında yapılan diğer bir çalışmada granül aktif karbon kullanılarak siyanür miktarının 0,1 mg/L'ye düşürölüğü belirtilmektedir(Adhoum veMonser, 2002, Patterson, 1985).

2.1.4.8. Siyanür Giderimi İçin Biyolojik Arıtım Prosesleri

Kullanılan kimyasal oksidasyon prosesleri reaktif tüketimi açısından pahalıdır ve bazı siyanür türlerinin bertarafında yetersizdir. Biyolojik arıtım,

potansiyel olarak siyanür parçalanması açısından daha ucuzdur. Mikroorganizmalar, mineralizasyon ürünlerini içeren, doğal olarak oluşan bileşiklere, siyanürü dönüştürebilen çeşitli enzimlere sahiptirler. Tiyosiyanat, aerobik koşullar altında sülfat, karbonat ve amonyağa parçalanır. Siyanür parçalanmasıyla üretilen amonyak detoksifiye edilmelidir(Dictor, vd., 1997).

Pek çok mikroorganizma, siyanürü hidroliz etme yeteneğine sahip cyanase özel sentezleme enzimi tarafından siyanür zehirlenmesine direnci geliştirecek yetenektedir. Bu yetenek; kalıntı siyanürü parçalamak için biyolojik arıtım kullanım olanağını önerir. 2-50 mg/L arasında siyanür konsantrasyonları için, arıtma tesisi işletmesinde birkaç aydan sonra %36'dan fazla parçalanma elde edilememiştir. Bakteriyel yatakta nitrifikasyon proseslerini alt üst eden 2 mg/L siyanür konsantrasyonları zaten yeterlidir. Parçalanma verimi, 4 mg/L siyanür konsantrasyonuna indirgenebilmektedir. Yine de; bakteriyel yataklar, zaman içinde adapte olabilir ve sonuçta 30 mg/L civarında siyanür konsantrasyonlarını parçalamaya yeterli olduğu ifade edilmektedir(Roque, 1996).

Siyanür arıtmada hem aerobik, hem anaerobik hem de her iki yöntemin kombinasyonu da kullanılabilir. Seçilen arıtım yöntemine bağlı olarak ortamda siyanür giderimini sağlayan mikroorganizma türleri farklılık gösterir. Ayrıca bu sistemlerde hidrolik bekleme süresi, siyanür konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve amonyak konsantrasyonu da arıtmaya etki eden faktörlerdir.

Aerobik formlara siyanürün etkisi; hücresel krom-C oksidaz enzimine bağlanarak zehir etkisi yapmasıyla açıklanmaktadır. Bu nedenle; aerobik şartlar altında siyanürün biyolojik parçalanmasına daha fazla önem verilmiştir. Üstelik anaerobik mikroorganizmalar, siyanür tarafından inhibe edilir ve özellikle metan bakterileri bu toksik bileşiğin varlığına oldukça duyarlıdır. Anaerobik atıksu arıtımında; siyanürün davranışı iki durum ile ilgilenir;

- a)** Siyanürün toksikliği ve çamurun çevreye alışıması ve
- b)** Siyanürün anaerobik parçalanmasıdır(Gijzen vd, 2000).

Patil ve Paknikar(2000); gümüş siyanür içeren atıksuların arıtımı için *Citro bacter sp. MCM B-181*; *Pseudomonas sp. MCM B- 182*; *Pseudomonas sp. MCM B- 183* ve *Pseudomonas sp. MCM B- 184* içeren metal siyanürleri,

degredasyon ürünü olan NH_3 ve CO_2 oluşturarak kullanma yeteneğine sahip bakteri kültürünü kullanmışlardır. Döner biyolojik reaktörde, pH (6-9), sıcaklık (20-45°C), karbon kaynağı (glukoz 0,1-20 mmol/L) ve ortalama siyanür konsantrasyonu 1-10 mg/L'da çalıştırmışlardır.

Her bir faktörün siyanür giderimi üzerine etkisini incelediği bu reaktörde gümüş siyanürün %99,5'dan daha fazla giderimi için 54 saatlik hidrolik bekleme süresi gerektiği ve reaktörün diskleri üzerinde biofilm tabakasının gelişmesiyle bu süre 77 günde 10 saate iner yani sistem 77 günde stabil hale geldiği bulunmuştur.

Siller ve Winter (1998); sabit yataklı bir reaktörde metan bakterilerini kullanmışlardır. Düşük konsantrasyonlarda (10 mg/L) siyanürün parçalanması için başlangıç fazında 6 aya gerek olduğunu bulmuşlardır. Biofilmin gelişmesinden sonra, taze atıksuda 150 mgCN⁻/L'nin üzerindeki siyanür konsantrasyonu 3 günlük bekleme süresince anaerobik olarak parçalanmıştır.

Dictor ve arkadaşları(1997), karıştırmalı reaktör ve sabit yataklı reaktörü karşılaştırmışlar ve sabit yataklı reaktörde verimin yani giderimin daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Sabit yatak olarak aktif karbon, ponzataşı ve puzzolan kullanmışlardır.

Nişasta işlenmesi atıksularının biyolojik arıtımını, aerobik ve birleşik anaerobik/aerobik reaktörlerde Oliveria ve arkadaşları (2001) tarafından araştırılmıştır. Bu sistem ön arıtım olarak alüm ve doğal polielektrolitlerle flokulasyon ve sedimantasyonu kullanmışlardır. Siyanür giderimini %95-99 sağlamak için gerekli hidrolik bekleme süresi 1,4-4,2 gündür.

Siyanürü indirgeyen *Pseudomonas fluorescens* NCIB 11767 bakterisini Suh vd,(1994) kullanmışlardır. 2 ay içinde kültürler, siyanüre tamamen adapte olur ve 260 mg/L'den yüksek konsantrasyonları parçalamışlardır. Siyanür azot kaynağı olarak sınırlayıcıolduğunu ve amonyak siyanür parçalanmasını inhibe ederek parçalanma hızını yarıya düşürdüğü gözlemlenmiştir.

Güney Dakota'da Homestake Altın Madeni'nde, ek bir karbon kaynağına gerek kalmadan siyanür içeren artıksuların arıtımını gerçekleştiren bir biofilm reaktör mevcuttur. Seri yataklı biofilm reaktör; uçucu atık unsurlarını içeren, seyreltik çözeltiler ya da yavaş büyüme kültürüne ihtiyaç duyan atıksuların

biyolojik olarak arıtımında kullanılan periyodik bir prosestir. SBBR doldur-boşalt modunda işler ve günlük 5,5 milyon galon atıksuyu arıtmaktadır(White ve Schnobel, 1998).

2.2. Sıvı Membran Teknolojisi

Yeni bir teknik olarak sıvı membran tekniği; basit, hızlı, etkili işletme ve yüksek seçiciliği ile tanımlanır(Xueling, vd, 1989). Sıvı membran teknolojisine geçmeden önce membran prosesler hakkında bilgi vermek yerinde olacaktır.

Membran iki yığın faz arasında yeralan yarı geçirgen özellikteki ara fazdır(Bartsch, R. A. ve Way, J. D., 1996). Membran prosesler öncelikli olarak ayırma amaçlı olmak üzere filtrasyon, konsantre etme ve saflaştırma maksatları ile kullanılırlar ve genellikle ayırma prosesleri olarak bilinirler. Ayırma işlemleri, çözücü ekstraksiyonu ve iyon değiştirmedir. Konvansiyonel ayırma işlemlerinin yanı sıra; ultrafiltrasyon, hiperfiltrasyon, mikrofiltrasyon, tersosmoz, dializ, elektrodializ ve sıvı membranlar en önemli ayırma prosesleri olarak kabul edilmişlerdir. Son 30 yıl içerisinde farklı endüstriler için geniş ölçekte uygulama alını bulmuş olan bu prosesler, ticari kullanımlarda konvansiyonel arıtma proseslerinin yerini almıştır. Özellikle, teknolojideki ilerlemeler sonucunda bu sistemler de geniş ve büyük ölçekli uygulamalarda çekici hale gelmiştir. Diğer taraftan gelecek için ise daha fazlası beklenmektedir(Ho ve Sirkar, 1992; Aydınar, 1999).

Bir membran proseste, fiziksel olarak üçüncü bir faz (membran faz) ile ayrılmış iki yığın faz bulunur. Membran faz, iki yığın faz arasındaki geçiş fazı olup yarı geçirgen özelliğe sahiptir. Membranlar, homojen faz niteliğinde olabileceği gibi fazların heterojen karışımı da olabilmektedir. Membran faz, aşağıda verilenlerden herhangi biri olabildiği gibi bunların farklı kombinasyonları halinde de bulunabilmektedir;

- a. Gözeneksiz katı,
- b. Gözeneklerdeki bir akışkanla(sıvı veya gaz) ile mikro veya makro gözenekli katı,
- c. İkinci bir fazlı veya fazsız sıvı bir faz veya
- d. Bir jeldir.

Membran faz, sıvı fazların boyutları ile kıyaslandığında daima ince yapıdadır. Hollow fiber veya emülsiyon sıvı membranlarda bu durum geçerli değildir. Çünkü bu tip membranlarda membran kalınlığı, yığın fazlardan birinin boyutlarının derecesine bağlıdır(Ho ve Sirkar, 1992).

Bir membranın performans ve verimliliğini etkileyen iki temel parametre vardır. Bunlar; seçicilik ve debidir. Bu parametrelere ek olarak önemli olan bir diğer parametre ise sızma hızıdır.

Son yıllarda yeni ve önemli teknolojik gelişmelerin sonucu moleküllerin ve iyonların ayrılması üzerine yapılan çalışmalar dikkat çekmektedir. Molekül ve iyonların taşınımında polimerik ve sıvı membranların, enerji sarfiyatının fazlalığı, düşük akı ve seçicilik gibi özelliklerden dolayı kullanımlarını kısıtlı olduğu görülmektedir. Bu durum polimerik membranların endüstriyel kullanımını güçleştirmektedir. Membran proseslerin konvansiyonel ayırma proseslerinden farkı; teknik açıdan basitlik sağlamaları ve tesis boyutlarının küçük olması, kimyasal madde kayıplarının az olması, yüksek verim ve işletme kolaylığıdır. Ayırma prosesleriyle ilgili teknik özellikler Tablo 2.13 da olduğu gibidir (Aydiner, 1999; Noble ve Koval, 1989; Ho ve Sirkar, 1992).

Tablo 2.13: Ayırma prosesleriyle ilgili teknik özellikler(Aydiner, 1999; Noble ve Koval, 1989; Ho ve Sirkar, 1992).

Proses	Ayırma İşlemi	Membran Tipi	İtici Kuvvet
Ultrafiltrasyon	Perdeleme Etkisi	Asimtotik poroz membran	Hidrostatik Basınç (0.5-10 bar)
Hiperfiltrasyon	Difüzyon ve Çözünürlük	Asimtotik çözünür membran	Hidrostatik Basınç (50-100 bar)
Dializ	Difüzyon	Simetrik poroz membran	Konsantrasyon gradyandı
Elektrodializ	İyon Yükleri	İyon Değiştirici Membranlar	Elektriksel potansiyel farkı
Gaz Ayırma	Difüzyon ve Çözünürlük	Homojen ve poroz simetrik membranlar	Hidrostatik Basınç Derişim gradyandı
Sıvı Membran	Difüzyon ve Reaksiyon	Çoklu emülsiyonlar, genellikle desteksiz sıvı membranlar, bulk sıvı membranları	Konsantrasyon gradyandı, birlikte ve zıt taşınım çekim etkileri

Eğer bir membran, iki faz arasında yarı geçirgen bir bariyer olarak görülüyorsa da karışmaz nitelikteki bir sıvıda iki sıvı veya gaz faz arasında bir membran olarak görev yapabilir(Noble ve Way, 1987).

Sıvı membran proseslerin avantajları şunlardır;

- a. Yüksek ayırma faktörleri,
- b. Katı membranlara göre daha yüksek kütle alanları,
- c. Çok yüksek seçicilik,
- d. Düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona ayırma ve zenginleştirme,
- e. Ekstrakte edicilerin kullanılabilmesi,
- f. Yüksek besleme/çözücü hacim oranları,
- g. Askıda katı madde içeren çözeltilerin işlenebilmesi,
- h. Ölçeklendirme kolaylığı,
- i. Düşük sermaye ve işletme maliyeti,
- j. Sürekli ayırma işlemi,
- k. Diğer arıtma prosesleri ile kombine kullanım,
- l. Basit şartlar altında işletme,
- m. Değişken ve kontrol edilebilir membran özellikleri ve
- n. Kirleticilerin formu ve kimyası üzerinde etkisizliğidir.

Bu sistemlerin dezavantajları ise;

- a. Konsantrasyon polarizasyonu (kutuplaşma)/membran yapısında bozulma ve
- b. Düşük membran ömrüdür.

2.2.1. Sıvı Membran Tipleri

Bir sıvının membran gibi kullanılması mümkün olup sıvı membran, iki sıvı fazın üçüncü bir sıvı faz ile birbirinden ayrılması ile oluşmaktadır. Sıvı membran terimi son yıllarda sıkça kullanılmaktadır. Aslında proses, çözücü ekstraksiyonu olarak bilinen kimyasal prosesin daha da geliştirilerek teknolojik olarak uygulanmasında farklı bir işlem değildir.

Sıvı membran proseslerde, bir fazdaki bileşen veya bileşenleri itici bir güç ile diğer bir faza taşınması söz konusudur. Burada taşıyıcı güç, genellikle

konsantrasyona bağılı olarak ifade edilebilen potansiyel gradyandır. Ayırma işlemi; iyonların ve sıvı film tabakaya difüzlenebilirliği ve bu tabakadan diğer faza taşınımı ile gerçekleşmektedir.

Sıvı membranlar, aşağıda verildiği üzere, esas olarak üç farklı tipte ele alınmaktadır.

2.2.1.1 Sabitleştirilmiş Sıvı Membran (Destekli Sıvı Membran)

Birinci tip sıvı membran, sabitleştirilmiş sıvı membran ya da destekli sıvı membran olarak adlandırılır. Bu tip membranlarda, herhangi bir organik çözücünde çözülen taşıyıcı moleküller destek yapı içerisindeki gözeneklere emdirilir. Bu gözenekli yapı, iki sıvı faz arasında (Faz 1 ve Faz 2) destek görevi yaparak fazların birbirine karışmasını engellemektedir(Aydiner, 1999)

2.2.2.2. Emülsiyon Sıvı Membran

İkinci tip sıvı membran emülsiyon sıvı membranlardır. Bölüm 2.3. de detaylı olarak anlatılmıştır.

2.2.2.3. Yığın Sıvı Membran

Üçüncü tipteki sıvı membran ise, yığın sıvı membran (Bulk Liquid Membrane(BLM))dır. Bu tip membranlarda, yığın organik faz iki sulu fazı birbirinden ayırmaktadır. Organik faz içinde iyonların taşınımını kolaylaştırmak için bazen taşıyıcı moleküller kullanılmaktadır. Sulu fazların birinde, taşınması istenen iyonlar bulunmaktadır. Bu sulu faz genellikle donör (verici) veya kaynak faz olarak adlandırılmaktadır. Diğer sulu faz ise akseptör (yakalayıcı) faz olarak bilinir, iyonların bu faz içindeki konsantrasyonları zamanla artmaktadır. Kısaca verici faz ile yakalayıcı faz arasında bulunan sıvı organik membran yardımıyla iyonlar verici fazdan yakalayıcı faza taşınmaktadır.

Sıvı membran faz için çözünürlük, sistemin stabilitesi açısından önemli bir faktördür. Bazı sıvı membranlar, oldukça düşük seçiciliğe sahip olduğundan, ancak spesifik uygulamalarda kullanılmaktadır. Seçicilik, sıvı fazı (Faz 1) oluşturan bileşenlerin dağılımı katsayılarının farklılığından kaynaklanmaktadır. Bileşenler eğer benzer ise bu farklılıklar pek yüksek değildir. Bileşenleri dağılım

katsayıları, bileşenlerin kıyaslanabilir boyuttaki difüzlenebilirlik ve çözünebilirlikleri arasındaki farklılıktan belirlenmektedir. Bu fark genellikle çok büyük olmaktadır. Sıvıya taşıyıcı molekül eklenerek daha yüksek seçicilikler elde edilmektedir.

2.2.3. Sıvı Membran Prosesleri Taşınım Tipleri

Sıvı membran sistemlerinde taşınması düşünülen iyonların aktarımı bir taşıyıcı kullanmaksızın gerçekleştirilebilmektedir. Çünkü organik membranda çözücü ile çözücü-çözünen arasında bir etkileşim söz konusudur. Sıvı membran sistemlerinde, uçucu olmayan kompleks yapıcı bir vasıta veya taşıyıcı kullanılarak taşınım arttırılabilmektedir. Bu taşıyıcı molekül, taşınacak iyonlar için genellikle seçici ve taşıyıcı iyonlar ile organik faz içinde geri dönüşümlü reaksiyona girmektedir. Geri dönüşümlü reaksiyonun sağlanması çözelti akışı ve aynı zamanda seçiciliğin arttırılması içinde bir araçtır(Mulder, 1991).

Sıvı membran sistemlerinde iyonların taşınımı için üç tip taşınım mekanizması mevcuttur. Bunlar;

1. Taşıyıcı olmaksızın sadece difüzyonla taşınım,
2. Taşıyıcı kullanılarak gerçekleştirilen tek (uncoupled) yönlü taşınım ve
3. Taşıyıcı kullanılarak gerçekleştirilen çift (coupled) yönlü taşınımıdır

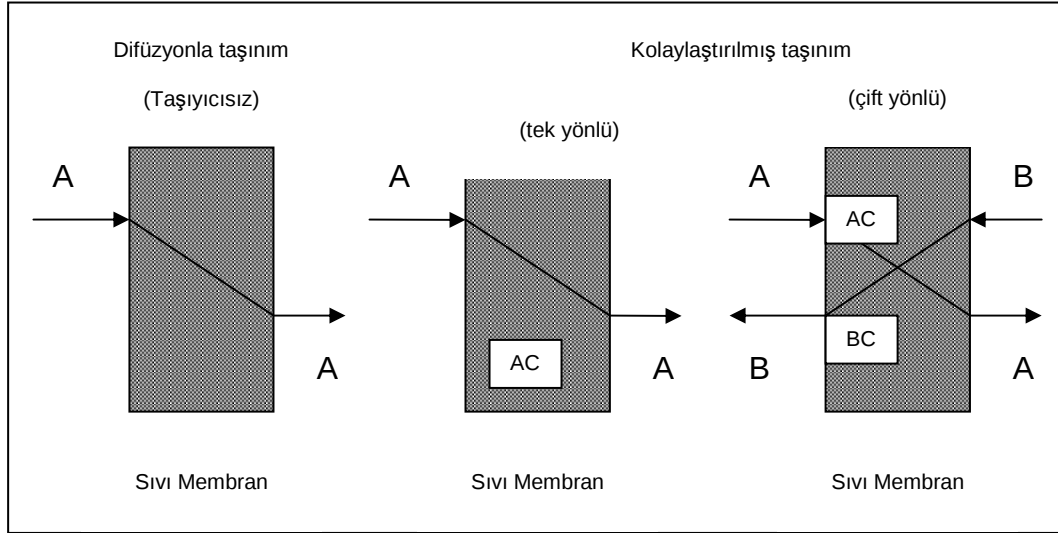
Şekil 2.6' da difüzyonla taşınım ve kolaylaştırılmış taşınım arasındaki fark gösterilmiştir(Aydiner, 1999).

Şekil 2.4.'den de görüldüğü üzere A Bileşeni, taşıyıcı olmaksızın difüzyonla taşınmaktadır. Kolaylaştırılmış veya taşıyıcı, AC kompleksindeki bileşen A ve C' nin, membran-sulu faz ara yüzeyindeki film tabakadan aynı zamanda membranın içine difüze olması ile gerçekleşmektedir. Tek yönlü taşınım da çözelti ile taşıyıcı arasında geri dönüşümlü bir reaksiyon söz konusudur. Diğer bileşenler çiftleşme reaksiyonu göstermezler ve reaksiyon sıvı fazın tarafında homojen bir şekilde meydana gelmektedir. Bu durumda aşağıdaki reaksiyon denklemi yazılabilir.



Çift yönlü taşınım olayında ise geri dönüşümlü reaksiyonlar ile iyonların taşınımı sağlanmaktadır. Burada taşıyıcı, iyonların değişimini sağlayan bir

vasıtaıdır. Reaksiyon normalde sıvı-membran ara yüzeyindeki film tabakasında meydana gelmektedir. Çünkü taşıyıcı-iyon kompleksi ara yüzeydeki film tabaka içerisinde çözünmemektedir.



Şekil 2.4. Membran Proseslerinde Taşınım Tipleri

Organik faz içindeki taşıyıcı-iyon kompleksi kararlıdır. Çift yönlü taşınım olayı için aşağıdaki reaksiyon denklemleri yazılabilir;



Çift yönü taşınım için farklı tipte söz konusudur. Birincisi, taşınım olayında, bileşenler aynı yöne doğru hareket etmektedir. Bu taşınım tipi tek yönlü bir taşınım olup taşınım,sulu çözeltideki iyonların (anyon veya katyon) sadece biri taşınmaktadır. İkinci tip taşınım ise, bileşenler zıt yöne doğru hareket etmektedir. Bu nedenle, ikinci tip taşınım olayı çift yönlü taşınım olarak bilinmektedir. Çift yönlü taşınım, sulu çözeltideki iyonların (anyon ve katyon) karşılıklı taşınım ile olmaktadır (Aydiner, 1999).

Çift yönü taşınımında kompleksliğin aşılması için zıt fazdaki bileşenin yüksek konsantrasyonda olması gerekmektedir. Çift yönlü taşınımında dört basamak vardır. Taşıyıcı molekül ile iyonların taşınımı için çok önemli olan bu basamaklar aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

a- 1 nolu 'lu faz ile (besleme veya kaynak fazı) membran ara yüzey arasındaki film tabakada taşıyıcı molekül ve A bileşeni arasında kompleks oluşumu,

b- Taşıyıcı–A kompleksinin, bu film tabakasından organik membran faz içine difüzyonlanması,

c- 2 no 'lu faz ile membran ara yüzeyindeki film tabakada taşıyıcı-A kompleksinin bozulması (dekompleksizasyon) ve

d- Bozulan kompleks sonucu serbest kalan taşıyıcı molekülün geriye doğru difüzyonudur.

Taşıyıcı destekli taşınımın temel özelliklerinden biri, kompleksleşme reaksiyonunun geri dönüşümlü olmasıdır. Aksi takdirde tüm taşıyıcı moleküller sulu çözeltideki iyonlar ile kompleks oluşturarak membran fazda birikecektir. Çözelti ve taşıyıcı arasındaki ilgi önemli ölçüde değişim göstermektedir. Çözelti taşıyıcı arasındaki yüksek afinite gösteren güçlü komplekslerin bozunabilirliği zor ve aynı zamanda düşüktür. Diğer taraftan, çözelti taşıyıcı arasındaki düşük bir afinite gösteren komplekslerin bozulması daha kolaydır. Bu durumda sistem için bir optimum durumun bulunması gerekmektedir ve A iyonunun taşınımında iki önemli etken rol oynamaktadır. Bu etkenler;

1-İki ara yüzeyde kompleks oluşum hızı (kompleksleşme/kompleksliğin bozunumu) ve

2-Membrandan moleküllerin difüzyonudur.

Çift yönlü taşınım prosesinde kütle transferi kimyasal reaksiyonla olmaktadır. Proses için kimyasal reaksiyon, kompleks oluşumu ve kompleksliğin bozulması ile ifade edilebilir(Mulder, 1991).

2.2.4. Sıvı Membran Proseslerde Kullanılan Kimyasal Taşıyıcılar

Kolaylaştırılmış taşınımında taşıyıcının seçimi önemli bir faktördür. Taşıyıcı, çözeltilerden birine göre daha çok özel ise iyonların taşınımında yüksek seçicilikler elde edilebilmekte ve seçiciliğin etkisi dağılım katsayıları ile belirtilebilmektedir. Gerçekte her taşıyıcının çözücüsü spesifik olduğundan taşıyıcı seçimi de zor olmaktadır.

Sıvı membran sistemi için uygun taşıyıcının seçiminde sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarından faydalanılmakta, gerekli bilgiler, daha çok çözücü ekstraksiyonu üzerine yapılan araştırmalardan saptanabilmektedir. Çünkü konu üzerine yapılan çalışmalar sonucu, sıvı çözeltilerden anyonların giderilmesi için kuaterner tuzlarının uygun olduğu ve bu tuzların seçiminde bir çok faktörün önemli olduğu saptanmıştır. İyonların taşınımında taşıyıcı olarak kuaterner tuzların kullanıldığı ekstraksiyon işlemi verimi üzerine, kuaterner tuzunun yapısında bulunan merkez atomu, karbon zincir uzunluğu ve gruba bağlı anyonun etkili olduğu saptanmıştır(Thonck vd, 1988).

2.2.4.1 .Kimyasal Taşıyıcıların Taşınım Olayı Üzerindeki Etkileri

Sıvı membran sistemlerinde kullanılan taşıyıcıların taşınım üzerindeki etkileri aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

a- İyonların taşınımında yüksek akılar elde edildiğinde, taşıyıcılar önemli, olmaktadır. Taşıyıcının taşıma kapasitesini artırma ile, sıvılar için yüksek difüzyon katsayıları ortaya çıkmaktadır. Bu iyonların taşınımı için avantajlı bir durumdur. Ancak, polimerik membranlarda taşıyıcı kullanılmaksızın da büyük akılar elde edilebilmektedir.

b- Seçici iyon ayırımlarında çok özel taşıyıcılar kullanılmaktadır. Kompleksleşme reaksiyonuna dayanan seçiciliklerde, çözünebilirlik ve difüzyona dayanan ayırımlar sonucu daha yüksek seviyelerde ayırma verimi sağlanmaktadır. Gerçekte, bu yaklaşım düşük çözelti konsantrasyonları için geçerlidir. Bu şartlar altında organik membran fazda fazla miktarda taşıyıcı molekül mevcut olup kompleksleşme reaksiyonu çok etkilidir (taşınımında, kompleks yapıcı taşıyıcının olayında taşıyıcının az çözünmesi halinde sistemin çalışması gibi sorun ortaya çıkmaktadır).

c- Sulu fazda bulunan iyonların seyreltik çözeltilerden taşınımı sonucu, membran fazın diğer tarafındaki fazda konsantrasyonların artırılmasında taşıyıcılar önemli olmaktadır. Çift yönlü taşınımında bu gözlenmektedir. İyonlar, derişim gradyandına karşı taşındığından sonuçta yakalayıcı veya kabul edici fazda iyonun konsantrasyonu artmaktadır.

d- Ekstraksiyon işlemlerinde yeni sentezlenen taşıyıcılar sıkça kullanılmaktadır. Çözücü ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan taşıyıcılar genellikle pahalı olduğunda sıvı membran proseslerinde düşük konsantrasyonlu taşıyıcılar kullanılmaktadır. Membran ve taşıyıcı yapısının uçucu olması halinde daha az çözücü gerekecektir. Sıvı membran sisteminde taşıyıcı kalıplar genellikle az olmakta; taşıyıcı, rejenarasyon işlem, sonucu tekrar kullanılmaktadır.

Sıvı membran taşınım sisteminde, çözelti-taşıyıcı arasındaki kompleks oluşum hızı, oluşan kompleksin besleme-membran faz ara yüzeyindeki film tabakada hızlı ve kuvvetli bir kompleks oluşturmaya bağlıdır. Oluşan bu kompleks membran yakalayıcı faz arasındaki film tabakada bulunan iyonu, çok kolay ve hızlı şekilde yakalayıcı faza bırakmalıdır. Bu nedenle taşınım olayında membran kalınlığı, özellikle iki su faz membran ara yüzeylerindeki film tabaka kalınlıklarının çok küçük olması gerekmektedir. Sonuçta, taşıyıcı çok fazla enerji gerektirmeksizin geri döndürülebilmektedir.

Kompleksleşme iyonları için en uygun aralık 10-50 kJ/mol arasındadır. Bağ enerjilerinin 10 kJ/mol 'den daha küçük olması durumunda Van der Waals bağ etkileşimleri görülmektedir. Bu tip bağlar genellikle zayıf bağlardır. 10 kJ/mol 'un altındaki bağların bozulması da kolay olmaktadır. İyonların kompleksleşme reaksiyonu sonucu taşınımında genellikle 10 kJ/mol 'ün altında bağ enerjileri gözlenmektedir. Bağ enerjisinin 50kJ/mol değerinin üstündeki geri dönüşümlü reaksiyonlarda kompleks-iyon arasındaki bağın koparılması zor ve çok pahalı olmaktadır.

2.2.4.2. Kimyasal Taşıyıcıların(Ekstrakte Edicilerin) Özellikleri

Sıvı membran proseslerde kullanılacak bir kimyasal taşıyıcıda, taşınım verimini etkilemesi nedeniyle şu özellikler aranır:

a- Taşıyıcı, ikincil reaksiyonlara girmemelidir. Sulu fazda taşıyıcı, çözünmüş iyonlar ile rekabete girmekte, taşınması istenen iyonların birini diğerine göre daha öncelikli taşımaktadır. Bu tip taşınım çift yönlü bir taşınım olup rekabet halinde tercihli taşınım olarak adlandırılmaktadır. Bu durum çözünen madde için akı ve seçiciliğin her ikisine olan ilgiyi azaltmaktadır.

b- Taşıyıcı, geri dönüşümlü ve oluşan kompleksliğin bozulması yönünde bir reaksiyon göstermelidir. Geri dönüşümlü reaksiyonlar prosesin zamanla iyon taşıma kapasitesini ve ömrünü azaltmaktadır.

c- Taşıyıcı proses içerisindeki fazla kayba uğramamalıdır. Sıvı membran proseslerde, besleme faz organik çözücünün ekstraksiyonu işlemi ile birlikte gerçekleştirildiğinden taşıyıcı kayıpları olmaktadır. Yakalayıcı faz seyrelmiş ise sıvı membran faz ile zamanla yer değiştirerek azalabilmektedir. Bu problemler genellikle metal ekstraksiyon işlemlerinde görülmekte olup taşınım sisteminde bu problemler mevcutsa membranda yüksek osmotik basınç farkı ortaya çıkmaktadır.

d- Taşıyıcıda hızlı reaksiyon kinetikleri gözlenmelidir. Bu özellik, kompleksleşme ve değişim adımları difüzyonla sınırlandırılmış olan bölgede, reaksiyon-denge reaksiyonları için membranın işletilmesi açısından yararlı olmaktadır. Proses bu bölgede işletildiği zaman yüksek seçicilikler elde edilmektedir (Ho ve Sirkar, 1992).

Sıvı membran sistemlerinde, farklı kimyasal yapı ve özellikleri sahip taşıyıcılar kullanılmakta olup geneli olarak bu taşıyıcılar, aşağıdaki gibi Tablo 2.14. deki gibi beş grupta toplanabilir.

Ekstrakte edici/sıyırma ajanı sisteminin seçimi genellikle termodinamik ve kinetik özelliklere dayanır. Termodinamik olarak seçilen ekstraktantın, kirleticinin dış fazdan membran faza dağılımını sağlaması, sıyırma ajanının ise bunun tam aksine kirleticiyi membran fazdan iç faza ayırma(çekme) yönünde hareket etmelidir. Kinetik olarak seçilen ekstraktant ve sıyırıcının genellikle hem ekstraksiyon hem de sıyırma işleminin her ikisi için de hızlı reaksiyonlar göstermesi gerekir.

2.2.5. Membran Proseslerde Kullanılan Organik Çözücüler

Sıvı membran proseslerde kullanılan organik çözücülerin seçiminde, çözücü maliyeti, geri kazanabilirliği, toksisitesi, suda çözünürlüğü ve uçuculuğu önemli olmaktadır. Sıvı membran proseslerinde kullanılan organik çözücülerde, taşınım verileri etkilemeleri nedeniyle şu öncelikle şu özellikler aranır:

a-Sulu fazdaki çözünürlüğü oldukça düşük,

Tablo 2.14: Sıvı membranlarda kullanılan kimyasal taşıyıcılar(Aydiner, 1999; Gürel, 2005).

Taşıyıcı Grubu	Taşıyıcı Adı
Bazik Taşıyıcılar	a-Birincil aminler (dodesil amin, oktil amin, primene JMT) b-İkincil aminler(Adogen283, difenil amin, LA1, LA2) c-Tersiyer aminler (Alamine 336, trifenil amin, triheksil amin) d-Dördüncül aminler (Adogen 381, Aliquat 336, farklı adogenler, farklı kuaterner amonyum, fosfonyum ve arsenyum tuzları)
Çözünebilir Taşıyıcılar	a-fosfonik ve fosforik asit esterleri (Tributil fosfat, trioktil fosfonin oksit) b-Alkil fosforik asitler (Bis(2-etilheksil)fosfat; DEHPA) c-P-diketonlar ve diğerleri (Hostarex DX16, LIX 34, LIX 54)
Asidik Taşıyıcılar	a- Karboksilik asitler(naphthenik ve versatik asitler) b- Alkil fosforik asitler((Bis(2-etilheksil fosfat, DEHPA)
Asidik Şelat Yapıcı Taşıyıcılar	a- Hidroksimler(Acorga 5000, 300, LIX63, LIX64, LIX860, SME529) b- Oksim çıkarıcılar (Kelex 100, Kelex 120) c- P-diketonlar ve diğerleri(Hostarex DX16, LIX34, LIX54)
Taç Eterler	14-crown-4, 15-crown-5, 16-crown-5, 18-crown-6, 21-crown-7, 24-crown-8, dibenzo-18-crown-6, farklı makrosilikler, disikloheksanol - 18-crown-6

b-Taşıyıcı ve taşıyıcı kompleksin her ikisi için de çözücü olmalıdır.

Ayrıca çözücüler, hem ekstrakte edici hem de yüzey aktif maddeyi çözen membran ana bileşenleridir. Normal olarak inert bir bileşen olarak düşünülmesine rağmen, dağılım ve difüzyon katsayıları gibi membran özelliklerini etkilerler ve sistem verimliliği üzerine önemli etkide bulunabilirler. İdeal bir çözücü;

a-İç ve dış fazlarda düşük çözünürlüğe sahip olmalıdır.

b-Yeni fazlar oluşturmaksızın ekstraktant ve yüzey aktif maddeye uygun olmalıdır.

c-Orta derecede bir viskoziteye sahip olması gerekir.

d-Hızlı ayrılma işlemi için sucül fazdan yeterli yoğunluk farkına sahip olmalıdır.

e-Hem ucuz hem de birçok alternatif kaynaktan kolayca sağlanabilmelidir.

f-Düşük toksisite ve yüksek alevlenme(parlama) noktasına sahip olması gerekir.

Taşıyıcı ve taşıyıcı kompleks, bazı durumlarda organik fazın viskozitesini artırabilmekte; bu nedenle sıvı membran sistemlerinde organik fazın viskozitesi, bazen önemli faktör olabilmektedir.

Sıvı membran proseslerde kullanılan bazı organik çözücülerin viskozite değerleri ile birlikte diğer bazı fizikokimyasal özellikleri Şekil 2.15' de verilmiştir

Tablo 2.15: Sıvı membran sistemlerinde kullanılan bazı organik çözücülerin fizikokimyasal özellikleri(Aydiner, 1999).

Organik Çözücü	C	μ	n_D	η	δ_w
Benzen	2.284	0.000	1.498	0.885	0.080
Toluen	2.379	0.360	1.494	0.867	0.047
o-Ksilen	2.568	0.590	1.495	0.880	0.040
n-pentan	1.844	0.000	1.3575	0.626	-
n-hekzan	1.890	0.000	1.3750	0.659	0.00095
n-heptan	1.004	0.000	1.3878	0.888	-
n-oktan	1.948	0.000	1.3974	0.703	-
n-nonan	1.972	0.000	1.4054	0.718	-
n-dekan	1.993	0.000	1.4102	0.730	-
n-dodekan	2.016	0.000	1.4215	1.5050	-
n-tetradekan	2.037	0.000	1.4291	2.180	-
n-hekzadekan	2.052	0.000	1.4343	3.440	-
Diklorometan	9.170	0.000	-	1.317	2.000
Kloroform	4.90	1.100	1.144	1.489	0.800
Tetraklorometan	2.210	0.000	1.459	1.494	0.080
Nitrobenzen	34.820	4.220	1.550	-	0.190
Klorobenzen	5.708	1.690	1.523	1.106	0.049
İzopropilbenzen	2.383	0.326	1.491	0.862	-
Pentan-1-ol	13.90	1.630	1.408	0.815	-
n-oktanol	10.30	1.600	1.427	0.587	0.096
n-dakanol	8.100	1.630	1.408	0.830	0.008
Sikloheksanol	15.00	1.920	-	0.942	3.600

C: Dielektrik sabiti (20°C), μ : Dipol momenti., η : Viskozite(cP, 25°C), δ_w : Suda çözünürlük(%w/w), n_D : Sapma sayısı(20°C)

2.2.6. Yüzey Aktif Maddeler

Özellikle emülsiyon sıvı membran proseslerinde yüzey aktif maddeler önemli rol oynarlar. Madde transfer hızına ve emülsiyon stabilitesine etki ederler. Karışmayan iki sıvının arayüzey geriliminin azalması esas itibarıyla emülsiyon oluşumunu kolaylaştırır. Bu maddeler arayüzey gerilimini 5-10 kat kadar azaltabilir. Genelde organik veya inorganik sıvılardan birinde daha fazla çözünür ve yüzey aktif maddenin daha iyi çözündüğü faz sürekli fazı oluşturur(Tutkun vd, 1995). Yüzey aktif maddeler, yağ-su arayüzeyine adsorbe olmuş moleküller, hidratlaşmış ve hidratlaşmamış serbest moleküller ve miseller olarak membranda bulunur(Bart vd, 1995).

Yüzey aktif maddeler, stabil emülsiyon oluşumunda anahtar bileşendir. Emülsiyon sıvı membran prosesinde genelde W/O/W sistemi kullanılır. Suda çözünür yüzey aktif maddeleri içeren O/W/O sistemleri ise nadiren kullanılır. İdeal bir yüzey aktif madde aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

a-Osmotik şişme oluşturmayacak biçimde hemen hemen hiç su taşımamalıdır.

b-Membran fazda ekstrakte edici madde ile reaksiyona girmemelidir. Reaksiyona girmesi durumunda, ekstraktant dekompozisyonunun aksine ekstraksiyon prosesini hızlandırmalıdır.

c-Kütle transferinde düşük arayüzey sel direnç e sahip olmalıdır.

d-Demülsifikasyonu engellememelidir.

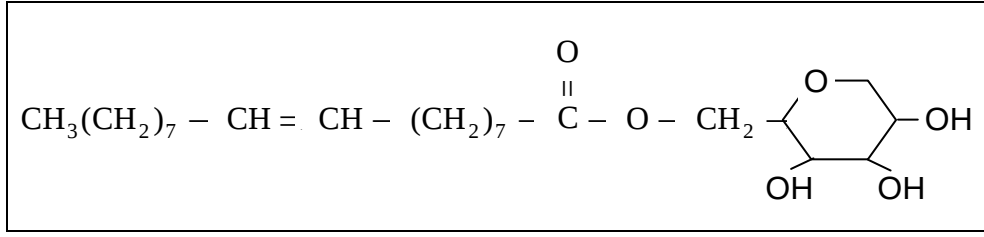
e-Membran fazda çözünür fakat dış ve iç fazlarda çözünmez olmalıdır.

f-Asit, baz ve bakterilere karşı stabil olmalıdır.

g-Ekonomik ve çevresel toksisiteye sahip olmamalıdır(Ho vd, 1991).

ELM sistemleri için spesifik yüzey aktif maddelerin sentezlenmesi veya araştırılması konusunda fazla çalışma yapılmamıştır. En fazla kullanılan ve araştırılan yüzey aktif maddeler SPAN80, ECA4360 ve onların türevleridir.

SPAN80(sorbitan monooleat), moleküler ağırlığı 428 olan noniyonik yüzey aktif maddedir ve moleküler yapısı Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Yapısında dioleat ve trioleat gibi bazı safsızlıklar içerir. Oldukça iyi emülsifiye edici olduğundan ELM çalışmalarında yaygın olarak kullanılır.



Şekil 2.5. SPAN80(sorbitan monooleat)'nin moleküler yapısı(Hov e Sirkar, 1992)

SPAN80'nin kullanıldığı membranlar kütle transferine diğer yüzey aktif maddelerin kullanıldığı membranlardan daha az direnç gösterirler. SPAN80, su molekülleri için iyi bir taşıyıcı olması nedeniyle emülsiyonun osmotik şişmesine neden olur(Nakasio, 1988). Bir diğer dezavantajı, özellikle iç fazda NaOH kullanıldığında zayıf kimyasal stabilite göstermesidir. Ayrıca, yapılan çalışmalarda SPAN80'nin bakteriler tarafından parçalandığı da bulunmuştur(Hovd, 1991). Poliamin türevleri son yıllarda iç sucul fazda NaOH kullanıldığında tercih edilen yüzey aktif maddelerdir.

2.3. Emülsiyon Sıvı Membran(ELM)

Emülsiyon sıvı membran prosesleri, diğer membran proseslerinden farklıdır. Membran, emülsiyon konfigürasyonunu içeren sıvı fazdır. Yüzey Aktif Sıvı Membran veya Sıvı Yüzey Aktif Membran olarak da adlandırılan emülsiyon sıvı membranlar esas itibarıyla Su(water)/Yağ(oil)/Su(water) (W/O/W) sistemleri veya Yağ/Su/Yağ(O/W/O) sistemlerinden oluşan çift emülsiyondurlar. W/O/W sistemleri için, iki sucul fazı ayıran yağ fazı sıvı membrandır. O/W/O sistemlerinde, sıvı membran iki yağ fazı arasında bulunan su fazıdır(Winston vd., 1992).

ELM prosesinin kullanımı alanları ve giderimi çalışılan maddeler Tablo 2.16'de detaylı olarak verilmektedirler. Bu teknolojiye, çözünmüş maddenin gideriminin yanı sıra konsantre edilmesi de söz konusudur(Gürel, 2005).

Emülsiyon sıvı membranlar(ELM) genelde; dış, membran ve iç olmak üzere üç fazdan meydana gelir. Dış faz ekstrakte edilecek maddeyi içerir. Membran faz fiziksel olarak dış ve iç fazı birbirinden ayırır. İç faz veya alıcı faz ise dış fazdan alınmış olan maddeyi geri difüze olamayan formlarına

çevirir(Devulapalli ve Jones, 1999). Bir ELM prosesi, iki birbirine karışmaz faz arasında bir emülsiyon oluşturulması ve ekstraksiyon için bu emülsiyonun üçüncü bir faza(sürekli faz) disperse edilmesiyle hazırlanır(Bhowal ve Data, 2001). Membran faz, dış yani sürekli fazı, emülsiyon içindeki iç yani kuşatılmış kürecikleri ayıran sıvı fazdır.

Genelde iç(kuşatılmış) faz ile dış(sürekli) faz birbirine karışabilmektedir, membran faz ise stabilitenin sağlanabilmesi için bu iki fazla karışır olmaması gerekir. Bu nedenle, dış faz su ise, emülsiyon W/O; yağ ise O/W tipindedir. Ekstraksiyon işlemi sırasında emülsiyon bütünlüğünün sağlanabilmesi için, membran faz yüzey aktif madde ve stabilize edici ajan olarak bazı katkı maddeleri içerebilir(Devulapalli ve Jones, 1999). Bununla birlikte membran faz, diğer tüm bileşenler için temel bir çözücü içerir.

Bir ayırma tekniği olarak emülsiyon sıvı membran prosesi, hidrokarbonların fraksiyonlanmasında, çevre mühendisliğinde, hidrometalurji, ilaç mühendisliğinde ve biyoloji ile ilgili mühendisliklerde yaygın bir şekilde kullanılır(Wan vd, 2001; Bart, vd, 2005). Emülsiyon sıvı membran teknolojisinde madde veya kirleticiler giderilmekle kalmaz aynı zamanda konsantre edilirler(Correria vd, 2000). Toksik maddeleri çok düşük seviyelere indirme potansiyeline sahip olduğundan ideal bir biçimde atıksu arıtımına uygundur(Yan ve Pal, 2001). Değişik tür ayırmalar şu şekilde özetlenebilir:

- a-Viskoz fiber endüstrisi atıksularından ve sulardan çinko giderimi,
- b-Su ve atıksulardan fenol giderimi,
- c-Elektrokaplama solüsyonlarından ve sulardan nikel geri kazanımı,
- d-Metalürji tesisleri atıksularından çinko, kadmiyum, bakır, kurşun gibi ağır metallerin giderimi,
- e-Katı atık yakma tesislerinde meydana gelen çinko, kadmiyum, bakır, kurşun ve cıva gibi ağır metallerin giderimi,
- f-Atıksulardan çinko, kurşun, kobalt, nikel, krom, kadmiyum, bakır ve cıva gibi ağır metallerin giderimi,
- g-Atıksulardan amonyak ve hidrojen sülfür giderimi-Maden yıkama suyu ve sıvı solüsyonlarından uranyum ve gümüş geri kazanımını içeren hidrometalurjik

ekstraksiyon uygulamaları; bakır, krom ve kobalt ekstraksiyonu, toprak metallerinin geri kazanımı,

ı-Atıksulardan sodyum, potasyum, lityum ve sezyum gibi alkali metal katyonlarının giderimi,

i-Su ve atıksulardan asetik ve propiyonik asitler, krezoller ve hidrosiyamik asit gibi organik ve inorganik asitlerin giderimi,

j-Atıksulardan fosfat, kromat, klorür ve sülfat gibi anyonların giderimi,

k-Fermantasyon besiyerinden aminoasitler, antibiyotikler ve fosfolipidlerin ayırımı ve laktik, sitrik, akrilik ve asetik asit gibi organik asitlerin geri kazanımını içeren biyokimyasal proses uygulamaları,

l-Kana oksijen sağlanmasını içeren biyomedikal uygulamalar, suni kırmızı kan hücrelerinin hazırlanması, kandan kolesterol ekstraksiyonu ve toksin giderimi, kronik üremi tedavisi, aşırı uyuşturucu tedavisi ve diğer eczacılık uygulamaları,

m-Hidrokarbonların fraksiyonlanması ve

n-Lantanoidlerin ekstraksiyonudur(Altaş, 2002).

2.3.1. ELM Hazırlanması

Emülsiyon Sıvı Membran Sistemi ile arıtım 4 kademededen oluşmaktadır. Bu kademeler; 1-Emülsiyon hazırlama (emülsifikasyon), 2-Dispersiyon/Ekstraksiyon, 3-Fazların ayrılması amacıyla çökeltme, 4-Emülsiyon kırma (demülsifikasyon)dır. Şekil 2.7 'de ELM sisteminin oluşturulması ve kullanımı gösterilmiştir(Ayyıldız Turan vd, 2004).

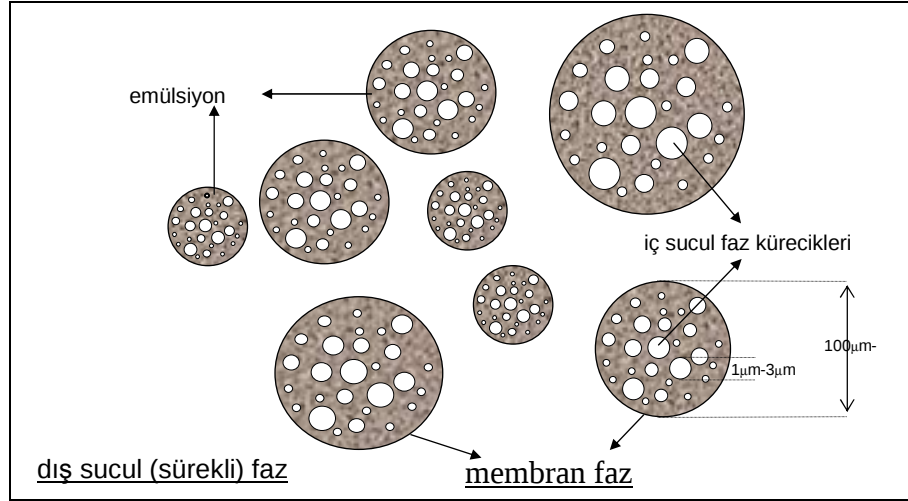
Emülsifikasyon, iç faz ve membran fazın yüksek hızlı karıştırılmasıyla gerçekleştirilir. Dış faz ve emülsiyon arasındaki temas esnasında(dispersiyon) kirletici, konsantre edildiği iç faza membran fazdan geçerek transfer olur(ekstraksiyon). Emülsiyonun yoğunluk farkından kaynaklanan ayırımından sonra(çökeltme) emülsiyonun çeşitli yöntemlerle parçalanması(demülsifikasyon) gerçekleştirilir. Proses sonunda membran faz tekrar kullanılır ve alıcı faz-arıtılan madde ile zenginleşmiş olarak geri kazanılır(Correia vd, 2000).

