

TE. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

**EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN
TEKNİĞİYLE SULARDAN
KURŞUN GİDERİMİ**

LEVENT ALTAŞ

DOKTORA TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN TEKNIĞIYLA
SULARDAN KURŞUN GİDERİMİ**

LEVENT ALTAŞ

**TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. HANİFE BÜYÜKGÜNGÖR**

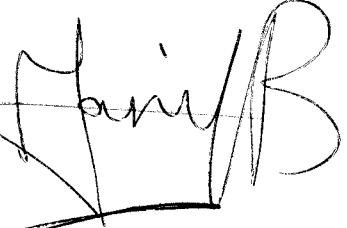
SAMSUN – 2002

127272

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 02/08/2002 tarihinde yapılan sınav ile Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Hanife BÜYÜKGÜNGÖR



Üye: Doç. Dr. Beyza ÜSTÜN

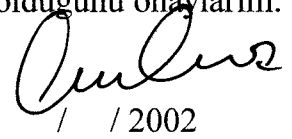


Üye: Doç. Dr. Yüksel ORHAN



ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.


/ / 2002

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

EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN TEKNİĞİYLE SULARDAN KURŞUN GİDERİMİ

ÖZET

Bu çalışmada, sulardan kurşun giderimi üzerine Emülsiyon Sıvı Membran(ELM) sisteminin içerdiği parametrelerin etkileri incelenmiştir. Ağır metal arıtımı için ekonomik şartlar dikkate alınarak oluşturulan ELM sistemleri; kurşun(Pb^{2+}), çinko(Zn^{2+}), kadmiyum(Cd^{2+}), bakır(Cu^{2+}), krom(Cr^{6+}), nikel(Ni^{2+}) ve kobalt(Co^{2+}) iyonlarından en etkin biçimde kurşun iyonunu gidermişlerdir. Bu nedenle ELM sistemi dış sucul faz bileşeni olarak kurşun iyonu dikkate alınmıştır. İç sucul faz ve membran fazların yüksek hızda karıştırılmasıyla meydana gelen emülsiyon faz ile dış sucul fazdan oluşan ELM sistemlerinde; iç sucul faz sıyrıcı bileşeni sülfürik asit; membran faz çözücü bileşeni mineral oil+toluen, yüzey aktif bileşeni SPAN80(sorbitan monooleat) ve taşıyıcı bileşeni olarak D2EHPA[di(2-etilhekzil) fosfat] kullanılmıştır. Bu parametrelerin derişim, miktar ve çeşitlerinin sulardan kurşun giderimi üzerine etkileri incelenmiş ve kimyasal, fiziksel, ekonomik faktörler ışığında optimum değerleri belirlenmiştir.

Yaklaşık 1000mg/L Pb^{2+} içeren 250mL hacmindeki dış sucul faz özellikleri muhafaza edilerek yapılan çalışmalar sonucunda; membran faz hacmi 22mL[%92 mineral oil+toluen(1÷1), %3 SPAN80, %5' D2EHPA(h/h)], iç sucul faz hacmi 18mL(2,4N H_2SO_4), emülsifikasyon hızı 10000devir/dakika, emülsifikasyon süresi 1 dakika ve reaktör karıştırıcı hızı 300devir/dakika olarak optimum değerler belirlenmiştir. Optimum değerlerin belirlenmesinde, kısa sürede(≤ 20 dak.) yüksek kirletici giderimi($> \%99$) ve emülsiyon stabilitesi dikkate alınmıştır. Bu çalışmada, arıtım işlemi(dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma/çökeltme) sonrası dış sucul faz kurşun içeriğinin 1mg/L'nin altına düşürülmesi hedeflenmiş ve optimum parametre değerleriyle oluşturulmuş ELM sistemlerinin çoğunda yaklaşılmıştır. Ayrıca, çözücü olarak kerosen kullanımı ve dış sucul faz pH, sıcaklık, ligand değişiminin kurşun giderimi üzerine etkileri de incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler:Emülsiyon Sıvı Membran(ELM) tekniği, su arıtımı, kurşun giderimi, sistem parametreleri, ağır metaller

REMOVAL OF LEAD IONS FROM WATERS USING EMULSION LIQUID MEMBRANE TECHNIQUE

ABSTRACT

In this study, the effects of parameters of Emulsion Liquid Membrane(ELM) system on the removal of lead from waters have been investigated. ELM systems which were formed by paying attention to the economic conditions for the purpose of heavy metal treatment have been removed the highest efficient of lead(Pb^{2+}) comparison to the other ions such as zinc(Zn^{2+}), cadmium(Cd^{2+}), copper(Cu^{2+}), chromium(Cr^{6+}), nickel(Ni^{2+}) and cobalt(Co^{2+}). Therefore, lead ion has been taken into account as the component of external aqueous phase. In ELM systems which were formed external phase and emulsion phase which was occurred by high rate mixing internal and membrane phases, sulfuric acid as stripping reagent of internal aqueous phase; mineral oil+toluene as solvent, sorbitan monooleate as surfactant, D2EHPA as extractant of membrane phase have been used. The effects of concentrations, amounts and kinds of these parameters on the removal of lead from waters have been investigated and their optimum values have been determined considering physical, chemical and economic factors.

As a result of experimental studies; optimum values have been determined as the volume of membrane phase consist of 92% mineral oil+toluene(1÷1), 3% SPAN80 and 5% D2EHPA(v/v) is 22mL, the volume of internal aqueous phase consist of 2,4N H_2SO_4 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 1000mg/L lead ion of 250mL volume. For the determination of the optimum values, higher solute(lead ion) removal efficiency(>99%) and emulsion stability in a short treatment time(≤ 20 min) have been taken into account. In this study, reduction of external aqueous phase lead concentration below 1mg/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 kerosene usage as solvent and changing of pH, temperature and ligand of external aqueous phase.

Key Words:Emulsion Liquid Membrane(ELM) Technique, water treatment, lead removal, system parameters, heavy metals

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam esnasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hanife BÜYÜKGÜNGÖR'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarına katkılarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarına desteklerinden dolayı Sayın Prof. Dr. Füsun ŞENGÜL, Doç. Dr. Beyza ÜSTÜN ve Doç. Dr. Yüksel ORHAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam esnasında bana sağladıkları imkanlardan dolayı Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Güven ÖNBİLGİN ve Arş. Gör. Erdem ŞİŞMAN ile Onur COPCUOĞLU'na teşekkür ederim.

Tez çalışmalarına teknik desteklerden dolayı Muharrem GÖKSU, İbrahim AK ve Tahsin ATALAY'a teşekkür ederim.

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

Beni her konuda destekleyen değerli eşime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	S. No
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Toksik Kirlilik	4
2.2. Ağır Metaller	6
2.2.1. Arsenik(As)	11
2.2.2. Baryum(Ba)	12
2.2.3. Kadmiyum(Cd)	13
2.2.4. Krom(Cr)	13
2.2.5. Bakır(Cu)	14
2.2.6. Kurşun(Pb)	15
2.2.7. Cıva(Hg)	16
2.2.8. Çinko(Zn)	17
2.3. Ağır Metal Giderim Yöntemleri	17
2.3.1. Membran Prosesler	18
2.3.1.1. Elektrodializ	18
2.3.1.2. Ters Osmoz	18
2.3.1.3. Ultrafiltrasyon	19
2.3.2. Kimyasal Çöktürme	19
2.3.3. Adsorbsiyon	19
2.3.4. İyon Değiştirme	20
2.3.5. Mikrobiyolojik Giderim	20
2.4. Çeşitli Ağır Metaller İçin Yapılan Giderim Çalışmaları	21
2.4.1. Arsenik Arıtımı	21
2.4.2. Baryum Arıtımı	22
2.4.3. Kadmiyum Arıtımı	22
2.4.4. Krom Arıtımı	23
2.4.5. Bakır Arıtımı	24
2.4.6. Kurşun Arıtımı	24
2.4.7. Cıva Arıtımı	25
2.4.8. Çinko Arıtımı	27
2.5. Emülsiyon Sıvı Membran Prosesleri	28
2.5.1. Emülsiyon Sıvı Membranların Genel Tanımı	29
2.5.2. Basitleştirilmiş Mekanizmalar ve Sürücü Kuvvetler	32
2.5.2.1. Tip1 Hızlandırma	32
2.5.2.2. Tip2 Hızlandırma	32
2.5.3. Emülsiyon Oluşturma(Emülsifikasyon)	34
2.5.3.1. Membran Bileşimi	34
2.5.3.1.1. Ekstrakte Ediciler(Ekstraktant) / Sıyırma Ajanları	34
2.5.3.1.2. Yüzey Aktif Maddeler	39
2.5.3.1.3. Çözücü(Seyreltici) Maddeler	42
2.5.3.2. Emülsiyon Hazırlanması	42
2.5.4. Emülsiyon Sıvı Membran Sistemleri	43
2.5.5. Dispersiyon / Ekstraksiyon / Çökeltme	46
2.5.5.1. Dispersiyon İşleminin Çeşitleri	46
2.5.5.2. Emülsiyon Küre Boyutu	47

İÇİNDEKİLER(devam)

	S. No
2.5.5.3. Sızıntı	47
2.5.5.3.1. Membran Formülasyonunun Etkisi	47
2.5.5.3.2. Emülsiyon Hazırlanmasının Etkisi	48
2.5.5.3.3. Ekstraksiyon Kabındaki Karıştırma Şartlarının Etkisi	48
2.5.5.4. Şişme	49
2.5.6. Emülsiyon Kırma(Demülsifikasyon)	51
3. MATERYAL ve METOT	52
3.1. Kullanılan Kimyasal Madde, Çözelti ve Malzemeler	52
3.2. Analiz Yöntemleri	52
3.3. Emülsiyon Sıvı Membran Sistemlerinin Teşkili	53
3.3.1. Emülsiyon Faz Oluşturma Kademesi	53
3.3.1.1. İç Sucul(Sıyırıcı) Faz Teşkili	53
3.3.1.2. Membran(Organik) Faz Teşkili	54
3.3.2. Arıtım(dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma/çökeltme) Kademesi	54
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	56
4.1.Emülsiyon Sıvı Membran(ELM) Sistemi İçin Uygun Çözücünün Seçimi ve ELM Sisteminin Giderimde Etkin Olduğu Ağır Metalin Belirlenmesi	56
4.2.Dış Sucul Faz Farklı Kurşun Konsantrasyonları İçin ELM Sistem Performansının İncelenmesi	59
4.3.Emülsiyon Faz ile Dış Sucul Faz Hacimsel Oranlarının ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	62
4.4.İç Sucul Faz İle Membran(Organik) Faz Bağımlı Hacimsel Oranlarının ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	66
4.5.İç Sucul Faz Sıyırıcı Bileşen Hacim ve Konsantrasyonunun ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	71
4.6.İç Sucul Faz Sıyırıcı Bileşen Konsantrasyonu ve Zamanın ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	75
4.7.İç Sucul Faz Sıyırıcı Bileşen Türünün ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	79
4.8.Membran(Organik) Faz Yüzey Aktif Bileşen Miktarının ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	84
4.9.Membran Faz Taşıyıcı (Ekstraktant - İyon Değiştirici) Bileşen Miktarının ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	89
4.10.Membran (Organik) Faz Çözücü Bileşenlerinin Birbirine Bağımlı Hacimsel Oranlarının ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	93
4.11.Emülsifiye Etme Hızı ve Süresinin ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	98
4.12.Reaktör Karıştırıcı Hızının ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	103
4.13.Dış Sucul (Besleme - Sürekli) Faz pH Değişiminin ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	109
4.14.Dış Sucul (Besleme - Sürekli) Faza Organik ve İnorganik Ligand İlavesinin ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	113
4.15.Ortam Sıcaklığının ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	119

İÇİNDEKİLER(devam)

	S. No
4.16.Sistem İşletme Maliyeti Dikkate Alınmadan Mevcut Tecrübeler Işığında Reaksiyon Kinetiğinin Arttırılmasına Yönelik Yapılan Çalışmalar	123
4.17.Maliyeti Minimum Seviyelerde Tutularak Oluşturulan ELM Sisteminin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	128
4.18.Farklı Çözücüler ve Yüzey Aktif Bileşen Hacimsel Oranlarının ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	132
4.19.Farklı Hacimsel Oranlarda Çözücü Bileşen Karışımlarının ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	137
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	142
KAYNAKLAR	147
EKLER	154
ÖZGEÇMİŞ	159



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No ve Açıklama	Sayfa No
Şekil 2.1.Bir emülsiyon sıvı membran sisteminin şematik gösterimi	30
Şekil 2.2.Kurşun gideriminde kullanılan bir emülsiyon sıvı membran sisteminin şematik gösterimi	30
Şekil 2.3.Sıvı membran sisteminin kademeleri ve sistemin kullanımı	31
Şekil 2.4.İki tip hızlandırılmış mekanizmanın şematik gösterimi	32
Şekil 2.5.Tip2 hızlandırma için konsantrasyon profilleri	33
Şekil 2.6.D2EHPA'nın moleküler yapısı	36
Şekil 2.7.SPAN80(sorbitan monooleat)'nin moleküler yapısı	40
Şekil 2.8.ECA4360'ın moleküler yapısı	41
Şekil 2.9.Hidrate olmuş yüzey aktif madde molekülleriyle gerçekleşen şişme mekanizması	49
Şekil 2.10.Tersine dönmüş miseller ile gerçekleşen şişme mekanizması	49
Şekil 3.1.Emülsifikasyon işleminde kullanılan özel yapım karıştırıcı	53
Şekil 3.2.Arıtma aşamasının gerçekleştiği reaktör ve reaktör karıştırıcısının özellikleri	54
Şekil 4.1.Dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi	61
Şekil 4.2.Farklı kurşun konsantrasyonlarının zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi	61
Şekil 4.3.Farklı kurşun konsantrasyonlarına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi	62
Şekil 4.4.Farklı emülsiyon faz / dış sucul faz hacimsel oranlarına göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi	65
Şekil 4.5.Farklı emülsiyon faz / dış sucul faz hacimsel oranlarının zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi	65
Şekil 4.6.Farklı emülsiyon faz / dış sucul faz hacimsel oranlarına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi	66
Şekil 4.7.Farklı iç sucul faz/membran faz hacimsel oranlarına göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi	69
Şekil 4.8.Farklı iç sucul / membran faz hacimsel oranlarının zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi	69
Şekil 4.9.Farklı iç sucul faz/membran faz hacimsel oranlarına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi	70
Şekil 4.10.Farklı iç sucul faz / membran faz hacimsel oranlarının kullanıldığı ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu	70
Şekil 4.11.İç sucul faz sıyrıcı bileşen derişimine göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi	73
Şekil 4.12.İç sucul faz sıyrıcı bileşen konsantrasyonunun zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi	73
Şekil 4.13.İç sucul faz sıyrıcı bileşen konsantrasyonlarına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi	74
Şekil 4.14.Farklı iç sucul faz sıyrıcı bileşen konsantrasyonlarının kullanıldığı ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu	74

ŞEKİL LİSTESİ(devam)

Şekil No ve Açıklama	Sayfa No
Şekil 4.15. İç sucul faz sıyırıcı bileşen derişimine göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi	77
Şekil 4.16. İç sucul faz sıyırıcı bileşen konsantrasyonunun zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi	77
Şekil 4.17. İç sucul faz sıyırıcı bileşen konsantrasyonlarına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi	78
Şekil 4.18. Farklı iç sucul faz sıyırıcı bileşen konsantrasyonlarının kullanıldığı ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu	78
Şekil 4.19. İç sucul faz sıyırıcı bileşen türüne göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi	82
Şekil 4.20. İç sucul faz sıyırıcı bileşen türünün zamanla emülsiyon membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi	82
Şekil 4.21. İç sucul faz sıyırıcı bileşen türüne göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi	83
Şekil 4.22. Farklı tür iç sucul faz sıyırıcı bileşeninin kullanıldığı ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu	83
Şekil 4.23. Membran(organik) faz yüzey aktif bileşen(SPAN80) miktarına göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi	87
Şekil 4.24. Membran (organik) faz yüzey aktif bileşen (SPAN80) miktarının zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi	87
Şekil 4.25. Membran (organik) faz yüzey aktif bileşen(SPAN80) miktarına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi	88
Şekil 4.26. Membran (organik) faz iyon değiştirici (D2EHPA) miktarına göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi	91
Şekil 4.27. Membran (organik) faz iyon değiştirici (D2EHPA) miktarının zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi	91
Şekil 4.28. Membran (organik) faz iyon değiştirici (D2EHPA) miktarına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi	92
Şekil 4.29. Membran faz çözücü bileşen (mineral oil ve toluen) hacimsel oranlarına göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi	96
Şekil 4.30. Membran faz çözücü bileşen (mineral oil ve toluen) hacimsel oranlarının zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi	96
Şekil 4.31. Membran faz çözücü bileşen (mineral oil ve toluen) hacimsel oranlarına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi	97
Şekil 4.32. Emülsifikasyon hız ve süresine göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi	100
Şekil 4.33. Emülsifikasyon hız ve süresinin zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi	100
Şekil 4.34. Emülsifikasyon hız ve süresine göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi	101
Şekil 4.35. Farklı emülsifikasyon hız ve süresinin kullanıldığı ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu	101

ŞEKİL LİSTESİ(devam)

Şekil No ve Açıklama	Sayfa No
Şekil 4.36. Reaktör karıştırıcı hızına göre dış sucul faz kurşun derişimlerinin zamanla değışimi	105
Şekil 4.37. Reaktör karıştırıcı hızının zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi	105
Şekil 4.38. Reaktör karıştırıcı hızına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değışimi	106
Şekil 4.39. Farklı reaktör karıştırıcı hızlarının kullanıldığı ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu	106
Şekil 4.40. Dış sucul faz pH değerlerine göre dış sucul faz kurşun derişimlerinin zamanla değışimi	111
Şekil 4.41. Dış sucul faz pH değerinin zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi	111
Şekil 4.42. Dış sucul faz başlangıç pH değerinin zamanla değışimi	112
Şekil 4.43. Farklı dış sucul faz pH değerlerinin kullanıldığı ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu	112
Şekil 4.44. Dış sucul faz ligand içeriğine göre kurşun konsantrasyonlarının zamanla değışimi	116
Şekil 4.45. Dış sucul faz ligand içeriğinin zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi	116
Şekil 4.46. Dış sucul faz ligand içeriğine göre pH değerlerinin zamanla değışimi	117
Şekil 4.47. Dış sucul fazlarında farklı ligand kullanılan ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu	117
Şekil 4.48. Ortam sıcaklığına göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değışimi	121
Şekil 4.49. Ortam sıcaklığının zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi	121
Şekil 4.50. Ortam sıcaklığına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değışimi	122
Şekil 4.51. Farklı ortam sıcaklıklarının kullanıldığı ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu	122
Şekil 4.52. Reaksiyon kinetiğinin arttırılmasına yönelik teşkil edilen ELM sistemi dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değışimi	126
Şekil 4.53. Reaksiyon kinetiğinin arttırılmasına yönelik teşkil edilen ELM sistemlerinin zamanla kurşun giderimi üzerine etkisi	126
Şekil 4.54. Reaksiyon kinetiğinin arttırılmasına yönelik teşkil edilen ELM sistemi dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değışimi	127
Şekil 4.55. Reaksiyon kinetiğinin arttırılmasına yönelik teşkil edilen ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu	127
Şekil 4.56. İşletme maliyeti minimize edilerek teşkil edilmiş ELM sistemi dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değışimi	130
Şekil 4.57. İşletme maliyeti minimize edilerek teşkil edilmiş ELM sistemlerinin zamanla kurşun giderimi üzerine etkisi	130
Şekil 4.58. İşletme maliyeti minimize edilerek teşkil edilmiş ELM sistemi dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değışimi	131
Şekil 4.59. İşletme maliyeti minimize edilerek teşkil edilmiş ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu	131

ŞEKİL LİSTESİ(devam)