Tablo 2.16: 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)	Siyanür(Xueling,1989)	Fenol(Cahn ve Li, 1974; Kataoka v.d., 1989a; Wan v.d., 1997)
Cıva(Izatt v.d., 1987)	Amonyak	
Çinko(Draxler v.d.,1988; Kataoka v.d., 1989b; Teresa v.d., 1993)	Hidrojen	Asetik asit(Ma ve Shi, 1987)
Kurşun(Altaş, 2002, Izatt v.d., 1983; Raghuraman v.d., 1995)	Sülfür	Propiyonik asit
Kobalt(Gu ve Wasan, 1986; Draxler v.d.,1988; Wodzki v.d., 1990; Longquan v.d., 1997; Okamoto v.d., 2000)	Sodyum(Ye v.d., 1999)	Krezol
Krom(Okamoto v.d., 2000; Bhowal ve Datta, 2001)	Potasyum(Ye v.d., 1999)	Anilin(Devulapalli ve Jones, 1999)
Kadmiyum(Li v.d., 1997, 1998; Breembroek v.d., 2000; Urtiaga v.d., 2000)	Lityum	Klorofenol(Correia ve Carvalho, 2000a, 2000b)
Nikel(Longquan v.d., 1997; Okamoto v.d., 2000; Uddin ve Kathiresan, 2000)	Sezyum(El-Said v.d., 2003)	
	Fosfat	
	Kromat	
	Klorür	
	Sülfat	
	Uranyum(Hayworth v.d., 1983; Kulkarni v.d., 2002)	
	Gümüş	
	Molibden(Kulkarni ve Mahajani, 2002)	

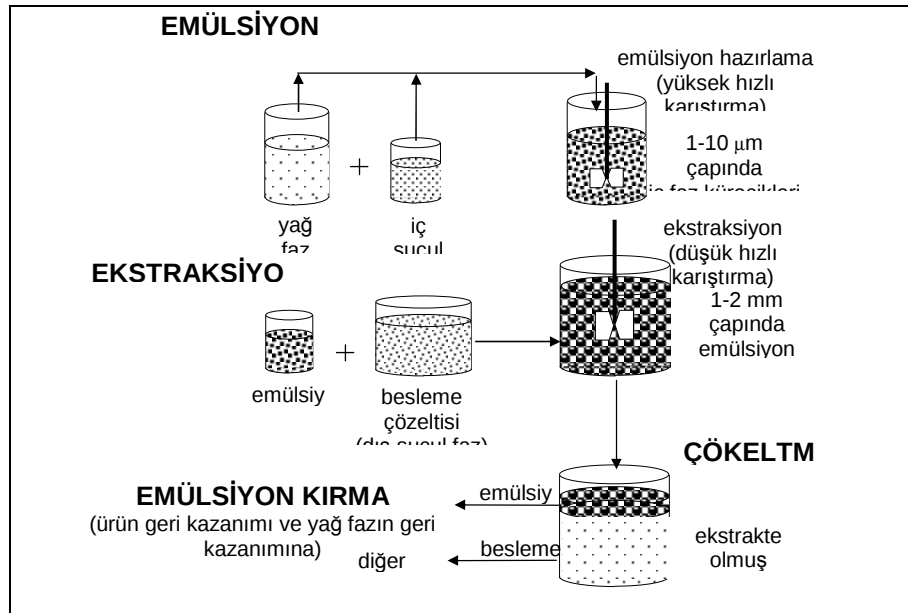
Tablo 2.16(devamı): ELM prosesinin kullanım alanları

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		



Şekil 2.6. Bir emülsiyon sıvı membran sisteminin şematik gösterimi(Ayyıldız Turan vd, 2004).

Stabil emülsiyon hazırlamak için, iç faz küreciklerinin ortalama çapı $1\mu\text{m}$ - $3\mu\text{m}$ aralığında olmalıdır. Bu durum, emülsifikasyon için sisteme yüksek enerji girdisini gerektirir. Laboratuvar çalışmalarında emülsiyonlar genellikle hızı 20000devir/dakika' ya kadar çıkabilen homojenizerlerle hazırlanır. Ultrasonik emülsifiye ediciler ve büyük ölçekte emülsiyon hazırlanmasında da çeşitli ticari cihazlar mevcuttur(Ho vd, 2002).



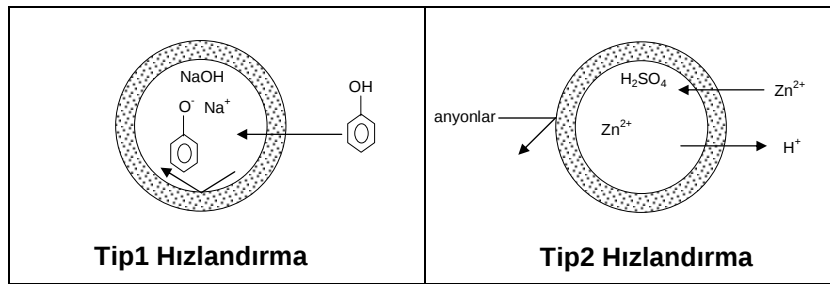
Şekil 2.7. Sıvı membran sisteminin kademeleri ve sistemin kullanımı(Hsu vd, 2005)

2.3.2. Emülsiyon Sıvı Membran Sistemlerinin Taşınım Mekanizmaları

Emülsiyon sıvı membranların etkinliği, Tip1 ve Tip2 olmak üzere hızlandırılmış iki mekanizma ile açıklanabilir. Her iki hızlandırma da ekstraksiyon hızını maksimuma yükseltir.

2.3.2.1. Tip1 Hızlandırma

Bu tip hızlandırmada, alıcı fazdaki(iç faz) reaksiyon fiilen sıfır kirletici konsantrasyonunda sürdürülür. Bu durum alıcı faza difüzlenen türlerin minimizasyonunu sağlar. Difüze olan türün alıcı faz reaktifi ile reaksiyona girmesiyle geri difüze olamayan bir ürün meydana gelir. Atıksudan fenol ekstraksiyonunun gerçekleştirildiği Tip1 hızlandırma, Şekil 2.6'de gösterilen ELM küreciğinin basitleştirilmiş modelinin yer aldığı Şekil 2.8'de şematize edilmiştir(Kataoka vd, 1989).



Şekil 2.8. İki tip taşınım mekanizmanın şematik gösterimi(Kataoka vd, 1989)

Tipik ELM sistemleri Tip1 ve Tip2 hızlandırmaya göre Tablo 2.17 ve Tablo 2.18'de verilmiştir(Ho vd, 1992).

2.3.2.2. Tip2 Hızlandırma

Tip2 hızlandırma; *taşıyıcıyla hızlandırılmış nakil* olarak da ifade edilir. Difüze olan maddeler membran fazda bulunan bir taşıyıcı bileşen (kompleksleştirici-ekstrakte edici) aracılığıyla taşınırlar. Bu tip hızlandırmada, taşıyıcı bileşen difüze olan türleri taşır ve reaksiyonlar; hem dış arayüzeyde dış ve membran faz arasında, hem de iç arayüzeyde membran ve iç faz arasında meydana gelir.

Tablo 2.17: Tip1 hızlandırma için Emülsiyon Sıvı Membran sistemleri(Ho vd, 1992)

Ekstraksiyon	Dış Faz	Membran Faz		İç Faz	Verim
		Y. Ak. Mad.	Çözücü		
Asetik Asit	CH ₃ COOH (1-5g/L)	ECA4360 (%4)	LOPS	NaOH	> % 90
Alkaloid	Berberin Ephedrin pH 10	SPAN80 (%2)	Kerosen	HCl (0,2N)	~ % 100
Amonyak	NH ₃ (4g/L) pH 10,5	SPAN80 (%2)	S100N	H ₂ SO ₄ (%20)	-
	NH ₃ (1g/L) pH ≥ 12	SPAN80 (%4)	Parafin	H ₂ SO ₄ (%20)	% 99,5
Kolesterol	Kan	SPAN80	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)	SPAN80 (%2)	S100N	H ₂ SO ₄ (%20) FeSO ₄ (%20) H ₂ O(%30)	% 84
Fenol	φOH (0,2-1g/L)	SPAN80 (%2)	S100N	NaOH (%0,1-20)	% 98
	φOH (1,67g/L)	LMS-2 (%3-5)	Kerosen Parafin (%6,7)	NaOH	% 99,98

Tablo 17 ve 18'den de görüldüğü gibi Tip1 hızlandırmada, membran faz sadece çözücü ve yüzey aktif maddeden meydana gelir. Bu tür hızlandırma için ekstrakte edici maddeye ihtiyaç duyulmaz, çünkü membran boyunca kirlenici transferi o kirlenicinin fiziksel çözünürlüğü ve membrana difüzyonu ile gerçekleşir. Tip2 hızlandırmada ise, ekstraksiyon/sıyırma prosesini başarmak için bir ekstrakte edicinin membran faza ve bir sıyırma ajanının iç faza dahil edilmesi zorunludur.

2.3.3. Emülsiyon Sıvı Membran Sistemlerinin Avantaj ve Dezavantajları

Bu sistem, hızlı taşınımıyla sonuçlanan çok ince bir membran ve çok geniş yüzey alanına sahiptir. Bu faktör yardımıyla dış sucul fazdan iç sucul faza istenen madde hızla ve verimli şekilde konsantre edilir. ELM sistemlerinde membranın stabilitesinin korunması için çözücü ve taşıyıcının her ikisinin de çok az hidrofobik olması istenir. Membranın inceliği ve dolayısıyla difüzyon mesafeleri kısadır İlk yatırım ve işletme maliyetleri diğer sistemlere oranla düşüktür(Arake ve Tsukube, 1990).

Tablo 2.18: Tip2 hızlandırma için Emülsiyon Sıvı Membran sistemleri(Ho vd, 1992)

Ekstraksiyon	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)	SPAN80 (%5)	Min.Oil/Toluen	HCl (0,2M)	-
Kadmiyum	Cd(CN) ₄ ²⁻	Aliquat336	SPAN80(%0,1) Poliamin(%3)	S100N	EDTA pH 4-6	%99
Seryum	Ce ³⁺	TOPO (0,01M)	SPAN80/20 (%3)	Siklohekzan	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)	SPAN80/85 (%3,3; 2.1)	Nitrobenzen	Sod.sitrat (0,05M)	%96
Krom	Cr ₂ O ₇ ²⁻ (0,3g/L)	Alamin336	SPAN80(%0,1) Poliamin(%3)	İzoparafin	NaOH (%10-20)	%99,7
	Cr ₂ O ₇ ²⁻ (0,06g/L)	TOA (%1)	LMS-2 (%4)	Kerosen	NaOH (%5)	%99,8
	Cr ₂ O ₇ ²⁻ 0,5N H ₂ SO ₄	TBP (%20)	SPAN80 (%4-5)	n-Hekzan	NaOH (0,1N)	>%99
Kobalt	Co(NO ₃) ₂ 0,5M KNO ₃ pH 3,1	D2EHPA (%6,3)	SPAN80 (%2)	Siklohekzan	HNO ₃ (2M)	~%90
	CoSO ₄ (1g/L) 0,1M NaAc pH 5	D2EHPA	ECA4360	LOPS	H ₂ SO ₄ (200g/L)	~%95
	Co ²⁺ pH 7,95	LIX64N (%0,36)	SPAN80	Toluen	EDTA (0,005M)	%99
Kobalt Mangan	Co ²⁺ (0,82-0,86g/L) Mn ²⁺ (1,38-1,44g/L)	TBP	SPAN80	-	-	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
	Cu ²⁺ (8g/L) Zn ²⁺ (100g/L)	Acorga PT5050 (%5)	PA18 (%2)	ShellsoIT	H ₂ SO ₄ (250g/L)	-
	CuSO ₄ (0,3g/L)	LIX64N veya SME529	SPAN80	ShellsoIT	H ₂ SO ₄ (250g/L)	-

Tablo 2.18(devam): Tip2 hızlandırma için Emülsiyon Sıvı Membran sistemleri(Ho vd, 1992)

Ekstraksiyon	Dış Faz	Membran Faz			İç Faz	Verim
		Ekstrakte	Edici Y.Akt. Madde	Çözücü		
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)	SPAN80 (%2)	Toluen	HCl (1N)	-
Lantanyum	La ³⁺ (8.10 ⁻⁴ M)	PC88A	SPAN80 PX100	n-Heptan	H ₂ SO ₄ (0,5M)	-
Neodiyum	Nd ³⁺ (3,5.10 ⁻⁴ M) pH 1,5-2,5		2C ₁₈ Δ ⁹ GE veya 2C ₁₈ Δ ⁹ GEC ₂ QA			
Kurşun	Pb ²⁺ (Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Ag ⁺ , Tl ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Zn ²⁺)	DC18C6	SPAN80 (%3)	Toluen	Li ₄ P ₂ O ₇ (0,05M)	-
Cıva	Hg ²⁺ (2,5-190ppm)	1,1-Dibütil-3-benzoyil-tiyoüre	Rofetan OM (yağ esteri;%3,5)	Dekan	HCl (0,2N) Tiyoüre (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)	SPAN80 (%5)	Kerosen	Na ₂ CO ₃ (2M)	%99,5
Nikel	Ni ²⁺ (2g/L)	DTPA (%5)	ECA4360(%3) SPAN80(%0,2)	ShellSolT	H ₂ SO ₄ (250g/L)	-
Fosfat	PO ₄ ³⁻ (%0,27-0,57)	Aminler	SPAN80 (%1-2) Poliamin	İzoparafın	CaCl ₂ + NH ₄ OH [Ca(OH) ₂]	% 91-98
Nadir Toprak Elementleri (tek ve karışık)	La ³⁺ , Eu ³⁺ , Lu ³⁺ (her biri 10 ⁻⁴ M)	Karboksilik saf eter	SPAN80 (%5)	Toluen(%50) Min. Oil(%45)	HNO ₃ (pH 2)	-
Nadir Toprak Elementleri (karışık)	RE ³⁺ (1g/L) NaCl(%7) pH 6	D2EHPA (%6)	P.amin/SPAN80 (3.1)	Kerosen	HCl (6N)	%99
Gümüş	Ag ⁺ (Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ , Mg ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺)	DC18C6	SPAN80 (%3)	Toluen	Li ₂ S ₂ O ₃ (0,05M)	-
Sodyum	Na ⁺ (K ⁺ , Rb ⁺ , Li ⁺ ; her biri 0,01M)	Karboksilik saf eter	SPAN80 (%5)	Toluen(%50) Min. Oil(%45)	HCl (0,2M)	-

Tablo 2.18(devam): Tip2 hızlandırma için Emülsiyon Sıvı Membran sistemleri(Ho vd, 1992)

Ekstraksiyon	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 ($2.10^{-3}M$)	SPAN80/85 (%3,3; 2.1)	Nitrobenzen	Sod.sitrat (0,05M)	%96
Teknetyum	TcO_4^- HNO ₃ (0,1N)	Aliquat336 (%0,5)	SPAN80 (%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	SPAN80	Kerosen	Na ₂ CO ₃	%95
Vanadyum	VO_3^- (16-604ppm) 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
	Zn^{2+} (6g/L) Ca^{2+} (0,014g/L)	DTPA (%5)	PX100 (%2)	ShellsolT	H ₂ SO ₄ (250g/L)	-
	Pb^{2+} (0,004g/L)					
Yuropyum	Eu^{3+} ($1,3.10^{-3}M$) pH 2-3	D2EHPA (%0,5)	SPAN80 (%2)	Kerosen Polibütadiyen (%10)	HNO ₃ (4N)	-

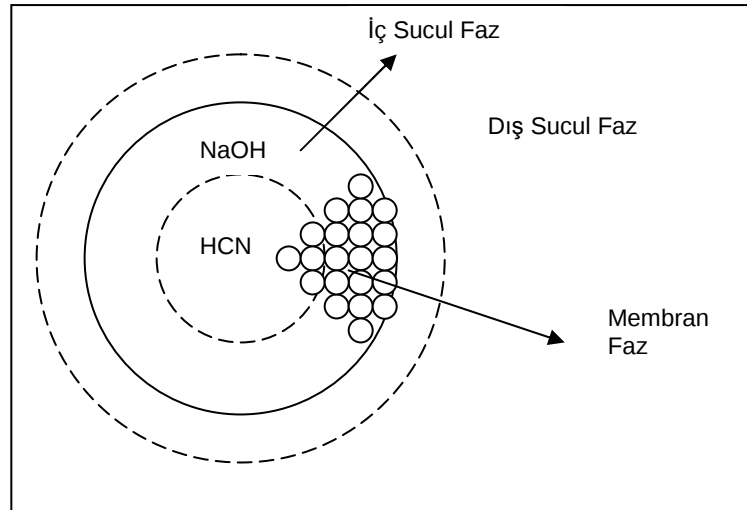
Bu avantajları maddeler halinde sıralayacak olursak;

- Ekstraksiyon için büyük spesifik yüzey alanı($10^6 m^2/m^3$),
- Çok hızlı ekstraksiyon,
- Düşük konsantrasyonlu akışlardan çözünmüş maddelerin hızlı ve verimli bir şekilde geri kazanımı,
- Düşük ilk yatırım ve işletme maliyetleri ve
- Membranın inceliği ve dolayısıyla kısa difüzyon mesafeleridir(Gürel, 2005).

ELM sistemlerinin dezavantajlarının çoğu, emülsiyon oluşumu ile ilgilidir. İlk olarak, sistem işletimi süresince emülsiyon stabilitesini tersinir olarak etkileyen hiçbir faktör kontrol edilemez. Diğer dezavantajları ise işletme sırasında membranın şişmesi ve kırılmasıdır. Son dezavantajı ise işlem sonunda membran bozulması olmuşsa iç ve dış sucül fazların karışmış olarak sistemi terk etmesidir(Arake ve Tsukube, 1990).

2.3.4.ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi

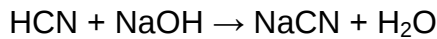
Siyanür gideriminin şematik gösterimi Şekil 2.9 da verilmiştir(Xueling vd, 1989) Emülsiyon sıvı membran sistemlerinin siyanür gideriminde kullanımı literatürde sıkça rastlanılan bir konu değildir. İlk olarak Xueling ve arkadaşları tarafından 1989 yılında çalışılmıştır. Bu çalışmada Tip I ELM sistemi ile yüzey aktif madde olarak Poliamin E644 ve Span 80, organik çözücü olarak, kerosen ve parafin, iç sucul faz olarak da 1N NaOH çözeltinin kullanıldığı membranlar oluşturulmuş ve siyanür giderimi gerçekleştirilmiştir. Diğer bir çalışmada ise altın madeni atıklarından siyanür gideriminde Tip II ELM membran bileşenleri olarak Kerosen (organik çözücü), NaOH (iç sucul faz), Lan 113-b (yüzey aktif madde) ve ekstat M taşıyıcı ajan olarak kullanılmıştır.



Şekil 2.9. ELM sistemi ile siyanür gideriminin mekanizmasının gösterimi (Xueling, 1989)

2.3.4.1. ELM Sistemi ile Siyanür Gideriminin Kütle Transfer Mekanizması ve Matematiksel Modeli

Hidrojen Siyanür(HCN) daha öncede bahsedildiği gibi çok zayıf bir asittir. Asidik çözeltilerde moleküler olarak genellikle HCN oluşmaktadır. Sodyum hidroksit ile HCN'nin kimyasal reaksiyonu;



Sulu çözeltilerde, NaCN tamamen iyonlaşır.

Hidrojen siyanürün bu özelliğinden dolayı, siyanür HCN den moleküler olarak CN iyonu olarak taşınır ve iç sucul faz olarak NaOH çözeltilerinin kullanıldığı W/O tipi emülsiyon sıvı membran ile giderilirler.

Membran Stabilitesi

Siyanürün ELM ile giderim çalışmalarında membran stabilitesi, membran kırılma oranı(η_b) ile ifade edilebilir. η_b % olarak ifade edilir ve değeri ne kadar küçükse membran stabilitesi o kadar yüksektir. Membran kırılma oranı şu formül yardımıyla hesaplanabilir;

$$\eta_b (\%) = \{([Na^+]_e V_{eo}) / ([Na^+]_i V_{io})\} \times 100\%$$

Burada

$[Na^+]_e$: Dış faz sodyum konsantrasyonu

$[Na^+]_i$: İç faz sodyum konsantrasyonu

V_{eo} : Dış faz hacmi

V_{io} : İç faz hacmi

3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada; Emülsiyon Sıvı Membran(ELM) Sistemi kullanılarak sentetik olarak hazırlanmış atıksudan siyanür iyonunun giderimi üzerine deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. ELM Sisteminin her iki tipinin de(Tip I ve Tip II) kullanılarak yapıldığı arıtım çalışmalarında; sistem parametrelerinin giderim verimi üzerine etkisinin yanı sıra arıtım süresince atıksuda meydana gelen pH, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve sodyum iyonu konsantrasyonlarının değişimi de detaylı olarak gözlemlenmiştir. Burada KOİ ölçümünde amaç; ELM sisteminin, atıksuyun KOİ yüküne olan etkisini belirlemek ve sodyum iyonu konsantrasyonun ölçümündeki amaç ise emülsiyon yapısında meydana gelecek herhangi bir bozulmanın belirlenmesidir.

Deneysel çalışmalar, belirli miktar ve derişimde sıyırıcı reaktif içeren iç sucul faz (su) ile çözücü, taşıyıcı- iyon değıştirici- ekstrakte edici ve emülsifier- yüzey aktif madde içeren membran (organik) fazın belirli bir süre yüksek devirde karıştırılmasıyla gerçekleştirilen *emülsifikasyon kademesi*; belirli konsantrasyonda kirletici (siyanür iyonu, CN⁻) içeren belirli hacimdeki dış sucul faz(su) ile emülsiyon fazın bir reaktörde belirli bir süre karıştırılması ile gerçekleştirilen *arıtma kademesi* ve emülsiyonlar ile dış fazın birbirinden ayrıldığı *çökeltme kademesi* olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır.

Deneysel çalışmalarda; iç sucul faz sıyırıcı reaktifi olarak farklı konsantrasyonlarda sodyum hidroksit ve sodyum klorür çözeltileri; çözücü madde olarak parafin, kerosen, toluen, kloroform ve mineral oil; taşıyıcı- iyon değıştirici- ekstrakte edici TOACI ve emülsifier- yüzey aktif madde olarak da Span 80 ve Tween 85 kullanılmıştır.

Arıtım (dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma/çökeltme) kademesinden sonra iç sucul faza sıyrılmış olan siyanür iyonunun geri kazanımı mümkün olmakla birlikte, teknik ve ekonomik imkânların 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

Deneysel çalışmalarda; arıtım veriminin gözlemlenmesi amacıyla atıksuyun siyanür içeriği; ayrıca arıtım süresince ELM atıksuyun içeriğinde meydana gelen değişimlerin belirlenmesi amacıyla atıksuyun pH, KOİ ve sodyum iyonu içerikleri ölçülmüştür. Tüm analizler Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WEF(1995)'e, göre yapılmıştır. Siyanür Tayini Ek-D'de ve KOİ deneyi Ek-E'de detaylı olarak verilmiştir. Ek F'de ise siyanür tayininde kullanılan kalibrasyon eğrisi gösterilmiştir. Sodyum Tayin Prensi Ek-G'de, sodyum tayininde kullanılan kalibrasyon eğrisi Ek-H'da gösterilmiştir. sodyum tayininde kullanılan Alev fotometresinin tayin prensibi Ek-I'da detaylı olarak verilmiştir.

3.3. Deneysel Çalışma

Çalışmalarımızda (W/O/W) ELM sistemlerinin her iki tipi(Tip I ve Tip II ELM Sistemleri) kullanılmıştır. Bu sistemler bilindiği gibi üç fazdan meydana gelen sistemlerdir ve ELM ile arıtım yapılmadan önce bu üç fazın meydana getirilmesi gereklidir. Dış sucul faz, arıtımın gerçekleştiği ortamdır ve bu çalışmada sentetik olarak hazırlanmış içeriğinde belirli miktarda siyanür iyonu bulunan atıksudan oluşturulmuştur.

ELM sisteminin iç sucul faz öncelikle Sodyum Hidroksit(NaOH) reaktifinden oluşturulmuştur. Çalışmaların ilerleyen kısmında ise Sodyum Klorür(NaCl) ile de iç sucul faz teşkil edilmiş ve çeşitli deneyler yapılmıştır. Bu çalışmalarda her iki reaktifin çeşitli konsantrasyonlarını içeren çözeltiler kullanılmıştır.

Membran fazı oluşturan diğer faz bileşikleri için literatürde sıkça bahsedilen ve ticari olarak temini kolay olan kimyasal maddeler seçilmiştir. Bu kimyasal maddeler Tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.1: Deneysel çalışmalarda membran oluşturmak amacıyla kullanılan katkı maddeleri ve ticari adları

Membran Katkı Maddesi	Ticari Adı
Yüzey Aktif Madde	Span 80, Tween 85
Ekstrakte Edici-Taşıyıcı	TOACI
Organik Çözücü	Parafin, Kerosen, Toluen; Kloroform,

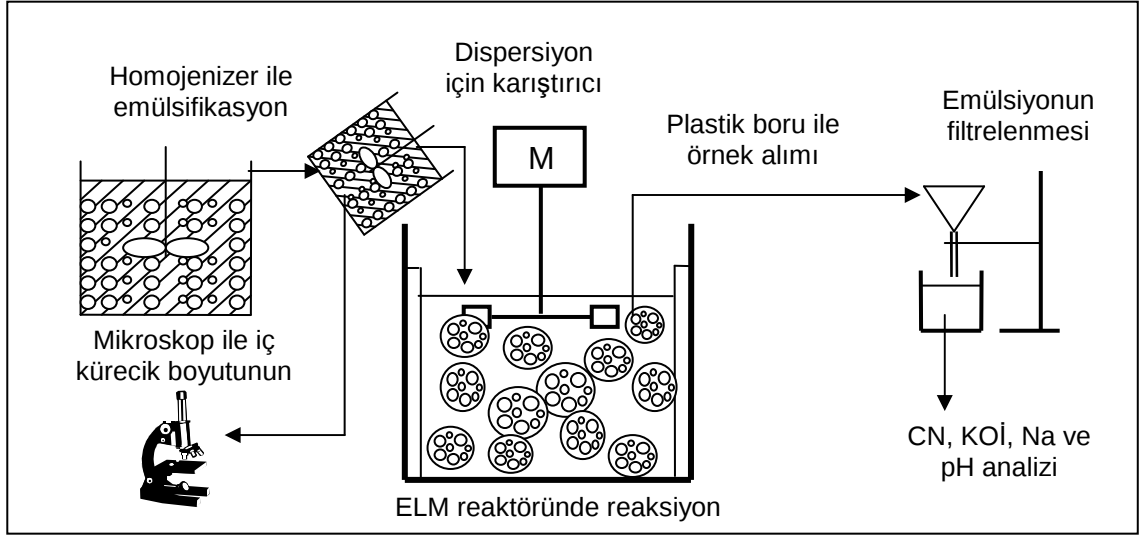
Deneysel çalışmalarda en uygun arıtım için; en uygun faz bileşenlerinin belirlenmesinin yanı sıra hacmen en uygun Yüzey aktif madde, Ekstrakte Edici-Taşıyıcı ve Organik Madde oranlarının bulunması çalışmaları da yürütülmüştür.

Uygun membran faz bileşenlerinin Tip I ELM ile bulunmasından sonra elde edilen veriler yardımıyla Tip II ELM sistemleri denenmiştir. Optimum ELM sistemini bulunmasından sonra dış sucul faz siyanür konsantrasyonunun giderim verimine etkileri araştırılmıştır.

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 çökeltme kademeleridir. Deney işleyişinin şematik bir gösterimi Şekil 3.2'de yer almaktadır.

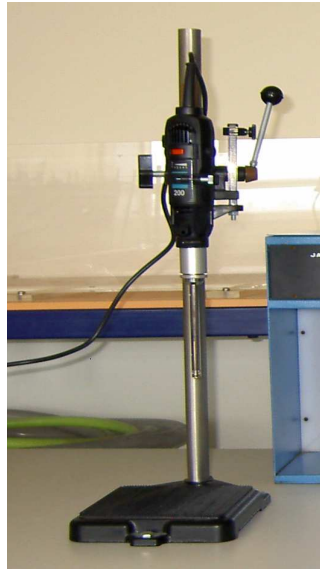
3.3.1. Emülsifikasyon Kademesi

Emülsifikasyon, iç faz ile membran fazın belirli oranlarda karıştırılmasıyla gerçekleştirilir. Bu fazları birbirine karıştırmak için yüksek hızlı homojenizer cihazlarından faydalanılmaktadır. Bu çalışmada, bu karışımın gerçekleştirilebilmesi için 30000 devir/dakika hıza çıkabilen Pro200 homojenizer kullanılmıştır.



Şekil 3.1. ELM Sistemi ile siyanür gideriminin şematik gösterimi

Emülsifikasyon işleminin gerçekleştirildiği homojenizatör Şekil 3.2.'de gösterilmektedir. Emülsiyon işleminin yapılış anı Şekil 3.3.'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Emülsifikasyon işleminde kullanılan homojenizatör

Emülsifikasyon işlemi için en uygun hız yapılan ön etüdlerle 10.000 devir/dakika ve emülsifikasyon süresi 1 dakika olarak belirlenmiştir. Tüm çalışmalarda bu değerler kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Emülsifikasyon işlemi

Emülsiyonun artım reaktörüne boşaltılmasından sonra lam üzerine bir miktar alınmıştır. Bu örnek üzerinde arıtım öncesi emülsiyon faz kürecik boyutu belirleme çalışmalarını için mikroskopta boyut analizi yapılmış ve emülsiyonların fotoğrafları çekilmiştir.

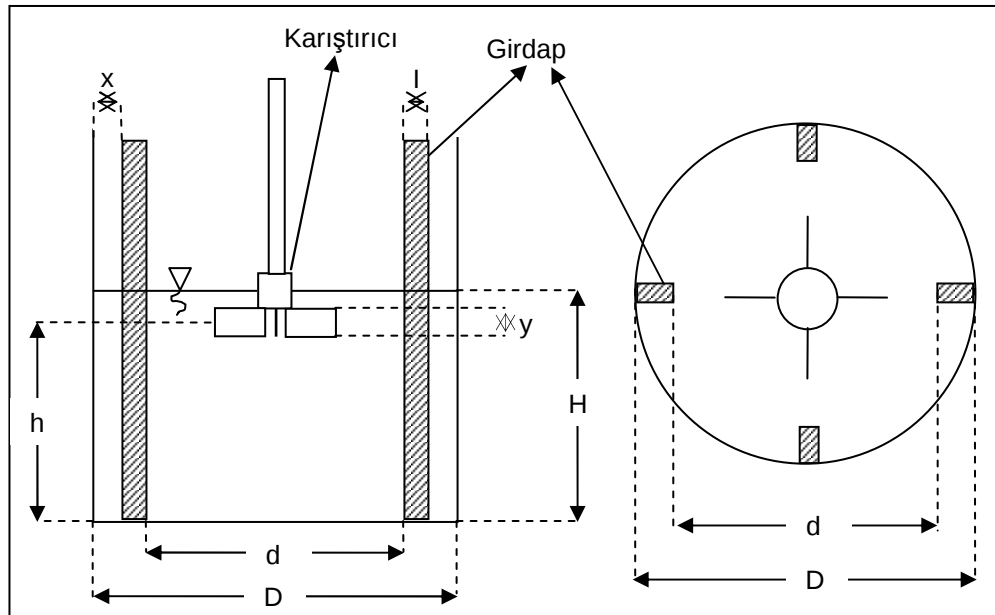


Şekil 3.4. Emülsiyonların incelendiği ve fotoğraflandığı mikroskop

3.3.2. Arıtım Kademesi

Bu kademede 400 mL'lik beherler ve 4 düz bıçaklı pervane tipi karıştırıcı kullanılmıştır. Reaksiyon kabı, literatürde bahsedilene ve daha önce Altaş, 2002 ve Gürel, 2005 tarafından kullanılabenzer 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 3.5. Reaktör kabı ve karıştırıcının şematik gösterimi(Gürel 2005)

Başlangıçta arıtım işlemi için reaktör hızı 300 devir/dakika seçilmiş ve reaktörde emülsiyon faz ile dış sucul fazın karışımı için maksimum 30 dakika reaksiyon süresi seçilmiştir. Arıtım süresine bağlı olarak da giderim verimleri incelenmiştir. Çalışmanın ilerleyen safhalarında daha yüksek karışım hızlarının da denenmesi istense de teknik yetersizlik nedeniyle bu çalışmalar yapılamamıştır.

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

Karıştırmalı Kap İçin Standart Değerler*	Çoklu Disperse Sistemler İçin Modifiye Edilmiş Boyutlar*	Mevcut Çalışmada Kullanılan Karıştırmalı Kap Boyutları
H=D	H= 0,75.D	H= 0,8904.D
d= 0,33.D	d= 0,50.D	d= 0,7534.D
l= 0,10.D	l= 0,10.D	l= 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

Reaktöre öncelikle arıtılacak olan dış sucul faz konulmuştur. Dış fazdan özgül ağırlıkça daha düşük olan emülsiyon fazın yukarı çıkmak suretiyle karıştırmanın verimini düşürmesini engellemek ve tam bir karışımın gerçekleşmesini sağlamak amacıyla karıştırıcı pervanenin bıçakları kabın tam ortasında ve suya tam olarak batacak şekilde konumlandırılmıştır. Fakat bazı çalışmalarda özgül ağırlığı sudan daha düşük olan emülsiyon fazların tam karışımını sağlamak için pervane tam ortada dibe yakın konumlandırılmıştır.



Şekil 3.6. Karıştırıcılı reaktör ve 4 düz bıçaklı karıştırıcı

Reaktörde karıştırıcı pervanenin dış sucul faza batırıldıktan sonra karıştırma işlemi başlatılmış ve önceden hazırlanmış olan emülsiyon faz, pervanenin merkezine yakın kısımdan karışmakta olan dış sucul faza yavaş bir şekilde dökülmüştür. Dökülme işlemini tamamlandıktan sonra arıtım süresi başlatılmıştır.

Arıtım süresince belirli aralıklarla (5.,10., 15., 20., 25. ve 30. dakikalarda) örnekler alınmıştır. Sistemden örnekler 10 mL hacmine plastik bir boru yardımıyla alınmıştır ve alınan örneklerin emülsiyon faz içerikleri filtreler kullanılarak giderilmiştir. Filtrelenmiş örneklerde tüm analizler yapılmıştır.

Tüm arıtım işleminin ardından (30. dakikada) karıştırma işlemi sona erdirilmiş ve emülsiyon faz ile dış sucul faz arasındaki yoğunluk farkından dolayı her iki fazın birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Bu işlemten sonra dış sucul fazın fiziksel özellikleri görsel olarak incelenmiştir.

3.4. Arıtım Çalışmaları

Bu çalışmada; siyanür giderimini için Emülsiyon Sıvı Membran(ELM) sistemlerinin her iki tipi (Tip I ve Tip II) kullanılmıştır. Her iki tip ELM için de öncelikle membran fazı oluşturan faz bileşenlerinin türlerinin ve oranlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla Tip I sistemler için öncelikle çalışmalar yapılmıştır. Burada elde edilen veriler değerlendirilerek Tip II sistemi ile çalışmalar yapılmıştır. Öncelikle membran katkı maddelerinin türleri ve miktarları ile ilgili çalışmalar yürütüldükten sonra, sıyırıcı faz tür, oran ve konsantrasyonları ile ilgili denemeler yapılmıştır. Bunlardan başka, emülsifiye etme hızı ve süresi, arıtım hızı ve süresi, dış sucul faz pH değişiminin etkisi gibi faktörlerde değiştirilerek sistem değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmaların detayları aşağıda sunulmuştur.

3.4.1. Membran Faz Bileşenlerinin Değişiminin Siyanür Giderimi Üzerine Olan Etkisi

3.4.1.1. Membran Faz Çözücü Türünün Değişimin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi

Deneyisel çalışmaların ilk bölümünde dış sucul faz olara siyanür konsantrasyonu 100 mgCN⁻/L olan 250 mL sentetik atıksu kullanılmıştır. Literatürde sıkça bahsedildiği üzere iç sucul faz olarak 1 N NaOH çözeltisi, yüzey aktif madde olarak %3 Span 80 ve çözücü olarak kerosen, parafin, toluen ve kloroform kullanılmıştır. Emülsifikasyon işlemi için 10.000 (devir/dakika) hız ve 1 dakika süre seçilmiştir. Arıtım işlemi başlangıçta 30 dakika olarak belirlenmiştir. ELM sistemine ait bileşen oran ve verileri, Tablo 3.3.de, ELM sistem parametre ve faz oranları ise Tablo 3.4. de verilmiştir. Kürecik boyutu analizleri her bir emülsiyon faz için gerçekleştirilmiştir.

Kürecik boyutu analizleri her bir emülsiyon faz için gerçekleştirilmiştir. Arıtım işlemi süresince 5., 10., 15., 20., 25., ve 30. dakikalarda örnek alınmış, alınan örneklerde siyanür, pH ve KOİ analizleri yapılmıştır.

Tablo 3.3: Çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine 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.)	97	-	-	-
Parafin (Organik Çözücü)(%hac.)	-	97	-	-
Toluen (Organik Çözücü)(%hac.)	-	-	97	-
Kloroform(Organik Çözücü)(%hac.)	-	-	-	97
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	3	3	3	3
İç Faz (NaOH) Normalitesi (N)	1	1	1	1
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 18	250 ; 18	250 ; 18	250 ; 18

Tablo 3.4: Çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları

ELM Sistemleri				
Parametreler	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları			
	I	II	III	IV
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	30	30	30	30
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	10.000	10.000	10.000	10.000
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300	300
Ortalama Sıcaklık(°C)	25	25	25	25
Faz Oranları				
emülsiyon(40 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,160 membran(22mL) / dış sucul(250 mL) = 0,088				
İç sucul(18 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,072 membran(22mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,550				
İç sucul(18 mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,450 İç sucul(18 mL) / membran(22 mL) = 0,818				

3.4.1.2. Membran Faz Çözücü Bileşimindeki Değişimin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi

Farklı çözücü bileşenleri kullanılması durumunda arıtım veriminde artma olabileceğinin düşünülmesi ayrıca Tip II sistemi ile kullanılacak olan ekstrakte edici TOACI'nin parafin, kerosen ve tolue de çözünmemesi nedeniyle farklı

ELM Sistemleri						
Parametreler	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları					
	I	II	III	IV	V	VI
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	30	30	30	30	30	30
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300	300	300	300
Ortalama Sıcaklık(°C)	25	25	25	25	25	25
Faz Oranları						
emülsiyon(40 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,160 membran(22mL) / dış sucul(250 mL) = 0,088						
İç sucul(18 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,072 membran(22mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,550						
İç sucul(18 mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,450 İç sucul(18 mL) / membran(22 mL) = 0,818						

Aritım işlemi süresince 5., 10., 15., 20, 25. ve 30. dakikalarda örnek alınmış, alınan örneklerde siyanür, KOİ ve pH analizleri yapılmıştır.

3.4.1.3. İç Fazda Bulunan Sıyırıcı Reaktif Maddenin(NaOH) Normalitesindeki Değişimin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi

İç sucul fazı oluşturan sodyum hidroksitin farklı derişimlerinin arıtımı ne yönde etkileyebileceğini belirlemek amacıyla, yapılan çalışmalarda sırasıyla 0,5; 1,0; 1,5 ve 2N'lik NaOH konsantrasyonları kullanılmıştır. Böylelikle arıtım verimindeki performans değişikliği veritım verimine ELM sisteminin fiziksel özelliklerinin etkisinin gözlemlenmesi amaçlanmıştır.

Yapılan çalışmalarda kullanılan membran faz oranları, diğer fazların miktarları ve iç faz normalite değerleri Tablo 3.7'da verilmektedir. Bunun yanı sıra toplam arıtım süresi, emülsifikasyon hızı ve süresi, reaktör karıştırma hızı ve ELM sistemini oluşturan fazların oranları Tablo 3.8'da sunulmaktadır.

Tablo 3.7: İç sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri					
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları				
	I	II	III	IV	V
Toluen (Organik Çözücü)(%hac.)	68	68	68	68	68
Kloroform(Organik Çözücü)(%hac.)	29	29	29	29	29
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	3	3	3	3	3
İç Faz (NaOH) Normalitesi (N)	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 18	250 ; 18	250 ; 18	250 ; 18	250 ; 18

Bu çalışmada da kürecik boyutu analizleri her bir emülsiyon faz için gerçekleştirilmiştir. Arıtım işlemi süresince 5., 10., 15., 20., 25. ve 30. dakikalarda örnek alınmış, alınan örneklerde siyanür, KOİ ve pH analizi yapılmıştır.

Tablo 3.8: İç sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları

ELM Sistemleri				
Parametreler	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları			
	I	II	III	IV
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	30	30	30	30
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	10.000	10.000	10.000	10.000
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300	300
Ortalama Sıcaklık(°C)	25	25	25	25
Faz Oranları				
emülsiyon(40 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,160 membran(22mL) / dış sucul(250 mL) = 0,088				
İç sucul(18 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,072 membran(22mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,550				
İç sucul(18 mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,450 İç sucul(18 mL) / membran(22 mL) = 0,818				

3.4.1.4. İç Fazda Bulunan Sıyırıcı Reaktif Maddenin Türünün Değişimin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi

Sodyum hidroksit ile yapılan çalışmalarda 0,5 N NaOH konsantrasyonu ile optimum giderim sağlanmasından sonra farklı bir sıyırıcı faz ile çalışma yapılması düşünülmüştür.

Bu amaçla daha önce yığın membran çalışmalarda literatürde rastlanılan sodyum klorür(NaCl) seçilmiştir. Burada amaç Span 80 kullanılması durumunda uzun süreli arıtlımlarda NaOH'in membran yapısında bozunma meydana getirmesidir. Sodyum klorürün üç farklı konsantrasyonu ile ELM sistemi oluşturulmuştur.

İç sucul faz reaktif maddenin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları Tablo 3.9. da ve iç sucul faz reaktif türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları ise Tablo 3.10. da verilmiştir. Arıtım işlemi süresince 5., 10., 15., 20, 25. ve 30. dakikalarda örnek alınmış, alınan örneklerde siyanür, KOİ ve pH analizleri yapılmıştır.

Tablo 3.9: İç sucul faz reaktif maddenin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri				
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları			
	I	II	III	IV
Toluen (Organik Çözücü)(%hac.)	68	68	68	68
Kloroform(Organik Çözücü)(%hac.)	29	29	29	29
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	3	3	3	3
İç Faz (NaOH) Normalitesi (N)	0,5	-	-	-
İç Faz (NaCl) Normalitesi (N)	-	0,5	1	2
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 18	250 ; 18	250 ; 18	250 ; 18

Tablo 3.10: İç sucul faz reaktif türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları

ELM Sistemleri				
Parametreler	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları			
	I	II	III	IV
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	30	30	30	30
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	10.000	10.000	10.000	10.000
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300	300
Ortalama Sıcaklık(°C)	25	25	25	25
Faz Oranları				
emülsiyon(40 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,160 membran(22mL) / dış sucul(250 mL) = 0,088				
İç sucul(18 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,072 membran(22mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,550				
İç sucul(18 mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,450 İç sucul(18 mL) / membran(22 mL) = 0,818				

3.4.1.5. İç Sucul Faz ile Membran Faz Hacimsel Oranlarının ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi

Emülsiyon fazı meydana getiren bileşenlerden iç sucul faz ile membran(organik) fazın bağımlı hacimsel oranlarının ELM sistemi arıtım performansı ve fiziksel özelliklerini ne yönde etkilediğini belirleyebilmek amacıyla deneyler yapılmıştır. Bu amaçla 4 farklı ELM sistemi oluşturulmuştur.

Emülsifikasyon işlemi için daha önceki çalışmalarda da kullanılan 10.000 (devir/dakika) hız ve 1 dakika süre seçilmiştir. Arıtım işlemi başlangıçta 30 dakika olarak belirlenmiştir. ELM Sistemine ait bileşen oran ve verileri, Tablo 3.11.de, ELM Sistem parametre ve faz oranları ise Tablo 3.12. de verilmiştir. Kürecik boyutu analizleri her bir emülsiyon faz için gerçekleştirilmiştir.

Kürecik boyutu analizleri her bir emülsiyon faz için gerçekleştirilmiştir. Arıtım işlemi süresince 5., 10., 15., 20., 25. ve 30. dakikalarda örnek alınmış, alınan örneklerde siyanür, KOİ ve pH analizi yapılmıştır.

Tablo 3.11: İç sucul faz ile membran faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri				
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları			
	I	II	III	IV
Toluen (Organik Çözücü)(%hac.)	68	68	68	68
Kloroform(Organik Çözücü)(%hac.)	29	29	29	29
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	3	3	3	3
İç Faz (NaOH) Normalitesi (N)	0,5	0,5	0,5	0,5
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 16	250 ; 18	250 ; 20	250 ; 25

3.4.1.6. Emülsiyon Faz ile Dış Sucul Faz Hacimsel Oranlarının ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi

ELM sistemlerinde, dış sucul fazda disperse olan ve kirleticiyi bünyesindeki iç sucul faza ekstrakte eden emülsiyon faz miktarının sistem arıtım performansı ve fiziksel özelliklerini ne yönde etkilediğini belirlemek amacıyla deneyler yapılmıştır.

Belirli oranda çözücü, yüzey aktif madde ve taşıyıcı bileşenleri içeren membran faz ile farklı hacimsel miktarlarda ve 0,5 N derişimde NaOH içeren iç sucul fazın emülsifikasyon işlemine tabi tutulmasıyla hazırlanan emülsiyon fazlar, hacimsel olarak artan miktarlarda, yaklaşık 100mgCN⁻/L kirleticisi içeren 250mL hacmindeki dış sucul fazlara ilave edilerek arıtım işlemleri yapılmıştır.

ELM sistemlerinin oluşturulmasında daha önceki çalışmalarda belirlenen optimum parametre değerleri dikkate alınmıştır.

Tablo 3.12: İç sucul faz ile membran faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları

ELM Sistemleri				
Parametreler	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları			
	I	II	III	IV
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	30	30	30	30
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	10.000	10.000	10.000	10.000
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300	300
Ortalama Sıcaklık(°C)	25	25	25	25
Faz Oranları				
Sistem 1				
emülsiyon(40 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,160 membran(24mL) / dış sucul(250 mL) = 0,096				
İç sucul(16 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,064 membran(24mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,600				
İç sucul(16 mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,400 İç sucul(16 mL) / membran(22 mL) = 0,727				
Sistem 2				
emülsiyon(40 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,160 membran(22mL) / dış sucul(250 mL) = 0,088				
İç sucul(18 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,072 membran(22mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,550				
İç sucul(18 mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,450 İç sucul(18 mL) / membran(22 mL) = 0,818				
Sistem 3				
emülsiyon(40 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,160 membran(20mL) / dış sucul(250 mL) = 0,080				
İç sucul(20 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,080 membran(20mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,500				
İç sucul(20 mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,500 İç sucul(20 mL) / membran(20 mL) = 1,000				
Sistem 4				
emülsiyon(40 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,160 membran(15mL) / dış sucul(250 mL) = 0,096				
İç sucul(25 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,100 membran(15mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,375				
İç sucul(25 mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,625 İç sucul(25 mL) / membran(15mL) = 1,667				

Arıtım işlemi esnasında, dış sucul fazlardan siyanür ve pH içeriklerini belirlemek amacıyla 5 dakika aralıklarla örnekleme yapılmış; arıtım süreci 30 dakika devam ettirilmiştir. Tablo 3.13. de emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları gösterilmiştir. Tablo 3.14 de ise bu deneylerin sistem parametreleri ve faz oranları gösterilmiştir. Bu deneylerde membranın azalan hacimsel miktarlarının arıtım verimini ne şekilde inceleyeceği gözlemlenmiştir.

Tablo 3.13: Emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri			
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları		
	I	II	III
Toluen (Organik Çözücü)(%hac.)	68	68	68
Kloroform(Organik Çözücü)(%hac.)	29	29	29
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	3	3	3
İç Faz (NaOH) Normalitesi (N)	0,5	0,5	0,5
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 18	250 ; 18	250 ; 18

Tablo 3.14: Emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları

ELM Sistemleri			
Parametreler	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları		
	I	II	III
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	30	30	30
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	10.000	10.000	10.000
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300
Ortalama Sıcaklık(°C)	25	25	25
Faz Oranları			
Sistem 1			
emülsiyon(20 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,080 membran(11mL) / dış sucul(250 mL) = 0,044			
İç sucul(9mL) / dış sucul(250 mL) = 0,036 membran(11mL) / emülsiyon(20 mL) = 0,550			
İç sucul(9 mL) / emülsiyon(20 mL) = 0,450 İç sucul(9 mL) / membran(11mL) = 0,818			
Sistem 2			
Emülsiyon(30 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,120 membran(16,5mL) / dış sucul(250 mL) = 0,066			
İç sucul(13,5mL) / dış sucul(250 mL) = 0,072 membran(13,5mL) / emülsiyon(30 mL) = 0,550			
İç sucul(13,5 mL) / emülsiyon(30 mL) = 0,450 İç sucul(13,5 mL) / membran(22 mL) = 0,818			
Sistem 3			
emülsiyon(40 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,160 membran(22mL) / dış sucul(250 mL) = 0,088			
İç sucul(18 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,072 membran(22mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,550			
İç sucul(18 mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,450 İç sucul(18 mL) / membran(22 mL) = 0,818			

Kürecik boyutu analizleri her bir emülsiyon faz için gerçekleştirilmiştir. Aritim işlemi süresince 5., 10., 15., 20., 25. ve 30. dakikalarda örnek alınmış, alınan örneklerde siyanür, KOİ ve pH analizi yapılmıştır.

3.4.1.7. Membran Faz Yüzey Aktif Madde Miktarının ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Olan Etkisi

Emülsiyon stabilitesi çoğunlukla yüzey aktif bileşen tarafından etkilenir. Karışmayan iki sıvının arayüzey geriliminin azalması emülsiyon oluşumunu kolaylaştırır. Yüzey aktif maddeler yüzey geriliminin azalmasına neden olurlar. Genelde yüzey aktif maddeler bu sıvıların birinde daha fazla çözünür ve yüzey gerilimi büyük oranda azalır. Damla oluşumu ise yüzey gerilimi daha büyük olan diğer fazda olur. Bu sistemlerin karıştırılmasıyla daha yüksek yüzey gerilimine sahip olan fazlar damlalar şeklinde belirirken, yüzey aktif maddelerin daha iyi çözündüğü faz ise sürekli fazı oluşturur.

Membran faz yüzey aktif bileşen derişiminin ELM sistemi aritim performansı ve fiziksel özelliklerini ne yönde etkilediğini belirleyebilmek amacıyla deneyler yapılmıştır. Yüzey aktif bileşen olarak endüstriyel adı SPAN80(sorbitan monooleat) olan madde kullanılmıştır. ELM sistemlerinin oluşturulmasında daha önceki çalışmalarda belirlenen optimum parametre değerleri dikkate alınmıştır. Aritim işlemi esnasında, dış sucul fazlardan siyanür ve pH içeriklerini belirlemek amacıyla 5 dakika aralıklarla örnekleme yapılmış; aritim süreci 30 dakika devam ettirilmiştir.

Bu çalışmanın ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları Tablo 3.15. de ve sistem parametreleri ve faz oranları ise Tablo 3.16 da gösterilmiştir.

3.4.1.8. Membran Faz Farklı Yüzey Aktif Madde Kullanılmasının ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi

Span 80'nin uzun süreli ve yüksek miktarlarda kullanımında iç sucul fazda NaOH kullanılması durumunda membran stabilitesinin bozulması sorunu ortaya çıkmaktadır. Siyanür gideriminde en etkili yüzey aktif maddeler poliamin türevleridir. Ancak bu çalışmada poliamin türevlerinin elde edilmesi teknik şartların yetersizliğinden dolayı mümkün olmamıştır.

Tablo 3.15: Membran faz yüzey aktif madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri			
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları		
	I	II	III
Toluen (Organik Çözücü)(%hac.)	89	68	67
Kloroform(Organik Çözücü)(%hac.)	10	29	28
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	1	3	5
İç Faz (NaOH) Normalitesi (N)	0,5	0,5	0,5
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 18	250 ; 18	250 ; 18

Kürecik boyutu analizleri her bir emülsiyon faz için gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.16: Membran faz yüzey aktif madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları

ELM Sistemleri			
Parametreler	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları		
	I	II	III
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	30	30	30
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	10000	10000	10000
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300
Ortalama Sıcaklık(°C)	25	25	25
Faz Oranları			
emülsiyon(40 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,160 membran(22mL) / dış sucul(250 mL) = 0,088			
İç sucul(18 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,072 membran(22mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,550			
İç sucul(18 mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,450 İç sucul(18 mL) / membran(22 mL) = 0,818			

Yine de farklı bir yüzey aktif maddeyi denemek amacıyla elde mevcut bulunan Tween 85 ile çeşitli denemeler yapılmıştır

Membran faz farklı yüzey aktif madde kullanılmasının siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları Tablo 3.17.de ve membran faz farklı yüzey aktif madde kullanılmasının siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları

Tablo 3.18 de gösterilmiştir. Kürecik boyutu analizleri her bir emülsiyon faz için gerçekleştirilmiştir. Arıtım işlemi süresince 5., 10., 15., 20., 25. ve 30. dakikalarda örnek alınmış, alınan örneklerde siyanür, KOİ ve pH analizi yapılmıştır.

Tablo 3.17: Membran faz farklı yüzey aktif madde kullanılmasının siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri			
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları		
	I	II	III
Toluen (Organik Çözücü)(%hac.)	68	89	68
Kloroform(Organik Çözücü)(%hac.)	29	10	29
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	3	-	-
Tween 85 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	-	3	4
İç Faz (NaOH) Normalitesi (N)	0,5	0,5	0,5
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 18	250 ; 18	250 ; 18

Tablo 3.18: Membran faz farklı yüzey aktif madde kullanılmasının siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları

ELM Sistemleri			
Parametreler	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları		
	I	II	III
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	30	30	30
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	10000	10000	10000
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300
Ortalama Sıcaklık(°C)	25	25	25
Faz Oranları			
emülsiyon(40 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,160 membran(22mL) / dış sucul(250 mL) = 0,088			
İç sucul(18 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,072 membran(22mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,550			
İç sucul(18 mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,450 İç sucul(18 mL) / membran(22 mL) = 0,818			

3.4.1.9. Membran Faz Taşıyıcı Madde Miktarının ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi

Yüksek seçicilik, geri kazanılabilirlik ve yüksek verim emülsiyon sıvı membranlar ile atıksudan anyonların giderilmesinde kullanılabilecek kimyasal taşıyıcıların seçimini etkileyen temel faktörlerdir. Bu faktörler ışığında, sıvı membran prosesleri için farklı kimyasal özelliklere sahip taşıyıcıların sentezlenmesi gün geçtikçe artmaktadır. Bu amaçla en yaygın olarak kuartener amonyum tuzları kullanılmaktadır. Bu çalışmada ise ticari olarak temin edilebilen tetra oktil amonyum klorür (TOACI) kullanılmıştır. Öncelikle, daha önceki çalışmalarda elde edilen optimum deney parametreleri kullanılarak üç farklı konsantrasyon değeri kullanılarak arıtım gerçekleştirilmiştir. TOACI kullanımı ile Tip II sistem taşınımı gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmanın ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları Tablo 3.19. da ve sistem parametreleri ve faz oranları ise Tablo 3.20 de gösterilmiştir.

Tablo 3.19: Membran faz taşıyıcı madde miktarının ELM sistemi ile siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri			
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları		
	I	II	III
Toluen (Organik Çözücü)(%hac.)	68	68	68
Kloroform(Organik Çözücü)(%hac.)	29	29	29
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	3	3	3
TOACI(Taşıyıcı-Ekstrakte edici)(M)	0,003	0,005	0,007
İç Faz (NaOH) Normalitesi (N)	0,5	0,5	0,5
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 18	250 ; 18	250 ; 18

Kürecik boyutu analizleri her bir emülsiyon faz için gerçekleştirilmiştir. Arıtım işlemi süresince 5., 10., 15., 20., 25. ve 30. dakikalarda örnek alınmış, alınan örneklerde siyanür, KOİ ve pH analizi yapılmıştır.

Tablo 3.20: Membran faz taşıyıcı madde miktarının ELM sistemi ile siyanür giderimi üzerine incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları

ELM Sistemleri			
Parametreler	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları		
	I	II	III
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	30	30	30
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	10000	10000	10000
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300
Ortalama Sıcaklık(°C)	25	25	25
Faz Oranları			
emülsiyon(40 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,160 membran(22mL) / dış sucul(250 mL) = 0,088			
İç sucul(18 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,072 membran(22mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,550			
İç sucul(18 mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,450 İç sucul(18 mL) / membran(22 mL) = 0,818			

3.4.10. Taşıyıcı Madde Kullanılarak Membran Faz Çözücü Türünün Değişimin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi

Taşıyıcı madde ile arıtım veriminde bir miktar artış görülmesiyle birlikte daha önce çalışılan farklı organik çözücüler ile yapılan deneylerdeki verilerin ne yöne değiştiğini gözlemlenmesi amacıyla üç farklı ELM sistemi oluşturulmuştur. Bu çalışmanın ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları ile sistem parametreleri ve faz oranları sırasıyla Tablo 3.21. ve Tablo 3.22. de gösterilmiştir.

Kürecik boyutu analizleri her bir emülsiyon faz için gerçekleştirilmiştir. Arıtım işlemi süresince 5., 10., 15., 20., 25. ve 30. dakikalarda örnek alınmış, alınan örneklerde siyanür, KOİ ve pH analizi yapılmıştır.

3.5. Dış Sucul Faz Değişiminin Siyanür Giderimi Üzerine Olan Etkisi

Bu zamana kadar olan çalışmalarda dış sucul faza ait parametrelerde herhangi bir değişiklik yapılmadan sadece ELM sistemine ait parametrelerin değiştirilmesiyle arıtım gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde ise dış sucul faza ait siyanür konsantrasyonu ve pH değerlerinin değişiminin arıtımı ne şekilde etkileyeceğinin gözlemlenmiştir.

Tablo 3.21: Taşıyıcı madde kullanılarak membran faz çözücü türünün değişiminin etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri			
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları		
	I	II	III
Toluen (Organik Çözücü)(%hac.)	68	-	-
Kerosen (Organik Çözücü)(%hac.)	-	68	-
Paafin(Organik Çözücü)(%hac.)	-	-	68
Kloroform(Organik Çözücü)(%hac.)	29	29	29
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	3	3	3
TOACI(Taşıyıcı-Ekstrakte edici)(M)	0,005	0,005	0,005
İç Faz (NaOH) Normalitesi (N)	0,5	0,5	0,5
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 18	250 ; 18	250 ; 18

Tablo 3.22: Taşıyıcı madde kullanılarak membran faz çözücü türünün değişiminin etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları

ELM Sistemleri			
Parametreler	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları		
	I	II	III
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	30	30	30
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	10000	10000	10000
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300
Ortalama Sıcaklık(°C)	25	25	25
Faz Oranları			
emülsiyon(40 mL) / dış sucül(250 mL) = 0,160 membran(22mL) / dış sucül(250 mL) = 0,088			
İç sucül(18 mL) / dış sucül(250 mL) = 0,072 membran(22mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,550			

3.5.1. Dış Sucul Faz Siyanür Konsantrasyonunun Değişiminin Siyanür Giderimi Üzerine Olan Etkisi

Daha önceki çalışmalarda siyanür konsantrasyonun yaklaşık 100 mg/L olan sentetik atıksu ile arıtım çalışmaları yapılmıştır. Burada ise siyanür

konsantrasyonu 50 ile 500 mg/L arasında değişen dört farkı sentetik atıksuda ELM sistem parametreleri daha önce bulunan optimum sistem bileşimi ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Dış sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları Tablo 3.23. da ve dış sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları Tablo 3. 24 de gösterilmiştir.

Kürecik boyutu analizleri her bir emülsiyon faz için gerçekleştirilmiştir. Arıtım işlemi süresince 5., 10., 15., 20., 25. ve 30. dakikalarda örnek alınmış, alınan örneklerde siyanür, KOİ ve pH analizi yapılmıştır.

Tablo 3.23: Dış sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri				
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları			
	I	II	III	IV
Toluen (Organik Çözücü)(%hac.)	68	68	68	68
Kloroform(Organik Çözücü)(%hac.)	29	29	29	29
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	3	3	3	3
İç Faz (NaOH) Normalitesi (N)	1	1	1	1
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250;18	250;18	250;18	250;18
Dış Sucul Faz CN konsantrasyonu	50	100	200	500

3.5.2. Dış Sucul Faz pH Değişiminin Siyanür Giderimi Üzerine Olan Etkisi

Dış sucul(besleme-sürekli) faz pH değerlerindeki değişimin ELM sistemi arıtım performansı ve fiziksel özelliklerini ne yönde etkilediğini belirleyebilmek amacıyla deneyler yapılmıştır. ELM sistemlerinin oluşturulmasında daha önceki çalışmalarda belirlenen optimum parametre değerleri dikkate alınmıştır. Yalnız bu çalışmada diğer çalışmalara göre dikkat edilmesi gereken bir nokta vardır. Siyanür iyonu kuvvetli bir baz olduğundan suda büyük ölçüde hidrolize

olmaktadır. Siyanür içeren çözeltilerde pH 6-9 aralığında HCN gazı çıkışı olmaktadır.

Tablo 3.24: Dış sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları

ELM Sistemleri				
Parametreler	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları			
	I	II	III	IV
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	30	30	30	30
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	10.000	10.000	10.000	10.000
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300	300
Ortalama Sıcaklık(°C)	25	25	25	25
Faz Oranları				
emülsiyon(40 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,160 membran(22mL) / dış sucul(250 mL) = 0,088				
İç sucul(18 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,072 membran(22mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,550				
İç sucul(18 mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,450 İç sucul(18 mL) / membran(22 mL) = 0,818				

Bu nedenle her bir sistem için bir de kör numune olarak adlandırılabilcek sadece siyanürlü atıksudan oluşan ve aynı reaktör karıştırma hızında ve süresinde karıştırılan örneklerde hazırlanmıştır. Burada amaç siyanür gideriminin pH değişiminden mi yoksa ELM sistemi ile gideriminden mi olduğunu bulmasıdır.

pH değişiminin etkisini incelemek amacıyla pH'ı 7 ile 12 arasında değişen altı adet numune hazırlanmıştır. Hazırlanan bu örnekler daha önceki çalışmalarda bulunan optimum sistem parametreleri ile hazırlanan ELM sistemleri ile arıtılmıştır. Tablo 3.25. ve Tablo 3.26. deneylerde kullanılan ELM sistemlerinin özelliklerini göstermektedir.

Kürecik boyutu analizleri her bir emülsiyon faz için gerçekleştirilmiştir. Arıtım işlemi süresince 5., 10., 15., 20., 25. ve 30. dakikalarda örnek alınmış, alınan örneklerde siyanür, KOİ ve pH analizi yapılmıştır.

Tablo 3.25: Dış sucul faz pH değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri				
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları			
	I	II	III	IV
Toluen (Organik Çözücü)(%hac.)	68	68	68	68
Kloroform(Organik Çözücü)(%hac.)	29	29	29	29
Span 80 (Yüzey aktif mad.)(%hac.)	3	3	3	3
İç Faz (NaOH) Normalitesi (N)	1	1	1	1
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250;18	250;18	250;18	250;18
Dış Sucul Faz pH	7,21	8,01	10,01	12,21

Tablo 3.26: Dış sucul faz pH değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları

ELM Sistemleri				
Parametreler	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları			
	I	II	III	IV
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	30	30	30	30
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	10.000	10.000	10.000	10.000
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300	300
Ortalama Sıcaklık(°C)	25	25	25	25
Faz Oranları				
emülsiyon(40 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,160 membran(22mL) / dış sucul(250 mL) = 0,088				
İç sucul(18 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,072 membran(22mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,550				
İç sucul(18 mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,450 İç sucul(18 mL) / membran(22 mL) = 0,818				

3.6. Membran Stabilitesinin Belirlenmesi Çalışmaları

ELM sistemlerinde en sık karşılaşılan sorunlardan bir tanesi, membran kırılmasıdır. Yetersiz membran stabilitesi nedeniyle emülsiyonlarda kırılma meydana gelmektedir. Membran kırılmasının zararlı etkileri her şeyden önce membran iç fazın çözülmesiyle ilişkilendirilmektedir. Bir membran kırıldığı zaman, iç fazın 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. Bu amaçla membran stabilitesinin belirlenmesinde dış sucul fazın sodyum konsantrasyonunun ölçülmesi belirleyici bir faktör olmaktadır.

Membran stabilitesinin belirlenmesi amacıyla daha önceki bölümlerde en yüksek arıtım verimi ve en yüksek fiziksel özellikleri gözlemlenen 4 farklı ELM sistemi oluşturulmuştur. ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları ile sistem parametreleri ve faz oranları sırasıyla Tablo 3.27. ve Tablo 3.28. de gösterilmiştir.

Tablo 3.27: Membran stabilitesinin incelendiği ELM sistem bileşenlerinin oranları ve miktarları

ELM Sistemleri				
Parametreler	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları			
	I	II	III	IV
Toplam Arıtım Süresi (dakika)	30	30	30	30
Emülsifikasyon hızı (devir/dakika)	10.000	10.000	10.000	10.000
Emülsifikasyon süresi (dakika)	1	1	1	1
Reaktör Karıştırma Hızı (devir/dakika)	300	300	300	300
Ortalama Sıcaklık(°C)	25	25	25	25
Faz Oranları				
emülsiyon(40 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,160 membran(22mL) / dış sucul(250 mL) = 0,088				
İç sucul(18 mL) / dış sucul(250 mL) = 0,072 membran(22mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,550				
İç sucul(18 mL) / emülsiyon(40 mL) = 0,450 İç sucul(18 mL) / membran(22 mL) = 0,818				

Tablo 3.28: Membran stabilitesinin incelendiği ELM sistem parametreleri ve faz oranları

ELM Sistemleri				
Membran ve Sistem Bileşenleri	Sistemler, Bileşen Oran ve Miktarları			
	I	II	III	IV
Toluen (Organik Çözücü)(%hac.)	97	68	68	68
Kloroform(Organik Çözücü)(%hac.)	-	29	29	29
Span 80 (Yüzey Aktif Mad.)(%hac.)	3	3	3	3
TOACI(Taşıyıcı-Ekstrakte Edici)(M)	-	-	-	0,005
İç Faz (NaOH) Normalitesi (N)	1	1	0,5	0,5
Dış Faz (mL); İç Faz (mL)	250 ; 16	250 ; 18	250 ; 20	250 ; 25

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneylerde sentetik olarak hazırlanan atıksu kullanılmıştır. Tablo 4.1. de kullanılan sentetik atıksuyun özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.1: Deneylerde kullanılan sentetik atıksuyun özellikleri

Parametre	Değer
CN(mgCN ⁻ /L)	99,99
pH	12,21
KOİ(mg KOİ/L)	40
Na(mgNa ⁺ /L)	922

4.1. Membran Faz Bileşenlerinin Değişiminin Siyanür Giderimi Üzerine Olan Etkisi Deney Bulguları

4.1.1. Membran Faz Çözücü Türünün Değişimin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi Deney Bulguları

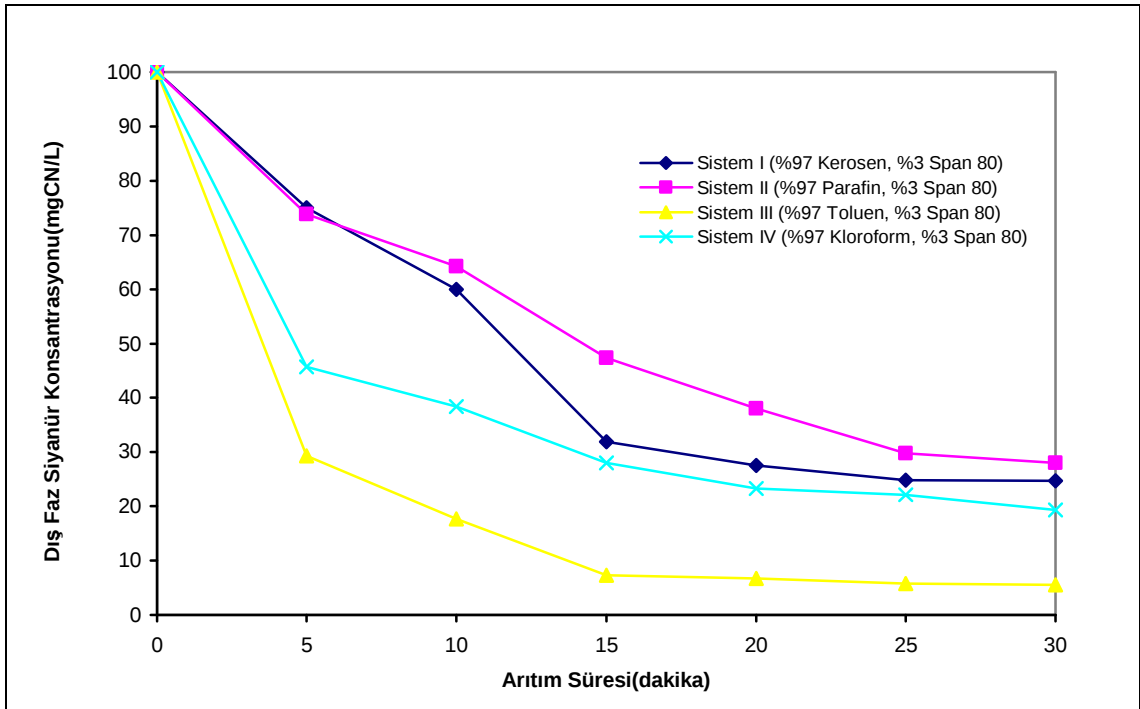
Organik çözücü madde, ekstrakte edici ve yüzey aktif maddelerin içinde çözündüğü ana membran bileşenidir. Çözücü madde inert bir bileşen olarak görülmesine karşın, dağılma ve difüzyon katsayısı gibi membran özelliklerine etki edebilir ve membran sisteminin etkililiği üzerinde önemli bir etkiye sahip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

Aritım sonrası dış faz siyanür konsantrasyonları, pH değerleri ve siyanür giderim verimleri Tablo 4.2’de verilmektedir. Zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişimler Şekil 4.1’de, siyanür giderim verimleri Şekil 4.2’de, pH değerindeki değişimler Şekil 4.3’de ve KOİ değerleri ise Şekil 4.4.’de gösterilmektedir. Aritım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları Şekil 4.5’de ve emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri ise Şekil 4.6.’da verilmektedir.

Organik çözücülerin tek başlarına kullanılması ile oluşturulan 4 farklı ELM sistemlerinin arıtım performansları incelendiğinde arıtım verimlerinin SistemIII(toluen)> Sistem IV(kloroform)> Sistem I(kerosen)> Sistem II(parafin) şeklinde sıralandığı görülmektedir. En yüksek arıtım verimi 30. dakikada

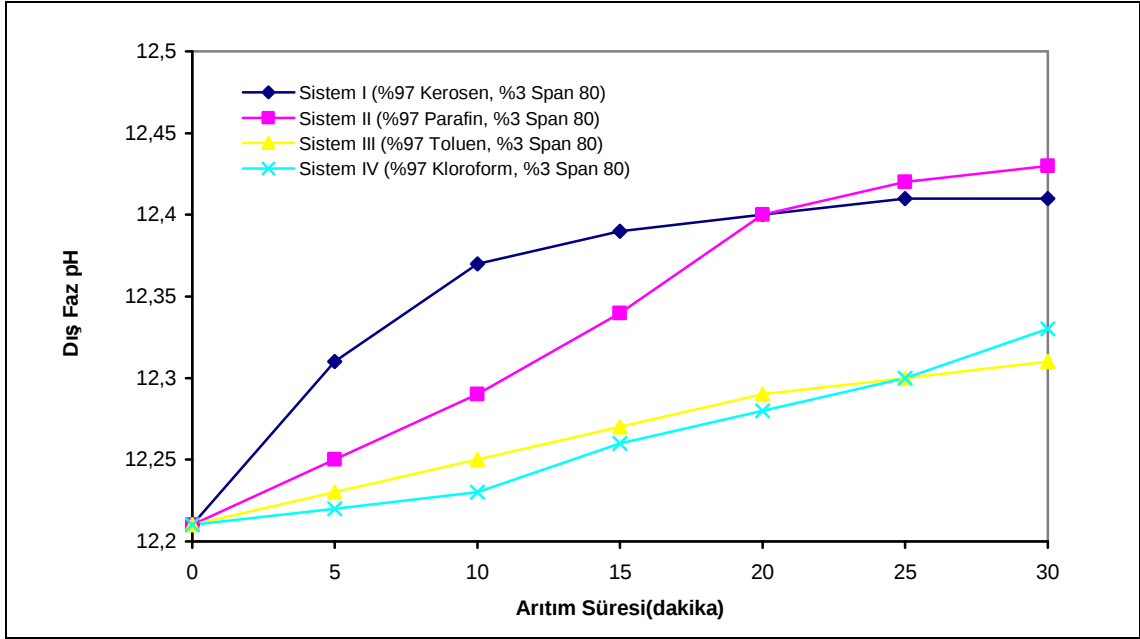
Tablo 4.2: Çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney bulguları

SİSTEM PARAMETRE		ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)						
		0	5	10	15	20	25	30
I	C _{CN} (mg/L)	99,99	74,99	59,99	31,93	27,51	24,85	24,78
	pH	12,21	12,31	12,37	12,39	12,40	12,41	12,41
	% Verim	0	25,00	40,00	68,07	72,49	75,15	75,22
	KOI(mg/L)	40	106	106	110	127	135	150
	C _{CN} (mg/L)	99,99	73,85	64,18	47,31	38,00	29,75	28,05
II	pH	12,21	12,25	12,29	12,34	12,40	12,42	12,43
	% Verim	0	26,14	35,81	52,69	62,00	70,25	71,95
	KOI(mg/L)	40	116	141	170	187	198	218
	C _{CN} (mg/L)	99,99	29,32	17,71	7,36	6,69	5,79	5,52
	pH	12,21	12,23	12,25	12,27	12,29	12,30	12,31
III	% Verim	0	70,68	82,29	92,64	93,31	94,21	94,48
	KOI(mg/L)	40	82	85	87	90	91	97
	C _{CN} (mg/L)	99,99	45,67	38,45	28,04	23,37	22,13	19,32
	pH	12,21	12,22	12,23	12,26	12,28	12,30	12,33
	% Verim	0	54,33	61,55	71,96	76,63	78,87	80,68
IV	KOI(mg/L)	40	95	110	117	125	136	151

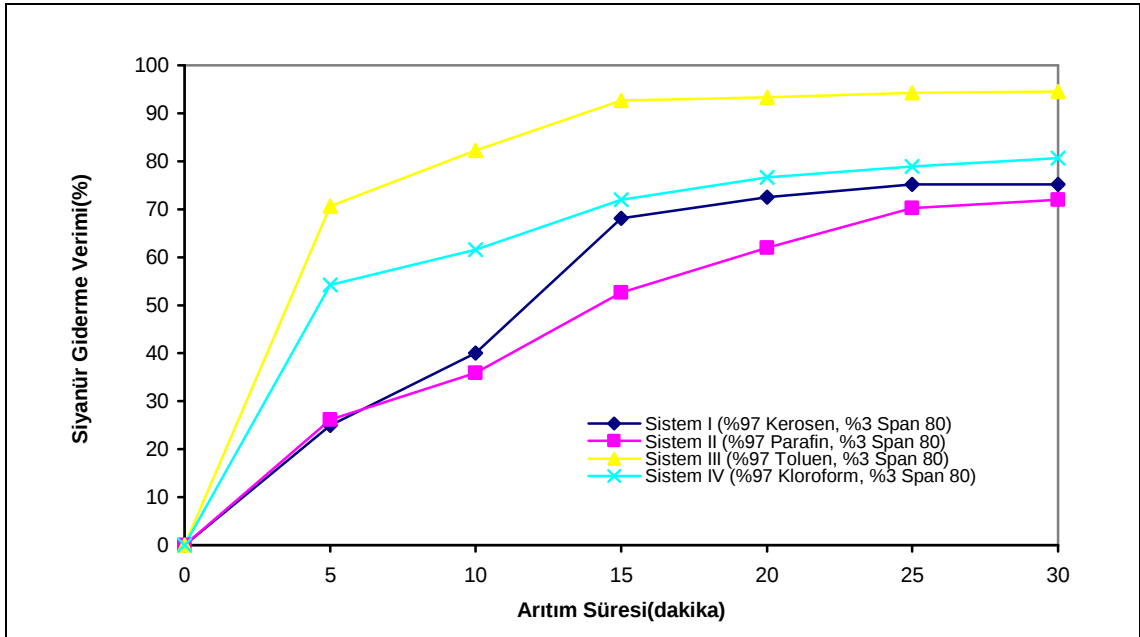


Şekil 4.1. Çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim

%94,48 olarak bulunmasına rağmen 15. dakikada %92,64 olması nedeniyle optimum performans belirlenmesinde uzun karıştırma süresinin ek maliyet



Şekil 4.2. Çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM Sisteminde pH değerindeki değişimler



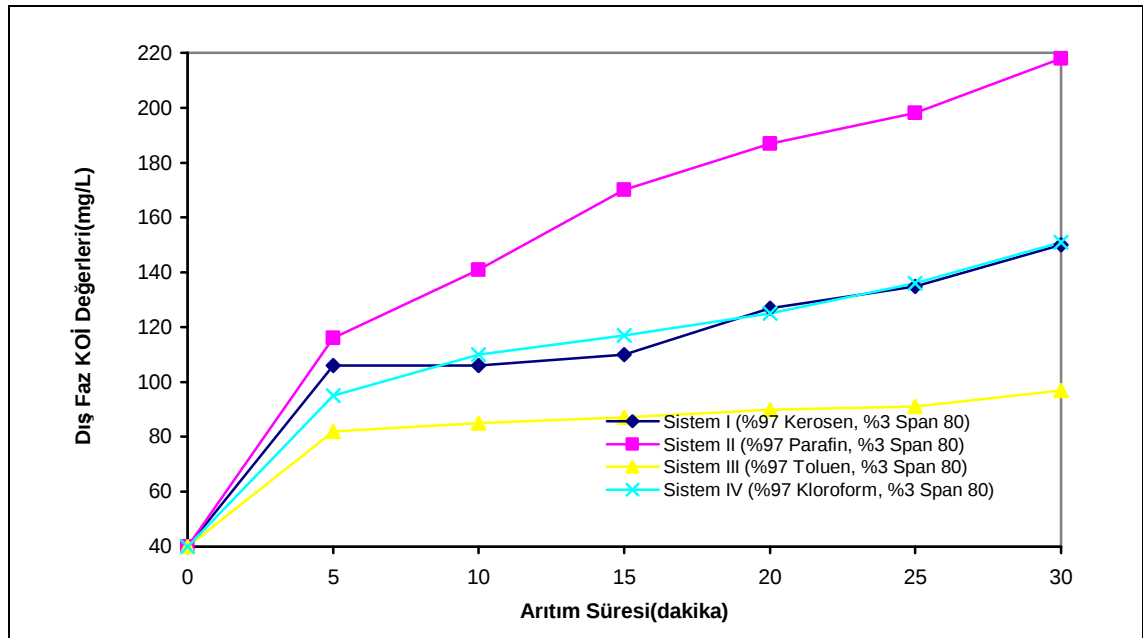
Şekil 4.3. Çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM Sisteminde siyanür giderim verimleri

getireceği göz önüne alınmalıdır. Ayrıca Tablo 2.6. da verildiği üzere ülkemizde endüstriyel atıksular için çıkış siyanür konsantrasyonu 10 mg/L olarak verilmektedir. Dolayısıyla 100 mg/L siyanür içeren bir atıksuyun arıtımın toluen

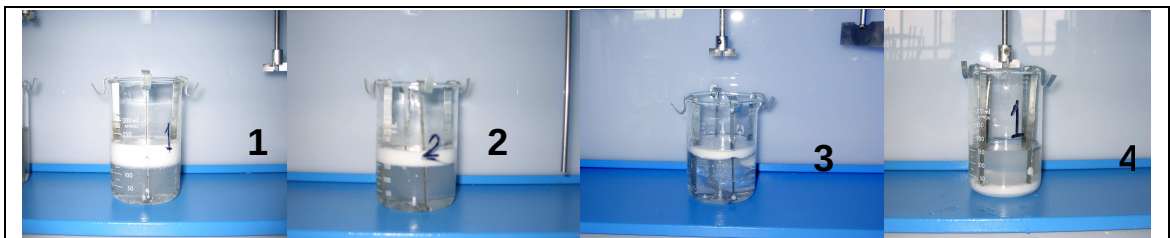
ile oluşturulan Sistem III ile 15. dakikalık arıtım sonunda siyanür konsantrasyonu 7,36 mgCN/L'ye düşmekte ve bu değer çıkış standardını sağlamaktadır.

Şekil 4.5 incelendiğinde yine Sistem III'ün KOİ değerinin diğer üç sisteme göre daha düşük olduğu (30 dakika sonunda 97mg/L KOİ, 15 dakika sonunda 87 mg/L) görülmektedir. Bu da özellikle yüksek arıtım veriminin yanı sıra sisteme ek bir işletme maliyeti getirmemesi açısından oldukça önemlidir.

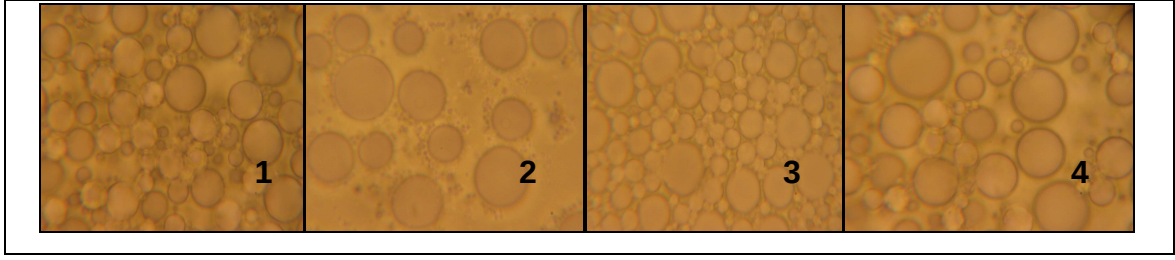
İç sucul faz ve dış sucul faz arasında pH değerleri arasında büyük farklılık bulunmaması nedeniyle Şekil 4.2. de de görüldüğü gibi arıtım başlangıcı ile arıtım sonu arasında dış sucul fazda yüksek bir pH değişimi bulunmamaktadır.



Şekil 4.4. Çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri



Şekil 4.5. Çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM Sistemlerinin arıtım sonrası genel fiziki durumlarının fotoğrafları



Şekil 4.6. Çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri

Şekil 4.5. incelendiğinde 30 dakikalık arıtım sonunda Sistem IV'de çökeltme ile ayrılma olduğu diğer sistemlerde ise emülsiyonların yüzeyde toplandığı görülmektedir. Sistem IV'de çökeltme olmasının nedeni kloroform'un yoğunluğunun 1'den büyük olmasıdır. Zaten yapılan arıtım çalışmalarında kloroform kullanılan sisteme emülsiyonların verilmesinin ardından dibe çökeltme gözlemlenmiş ve karıştırıcı dibe batırılarak karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sistem I ve II de özellikle 10. dakikadan sonra tamponlara yapışma gözlemlenmiş diğer sistemlerde bu sorunla karşılaşılmamıştır.

Şekil 4.6'da gösterilen emülsiyonların ortalama boyutları sırasıyla 8; 10; 5; 6µm olarak mikroskopta gözlemlenmiştir. Emülsiyon boyutundaki azalma yüzey alanında büyüme ile sonuçlanmakta ve bu durum da arıtım veriminin artışında rol oynamaktadır.

Yapılan çalışmalar sonucunda hem elde edilen arıtım verimleri hem de ELM sisteminin fiziksel özelliklerine bakıldığında en iyi performansın toluen ile oluşturulan sistemde elde edilmiştir.

4.1.2. Membran Faz Çözücü Bileşimindeki Değişimin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi Deney Bulguları

Yapılan çalışmalarda en uygun çözücü türünün toluen olduğu bulunmuştur. Bir sonraki çalışmada(Tip II sistemi için) ise taşıyıcı madde kullanımı ile oluşturulacak ELM sistemleri için TOACI'nın içinde çözüneceği organik çözücüyü de içeren çözücü kombinasyonlarının denemesi de gerekmektedir. Bu amaçla farklı kombinasyonlarda ve farklı oranlarda hazırlanan 6 sistemde deneyler yürütülmüştür.

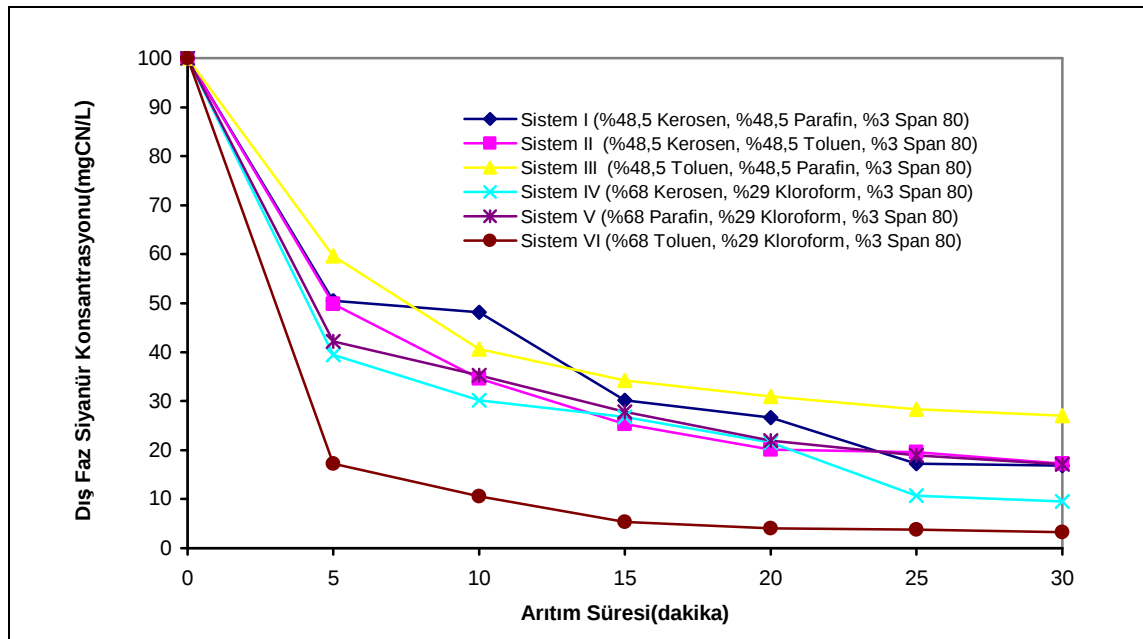
Aritım sonrası dış faz siyanür konsantrasyonları, pH değerleri ve siyanür giderim verimleri Tablo 4.3'de verilmektedir. Zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişimler Şekil 4.7'de, siyanür giderim verimleri Şekil 4.8'da, pH değerindeki değişimler Şekil 4.9'da ve KOİ değerleri ise Şekil 4.10.'da gösterilmektedir. Aritım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları Şekil 4.11'de ve emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri ise Şekil 4.12.'de verilmektedir.

Tablo 4.3: Çözücü bileşimindeki değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney verileri

SİSTEM	PARAMETRE	ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)						
		0	5	10	15	20	25	30
I	C _{CN} (mg/L)	99,99	50,51	48,15	30,10	26,57	17,24	16,82
	pH	12,21	12,27	12,29	12,33	12,37	12,39	12,42
	% Verim	0	49,48	51,85	69,90	73,43	82,76	83,18
	KOİ(mg/L)	40	111	121	134	154	165	167
II	C _{CN} (mg/L)	99,99	49,91	34,61	25,35	20,11	19,55	17,21
	pH	12,21	12,23	12,27	12,33	12,42	12,45	12,48
	% Verim	0	50,09	65,39	74,65	79,89	80,45	82,79
	KOİ(mg/L)	40	116	141	150	159	170	177
III	C _{CN} (mg/L)	99,99	59,71	40,57	34,21	30,91	28,38	26,99
	pH	12,21	12,24	12,25	12,27	12,29	12,30	12,31
	% Verim	0	40,28	59,43	65,79	69,09	71,62	73,02
	KOİ(mg/L)	40	99	118	129	139	151	157
IV	C _{CN} (mg/L)	99,99	39,46	30,21	26,82	21,49	10,73	9,56
	pH	12,21	12,22	12,23	12,26	12,28	12,30	12,33
	% Verim	0	60,54	69,79	73,18	78,51	89,27	90,44
	KOİ(mg/L)	40	110	119	124	139	157	161
V	C _{CN} (mg/L)	99,99	42,20	35,23	27,81	21,87	18,98	17,14
	pH	12,21	12,25	12,29	12,35	12,42	12,48	12,55
	% Verim	0	57,80	64,77	72,19	78,13	81,02	82,86
	KOİ(mg/L)	40	120	135	144	157	159	163
VI	C _{CN} (mg/L)	99,99	17,20	10,61	5,35	4,10	3,79	3,30
	pH	12,21	12,22	12,22	12,25	12,28	12,30	12,32
	% Verim	0	82,80	89,39	94,65	95,90	96,21	96,70
	KOİ(mg/L)	40	78	82	89	94	100	102

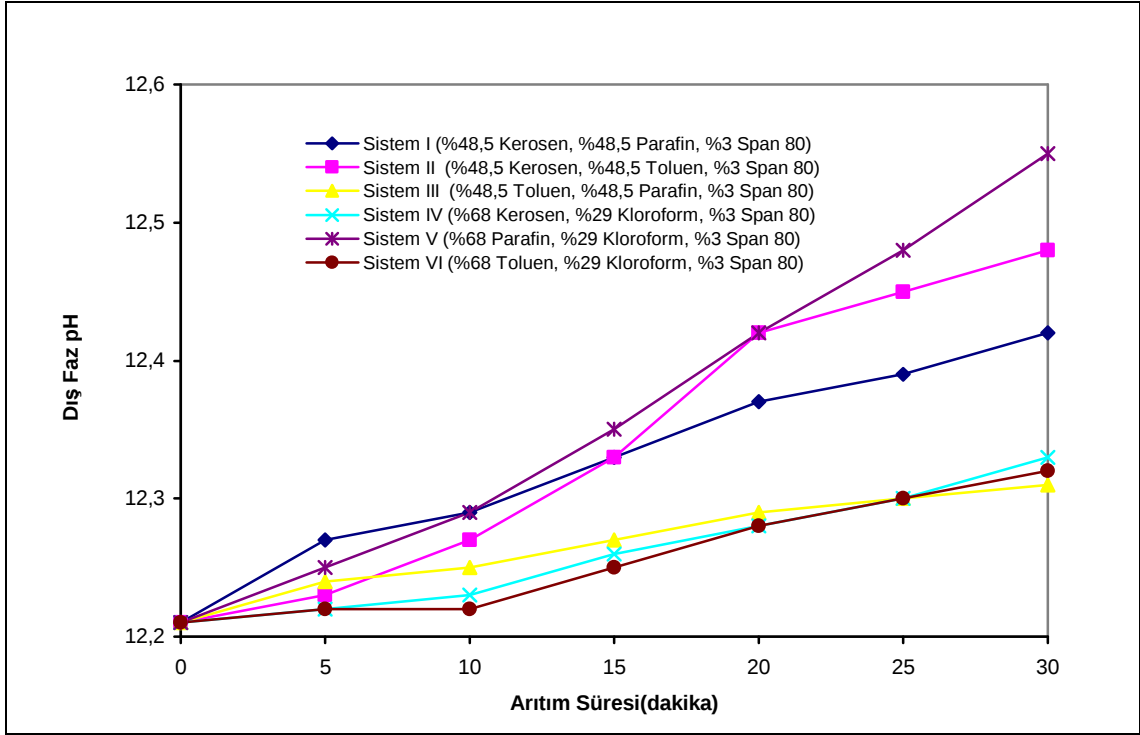
Farklı çözücü türleri ile oluşturulan 6 sistemin arıtım verimlerini gösteren Şekil 4.8. incelendiğinde Sistem VI'da kullanılan toluen+kloroform çiftinin en yüksek performansı gösterdiği görülmektedir. 30. dakika sonunda ki arıtım verimlerine sistemler Sistem VI>IV>V>I>II>III şeklinde sıralanır. Zamana bağlı olarak arıtım verimleri incelendiğinde en yüksek arıtımın elde edildiği toluen+kloroform çiftinde Bölüm 4.1.1.deki elde edildiği gibi 15. dakikadan itibaren çıkış

konsantrasyonunun 10 mg/L'nin altına düştüğü görülmektedir. Çözücü çiftlerinin oluşturulmasında bir diğer amacı da TOACI kullanılarak yapılacak çalışmalarda bu ekstrakte edici maddenin yalnızca kloroform da tam olarak çözünmesidir. Diğer bileşen çiftlerin kullanımının tek amacı ise arıtım performansının değerlendirilmesidir. Gerçi parafin ve kerosenin tek başına kullanıldığı sistemlerde %70 civarında arıtım verimleri elde edilirken bu çalışmada kullanılan Sistem I'de kerosen+parafin çifti kullanıldığında bu arıtım verimi %83'e çıkmıştır. Ayrıca parafinin tek başına kullanımı ile elde edilen özellikler toluen ya da kerosen ile kullanıldığı(Sistem I ve Sistem II) sistemlerden sistemin fiziksel özellikleri ve emülsiyon durumları açısından incelendiğinde sistemin daha stabil emülsiyon boyutların ise daha küçük (6 ve 8µm) olduğu görülmektedir.

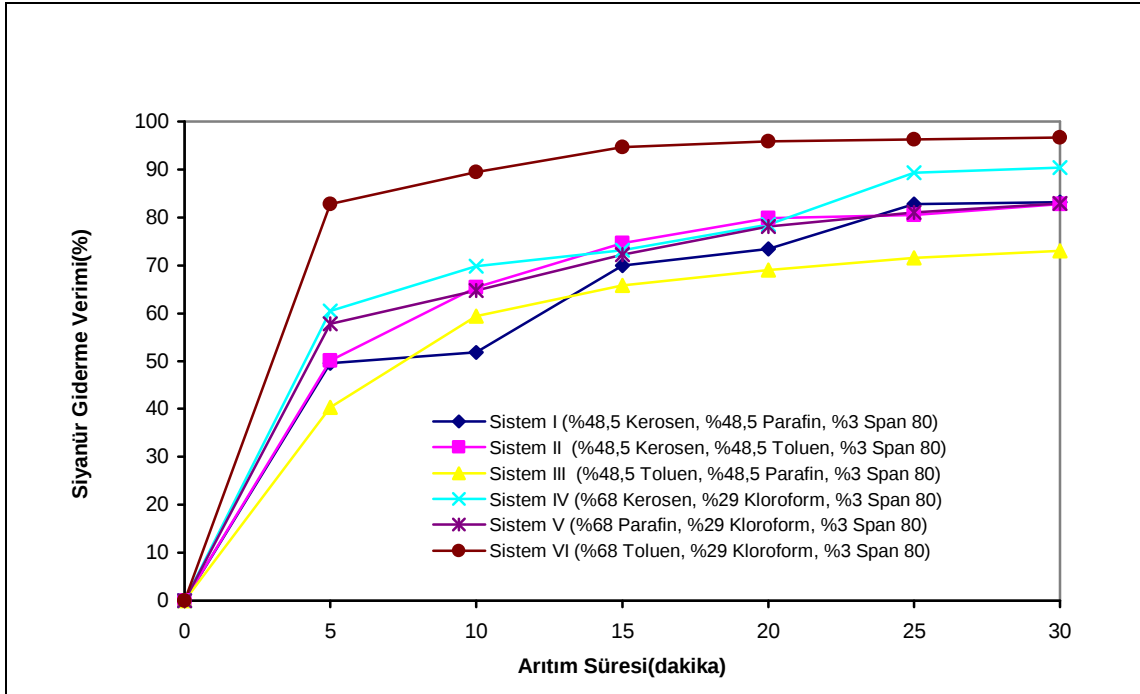


Şekil 4.7. Çözücü bileşimindeki değişimin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM Sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim

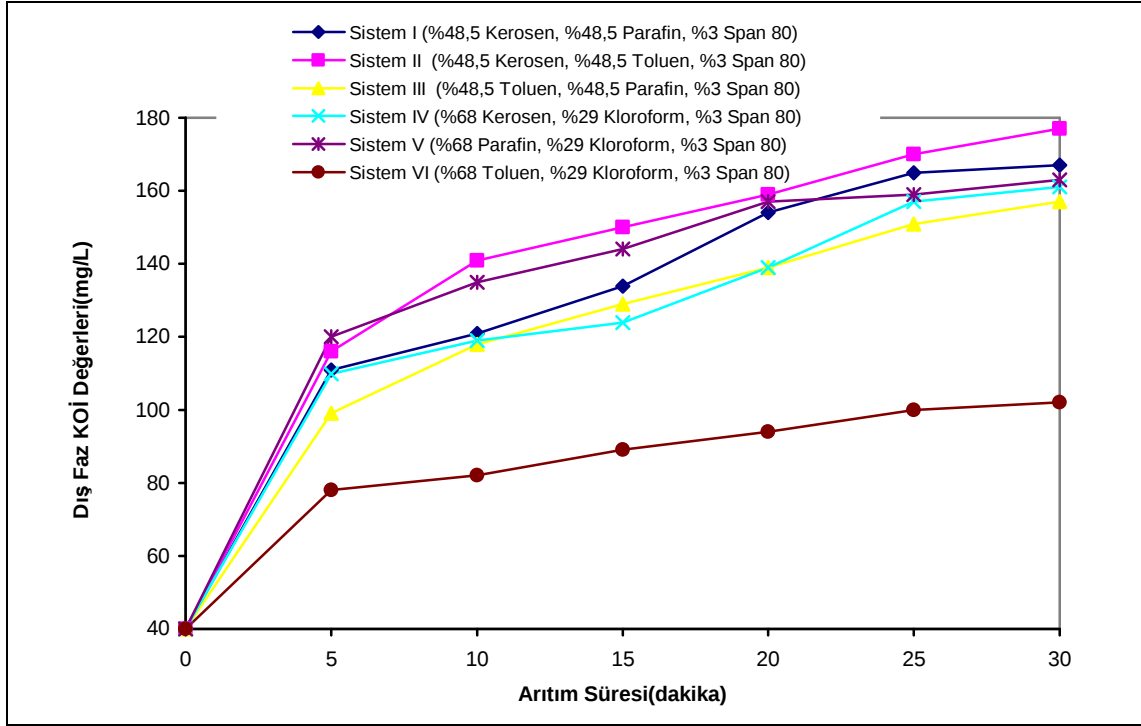
Arıtım başlangıcı ile arıtım süresince dış sucul fazın pH durumunu gösteren Şekil 4.8. incelendiğine ise yine Bölüm 4.1.1.'deki gibi değişimin çok küçük miktarda kaldığı görülmektedir.