Şekil No ve Açıklama	Sayfa No
Şekil 4.60.Membran faz çözücü ve yüzey aktif bileşen hacimsel oranlarına göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi	135
Şekil 4.61.Membran faz çözücü ve yüzey aktif bileşen hacimsel oranlarının zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi	135
Şekil 4.62.Membran faz çözücü ve yüzey aktif bileşen hacimsel oranlarına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi	136
Şekil 4.63.Farklı membran faz çözücü ve yüzey aktif bileşen hacimsel oranlarının kullanıldığı ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu	136
Şekil 4.64.Membran faz çözücü bileşen çifti hacimsel oranlarına göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi	139
Şekil 4.65.Membran faz çözücü bileşen çifti hacimsel oranlarının zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi	139
Şekil 4.66.Membran faz çözücü bileşen çifti hacimsel oranlarına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi	140
Şekil 4.67.Farklı membran faz çözücü bileşen çifti hacimsel oranlarının kullanıldığı ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu	140

TABLO LİSTESİ

Tablo No ve Açıklama	Sayfa No
Tablo 2.1: Doğal sularda bulunan kirleticilerin genel sınıflandırılması	4
Tablo 2.2: Önemli toksik bileşenler	5
Tablo 2.3: Avrupa Ekonomik Topluluğu'nun Kara ve Gri Liste bileşenleri	5
Tablo 2.4: Atıksularında ağır metal bulunan çeşitli endüstriler	6
Tablo 2.5: Canlı için gerekli bazı eser elementler ve fonksiyonları	7
Tablo 2.6: Toprakta izin verilen ağır metal derişimleri ve toksisiteye duyarlı toprak ürünleri üzerine ağır metallerin etkisi	8
Tablo 2.7: Deniz ortamında ağır metallerin durumu	8
Tablo 2.8: Bazı eser elementler için içme suyu standartları	9
Tablo 2.9: İnsanlar tarafından alınan eser elementler ve insan bünyesinde meydana getirdiği olumsuzluklar	10
Tablo 2.10: Biyolojik arıtma proseslerini inhibe eden ağır metaller	11
Tablo 2.11: Arsenik bileşikleri ve özellikleri	12
Tablo 2.12: Baryum bileşikleri ve özellikleri	13
Tablo 2.13: Krom bileşikleri ve özellikleri	14
Tablo 2.14: Bakır bileşikleri ve özellikleri	15
Tablo 2.15: Çeşitli endüstriyel atıksulardaki arsenik konsantrasyonları	21
Tablo 2.16: Çeşitli endüstriyel atıksulardaki kadmiyum konsantrasyonları	22
Tablo 2.17: Çeşitli endüstriyel atıksulardaki krom konsantrasyonları	23
Tablo 2.18: Çeşitli endüstriyel atıksulardaki bakır konsantrasyonları	24
Tablo 2.19: Çeşitli endüstriyel atıksulardaki kurşun konsantrasyonları	25
Tablo 2.20: Çeşitli endüstriyel atıksulardaki cıva konsantrasyonları	25
Tablo 2.21: Farklı pH ve koagülantlarla inorganik cıva giderimi	26
Tablo 2.22: Çeşitli endüstriyel atıksulardaki çinko konsantrasyonları	27
Tablo 2.23: Tip1 hızlandırma için Emülsiyon Sıvı Membran sistemleri	43
Tablo 2.24: Tip2 hızlandırma için Emülsiyon Sıvı Membran sistemleri	43
Tablo 4.1: Farklı çözücülerin kullanıldığı emülsiyon sıvı membran sistemlerinin ağır metal giderimi için etkinliğinin incelendiği deney parametre değerleri	57
Tablo 4.2: Farklı çözücülerin kullanıldığı emülsiyon sıvı membran sistemlerinin ağır metal giderimindeki etkinlik bulguları	57
Tablo 4.3: Farklı kurşun konsantrasyonları için emülsiyon sıvı membran sistem performansının incelendiği deney parametre değerleri	60
Tablo 4.4: Farklı kurşun konsantrasyonları için emülsiyon sıvı membran sistem performansının incelendiği deney sonuçları	60
Tablo 4.5: Emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranlarının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri	64
Tablo 4.6: Emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranlarının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları	64
Tablo 4.7: İç sucul faz ile membran (organik) faz bağımlı hacimsel oranlarının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri	68
Tablo 4.8: İç sucul faz ile membran (organik) faz bağımlı hacimsel oranlarının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları	68

TABLO LİSTESİ(devam)

Tablo No ve Açıklama	Sayfa No
Tablo 4.9: İç sucul faz sıyırıcı bileşen konsantrasyonunun ve emülsiyon faz oranlarının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri	72
Tablo 4.10: İç sucul faz sıyırıcı konsantrasyonunun ve emülsiyon faz oranlarının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları	72
Tablo 4.11: İçsel sucul faz sıyırıcı konsantrasyonunun ve arıtım süresinin uzatılmasının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri	76
Tablo 4.12: İçsel sucul faz sıyırıcı konsantrasyonunun ve arıtım süresinin uzatılmasının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları	76
Tablo 4.13: İç sucul faz sıyırıcı bileşen türünün kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri	81
Tablo 4.14: İç sucul faz sıyırıcı bileşen türünün kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları	81
Tablo 4.15: Membran faz yüzey aktif bileşen konsantrasyonunun kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri	86
Tablo 4.16: Membran faz yüzey aktif bileşen konsantrasyonunun kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları	86
Tablo 4.17: Membran faz taşıyıcı bileşen konsantrasyonunun kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri	90
Tablo 4.18: Membran faz taşıyıcı bileşen konsantrasyonunun kurşun giderim üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları	90
Tablo 4.19: Membran faz çözücü bileşen hacimsel oranlarının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri	95
Tablo 4.20: Membran faz çözücü bileşen hacimsel oranlarının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları	95
Tablo 4.21: Emülsifiye etme hızı ve süresinin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri	99
Tablo 4.22: Emülsifiye etme hızı ve süresinin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri	99
Tablo 4.23: Reaktör karıştırıcı kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri	104
Tablo 4.24: Reaktör karıştırıcı hızının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları	104
Tablo 4.25: Dış sucul (besleme - sürekli) faz pH değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri	110
Tablo 4.26: Dış sucul (besleme - sürekli) faz pH değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları	110
Tablo 4.27: Dış sucul faza organik ve inorganik ligand ilavesinin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri	115
Tablo 4.28: Dış sucul faza organik ve inorganik ligand ilavesinin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları	115
Tablo 4.29: Ortam sıcaklığının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri	120

TABLO LİSTESİ(devam)

Tablo No ve Açıklama	Sayfa No
Tablo 4.30: Ortam sıcaklığının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları	120
Tablo 4.31: İşletme maliyeti dikkate alınmadan kurşun gideriminin hızlandırılmasının amaçlandığı deney parametre değerleri	125
Tablo 4.32: İşletme maliyeti dikkate alınmadan kurşun gideriminin hızlandırılmasının amaçlandığı deney sonuçları	125
Tablo 4.33: İşletme maliyeti minimize edilerek teşkil edilmiş ELM sisteminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri	129
Tablo 4.34: İşletme maliyeti minimize edilerek teşkil edilmiş ELM sisteminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları	129
Tablo 4.35: Farklı çözücü ve yüzey aktif bileşen konsantrasyonunun kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri	134
Tablo 4.36: Farklı çözücü ve yüzey aktif bileşen konsantrasyonunun kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları	134
Tablo 4.37: Membran faz çözücü bileşen çiftlerinin hacimsel oranlarının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri	138
Tablo 4.38: Membran faz farklı çözücü oranlarının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları	138

1. GİRİŞ

Hızla büyüyen ve endüstrileşen ülkemiz yaklaşık 70 milyon nüfusuyla Avrupa'nın en kalabalık toplumlarından biri haline gelmiştir. Hızlı büyüme, endüstrileşme, nüfus artışı ve tüketim yönünde değişen sosyal yapı, giderek daha büyük boyutlara ulaşan çevre kirlenmesi sorunlarını beraberinde getirmektedir.

Global ölçekte hızla artan kentsel ve endüstriyel su talebinin karşılanabilmesi için, kısıtlı olan su kaynaklarının ciddi ve etkili bir biçimde uzun vadeli programlar çerçevesinde korunmaları gerekmektedir. Su kaynaklarının korunması için kirleticilerin su ortamındaki etkilerinin çok iyi bilinmesi gerekir(68).

Kirlenme sorununda endüstrinin katkısı giderek artmakta ve daha karmaşık yapıya bürünmektedir. Bu nedenle, kirliliği tanımlamak için şimdiye kadar kullanılan klasik parametreler yetersiz kalmakta, *öncelikli kirleticiler* olarak adlandırılan bir grup parametre su kirliliği kontrolünde her geçen gün daha fazla ağırlık kazanmaktadır. Önceleri doğal yapıya ters düşmeyen organik kirliliğe oranla, yeni üretilen kalıcı maddelerin oluşturduğu toksik kirlilik ön plana geçmiştir. Çevrede bulunabilecek her türlü madde belirli bir konsantrasyonun üzerinde tüm organizmalar için zararlıdır. Bununla birlikte canlı yaşam için belirli miktarlarda alınması gereklidir. Doğal su ekosisteminde kirletici olarak kabul edilen yaklaşık 1500 adet madde vardır(42).

Toksik maddeler, sularda düşük derişimlerde bile canlı organizmalara zarar verebilir ve hatta ölümlerine neden olabilirler. Eser miktarlarda bile zararlı olabilen bu maddeler arasında en önemli grubu *ağır metal* olarak adlandırılan Sb, Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, Te, U, V, Zn, Cu gibi elementler oluşturur(68).

Metalik kirlenmelerin çoğu sularda toplanır. Sularda toplanma çözünme şeklinde olabileceği gibi, sedimentde birikme biçiminde de olabilir. Metalik kirlenmeler, organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamazlar. Ancak metalin bir başka bileşiğine dönüşümü gerçekleşebilir(37).

Çevreyi oluşturan unsurların kirlenmesinde en büyük pay sahibi endüstriyel kökenli olanlardır. Günümüzde endüstriyel alandaki gelişmeler hızla artmakta ve her geçen gün değişik endüstri kuruluşları faaliyete geçmektedir. Endüstrinin her dalında farklı üretim işlemleri kullanılmakta, çeşitli maddelerden faydalanılmakta ve bu esnada kullanılan kimyasal maddelerin bir kısmı da atılmaktadır. Endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan

atıklar kendine özgü bazı özellikler taşırlar ve gerekli arıtım işlemlerine tabi tutulmadan alıcı ortama bırakılırlarsa ekosistemi olumsuz yönde etkilerler(16).

Kurşun, kilogram başına 13mg'lık değeriyle yerkabuğunda bulunan en yaygın ağır metaldir(11). Kurşun; akü, lehim, alaşım, pigment, kablo kınlanması, pas inhibitörleri, cephane, sırlama ve plastik stabilizörlerde kullanılır. Tetraetil ve tetrametil kurşun, araç yakıtlarında vuruntu önleyici olarak geniş kullanımlarından dolayı önemlidir. Bu nedenle eksoz emisyonlarıyla doğadaki kurşun konsantrasyonu büyük ölçüde artmıştır. Yapılan çalışmalarda; yağmur sularındaki kurşunun coğrafik modelinin yüzey sularındaki kurşun içeriğinde önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur(11,73).

Ekolojik sistemde istenmeyen derişimlerde ağır metal bulunması belli bir süre sonra ekolojik dengeyi bozar. Dolayısıyla bu zararlı maddelerin ekolojik sisteme girmeden önce bertaraf edilmesi gerekir. Sulardan ağır metallerin giderimi için değişik metotlar uygulanmıştır ve bu konuda araştırmalar devam etmektedir. Ağır metallerin gideriminde kullanılan yöntemler;

a-Emülsiyon Sıvı Membran Tekniğı,

b-Ultrafiltrasyon, Crossflow filtrasyon, Ters osmoz, Elektrodializ proseslerini içeren membran filtrasyonu,

c-Kimyasal çöktürme,

d-Aktif karbon ve doğal, artık ve/veya düşük maliyetli sorbentlerle(ağaç kabuğı, lignin, kitin, ölü biyokütle, alg, zeolit, kil, uçucu kül, turba, jelatinleşmiş kemik, yaprak, yosun, demir oksit ile kaplanmış kum, modifiye edilmiş yün, modifiye edilmiş pamuk, çay ve kahve posası, fındık v.b. kabukları, bitümlü kömür) adsorbsiyon(2),

e-İyon değıştirme,

f-Mikrobiyolojik giderimi içeren spesifik çalışmalar olarak sıralanabilir.

Membran arıtım prosesleri, sulardan çözünmüş ve kolloidal bileşenlerin ayrılmasında kullanılır. Membran arıtımında, su veya sudaki bileşenler membranın bir tarafından diğer tarafına basınç, elektriksel potansiyel ve konsantrasyon gradiyentinden kaynaklanan sürücü kuvvetler vasıtasıyla geçirilir. Bu esnada bileşenler membranların mikroskobik gözeneklerinde tutulurlar(14).

Sıvı membran ayırma tekniğinin Li tarafından 1968 yılında ilk keşfinden sonra bu teknik bir çok farklı bileşenin ayrılmasında kullanılmıştır(9,70). Bir ayırma tekniğı olarak emülsiyon sıvı membran prosesi, hidrokarbonların fraksiyonlanmasında, çevre

mühendisliğinde, hidrometalurji ve ilaç mühendisliğinde ve biyoloji ile ilgili mühendisliklerde yaygın bir şekilde kullanılır(3,71,72). Emülsiyon sıvı membran teknolojisinde madde veya kirleticiler giderilmekle kalmaz aynı zamanda konsantre edilirler(10). Toksik maddeleri çok düşük seviyelere indirme potansiyeline sahip olduğundan ideal bir biçimde atıksu arıtımına uygundur(77).

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(12). Bir ELM prosesi, iki birbirine karışmaz faz arasında bir emülsiyon oluşturulması ve ekstraksiyon için bu emülsiyonun üçüncü bir faza(sürekli faz) disperse edilmesiyle hazırlanır(6).

Çalışmamızda ağır metal giderimine yeni bir yaklaşım getirmek amacıyla, Türkiye’de henüz kullanılmayan ve dolayısıyla bu bağlamda yeni sayılabilecek bir teknik kullanılmıştır. Öncelikle, literatürde verilen ELM sistemlerinden hem farklı, hem de membran faz bileşenleri(çözücü:mineral oil+toluen; taşıyıcı-iyon değiştirici-ekstrakte edici:D2EHPA; yüzey aktif bileşen:SPAN80) bazında ekonomik olan bir ELM sistemi oluşturulmuştur.

Literatürdeki verilerin ortalama değerleri kullanılarak oluşturulan ELM sistemiyle, yapılan ilk denemede, sistemin kurşun, çinko, kadmiyum, bakır, krom, nikel ve kobalt iyonlarından kurşun iyonunu yüksek verimle(% 98,76) giderdiği görülmüştür. Buradan hareketle, kirletici olarak kurşun iyonu(Pb^{2+})’nun giderimi dikkate alınarak, ELM sistemini oluşturan ve sistem kinetiği ile fiziksel özelliklerini etkileyen parametreler tek tek ele alınarak bunların optimum değerlerinin belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Optimum parametre değerlerinin belirlenmesinde; kimyasal açıdan, en kısa sürede yüksek giderim(>%99) sağlanması dikkate alınmıştır. Optimum parametre değerleri kullanılarak oluşturulan ELM sistemleriyle, $1000mgPb^{2+}/L$ ’lik kirletici derişimleri yaklaşık 20 dakikalık bir arıtım işlemi sonunda $1mgPb^{2+}/L$ civarına indirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Toksik Kirlilik

Çevre kavramını oluşturan üç ana unsur; su, hava ve topraktır. İnsanlar yaşamsal aktiviteleri için gereksinimlerini bu unsurlardan karşılar, kullanır ve değiştirerek iade ederler. Çevreden alınıp değiştirilerek çevreye geri verilen parametreler, çevre kavramını oluşturan unsurların tolere etme sınırını aşarsa çevre kirliliği ortaya çıkar. Ayrıca; hızlı nüfus artışı, bilinçsiz sanayileşme, çarpık kentleşme, çevresel açıdan zararlı, eski teknolojilerin kullanımı ve yanlış tarımsal aktiviteler ile bilinçsiz arazi kullanımı çevre kirliliğini tetikleyen insan kaynaklı en önemli faktörlerdir.

Kirlenme sorununda endüstrinin katkısı giderek artmakta ve daha karmaşık yapıya bürünmektedir. Bu nedenle, kirliliği tanımlamak için şimdiye kadar kullanılan klasik parametreler yetersiz kalmakta, *öncelikli kirleticiler* olarak adlandırılan bir grup parametre su kirliliği kontrolünde her geçen gün daha fazla ağırlık kazanmaktadır. Önceleri doğal yapıya ters düşmeyen organik kirliliğe oranla, yeni üretilen kalıcı maddelerin oluşturduğu toksik kirlilik ön plana geçmiştir.

Çevrede bulunabilecek her türlü madde belirli bir konsantrasyonun üzerinde tüm organizmalar için zararlıdır. Bununla birlikte canlı yaşam için belirli miktarlarda alınması gereklidir. Doğal su ekosisteminde kirleticiler olarak kabul edilen yaklaşık 1500 adet madde vardır. Bu maddeler genelleştirilmiş olarak Tablo 2.1’de ve toksik kirleticilerin önemli türleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.1:Doğal sularda bulunan kirleticilerin genel sınıflandırılması

• Asitler ve alkaliler
• Anyonlar(sülfür,sülfat, siyanür v.b.)
• Deterjanlar
• Evsel atık ve tarımsal gübreler
• Besin işleme atıkları
• Gazlar(klor, amonyak v.b.)
• Metaller(kadmiyum, çinko, kurşun v.b.)
• Nutrientler(özellikle fosfat ve nitratlar)
• Yağlar
• Organik toksik atıklar(formaldehit, fenoller v.b.)
• Patojenler
• Pestisitler
• Poliklorlubifeniller
• Radionükleitler

Tablo 2.2:Önemli toksik bileşenler

Çeşitli endüstriyel proseslerden ortaya çıkan ve bazı tarımsal amaçlı kullanımlardan kaynaklanan kurşun, nikel, kadmiyum, çinko, bakır ve cıva gibi metaller .
<i>Ağır metal</i> terimi bir dereceye kadar açık değildir. Fakat atom numarası 20'den büyük bir çok metali kapsar; alkali metaller, toprak alkaliler, lantanit ve aktinitleri kapsamaz.
Organoklorlu pestisitler, herbisitler, PCB'ler, klorlu alifatik hidrokarbonlar, çözücüler, düz zincirli yüzey aktif maddeler, petrol hidrokarbonları, polinükleer aromatikler, klorlu dibenzo dioksinler, organo metalik bileşikler, fenoller, form aldehit gibi organik bileşikler .
Bu maddeler tarımsal ve bazı evsel kaynaklar ile değişik bir çok endüstriden kaynaklanırlar.
Klor ve amonyak gibi gazlar .
Siyanür, florür, sülfür ve sülfid gibi anyonlar .
Asit ve alkaliler .

Avrupa Ekonomik Topluluğu tarafından çok tehlikeli toksik bileşikler *Kara Liste*, daha az tehlikeli bileşikler *Gri Liste*'ye alınarak sınıflandırılmış ve Tablo2.3'de verilmiştir(42).