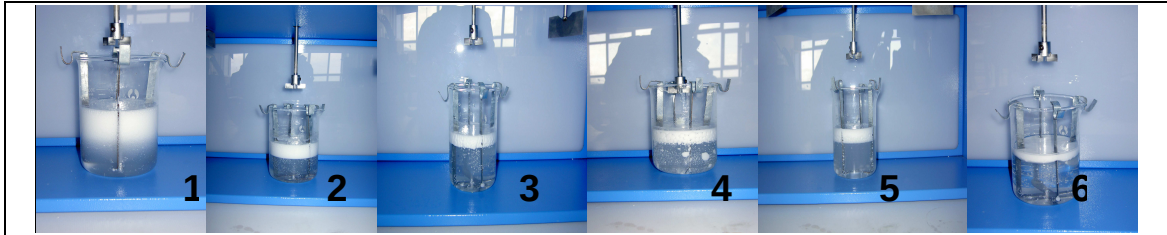
Şekil 4.8. Çözücü bileşimindeki değişimin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM Sisteminde pH değerindeki değişimler



Şekil 4.9. Çözücü bileşimindeki değişimin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM Sisteminde siyanür giderim verimleri



Şekil 4.10. Çözücü bileşimindeki değişimin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri

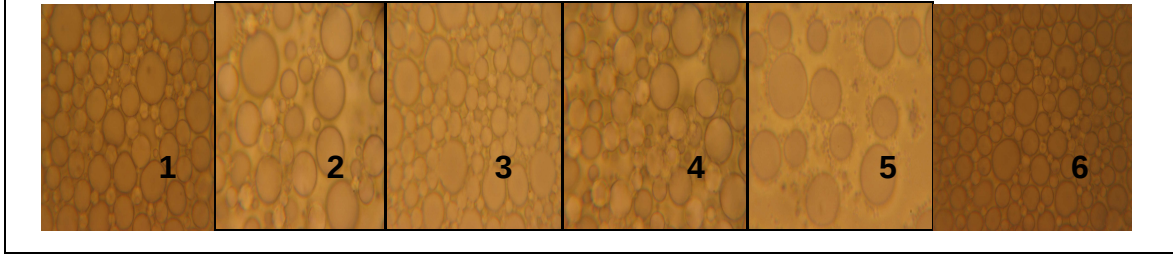


Şekil 4.11. Çözücü bileşimindeki değişimin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM Sistemlerinin arıtım sonrası genel fiziki durumlarının fotoğrafları

Şekil 4. 11.'de görüldüğü gibi sistemlerin genel fiziksel özellikleri incelendiğinde arıtımın en yüksek değere ulaştığı Sistem VI'nın tamponlara yapışma olmaması, berraklık ve toplanma yüzdesi açısından diğer sistemlerden daha üstün olduğu görülmektedir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda emülsiyon membran faz bileşeni olarak toluen+kloroform çifti kullanılarak diğer sistem parametreleri değiştirilerek arıtım performansları değerlendirilecektir.

Bu zamana kadar yapılan çalışmalar göstermiştir ki 100 mg/L ve daha az miktarda siyanür içeren atıksuların arıtımında bu bölümde elde edilen sistem VI'yı oluşturan sistem parametreleri ile oluşturan membran faz ile 0,16

emülsiyon/dış sucul faz oranı ile elde edilen arıtım verimi Türk Standartlarında verilen 10 mg/L siyanür değerini sağlamaktadır.



Şekil 4.12. Çözücü bileşimindeki değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri

4.1.3. İç Fazda Bulunan Sıyırıcı Reaktif Maddenin(NaOH) Normalitesindeki Değişimin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi Deney Bulguları

Yüksek alkalilerin iç sucul fazda yüzey aktif madde olarak Span 80 ile birlikte kullanıldığı ELM sistemlerinde yüksek miktarda bulunduğu zamanla membran stabilitesinde bozunmaya yol açtığı belirtilmektedir. Bu nedenle iç sucul faz sıyırıcı bileşen konsantrasyonu değiştirilerek hazırlanan beş farklı sistem ile arıtım çalışmaları yapılmıştır.

Arıtım sonrası dış faz siyanür konsantrasyonları, pH değerleri ve siyanür giderim verimleri Tablo 4.4'de verilmektedir. Zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişimler Şekil 4.13'de, siyanür giderim verimleri Şekil 4.14'da, pH değerindeki değişimler Şekil 4.15'de ve KOİ değerleri ise Şekil 4.16. da gösterilmektedir. Arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları Şekil 4.17'da ve emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri ise Şekil 4.18.'de verilmektedir.

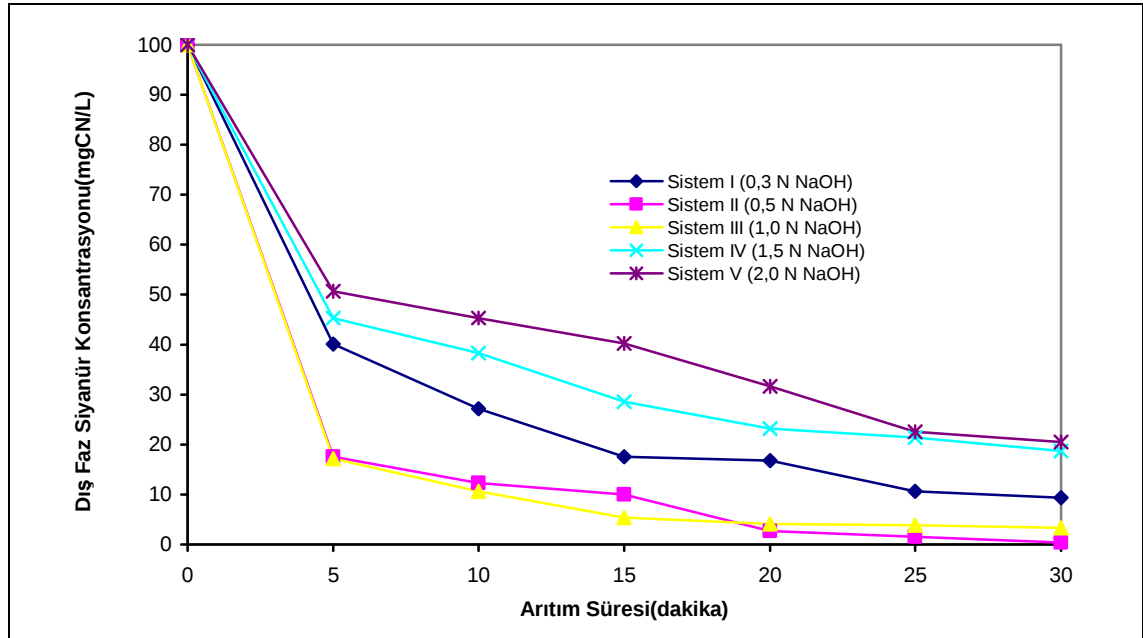
Sistemlerin arıtma verimleri Sistem II>Sistem III>Sistem I>Sistem IV> SistemV şeklinde sıralanmaktadır. İç sucul faz NaOH konsantrasyonlarına göre incelendiğinde sırasıyla 0,5N>1,0N>0,3N>1,5N>2,0N şeklinde arıtım verimi açısından sıralanmaktadır.

Sistemlerin KOİ değerlerini gösteren Şekil 4.16 incelendiğinde sistemlerin arıtım verimlerinde sıralanın burada tam tersine döndüğü ve en yüksek arıtım

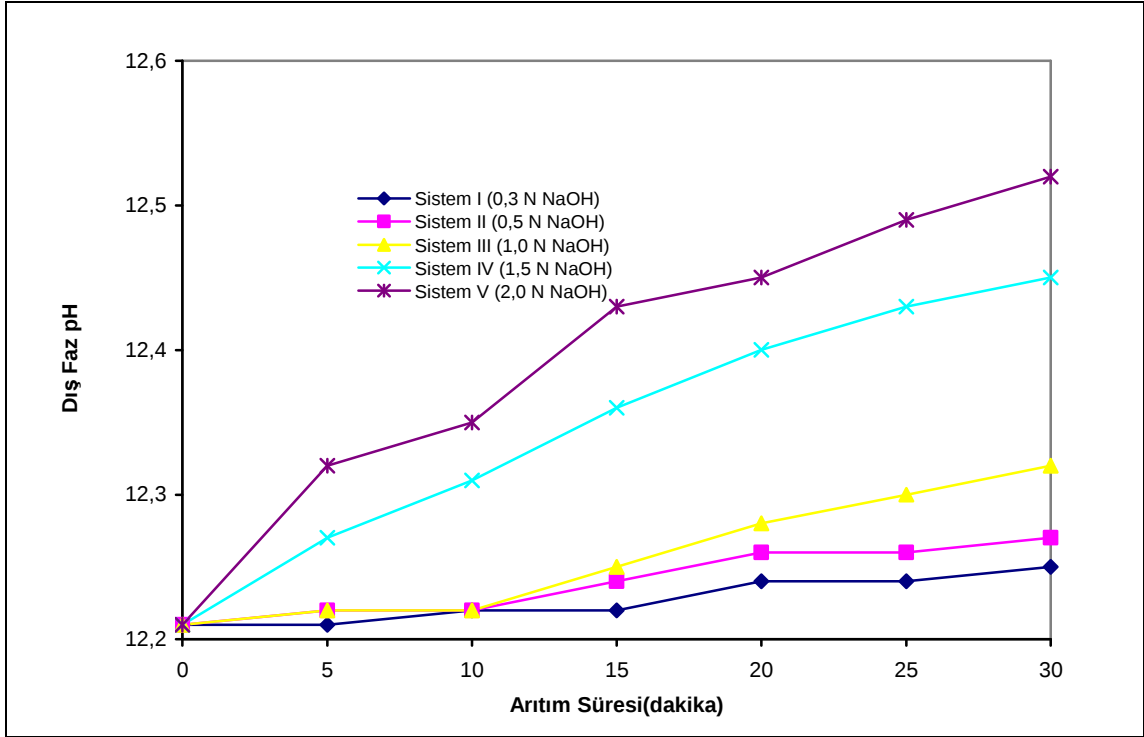
veriminin elde edildiği Sistem II'nin en düşük KOİ değerine sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 4.4: İç sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney verileri

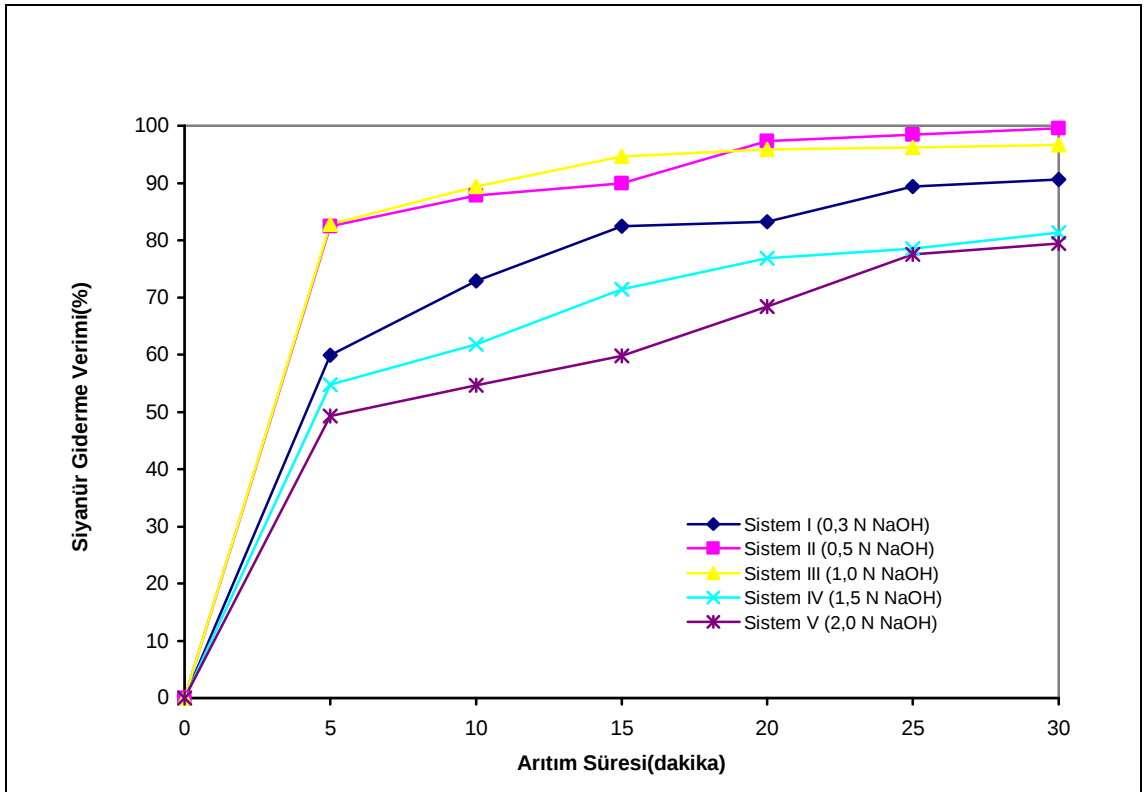
SİSTEM PARAMETRE		ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)						
		0	5	10	15	20	25	30
I	C _{CN} (mg/L)	99,99	40,11	27,19	17,53	16,79	10,58	9,41
	pH	12,21	12,21	12,22	12,22	12,24	12,24	12,25
	% Verim	0	59,89	72,81	82,47	83,21	89,42	90,59
	KOİ(mg/L)	40	67	71	74	79	80	83
II	C _{CN} (mg/L)	99,99	17,50	12,23	10,04	2,68	1,55	0,40
	pH	12,21	12,22	12,22	12,24	12,26	12,26	12,27
	% Verim	0	82,50	87,77	89,96	97,32	98,45	99,60
	KOİ(mg/L)	40	68	72	75	79	81	83
III	C _{CN} (mg/L)	99,99	17,20	10,61	5,35	4,10	3,79	3,30
	pH	12,21	12,22	12,22	12,25	12,28	12,30	12,32
	% Verim	0	82,80	89,39	94,65	95,90	96,21	96,70
	KOİ(mg/L)	40	78	82	89	94	100	102
IV	C _{CN} (mg/L)	99,99	45,30	38,23	28,56	23,18	21,44	18,69
	pH	12,21	12,27	12,31	12,36	12,40	12,43	12,45
	% Verim	0	54,70	61,77	71,44	76,82	78,56	81,31
	KOİ(mg/L)	40	99	112	129	133	137	141
V	C _{CN} (mg/L)	99,99	50,69	45,36	40,22	31,58	22,51	20,54
	pH	12,21	12,32	12,35	12,43	12,45	12,49	12,52
	% Verim	0	49,30	54,64	59,78	68,42	77,49	79,46
	KOİ(mg/L)	40	109	121	132	139	147	158



Şekil 4.13. İç sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim

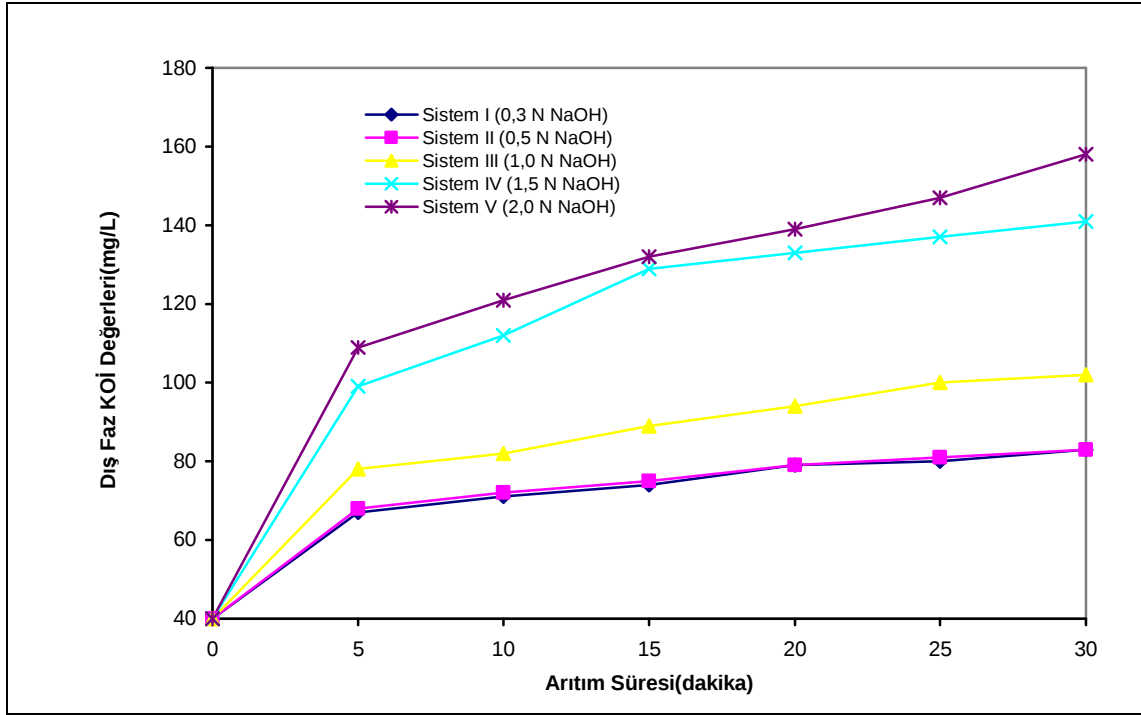


Şekil 4.14. İç sucul faz derişiminin değışiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde pH değeriindeki değışimler



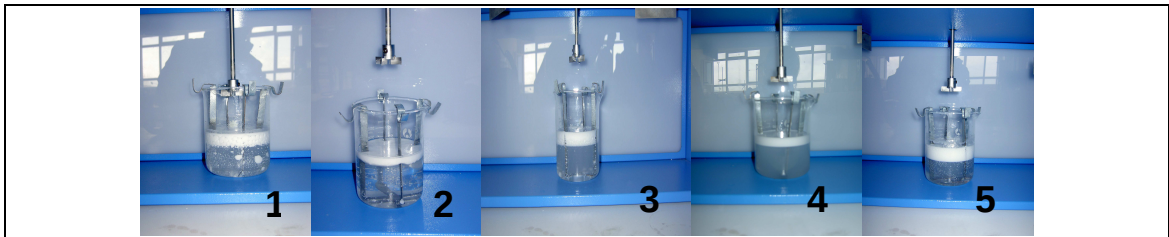
Şekil 4.15. İç sucul faz derişiminin değışiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri

Deneysel çalışmalar esnasında; sıyırıcı konsantrasyonundaki artışla, emülsiyon küre boyutu ve emülsiyon şişme miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, konsantrasyon artışıyla hem emülsiyon yoğunluğunun hem de şişme miktarının artması sonucu emülsiyon küre yoğunluğunun fazlalaşmasından ileri gelmiştir.

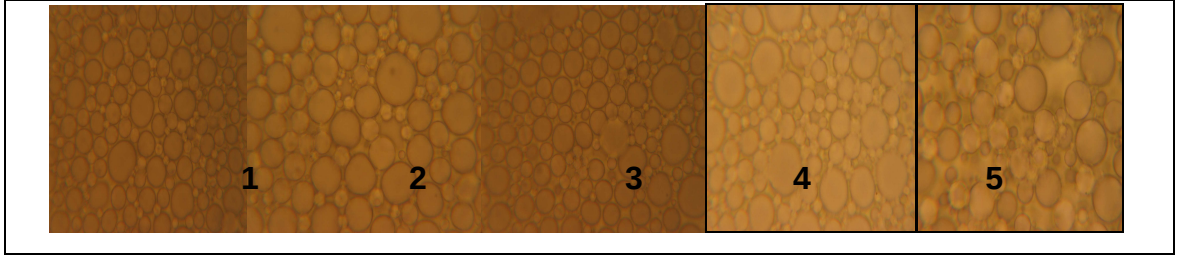


Şekil 4.16. İç sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri

Sonuç olarak, sıyırıcı konsantrasyonundaki artış, arıtım performansını çok az etkilemekle birlikte deneyler esnasında izlenen fiziksel ve kimyasal özellikler ışığında en iyi değerler I ve II nolu sistemlerde elde edilmiştir.



Şekil 4.17. İç sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemlerinin arıtım sonrası genel fiziki durumlarının fotoğrafları



Şekil 4.18. İç sucul faz derişiminin değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri

Bu çalışma, önceki ve sonraki deneyler için geçiş olarak kabul edildiği için bir sonraki deneysel çalışmada sıyırıcı konsantrasyonlarına ilave olarak iç sucul faz/membran faz hacimsel oranı olarak 0,82 değeri dikkate alınmıştır. İç sucul faz derişimi bundan sonraki sodyum hidroksit ile yapılan çalışmalarda 0,5N olarak alınacaktır.

4.1.4. İç Fazda Bulunan Sıyırıcı Reaktif Maddenin Türünün Değişimin Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi Deney Bulguları

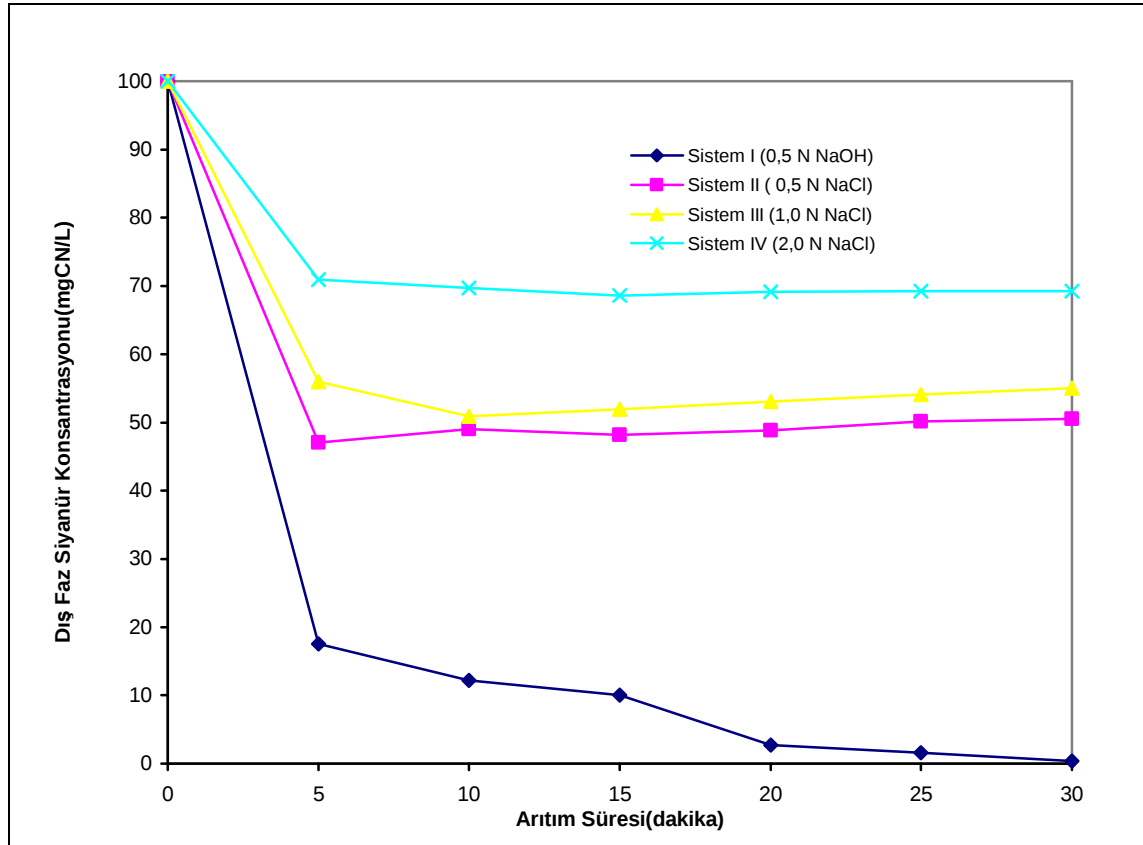
Sodyum hidroksit Span 80'nin yüzey aktif madde olarak kullanıldığı ELM sistemlerinde yüksek miktarda bulunduğunda zamanla membran stabilitesinde bozunmaya yol açmaktadır. Bu nedenle yeni bir sıyırıcı reaktif ile deneyler yapılması düşünölmüştür. Bu amaçla da destekli membranlarda kullanılan sodyum klorür seçilmiştir.

Arıtım sonrası dış faz siyanür konsantrasyonları, pH değerleri ve siyanür giderim verimleri Tablo 4.5.'de verilmektedir. Zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişimler Şekil 4.19'de, siyanür giderim verimleri Şekil 4.20'de, pH değerindeki değişimler Şekil 4.21'de ve KOİ değerleri ise Şekil 4.22. de gösterilmektedir. Arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları Şekil 4.23'da ve emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri ise Şekil 4.24.'de verilmektedir.

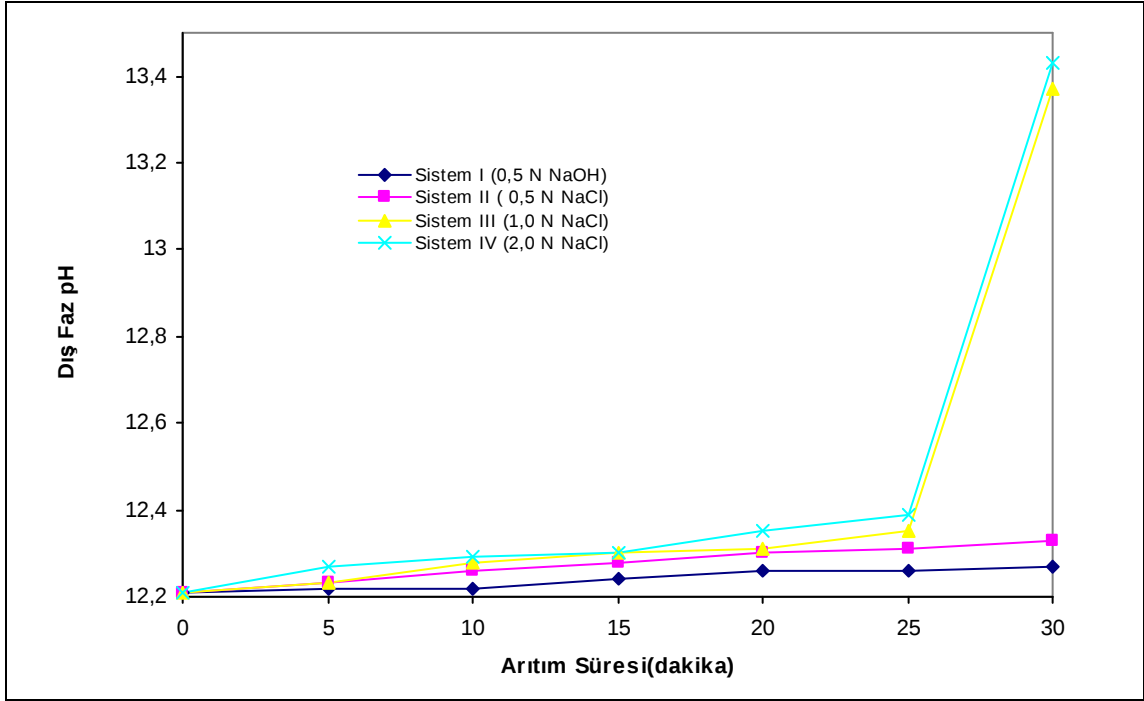
Sodyum hidroksitin kullanıldığı sistemlerde arıtım süresince tam bir emülsiyon oluşumu gözlenememiştir. Arıtım süresince jel durumunda bir durum sergileyen sistemler arıtım sonunda da yine aynı şekilde gözlemlenmiştir. İki fazın birbirinden ayrılması çok uzun zaman(yaklaşık 20 dakika) almıştır.

Tablo 4.5: İç sucul faz reaktif türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney verileri

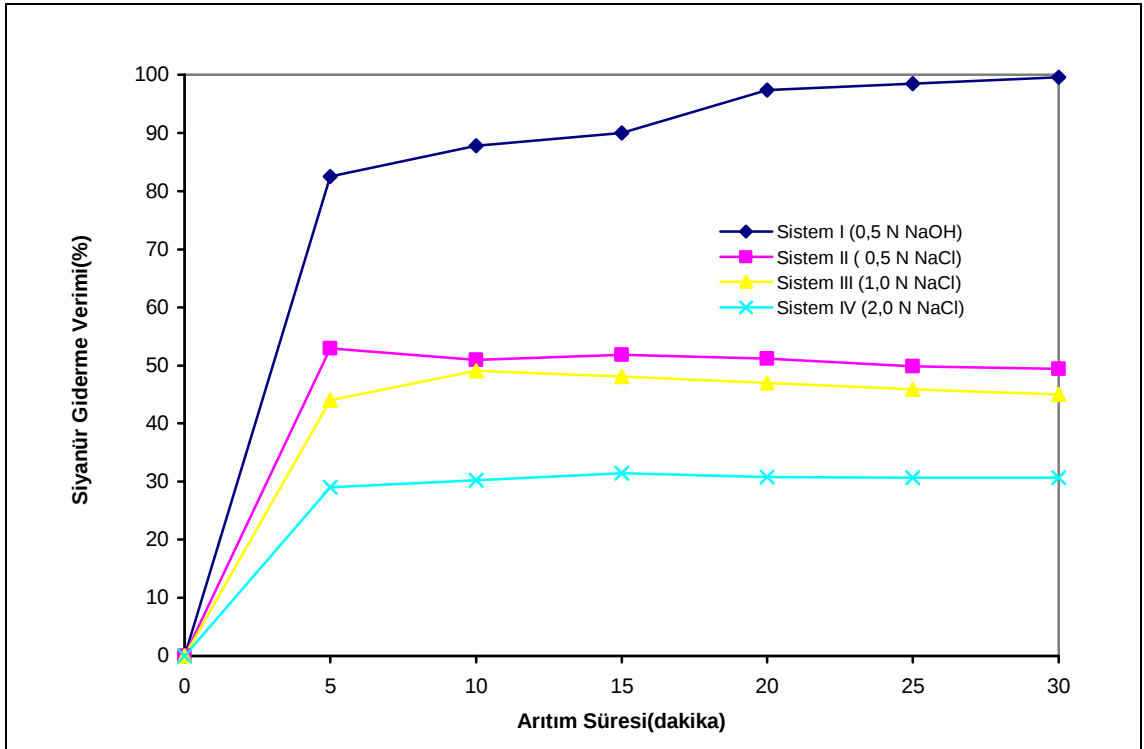
SİSTEM PARAMETRE		ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)						
		0	5	10	15	20	25	30
I	C _{CN} (mg/L)	99,99	17,50	12,23	10,04	2,68	1,55	0,40
	pH	12,21	12,22	12,22	12,24	12,26	12,26	12,27
	% Verim	0	82,50	87,77	89,96	97,32	98,45	99,60
	KOI(mg/L)	40	68	72	75	79	81	83
II	C _{CN} (mg/L)	99,99	47,04	49,06	48,13	48,87	50,16	50,56
	pH	12,21	12,23	12,26	12,28	12,30	12,31	12,33
	% Verim	0	52,96	50,94	51,87	51,13	49,83	49,43
	KOI(mg/L)	40	68	72	75	79	83	84
III	C _{CN} (mg/L)	99,99	55,95	50,89	51,94	53,04	54,11	55,05
	pH	12,21	12,23	12,28	12,30	12,31	12,35	13,37
	% Verim	0	44,04	49,10	48,05	46,95	45,88	44,94
	KOI(mg/L)	40	73	88	95	99	103	111
IV	C _{CN} (mg/L)	99,99	70,94	69,73	68,57	69,18	69,25	69,29
	pH	12,21	12,27	12,29	12,30	12,35	12,39	13,43
	% Verim	0	29,05	30,26	31,42	30,81	30,74	30,70
	KOI(mg/L)	40	72	88	97	100	102	110



Şekil 4.19. İç sucul faz reaktif türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim



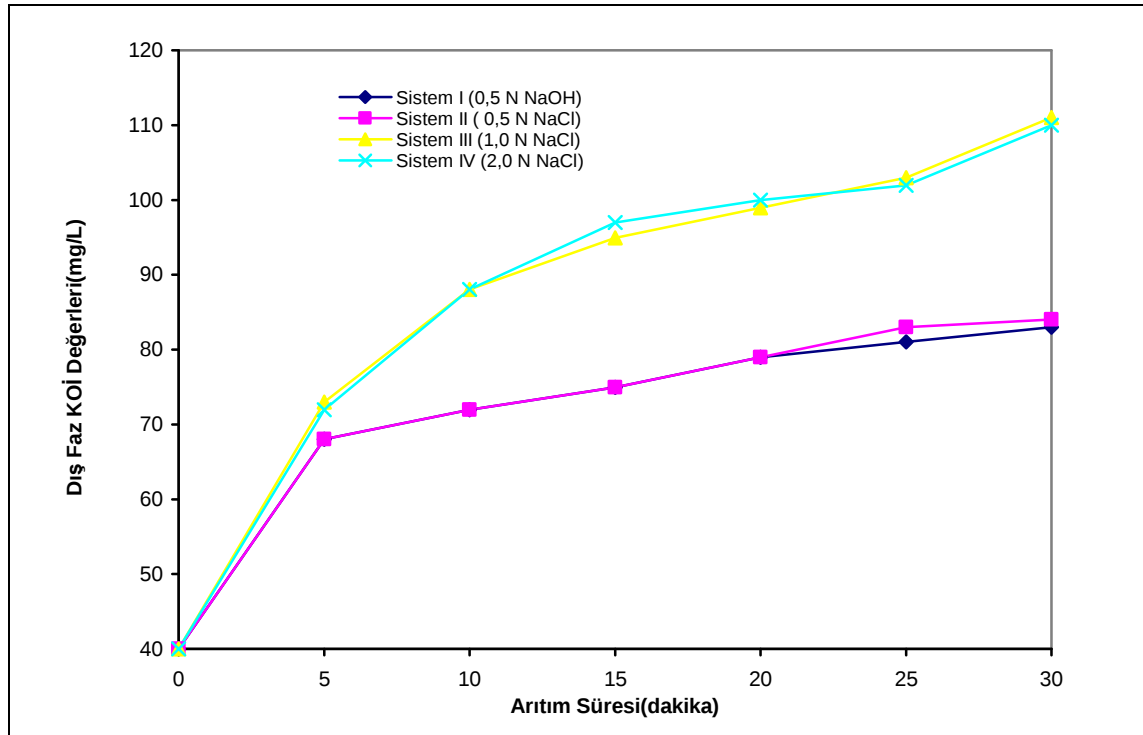
Şekil 4.20. İç sucul faz reaktif türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler



Şekil 4.21. İç sucul faz reaktif türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM Sisteminde siyanür giderim verimleri

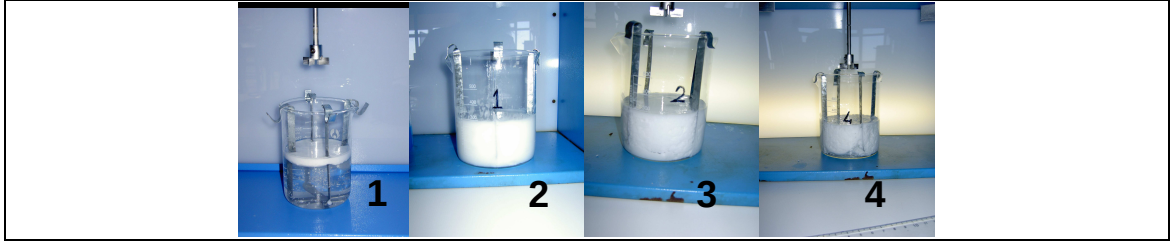
Şekil 4.20'ye bakıldığında arıtım sonrasında NaCl'nin kullanıldığı sistemlerde pH yükselmesi önceki çalışmalara göre önemli derecede artış göstermektedir.

Derişimleri aynı olmasına rağmen, iç sucul faz sıyırıcı bileşenin türüne göre emülsiyon kürecik boyutunun değiştiği gözlemlenmiştir. Bu, iç sucul fazı oluşturan alkalilerin viskoziteyle yakından ilişkili olan yoğunluğu ve farklı özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca bazı reaktiflerin membran üzerinde çeşitli olumsuzluklara neden olduğu ifade edilmektedir.

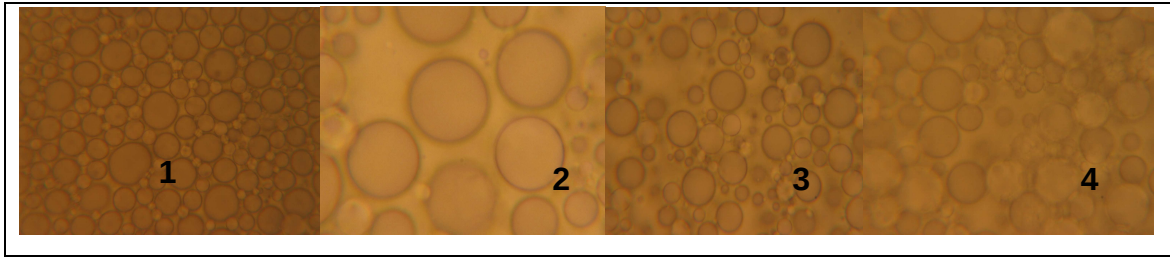


Şekil 4.22. İç sucul faz reaktif türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri

Sodyum hidroksit kullanılarak yapılan deneylere göre sodyum klorür kullanımı ile yapılan deneylerde arıtım verimi ciddi oranda düşüş göstermiştir. Zaten sistem fotoğraflarına bakıldığında emülsiyon yapısının oluşmadığı, membran yapısında aşırı şişme meydana geldiği görülmektedir. Sonuç olarak sodyum klorür ile yapılan çalışmaların başarıya ulaşmamıştır. Elde edilen veriler eşliğinde iç sucul faz olarak 0,5 N NaOH'ın kullanımının daha uygun olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.23. İç sucul faz reaktif türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemlerinin arıtım sonrası genel fiziki durumlarının fotoğrafları



Şekil 4.24. İç sucul faz reaktif türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri

4.1.5. İç Sucul Faz ile Membran Faz Hacimsel Oranlarının ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi Deney Bulguları

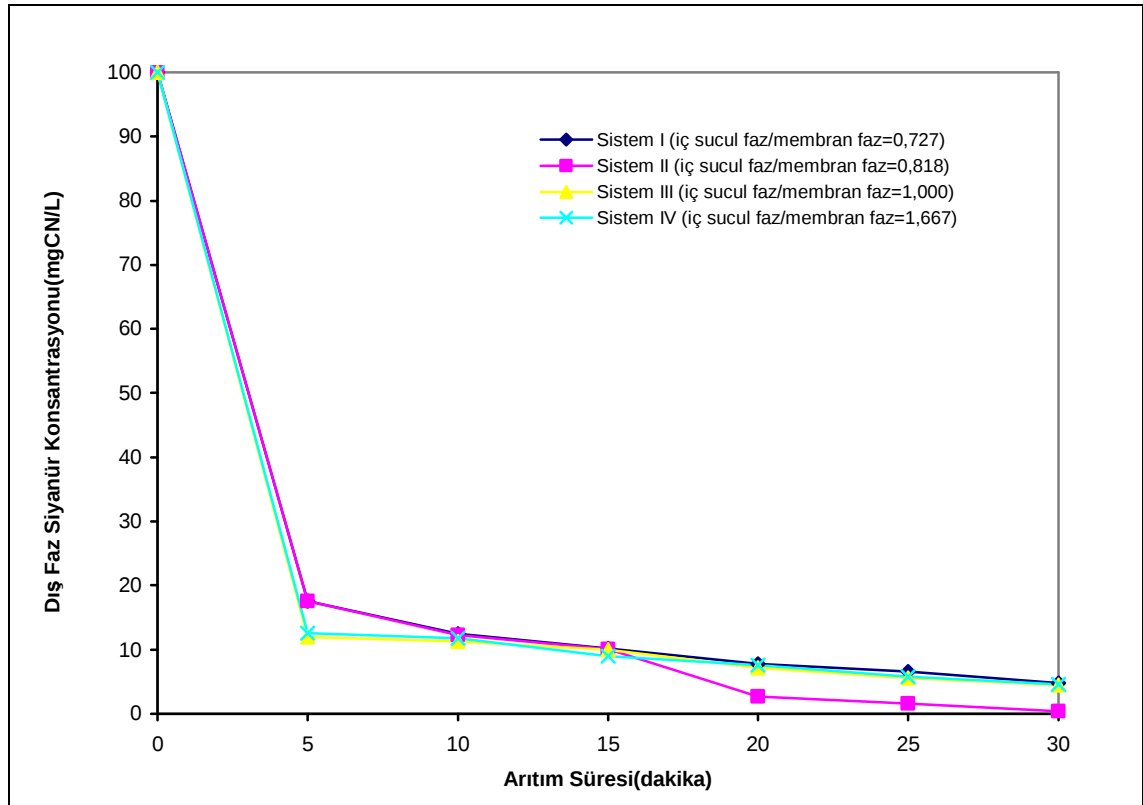
Önceki deneysel çalışmalarda seçilen emülsiyon faz/dış sucul faz hacimsel oranı(40/250=0,16) dikkate alındığından, 40mL'lik emülsiyon faz hacmi sabit tutulmuş ve buna bağlı olarak iç sucul ve membran fazların hacimleri değiştirilmiştir.

Arıtım sonrası dış faz siyanür konsantrasyonları, pH değerleri ve siyanür giderim verimleri Tablo 4.6.da verilmektedir. Zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişimler Şekil 4.25'de, siyanür giderim verimleri Şekil 4.26'da, pH değerindeki değişimler Şekil 4.27'de ve KOİ Değerleri ise Şekil 4.28.'de gösterilmektedir. Arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları Şekil 4.29'da ve emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri ise Şekil 4.30.'de verilmektedir.

Deneysel çalışmalar esnasında; iç sucul faz/membran faz hacimsel oranı arttıkça; emülsiyon küre boyutunun büyüdüğü, yapışma eğilimlerinin ve iç sucul faz kürecik boyutunun küçüldüğü gözlemlenmiştir.

Tablo 4.6: İç sucul faz ile membran faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney verileri

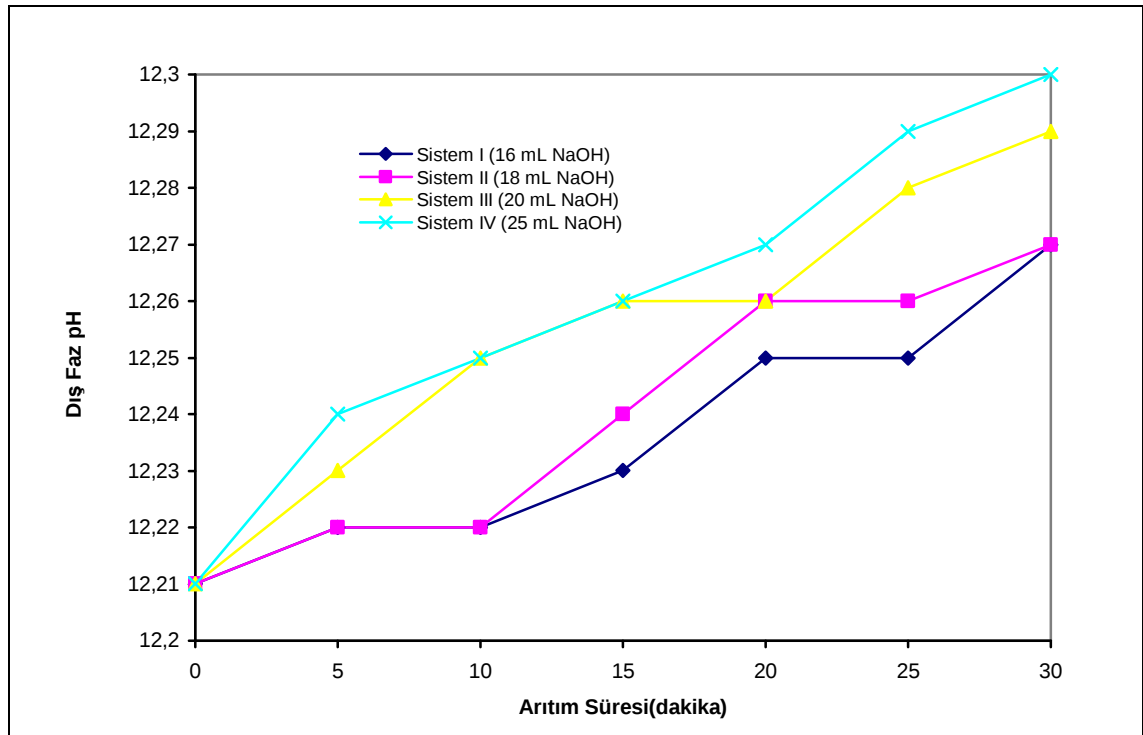
SİSTEM	PARAMETRE	ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)						
		0	5	10	15	20	25	30
I	C _{CN} (mg/L)	99,99	17,58	12,44	10,19	7,75	6,54	4,80
	pH	12,21	12,22	12,22	12,23	12,25	12,25	12,27
	% Verim	0	82,42	87,59	89,81	92,25	93,46	95,20
	KOI(mg/L)	40	67	70	75	77	80	82
II	C _{CN} (mg/L)	99,99	17,50	12,23	10,04	2,68	1,55	0,40
	pH	12,21	12,22	12,22	12,24	12,26	12,26	12,27
	% Verim	0	82,50	87,77	89,96	97,32	98,45	99,60
	KOI(mg/L)	40	68	72	75	79	81	83
III	C _{CN} (mg/L)	99,99	12,01	11,25	9,96	7,19	5,59	4,44
	pH	12,21	12,23	12,25	12,26	12,26	12,28	12,29
	% Verim	0	87,99	88,75	90,04	92,81	94,41	95,56
	KOI(mg/L)	40	69	72	77	80	81	83
IV	C _{CN} (mg/L)	99,99	12,57	11,73	8,98	7,58	5,74	4,62
	pH	12,21	12,24	12,25	12,26	12,27	12,29	12,30
	% Verim	0	87,76	88,27	91,02	92,42	94,26	95,38
	KOI(mg/L)	40	67	69	78	82	82	85



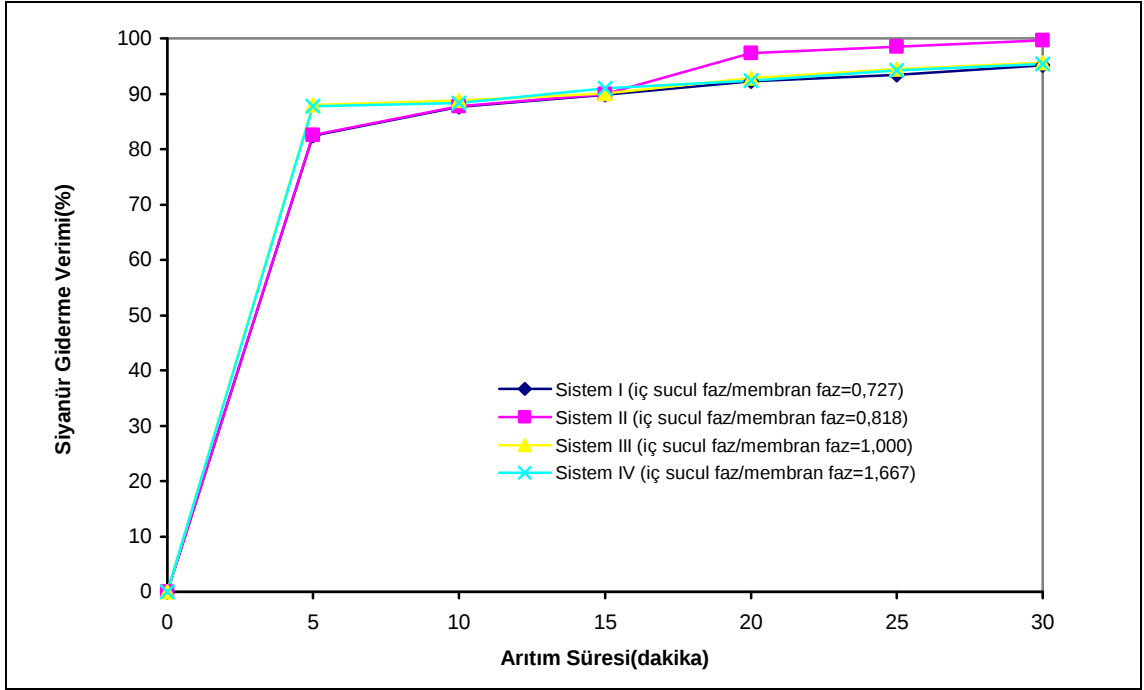
Şekil 4.25. İç sucul faz ile membran faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim

Taşıyıcı bileşen miktarındaki azalma ise kütle transfer hızı açısından sistemi olumsuz yönde etkilemiştir. Dolayısıyla oran artışıyla birlikte azda olsa kütle transfer hızında meydana gelen artış, emülsiyon kürecik boyutunun küçülmesiyle kütle transferinde kullanılan ara yüzey alanının ve sıyrıcı miktarının artışıyla açıklanabilir.