Tablo 2.3:Avrupa Ekonomik Topluluğu'nun Kara ve Gri Liste bileşenleri

L İ S T E N O 1 (K A R A L İ S T E)				
1	Organohalojenli bileşikler ve sucul ortamda bu bileşiklerden meydana gelen maddeler			
2	Organofosforlu bileşikler			
3	Organokalaylı bileşikler			
4	Sucul ortamda bulunan kanserojen aktiviteli maddeler(Liste 2'de verilen kanserojen maddeler buraya dahil edilir)			
5	Cıva ve bileşikleri			
6	Kadmiyum bileşikleri			
7	Dayanıklı mineral yağlar ve petrol hidrokarbonları			
8	Dayanıklı sentetik maddeler			
L İ S T E N O 2 (G R İ L İ S T E)				
1	Aşağıdaki metaloid veya metaller ve onların bileşikleri			
	1-Çinko	6-Selenyum	11-Kalay	16-Vanadyum
	2-Bakır	7-Arsenik	12-Baryum	17-Kobalt
	3-Nikel	8-Antimon	13-Berilyum	18-Talyum
	4-Krom	9-Molibden	14-Bor	19-Tellür
	5-Kurşun	10-Titanyum	15-Uranyum	20-Gümüş
2	Biyosidler ve onların Liste 1'de olmayan türevleri			
3	Sucul ortamdan alınarak insanlar tarafından tüketilen ürünlerin tat ve/veya kokusu üzerinde kötü etkilere sahip maddeler ve sudaki bu tür maddelerin artmasından sorumlu bileşikler			
4	Toksik veya dayanıklı silikonlu bileşikler ve suda bu tür maddeleri arttırabilen maddeler(biyolojik olarak zararsız veya suda hızlı bir biçimde zararsız maddelere dönüşenler hariç)			
5	İnorganik fosfor bileşikleri ve elemental bileşikler			
6	Petrol orijinli, dayanıklı olmayan hidrokarbonlar ve mineral yağlar			
7	Siyanürler; Florürler			
8	Özellikle amonyak ve nitrit gibi oksijen dengesi üzerinde zıt etkilere sahip olabilen belirli maddeler			

2.2. Ağır Metaller

Toksik maddeler, sularda düşük derişimlerde bulunmaları halinde bile canlı organizmalara zarar verebilir ve hatta ölümlerine neden olabilirler. Eser miktarlarda bile zararlı olabilen bu maddeler arasında en önemli grubu *ağır metal* olarak adlandırılan Sb, Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, Te, U, V, Zn, Cu gibi elementler oluşturur. Bu elementlerden bazıları periyodik tabloda ne ağır metal, ne de metal grubuna dahil olmamalarına rağmen tümü uygulamacılar tarafından ağır metal olarak sınıflandırılmıştır(68).

Metaller konsantrasyonları bakımından fazla ve az miktarda bulunanlar olmak üzere ikiye ayrılır ve yerkabuğunda miktarı binde birden az olan metallere *eser(iz) elementler* denir. Jeolojik devirler boyunca canlılar eser elementlerle çok az veya hiç etkileşimde bulunmamış olmaları ve bunun sonucunda uyum mekanizmalarının gelişmemiş olması sebebiyle eser elementlerden çok daha fazla etkilenirler(25).

Tablo 2.4:Atıksularında ağır metal bulunan çeşitli endüstriler

Sektör / Ağır Metal	Otomotiv	Azotlu Gübre	Fosforlu Gübre	Cam	Çimento	Deri	Metal	Petrol	Plastik Madde	Kağıt	Termik Santral	Çelik	Tekstil
Krom	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Siyanür	•						•	•	•			•	
Bakır	•			•			•	•			•		
Nikel	•						•						
Demir	•		•	•			•	•			•	•	
Çinko	•	•		•	•		•	•	•		•	•	
Kalay	•			•								•	
Kurşun	•						•	•					
Kadmiyum	•						•						

Çevreyi oluşturan unsurların kirlenmesinde en büyük pay sahibi endüstriyel kökenli olanlardır. Günümüzde endüstriyel alandaki gelişmeler hızla artmakta ve her geçen gün değişik endüstri kuruluşları faaliyete geçmektedir. Endüstrinin her dalında farklı üretim işlemleri kullanılmakta, çeşitli maddelerden faydalanılmakta ve bu esnada kullanılan kimyasal maddelerin bir kısmı da atılmaktadır. Endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atıklar kendine özgü bazı özellikler taşırlar ve gerekli arıtım işlemlerine tabi tutulmadan

alıcı ortama bırakılırlarsa ekosistemi olumsuz yönde etkilerler. Atıksularında ağır metal bulunduran endüstriler Tablo 2.4’de verilmiştir(16).

Öncelikli kirletici olarak sınıflandırılan iz elementlerin fazla miktarları suyun faydalı kullanımını engellemesine karşın bir kısmı suların önemli bileşenlerindendir ve biyolojik hayatın devamlılığı için gereklidirler. Örneğin bu elementlerden bazılarının ortamda yeterli miktarda olmaması alg büyümesini engeller(59). Ekolojik açıdan önemli bazı ağır metallerin fonksiyonları Tablo 2.5’de verilmiştir(25).

Tablo 2.5:Canlı için gerekli bazı eser elementler ve fonksiyonları

Eser (iz) Element	F O N K S İ Y O N
Bakır	Hemosiyaninde bulunur ve oksitleyici enzimler için gereklidir.
Çinko	Bir çok enzimi aktive eder.
Demir	Canlı için en önemli geçiş elementi; hemoglobin ve enzimlerde bulunur.
Kalay	Fonksiyonu bilinmemekle birlikte fareler için gereklidir.
Kobalt	Bir çok enzimi aktive eder ve vitamin 12’de bulunur.
Krom	Gelişmiş hayvanlarda bulunur ve insulini aktive eder.
Mangan	Bazı enzimleri aktive eder.
Molibden	Bazı enzimleri aktive eder.
Vanadyum	İlkel bitkilerde, deniz hayvanlarında ve insanda bulunur.

Metalik kirlenmelerin çoğu sularda toplanır. Sularda toplanma çözünme şeklinde olabileceği gibi, sediment yapıda birikme biçiminde de olabilir. Metalik kirlenmeler, organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamazlar. Ancak metalin bir başka bileşiğine dönüşüm gerçekleşebilir. Bu esnada metil cıva gibi metalin çok toksik ve suda çözünen bileşiği de oluşabilir. Bunlara ilave olarak metalik kirlenmeler; konveksiyon, rüzgar ve sular vasıtasıyla taşınırlar. Bu durum, kirliliğin seyrelmesi gibi avantajın yanında temiz ortamların kirlenmesi gibi zararları da doğurur.

Toksik metal bileşikleri nehir, yağmur ve kar sularıyla deniz, göl, gölet ve baraj gibi alıcı ortamlara taşınmasının yanında, topraktan sızma vasıtasıyla az oranda olsa bile yeraltı sularına da karışabilir. Toprakta izin verilen ağır metal konsantrasyonları ve toksik seviyelerdeki ağır metallere maruz kalmış topraktan elde edilen ürünlerde meydana gelen olumsuzluklar Tablo 2.6’da verilmiştir(37).

Tablo 2.6:Toprakta izin verilen ağır metal derişimleri ve toksisiteye duyarlı toprak ürünleri üzerine ağır metallerin etkisi

Ağır Metal	Sınır Değer		Ü r ü n l e r d e G e n e l H a s a r	Duyarlı Ürünler
	mg/kg	g/ha		
Kurşun	100	2000	koyu yeşil yapraklar, yaşlı yapraklarda kıvrılma, bodurlaşma ve küçük yaprak oluşumu, küçük kök oluşumu	turp marul
Kadmiyum	3	33	yaprak kenarlarında kahverengi renk farklılığı, kloroz, yaprak sapı ve damarlarda kızarma, kök gelişiminin durması ve köklerin kahverengi renk alması	sebzeler
Krom	100	2000	genç yapraklarda kloroz, kök gelişiminin durması	sebzeler
Bakır	100	2000	koyu yeşil yaprak ve daha sonra demire bağlı kloroz, kısa ve ince kılcal kök sistemi, kötü kardeşlenme	tahıllar sebzeler narenciye
Nikel	50	330	genç yapraklarda damarlar arasında sararma, grimsi-yeşil yapraklar, kök gelişiminin azalması ve dengesiz kök sistemi, diğer besin elementlerinin alınımının engellenmesi	tahıllar
Cıva	2	42	aşırı derecede bodurlaşma ve çimlenme zorluğu, yaprakta kloroz ve yaprak uçlarında kahverengi renk farklılıkları	ş. pancarı mısır güllgiller
Çinko	300	5000	yaprak ucu ve kenarlarında kloroz ve daha sonra nekrotik lekeler, genç yapraklarda damarlar arası sararma, genelde geç büyüme, dengesiz kök sistemi	tahıl ıspanak
Arsenik			yaşlı yapraklarda kırmızı-kahverengi nekrotik lekeler, köklerde kahverengi lekeler, sürgün gelişiminin sekteye uğraması	sebzeler
Kobalt			kloroz, yaprak kenar ve ucunun beyaz bir görünüm alması	sebzeler

Tablo 2.7:Deniz ortamında ağır metallerin durumu

Element	Doğal Derişim (mg/L)	Taşınma Şekli	Kirlilik Grubu
Krom	0,04	Direk atma, Atmosfer	4c
Demir	10	Akarsu	4c
Bakır	1	Direk atma, Akarsu	3c
Çinko	2	Direk atma, Akarsu	3c
Kadmiyum	0,02	Atmosfer, Akarsu	2c
Cıva	0,1	Atmosfer, Akarsu	1b
Kurşun	0,02	Atmosfer, Akarsu	1a
Arsenik	2	Direk atma	1c
Antimon	0,45	Direk atma	2c
Selenyum	0,45	Bilinmeyen	3c
1-4:azalan önem sırası; a:dünya çapında, b:bölgesel, c:yerel			

Tabii şartlar altında denizlerdeki ağır metallerin en önemli kaynağı olarak nehirler görülmektedir. Genel olarak sucul sistemdeki ağır metallerin çoğu askıdaki madde ve sedimentler üzerine bağlıdır. Tatlı su ve tuzlu su karıştığında çeşitli fizikokimyasal değişimlerin meydana gelmesi ve su hızının azalmasıyla çökelme miktarının artmasından dolayı parçacık halindeki nehir yükünün sadece bir kesri denizlere ulaşır. Deniz ortamında bulunan ağır metal ve derişimleri Tablo 2.7’de verilmiştir(31).

İçme ve kullanma suları doğal kaynaklardan temin edildiğinden bünyelerinde çeşitli toksik metaller bulunabilir(25). Halk sağlığı açısından çeşitli ülkelerde maksimum müsaade edilebilen iz element konsantrasyonları belirlenmiştir. Tablo 2.8’de WHO(Dünya Sağlık Teşkilatı), Türkiye, Avrupa ve Amerika’daki İçme Suyu Standartlarında yer alan iz element konsantrasyonları verilmiştir(17,55,58).

Tablo 2.8:Bazı eser elementler için içme suyu standartları

İz Element	Maksimum Konsantrasyon (mg/L)			
	Türkiye (TS 266)	Amerika (U.S. EPA)	Avrupa	WHO
Antimon		0,006		
Baryum		2	0	0
Berilyum		0,001		
Kadmiyum	0,01	0,005	0,01	0,01
Krom(6+)	0,05	0,1*	0,05	0
Bakır	1,5	1,0	0,05	1,5
Kurşun	0,05	0,05	0,1	0,1
Cıva		0,002	0	0,001
Nikel		0,1		
Selenyum	0,01	0,05	0,01	0,01
Talyum		0,002		
Arsenik	0,05	0,05	0,05	0,05
Asbest		7		
Siyanür	0,2	0,2	0,05	0,05
Demir	1,0	0,3	0,1	1,0
Mangan	0,5	0,05	0,05	0,5
Çinko	15,0	5,0	5,0	15,0

*:toplam krom

Metallerin toksik etkileri; kimyasal özelliklerine, organizmaya giriş yoluna, alıcı organizmanın yaş ve gelişim durumuna, organizmaya giren miktarına ve süresine bağlı olarak değişmektedir. İnsanlar tarafından alınan eser elementler ve insan bünyesinde meydana getirdiği olumsuzluklar Tablo 2.9’da verilmiştir(25,73).

Tablo 2.9:İnsanlar tarafından alınan eser elementler ve insan bünyesinde meydana getirdiği olumsuzluklar

Ağır Metal	Alınan Miktar (mg/gün)		Toksik Değer (mg/gün)	Vücuttaki Toplam Değer (mg/kişi)	Vücutta Yarılanm Süresi (gün)	Olumsuzluklar
	Besin ve Su	Hava				
Antimon	0,1	0,0017	100	7,9	38	akut etki; kusma, ishal ve ölüm kronik etki; kan basıncında artma, ülser, katarakt, bronşit, amfizem, göz iltihabı, dişlerde leke, pasif verem, göğüs zarı iltihabı, deride kabarcıklanma ve yoğun sivilce
Bakır	1,325	0,0014	250-500	72	80	akut etki; kusma, ishal, mide bulantısı kronik etki; siroz, karaciğerde kabarmalar, kronik kalp hastalıkları
Baryum	0,735	0,03	200	22	65	akut etki; sinir sistemi tahribatı, damar daralması, ölüm kronik etki; kalp rahatsızlıkları
Berilyum	0,012	0,00004		0,03	180	akut etki; akciğer iltihabı kronik etki; akciğerde kabarmalar, deride yara oluşumu
Cıva	0,025				70	akut etki(inorganik); doku çatlaması, sinir ve böbrek karaciğer rahatsızlığı, kalp damarı, böbrek, karaciğer, mide-barsak sistemi ve gırtlak iltihaplanmaları, salgı bezlerinde şişme, ağız iltihabı, diş yumuşaması, sinir sistemi ve akciğer dokusu tahribatı kronik etki(inorganik); titreme, diş eti iltihabı, zihinsel rahatsızlık organik cıva; adale koordinasyon bozukluğu, bulanık görme, keyifsizlik, duyma ve görme bozukluğu, ölüm
Çinko	14,5	0,0168		2300	933	akut etki; kusma, ateş, mide krampları, ishal kronik etki; karın boşluğu rahatsızlığı, kansizlik, barsak derisi iltihabı
Kadmiyum	0,16	0,0074	3	50	200	kronik etki; böbrek rahatsızlıkları, kemik kırılma hastalığı
Kalay	7,3	0,0006	2000	17	35	akut etki; kusma, ishal, yorgunluk, baş ağrısı
Kurşun	0,3	0,046		12	1460	akut etki; hissizlik, hareketsiz kalamama, dikkatsizlik, baş ağrısı, kaslarda titreme, karında kramplar, böbrek ve beyin tahribatı kronik etki; yorgunluk, uykusuzluk, alınganlık, baş ve eklem ağrıları, ruhsal rahatsızlıklar, kaslarda zayıflama, sindirim sistemi bozuklukları, yüksek tansiyon
Krom	0,245	0,0011	200	1,8	616	akut etki; sindirim sistemi hasarı, kan yapısının bozulması, ölüm kronik etki; akciğer kanseri
Mangan	4,4	0,0288		12	17	kronik etki; anemi, deri ve böbrek rahatsızlığı, kas ağrısı, hissizlik
Nikel	0,6	0,00236		10	667	akut etki; mide bulantısı, kusma, karın ağrısı, ishal, sersemleme, hissizlik, baş ağrısı, öksürük, nefes darlığı kronik etki; burun ve sinüslerde rahatsızlık, akciğer kanseri, deri tahribatı

Bir çok ağır metal aerobik ve anaerobik biyolojik sistemlere toksik etki yapar. Şartlandırmadan sonra, daha yüksek konsantrasyonlarındaki metal iyonları prosesteki biyokütle vasıtasıyla tolere edilebilir. Biyolojik arıtımı etkileyen ağır metaller ve konsantrasyonları Tablo 2.10'da verilmiştir. Bazı faktörler ağır metal toksisitesini etkilemektedir. Nikel ve krom kompleks oluşturmamakla birlikte ağır metaller çamurla aktif olarak kompleks oluşturur. Bu durum çamur yaşı ile de ilişkilidir. Arıtılan suyun sertliği de metal toksisitesinde etkilidir. Ağır metalin durumu ve atıksudaki kompleksleştirici ajanların mevcudiyeti toksik konsantrasyon seviyesini etkiler. Bu özellikler dikkate alındığında; spesifik bir atıksu için ağır metal toksisitesini tahmin etmek imkansızdır ve deneysel çalışmaların yapılması gerekir.

Tablo 2.10:Biyolojik arıtma proseslerini inhibe eden ağır metaller(16)

Ağır Metal	K o n s a n t r a s y o n (m g / L)		
	Aerobik Prosesler	Anaerobik Çürütme	Nitrifikasyon
Bakır	1,0	1,0	0,5
Çinko	5,0	5,0	0,5
Krom(6+)	2,0	5,0	2,0
Krom(3+)	2,0	2000≥	yetersiz veri
T. Krom	5,0	5,0	yetersiz veri
Nikel	1,0	2,0	0,5
Kurşun	0,1	yetersiz veri	0,5
Bor	1,0	yetersiz veri	yetersiz veri
Kadmiyum	yetersiz veri	0,02	yetersiz veri
Gümüş	0,03	yetersiz veri	yetersiz veri
Vanadyum	10	yetersiz veri	yetersiz veri
Siyanür	yetersiz veri	1,0	2,0

2.2.1. Arsenik(As)

3-, 0, 3+, 5+ oksidasyon basamaklarında bulunur. Yerkabuğuna genelde arsenik sülfür veya metal arsenat ve arsenür olarak geniş bir biçimde yayılmıştır. Başlıca arsenik bileşikler ve özellikleri Tablo 2.11'de verilmiştir.

Çevredeki arsenik kaynakları, ticari ve endüstriyel olarak cam ve boya maddeleri, pestisit, herbisit ve insektisitler, tekstil, kağıt, metal yapıştırma, cephan yapımı, maden atıkları ve fosil yakıt yakılması; bakır, altın ve kurşun rafinasyonu ara ürünleridir(11,73).

Tablo 2.11:Arsenik bileşikleri ve özellikleri

Bileşik	Moleküler Formül	Çözünürlük (g/L)
Arsenik	As	-
Arsenik trioksit	As ₂ O ₃	37 (20°C)
Arsenik pentaoksit	As ₂ O ₅	1500 (16°C)
Arsenik sülfür	As ₂ S ₃	5.10 ⁻⁴ (18°C)
Dimetil arsinik asit	(CH ₃) ₂ AsO(OH)	829 (22°C)
Kurşun arsenat	PbHAsO ₄	çok az
Potasyum arsenat	KH ₂ AsO ₄	190 (6°C)
Potasyum arsenit	KAsO ₂ .HAsO ₂	

Arsenik sulara doğal mineral ve madenlerin çözülmesiyle, endüstriyel atıksulardan ve atmosferik partiküllerden karışır. Sudaki birincil formları arsenit(AsO₂⁻; As³⁺) ve arsenat(AsO₄³⁻; As⁵⁺) iyonlarıdır. Oksijen içeriği iyi olan sulara genelde As⁵⁺ formunda bulunur. İndirgen şartların geçerli olduğu yeraltı suları ve derin göl sedimentlerinde baskın formu As³⁺ dır. Çözünürlüğü kimyasal formuna ve pH'ya bağlıdır. H₂O, OH⁻ ve S²⁻ ile ligand yapabilir(11). Doğal sulara arsenik seviyesi genellikle 1-2 µg/L arasındadır. Havadaki arsenik derişimi 0,4ng/m³-30ng/m³ arasında değişir. Endüstriyel kaynakların yakınında daha yüksek derişimlerde bulunur(73).

2.2.2. Baryum(Ba)

İz element olarak hem volkanik hem de tortul kayalarda mevcuttur. Yaygın olarak baryum sülfat(barit) ve daha az yaygın baryum karbonat(vitherit) biçiminde bulunur. Başlıca baryum bileşikleri ve özellikleri Tablo 2.12'de verilmiştir. Baryum sülfat ve baryum karbonatı içeren baryum bileşikleri; plastik, kauçuk, elektronik eşyalarda, seramik sırlanması ve minelenmesinde kullanılır. Kayganlaştırıcı ilavesi olarak cam, tuğla ve kağıt yapımında, eczacılık ve kozmetikçilikte, çeliğin sertleştirilmesi işleminde, petrol ve gaz endüstrisinde delme çamurunda ıslatıcı ajan olarak kullanılır.

Baryum ve bileşikleri sulara birincil olarak doğal kaynaklardan ulaşır. Asetat, nitrat ve halojen tuzları suda çözünür; karbonat, kromat, florür, okzalit, fosfat ve sülfatlı tuzları tam olarak çözünmez. Baryumlu bileşiklerin çözünürlüğü pH'nın azalmasıyla artar. Organik baryum bileşikleri iyoniktir ve suda hidroliz olurlar.

Tablo 2.12: Baryum bileşikleri ve özellikleri

Bileşik	Moleküler Formül	Çözünürlük (g/L)
Baryum sülfür	BaS	oldukça çözünür
Baryum klorür	BaCl ₂	310 (0°C)
Baryum oksit	BaO	15 (0°C)
Baryum hidroksit	Ba(OH) ₂	39 (20°C)
Baryum bromür	BaBr ₂	980 (0°C)
Baryum nitrat	Ba(NO ₃) ₂	92 (20°C)
Baryum nitrit	Ba(NO ₂) ₂	675 (20°C)
Baryum sülfat	BaSO ₄	0,0029 (30°C)
Baryum asetat	Ba(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	770 (26°C)

Baryum genel olarak havada, endüstriyel emisyonların özellikle kömür ve dizel yakıtın yanması ile atık yakılmasının bir sonucu olarak partiküler formda mevcuttur. 0,0015µg/m³ ile 0,95µg/m³ arasında değişen konsantrasyonları ölçülmüştür(73).

2.2.3. Kadmiyum(Cd)

Kadmiyum 2+ oksidasyon basamağına sahip bir metaldir. Kimyasal olarak çinkoya benzerdir ve doğal olarak sülfür cevherlerinde çinko ve kurşunla birlikte bulunur(73). Elektrokaplama endüstrisi en büyük kadmiyum atığı kaynağıdır. Diğer başlıca kaynakları boya, metal alaşımlama, seramik üretimi, tekstil ve kimyasal madde endüstrisi ile maden drenajları, fosfatlı gübre endüstrisi, nükleer reaktörlerdir(11,73).

Kadmiyumun sudaki çözünürlüğü suyun asiditesinden önemli ölçüde etkilenir. Sedimentte veya askıdaki partiküllerde mevcut kadmiyum asidite artışıyla çözünür forma geçer. İçme sularının kirlenmesi, su ısıtıcısı ve musluklarda bulunan kadmiyumlu lehimlerin safsızlığından ileri gelir.

Kadmiyumun havadaki en önemli bileşeni partiküler haldeki kadmiyum oksittir. Sigara içilen ortamlarda kadmiyum konsantrasyonu yüksektir. Günde 20 adet sigara içiminden kaynaklanan kadmiyum maruziyeti 2µg-4µg arasındadır(73).

2.2.4. Krom(Cr)

Yerkabuğuna geniş bir şekilde yayılmıştır. 2+ ile 6+ arasında oksidasyon basamaklarına sahiptir. Toprak ve kayalar çok az miktarda 3+ krom içerirler. Başlıca

krom bileşikleri Tablo 2.13’de verilmiştir(73). Atık kromun en önemli kaynaklarından biri metal kaplama ve otomobil parçası üreten endüstrilerdir. Ayrıca krom ve tuzları deri endüstrisinde, katalizör, pigment ve boya, fungusit üretiminde, seramik ve cam endüstrisinde, fotoğrafçılıkta ve korozyon kontrolünde kullanılırlar(11,73).

Tablo 2.13:Krom bileşikleri ve özellikleri

Bileşik	Moleküler Formül	Çözünürlük (g/L)
Krom	Cr	çözünmez
Krom klorür	CrCl ₃	çok az çözünür
Potasyum kromat	K ₂ CrO ₄	790
Kromit	Cr ₂ O ₃	çözünmez
Krom(VI) oksit	CrO ₃	624

Krom(III) ve krom(VI) içeren bileşenlerin dağılımı, redoks potansiyeline, pH’ya, oksitleyici ve indirgeyici maddelerin mevcudiyetine, redoks reaksiyonlarının kinetiğine, krom(III) komplekslerinin oluşumuna veya çözünmez krom(III) tuzlarına ve toplam krom konsantrasyonuna bağlıdır. Çevrede, krom(VI) yaygın olarak CrO₄²⁻(kromat) veya HCrO₄⁻(bikromat) olarak; krom(III) Cr(OH)_n⁽³⁻ⁿ⁾⁺ olarak oluşur.

Suda krom(III), hidroksitleri ve kompleksleri formunda pozitif bir iyondur ve nispeten yüksek pH değerlerinde adsorbe olur. Yüzey sularında krom(III)’ün krom(VI)’ya oranı değişkendir. Genelde krom(VI) tuzları krom(III)’e oranla daha çözünürdür. Yüzey sularının doğal toplam krom konsantrasyonu 0,5µg/L-2µg/L ve çözünmüş krom içeriği 0,02µg/L-0,3µg/L arasındadır. Yüzey sularının krom içeriği endüstriyel aktivitenin büyüklüğünü aksettirir. Yeraltı sularındaki krom konsantrasyonu düşüktür(<1µg/L). Havada krom, aerosol formunda bulunur. Islak ve kuru partiküler halde çöker. Krom hem üç hem de altı değerlikli olarak atmosfere verilir. Analitik zorluklarından dolayı havadaki krom türlerinin konsantrasyonu üzerine çok az veri vardır. Sigara içiminin bir sonucu olarak bina içi konsantrasyonu(yaklaşık 1000ng/m³) bina dışına oranla 10-400 kat daha fazla olabilir(73).

2.2.5. Bakır(Cu)

Bakır doğal sularda oldukça yaygın bir iz elementtir. Başlıca bakır bileşikleri ve özellikleri Tablo 2.14’de verilmiştir.

Tablo 2.14:Bakır bileşikleri ve özellikleri

Bileşik	Moleküler Formül	Çözünürlük (g/L)
Bakır klorür	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	710 (0°C); 1080 (100°C)
Bakır nitrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1380 (0°C); 12700 (100°C)
Bakır sülfat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	320 (0°C); 2030 (100°C)

Bakır önemli bir ısı ve elektrik ileticisidir. Su borularında, çatı kaplamalarında, ev eşyalarında, kimyasal ekipmanlarda, pirinç ve bronz gibi bazı alaşımlarda kullanılır. Bakır oksitler, klorürler, sülfatlar, etanatlar, bromürler ve karbonatlar; pestisit, fungusit, algisit yapımında, inorganik boyalarda, fotoğrafçılıkta, tohum dezenfektanlarında ve elektroformlarda yaygın olarak kullanılır. Endüstriyel atıksularda bakırın başlıca kaynağı metal temizleme ve kaplama banyolarını içeren endüstrilerdir. Bakır içeren atıksuların diğer kaynakları; kağıt, gübre, petrol ve boya endüstrileridir.

Tek değerlikli bakır sucul ortamlarda stabil değildir. Bunlardan sadece Cu_2O ve Cu_2S bileşikleri suda çözünmez ve belirli bakır(I) kompleksleri sucul oramda stabildir. Sülfat ve klorürlü bakır tuzları düşük pH'lı sularda oldukça çözünürdür; fakat normal alkaliniteye sahip sularda hidrolize olurlar ve çökebilirler(11,73).

İçme sularında doğal bakır konsantrasyonları litre başına birkaç mikrogram civarındadır. Sertlik, pH, anyon ve oksijen konsantrasyonu, sıcaklık ve boru sisteminin teknik şartları gibi özelliklere bağlı olarak konsantrasyonu litre başına birkaç miligram ulaşabilir.

2.2.6. Kurşun(Pb)

Kurşun, kilogram başına 13mg'lık değeriyle yerkabuğunda bulunan en yaygın ağır metaldir. Doğada kurşunun çeşitli stabil izotopları mevcuttur. Fazlalık sırası ^{208}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb ve ^{204}Pb biçimindedir(73).

Kurşun; akü, lehim, alaşım, pigment, kablo kınlanması, pas inhibitörleri, cephane, sırlama ve plastik stabilizörlerde kullanılır. Tetraetil ve tetrametil kurşun, araç yakıtlarında vuruntu önleyici olarak geniş kullanımlarından dolayı önemlidir. Bu nedenle eksoz emisyonlarıyla doğadaki kurşun konsantrasyonu büyük ölçüde artmıştır. Yapılan çalışmalarda; yağmur sularındaki kurşunun coğrafik modelinin yüzey sularındaki kurşun içeriğinde önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur(11,73).

Kurşun birincil olarak sülfür veya oksitleri formunda kayalarda oluşur ve kurşunlu minerallerin çözünmesinin bir sonucu olarak doğal sularda 0,4mg/L–0,8mg/L arasındaki konsantrasyonlarda kurşun bulunur. Kurşun hidroksit ve karbonatlarının çözünürlükleri, doğal sularda mevcut kurşun konsantrasyonunun kontrolünü sağlar. Çözünürlük sınırı alkali sularda düşüktür. 100mg/L'den fazla bikarbonat derişimi ve pH değeri 8 olan içme sularında kurşun bulunabilir.

Havadaki kurşun konsantrasyonu, yola yakınlık ve nokta kaynakları da içeren bir çok faktöre bağlıdır. Kurşun tasfiye haneleri, pil ve akü tesisleri gibi önemli kaynakların çevresinde havadaki kurşun derişimi $0,3\mu\text{g}/\text{m}^3$ – $4\mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değıştiğı bulunmuştur. Havadaki ortalama konsantrasyonu $0,2\mu\text{g}/\text{m}^3$ tür. Bu konsantrasyon üzerinden yapılan hesaplamalar sonucunda; havadan kurşun alımı küçük çocuklar için $0,5\mu\text{g}/\text{gün}$, yetişkinler için $4\mu\text{g}/\text{gün}$ olduğu bulunmuştur(73).

2.2.7. Cıva(Hg)

Cıva, klor ve kostik sodanın elektrolitik üretiminde katot olarak, elektrikli aletlerde, kontrol aletlerinde(şalterler, termometre ve barometreler), laboratuvar cihazlarında, dental amalgamlarda, fungusit, antiseptik, ilaç ve elektrot yapımında kullanılır. Diğer cıva içeren atıksu kaynakları, patlayıcı madde, fotoğraf, kağıt, ilaç ve boya endüstrileridir(11,73).

Elemental cıva buharları çözünmez, cıva(II)klorür kolayca çözünür; cıva(I)klorür daha az çözünür ve cıva sülfür çok düşük çözünürlüğe sahiptir. Elemental cıva oksijenli ortamda çözünebilir ve merkürük oksit tuzlarını meydana getirebilir. Bu tuzlar göl ve akarsuların dip sedimentlerine ve minerallerine adsorbe olurlar. İnorganik cıva metilasyonunun, tatlı su ve deniz suyu katmanlarında olduğu görülmüştür. Toprakta ve balık yüzeyindeki mukoz materyalden izole edilen *Pseudomonas spp.* bakterisi aerobik şartlar altında cıvayı metilleştirebilmektedir. Metan sentetaz enzimine sahip bazı anaerobik bakteriler de cıva metilasyonu yapabilirler. Metil cıva(monometil cıva) oluşur oluşmaz proteinlere sıkı bağlanmasının bir sonucu olarak hemen besin zincirine girer(73). Doğal sularda cıvanın normal seviyesi $0,5\mu\text{g}/\text{L}$ – $5\mu\text{g}/\text{L}$ arasında değışir. Yağmur suyundaki cıva seviyeleri $5\text{ng}/\text{L}$ – $100\text{ng}/\text{L}$ aralığında olmakla beraber ortalama seviyesi $1\text{ng}/\text{L}$ kadardır. İçme sularında ortalama cıva konsantrasyonu $25\text{ng}/\text{L}$ dir. Havadaki cıva konsantrasyonu ise $2\text{ng}/\text{m}^3$ – $10\text{ng}/\text{m}^3$ aralığındadır(11,73).

2.2.8. Çinko(Zn)

Çinko, hemen hemen bütün volkanik kayalarda az miktarda bulunur. Birincil çinko filizleri sülfürlü bileşikleridir. Çinko korozyona dirençli alaşım ve pirinç üretiminde, demir ve çelik ürünlerinin galvanizlenmesinde, beyaz pigment olarak kauçukta ve pestisit yapımında kullanılır. Ayrıca kağıt, boya, metal işleme ve kaplama endüstrilerinin atıksularında bulunur.

Doğal yüzey sularında çinko konsantrasyonu genelde $10\mu\text{g/L}$ 'nin altında, yeraltı sularında $10\mu\text{g/L}$ - $40\mu\text{g/L}$ arasındadır. Çinkonun kimyasal davranışı, kadmiyumunkine çok benzerdir. Her iki metalde suda $2+$ oksidasyon basamağında bulunur. Çinko klorür ve çinko sülfat suda oldukça çözünürdür ve hidrolize olarak ortamın pH'sını düşürürler. Havadaki çinko konsantrasyonu kırsal atmosferde 10ng/m^3 - 100ng/m^3 , kentsel atmosferde 100ng/m^3 - 500ng/m^3 aralığındadır(11,73).

2.3. Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Ekolojik sistemde istenmeyen derişimlerde ağır metal bulunması belli bir süre sonra ekolojik dengeyi bozar. Dolayısıyla bu zararlı maddelerin ekolojik sisteme girmeden önce bertaraf edilmesi gerekir. Sulardan ağır metallerin giderimi için değişik metotlar uygulanmıştır ve bu konuda araştırmalar devam etmektedir. Ağır metallerin gideriminde kullanılan yöntemler;

a-*Emülsiyon Sıvı Membran Tekniğı,*

b-Ultrafiltrasyon, Crossflow filtrasyon, Ters osmoz, Elektrodializ proseslerini içeren membran filtrasyonu,

c-Kimyasal çöktürme,

d-Aktif karbon ve doğal, artık ve/veya düşük maliyetli sorbentlerle(ağaç kabuğı, lignin, kitin, ölü biyokütle, alg, zeolit, kil, uçucu kül, turba, jelatinleşmiş kemik, yaprak, yosun, demir oksit ile kaplanmış kum, modifiye edilmiş yün, modifiye edilmiş pamuk, çay ve kahve posası, fındık v.b. kabukları, bitümlü kömür) adsorbsiyon(2),

e-İyon değıştirme,

f-Mikrobiyolojik giderimi içeren spesifik çalışmalar olarak sıralanabilir.

2.3.1. Membran Prosesler

Membran arıtım prosesleri, sulardan çözünmüş ve kolloidal bileşenlerin ayrılmasında kullanılır. Membran arıtımında, su veya sudaki bileşenler membranın bir tarafından diğer tarafına basınç, elektriksel potansiyel ve konsantrasyon gradiyentinden kaynaklanan sürücü kuvvetler vasıtasıyla geçirilir. İster istemez partiküller membranların mikroskopik gözeneklerinde tutulurlar(14).

Selüloz asetat, poliakrilanitril, polisülfon, alüminyum oksit ve seramik malzemeler membranların yapımında kullanılan maddelerden bazılarıdır.

Membran ayırma prosesleri, işletme biçimlerinin ve dolayısıyla kullanılan membranın çeşidine göre; elektrodializ, ters osmoz, ultrafiltrasyon, crossflow filtrasyon olmak üzere farklı proseslere ayrılabilir(38).

2.3.1.1. Elektrodializ

Elektrik potansiyelinin etkisiyle sudan inorganik iyonların gideren prosestir. Elektrodializ prosesinde iyonları seçici olarak geçiren bir seri membran kullanılmaktadır. Bir membran katyonları geçirip anyonları tutarken, diğer membran anyonları geçirip katyonları tutar. İçerisinden elektrik akımının geçtiği birbiri ardına sıralanan membranlarla paralel bölmeler oluşturularak elektrodializ hücreleri oluşturulur. Katyonlar katyon seçici membrandan geçerek katoda yönelirken anyon seçici membranlar katyonların geçişini engeller. Karşıt etki anyonlar için de gözlenir. İyonlar bir hücrede giderilirken diğer hücrede konsantre olurlar.

2.3.1.2. Ters Osmoz

Uçucu olmayan bir maddenin çözeltisi ile çözücü, yalnız çözücüğü geçiren yarı geçirgen bir membran ile ayrılacak olursa; çözücü, çözelti içine geçerek çözeltiyi seyreltme eğilimi gösterir. Bu esnada sıvı yükseklikleri arasında fark meydana gelir. Bu yükseklik farkı osmotik basıncın bir göstergesidir. Su seviyesi yüksek(çözelti) tarafa denge basıncından daha büyük bir basınç uygulanırsa çözücü tersine bir yönde hareket etmeye zorlanır. Bu işleme *ters osmoz* denir ve yarı geçirgen membran vasıtasıyla bir yanda safsızlıklar diğer tarafta saf çözücü elde edilmiş olur.

2.3.1.3. Ultrafiltrasyon

Yüksek molekül ağırlığına sahip çözülmüş maddeleri, mikroorganizmaları ve askıda katı maddeleri sıvıdan uzaklaştıran bir ayırma prosesidir. Bu yöntem safsızlaştırılacak sıvının yüksek hızla membran yüzeyine paralel akımıyla gerçekleşir. Giriş ve çıkış arasındaki basınç farkı sebebiyle akım yönüne dik doğrultuda ayırma işlemi gerçekleşir.

2.3.2. Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme; giderilmesi düşünülen maddenin zor çözünen tuzunun oluşturulması esasına dayanır. Hemen hemen bütün ağır metallerin, çözünürlüğü çok az olan ortak tuzları hidroksit ve sülfürlerdir. Bu nedenle kurşunun karbonatla çöktürülmesi ve özel durumlarda diğer güç çözünen tuzların oluşturulmasına dayanan yöntemler dışında hidroksit ve sülfür çöktürmesi kullanılmaktadır. Bunlardan hidroksit çöktürmesi, uygulama kolaylığı, ekonomik olması ve çamur uzaklaştırmasının kolaylığı açısından daha yaygın bir uygulamaya sahiptir.

2.3.3. Adsorbsiyon

Adsorbsiyon prosesinde, çözeltideki moleküler ve adsorbe edici madde arasında dengesiz kuvvetlerden oluşan çekim kuvvetleriyle(van der Waals) katı yüzeye moleküller kendiliğinden tutunurlar. Adsorbsiyon olması için ortak bir yüzeyde konsantrasyon değişimi olmalıdır. Çözeltideki adsorbe olan maddenin konsantrasyonu desorbsiyona eşit oluncaya kadar azalır ve böylece dengeye ulaşılır.

Adsorbsiyon fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki çeşittir. Fiziksel adsorbsiyonda tanecığın üzerine adsorbe edilen moleküller fiziksel kuvvetlerle yüzeye bağlanarak birden fazla tabaka oluşturabilir. Kimyasal adsorbsiyonda, adsorbe edici madde ile adsorbe olan madde arasında kimyasal bağlar oluşur. Ağır metal giderimi için aktif karbon kullanımıyla düşük seviyede metal konsantrasyonlarının giderimi gerçekleştirilebilmektedir. Bununla birlikte ekonomik açıdan aktif karbon kullanımının sınırlanması söz konusudur.

Başlıca adsorbe edici maddeler arasında, aktif karbon, aktif silika, alümina, silika jel, fuller toprağı ve makroporoz reçineler sayılabilir.

2.3.4. İyon Değiştirme

İyon değiştirme, iyonların çözeltiden katı bir yüzeye yada katı bir yüzeyden çözeltiye transfer edildiği bir işlemdir. Bu işlem temelde çözelti içerisindeki iyonların katı bir yüzeyde elektrostatik güçlerle tutulan benzer yüklü iyonlarla değiştirilmesi esasına dayanır. Doğal ve sentetik iyon değiştirme kolonlarında pozitif yüklü iyon konsantrasyonu negatif yüklü iyon konsantrasyonuna eşittir. Yani iyon değiştirme kolonları elektriksel yük bakımından nötrdür.

İyon değiştirme işleminde doğal ve sentetik materyaller kullanılmaktadır. Çeşitli metallerin giderimine yönelik sentetik reçineler geliştirilmiştir. Ağır metal gideriminde etkin bir yöntem olmasına rağmen uygulama ekonomik açıdan sınırlanmaktadır. Genelde karşılaşılan sentetik katyon değiştiriciler arasında; sodyum silika alüminatlar, sülfonlanmış karbonlu, fenolik ve polistirenli maddeler, karboksilik maddeler, anyon değiştiriciler arasında; alifatik ve aromatik poliaminler, toluen poliviniller sayılabilir.

2.3.5. Mikrobiyolojik Giderim

Çevre kirliliğinin önlenmesine yönelik bir çok sistemde mikroorganizmalar en önemli rolü oynamaktadır. Atık maddelerin arıtılması için biyolojik arıtma teknikleri en çok başvurulan proseslerdir.