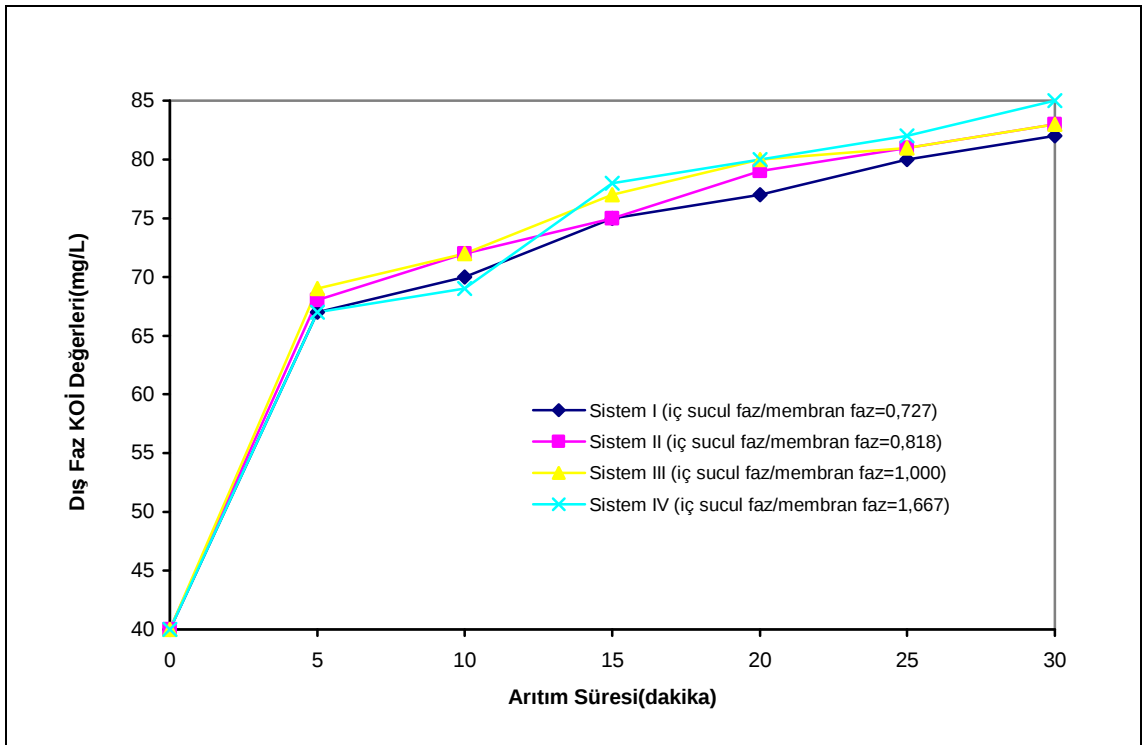
Yapılan çalışmalar sonucunda; tüm sistemlerde %95 civarında siyanür giderimi elde edilmiş olsa da çalışılan oranların arıtım performansını çok fazla etkilemediği ve fiziksel özelliklerde istenmeyen biçimde değişiklikler oluşmasına rağmen oran artışıyla birlikte arıtımın hızlandığı görülmüştür. İç sucul faz/membran faz hacimsel oranı artışıyla fiziksel özelliklerde meydana gelen olumsuz değişiklikler işletmeye alınmış herhangi bir ELM sisteminde çöktürme aşamasında problemlere yol açabilir. ELM sistemlerinin tasarımında, arıtım işlemi sonrası emülsiyon faz yoğunluğunun dış sucul fazdan daha az olması gerekliliğinden dolayı bu durum önemlidir.



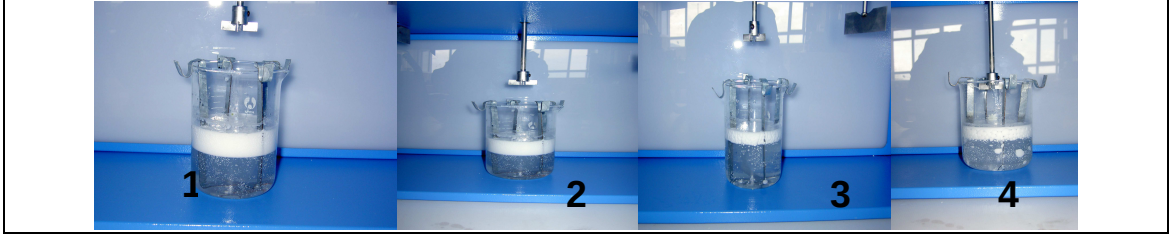
Şekil 4.26.İç sucul faz ile membran faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler



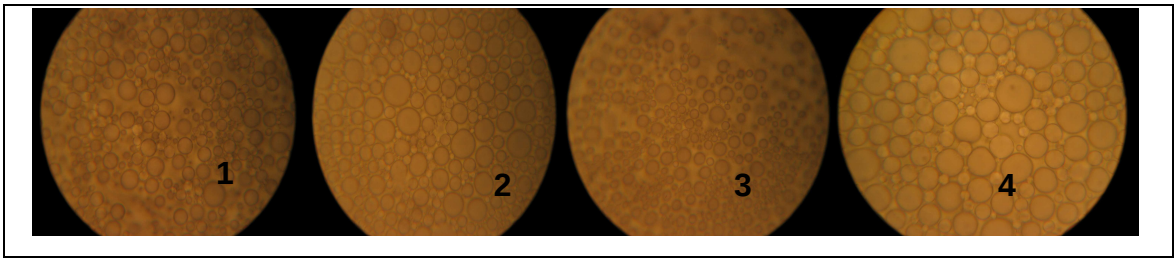
Şekil 4.27. İç sucul faz ile membran faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri



Şekil 4.28. İç sucul faz ile membran faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri



Şekil 4.29. İç sucul faz ile membran faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemlerinin arıtım sonrası genel fiziki durumlarının fotoğrafları



Şekil 4.30. İç sucul faz ile membran faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri

Sonuç olarak, iç sucul faz/membran faz bağımlı hacimsel oran artışının arıtım sürecine önemli bir katkısı olmamakla beraber, deneysel çalışmalarda izlenen fiziksel ve kimyasal özellikler ışığında en iyi değerler, II nolu sistemde ($18/22=0,82$) elde edilmiştir. Farklı faz oranı ve sıyırıcı konsantrasyonlarının izlendiği deney haricinde, ELM sistemini oluşturan diğer parametrelerin optimum değerlerinin belirlenmesinde optimum iç sucul faz/membran faz hacimsel oranı olarak 0,82 değeri dikkate alınmıştır.

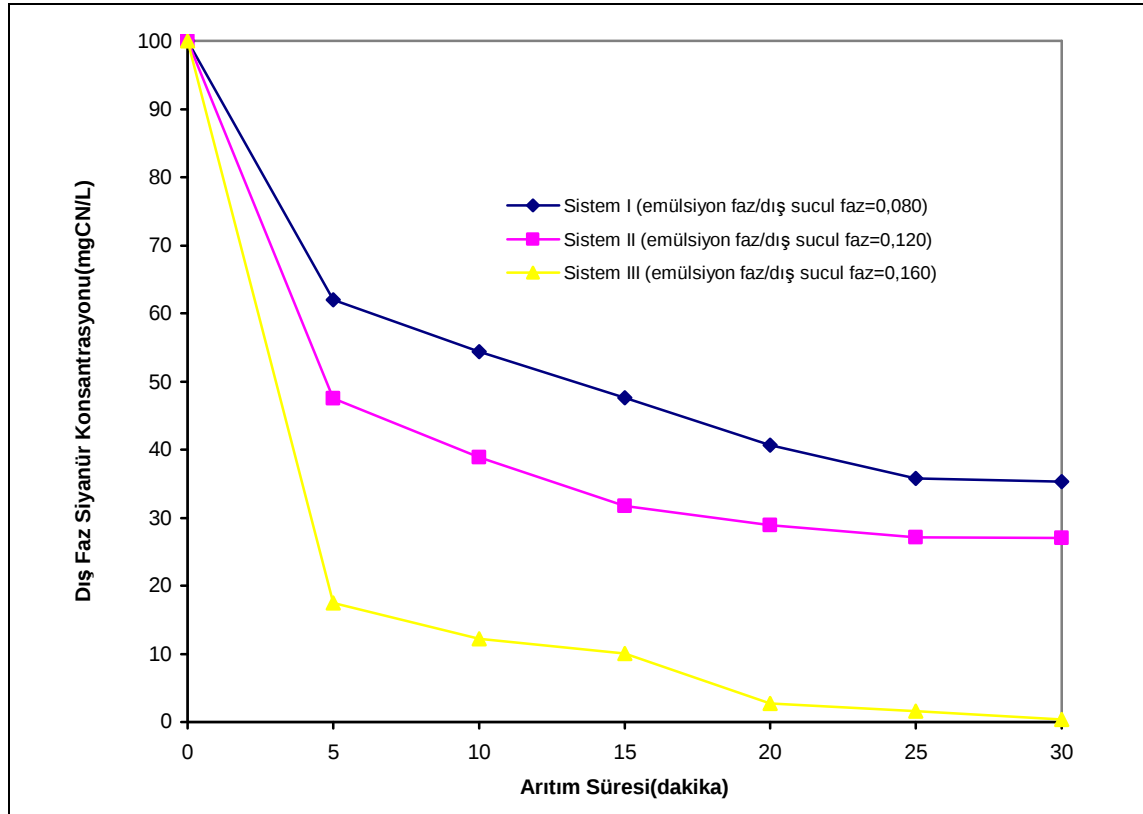
4.1.6. Emülsiyon Faz ile Dış Sucul Faz Hacimsel Oranlarının ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi Deney Bulguları

Arıtım sonrası dış faz siyanür konsantrasyonları, pH değerleri ve siyanür giderim verimleri Tablo 4.7'de verilmektedir. Zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişimler Şekil 4.31'de, siyanür giderim verimleri Şekil 4.32'de, pH değerindeki değişimler Şekil 4.33'de, ve KOİ değerleri ise Şekil 4.34.'de gösterilmektedir. Arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki

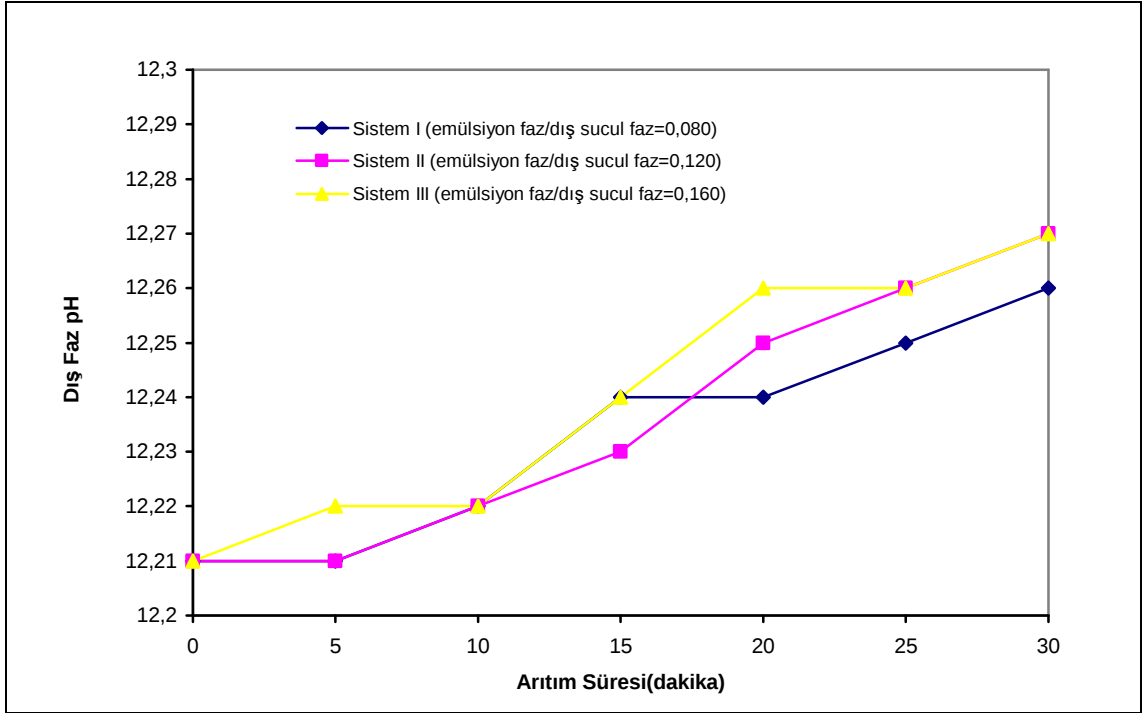
durumlarının fotoğrafları Şekil 4.35'de ve emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri ise Şekil 4.36.'de verilmektedir.

Tablo 4.7: Emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney verileri

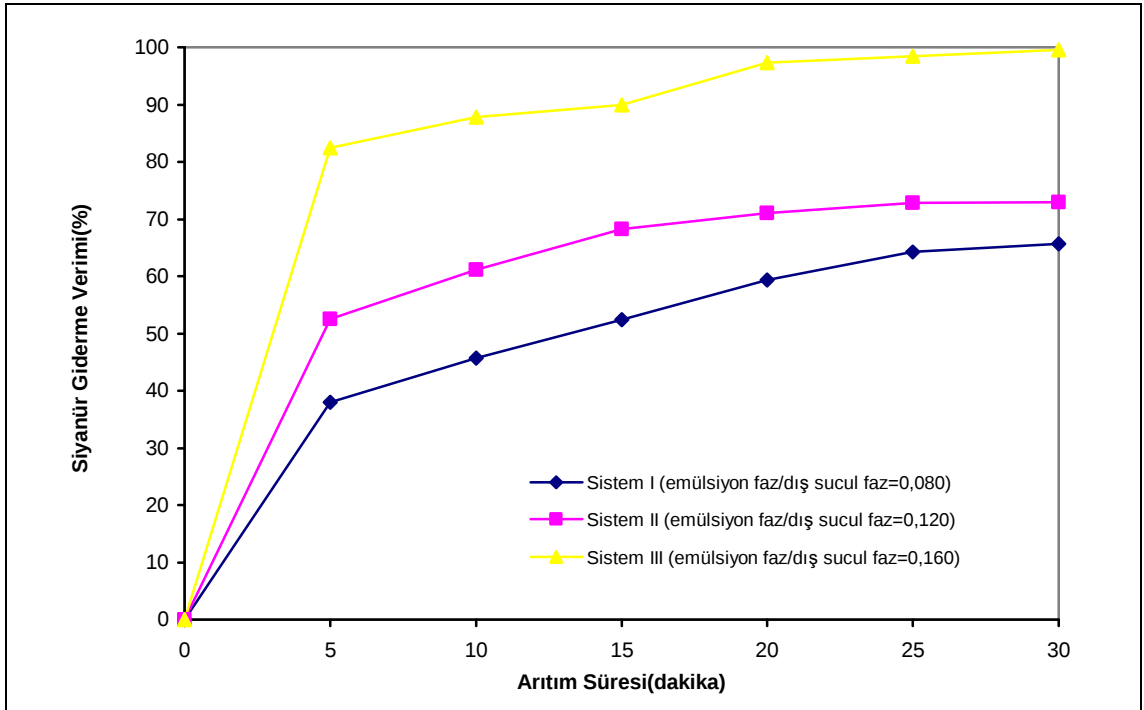
SİSTEM	PARAMETRE	ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)						
		0	5	10	15	20	25	30
I	C _{CN} (mg/L)	99,99	61,95	54,33	47,64	40,63	35,78	35,29
	pH	12,21	12,21	12,22	12,24	12,24	12,25	12,267
	% Verim	0	38,04	45,66	52,36	59,37	64,22	65,71
	KOI(mg/L)	40	58	68	70	72	75	78
II	C _{CN} (mg/L)	99,99	47,53	38,86	31,76	28,90	27,12	27,01
	pH	12,21	12,21	12,22	12,23	12,25	12,26	12,27
	% Verim	0	52,47	61,14	68,24	71,10	72,88	72,99
	KOI(mg/L)	40	62	66	74	76	78	80
III	C _{CN} (mg/L)	99,99	17,50	12,23	10,04	2,68	1,55	0,40
	pH	12,21	12,22	12,22	12,24	12,26	12,26	12,27
	% Verim	0	82,50	87,77	89,96	97,32	98,45	99,60
	KOI(mg/L)	40	68	72	75	79	81	83



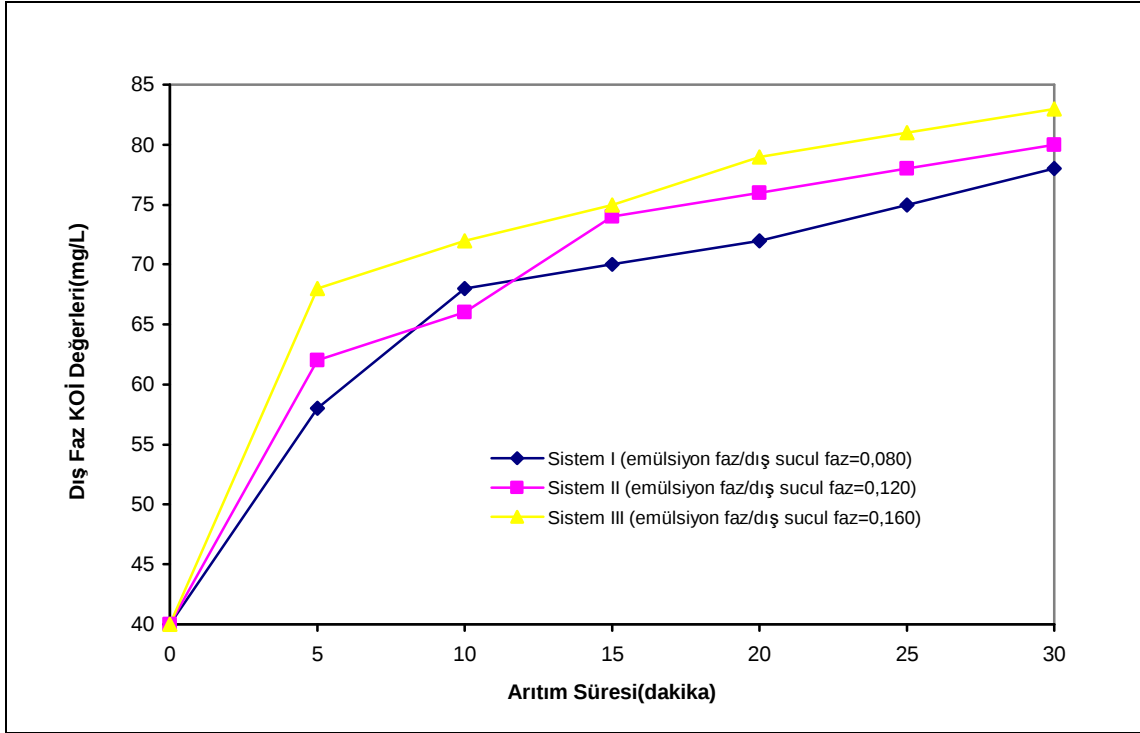
Şekil 4.31. Emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM Sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim



Şekil 4.32. Emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler



Şekil 4.33. Emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri



Şekil 4.34. Emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri

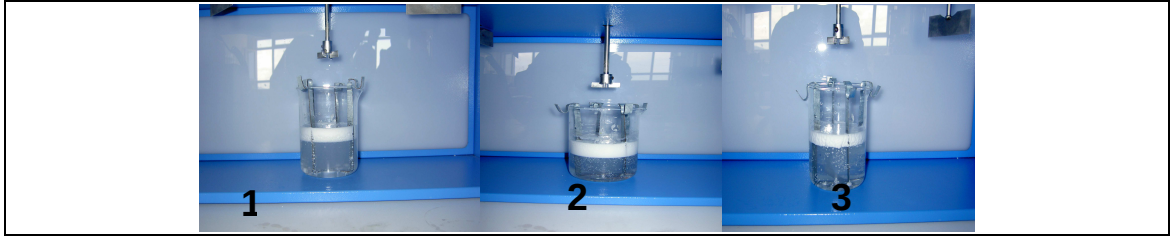
Yapılan çalışmalar sonucunda; emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranındaki değişimin arıtım sürecini etkilediği bulunmuştur. Sistemin birim hacmi başına düşen güç miktarı, emülsiyon faz hacmi artışıyla azaldığından, emülsiyon küre boyutu büyümüş dolayısıyla arıtımda etkin rol oynayan ara yüzey alanı azalmaktadır. Dolayısıyla daha yüksek emülsiyon faz hacimleri için daha yüksek devirde karıştırma hızları gerekmektedir.

Sistemin birim hacmi başına verilen gücün, emülsiyon faz hacmi artışıyla artırılması sistem arıtım kinetiğinin yükseltilmesi için gereklidir. Unutulmaması gereken konu, güç artışıyla hem işletme maliyetinin hem de emülsiyon şişmesinin artması gibi bazı olumsuzlukların meydana geleceğinin kaçınılmaz olacağıdır.

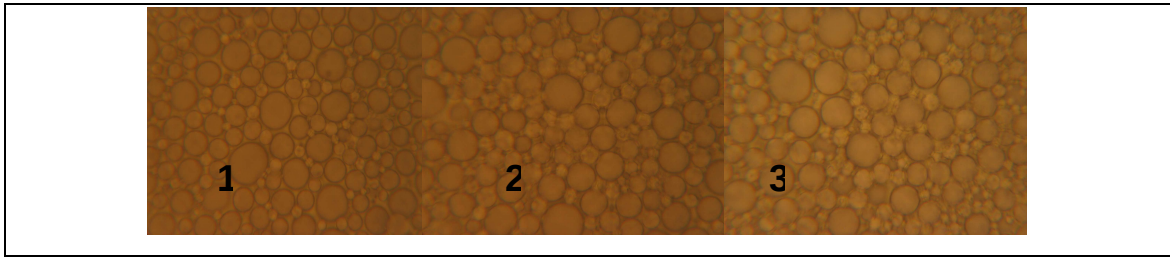
Sonuç olarak, seçilen parametre değerleri için emülsiyon faz hacim artışının sistem arıtım sürecine çok fazla katkısının olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte, %99'un üzerinde kirletici giderimlerine, emülsiyon hacim

artışına paralel olarak daha yüksek hızlarda daha kısa sürede ulaşıldığı gözlemlenmiştir.

Fiziksel, kimyasal ve ekonomik faktörler ışığında, optimum emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranı olarak 0,16 (40/250) değeri belirlenmiş ve bundan sonraki deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.



Şekil 4.35. Emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemlerinin arıtım sonrası genel fiziki durumlarının fotoğrafları



Şekil 4.36. İç sucul faz ile membran faz hacimsel oranlarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri

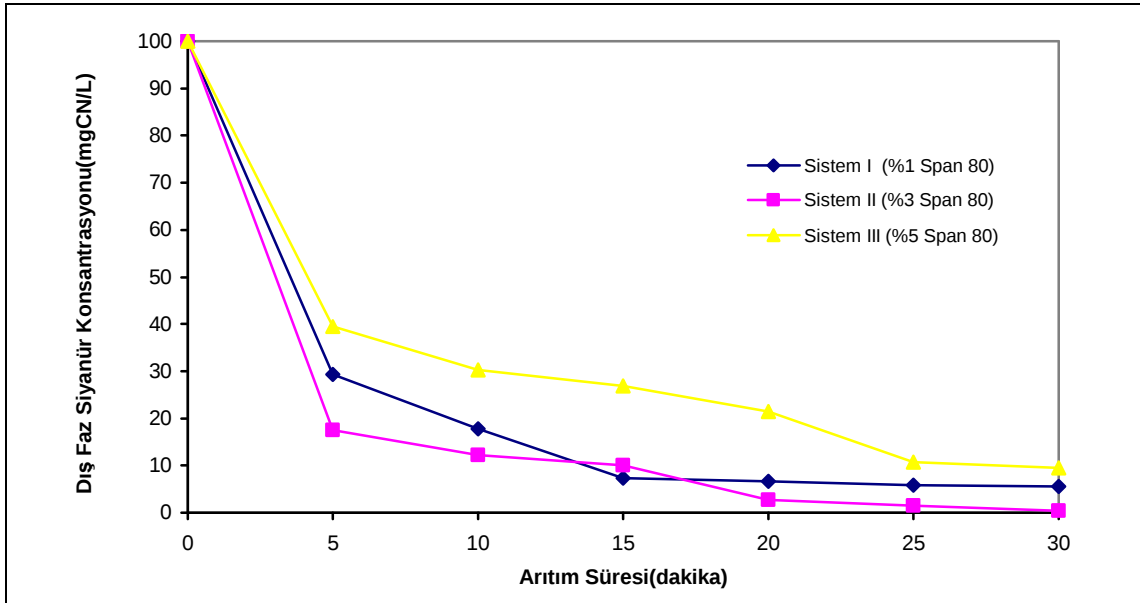
4.1.7. Membran Faz Yüzey Aktif Madde Miktarının Değişiminin ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Olan Etkisi Deney Bulguları

Emülsiyon stabilitesi çoğunlukla yüzey aktif bileşen tarafından etkilenir. Karışmayan iki sıvının arayüzey geriliminin azalması emülsiyon oluşumunu kolaylaştırır. Yüzey aktif maddeler yüzey geriliminin azalmasına neden olurlar. Genelde yüzey aktif maddeler bu sıvıların birinde daha fazla çözünür ve yüzey gerilimi büyük oranda azalır. Damla oluşumu ise yüzey gerilimi daha büyük olan diğer fazda olur. Bu sistemlerin karıştırılmasıyla daha yüksek yüzey gerilimine sahip olan fazlar damlalar şeklinde belirirken, yüzey aktif maddelerin daha iyi çözündüğü faz ise sürekli fazı oluşturur.

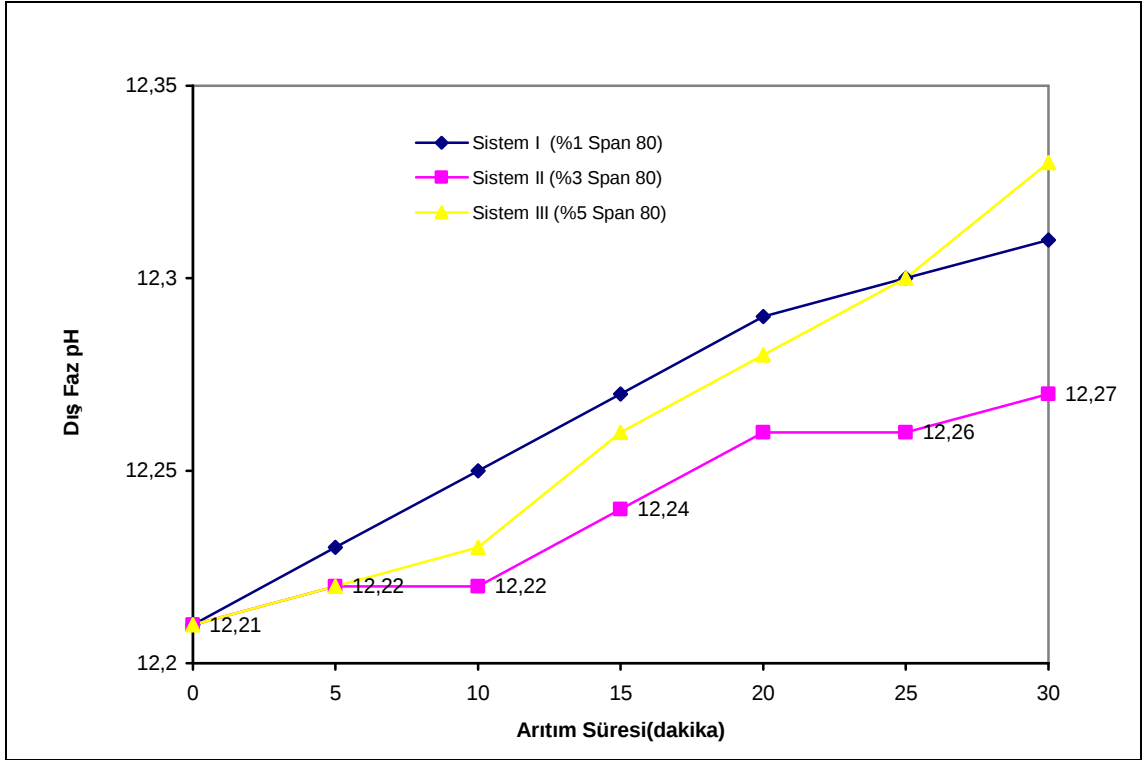
Arıtım sonrası dış faz siyanür konsantrasyonları, pH değerleri ve siyanür giderim verimleri Tablo 4.8'de verilmektedir. Zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişimler Şekil 4.37'de, siyanür giderim verimleri Şekil 4.38'da, pH değerindeki değişimler Şekil 4.39'de ve KOİ değerleri ise Şekil 4.40.'da gösterilmektedir. Arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları Şekil 4.41'de ve emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri ise Şekil 4.42.'da verilmektedir.

Tablo 4.8: Membran faz yüzey aktif madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney verileri

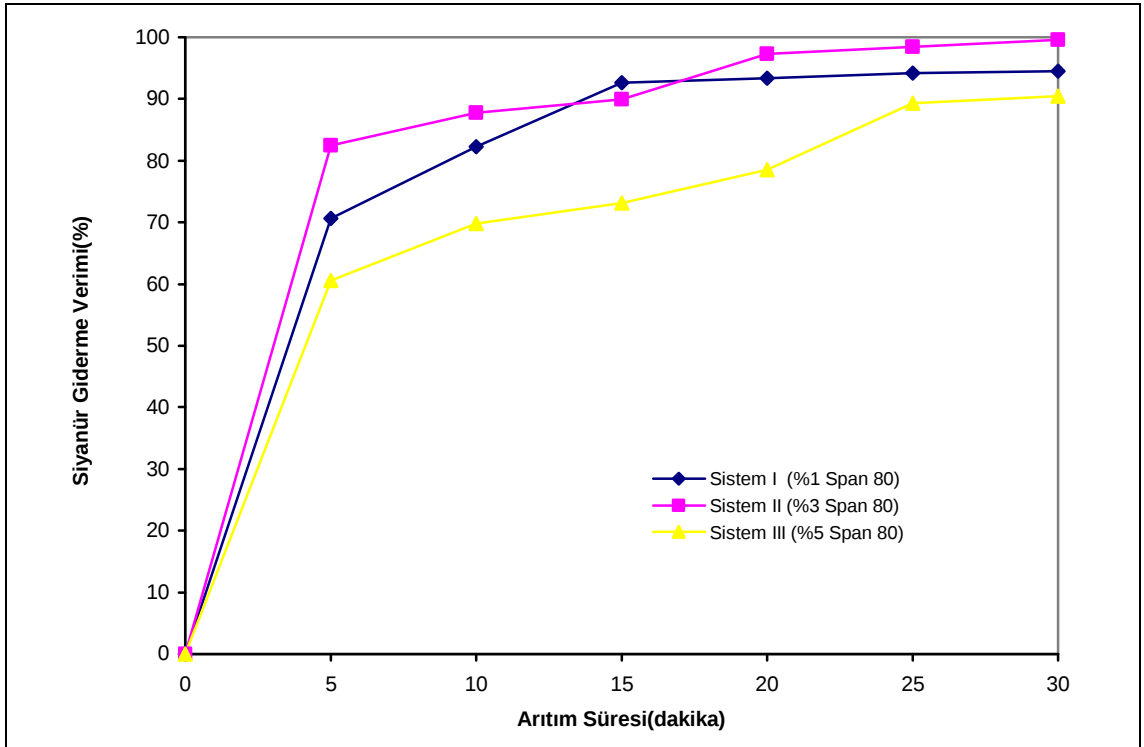
SİSTEM PARAMETRE	ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)							
	0	5	10	15	20	25	30	
I	C _{CN} (mg/L)	99,99	29,32	17,71	7,36	6,69	5,79	5,52
	pH	12,21	12,23	12,25	12,27	12,29	12,30	12,31
	% Verim	0	70,68	82,29	92,64	93,31	94,21	94,48
	KOI(mg/L)	40	82	85	87	90	91	97
II	C _{CN} (mg/L)	99,99	17,50	12,23	10,04	2,68	1,55	0,40
	pH	12,21	12,22	12,22	12,24	12,26	12,26	12,27
	% Verim	0	82,50	87,77	89,96	97,32	98,45	99,60
	KOI(mg/L)	40	68	72	75	79	81	83
III	C _{CN} (mg/L)	99,99	39,46	30,21	26,82	21,49	10,73	9,56
	pH	12,21	12,22	12,23	12,26	12,28	12,30	12,33
	% Verim	0	60,54	69,79	73,18	78,51	89,27	90,44
	KOI(mg/L)	40	110	119	124	139	157	161



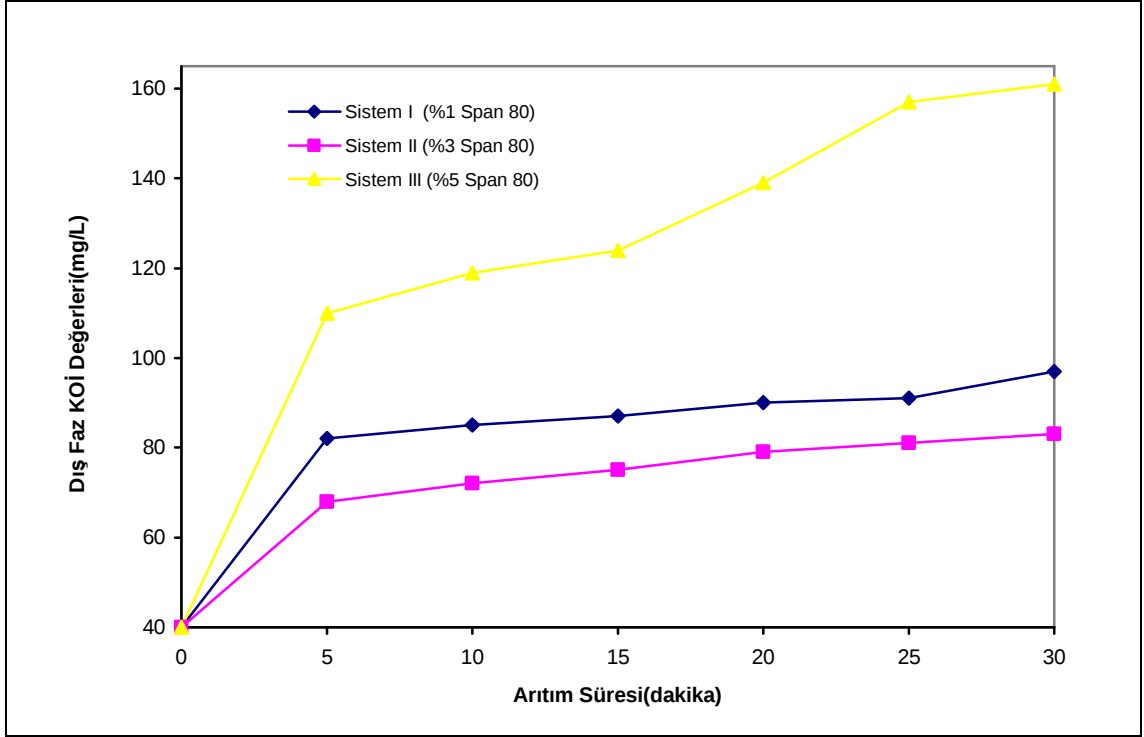
Şekil 4.37. Membran faz yüzey aktif madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim



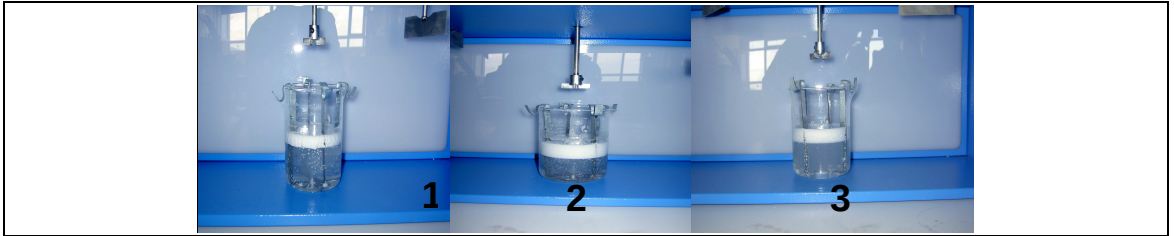
Şekil 4.38. Membran faz yüzey aktif madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler



Şekil 4.39. Membran faz yüzey aktif madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri



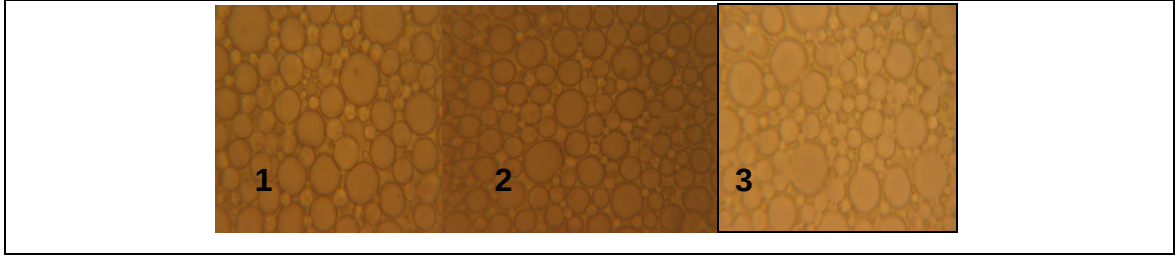
Şekil 4.40. Membran faz yüzey aktif madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri



Şekil 4.41. Membran faz yüzey aktif madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemlerinin arıtım sonrası genel fiziki durumlarının fotoğrafları

Yapılan çalışmalarda, SPAN80 miktarındaki artışla fiziksel olarak; emülsiyon kürelerinin yapışma özelliğinin azaldığı, küre ve kürecik miktarının arttığı, boyutlarının küçüldüğü, arıtım sonrası genel toplanma süresinin ve emülsiyon faz hacminin arttığı, kimyasal olarak; arıtım kinetiğinin en düşük SPAN80 miktarıyla çalışılan sistemde çok yüksek olmakla birlikte belli bir derişime kadar yavaşladığı, daha sonra tekrar artma eğiliminde olduğu ve çalışılan aralıkta belli bir miktardan sonra sabit kaldığı bulunmuştur. Bu durum,

emülsiyon küre ve kürecik boyutlarının SPAN80 miktarındaki artışla küçülerek kütle aktarımında kullanılan arayüzey alanını arttırmasından ileri gelmektedir.



Şekil 4.42. Membran faz yüzey aktif madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri

SPAN80 miktarındaki azalmanın, emülsiyonlarda yapışma özelliğini arttırdığı görülmüştür(I nolu sistem). Bu özelliğe sahip emülsiyonların, birbirine yapışarak toplanma eğilimlerinin bertaraf edilmesi için sisteme verilen gücün belirli ölçülerde artırılması veya reaktör karıştırıcı yüksekliğinin değiştirilmesi zorunluluğu doğmuş ve karıştırıcı seviyesi dalma noktasında tutularak deneyler yürütülmüştür. Yüzey aktif bileşen miktarındaki azalmayla birlikte kütle transfer direncinin düştüğü ve dolayısıyla daha kısa sürede daha yüksek kirletici giderimlerine ulaşıldığı gözlemlenmiştir.

%3 ve daha büyük SPAN80 konsantrasyonlarına sahip sistemlerde emülsiyon şişmesi haricinde sistem fiziksel özelliklerinin iyileştiği gözlemlenmiştir.

Emülsiyon şişmesi, yüzey aktif bileşen tarafından kirletici ile birlikte çeşitli mekanizmalar aracılığıyla su moleküllerinin de transfer edilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum çok net biçimde gözlemlenmiştir. Ayrıca Span80'nin yüksek oranlarda kullanımı ile sodyum hidroksitten kaynaklanan bir bozunma gözlemlenmiştir.

4.1.8. Membran Faz Farklı Yüzey Aktif Madde Kullanılmasının ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi Deney Bulguları

Span 80'nin zaman içinde bozunması nedeniyle farklı bir yüzey aktif maddenin denenmesi gereği ortaya çıkmıştır. Her iki yüzey aktif maddenin HLB

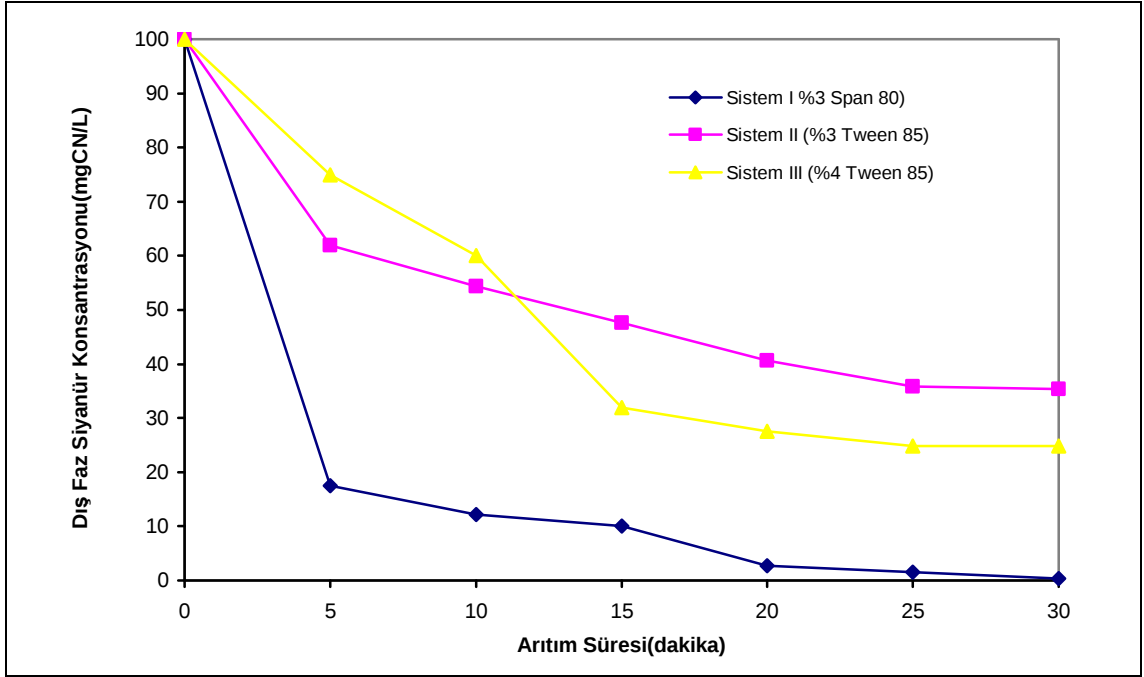
değerlerine (Tween 85: 11,0 ; Span 80: 4,3) bakıldığında, Tween 85 su içerisinde Span 80'e göre daha fazla çözünebilmektedir. Bununla birlikte Tween 85, Span 80'e göre daha az viskoz bir sıvıdır.

Aritim sonrası dış faz siyanür konsantrasyonları, pH değerleri ve siyanür giderim verimleri Tablo 4.9. da verilmektedir. Zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişimler Şekil 4.43'de, siyanür giderim verimleri Şekil 4.44'de, pH değerindeki değişimler Şekil 4.45'de ve KOİ değerleri ise Şekil 4.46'de gösterilmektedir. Aritim sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları Şekil 4.47'de ve emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri ise Şekil 4.48.'de verilmektedir.