Mikrobiyolojik olarak ağır metallerin gideriminde genelde biyosorpsiyon (organizma yüzeyine adsorbsiyon) prosesi söz konusudur. Hemen bütün mikroorganizmaların yüzeyi negatif yüklü olduğundan pozitif yüklü metal iyonlarını adsorbe etme yeteneğine sahiptirler. Bazı organizmalar metal iyonlarını hücre içine alarak vakuollerde biriktirirler. Metal iyonlarının adsorbsiyonu iki basamakta gerçekleşir. İlk basamak yüzeyde fiziksel adsorbsiyon veya iyon değişimidir. Bu basamak çok hızlı olup, 3-10 dakikada denge oluşur. İkinci basamak kimyasal adsorbsiyonla gerçekleşir ve daha yavaştır.

Metallerin biyosorpsiyonlarında kullanılan organizmaların yüzey alanı büyük ve negatif yüklü olmalıdır. Bu nedenle alg ve küfler daha etkili olmakla beraber bakteri ve mayalarda kullanılırlar. Bazı durumlarda organizmalar, adsorblama kapasitesi yönünden aktif karbon ve iyon değiştiricilerden daha etkilidirler. Biyosorpsiyonda kullanılan organizmalar arasında *Saccharomyces cerevisiae*(maya), *Zooglea ramigera*(bakteri), *Chlorella vulgaris*(alg) ve *Rhizobium arrhizeus*(küf) sayılabilir(32).

2.4. Çeşitli Ağır Metaller İçin Yapılan Giderim Çalışmaları

2.4.1. Arsenik Arıtımı

Çözünür arsenik konsantrasyonu, hem kimyasal yapısına hem de atıksuyun pH'sına bağlıdır. Örneğin pH değeri 9,5 olan bir altın ekstraksiyon prosesi atıksuyu 910mg/L partiküler, 10,1mg/L çözünür formda arsenik içerirken; pH değeri 3,1 olan bir başka atıksu, 880mg/L partiküler, 132mg/L çözünmüş formda arsenik içerebilmektedir. Atıksularında yüksek konsantrasyonlarda arsenik içeren çeşitli endüstriler Tablo 2.15'de verilmiştir(49).

Tablo 2.15:Çeşitli endüstriyel atıksulardaki arsenik konsantrasyonları

Endüstri / Proses	Arsenik Konsantrasyonu (mg/L)	
	Toplam	Çözünür
İnsektisit üretimi	362	-
Altın ekstraksiyonu	910	10,1
	1012	132
Sülfürik asit üretimi	200-500	-
Arsenik trioksit tesisi	310	-
Amonyak üretimi	430	-

5+ değerlikli arsenik koagülant olarak kireç, alüm veya demir tuzlarının kullanıldığı klasik kimyasal çöktürme yöntemiyle sulardan giderilebilir. 3+ değerlikli arsenik kimyasal çöktürme ile etkili bir biçimde giderilemez; bu nedenle çöktürme öncesinde klor, ozon veya potasyum permanganat gibi herhangi bir oksitleyici ile 5+ değerlikli forma yükseltgenmelidir. Yeraltı sularından arsenik gidermek için Taiwan'da laboratuvar ve pilot tesislere dayanılarak 150m³/gün'lük debiye sahip küçük bir arıtma tesisi inşa edilmiştir. 1969 yılında 4 aylık bir periyotta; klorlama, demir klorür ile çöktürme ve filtrasyondan oluşan bir arıtma sistemi ile ham sudaki 0,36mg/L-0,56mg/L arasında değişen arsenik konsantrasyonları eser seviyelere indirilmiştir.

Anyon değiştirici reçinelerle arseniğin anyonik formlarının hemen hemen tamamının giderimi gerçekleştirilebilir. Laboratuvar verileri arseniğin aktif alümina ile de giderilebildiğini göstermiştir. Kantitatif data olmamasına rağmen ters osmoz ve aktif karbon üzerine adsorbsiyonla da arsenik giderilebilir. Aktif karbonun 5+ değerlikli arsenik için yüksek adsorblama potansiyeline sahip olduğu rapor edilmiştir(11).

2.4.2. Baryum Arıtımı

Baryum sularından hem kireç yumuşatmasıyla hem de katyon değişimiyle etkili bir biçimde giderilmiştir. pH 9,2; 10,5 ve 11,6'da, 10mg/L ile 12mg/L arasında baryum içeren su üzerinde kireç yumuşatması pilot tesis testlerinden sırasıyla %84, %93 ve %82'lik bir giderim elde edilmiştir. 7,5mg/L ve 17,4mg/L'lik baryum konsantrasyonlarını içeren ham suya sahip iki tam ölçekli kireç yumuşatma tesisinden alınan numuneler sırasıyla %88 ve %95 giderim verimi göstermiştir. Bir tam ölçekli iyon değişimi yumuşatma tesisi, 11,7mg/L'lik konsantrasyonu 0,18mg/L'ye indirerek %98'lik bir baryum indirgenmesi gerçekleştirmiştir(11).

2.4.3. Kadmiyum Arıtımı

Atıksularında yüksek konsantrasyonlarda kadmiyum içeren çeşitli endüstriler Tablo 2.16'da verilmiştir(49).

Tablo 2.16:Çeşitli endüstriyel atıksulardaki kadmiyum konsantrasyonları

Endüstri / Proses	Kadmiyum Konsantrasyonu (mg / L)
Asidik maden drenajı	400-1000
Asidik kurşun madeni drenajı	1000
Parlatma ve kaplama banyosu	2000-5000

0,5mg/L'ye kadar kadmiyum içeren sular, 0,01mg/L gibi istenen değerlere indirilmek üzere kireç yumuşatmasıyla arıtılabilirler. Kireç yumuşatması üzerinde laboratuvar deneyleri ve pilot tesis çalışmaları, pH 8,5-11,3 aralığında 0,3mg/L kadmiyum içeren yeraltı sularında %98'den daha büyük giderimin gerçekleştirildiğini göstermiştir. Her ne kadar kireç yumuşatmasıyla giderimden biraz daha az etkili ise de ferrik sülfat ve alüm çökeltmesiyle de etkin bir kadmiyum giderimi gerçekleştirilebilir. Ferrik sülfat çökeltmesinde 8'den büyük pH değerlerinde %90 giderim elde edilmiştir. Alüm çökeltmesiyle ilgili veriler, kadmiyum arıtımının hem suyun türbiditesine hem de pH'sına bağlı olduğunu göstermiştir.

0,01mg/L'den 0,1mg/L'ye kadar olan ilk kadmiyum konsantrasyonlarında kadmiyum, yüksek koliform içeren atıksuların ve yüksek türbiditesi olan suların arıtımı esnasında giderilebilir, fakat uygun pH şartları sürdürülmeli ve istenen sonuçların elde edilmesi için yeterli miktarda koagülant kullanılmalıdır(11).

2.4.4. Krom Arıtımı

Atıksularında yüksek konsantrasyonlarda krom 3+ ve toplam krom içeren çeşitli endüstriler Tablo 2.17’de verilmiştir(49).

Tablo 2.17:Çeşitli endüstriyel atıksulardaki krom konsantrasyonları

Endüstri / Proses	Krom Konsantrasyonu (mg / L)	
	Cr(3+)	Toplam
Alüminyum anotlanması	1-400	1-430
Metal süs eşyası üretimi (soğutma kulesi suyu)	60	250
Boya	300	600
Levha yapımı	7000-45000	22200-87000
Sodyum dikromat üretimi	10-240	800-1500

Culp ve Williams(1986)’ın bildirdiğine göre, Zemansky’nin araştırması kromun mikroeleme ve çöktürme ile az giderildiğini, filtrasyonla giderilemediğini göstermiştir. Çalışma, incelenen 12 arıtma tesisinde ortalama %31’lik bir krom giderimi gerçekleştiğini göstermiştir.

3+ değerlikli kromu arıtmak için spesifik olarak uygun metotlar; alüm, demir tuzları ve kireçle kimyasal çöktürmeyi içerir. Laboratuvar çalışmaları kireç çöktürmesi ile krom gideriminin oldukça yüksek bir oranda pH’ya bağlı olduğunu göstermiştir. 10,6-11,3 pH aralığında %98’den daha fazla olan optimum giderim meydana gelir. Aynı giderim verimi ferrik sülfat kullanımı ile daha geniş bir pH aralığında(6,5-9,3) mümkündür. Aynı zamanda 6,7-8,5 pH aralığında %90 giderim sağlanmıştır. %99’dan daha fazla Cr^{6+} giderimi koagülasyonun ardından bir kaç dakika içerisinde 6,5-9,3 aralığına pH’nın ayarlandığı özel ferroz sülfat koagülasyon prosesi ile mümkündür. Koagülasyonu izleyen bu pH ayarlama prosedürü flok oluşumundan önce Cr^{6+} ’yı Cr^{3+} ’ya indirmek için zaman sağlar.

Literatürde önerilen diğer krom giderim metotları, her ne kadar pilot veya tam ölçek tesis işletim verileri mevcut olmamasına rağmen aktif karbon adsorbsiyonu ve ters osmozdur. Aktif karbonun 6+ değerlikli kromu 3+ değerlikli formuna indirgeyebildiği ifade edilmiştir(11).

2.4.5. Bakır Arıtımı

Atıksularında yüksek konsantrasyonlarda bakır içeren çeşitli endüstriler Tablo 2.18’de verilmiştir(49).

Tablo 2.18:Çeşitli endüstriyel atıksulardaki bakır konsantrasyonları

Endüstri / Proses	Bakır Konsantrasyonu (mg / L)
Metal kaplama durulama suyu	20-120
Elektrot teli bakır kaplanması (kaplama banyosu suyu)	3640
Güç ünitesi kazan atıksuları	100-790
Asidik maden drenajı	52-128
Bakır tüp endüstrisi	800
Bakır-çinko alaşım endüstrisi	74-888

Culp ve Williams(1986)’ın bildirdiğine göre, Zemansky’nin araştırması bakırın mikroeleme ile çok az giderildiğini ve çökeltme ile beraber filtrasyonla artan bir giderimin sağlandığını göstermiştir. Bakır, önemli miktarlarda bulunduğu tesislerde çökeltme ile giderilmiştir, bununla birlikte çökeltmeyi filtrasyon izlemesi durumunda giderimde sezilebilir veya dikkate değer bir artış olduğu açık değildir. Bu arıtma tekniklerini kullanan 12 tesiste yapılan araştırmalarda ortalama %49 bakır giderimi gerçekleştiği bulunmuştur.

Düşük konsantrasyonlarda bakır içeren su ile yapılan laboratuvar testleri 6’dan büyük pH değerlerinde aktif karbon üzerine adsorbsiyon olduğunu göstermiştir. pH 3 değerinde bakır giderimi gerçekleşmemekle beraber pH düştükçe arıtım verimi de düşer.

İyon değiştirme ve ters osmoz bakır gideriminde etkili metotlardır. Furukawa tarafından yapılan bir çalışma, ters osmozla %99 bakır gideriminin gerçekleştirilebildiğini göstermiştir(11).

2.4.6. Kurşun Arıtımı

Atıksularında yüksek konsantrasyonlarda kurşun içeren çeşitli endüstriler Tablo 2.19’da verilmiştir(49).

Tablo 2.19:Çeşitli endüstriyel atıksulardaki kurşun konsantrasyonları

Endüstri / Proses	Kurşun Konsantrasyonu (mg / L)
Pil üretimi	40,3-319,4
Televizyon tüpü üretimi	380-400
Klor-alkali tesisleri	1160
Pigment üretimi	0,2-843
Dökümhane	29-170
Piston halkası üretimi	94,6

Kurşunun karbonat ve hidroksit formlarının çözünmezliklerinden dolayı kurşunun klasik arıtma metotları ile sulardan gidermek nispeten kolaydır. Teşhis edilebilir kurşun konsantrasyonları 12 klasik arıtma tesisinin %95'inde bulunmuştur. Bu tesislerde gerçekleştirilen kurşun giderim verimi ortalama %32'dir. Ferrik sülfat ve alüm çöktürmesi, 6-10 pH aralığında 10mg/L'ye kadar kurşun içeren ham atıksudan %80-95 arasında giderim gerçekleştirebilmiştir. Kurşun kireç çöktürmesi ile de etkili bir biçimde giderilebilmiştir. Kurşun nitrat ve asetat çözeltileri pH 2'de aktif karbon üzerine zayıf adsorbsiyon göstermiş, fakat pH 5'te oldukça iyi giderim elde edilmiştir(11).

2.4.7. Cıva Arıtımı

Atıksularında yüksek konsantrasyonlarda cıva içeren çeşitli endüstriler Tablo 2.20'de verilmiştir(49).

Cıvanın sulardan giderimi için çeşitli arıtım metotları mevcuttur, fakat cıvanın hangi formda olduğu uygun arıtım metodunun seçilebilmesi için önceden belirlenmelidir. Genelde, cıvanın organik formunun giderimi, inorganik formunun gideriminden daha zordur. İnorganik cıva içme sularından iyon değişimi, kimyasal çöktürme, kireçle yumuşatma ve aktif karbon adsorbsiyonu ile giderilebilmiştir.

Tablo 2.20:Çeşitli endüstriyel atıksulardaki cıva konsantrasyonları

Endüstri / Proses	Cıva Konsantrasyonu (mg / L)
Klor-alkali tesisleri	21500
Boya ve mürekkep üretimi	0-120000
Asetaldehit üretimi	20000
Tekstil boyama atıkları	15000

İnorganik cıva gideriminde alüm veya demir sülfatın kullanıldığı kimyasal çöktürme etkilidir. Culp ve Williams(1986)'ın bildirdiğine göre, Logsdon ve Symons'ın çalışmaları $3\mu\text{g/L}$ ile $16\mu\text{g/L}$ arasındaki farklı cıva konsantrasyonları için giderme veriminin nispeten sabit olduğunu göstermiştir. Daha ileri bir araştırma, ferrik sülfat koagülasyonunun türbiditeden bağımsız biçimde iken, alümle yapılan inorganik cıva gideriminin türbidite artışıyla muntazam olarak arttığını göstermiştir. Alüm ve ferrik sülfat kullanılarak gerçekleştirilen tipik giderim yüzdeleri Tablo 2.21'de verilmiştir(11).

Tablo 2.21:Farklı pH ve koagülantlarla inorganik cıva giderimi

pH	Koagülant	% İnorganik Cıva Giderimi
7	Ferrik Sülfat	66
8	Ferrik Sülfat	97
7	Alüm	47
8	Alüm	38

Alüm çökeltilmesiyle inorganik cıva gideriminde 2 NTU türbiditeye sahip suda %10 iken, 100 NTU türbiditeye sahip suda %60'a yükselmiştir. 10,6-11,0 pH aralığında kireç yumuşatması %60-80 arasında inorganik cıva giderilebilmiştir, fakat 9,4 gibi daha düşük pH değerinde giderim %30'a düşmüştür ve toz aktif karbonla yapılan çeşitli çalışmalar, inorganik cıva gideriminin karbon dozajı ve temas zamanının arttırılmasıyla arttığını göstermiştir.

Culp ve Williams(1986)'ın bildirdiğine göre, Theim ve arkadaşları tarafından yapılan bir araştırma aktif karbon kullanılarak gerçekleştirilen cıva gideriminin kalsiyum iyonu mevcudiyeti ile veya EDTA ve tannik asit gibi şelat yapıcı ajanların ilavesi ile yükseldiğini göstermiştir. Bu kimyasal maddeler cıva giderimini tek başına karbon kullanılarak elde edilen giderimlerden %10 ile %30 arasında arttırmıştır. Logsdon ve Symons ise alüm kullanılarak gerçekleştirilen cıva gideriminin sadece %40, fakat aktif karbon ilavesinin giderimleri %70'den daha yukarıya arttırdığını bulmuşlardır.

Diğer çalışmalar 20mg/L - 29mg/L arasındaki inorganik cıva konsantrasyonlarının %80'lik gideriminin granüler aktif karbon yataklarında 3,5 dakikalık bir temas süresi ile mümkün olduğunu göstermiştir.

İyon değişimi ve aktif karbon adsorbsiyonu organik cıva gideriminde etkili metotlardır. İyon değişiminde %98'lik, granüler aktif karbonla %80'lik giderimler gerçekleştirilmiştir. Culp ve Williams(1986)'ın bildirdiğine göre, Sigworth ve Smith %90-99 arasında giderimlerin düşük konsantrasyonlar için granüler aktif karbon yataklarının kullanımı ile mümkün olduğunu belirtmişlerdir(11).

2.4.8. Çinko Arıtımı

Atıksularında yüksek konsantrasyonlarda çinko içeren çeşitli endüstriler Tablo 2.22'de verilmiştir(49).

Tablo 2.22:Çeşitli endüstriyel atıksulardaki çinko konsantrasyonları

Endüstri / Proses	Çinko Konsantrasyonu (mg / L)
Metal işleme bakır-çinko alaşımı üretenler metal yapıştırma banyoları	40-1463 1000-3000
Metal kaplama genel çinko	440-930 480
Kumaş atıkları	250-1000
Kromlu pigment üretimi	0-1702
Çelik işleme	2,1-1210
İkinci el metal yenileme	1300-48000

12 klasik su arıtma tesisinde yapılan çalışmalarda ortalama çinko giderim verimi %48 bulunmuştur. Çalışma sonuçları, gerçek giderimlerin sıfıra yakın düşük bir değerden %90 kadar yüksek bir değer arasında değiştiğini göstermiştir(11).

2.5. Emülsiyon Sıvı Membran Prosesleri

Emülsiyon sıvı membran prosesleri, diğer membran proseslerinden farklıdır(74). Membran, emülsiyon konfigürasyonunu içeren sıvı fazdır. Yüzey Aktif Sıvı Membran veya Sıvı Yüzey Aktif Membran olarak da adlandırılan emülsiyon sıvı membranlar esas itibariyle 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(74).

Sıvı membran ayırma tekniğinin Li tarafından 1968 yılında ilk keşfinden sonra bu teknik bir çok farklı bileşenin ayrılmasında kullanılmıştır(9,70). Bir ayırma tekniği olarak emülsiyon sıvı membran prosesi, hidrokarbonların fraksiyonlanmasında, çevre mühendisliğinde, hidrometalurji, ilaç mühendisliğinde ve biyoloji ile ilgili mühendisliklerde yaygın bir şekilde kullanılır(3,71,72). Emülsiyon sıvı membran teknolojisinde madde veya kirleticiler giderilmekle kalmaz aynı zamanda konsantre edilirler(10). Toksik maddeleri çok düşük seviyelere indirme potansiyeline sahip olduğundan ideal bir biçimde atıksu arıtımına uygundur(77). Değişik tür ayırmalar şu şekilde özetlenebilir:

- a-Viskoz fiber endüstrisi atıksularından ve sulardan çinko giderimi(13,22,54),
- b-Su ve atıksulardan fenol giderimi(8,10, 35,70),
- c-Elektrokaplama solüsyonlarından ve sulardan nikel geri kazanımı(23,40,64),
- 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(4),
- f-Atıksulardan çinko, kurşun, kobalt, nikel, krom, kadmiyum, bakır ve cıva gibi ağır metallerin giderimi(22,23,53,54,69,75),
- g-Atıksulardan amonyak ve hidrojen sülfür giderimi,
- h-Maden yıkama suyu ve sıvı solüsyonlarından uranyum ve gümüş geri kazanımını içeren hidrometalurjik ekstraksiyon uygulamaları; bakır, krom ve kobalt ekstraksiyonu, toprak metallerinin geri kazanımı(6,7,18,20,24,26,36,43,45,60,61),
- 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(41,47,78),

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

k-Fermantasyon besiyerinden amino asitler, antibiyotikler ve fosfolipidlerin ayırımı ve laktik, sitrik, akrilik ve asetik asit gibi organik asitlerin geri kazanımını içeren biyokimyasal proses uygulamaları(15,57,63),

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(19,67),

n-Lantanoidlerin ekstraksiyonu(62).

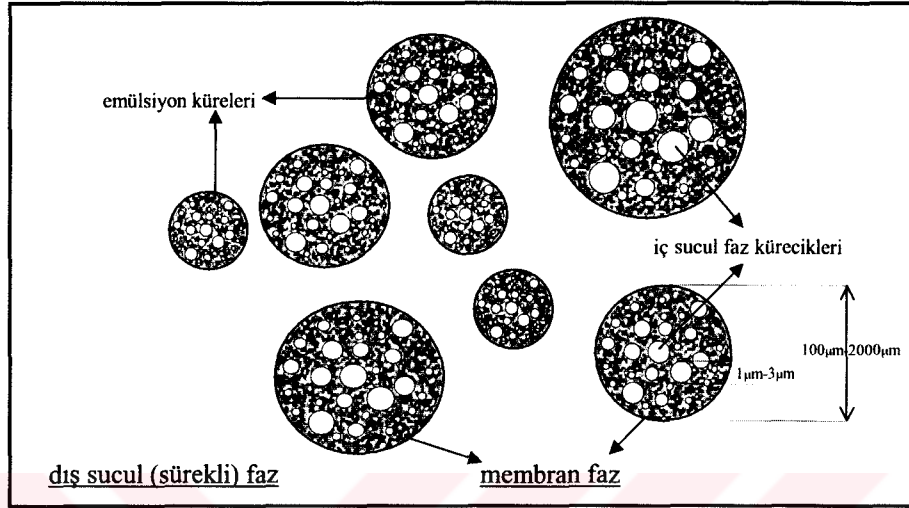
2.5.1. Emülsiyon Sıvı Membranların Genel Tanımı

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(12). Bir ELM prosesi, iki birbirine karışmaz faz arasında bir emülsiyon oluşturulması ve ekstraksiyon için bu emülsiyonun üçüncü bir faza(sürekli faz) disperse edilmesiyle hazırlanır(6). Şekil 2.1' de şematik olarak gösterildiği gibi membran faz, dış yani sürekli fazı, emülsiyon içindeki iç yani kuşatılmış kürecikleri ayıran sıvı fazdır.

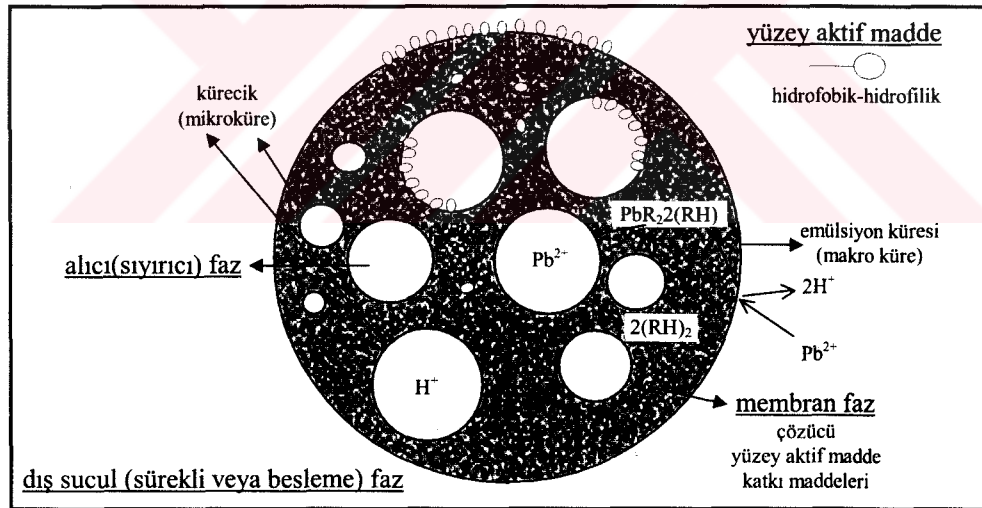
Genelde iç(kuşatılmış) faz ile dış(sürekli) faz birbirine karışabilmektedir, membran faz ise stabilitenin sağlanabilmesi için bu iki fazla karışır olmaması gerekir. Bu nedenle, dış faz su ise, emülsiyon W/O; yağ ise O/W tipindedir. Ekstraksiyon işlemi esnasında emülsiyon bütünlüğünün sağlanabilmesi için, membran faz yüzey aktif madde ve stabilize edici ajan olarak bazı katkı maddeleri içerebilir(12). Bununla birlikte membran faz, diğer tüm bileşenler için temel bir çözücü içerir.

ELM ekstraksiyonunda iyi bir emülsiyon stabilitesi sağlamak için emülsiyon fazdaki kürecik çaplarının $1\mu\text{m}$ - $3\mu\text{m}$ arasında olması gerekir. Ekstraksiyon işlemi esnasında, sürekli faz ile emülsiyon fazın karıştırılmasıyla çok sayıda küçük küreler oluşur. Kürelerin boyutu, emülsiyon fazdaki yüzey aktif madde özelliği ve konsantrasyonuna, emülsiyon faz viskozitesine, karıştırma şiddetine bağlıdır(48,52). Genellikle küre çapları $100\mu\text{m}$ - $2000\mu\text{m}$ aralığında tutulur. Böylece çok sayıda

emülsiyon küresi sürekli fazda çok büyük kütle transfer alanı meydana getirir. Her bir emülsiyon küresi içinde bir çok kürecik bulunur, dolayısıyla iç faz kütle transfer yüzey alanı($10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$) dış faz kütle transfer alanından daha büyüktür. Böylece, ELM prosesinde, hem dış fazdan iç faza hem de tam tersi hızlı bir kütle transferi gerçekleşir.



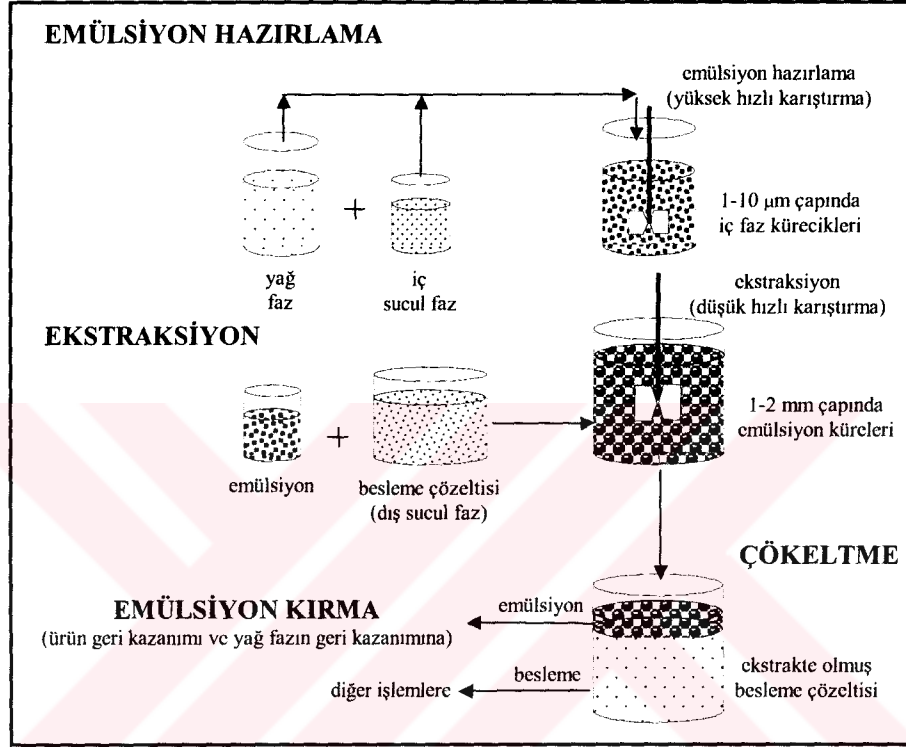
Şekil 2.1. Bir emülsiyon sıvı membran sisteminin şematik gösterimi(47,52,63)



Şekil 2.2. Kurşun gideriminde kullanılan bir emülsiyon sıvı membran sisteminin şematik gösterimi

Kurşun, emülsiyon/besleme faz arayüzeyine taşınır ve kompleks oluşturuca ajan $[(\text{RH})_2]$ ile çözünür kurşun kompleksi($\text{PbR}_2.2\text{RH}$) oluşturmak üzere reaksiyona girer. Bu kompleks, metal iyonunun hidrojen iyonuyla değiştirildiği iç faz küreciği ile karşılaşana kadar emülsiyon küresinin iç kısmına difüze olur. Net etki, besleme fazı ile alıcı faz arasında hidrojen iyonlarıyla karşılıklı transferinin gerçekleştiği katyonun tek yönlü kütle taşınımıdır(50).

Kurşun giderimine yönelik ELM sisteminin bir örneği Şekil 2.2’de şematik olarak gösterilmiştir. Bileşenleri ayırma işlemi gerçekleştirildikten sonra emülsiyon ve sürekli faz çökeltme işlemiyle ayrılırlar. Bu işlem sonunda membran faz geri kazanma işlemine tabi tutulur ve rejenere olmuş veya yeni iç sucul fazıyla emülsiyon hazırlama(emülsifikasyon) adımına geri döndürülür.



Şekil 2.3.Sıvı membran sisteminin kademeleri ve sistemin kullanımı(27)

Şekil 2.3’de sıvı membran sisteminin oluşturulması ve kullanımı şematize edilmiştir. Proses 4 kademe içermektedir. Bu kademeler; 1-Emülsiyon hazırlama (emülsifikasyon), 2-Dispersiyon/Ekstraksiyon, 3-Fazların ayrılması amacıyla çökeltme, 4-Emülsiyon kırma(demülsifikasyon) dır.

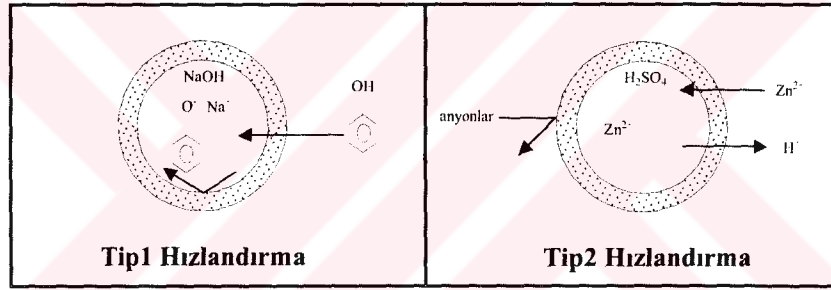
Emülsifikasyon, iç faz ve membran fazın yüksek hızlı karıştırılmasıyla gerçekleştirilir. Dış faz ve emülsiyon arasındaki temas esnasında(dispersiyon) kirletici, konsantre edildiği iç faza membran fazdan geçerek transfer olur(ekstraksiyon). Emülsiyonun yoğunluk farkından kaynaklanan ayrımından sonra(çökeltme) emülsiyonun çeşitli yöntemlerle parçalanması(demülsifikasyon) gerçekleştirilir. Proses sonunda membran faz tekrar kullanılır ve alıcı faz -arıtılan madde ile zenginleşmiş- geri kazanılır(10).

2.5.2. Basitleştirilmiş Mekanizmalar ve Sürücü Kuvvetler

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

2.5.2.1. 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 2.2’de gösterilen ELM küreciğinin basitleştirilmiş modelinin yer aldığı Şekil 2.4’de şematize edilmiştir(8,35).



Şekil 2.4.İki tip hızlandırılmış mekanizmanın şematik gösterimi

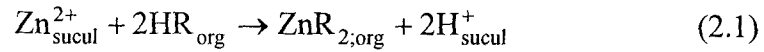
Şekil 2.4’de gösterilen Tip1 hızlandırmada, dış sucul fazdaki fenol membran fazda çözünür ve daha sonra iç faza difüze olur. Fenol, iç fazda bulunan sodyum hidroksit ile reaksiyona girerek sodyum fenolat oluşturur. Sodyum fenolat membran fazda çözünmediği için iç fazda tutuklu kalır. Yüksek sürücü kuvvet ve dolayısıyla yüksek ekstraksiyon hızı, reaksiyonun iç fazda sıfır fenol konsantrasyonunda yürütülmesinden sağlanır. Sürücü kuvvet, dış ve iç fazdaki fenol konsantrasyonu farkından meydana gelir. Sodyum hidroksit ve fenol reaksiyonuyla sürücü kuvvet artırılır. Ayrıca, iç faza yeterli sodyum hidroksit ilavesiyle ekstraksiyon kapasitesi de artırılır.

2.5.2.2. Tip2 Hızlandırma

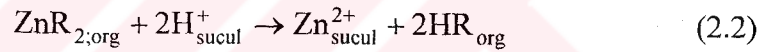
Tip2 hızlandırma; *taşıyıcıyla hızlandırılmış nakil* olarak da ifade edilir. Difüze olan maddeler membran fazda bulunan bir taşıyıcı bileşen(kompleksleştirici-ekstrakte edici)

vasıtasıyla nakledilirler. Bu tip hızlandırmada, taşıyıcı bileşen difüze olan türleri naklede ve reaksiyonlar; hem dış arayüzeyde dış ve membran faz arasında, hem de iç arayüzeyde membran ve iç faz arasında meydana gelir.

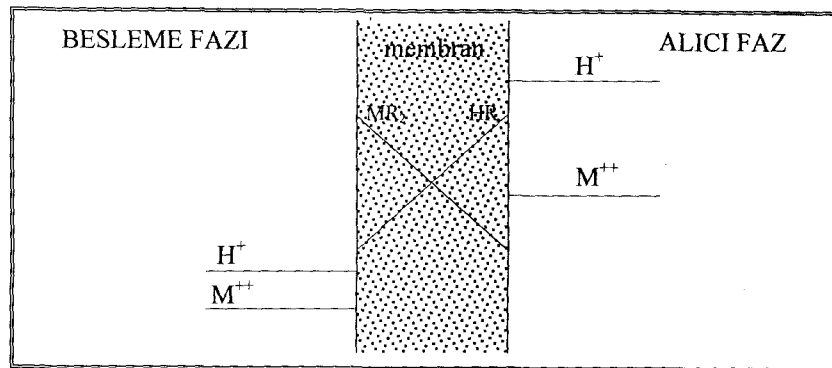
Bu tür hızlandırma ile gerçekleşen atıksudan çinko giderimi şematik olarak Şekil 2.4’de gösterilmiştir(13). Dış sucul fazdaki çinko iyonu(Zn^{2+}), membran fazın taşıyıcı bileşeniyle(HR) dış faz arayüzeyinde reaksiyona girer ve aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi bir kompleks(ZnR_2) meydana gelir(ekstraksiyon reaksiyonu):



Taşıyıcı(HR), sıvı iyon değiştirici ekstraktantın protonlanmış formudur. Yukarıdaki reaksiyon sonucu membran fazda çinko kompleksi oluşur ve dış sucul faza proton verilir. Oluşan çinko kompleksi 2.2 nolu reaksiyonda gösterildiği gibi iç arayüzeyden sıyırma reaksiyonlarının meydana geldiği konsantre sülfürik asit içeren iç faza difüze olur(sıyırma reaksiyonu):



İç fazdaki konsantre asit çinkoyu iyon olarak iç faza sıyrır ve membran fazdaki ekstraktanta proton verir yani protonlar ile çinko iyonları yer değiştirirler(53). Konsantre asit, 2.2 reaksiyonunun sağ tarafında görüldüğü gibi sıyırma reaksiyonunu sürükler ve dış faz-iç faz arasında çinko kompleksi(ZnR_2) konsantrasyon farkı vasıtasıyla yüksek sürücü kuvvet oluşturmak üzere iç fazın arayüzeyine yakın yerlerinde düşük çinko kompleksi konsantrasyonunu devam ettirir. Bu tip hızlandırma için konsantrasyon profilleri Şekil 2.5’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Tip2 hızlandırma için konsantrasyon profilleri

Yüksek ekstraksiyon hızı, iç fazdan dış faza protonların sürekli taşınımından kaynaklanan sürücü kuvvet ile gerçekleşir. İç fazdaki konsantre asit, çinko iyonunun etkin bir biçimde konsantre olmasını sağlar. İç fazdaki çinko iyonu konsantrasyonu dış faza göre 70 kat daha fazla olabilir. Şekil 2.4'de gösterildiği gibi dış fazdaki anyonlar ekstrakte edici ile kompleks oluşturmazlar ve transfer olamazlar(13).

Her iki tip hızlandırma mekanizmasında da tek bir adımda ekstraksiyon ve sıyırma işlemleri gerçekleşir. Bu ELM sisteminin çözücü ekstraksiyonuna karşı önemli avantajlarından biridir. Yine aynı anda gerçekleşen ekstraksiyon ve sıyırma özelliği, çözücü ekstraksiyonunun tabiatında var olan denge sınırlamasını bertaraf eder. Böylece, dış fazdan kirleticinin tamamen giderimi tek-kademe ELM ekstraksiyonu ile gerçekleştirilebilir(74).

2.5.3. Emülsiyon Oluşturma(Emülsifikasyon)

2.5.3.1. Membran Bileşimi

Emülsiyon sıvı membranlar, çeşitli ayırma işlemleri için mükemmel sistemlerdir ve çok yönlü prosesler olarak kabul edilirler. Diğer taraftan bu durum membran formülasyonunun(bileşimi) dizaynında zorlukları beraberinde getirir. Özel bir ayırma işlemi için membran bileşiminin oluşturulması oldukça kompleks bir işlemdir.

Tip1 hızlandırmada, membran faz sadece çözücü ve yüzey aktif maddeden meydana gelir. Bu tür hızlandırma için ekstrakte edici maddeye ihtiyaç duyulmaz, çünkü membran boyunca kirletici transferi o kirleticinin 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.

2.5.3.1.1. Ekstrakte Ediciler(Ekstraktant) / Sıyırma Ajanları

Ekstrakte edici/sıyırma ajanı sisteminin oluşturulması için kimyasal maddelerin çok iyi bilinmesi gerekir. Bu konuda çözücü ekstraksiyonunda elde edilen bilgilerden yararlanılabilir. Ekstrakte edici madde seçilirken dış ve iç fazlarda çözünmez olması ve komplekslerinin membran fazda çözünebilmesi zorunluluğu dikkat edilmesi gereken bir noktadır. Hem membran içinde hem de arayüzeylerde çökelti oluşumu engellenmelidir. Bu membran proses verimi açısından önemlidir.

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.

Ekstrakte edici maddeler fonksiyonel gruplarına göre genellikle 3 sınıfa ayrılırlar:

a-Asidik, b-Bazik, c-Nötral ekstrakte ediciler.

Asidik Ekstrakte Edici Maddeler ve Bunlarla Kullanılan Sıyırma Ajanları.

Herhangi bir solüsyondan bir katyon ekstrakte etmek amacıyla yüksüz bir bileşen oluşturmak için, anyonik bir bileşen ile katyonun bağlanması gerekir. Asidik ekstrakte ediciler, katyonları ekstrakte etmede çok etkilidirler. Yaygın olarak kullanılan asidik ekstrakte ediciler 3 grup altında sınıflandırılabilirler:

1-Şelatlaştırıcı ekstrakte ediciler;

a-LIX63, LIX64N, LIX65N(2-hidroksi-5-nonilbenzo fenon oksim), LIX70, SME529, P17, P50 ve PT5050 gibi hidroksioksim'leri içerenler.

b-Kelex100 gibi β -hidroksiquinolin(oksim)'leri içerenler.

c-Asetil aseton ve benzoyil aseton gibi β -diketonları içerenler.

2-Alkil fosforlu bileşenler;

a-D2EHPA(di 2-etilhekzil fosforik asit; Şekil 2.6) ve DBP(dibütil fosforik asit) gibi organofosforik asitleri içerenler.

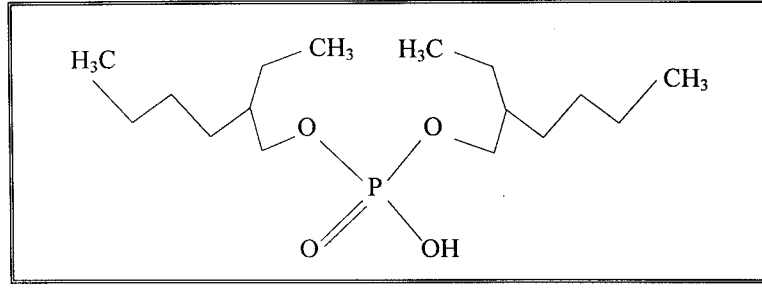
b-PC88A(2-etilhekzil fosfonik asit)'nın mono 2-etilhekzil esteri gibi organofosfonik asitleri içerenler.

c-Cyanex272(di 2,2,4-trimetilpentil) gibi organofosfinik asitleri içerenler.

d-DTPA(di 2-etilhekzil ditiyofosforik asit) gibi tiyofosforik asitleri içerenler.

e-Cyanex301(di 2,2,4-trimetilfenil di tiyofosfinik asit) gibi tiyofosfinik asitleri içerenler.