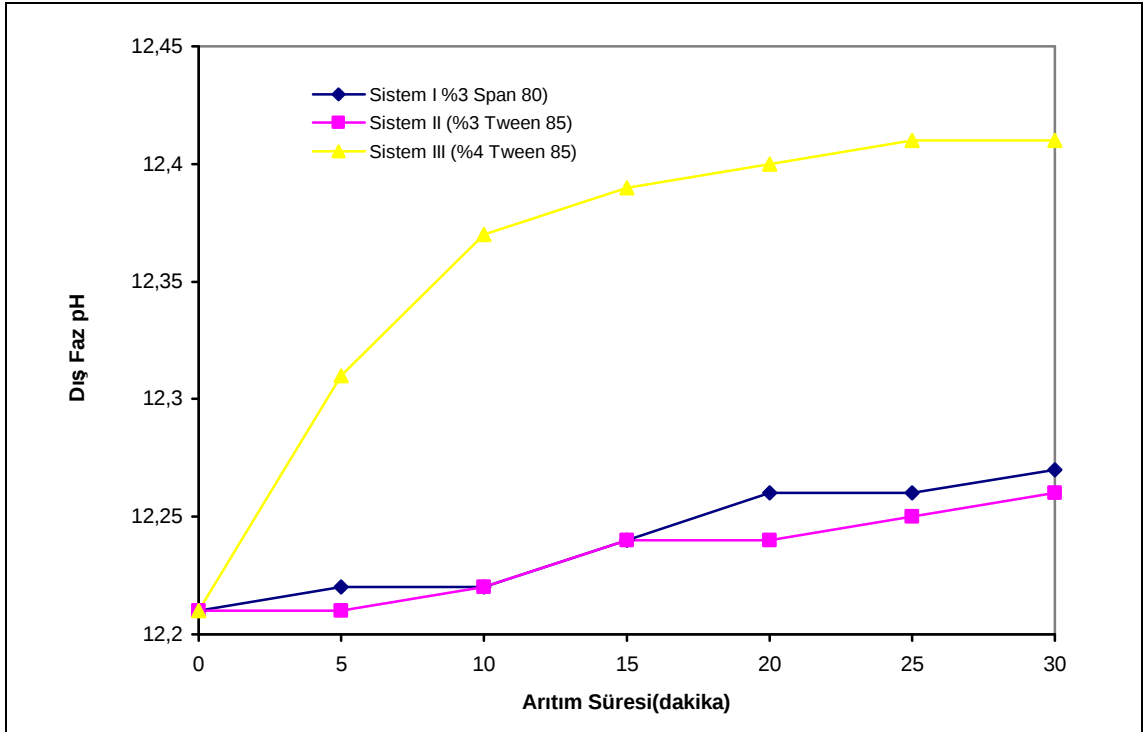
Tablo 4.9: Membran faz farklı yüzey aktif madde kullanımının siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney verileri

SİSTEM PARAMETRE		ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)						
		0	5	10	15	20	25	30
I	C _{CN} (mg/L)	99,99	17,50	12,23	10,04	2,68	1,55	0,40
	pH	12,21	12,22	12,22	12,24	12,26	12,26	12,27
	% Verim	0	82,50	87,77	89,96	97,32	98,45	99,60
	KOİ(mg/L)	40	68	72	75	79	81	83
II	C _{CN} (mg/L)	99,99	61,95	54,33	47,64	40,63	35,78	35,29
	pH	12,21	12,21	12,22	12,24	12,24	12,25	12,267
	% Verim	0	38,04	45,66	52,36	59,37	64,22	65,71
	KOİ(mg/L)	40	58	68	70	72	75	78
III	C _{CN} (mg/L)	99,99	74,99	59,99	31,93	27,51	24,85	24,78
	pH	12,21	12,31	12,37	12,39	12,40	12,41	12,41
	% Verim	0	25,00	40,00	68,07	72,49	75,15	75,22
	KOİ(mg/L)	40	106	106	110	127	135	150

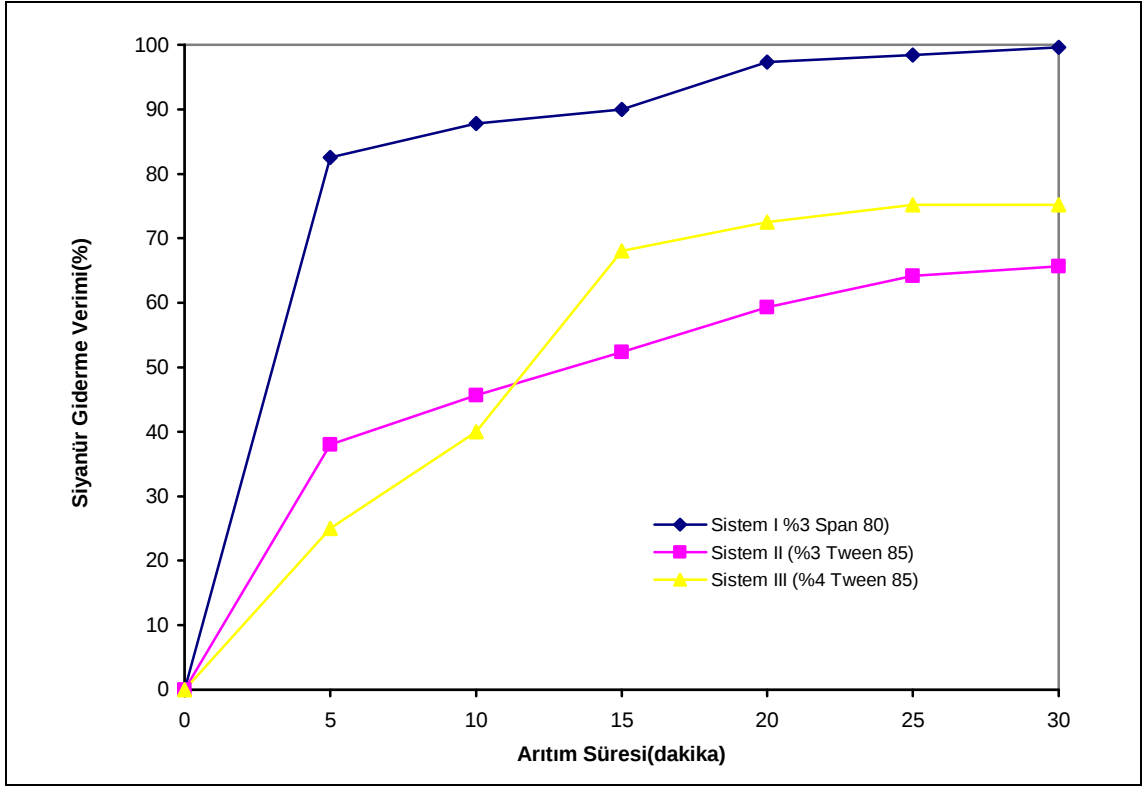
Sistem II ve III Tween 85 ile oluşturulan sistemler incelendiğinde; Span 80 ile aynı miktarda kullanıldığında sistemin arıtım veriminin düşmesinin yanı sıra KOİ değerinde de düşüş gözlemlenmiştir. KOİ değerindeki düşüş olumlu olmasına rağmen arıtım verimindeki azalma daha önem arz etmektedir. Çünkü Sistem I'in arıtım süresi sonunda ulaştığı verim %65,71 iken Sistem II'de %65,71 dir. Tween 85 miktarı artırıldığında verim %75,22'ye yükseldiğinden sistemin KOİ yükü daha hızlı bir artışla 150 mg/L'yi bulmaktadır. Sonuç olarak Tween 85 kullanımı ile yapılan deneylerde Span 80 ile yapılan deneylerdeki arıtım performansı ve sistem fiziksel özellikleri elde edilememiştir.



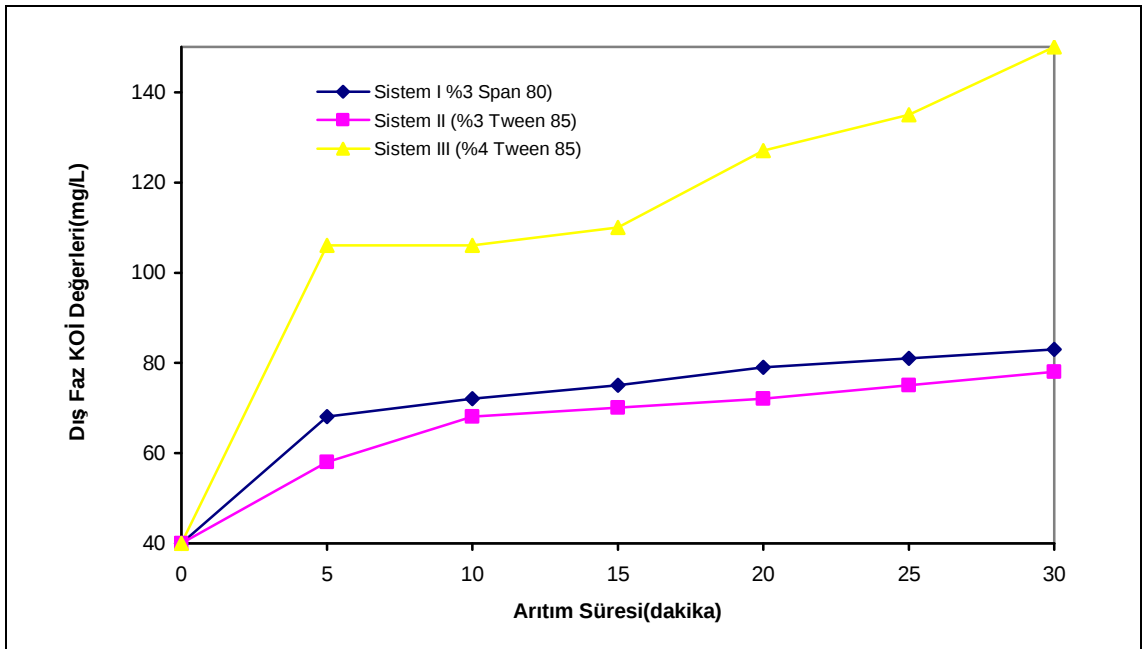
Şekil 4.43. Membran faz farklı yüzey aktif madde kullanımının siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim



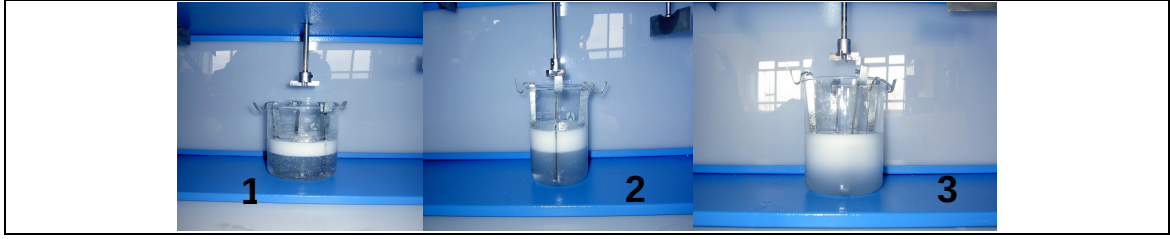
Şekil 4.44. Membran faz farklı yüzey aktif madde kullanımının siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler



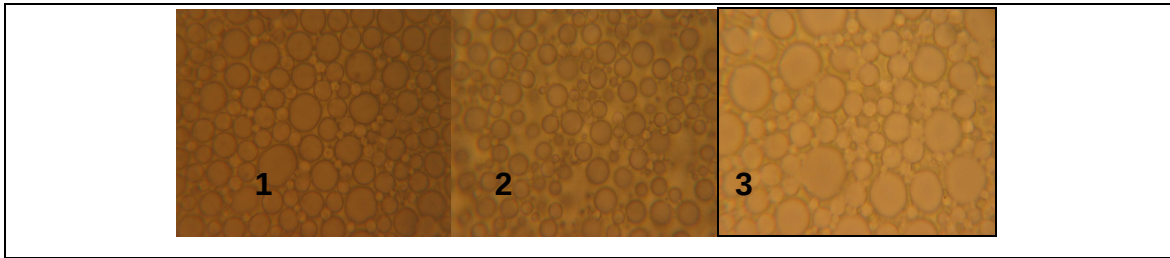
Şekil 4.45. Membran faz farklı yüzey aktif madde kullanımının siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri



Şekil 4.46. Membran faz farklı yüzey aktif madde kullanımının siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri



Şekil 4.47. Membran faz farklı yüzey aktif madde kullanımının siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemlerinin arıtım sonrası genel fiziki durumlarının fotoğrafları



Şekil 4.48. Membran faz farklı yüzey aktif madde kullanımının siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri

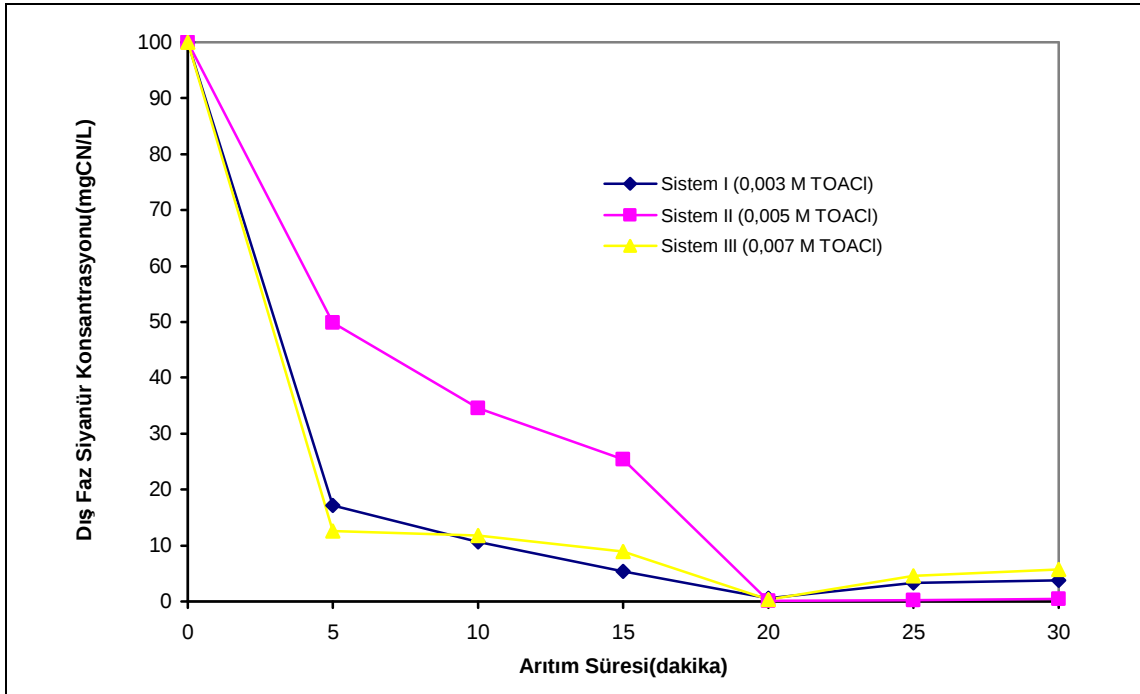
4.1.9. Membran Faz Taşıyıcı Madde Miktarının ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi Deney Bulguları

Bölüm 4.1.3.'de bulunan Sistem II ile en yüksek arıtım veriminin elde edilmesinin ardından aynı sistemin performansının taşıyıcı madde kullanılarak değişiminin gözlemlenmesi amacıyla yürütülen çalışmalarda taşıyıcı madde olarak TOACI kullanılmıştır. TOACI; kimyasal stabilitesi, yüksek kompleksleştirme kabiliyeti, sıyırma özellikleri, sucül asidik solüsyonlarda son derece düşük çözünürlüğü ve de piyasadan kolay temin edilebilirliği ile siyanür gideriminde oldukça uygun bir ekstrakte edici maddedir. Daha öncede çeşitli sıvı membran tipleri için yapılan çalışmalarda da bu ekstrakte edici madde, siyanür iyonuna karşı yüksek seçicilik göstermiş ve oldukça iyi arıtım verimleri elde edilmiştir. Taşıyıcı madde kullanılmadan yapılan çalışmalarda bulunan en yüksek arıtım veriminin ardından bu bölümde en yüksek arıtımın sağlandığı ELM sistemi bir de taşıyıcı maddenin farklı oranları kullanılarak yeniden oluşturulmuştur.

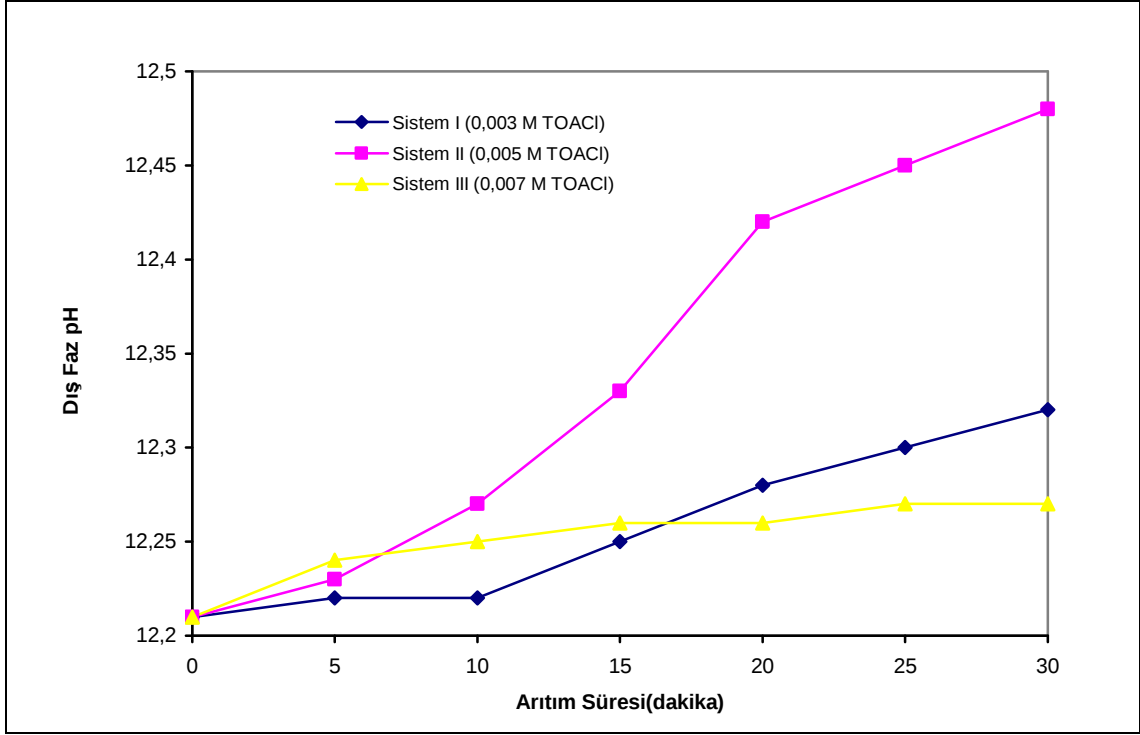
Arıtım sonrası dış faz siyanür konsantrasyonları, pH değerleri ve siyanür giderim verimleri Tablo 4.10'da verilmektedir. Zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişimler Şekil 4.49'de, siyanür giderim verimleri Şekil 4.50'de, pH değerindeki değişimler Şekil 4.51'de ve KOİ değerleri ise Şekil 4.52.'de gösterilmektedir.

Tablo 4.10: Emülsiyon faz taşıyıcı madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney verileri

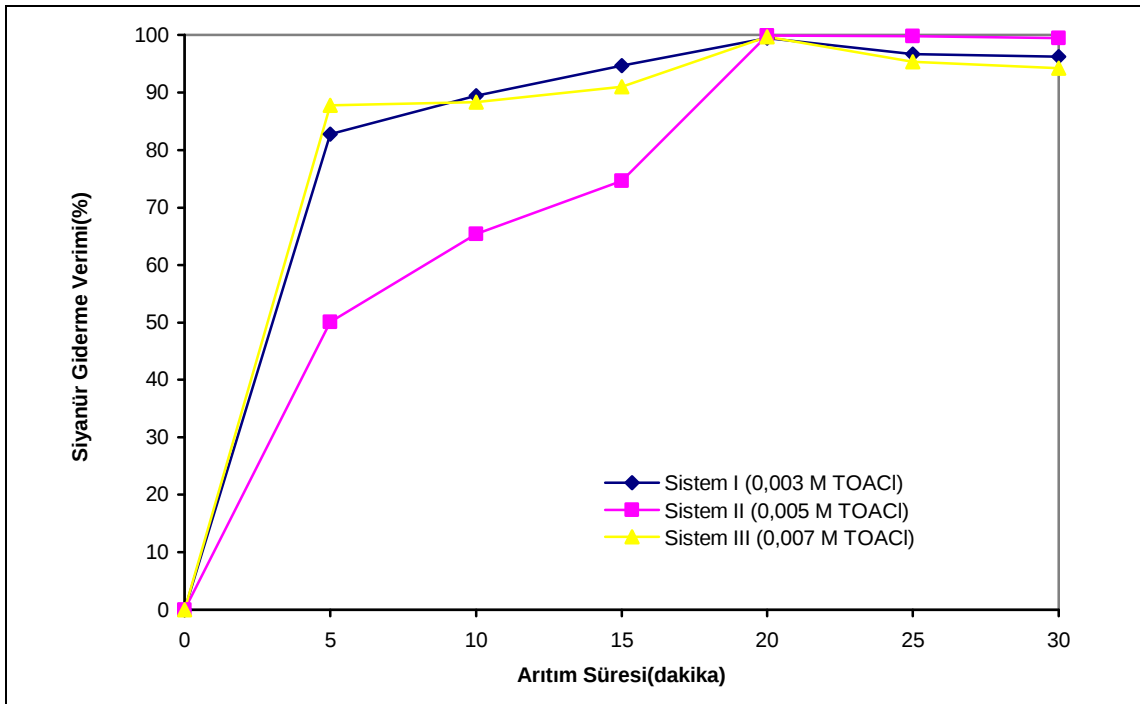
SİSTEM PARAMETRE		ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)						
		0	5	10	15	20	25	30
I	C _{CN} (mg/L)	99,99	17,20	10,61	5,35	0,55	3,30	3,79
	pH	12,21	12,22	12,22	12,25	12,28	12,30	12,32
	% Verim	0	82,80	89,39	94,65	99,45	96,70	96,21
	KOI(mg/L)	40	69	72	75	79	81	83
II	C _{CN} (mg/L)	99,99	49,91	34,61	25,35	0,11	0,21	0,451
	pH	12,21	12,23	12,27	12,33	12,42	12,45	12,48
	% Verim	0	50,09	65,39	74,65	99,89	99,79	99,45
	KOI(mg/L)	40	78	82	89	94	100	102
III	C _{CN} (mg/L)	99,99	12,57	11,73	8,98	0,32	4,62	5,74
	pH	12,21	12,24	12,25	12,26	12,26	12,27	12,27
	% Verim	0	87,76	88,27	91,02	99,68	96,38	94,26
	KOI(mg/L)	40	116	141	150	159	170	177



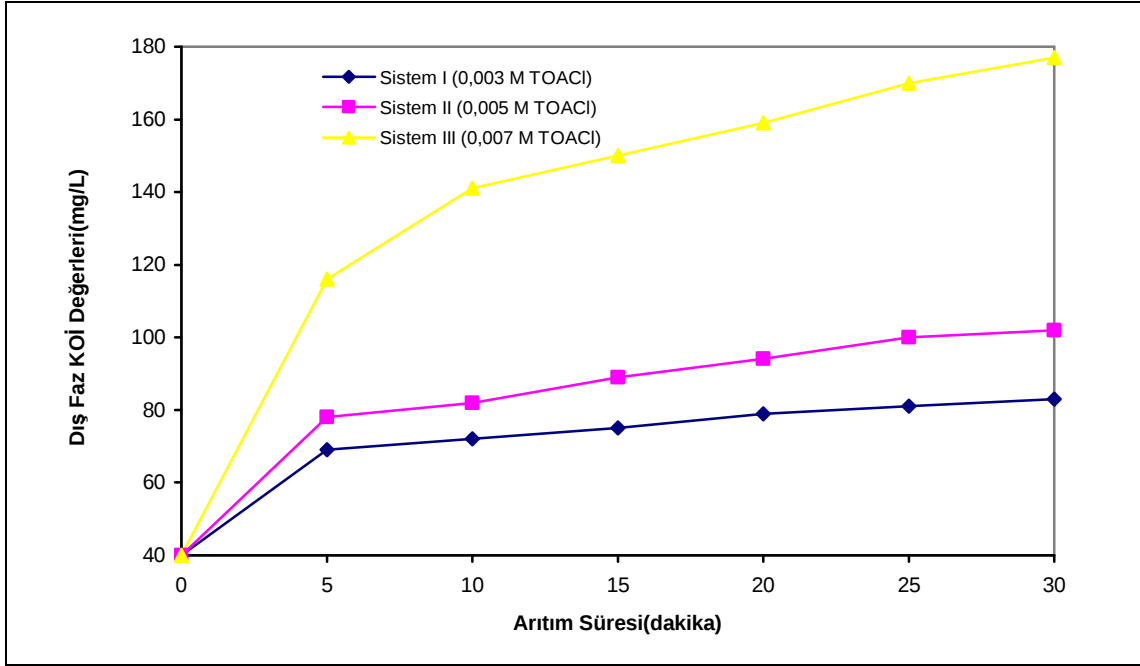
Şekil 4.49. Emülsiyon faz taşıyıcı madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM Sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim



Şekil 4.50. Emülsiyon faz taşıyıcı madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM Sisteminde pH değerindeki değişimler



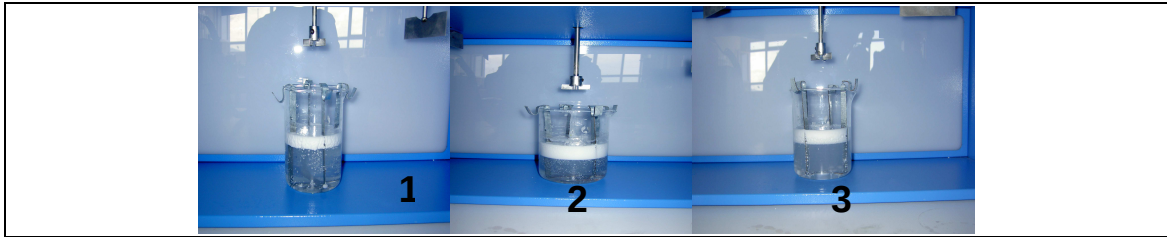
Şekil 4.51. Emülsiyon faz taşıyıcı madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM Sisteminde siyanür giderim verimleri



Şekil 4.52. Emülsiyon faz taşıyıcı madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri

Arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları Şekil 4.53'de ve emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri ise Şekil 4.54.'de verilmektedir.

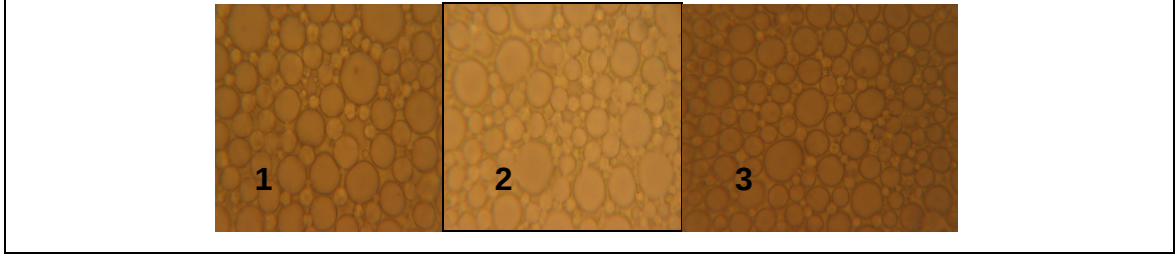
Bölüm 4.1.3.'de bulunan Sistem II ile 30 dakika sonunda %99,60 arıtım verimi elde edilmiştir. Taşıyıcı maddenin kullanılmasıyla Sistem 30 dakika sonunda %99,45 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.53. Emülsiyon faz taşıyıcı madde miktarının siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemlerinin arıtım sonrası genel fiziki durumlarının fotoğrafları

Burada dikkat çekici nokta tüm sistemlerde 20. dakikada maksimum verime ulaşılmış olmasına rağmen zamana bağlı olarak arıtım veriminde düşüş

gözlemlenmiştir. Kısa sürede daha yüksek arıtım verimlerinin istenmesi durumunda taşıyıcı madde kullanılması ekonomik olacaktır. Aksi durumlarda taşıyıcı maddenin kullanımı ek bir maliyet getirmektedir.



Şekil 4.54. Emülsiyon faz taşıyıcı madde miktarının değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri

Önceki sistemlere göre suyun pH ve sodyum değerlerinde önemli bir artışa rastlanmamıştır. Ancak taşıyıcı madde kullanımı ile suya getirilen ek KOİ yükünde artış gözlemlenmiştir. Taşıyıcı madde kullanımı ile yapılan deneylerde oluşturulan emüsyonların boyutunda da bir farklılık gözlenmemiştir. Kürecik boyutu her üç sistem için de 5 μm dir.

4.1.10. Taşıyıcı Madde Kullanılarak Membran Faz Çözücü Türünün Değişiminin ELM Sistemi ile Siyanür Giderimi Üzerine Etkisi Deney Bulguları

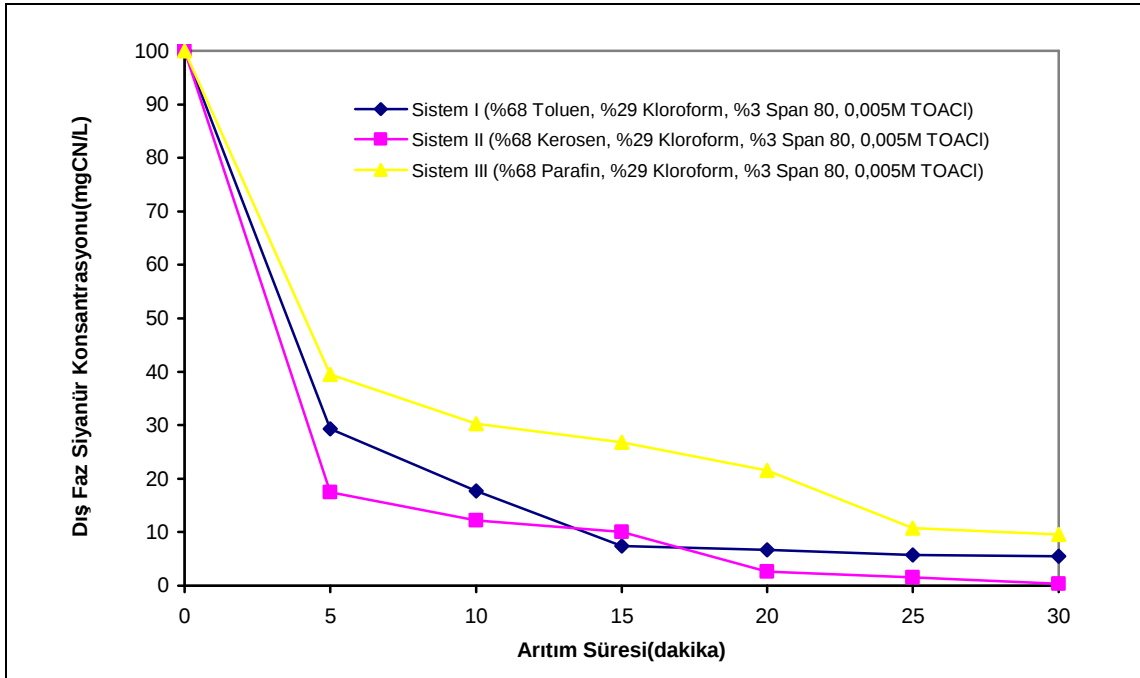
Taşıyıcı madde kullanımı ile elde edilen giderim verimi artışından sonra daha önce Bölüm 4.2’de kullanılan çözücü çiftleri ile de taşıyıcı madde kullanılarak deneylerin tekrarlanması düşünülmüştür. Bu amaçla yine çözücü bileşen çiftleri ile en yüksek verimin elde edildiği üç sistem bir önceki çalışmada en yüksek verimin elde edildiği TOACI(5.10^{-3}M) taşıyıcı madde miktarı ile yeniden arıtım çalışmaları yapılmıştır. Çözücü çiftleri olarak kloroformlu sistemler kullanılmıştır. Diğer çözücü çiftlerinin kullanılmamasının nedeni TOACI’ün kerosende tek başına çözünmemesidir. TOACI’ü en iyi çözen organik çözücü kloroformdur.

Arıtım sonrası dış faz siyanür konsantrasyonları, pH değerleri ve siyanür giderim verimleri Tablo 4.11’de verilmektedir. Zamana bağlı olarak dış faz

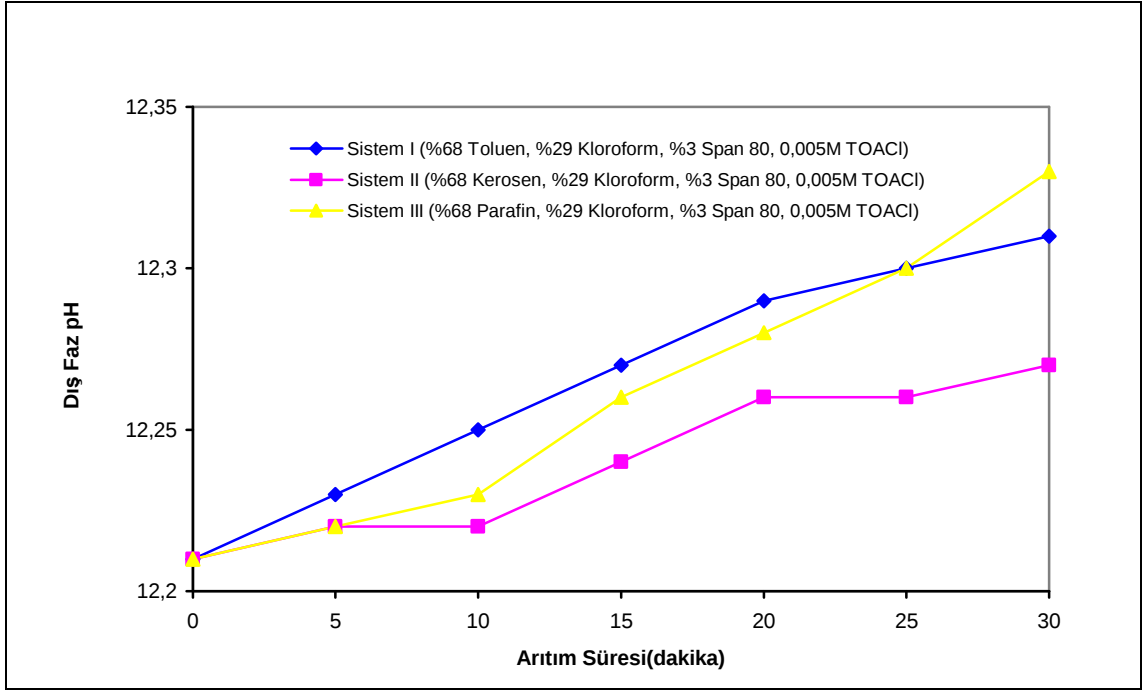
siyanür konsantrasyonundaki değişimler Şekil 4.55’de, siyanür giderim verimleri Şekil 4.56’da, pH değerindeki değişimler Şekil 4.57’de ve KOİ değerleri ise Şekil 4.58.’de gösterilmektedir. Arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları Şekil 4.59’da ve emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri ise Şekil 4.60.’de verilmektedir.

Tablo 4.11:. Taşıyıcı madde kullanılarak membran faz çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney verileri

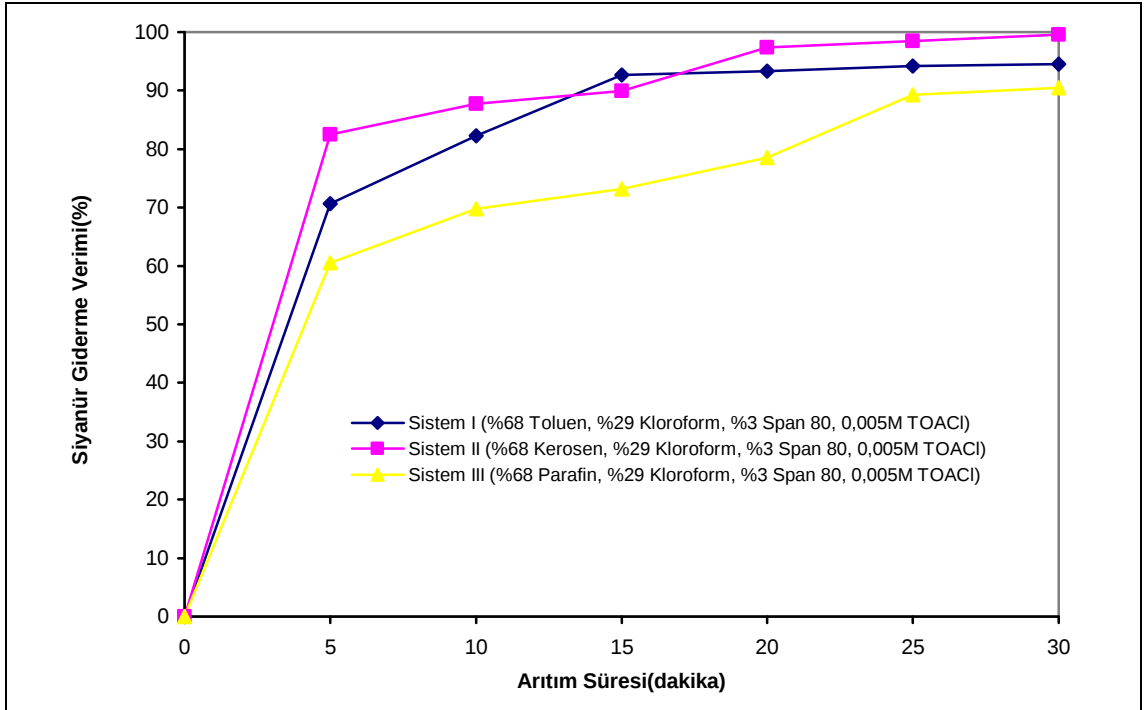
SİSTEM PARAMETRE		ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)						
		0	5	10	15	20	25	30
I	C _{CN} (mg/L)	99,99	29,32	17,71	7,36	6,69	5,79	5,52
	pH	12,21	12,23	12,25	12,27	12,29	12,30	12,31
	% Verim	0	70,68	82,29	92,64	93,31	94,21	94,48
	KOİ(mg/L)	40	82	85	87	90	91	97
II	C _{CN} (mg/L)	99,99	17,50	12,23	10,04	2,68	1,55	0,40
	pH	12,21	12,22	12,22	12,24	12,26	12,26	12,27
	% Verim	0	82,50	87,77	89,96	97,32	98,45	99,60
	KOİ(mg/L)	40	68	72	75	79	81	83
III	C _{CN} (mg/L)	99,99	39,46	30,21	26,82	21,49	10,73	9,56
	pH	12,21	12,22	12,23	12,26	12,28	12,30	12,33
	% Verim	0	60,54	69,79	73,18	78,51	89,27	90,44
	KOİ(mg/L)	40	110	119	124	139	157	161



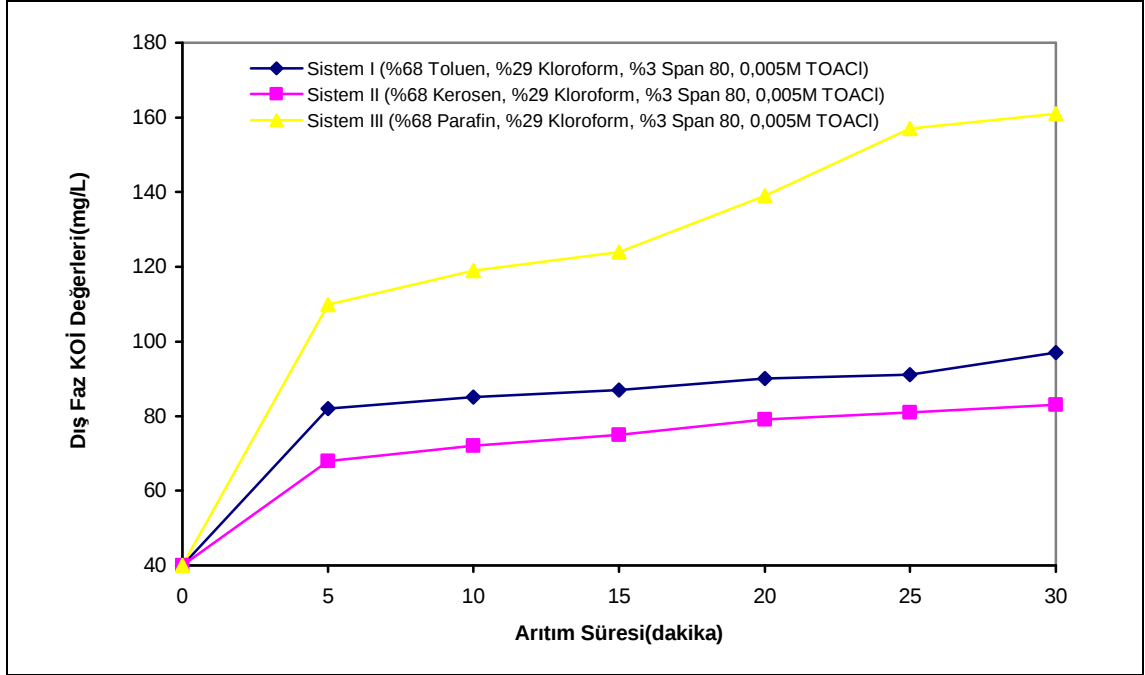
Şekil 4.55. Taşıyıcı madde kullanılarak membran faz çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM Sssteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim



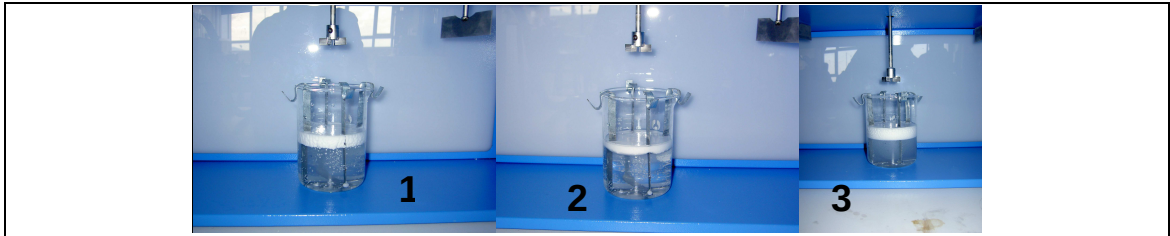
Şekil 4.56. Taşıyıcı madde kullanılarak membran faz çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler



Şekil 4.57. Taşıyıcı madde kullanılarak membran faz çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri

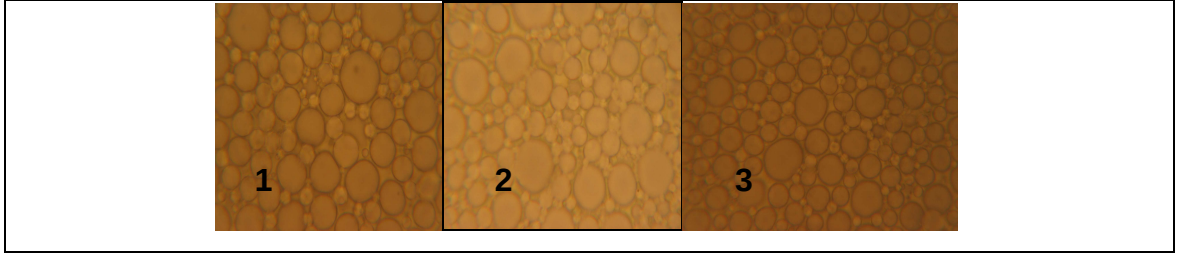


Şekil 4.58. Taşıyıcı madde kullanılarak membran faz çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri



Şekil 4.59. Taşıyıcı madde kullanılarak membran faz çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemlerinin arıtım sonrası genel fiziki durumlarının fotoğrafları

Tek başına yapılan çalışmalarda elde edilen %80 civarında arıtım verimleri burada %90'ların üzerine çıkarılmıştır. Önceki sistemlere göre yine suyun pH ve sodyum değerlerinde önemli bir artışa rastlanmamıştır. Ancak taşıyıcı madde kullanımı ile suya getirilen ek KOİ yükünde artış gözlemlenmiştir. Taşıyıcı madde kullanımı ile yapılan deneylerde oluşturulan emüsyonların boyutunda da bir farklılık gözlenmemiştir. Kürecik boyutu her üç sistem için de 6µm dir.



Şekil 4.60. Taşıyıcı madde kullanılarak membran faz çözücü türünün değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri

4.2. Dış Sucul Faz Değişiminin Siyanür Giderimi Üzerine Olan Etkisi Deney Bulguları

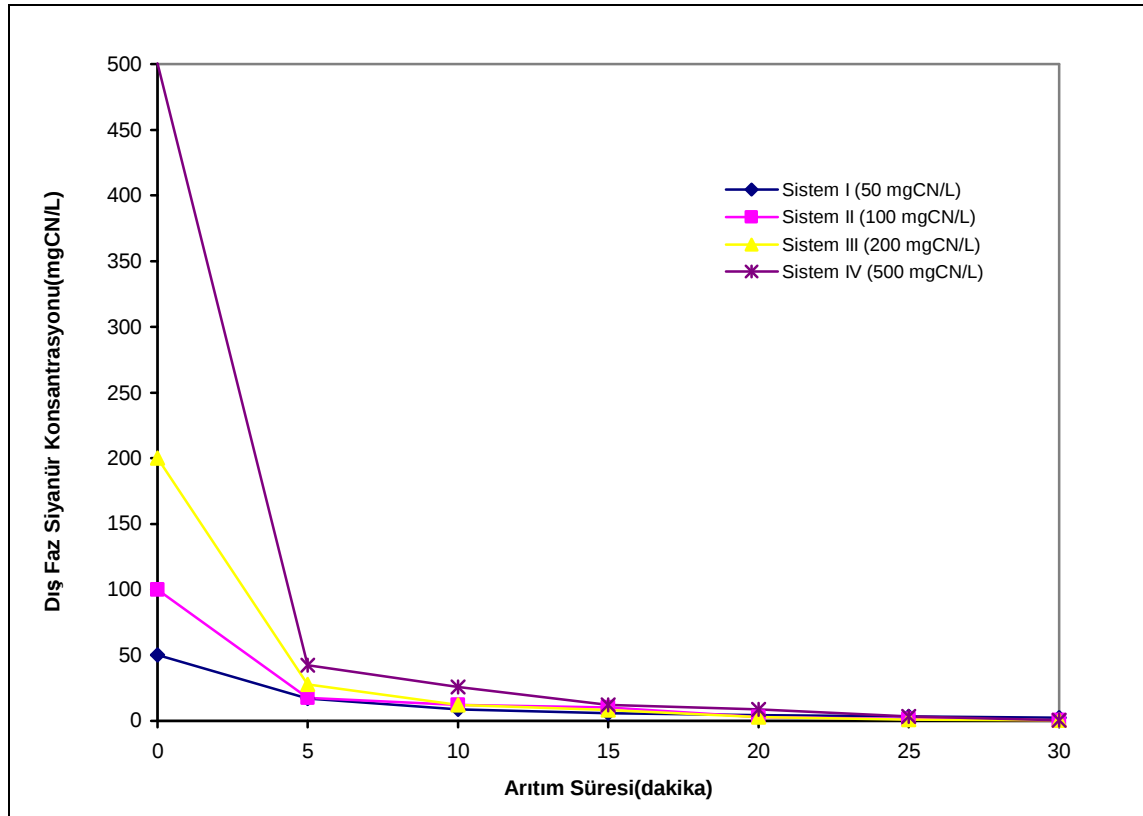
4.2.1. Dış Sucul Faz Siyanür Konsantrasyonunun Değişiminin Siyanür Giderimi Üzerine Olan Etkisi Deney Bulguları

Endüstriler özellikle kaplama sanayileri başta olmak üzere büyük çoğunluğu 100 mg/L siyanür konsantrasyonunun üzerinde miktarlarda siyanür ve bileşiklerini içeren atıksuları ile çevreye tehlike arz etmektedirler. Önceki çalışmalarda elde edilen arıtım verimleri Türk Standartlarına göre 10 mg/L'lik çıkış konsantrasyonunu sağlasa da artan ve azalan miktarlarda arıtım performansının aynı olup olmayacağı bilinmemektedir. Çünkü ELM sistemleri ile arıtmada arıtım verimini etkileyen faktörlerden biri de dış sucul fazın kirlетici konsantrasyonudur. Bu nedenle siyanür içeriği 50 ile 500 mg/L arasında değişen dört farklı ELM sistemi oluşturulmuş ve arıtım performansları incelenmiştir.

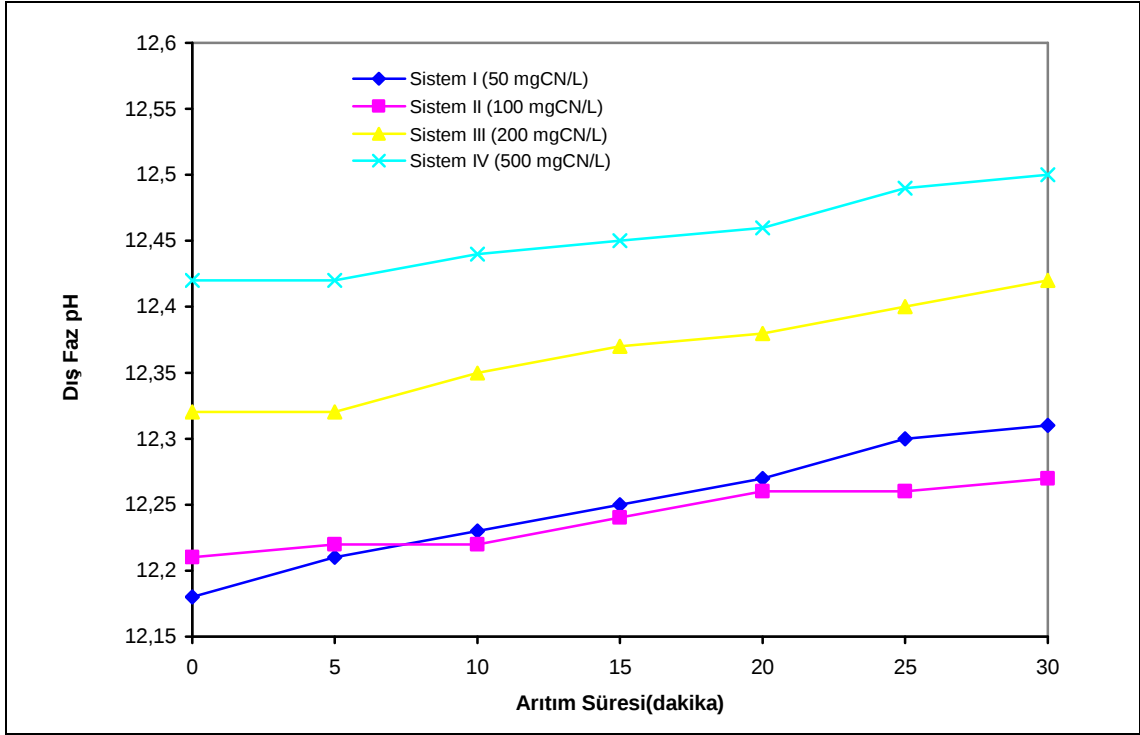
Arıtım sonrası dış faz siyanür konsantrasyonları, pH değerleri ve siyanür giderim verimleri Tablo 4.12'de verilmektedir. Zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişimler Şekil 4.61'de, siyanür giderim verimleri Şekil 4.62'de, pH değerindeki değişimler Şekil 4.63'de ve KOİ değerleri ise Şekil 4.64.'de gösterilmektedir. Arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları Şekil 4.65'de ve emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri ise Şekil 4.66'de verilmektedir.