3-Saf eter karboksilik asit ve saf eter fosfonik asit mono alkil esteri gibi iyonize olabilen saf eterler ve monesin gibi doğal olarak elde edilebilen antibiyotik makrosiklik moleküller(74).



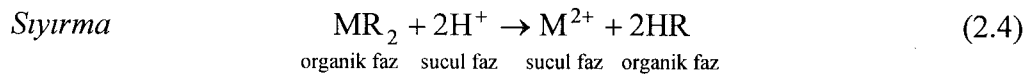
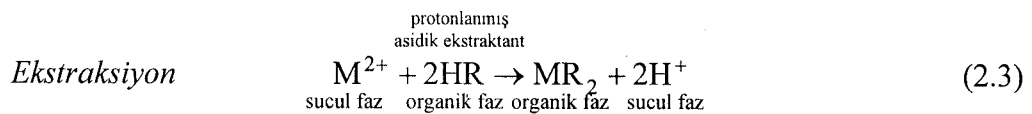
Şekil 2.6.D2EHPA'nın moleküler yapısı(44)

Genelde, pozitif yüklü metal iyonlarıyla şelat oluşturan ekstrakte edici maddelerin koordinasyon kompleksi çok spesifiktir. Dolayısıyla şelat yapıcı ekstraktantlar metallerin seçici ayrımını gerçekleştirmek için kullanılabilirler.

Sıvı katyon değiştirici olarak isimlendirilen alkilfosforlu bileşenler daha az seçici olmasına rağmen daha ucuz ve metal kompleksleri organik çözücülerde şelat oluşturunuculardan daha fazla çözünürler ve bu özelliklerinden dolayı hidrometalurjik ekstraksiyon proseslerinde yaygın olarak kullanılırlar.

Alkilfosforlu bileşenlerin asiditeleri fosforik > fosfonik > fosfinik sırasını gösterir ve katyon ekstraksiyon kapasiteleri de bu özelliklerinden dolayı aynı sıradadır. Sıyırılma eğilimleri ise, fosforik < fosfonik < fosfinik biçimindedir. Sonuç itibarıyla, bu maddelerin net ekstraksiyon verimleri birbirine yakındır. Dış sucul fazın asiditesi de bazen uygun ekstraktantın seçimini ciddi bir biçimde etkiler.

İyonize olabilir saf eterler, makrosiklik olarak iyonize olabilir karboksilik veya fosfonik grupları meydana getirir. İyonize olabilir protonlarla birlikte bu makrosiklik bileşenler membran içinden bir anyona veya iç fazda yardımcı kompleks yapıcı ajana ihtiyaç göstermeksizin katyon-değişim mekanizmasıyla katyon taşınımını kolay hale getirirler. Bir asidik ekstraktant ile membran içine kirletici taşınımı için iki değerlikli katyonların dikkate alındığı ekstraksiyon ve sıyırma reaksiyonları aşağıdaki gibi gösterilebilir:

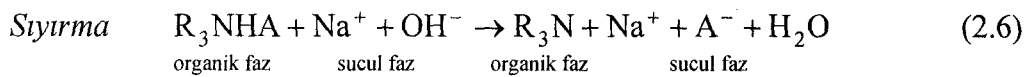
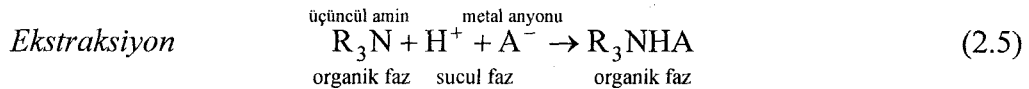


Denklem 2.3 ve 2.4'den protonun sürücü kuvvet kaynağı olduğu açıkça görülebilir. Proton, iç ve dış fazlar arasındaki metal iyon konsantrasyon gradiyentinin aksine metal iyonlarını sürekli pompaladığı için genellikle asitler membran fazdan kirleticinin sıyırılması için iç faz bileşeni olarak kullanılır.

Bazik Ekstrakte Edici Maddeler ve Bunlarla Kullanılan Sıyırma Ajanları. Yüksek moleküler ağırlıkta Primene JMT gibi birincil aminler; Amberlite LA-2 gibi ikincil aminler; trioktilamin(TOA), tri-n-oktilamin(TNOA) ve Alamine336 gibi üçüncül aminler; Aliquat336 gibi dördüncül alkilamonyum tuzları gibi bazik ekstrakte edici maddeler anyonik veya nötral metal komplekslerinin ekstraksiyonunda kullanılır. Alkilfosforlu asitlere benzer olarak bu ekstrakte ediciler *sıvı anyon değiştirici* olarak adlandırılırlar. Metal ekstraksiyonu için birincil ve ikincil aminler zayıf emülsiyon stabilitesi gösterirler ve genelde kullanılmazlar. Dolayısıyla ticari adı dördüncül amin olan Alamine336 asidik tuzlu sular için ekstraktant olarak yaygın bir biçimde kullanılır. Ticari adı dördüncül amonyum tuzu olan Aliquat336 ise yüksek pH içeriğine sahip sular için kullanılırlar.

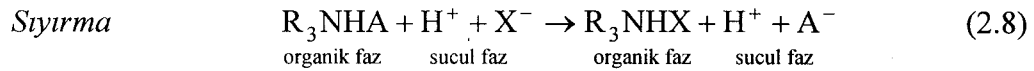
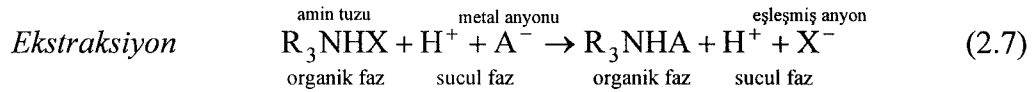
Üçüncül aminleri içeren sıvı membrana metal anyonlarının taşınımı sıyıcı ajana bağlı olarak iki mekanizma ile açıklanabilir; *yardımcılı-taşınım(co-transport)* ve *zıt-taşınım(counter-transport)*.

İç sucul fazda sıyırıcı ajan olarak bazik bir solüsyon kullanılırsa, metal anyonlarının permeasyonu yardımcı-taşınım mekanizmasına göre ilerler ki burada metal anyonlarının membranın bir tarafından diğer tarafına transferi aynı yönde hidrojen iyonlarının transferi ile birlikte gerçekleşir. Bu mekanizma için ekstraksiyon ve sıyırma reaksiyonları aşağıdaki gibi gösterilebilir:



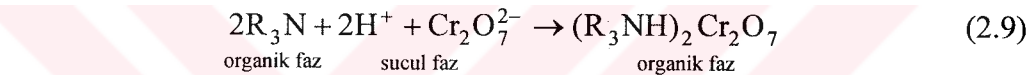
Reaksiyon 2.6'dan, baz ile sıyırma işleminde membran faz bileşeni olan üçüncül aminin rejenere olduğu görülebilir. Bu rejenere olan aminler daha sonra dış sucul fazdan metal iyonlarını tekrar ekstrakte ederler.

İç sucul fazda siyırıcı ajan olarak bir asit kullanılırsa, metal anyonlarının permeasyonu zıt-taşıyım mekanizması ile gerçekleşir ki bu durumda metal anyonları eşleşmiş anyonlara zıt yönde transfer edilirler:

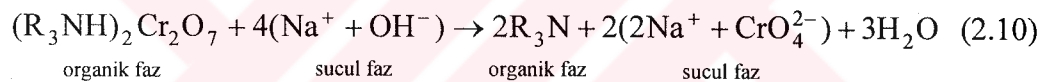


Yardımcılı ve zıt-taşıyım mekanizmalarını üçüncül aminler ve dördüncül amonyum tuzlarının her ikisinde kullanılabildiği dikromat ekstraksiyonunda görmek mümkündür:

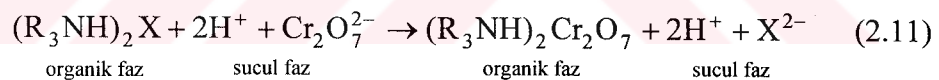
1-Yardımcılı-taşınım mekanizmasına sahip amin nötralizasyonu ile ekstraksiyon;



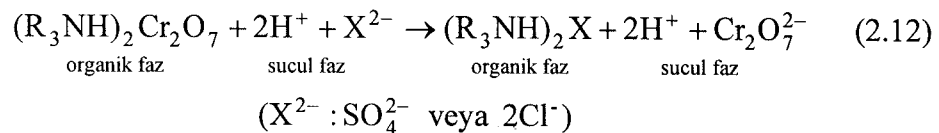
Bazik Siyirma



2-Zıt-taşınım mekanizmasına sahip tuz oluşumuyla ekstraksiyon;



Asidik Sıyırma

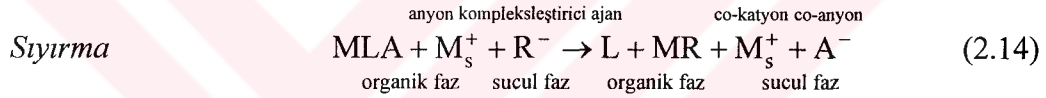
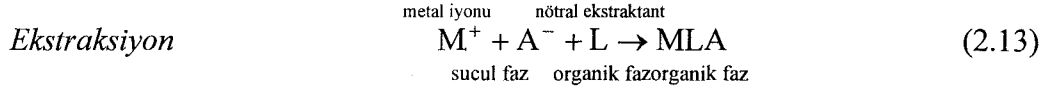


Nötral Ekstrakte Edici Maddeler ve Bunlarla Kullanılan Sıyırma Ajanları. Nötral ekstrakte ediciler, elektriksel nötrallığı korumak için eşleşmiş anyonlarla beraber genelde yüksüz metal komplekslerini veya katyonlarını ekstrakte ederler. Bu tip ekstraksiyonda, metal türleri iki farklı ligand ile(suda çözünebilir anyon ve organik çözücüde çözünebilir elektron-veren fonksiyonel grup) koordine edilir. Sıvı membran çalışmalarında araştırılan nötral ekstraktantların çoğu tri-n-bütül fosfat(TBP), tri-n-bütülfosfin oksit(TBPO) ve tri-n-oktilfosfin oksit(TOPO) gibi organo-fosforil bileşenleridir. Bu maddeler aktinit ve lantinitlerin ayrılmasında geniş bir biçimde

kullanılırlar. Özellikle nükleer santrallerde harcanan yakıtların tekrar kullanımı için uranyum ve plütonyumun geri kazanımında bu tür ekstraktantlardan faydalanılmaktadır(74).

Son yıllarda, sıvı membranlarda metal taşıyıcılar olarak makrosiklik bileşenlerin kullanıldığı çalışmalar artmıştır(28,29). Makrosiklik ligandlar, saf eterleri ve onların türevlerini içerir. Bu bileşenler, elektron yönünden zengin girintiler oluşturabilen hetero atomları içeren siklik veya polisiklik organik moleküllerdir. Bazı durumlarda bu moleküllerin kompleks oluşturan belirli iyonları seçebilmeleri dikkate değerdir.

Nötral ekstrete edicileri içeren sıvı membrana kirletici taşınım mekanizması aşağıdaki ekstraksiyon ve sıyırma reaksiyonlarıyla gösterilebilir:



İç sucul fazdaki anyon kompleksleştirici ajan, kompleksasyon ile katyonlar için bir eksiltme sağlarken nötral ekstraktant katyonları membran faza düzenli bir şekilde götürüp getiren bir taşıyıcı olarak işlev görür. Kompleksasyon, iç fazdaki serbest(bağısız) katyonların konsantrasyonunu azaltır ve membran fazın bir taraftan diğer tarafına konsantrasyon gradiyenti sürücü kuvveti muhafaza eder ki bu taşınım için gereklidir(74).

2.5.3.1.2. Yüzey Aktif Maddeler

Emülsiyon sıvı membran proseslerinde yüzey aktif maddeler önemli rol oynarlar. Madde transfer hızına ve emülsiyon stabilitesine etki ederler(66). Karışmayan iki sıvının arayüzey geriliminin azalması esas itibariyle 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(65). Yüzey aktif maddeler, yağ-su arayüzeyine adsorbe olmuş moleküller, hidratlaşmış ve hidratlaşmamış serbest moleküller ve miseller olarak membranda bulunur(3).

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 taşımalıdır.

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

c-Kütle transferinde düşük arayüzeyel dirence sahip olmalıdır.

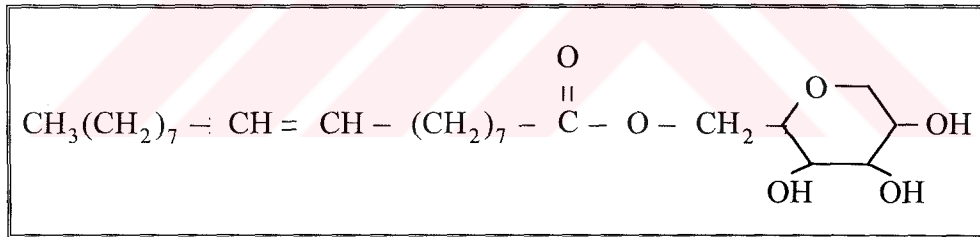
d-Demülsifikasyonu engellememelidir.

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(74).

ELM sistemleri için spesifik yüzey aktif maddelerin sentezlenmesi veya araştırılması konusunda fazla çalışma yapılmamıştır(46). En fazla kullanılan ve araştırılan yüzey aktif maddeler SPAN80, ECA4360 ve onların türevleridir.

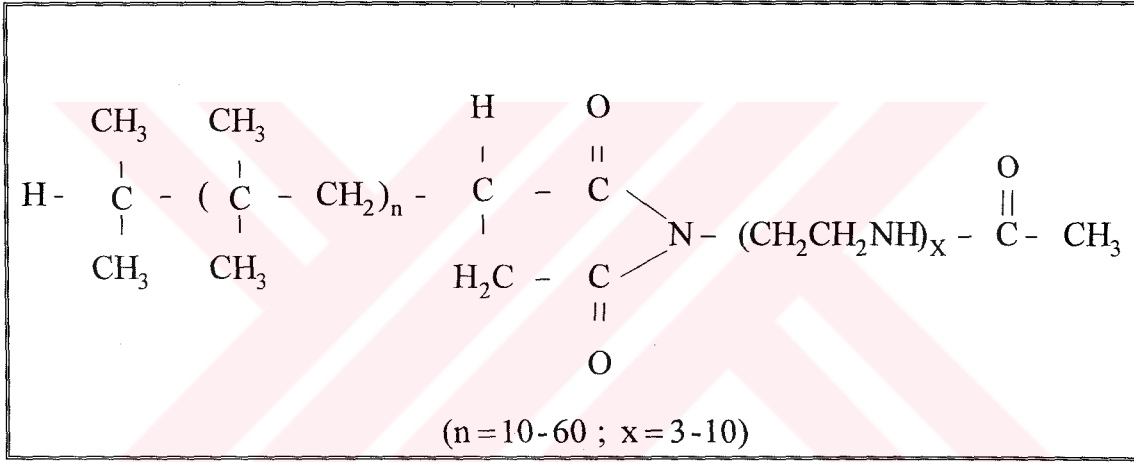


Şekil 2.7. SPAN80(sorbitan monooleat)'nin moleküler yapısı(20,22,30,46)

SPAN80(sorbitan monooleat), moleküler ağırlığı 428 olan noniyonik yüzey aktif maddedir ve moleküler yapısı Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Yapısında dioleat ve trioleat gibi bazı safsızlıklar içerir. Oldukça iyi emülsifiye edici olduğundan ELM çalışmalarında yaygın olarak kullanılır. SPAN80'nin kullanıldığı membranlar kütle transferine diğer yüzey aktif maddelerin kullanıldığı membranlardan daha az direnç gösterirler. SPAN80, su molekülleri için iyi bir taşıyıcı olması sebebiyle emülsiyonun osmotik şişmesine sebep olur(46). Bir diğer dezavantajı, özellikle iç fazda NaOH kullanıldığında zayıf kimyasal stabilite göstermesidir. Ayrıca, yapılan çalışmalarda SPAN80'nin bakteriler tarafından parçalandığı da bulunmuştur(74).

ECA4360, molekül ağırlığı 1800 civarında olan bir noniyonik poliamindir(Şekil 2.8). ECA4360 ve türevlerinde polar gruplar, polimerik moleküler zincir üzerinde yer aldığı için molekül, hem polar gruplar nedeniyle yüzey aktif madde hem de polimetrik omurgası sebebiyle membran kuvvetlendirici katkı maddesi olarak işlev görür. SPAN80'e oranla oldukça stabil emülsiyon oluşturur ve emülsiyonların daha az osmotik şişmesine sağlar(21,46). Suda belirli oranda çözünür(13) ve özellikle bazlara karşı yüksek kimyasal stabilite gösterir. Ayrıca 120°C'a kadar kullanılabilirler.

ECA4360'ın başlıca dezavantajları, organik ve inorganik asitlerle karşılıklı etkileşime girmesi ve arayüzeyssel kütle transferine yüksek direnç göstermesidir. Ayrıca membran fazdaki bazı ekstraktantları dekompoze etmesi diğer bir dezavantajdır(74).



Şekil 2.8.ECA4360'ın moleküler yapısı(20,22,46)

Son zamanlarda bazı araştırmacılar, yüzey aktif madde kombinasyonunun mevcut dezavantajların üstesinden gelebileceğini ifade etmişlerdir. Yapılan çalışmalarda ECA4360 içeren membrana belirli bir oranda SPAN80 ilave edilmesiyle, kütle transfer direnciyle birlikte osmotik şişmenin de tolere edilebilir seviyelere düştüğü bulunmuştur(74).

Yukarıda bahsedilen yüzey aktif maddeler dışında yeni yüzey aktif maddeler sentez edilmişlerdir(20,21,46,66). Bunlardan dikkat çekenleri noniyonik glutamik asit dialkil esterlerinin türevlerinin serisi ve katyonik dördüncül amonyum tuzlarının türevleridir.

Yapılan çalışmalarda glutamik asit dialkil esterinin ELM'lerde membran stabilitesi, şişme, ekstraksiyon hızı ve demülsifikasyon konusunda SPAN80 ve ECA4360'dan daha iyi oldukları bulunmuştur(74).

2.5.3.1.3. Çözücü(Seyreltici) Maddeler

Seyrelticiler, 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(Çözücü ekstraksiyonunda hızlı kütle transferi için seyrelticinin mümkün olduğunca düşük viskozitede olması istenir, fakat bu durum emülsiyon sıvı membranlarda membran direncini azaltarak membran destabilizasyonuna sebep olur).

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

e-Hem ucuz hem de bir çok alternatif kaynaktan kolayca sağlanabilmelidir.

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

Bu bilgiler ışığında genellikle aromatik çözücülere nazaran alifatik çözücüler tercih edilirler. Yaygın olarak kullanılan çözücüler ve özellikleri şunlardır(74):

a-LOPS(Low Odor Paraffin Solvent);

bileşim=%52 parafinler, %45 naftenler, %3 aromatikler;
ortalama molekül ağırlığı= 180; yoğunluk_{60°F}= 0,796;
kin.viskozite_{60°F}= 2,6.10⁻⁶m²/s; alevlenme noktası= 152°F

b-S100N (Solvent 100 Neutral);

kompozisyon= vaksı giderilmiş izoparafinik orta distilat;
ortalama molekül ağırlığı= 386,5; yoğunluk_{77°F}=0,85;
kin.viskozite_{100°F}=22,6.10⁻⁶m²/s;
buharlaşma noktası=93°F; akma noktası=90 °F

c-Shellsol T

2.5.3.2. Emülsiyon Hazırlanması

Stabil emülsiyon hazırlamak için, iç faz küreciklerinin ortalama çapı 1µm-3µm 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(74).