Tablo 4.12: Dış sucul faz siyanür konsantrasyonu değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney verileri

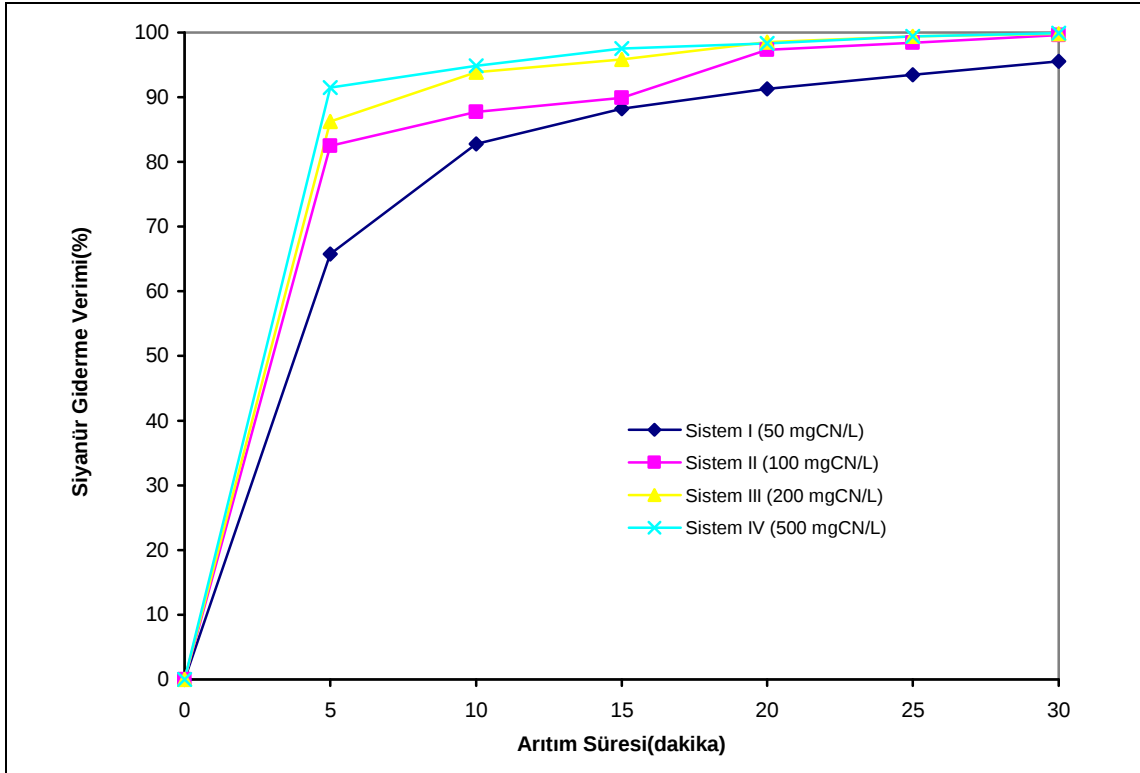
SİSTEM	PARAMETRE	ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)						
		0	5	10	15	20	25	30
I	C _{CN} (mg/L)	49,98	49,98	17,12	8,61	5,88	4,36	3,26
	pH	12,18	12,21	12,23	12,25	12,27	12,30	12,31
	% Verim	0	65,75	82,77	88,24	91,28	93,48	95,56
	KOI(mg/L)	39	67	71	74	78	80	82
II	C _{CN} (mg/L)	99,99	17,50	12,23	10,04	2,68	1,55	0,40
	pH	12,21	12,22	12,22	12,24	12,26	12,26	12,27
	% Verim	0	82,50	87,77	89,96	97,32	98,45	99,60
	KOI(mg/L)	40	68	72	75	79	81	85
III	C _{CN} (mg/L)	199,98	27,57	12,24	8,22	2,99	1,11	0,35
	pH	12,32	12,32	12,35	12,37	12,38	12,40	12,42
	% Verim	0	86,21	93,88	95,89	98,5	99,44	99,82
	KOI(mg/L)	45	74	79	82	85	88	90
IV	C _{CN} (mg/L)	500,3	42,56	25,69	12,21	8,66	3,21	0,42
	pH	12,42	12,42	12,44	12,45	12,46	12,49	12,50
	% Verim	0	91,49	94,87	97,56	98,27	99,36	99,92
	KOI(mg/L)	50	80	83	85	89	91	93



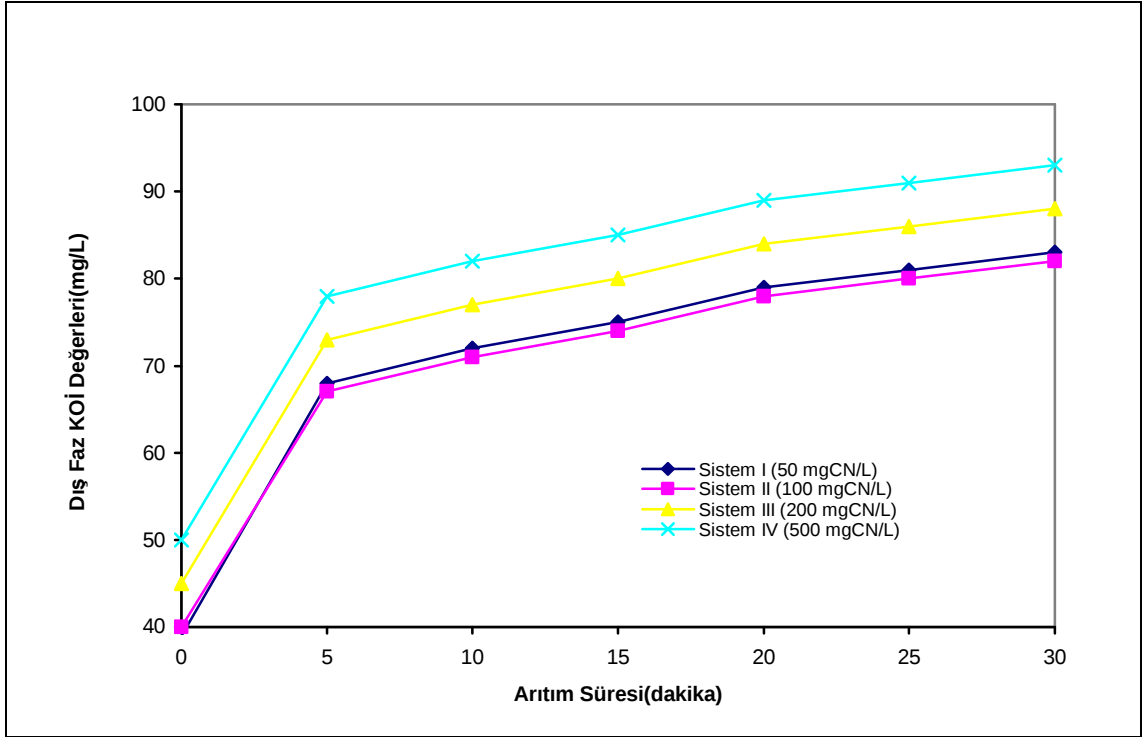
Şekil 4.61. Dış sucul faz siyanür konsantrasyonu değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim



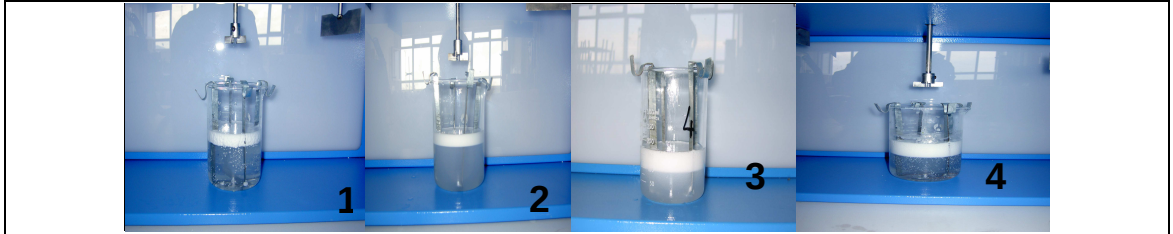
Şekil 4.62. Dış sucul faz siyanür konsantrasyonu değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler



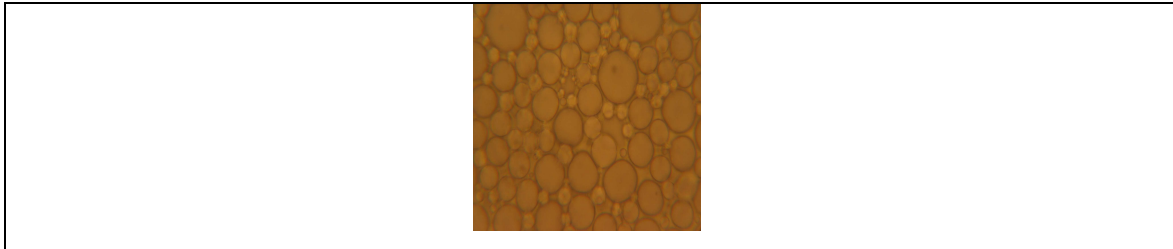
Şekil 4.63. Dış sucul faz siyanür konsantrasyonu değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri



Şekil 4.64. Dış sucul faz siyanür konsantrasyonu değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri



Şekil 4.65. Dış sucul faz siyanür konsantrasyonu değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemlerinin arıtım sonrası genel fiziki durumlarının fotoğrafları



Şekil 4.66. Dış sucul faz siyanür konsantrasyonu değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonun arıtım öncesi görüntüleri

4.2.2. Dış Sucul Faz pH Değişiminin Siyanür Giderimi Üzerine Olan Etkisi Deney Bulguları

Bu zamana kadar yapılan tüm çalışmalarımızda kullanılan sentetik atıksuların pH değeri 12'nin üzerindedir. Endüstriyel atıksular ise çok geniş aralıklarda pH değerleri sergilemektedir. Bu nedenle pH 7-12 aralığında değişen dört farklı sentetik atıksu oluşturulmuş ve önceki bölümlerde elde edilen optimum sistem parametreleri ile arıtım işlemi gerçekleştirilmiştir.

Arıtım sonrası dış faz siyanür konsantrasyonları, pH değerleri ve siyanür giderim verimleri Tablo 4.13'de verilmektedir. Zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişimler Şekil 4.67'de, siyanür giderim verimleri Şekil 4.68'de, pH değerindeki değişimler Şekil 4.69'de ve KOİ değerleri ise Şekil 4.70.'de gösterilmektedir. Arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları Şekil 4.71'de ve emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri ise Şekil 4.72.'de verilmektedir.

Tablo 4.13: Dış sucul faz pH değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemi deney verileri

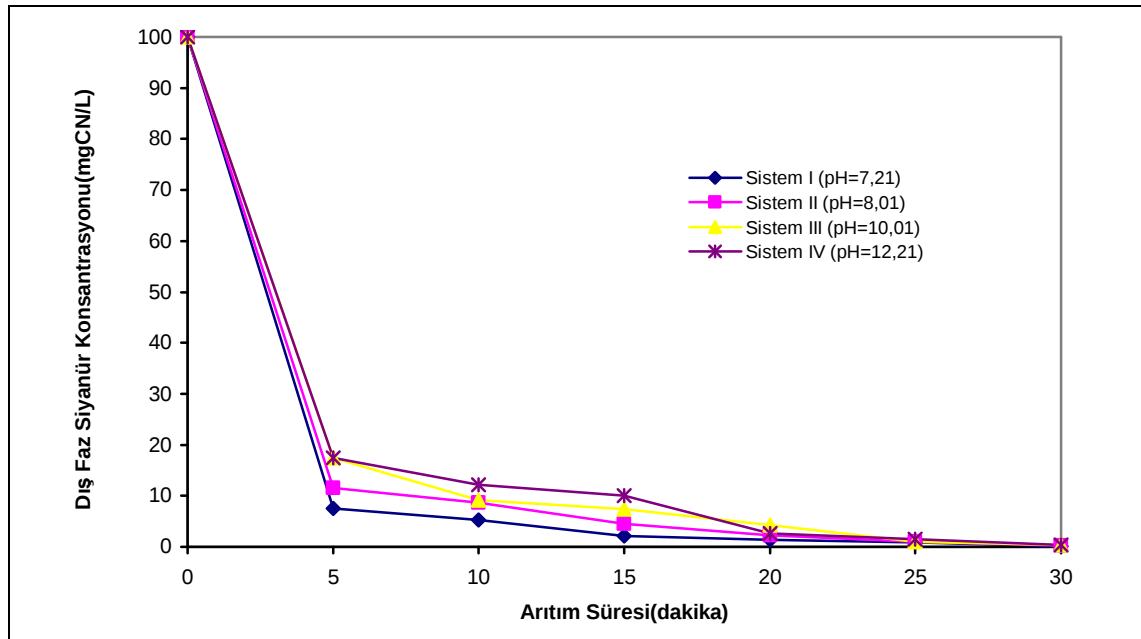
SİSTEM	PARAMETRE	ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)						
		0	5	10	15	20	25	30
I	C _{CN} (mg/L)	99,99	7,57	5,22	2,11	1,34	0,86	0,11
	pH	7,21	7,51	7,77	7,92	8,01	9,22	9,31
	% Verim	0	92,43	94,78	97,89	98,66	99,14	99,89
	KOI(mg/L)	40	63	66	71	75	78	80
II	C _{CN} (mg/L)	99,99	11,55	8,63	4,55	2,22	0,99	0,24
	pH	8,01	8,44	8,92	9,23	9,53	9,99	10,11
	% Verim	0	88,45	91,37	95,45	97,78	99,01	99,76
	KOI(mg/L)	40	64	69	72	77	77	82
III	C _{CN} (mg/L)	99,99	15,44	9,12	7,44	4,32	1,02	0,33
	pH	10,01	10,22	10,45	10,67	10,88	11,22	11,55
	% Verim	0	84,56	90,88	92,56	95,68	98,98	99,67
	KOI(mg/L)	40	65	71	74	78	80	83
IV	C _{CN} (mg/L)	99,99	17,5	12,23	10,04	2,68	1,55	0,4
	pH	12,21	12,22	12,22	12,24	12,26	12,26	12,27
	% Verim	0	82,5	87,77	89,96	97,32	98,45	99,6
	KOI(mg/L)	40	68	72	75	79	81	83

pH<12 değerlerinde, sulu ortamda bulunan siyanür iyonları HCN'e dönüşmek suretiyle ortamdan uzaklaşmaktadırlar. Bu dönüşüm sırasında

$\text{HCN} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$ denklemi uyarınca 1 ppm siyanür iyonundan, pH=7'de 138 ppm HCN, pH=8'de 13,8 ppm HCN ve pH=10'da ise 0,138 ppm HCN gazı oluşmaktadır. Bu nedenle yapılan tüm arıtım işlemleri sırasında her bir pH değeri için aynı ortam şartlarını sağlayan sentetik atıksu 30 dakika boyunca karıştırılmış ve 30 dakika sonunda alınan örneklerde siyanür tayini yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.14.de verilmiştir.

Tablo 4.14: Farklı pH değerlerinde atıksuyun karışım sonrası siyanür konsantrasyonları

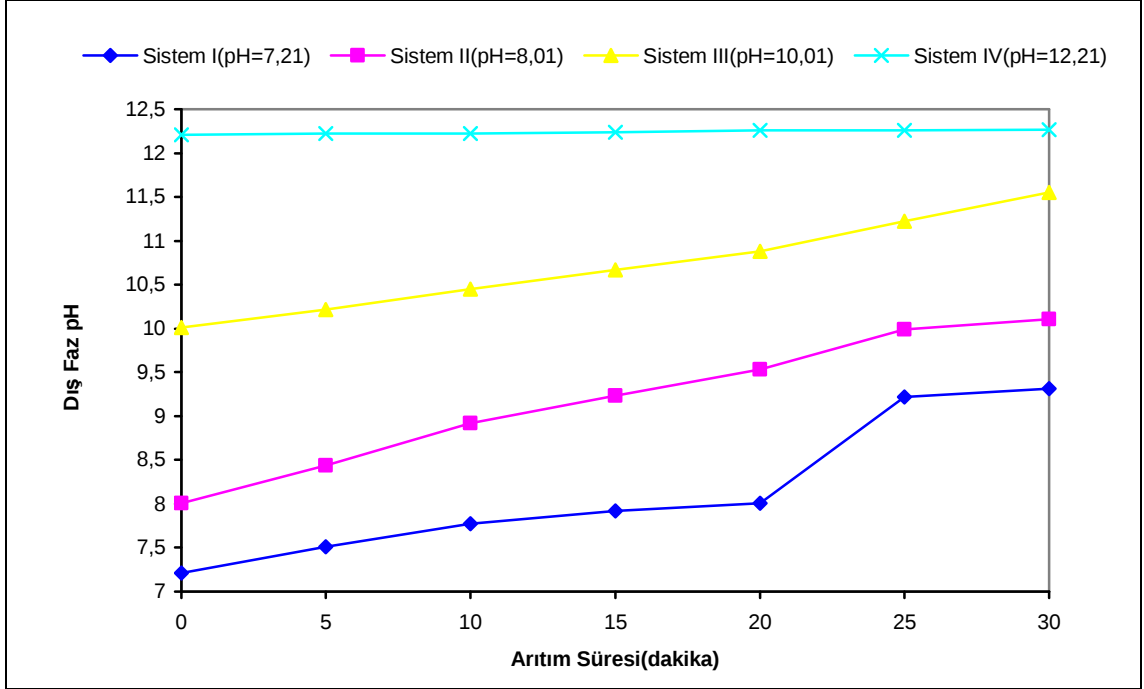
Sistem No	I	II	III	IV
Karışım sonrası CN Konsantrasyonu(mgCN/L)	32,72	49,87	78,61	93,01
Giderim Verimi (%E)	67,28	50,13	21,38	6,91



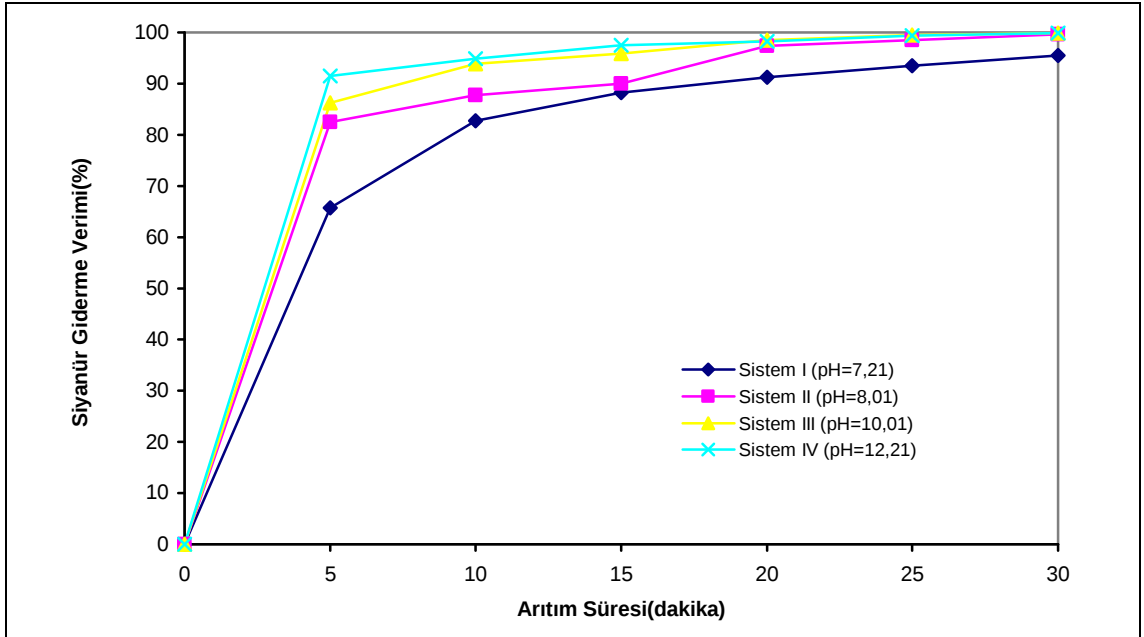
Şekil 4.67. Dış sucul faz pH değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim

Yukarıdaki Tablo 4.13'den de görülebileceği gibi pH<12 değerlerinde siyanür gideriminin ELM Sistemi ile mi yoksa pH dolayısıyla HCN'e dönüşmesi dolayısıyla mı olduğunu saptamaksı oldukça zordur. Çünkü sadece karışımın

yapıldığı kontrol sistemlerinde pH değerlerindeki düşme ile birlikte siyanür konsantrasyonunda önemli bir azalma meydana gelmektedir.

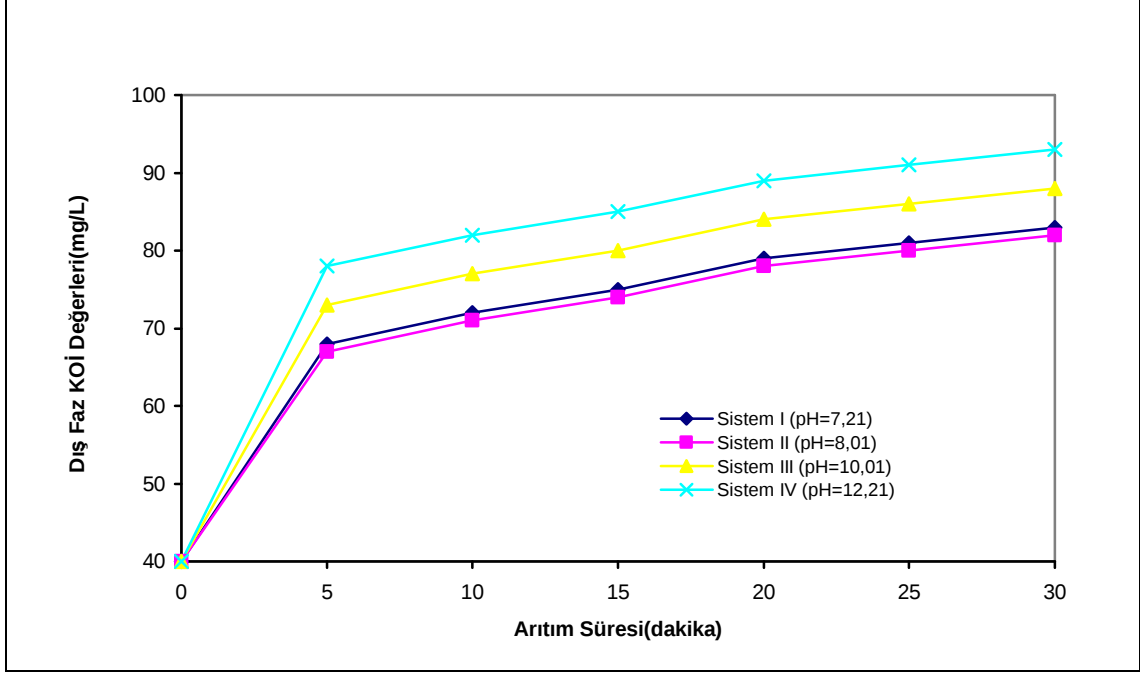


Şekil 4.68. Dış sucul faz pH değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler

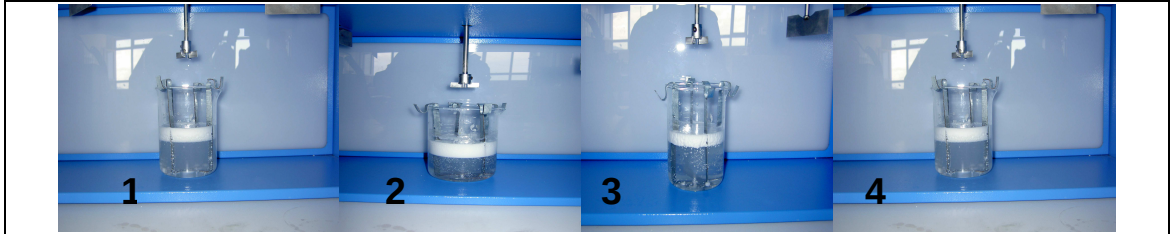


Şekil 4.69. Dış sucul faz pH değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri

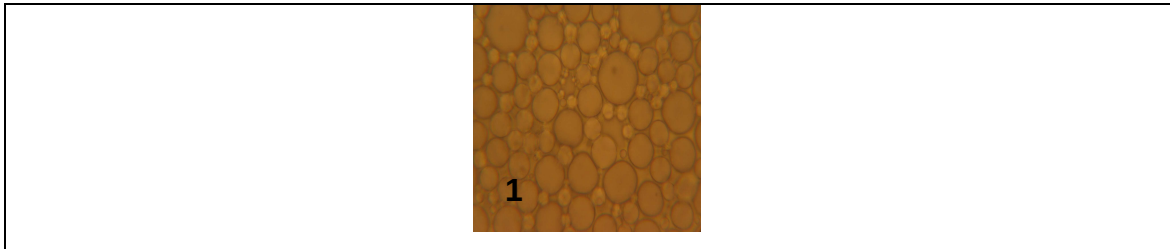
Özellikle $\text{pH} < 11$ değerlerinde arıtım zorunlu olduğu durumlarda çeşitli önlemlerin alınması zorunludur.



Şekil 4.70. Dış sucul faz pH değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri



Şekil 4.71. Dış sucul faz pH değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sistemlerinin arıtım sonrası genel fiziki durumlarının fotoğrafları



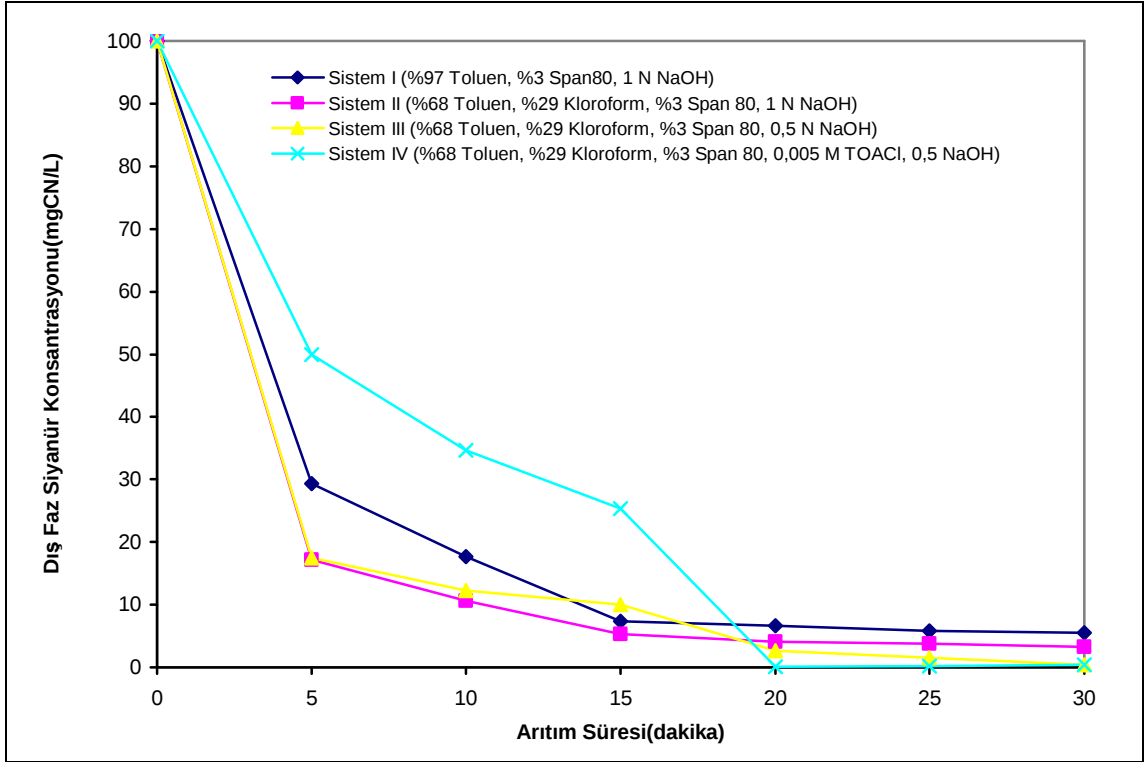
Şekil 4.72. Dış sucul faz pH değişiminin siyanür giderimi üzerine etkisinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonun arıtım öncesi görüntüleri

4.3. Membran Stabilitesinin Belirlenmesi Deney Bulguları

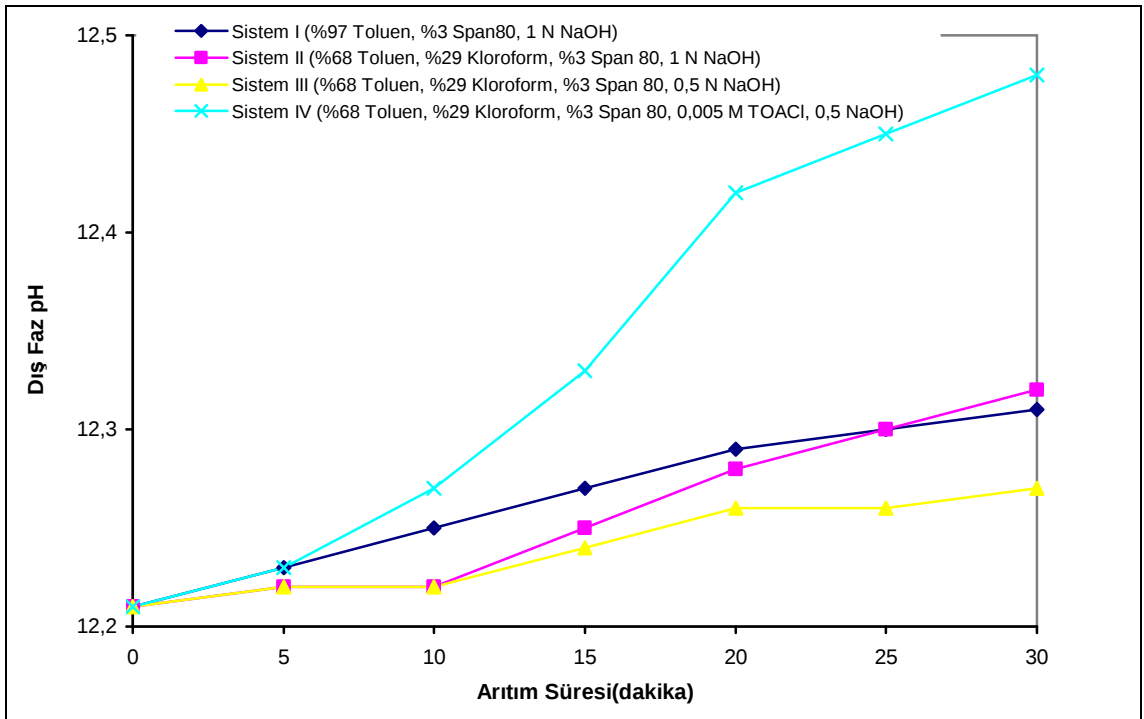
Membran stabilitesinin belirlenmesi amacıyla daha önce en yüksek arıtım veriminin elde edildiği, hem Tip I hem de Tip II türü 4 farklı ELM sistemi oluşturulmuştur. Membran stabilitesinin belirlenmesi amacıyla sodyum konsantrasyonları ölçülmüştür. Arıtım sonrası dış faz siyanür ve sodyum konsantrasyonları, pH değerleri ve siyanür giderim verimleri Tablo 4.15’de verilmektedir. Zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişimler Şekil 4.73’de, siyanür giderim verimleri Şekil 4.74’da, pH değerindeki değişimler Şekil 4.75’de, Şekil 4.76’de sodyum değerleri ve KOİ değerleri ise Şekil 4.77.’de gösterilmektedir. Arıtım sonrası ELM sistemlerinin genel fiziki durumlarının fotoğrafları Şekil 4.78’de ve emülsiyonların arıtım öncesi görüntüleri ise Şekil 4.79.’de verilmektedir.

Tablo 4.15: Membran stabilitesini belirlenmesi çalışmalarında kullanılan ELM sistemi deney verileri

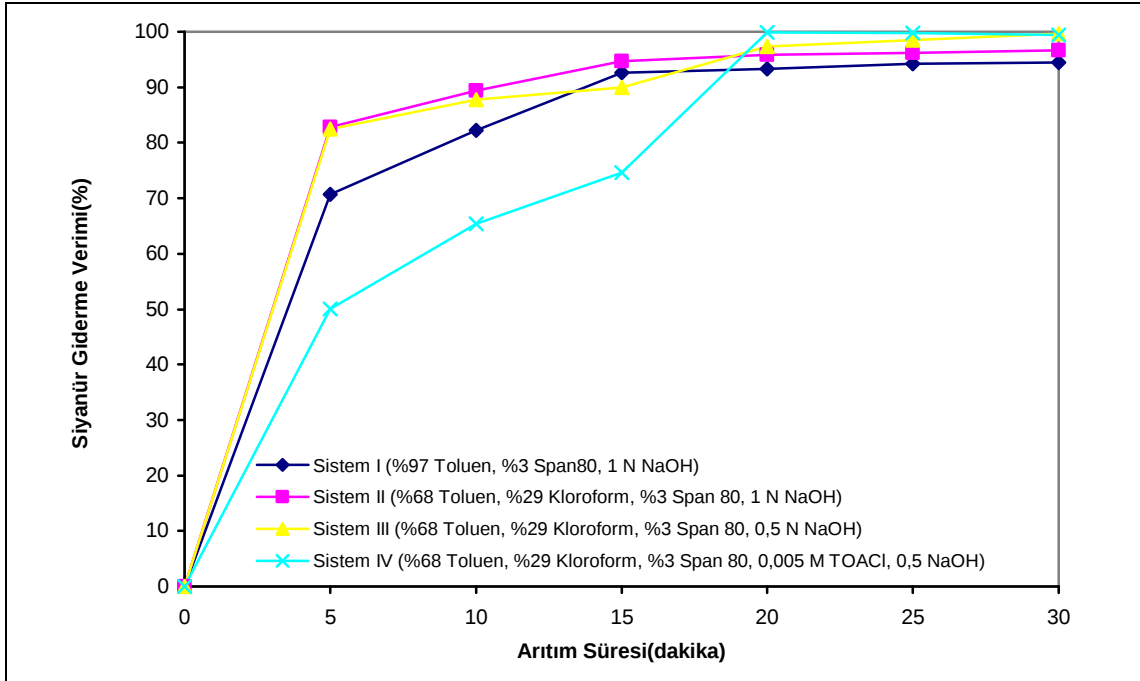
SİSTEM PARAMETRE		ARITIM SÜRESİ (DAKİKA)						
		0	5	10	15	20	25	30
I	C _{CN} (mg/L)	99,99	29,32	17,71	7,36	6,69	5,79	5,52
	pH	12,21	12,23	12,25	12,27	12,29	12,30	12,31
	% Verim	0	70,68	82,29	92,64	93,31	94,21	94,48
	KOİ(mg/L)	40	82	85	87	90	91	97
	Na(mg/L)	922	932	948	969	987	1002	1034
II	C _{CN} (mg/L)	99,99	17,20	10,61	5,35	4,10	3,79	3,30
	pH	12,21	12,22	12,22	12,25	12,28	12,30	12,32
	% Verim	0	82,80	89,39	94,65	95,90	96,21	96,70
	KOİ(mg/L)	40	78	82	89	94	100	102
	Na(mg/L)	922	942	958	971	980	992	1010
III	C _{CN} (mg/L)	99,99	17,50	12,23	10,04	2,68	1,55	0,40
	pH	12,21	12,22	12,22	12,24	12,26	12,26	12,27
	% Verim	0	82,50	87,77	89,96	97,32	98,45	99,60
	KOİ(mg/L)	40	68	72	75	79	81	83
	Na(mg/L)	922	928	936	942	950	968	990
IV	C _{CN} (mg/L)	99,99	49,91	34,61	25,35	0,11	0,21	0,451
	pH	12,21	12,23	12,27	12,33	12,42	12,45	12,48
	% Verim	0	50,09	65,39	74,65	99,89	99,79	99,45
	KOİ(mg/L)	40	116	141	150	159	170	177
	Na(mg/L)	922	928	932	936	940	950	970



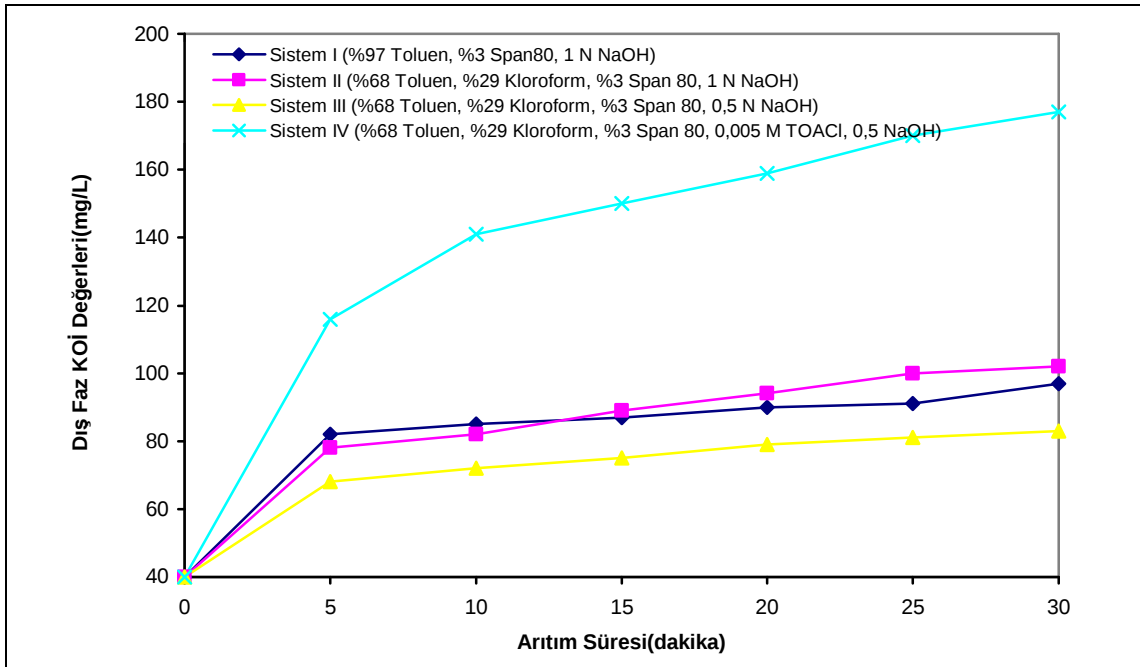
Şekil 4.73. Membran stabilitesinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz siyanür konsantrasyonundaki değişim



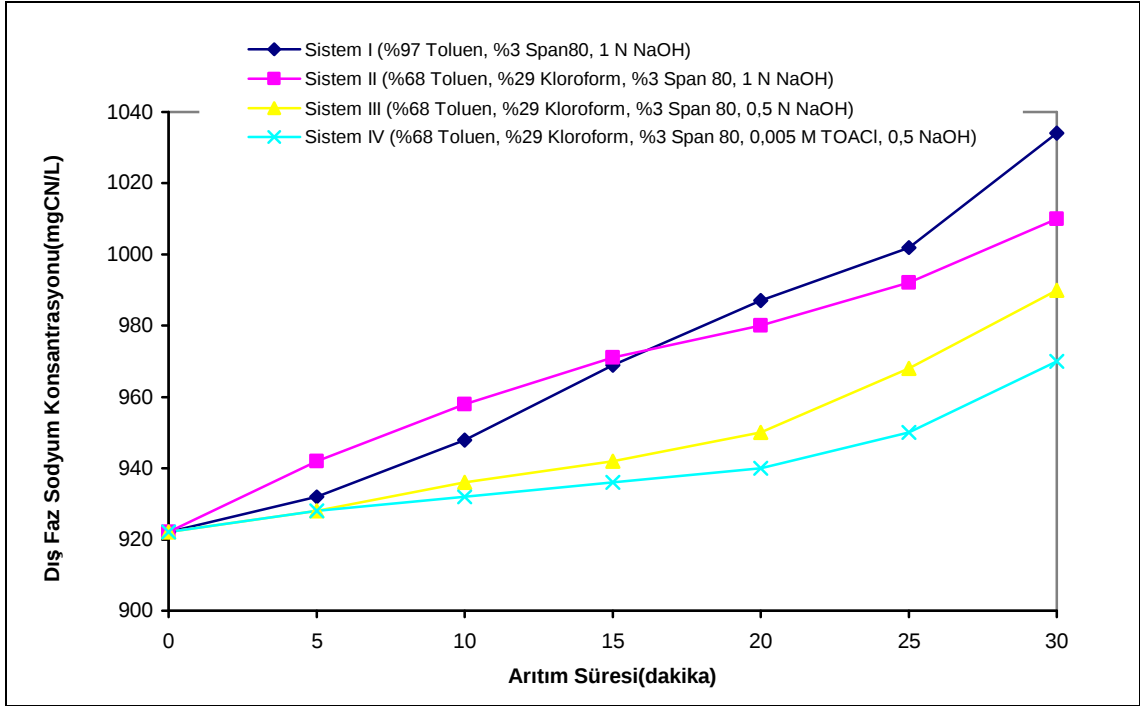
Şekil 4.74. Membran stabilitesinin incelendiği ELM sisteminde pH değerindeki değişimler



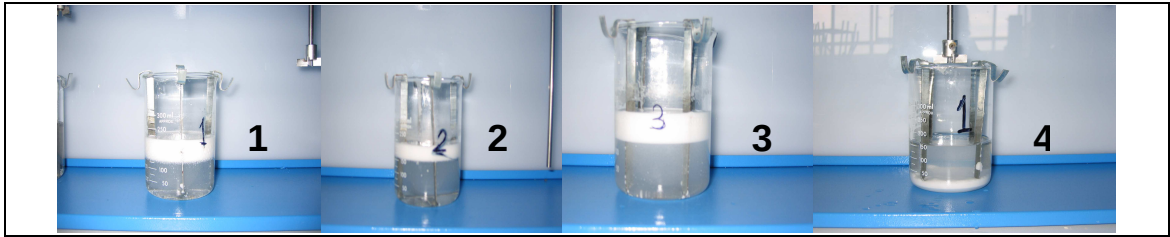
Şekil 4.75. Membran stabilitesinin incelendiği ELM sisteminde siyanür giderim verimleri



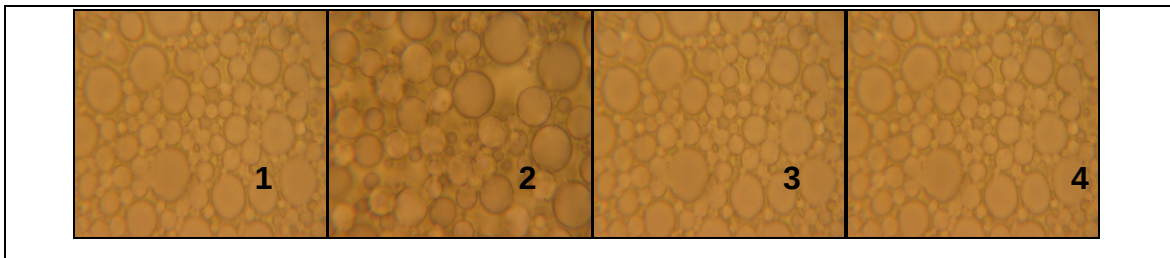
Şekil 4.76. Membran stabilitesinin incelendiği ELM sisteminde KOİ değerleri



Şekil 4.77. Membran stabilitesinin incelendiği ELM sisteminde zamana bağlı olarak dış faz sodyum konsantrasyonundaki değişim



Şekil 4.78. Membran stabilitesinin incelendiği ELM Sistemlerinin artım sonrası genel fiziki durumlarının fotoğrafları



Şekil 4.79. Membran stabilitesinin incelendiği ELM sisteminde emülsiyonların artım öncesi görüntüleri

Membran kırılma oranı yüzde olarak $\eta_b = ([Na^+]_d V_{do} / [Na^+]_i V_{io})$ formülü yardımıyla hesaplanabilir. Burada $[Na^+]_d$ dış sucul faz sodyum miktarını, $[Na^+]_i$ iç

sucul faz sodyum miktarını ve V_{do} ile V_{io} sırasıyla m^3 olarak dış sucul ve iç sucul fazların hacimlerini göstermektedir. Tablo 4.15. verilen değerler kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen membran kırılma oranları Tablo 4.16'de gösterilmiştir.

Tablo 4.16: Zamana bağlı olarak membran kırılma oranları

Sistem No	Aritim Zamanı(dak)					
	5	10	15	20	25	30
	η_b					
I	2,42	6,28	11,35	15,70	19,32	27,05
II	1,45	2,42	3,38	4,35	6,76	11,59
III	1,21	2,17	2,96	3,50	4,23	5,31
IV	0,36	0,85	1,21	1,69	2,78	4,11

Span 80 yüksek sıcaklık ve alkali varlığında depolimerize olabilen ester bir bileşiktir ve içsucul fazda sodyum hidroksit kullanılması durumunda genellikle poliamin türevi yüzey aktif maddelere göre daha az tercih edilen bir bileşiktir. Yapılan çalışmalarda ise daha Sistem I ve Sistem II'de 1 N NaOH kullanımı ile elde edilen sonuçlara bakıldığında membran stabilitesinin 0,5 N NaOH kullanılan sistemlere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Her ne kadar en iyi membran stabilitesi IV nolu sistemde görülse de pratikteki uygulamalarda bu değer 1'in üstünde olması istenmemektedir. Eğer NaOH ile Span 80'nin birlikte kullanılması zorunlu ise arıtım kısa sürede gerçekleştirilmeli ve emülsiyon faz ile dış sucul faz hızla birbirinden ayrılmalıdır.

4.4. ELM Sisteminin Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi Deney Bulguları

ELM sistemlerinin kaçınıcı dereceden bir reaksiyon gerçekleştirdiğini belirleyebilmek amacıyla, en yüksek verimin elde edildiği Bölüm 4.1.3'te yer alan II no'lu sistem seçilmiş ve zamanla siyanür konsantrasyondaki değişim incelenmiştir. II no'lu sistemin zamana bağlı olarak dış fazda bıraktığı siyanür konsantrasyonları Tablo 4.17'de verilmektedir.

Tablo 4.17'deki değişime göre reaksiyonun kaçınıcı dereceden bir reaksiyon olduğunu ve reaksiyon hız sabitini belirlemek amacıyla 4.1. denkleminde yararlanılmıştır.

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

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

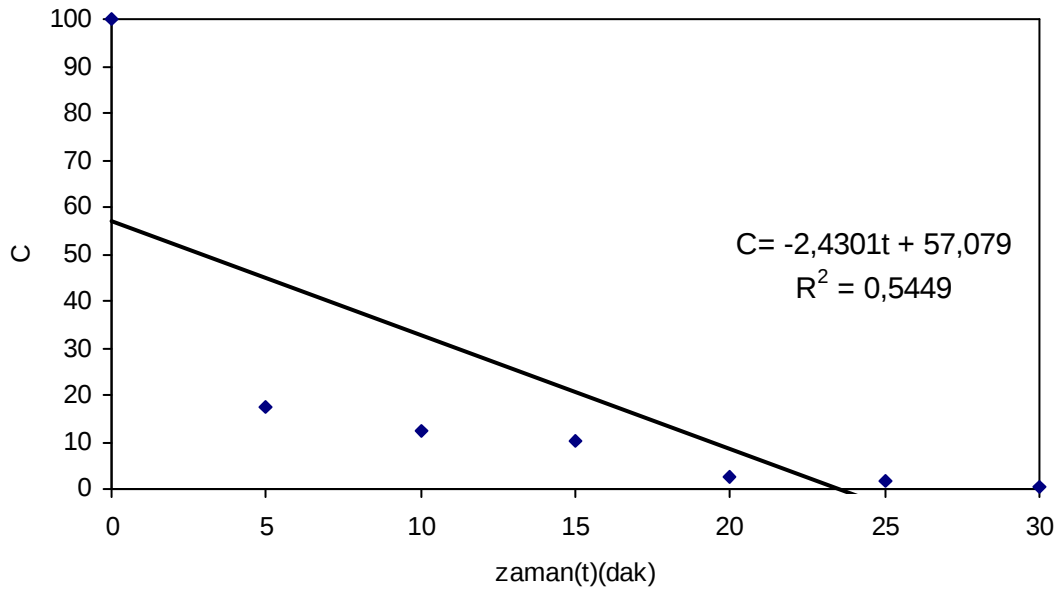
Tablo 4.17: Zamana bağlı olarak dış fazda siyanür konsantrasyonundaki değişim

Zaman (dakika)	0	5	10	15	20	25	30
Siyanür Kons. (mg CN/L)	99,99	17,50	12,23	10,04	2,68	1,55	0,40

Eşitlik 4.1'in 0. derece için çözümlenmesi halinde;

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

elde edilir. Bu bir doğru denklemdir. Konsantrasyona karşı zaman grafiğe alınırsa Şekil 4.80'deki grafik elde edilir



Şekil 4.80. Sıfırıncı dereceden reaksiyonun grafiksel gösterimi

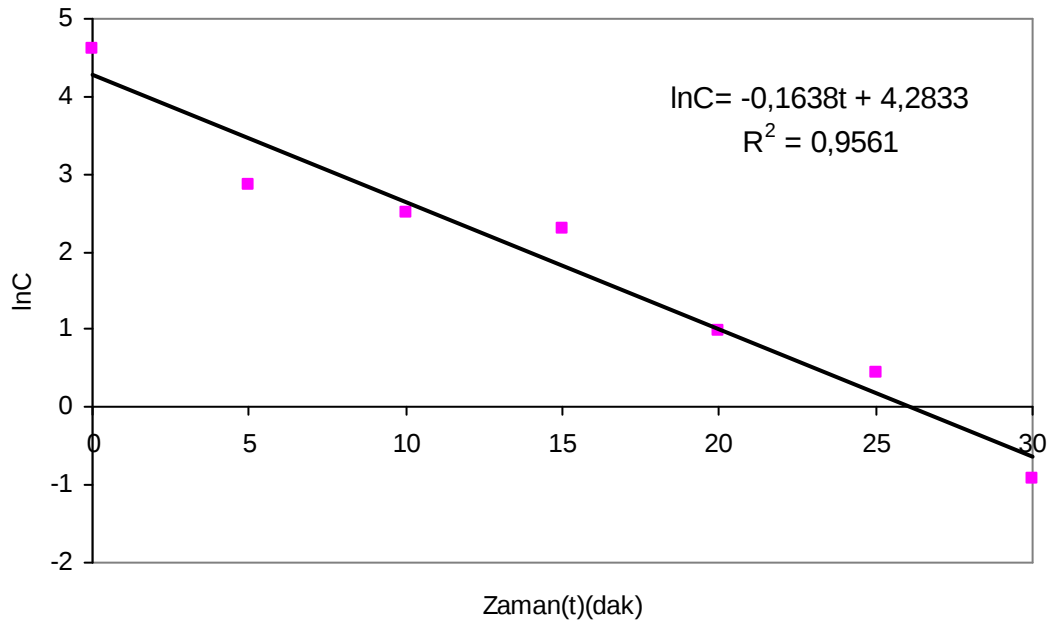
Şekil 4.80'e bakıldığında R^2 değerinin 1'e yakın olmasının tam bir doğruyu ifade etmesine karşın, burada 0,5449 değeri bulunmuş ve sonuçların bir doğru

oluşturmadığı görülmüştür. Bu durumda reaksiyonun sıfıncı dereceye uymadığı açıktır.

Eşitlik 4.1'in birinci derece için çözümlenmesi halinde;

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

elde edilir. Bu durumda Şekil 4.81'deki grafik çizilebilir. Grafiğe bakıldığında R^2 değerinin 1'e(0,9561) oldukça yakın olduğu ve noktaların doğruya en yakın şekilde dizildiği görülmektedir. Buna göre reaksiyon birinci dereceye uymaktadır.

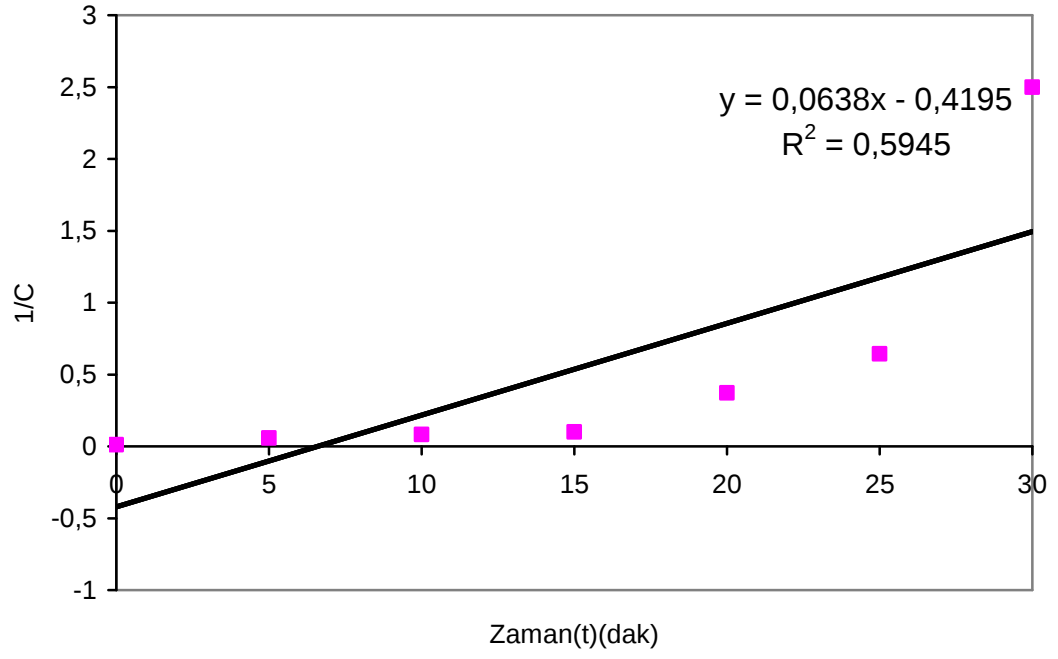


Şekil 4.81. Birinci dereceden reaksiyonun grafiksel gösterimi

Eşitlik 4.1'in ikinci derece için çözümlenmesi halinde;

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

elde edilir. Bu durumda ise Şekil 4.82'deki grafik çizilebilir. Grafiğe bakıldığında, noktaların bir doğruyu ifade etmediği ve de R^2 değerinin 1'den uzak olduğu görülmektedir. Sonuç olarak; ELM ile siyanür giderim işlemi, birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uymaktadır.



Şekil 4.82. İkinci dereceden reaksiyonun grafiksel gösterimi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çevremizde yakından tanınan toksik unsur ve kirleticiler arasında siyanürün büyük bir önemi vardır. Doğal ortamlarda rastlanılan bitkisel kaynaklı siyanür bileşiklerinin yanı sıra asıl problem oluşturanları endüstriyel atıklarla çevreye verilen siyanür bileşikleridir. Siyanür, yılda 2-3 milyon ton civarında endüstriyel ölçekte üretilir ve bu nedenle birçok farklı endüstriyel atıksuda görülür.

Siyanür gideriminde yaygın olarak kimyasal oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda özellikle endüstriyel atıksulardan kaynaklanan siyanür kirliliğinin gideriminde daha ileri tekniklere ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca siyanür gibi endüstrilerde yeniden kullanımı mümkün olan maddelerin geri kazanımına yönelik tekniklere de ihtiyaç duyulmaktadır.

1968 yılında Li tarafından geliştirilen sıvı membran tekniği, yakın geçmişe kadar çeşitli maddelerin zenginleştirilmesi amacıyla kimya mühendisliğinde daha sonraları ise farklı disiplinlerde kullanılmaya başlanmıştır. Emülsiyon sıvı membran tekniği, son zamanlarda çevre mühendisliği alanında; birçok kirleticinin su ve atıksulardan gideriminde başvurulmuş temel proses ve işlemlerine alternatif olarak kullanılmaya başlanmıştır. Su ve atıksulardan ağır metallerin giderimi veya zenginleştirilerek tekrar hammadde olarak kullanımı için farklı özelliklerde birçok ELM sistemi oluşturulmuş, giderim veya zenginleştirme açısından yüksek verimlere ulaşılmıştır.

Literatürde klasik arıtım yöntemlerinin ile yapılan arıtım çalışmalarına sıklıkla rastlanmaktadır. Örneğin, Karpuzcu ve arkadaşları(2000) Elektrokimyasal Koagülasyon yöntemini kullanarak siyanür konsantrasyonu 109 mg/L'den 0,20 mg/L'ye düşürmüştür. Fakat bu çalışmada pH değeri 12,0'nin altında olmasına rağmen HCN oluşum hakkında bir bilgiye rastlanmamıştır. Küçükgül ve Şengül(1987) tarafından gerçekleştirilen Kimyasal Oksidasyon prosesinde yüksek dozda hipoklorit kullanılarak %90-95 oranında arıtım verimi elde edilmiştir. Aydın(1999) tarafından Destekli Sıvı Membran kullanılarak yapılan çalışmada giderim verimi %99,99 olarak bulunmasına rağmen pH değişiminin etkisi belirsizliğinin üzerinde durulmaktadır.

Çalışmamızda siyanür giderimine yeni bir yaklaşım getirmek amacıyla, Türkiye’de henüz kullanılmayan ve dolayısıyla bu bağlamda yeni sayılabilecek bir teknik olan ELM sistemi kullanılmıştır.

Öncelikle, hem literatürde verilen ELM sistemlerinden farklı hem de membran faz bileşenleri (çözücü; taşıyıcı-iyon değiştirici-ekstrakte edici; yüzey aktif bileşen) bazında ekonomik olan bir ELM sistemi oluşturulmuş ve çalışmalara başlanmıştır. ELM sistemini oluşturan parametrelerin optimum miktar ve derişimlerinin belirlenmesinde, sistem fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanında ekonomik faktörlerde dikkate alınmıştır. Başlangıçta sentetik olarak hazırlanmış 250 mL hacminde yaklaşık 100 mgCN⁻/L kirletici içeren dış sucul faz kullanılmıştır. Oluşturulan ELM sistemlerinin herhangi bir endüstriyel arıtma tesisinde yer alabileceği varsayımından hareketle, dış sucul fazın kirletici konsantrasyonu değişiminin ile sistem parametrelerinin etkisinin yanı sıra dış sucul fazın pH değerlerinin farklılaşmasının da etkileri araştırılmıştır.

Kirletici olarak yaklaşık 100 mgCN⁻/L içeren 250 mL hacmindeki dış sucul faz özellikleri sabit tutularak yapılan çalışmalar sonucunda; membran faz hacmi %3’ü SPAN80 (sorbitan monooleat; yüzey aktif bileşen) ve %97’si kloroform+ toluen (%29; %68) (çözücü bileşen) olmak üzere 22 mL, iç sucul faz hacmi 18 mL ve reaktifi 0,5 N NaOH (sıyırıcı bileşen), emülsifikasyon hızı 10000 devir/dakika, emülsifikasyon süresi 1 dakika ve reaktör karıştırıcı hızı 300 devir/dakika olmak üzere optimum değerler belirlenmiştir. Optimum parametre değerlerinin belirlenmesinde, kısa sürede (~15 dakika) yüksek kirletici giderimi (>%95) ve emülsiyon stabilitesi dikkate alınmıştır. Çalışmalarda, arıtım işlemi (dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma/çökeltme) sonrası dış sucul faz siyanür içeriğinin 10 mg/L’nin altına düşürülmesi hedeflenmiş ve bu değere optimum parametre değerleriyle oluşturulmuş ELM sistemlerinin çoğunda yaklaşılmıştır.

Yüksek konsantrasyonlarda siyanür içeren endüstriyel atıksuların arıtımına örnek olması açısından 500 mg/L’ye kadar siyanür içeren atıksularla yapılan çalışmalarda siyanür miktarının artışına paralel olarak arıtım veriminde de artış olmaktadır. %99,92 arıtım verimi ile endüstriyel atıksular için verilen 10 mg/L’lik çıkış konsantrasyonunun altında arıtılmış atıksu elde edilmektedir.

Yalnız orijinal atıksuların arıtımında çok dikkatli olunmalıdır. Çünkü farklı dış sucul faz pH değerleri ile çalışılan sistemlerde yapılan şahit numune arıtım çalışmaları sonucunda özellikle pH değerinin 10'un altına düştüğü şartlarda hidrojen siyanür gazının oluşumu belirlenmiştir. Bu nedenle bu tür atıksuların arıtımı esnasında özellikle atıksu arıtma tesisi çalışanları için güvenlik önlemleri alınmalı ya da pH ayarlaması ile HCN gazı çıkışının önüne geçilmelidir.

ELM sistemi ile atıksulardan siyanür gideriminde dikkat edilmesi gerekli bir diğer nokta ise arıtım sonunda KOİ değerinde meydana gelen değişimlerdir. Bu değişimlerde göz önüne alınarak ELM sisteminin kullanılacağı atıksu arıtma tesislerinde bu KOİ yükü göz önüne alınarak devam eden arıtma birimleri projelendirilmeli ve çıkış suyu standartları sağlanmalıdır.

Membran sabilitesinin belirlenmesi çalışmalarında toluen+kloroform çözücü bileşen çiftinin farklı çalışmalarda kullanılan farklı dört sistemi ile çalışmalar yapılmış ve ölçülen sodyum konsantrasyonları yardımıyla membran kırılma oranı belirlenmiştir. Bu çalışmada sadece yüzey aktif madde ile oluşturulan sistemde 1 değerinin altında kalmaktadır.

Bart ve Way (1996); ELM sistemi kullanılarak altın madeni atıksuyu giriş konsantrasyonu 130 mg/L'den 0,5 mg/L'ye düşürülmüştür. pH değeri 5-9 arasında değişen bu çalışmada elde edilen sonuçlar bu çalışmada elde edilecekleri desteklemektedir. Burada dikkat çeken nokta bu çalışmada elde edilemeyen poliamin türevlerinden biri olan Lan 113-b ile daha alkali bir iç sucul fazın oluşturulması sonucunda daha kısa sürede (yaklaşık 5 dakika) arıtımın tamamlanmış olmasıdır. Xueling(1989) tarafından gerçekleştirilen çalışmada da bir poliamin türevi olan Poliamin E44 kullanılarak daha kısa sürede daha stabil bir çalışma gerçekleştirilmiştir.

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 karıştırma hızının arıtım verimi olumlu yönde etkileyeceği düşünülmektedir. Bu nedenle daha yüksek karıştırma hızlarına (>300 devir/dakika) sahip reaktörler ile bu çalışmada elde

optimum veriler eşliğinde yeni çalışmaların yapılması yararlı olacaktır. Çünkü karıştırma hızının artışı ile maksimum arıtım verimine ulaşılması arasında bir değere kadar lineer bir ilişki vardır ve bu değer in saptanması gereklidir.

ELM sistemlerinin, yapılan çalışmalar sonucunda birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uydukları bulunmuştur. Yani gerçekleşen reaksiyonun hızı siyanür konsantrasyonunu doğru orantılıdır.

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

Diğer çoğu membran proseslerin aksine emülsiyon sıvı membran teknolojisinde birim başına fiyat vermek oldukça güçtür. Çünkü m^2 membran alanı başına ya da arıtılmış atıksu başına maliyet gibi bir birim vermek oldukça güçtür. Ayrıca yatırım ve işletme maliyetleri hesaplanırken akış hızı, kirlletici konsantrasyonu gibi faktörlerinde etkisi bulunmaktadır.

ELM sistemi ile maliyet analizi yapılırken 3 başlık dikkate alınır, Yatırım maliyeti, İşletme maliyeti ve Geri kazanım gelirleri. ELM Sisteminin yatırım maliyeti yüksek olmasına rağmen işletme gideri çok azdır. Bunun nedeni sadece elektriğin yeniden kullanılamaz olmasıdır. Membran bileşenleri demülsifikasyonla işlemi ile yeniden kullanılabilir. Ayrıca ELM ile giderim gerçekleşen kirlletici unsur da geri kazanılmaktadır.

Bu çalışmada teknik ve ekonomik şartların yetersizliği nedeniyle membran demülsifikasyonu gerçekleştirilememesi nedeniyle siyanürün ve membran faz bileşenlerinin geri kazanım oranları hesaplanamamıştır. Bu da maliyet analizini yapmamıza engel olmuştur. Ancak literatürde verilen değerler baz alındığında ise giderilen kirlleticinin cinsine göre sistem kendini 3-7 yıl arasında amorti etmekte ve bu süreden sonra arıtım maliyeti yerine arıtım geliri olmaktadır. Dolayısıyla özellikle siyanürün yeniden kullanılabilir olması nedeniyle ELM sisteminin kullanımı oldukça yararlıdır.

Korelasyon katsayısı 1'e ne kadar yakınsa her iki değişken arasında o orantıda doğrusal bir ilişki olmaktadır. Yapılan istatistiki analiz sonucunda siyanür giderim verimi ile incelenen parametreler arasında lineer regresyon

katsayısı ve korelasyon katsayısı sırasıyla KOİ için 0,63-0,77, sodyum miktarı için 0,37-0,61 ve pH için 0,47-0,69 olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi bu değerler 1'den oldukça uzaktadır. Sonuç olarak bu çalışmada analizleri yapılan parametreler arasında yapılan lineer regrasyon ve korelasyon analizi sonucu doğrusal bir ilişki bulunmadığı görülmüştür.

Sonuç olarak siyanür giderimi için yapılan bu çalışmada dış faz pH ayarlaması olmaksızın, %99'un üzerinde siyanür gideriminin gerçekleştiği, arıtımın onbeş dakikalık bir sürede önemli ölçüde tamamlandığı, bulanıklık ve şişme yönünden optimum sonuçların elde edildiği görülmektedir. Bunun yanında arıtım işlemi sonrasında optimum şartların sağlandığı sistemde dış faz KOİ yükü 100 mg/L mertebesine ulaşmış olup, bu değer de genel olarak SKKY yönetmeliği dahilindedir.

KAYNAKLAR

Adhoum N., Monser L., 2002. Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon, Chemical Engineering and Processing, 41, 17-21

Alıcılar A., Kömürcü M., Gürü M., 2002. The removal of cyanide from water by catalytic air oxidation in a fixed bed reactor, Chemical Engineering and Processing, 41, 525-529

Altaş L., 2002. Emülsiyon Sıvı Membran Tekniği ile Sulardan Kurşun Giderimi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 159 s.

Annachhatre A.P., Amornkaew A.P., 2001. Upflow Anaerobic sludge blanket treatment of starch wastewater containing cyanide, Water Environment Research, Vol: 73, No:5, 622-632.

Anonim, 1992. Türk Çevre Mevzuatı, Cilt II, Türk Çevre Vakfı Yayını, Ankara, 1275s.

Araki ,T. and Tsukube, H.; 1990. Liquid Membranes Chemical Applications; CRC Pres Inc., 224 pp; USA.

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.

Aydiner, C.; 1999. Sıvı Membran Teknolojisi ile Sulu Ortamdan Siyanür İyonlarının Taşınım Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 110 s.

Ayyıldız Turan, N., 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.

Bakır Öğütveren Ü., Törü E., Koparal S., 1999. Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment, *Water Research*, Vol:33, No: 8, 1851-1856.

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

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.

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.

Boening D. W. ve Chew C. M., 1999. Critical Review: General Toxicity and Environmental Fate of Three Aqueous Cyanide Ion and associated ligands, Vol:109, No: 1-4, 9: 67-79.

Bozzi A., Guasaquillo I., Kiwi J., 2004. Accelerated removal of cyanides from industrial effluents by supported TiO₂ photo-catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 51, 203-211.

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.

Caetano, A., de Pinho, M.N., Drioli, E. and Munthau, H.; 1995. Membrane Techonolgy: Applications to Industrial Wastewater Treatment, Kluwer Academic Publishers, 199 pp., Netherlands.

Cheremisinoff, P. N., 1995. Handbook of Water and Wastewater Treatment Techonology, Marcel Decker Inc., New York.

Correia, P. F. M. M., Carvalho, J. M. R., 2000. Recovery of 2-chlorophenol from aqueous solutions by emulsion liquid membranes: batch experimental studies and modeling, Journal of Membrane Science, 179, 1&2, 175-183.

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

Devulapalli, R., Jones, F., 1999. Separation of aniline from aqueous solutions using emulsion liquid membranes, Journal of Hazardous Materials, 70, 3, 157-170.

Dictor M. C., Brunet F. B., Morin D., Borines A. ve Clarens M., 1997. Biological Treatment of Gold Ore Cyanidation Wastewater in Fixed Bed Reactor, Environmental Polution, Vol: 87, No: 3, p 287-294.

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.

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

Gijzen H. J., Bernal E. ve Ferre H., 2000. Cyanide Toxicity and Cyanide Degradation in Anaerobic Waste Water Treatment, Water Research, Vol: 34, No: 9, p:2247-2454.

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.

Gürel L., 2005. Akü Sanayi Atıksularından Kurşunun Emülsiyon Sıvı Membran Tekniği Kullanılarak Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 166 s.

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.

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.

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.

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

Izatt, R.M., Dearden, D.V., McBride, D.W., Oscarson, J.L., Lamb, J.D. vd, 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.

Jorgensen, W. N., 1979. Industrial Wastewater Management, Elsevier Scientified Publishing Company.

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.

Karpuzcu, M., Dimoglo, A., Romanov, A. ve Akbulut, H.Y., 2000. “Siyanür ve Krom İçeren Atıksuların Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtımı”, 1. Ulusal Çevre Kirliliği Kontrolü Sempozyumu, 4-6 Ekim, Ankara, s.209-216.

Kataoka, T., Nishiki, T., 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.

Kataoka, T., Nishiki, T., 1990. Development of a continuous electric coalescer of W/O emulsions in liquid surfactant membrane process, Separation Science and Technology, 25, 1&2, 171-185.

Kataoka, T., Nishiki, T., 1986. Dispersed mean drop sizes of (W/O)/W emulsions in a stirred tank, Journal of Chemical Engineering of Japan, 19, 5, 408-412.

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.

Küçükgül E. Y. ve Şengül F., 1987. Endüstriyel Siyanür Kirliliği ve Arıtımı, Doğa- Bilim Dergisi, Mühendislik ve Çevre Bilimleri, Tübitak, Cilt: 11, Sayı: 3, s: 396-402.

La Grega M. D., Buckingham P.L. ve Evans J. C., 1994. Hazardous Waste Management, Int. Ed., Singapore, 1257s.

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.

Longquan, L., Cheng, W. ve 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., 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.

Nakashio, F., Goto, M., Matsumoto, M., Irie, J., Kondo, K., 1988. Role of surfactants in the behavior of emulsion liquid membranes-development of new surfactants, Journal of Membrane Science, 38, 249-260.

Noble, R. D. ve Koval, J. D., 1989. Facilitated Transport Membrane Systems, Chemical Engineering Progress, Vol: 1, No:2, 58-70.

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

Noble, R.D. ve Way, J.D., 1987. Liquid Membrane Technology: An Overview, 8th Rocky Mountain Regional Meeting of The American Chemical Society, Denver, Colorado, June 8-12, 1986, Liquid Membranes Theory and Applications, 1-26, USA.

Novonty V., Muhering D., Zitomar D. H., Smith D. W. ve Foccy R., 1998. Cyanide Removal and Metal Pollution by Urban Snowmelt: Impact of Deicing Compounds, Water Science and Technology, Vol: 38, No: 10, 223-230.

Okamoto, Y., Nomura, Y., Nakamura, H., Izamaru, K., Fujiwara, T., 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.

Oliveria M. A., Reis E. M. ve Nozaki J., 2001. Biological treatment of Wastewater From The Cassava Meal Industry, Environmental Research, Vol: 85. Is: 2, p: 529-533.

Pablo F., Stauber J.L., Buckney R.T., 1997. Toxicity of cyanide and cyanide complexes to the marine diatom *nitzschia closterium*, Water Research, Vol: 31, No: 10, 2437-2442.

Patil Y. B. ve Paknikar K.M., 2000. Biodegradation of Silver-Cyanide From Electro-plating Industry Wastewater, Letters in Applied Microbiology. Vol: 30, p: 33-37.

Patil Y. B. ve Paknikar K.M., 2000. Development of a process for biodegradation of metal cyanides from wastewaters, Process Biochemistry, 35, 1139-1151.

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

Plunkett, E.R., 1987. Handbook of Industrial Toxicology, 3rd Ed., London, p 158-181.

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.

Ritcey, G. M. ve Ashbrook A. W., 1987. Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy, Part I, Elsevier Publishing, Amsterdam.

Roques H.(Ed.), 1996. Chemical Water Treatment, Principles and Practice; "Cyanide Removal" by Aurelle Y., USA, p 423-475.

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

Sawyer, C. N., 1994, McCarty, P. L. ve Parkin, G. F., 1994. Chemistry for Environmental Engineering, 4th Ed., MacGraw Inc., New York,.

Siller H. ve Winter J., 1998. Treatment of Cyanide Containing Wastewater from The Food Industry in a Laboratory-Scale Fixed-Bed Methanogenic Reactor, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol: 49, No: 2, p: 215-220

Suh Y. J., Pah J. M. ve Yang J. M., 1994. Biodegradation of cyanide Compoundas by Pseudomanas Fluorescens Immobilized on Zeolite, Enzyme and Microbial Technology, Vol: 16, Is: 6, p: 529-533.

Şengül F. ve Müezzinoğlu A., 1995. Çevre Kimyası, Dokuz Eylül Üniversitesi , Mühendislik Fakültesi Yayınları, No: 228, 2. Baskı, İzmir, 243 s.

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

Thonck, N. K., Jones, S. D., Reuben, B. G. Ve Mahi, P., 1988. Extraction of Thiocyanate Ions From Coal Gasification Effluents, Part I-II, Chemical Engineering Res. Des., Vol: 66.

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.

TSE, 1997. Türk Standartı, Sular- İçme ve Kullanma Suları, Türk Standartları Enstitüsü, TS 266, ICS 13.060.20, Ankara, 364 s.

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. İlmi İşbirliği Konferansı, Lefkoşe, 22-24 HaÇünkün 1992, 577-587, KKTC.

Uddin, M.S. ve 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., 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. ve Zhang, X., 2002. Swelling determination of W/O/W emulsion liquid membranes. Journal of Membrane Science, 196, 185-201.

White D. M. ve Schnobel W., 1998. Treatment of Cyanide Waste in a Sequencing Batch Biofilm Reactor, water Research, Vol: 32, No: 1; p: 254-257.

WHO, 1996. Guidelines for Drinking Water, 2nd Ed., Vol: 2, Health Criteria and Other Information, p: 226-230, Geneva.

WHO, 2004. Hydrojen Cyanide and Cyanides: Human Health Aspects; Geneva, 32 p.

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.

Xueling Q, 1989. Removal of Cyanide from wastewater with Liquid Membranes, Water Treatment, 4, 99-111

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.

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

Kimyasal Madde	Marka
Barbitürik Asit	Merck
Cıva Sülfat (HgSO_4)	Baker
Demir Amonyum Sülfat [$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]	Carlo Erba
Feroin İndikatörü	Merck
Gümüş Sülfat (AgSO_4)	Merck
İmmersiyon Yağı	Carlo Erba
Kerosen (low odor)	Aldrich
Kloramin-T	Merck
Kloroform	Merck
Magnezyum Klorür ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Carlo Erba
Mineral Yağ ($d=0,872\text{mg}/\text{cm}^3$)	Acros
Potasyum Dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	Carlo Erba
Potasyum siyanür(KCN)	Merck
Piridin	Sigma
Sodyum asetat trihidrat($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	Merck
Sodyum hidroksit (NaOH)	Merck
Sorbitan monooleate (Span 80)	Sigma
Sodyum Siyanür	Merck
Toluen	Lab-Scan
Tetra oktil amonyum klorür(TOACl)	Fluka
Tween 85	Acros

Ek-B. Kullanılan Kimyasal Çözeltiler

Kimyasal Çözelti	Derişim
Asetat Tampon Çözeltisi	-
Demir Amonyum Sülfat Çözeltisi	0,05 N
Kloramin-T Çözeltisi	-
Pridin-Barbitürik Asit Reaktifi	-
Potasyum Dikromat Çözeltisi	0,25 N
Siyanür Çözeltileri	mg CN ⁻ /L
Sodyum Klorür Çözeltileri	0,1 0,5; 1,0; 2,0N
Sodyum Hidroksit Çözeltileri	0,1 0,5; 1,0; 2,0N
Stok Demir Amonyum Sülfat Çözeltisi	0,25 N
Stok Siyanür Çözeltisi	50 -500 mg /L
Sodyum Hidroksit Çözeltileri	0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 N
Sodyum Hidroksit Seyreltme Çözeltisi	-

Ek-C. Kullanılan Alet ve Malzemeler

Alet	Marka
Alevli spektrometresi	Jenway
Buzdolabı	Arçelik, Bosch
Dijital Stroboskop	Lutron DT-2249, Testo 475
Fotoğraf Makinesi	Konica Minolta , Canon Powershot S50
Hassas Terazı	Sartorius CP224S, Precisa XB 220A
Homojenizer	PRO 200 (0-30.000 dev/dk)
İyon değıştirici	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 Karıştııcı, Isıtıcı	Ikamag RCT
Maske	Advantage200 LS
Etüv	Philip Harris
Spektrofotometre	Novaspec II
Isı Reaktörü (KOİ)	Velp Scientifica Eco 6

Ek- D. Siyanür Tayini

Reaktifler:

Kloramin-T Çözeltisi: 1,0 g beyaz, suda çözünebilen toz Kloramin-T 100 mL saf suda çözülür. Bu çözelti haftalık olarak hazırlanır ve buzdolabında saklanır.

Stok Siyanür Çözeltisi: Yaklaşık olarak 1,6 g NaOH ve 2,51 g KCN 1 litre saf suda çözülür. Bu çözeltinin 1 mL si 1mg CN⁻ eşdeğerdir.

Standart Siyanür Çözeltisi: 10 mL stok siyanür çözeltisi alınır ve 100 mL ye NaOH seyreltme çözeltisi ile tamamlanır.

Pridin-Barbitürik Asit Reaktifi: 250 mL'lik balonjoje içerisine 15 g barbitürik asit koyulur, kenarları yıkayacak kadar saf su konulur. 75 mL pridin eklenir ve karıştırılır. 15 mL konsantre HCl eklenir ve oda sıcaklığına soğutulur. Saf su ile 250 mL'ye seyreltilir ve karıştırılır. Bu reaktif 1 ay için stabildir ve çökele oluşursa atılır.

Sodyum Hidroksit Seyreltme Çözeltisi: 1,6 g NaOH 1 litre saf suda çözülür.

Asetat Tamponu: 410 g sodyum asetat trihidrat($\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 500 mL saf suda çözülür. pH'ı 4.5 ayarlama da asetik asit yaklaşık 500 mL'ye eklenir.

Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması: Pipetle 1-10 μg CN⁻ içeren standart serisi 50 mL'lik balonjoje'ye yerleştirilir(0,2-0,2v $\mu\text{gCN}^-/\text{L}$). NaOH seyreltme çözeltisi ile tamamlanır. Kör numune olarak NaOH seyreltme çözeltisinin 40 mL si kullanılır. Aşağıdaki yöntem uygulanır.

Deneyin Yapılışı: 1-10 mL örnek 50 mL'lik balonjojeye konur. Bir miktar NaOH seyreltme çözeltisi eklenir. 1 mL asetat tamponu ve 2 mL Kloramin-T çözeltisi eklenir, tıpalanır ve 2 kere ters çevrilerek karıştırılır. 2 dakika beklenir. 5 mL Pridin-Barbitürik Asit Reaktifi eklenir. Distile su ile 50 mL'ye tamamlanır. Ters çevrilerek karıştırılır. 8 dakika bekletilir. 578 nm'de absorban okunur.

Ek-E. KOİ(Kimyasal Oksijen İhtiyacı) Deneyi

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.

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

Deneyin Yapılışı:

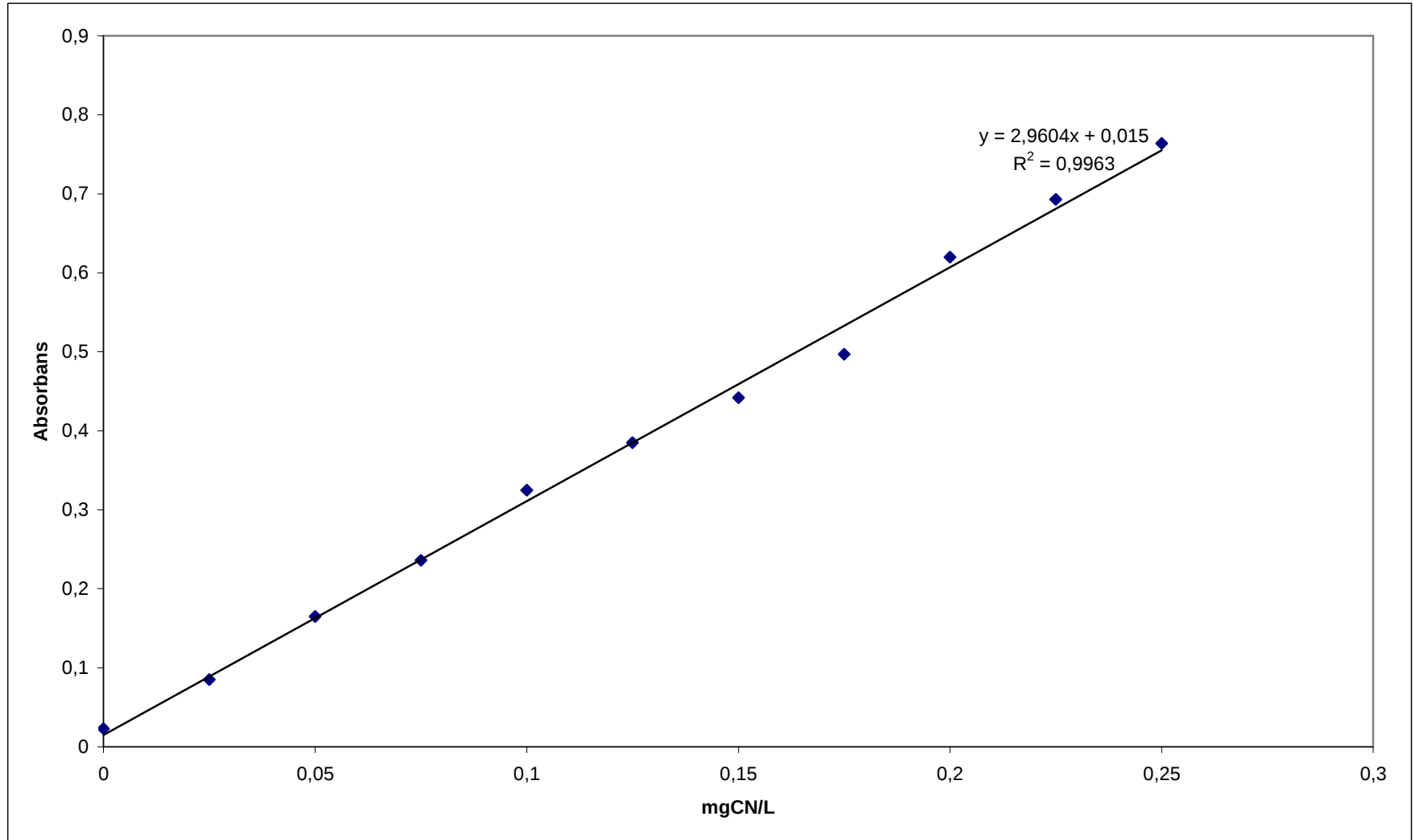
10 mL örnek KOİ Balonuna konulur ve üzerine 0,2 g $HgSO_4$ eklenir. 5 mL H_2SO_4 reaktifi katılır, daha sonrasında sırasıyla 5 mL $K_2Cr_2O_7$, 10 mL H_2SO_4 reaktifi eklenerek tüp cihazına yerleştirilir ve örnek 2 saat kaynatılır. Bunun ardından, örnek oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulur ve 2-3 damla ferroin eklenerek DAS çözeltisi ile titre edilir. Saf su içinde aynı işlemler uygulanır. Sarfiyatlar kaydedilir.

Hesaplama:

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

A= Saf su sarfiyatı; B= Örnek Sarfiyatı;

N=DAS'ın normalitesi

EK- F Siyanür Kalibrasyon Doğrusu

Ek-G Sodyum Tayini**Reaktifler:**

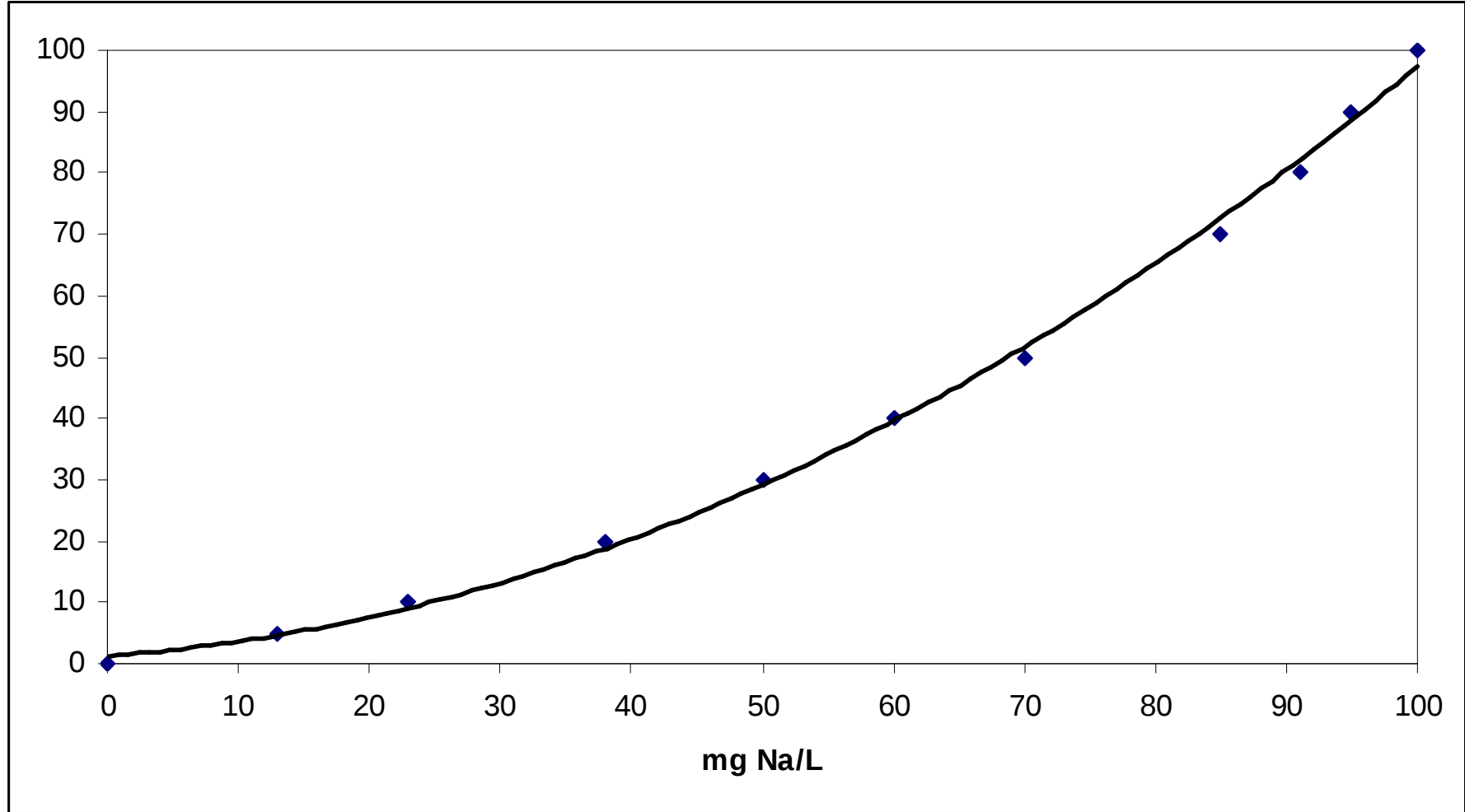
Deiyonize Su : Tüm reaktiflerin hazırlanmasında ve seyreltmelerde deiyonize su kullanılır.

Stok Sodyum Çözeltisi: 140°C'de kurutulmuş 2,542 g NaCl bir miktar suda çözülür ve 1 L'ye tamamlanır. Bu çözeltinin 1 mL si 1mg Na⁺ eşdeğerdir.

Ara Sodyum Çözeltisi: 10 mL stok sodyum çözeltisi alınır ve 100 mL ye deiyonize su ile tamamlanır. Bu çözeltinin 1 mL si 100 µg Na⁺ eşdeğerdir. Bu çözelti 1-10 mg/L aralığında kalibrasyon eğrisi hazırlanmasında kullanılır.

Standart Sodyum Çözeltisi: 10 mL ara sodyum çözeltisi alınır ve 100 mL ye deiyonize su ile tamamlanır. Bu çözeltinin 1 mL si 10 µg Na⁺ eşdeğerdir. Bu çözelti 0,1-1,0 mg/L aralığında kalibrasyon eğrisi hazırlanmasında kullanılır.

Deneyin Yapılışı: 589 nm'de Alev fotometresinde uygun seyrelmeden sonra direk absorbans okuması yapılır. Uygun aralıkta hazırlanmış olan kalibrasyon eğrisi yardımıyla örnekteki Sodyum miktarı hesaplanır.

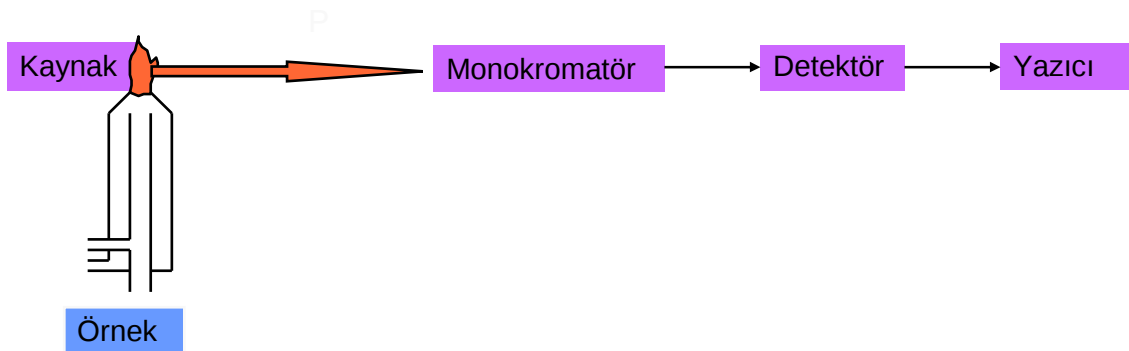
EK- H. Sodyum Kalibrasyon Doğrusu

Ek-I. Alev Fotometresi Çalışma Prensibi

Sodyum potasyum gibi element tuzlarının(özellikle klorürlerinin) bunzen beki alevini renklendirdikleri çok eskiden beri bilinmektedir. Bunların aleve verdikleri rengin şiddeti ortamdaki konsantrasyonlarıyla orantılıdır.

Analizi yapılacak numune, çözelti halinde özel bir kaba konur ve bu kaptan hızı aynı olacak şekilde emilerek yüksek sıcaklıktaki bek alevine püskürtülür. Bu sıcaklıkta çözücü buharlaşır. Ve geriye tuzlar kalır. Bunlar da aynı sıcaklıkta parçalanarak atomlarına ayrışır. (buharlaşır) Bunzen bekinin sıcaklığı bu element atomlarının rezonans ışıması yapmalarına yetecek kadardır. (Rezonans ışıması bir atomun elektronlarının bir üst seviyeye çıkması ve oradan tekrar eski hallerine dönmeleriyle meydana gelir.

Tayin edilecek elementin uyarılma sıcaklığına bağlı olarak bu yakıtlardan biri kullanılır. Daha çok uyarılma enerjileri düşük olan elementlerin nicel analizlerinde kullanılan alev fotometresinin en önemli avantajı analizin kolaylığı, duyarlılığı ve hızlı yapılabilmesidir. Alev, emisyon spektroskopisinde kullanılan en eski ışık kaynağıdır. Alkali ve toprak alkali (1 A ve 2 A grubu) metallerinin tayininde alev fotometresi kullanılır. Elementler alevi kendilerinin karakteristik rengine boyarlar. Örneğin sodyum için sarı, potasyum için menekşe renk oluşur. Alevin sıcaklığı (yaklaşık 1000 °C) alkali ve toprak alkali elementlerin dışındaki elementleri uyarmak için yeteri kadar yüksek değildir. Bu nedenle teknikte kullanılması sınırlıdır.



Şekil Ek 1. Alev Fotometresi

Alevle yalnız çözelti halindeki örnekler analiz edilir. Çözeltiler alev spektrometresinde atomlaştırıcı-parçalayıcı denen kısımda nem haline getirilir ve basınçlı hava ile alev içine gönderilir. Çok küçük zerrecikler halinde alev ortamına gönderilen örneğin önce çözücüsü uçar, sonra atomlarına parçalanır ve termal olarak uyarılır. Uyarılma sırasında atomlar birbirleriyle çarpışarak enerjilerinin aktarabilirler. Uyarılan atom, 10^{-8} sn gibi kısa bir süre de temel düzeye döner ve

$A^* \rightarrow A + h\nu$ şeklinde bir foton yayınlar.

Yayınlanan bu ışın filtreden geçerek alıcıya gelir. Burada ışın elektrik enerjisine dönüştürülür. Okunan birim, yayınlanan ışık şiddeti ile doğru orantılıdır.

Alet, diğer spektroskopik cihazlarda olduğu gibi Bir kaynak, monokromatör, alıcı ve yazıcıdan ibarettir. Ayrıca örneği yakmakta ve termal olarak uyarmada kullanılan bir yakıcı (burner) vardır.

Örneğin aleve gönderilmesi burner'lar sayesinde olur. Yakıcının iki görevi vardır. Birincisi örneği aleve göndermek ve atomlaştırmak, ikincisi ise atomları uyarmak ve ışın yaymalarını sağlamak. Yakıcılar örneği çok küçük sis halinde aleve gönderir.

Monokromatörler; En yaygın olanı prizmadır.

Filtreler; Belirli dalga boylu ışınların geçmesini sağlayan maddelerdir. Örneğin yaydığı ışının aralığına göre filtre seçilir. Bir filtre alev ile alıcı arasına yerleştirilirse örnekten yayılan belirli dalga boyu dışındaki ışınlar filtre tarafından absorplanır ve ölçülmez.

Alıcılar; üzerine düşen ışının şiddetini elektriksel sinyale çeviren fotoçoğaltıcılardır.

Alevin kullanılma alanını kısıtlayan en büyük engel uyarma için alevin verebileceği enerjinin düşük olmasıdır. Bunun için uygun bileşimde yanıcı-yakıcı gaz seçilerek daha yüksek sıcaklıklara ulaşılır. Yanıcı gaz; hava gazı, metan, hidrojen, propan, asetilen gibi gazlar, yakıcı gaz ise; hava oksijeni saf oksijen, azot oksidül (N_2O) gibi kolay bozunup oksijen veren gazlar kullanılır.

Tablo Ek.1. Buharlaştırmak için kullanılan yanıcı-yakıcı gaz karışımları ve verebildikleri en yüksek sıcaklıklar

Yakıt	Havada	Oksijende
Hava gazı	1200 °C	1800 °C
Propan	1900 °C	2800 °C
Bütan	1900 °C	2900 °C
Hidrojen	2100 °C	2800 °C
Asetilen	2200 °C	3100 °C

Alev fotometresi elementlerin nitel ve nicel analizinde kullanılır. Nitel analizde farklı filtreler kullanılarak hangi filtre ile sinyal alınıyorsa o filtreye ait elementin varlığı anlaşılır.

Nicel analizler ise; Kalibrasyon grafiği metodu kullanılarak bulunur.

Nicel Analiz

Alev fotometresinin en yararlı uygulaması periyodik cetveldeki I. ve II. Grup elementlerinin nicel analizinin hızla yapılmasıdır. Yüksek optik ayırma bir düzenek kullanılarak diğer metalik elementlerin derişimlerinde saptanabilir. Örnekte bulunan metalin derişimi aşağıdaki iki yöntemden birisi ile hesaplanabilir.

- Ayar eğrisinin kullanılması
- Standart ekleme yöntemi

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Sinop'ta doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Sinop'ta sırasıyla Cumhuriyet İlkokulu, Mehmet Akif Ersoy Ortaokulu ve Atatürk Lisesi'nde tamamladım. 1991 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nde başladığım lisans öğrenimimi 1995 yılında tamamladım. Aynı yıl açılan sınavı kazanarak Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladım ve 1998 yılında Çevre Yüksek Mühendisi ünvanını alarak mezun oldum. 1997-1998 yılları arasında Enstitü kadrosuna bağlı olarak araştırma görevliliği yaptım. 1999 yılında açılan sınavı kazanarak aynı anabilim dalında doktora öğrenimime başladım. 1999-2005 yılları arasında Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yaptım. 2005 yılında DSİ VII. Bölge Müdürlüğü'ne naklen atandım. Halen Kalite Kontrol ve Laboratuvar Şube Müdürlüğü'nde Kimya Laboratuvarı Başmühendisi olarak görev yapmaktayım. Evli ve bir çocuk annesiyim.