2.5.4. Emülsiyon Sıvı Membran Sistemleri

Tipik ELM sistemleri Tip1 ve Tip2 hızlandırmaya göre Tablo 2.23 ve Tablo 2.24'de verilmiştir(74).

Tablo 2.23:Tip1 hızlandırma için Emülsiyon Sıvı Membran sistemleri

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 2.24:Tip2 hızlandırma için Emülsiyon Sıvı Membran sistemleri

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)	Sikloheksan	Sod.sitrat pH 8	%98,5
Sezyum	Cs ⁺ (0,001M)	8,8 ¹ -dibromo-bis (1,2-dikarboli) Co(III) (Br ₂ DCC) (0,002M)	SPAN80/85 (%3,3; 2:1)	Nitrobenzen	Sod.sitrat (0,05M)	%96

Tablo 2.24(devam):

Ekstraksiyon	Dış Faz	Membran Faz			İç Faz	Verim
		Ekstrakte Edici	Y.Akt. Madde	Çözücü		
Krom	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (0,3g/L)	Alamin336	SPAN80(%0,1) Poliamin(%3)	İzoparafin	NaOH (%10-20)	%99,7
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (0,06g/L)	TOA (%1)	LMS-2 (%4)	Kerosen	NaOH (%5)	%99,8
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 0,5N H_2SO_4	TBP (%20)	SPAN80 (%4-5)	n-Hekzan	NaOH (0,1N)	>%99
Kobalt	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,5M KNO_3 pH 3,1	D2EHPA (%6,3)	SPAN80 (%2)	Sikloheksan	HNO_3 (2M)	~%90
	CoSO_4 (1g/L) 0,1M NaAc pH 5	D2EHPA	ECA4360	LOPS	H_2SO_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_2SO_4 (%20)	%99
	Cu^{2+} (8g/L) Zn^{2+} (100g/L)	Acorga PT5050 (%5)	PA18 (%2)	ShellsolT	H_2SO_4 (250g/L)	-
	CuSO_4 (0,3g/L)	LIX64N veya SME529	SPAN80	ShellsolT	H_2SO_4 (250g/L)	-
Yuropyum	Eu^{3+} ($1,3 \cdot 10^{-3}\text{M}$) pH 2-3	D2EHPA (%0,5)	SPAN80 (%2)	Kerosen Polibütadiyen (%10)	HNO_3 (4N)	-
Altın	AuCl_4^- (Pt, Pd, Ag, Cu, Pb, Fe) pH 2,54	N503	Poliamin E644 (%4)	Kerosen Parafin	Na_2SO_3	>%97
Demir	FeCl_4^- (5mM)	$\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NCl}$ (5mM)	SPAN80 (%2)	Toluen	HCl (1N)	-
Lantanyum Neodiyum	La^{3+} ($8 \cdot 10^{-4}\text{M}$) Nd^{3+} ($3,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$) pH 1,5-2,5	PC88A	SPAN80 PX100 $2\text{C}_{18}\Delta^9\text{GE}$ veya $2\text{C}_{18}\Delta^9\text{GEC}_2\text{QA}$	n-Heptan	H_2SO_4 (0,5M)	-
Kurşun	Pb^{2+} (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+})	DC18C6	SPAN80 (%3)	Toluen	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (0,05M)	-

Tablo 2.24(devam):

Ekstraksiyon	Dış Faz	Membran Faz			İç Faz	Verim
		Ekstrakte Edici	Y.Akt. Madde	Çözücü		
Cıva	Hg^{2+} (2,5-190ppm)	1,1-Dibütil-3-benzoyil-tiyüüre	Rofetan OM (yağ esteri;%3,5)	Dekan	HCl (0,2N) Tiyüüre (7,6g/L)	%96
	HgCl_4^- (1,1g/L)	Alamin336	Span80(%0,1) Poliamin(%3)	S100N	NaOH	>%99
Molibden	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (1,06g/L) H_2SO_4 (16g/L)	TNOA (0,02M)	SPAN80 (%5)	Kerosen	Na_2CO_3 (2M)	%99,5
Nikel	Ni^{2+} (2g/L)	DTPA (%5)	ECA4360(%3) SPAN80(%0,2)	ShellsolT	H_2SO_4 (250g/L)	-
Fosfat	PO_4^{3-} (%0,27-0,57)	Aminler	SPAN80 (%1-2) Poliamin	İzoparafın	$\text{CaCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$ [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]	% 91-98
Nadir Toprak Elementleri (tek ve karışık)	$\text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ (her biri 1.10^{-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^+ ($\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ti}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$)	DC18C6	SPAN80 (%3)	Toluen	$\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,05M)	-
Sodyum	Na^+ ($\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Li}^+$; her biri 0,01M)	Karboksilik saf eter	SPAN80 (%5)	Toluen(%50) Min. Oil(%45)	HCl (0,2M)	-
Stronsiyum	Sr^{2+} (1.10^{-4}M) HCl(0,01N)	Br_2DCC (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_3PO_4 (~6M)	D2EHPA/TOPO	Poliamin	LOPS	İndirgen $\text{Fe}(\text{II})$	>%90
	UO_2^{2+} H_2SO_4 (0,34M)	TNOA	SPAN80	Kerosen	Na_2CO_3	%95
Vanadyum	VO_3^- (16-604ppm) H_2SO_4	TNOA (%2)	Suksimit türevi (%4)	Kerosen	Na_2CO_3	%95
Çinko	Zn^{2+} (0,5g/L)	DTPA (%2-4)	ECA4360 (%2)	ShellsolT	H_2SO_4 (250g/L)	%99,5
	Zn^{2+} (6g/L) Ca^{2+} (0,014g/L) Pb^{2+} (0,004g/L)	DTPA (%5)	PX100 (%2)	ShellsolT	H_2SO_4 (250g/L)	-

2.5.5. Dispersiyon / Ekstraksiyon / Çökeltme

Emülsiyon sıvı membran prosesinde ayırma işlemi, ekstraksiyon/sıyırma işleminin ortak yapıldığı dispersiyon kademesini ve dolu emülsiyon ile sucul rafinat arasında yoğunluk farkından dolayı faz ayırmasının gerçekleştirildiği çökeltme kademesini içerir.

Besleme akımı yani dış sucul faza emülsiyon disperse edilmeden önce bir çok membran prosesinde olduğu gibi besleme akımının ön arıtıma tabi tutulması gerekir. Ön arıtım genelde $1\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ 'lik filtrelerin kullanımıyla yapılır ve ön arıtım bazen filtrasyon işleminden önce flokülasyon ve çökeltme basamaklarını da içerir.

Dispersiyon işlemi esnasında emülsiyon faz, çalkalama işlemi ile dış yani sürekli fazda disperse olur ve bir çok küçük emülsiyon küresi oluşur. Normalde emülsiyon kürelerinin çapları 1.10^{-4}m - 2.10^{-3}m arasındadır. Her bir emülsiyon küresi, çapları $1\mu\text{m}$ - $3\mu\text{m}$ arasında değişen bir çok kürecik içerir. Böylece, hem ekstraksiyon hem de sıyırma işlemleri için büyük arayüzey alanları meydana gelir.

Arıtım tamamlandıktan sonra, kirletici yüklü emülsiyonun faz ayırma işlemi çökticide meydana gelir(74).

2.5.5.1. Dispersiyon İşleminin Çeşitleri

Dispersiyon işlemi, hem kesikli hem de sürekli olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilebilir. Kesikli işlem, uygun membran materyalinin incelenmesinde, kütle transfer mekanizmasının aydınlatılmasında ve membran stabilitesi, şişme ve kütle transfer hızını etkileyen faktörlerin incelenmesinde laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilir. Kesikli bir proseste hidrodinamik şartların incelenmesi, etkin bir arıtımın gerçekleştirilebilmesi için faydalı bilgiler de verir. Kesikli çalışmalara dayanarak optimum membran formülasyonu ve işletme şartları belirlenebilir. Ayrıca arıtım işleminin ölçeğinin büyütülmesi için gerekli temel veriler elde edilebilir.

Sürekli işlem, normalde pilot ve endüstriyel ölçekte kullanılır ve hem zıt akım hem de aynı yönlü akım prensiplerinde gerçekleştirilir. Zıt yönlü akış, besleme ve emülsiyon fazı arasında verimli bir temas için tercih edilir ve yüksek ekstraksiyon verimi sağlar.

Emülsiyon sıvı membranlarda ekstraksiyon aygıtları, hem karıştırıcı-çöktürücüler hem de kolon ekstraktörler biçiminde olabilir(74).

2.5.5.2. Emülsiyon Küre Boyutu

Herhangi bir dış fazda disperse olmuş bir emülsiyonun verilen hacmi için, emülsiyon küresinin boyutu, emülsiyon ile dış faz arasındaki kütle transfer yüzey alanını belirler. Ne kadar küçük boyutta küre olursa o kadar fazla kürecik ve o kadar büyük yüzey alanı olur. Genelde küre boyutunu karakterize etmek için *Sauter Ortalama Çapı*(veya *Yarıçapı*) kullanılır. Bazı araştırmacılar, Sauter ortalama çapının küre boyutunu karakterize etmede yeterli olduğunu ve boyut dağılımı kullanımının gereksiz olduğunu göstermişlerdir(39,60,61). Emülsiyon küre boyutu, emülsiyon viskozitesine, emülsiyondaki yüzey aktif madde konsantrasyonu ve karakteristiğine ve dispersiyon işlemindeki karışımın biçimine bağlıdır(33,52).

2.5.5.3. Sızıntı

Sıvı membran stabilitesinin değerlendirilmesinde, membran sızıntısı veya kırılmasının derecesi önemli bir parametredir. Membran sızıntısı, iç fazdaki reaktif ile ekstrakte edilmiş kirleticinin, dış faza kısa devre yapmaları ve emülsiyonun ani çatlamasıyla membran fazdan dış faza sızmalarından kaynaklanır(56). Sonuç olarak sızıntı, kütle transferinde önemli rol oynayan sürücü kuvvetin azalmasına ve rafinat konsantrasyonunda artışa böylece de ekstraksiyon veriminin düşmesine sebep olur.

Membran stabilitesinde etkin rol oynayan başlıca faktörler, membran formülasyonu, emülsiyon hazırlama yöntemi ve emülsiyonların dış faz ile temas halinde olduğu şartlardır(74).

2.5.5.3.1. Membran Formülasyonunun Etkisi

Membran sızıntısı üzerine membran formülasyonunu ilgili olduğu kadar, yüzey aktif madde, çözücü ve iç-dış faz hacim fraksiyonlarının da etkisi vardır. Yüzey aktif maddenin özellikleri membran stabilizasyonunu önemli rol oynar. Yapılan çalışmalarda ECA4360 gibi uzun alkil zincirine sahip poliamin yüzey aktif maddeleri ihtiva eden membranların SPAN80 gibi sorbitol oleatları içeren membranlardan daha stabil olduğu bulunmuştur. Son çalışmalar ise glutamik asit dialkil esterleri gibi iki uzun alkil zincirli yüzey aktif maddelerinin daha iyi stabilizasyon sağladığını göstermiştir(21,46).

Akla yatkın yüzey aktif madde konsantrasyonu, membran stabilitesini destekler. Kritik konsantrasyonun üzerindeki konsantrasyonlar gereksiz görünmektedir(21).

Aksine çok yüksek konsantrasyonun neden olduğu arayüzeyde yüzey aktif moleküllerin tercihli adsorbsiyonu kütle transferini engelleyebilir. Bu nedenle pratikte kullanılan uygun yüzey aktif madde konsantrasyonu genelde %2-5 aralığındadır(46).

Membran viskozitesi, membran stabilitesini etkileyen diğer bir faktördür. Düşük viskoziteye sahip bir seyrelticinin kullanımı, yüksek başlangıç ekstraksiyon hızıyla birlikte daha uzun temas süresinde ciddi sızıntılar gösteren ince ama sağlam olmayan bir membran meydana getirir.

Yüksek viskoziteye sahip seyrelticiyi içeren membran kuvvetlidir. Bu tür membranlar daha düşük ekstraksiyon hızı sunmalarına rağmen daha stabildir ve bu nedenle daha iyi ekstraksiyon(baştan sona) verimine sahiptir. Dolayısıyla gerekli membran stabilitesini korumak için membran seyrelticisi olarak nispeten yüksek viskoziteye sahip yağlar tercih edilirler. İç fazda kullanılan reaktifler de bazı durumlarda membran stabilitesini etkiler. Örneğin iç faz reaktifi olarak NaOH kullanımı, SPAN80 içeren membranı daha az stabil hale getirir. Bunun sebebi NaOH' in SPAN80'i dekompoze etmesidir.

Membran stabilizasyonunda önemli diğer bir etken iç faz hacim fraksiyonudur. İç faz hacim fraksiyonunun artırılması membran kalınlığını düşürür ve sızma hızı artar. Düşük hacim fraksiyonu ise iç faz kütle transfer işlemini yavaşlatır İç faz hacim fraksiyonunun uygun değeri 0,3-0,5 aralığında olmalıdır(74).

2.5.5.3.2. Emülsiyon Hazırlanmasının Etkisi

Genelde ultrasonik yöntem gibi yüksek enerji girdisi ile hazırlanmış bir emülsiyon, yüksek arayüzey alanı sağlayan oldukça küçük küreciklere sahip olur. Bu, yüzey aktif madde konsantrasyonu yeterince yüksek ise membran stabilitesini artırır. Diğer taraftan ultrasonik yöntemle hazırlanan emülsiyonların, demülsifikasyon esnasında bazı zorluklar meydana getirdiği unutulmamalıdır(74).

2.5.5.3.3. Ekstraksiyon Kabındaki Karıştırma Şartlarının Etkisi

Ekstraksiyon işlemi esnasında emülsiyonlar genelde fazla miktardaki dış fazla temas halindedir. Karıştırma hızının artırılması kesme kuvvetini artırır ve bu durum muhtemelen membran kırılmasını artırır. Genellikle kütle transferi için daha geniş yüzey alanı sağlanmasında nispeten yüksek karıştırma hızı arzu edilir.

2.5.5.4. Şişme

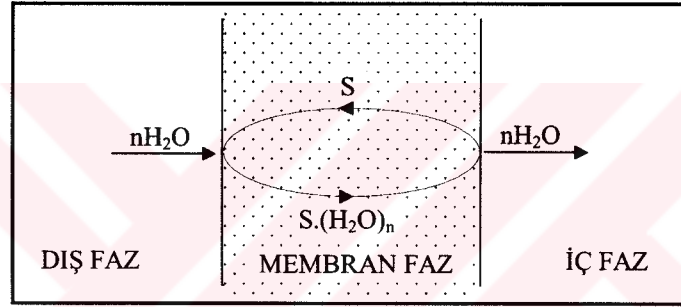
İç faz hacminin artması olarak tanımlanan emülsiyon şişmesi, emülsiyon sıvı membranların kullanımıyla birlikte çağrışım yapan sıkıcı bir problemdir. Su moleküllerinin dış fazdan içsel küreciklere transfer olduğu bir prosestir. Su transferi;

a-İçsel küreciklerde konsantre haldeki kirleticiyi seyrelterek kirletici konsantrasyonunu engeller(51).

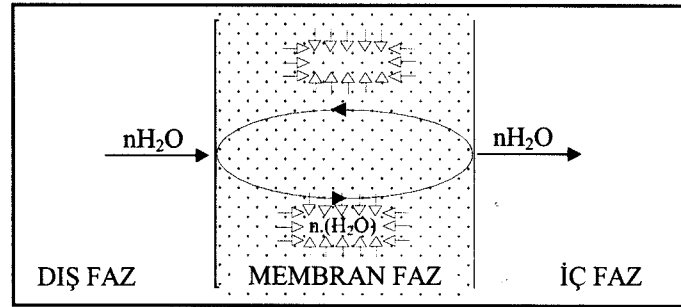
b-Kirletici ekstraksiyonunda sürücü kuvveti azaltır(63,78).

c-Daha ince membran oluşturarak daha düşük stabiliteye sahip emülsiyon meydana getirir ve küre kırılmasını tetikler(41,77).

d-Emülsiyonun özelliklerini değiştirerek emülsiyonla taşınım ve faz ayırımında zorluklar meydana getirir(13).



Şekil 2.9.Hidrate olmuş yüzey aktif madde molekülleriyle gerçekleşen şişme mekanizması(63)



Şekil 2.10.Tersine dönmüş miseller ile gerçekleşen şişme mekanizması(63)

Osmotik şişme ve dış sucul fazın çekilmesine dayanan şişme olmak üzere iki tür emülsiyon şişmesi mevcuttur(72). Osmotik şişme, dış ve iç faz arasındaki osmotik basınç farkından meydana gelir. ELM sistemlerde osmotik şişmenin iki mekanizması vardır(63). Birinci mekanizma, su ve yüzey aktif madde molekülleri arasında kompleks

oluşumuyla meydana gelir(yüzey aktif madde moleküllerinin hidrasyonu). Şekil 2.9'da şematize edilen bu mekanizma, yüzey aktif maddenin hidrofilik kısmının membran ve yüksek su aktivitesine sahip dış sucul faz arasındaki arayüzeyde hidrate olduğunu gösterir. Hidrate olmuş yüzey aktif madde, membran faz ile düşük su aktivitesine sahip iç faz arasındaki arayüzeye difüze olur ve sonuçta dehidrate olur. Yüzey aktif madde haricinde ekstrakte edici maddeler de su taşıyıcısı olabilirler.

Osmotik şişmenin diğer mekanizması Şekil 2.10'da görüldüğü gibi tersine dönmüş miseller vasıtasıyla gerçekleşir. Tersine dönmüş miseller, polar olmayan çözücülerdeki suyu çözebilen yüzey aktif madde kümeleridir. Yüzey aktif madde molekülleri, hidrofobik kuyruklarını polar olmayan çözücüye çevirirlerken, suya yakın yüzey aktif madde moleküllerinin hidrofilik baş kısımları da içsel küme oluştururlar. Birincil mekanizmaya benzer olarak, misel yüksek su aktiviteli dış fazın yanındaki arayüzeyde meydana gelir ve iç fazın yanındaki arayüzeyde dehidrate olur. Bu miseller aynı zamanda kirleticilere de yer sağlayabilirler(63).

Diğer bir çeşit şişme, dış fazdan emülsiyon içine çekme vasıtasıyla gerçekleşen mekanizmadır. Bu mekanizma, dispersiyon işlemi esnasında emülsiyon kürelerinin birleşmesi ve tekrar disperse olmasıyla gerçekleşir. Bu mekanizmayı destekleyen olay, karıştırma hızının artışı ile şişmedeki hızlı artıştır(76,78).

Emülsiyon sıvı membranlar ile yapılan çalışmalar sonucunda, tüm yüzey aktif madde ve ekstrakte edicilerin pratikte bazı mesafelere suyu taşıdıkları bulunmuştur. Dolayısıyla çoğu emülsiyon sıvı membran sistemlerinde şişme kaçınılmazdır, fakat şişmenin önlenmesi için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bunlar:

1-Yüzey aktif madde hidrasyonunu ve misel oluşumunu minimize etmek için uygun yüzey aktif madde seçimi(63). Örneğin son zamanlarda sentezlenmiş olan glutamik asit dialkil esterleri(21,46), LMS-2 ve EM-301 membran şişmesinin minimize edilmesinde poliaminlerden ve sorbitol esterlerden üstündürler.

2-Su permeasyonuna karşı membran kuvveti ve direncini arttırmak için membran viskozitesinin artırılması.

3-Membran kalınlığını arttırmak ve böylece su permeasyonuna karşı direnci yükseltmek için iç sucul faz hacim fraksiyonunun azaltılması(41).

4-Dış ve iç fazlardaki su aktivitesini denkleştirmek için dış faza taşınmaz tuzların ilavesi.

5-Yüzey aktif maddenin tercihli miselleşmeye sahip olması için sudan ziyade membran faza reaktif eklenmesi dir. Örneğin siklohekzanondan SPAN80'e bir hacim oranında ilave edilmesi(74).

2.5.6. Emülsiyon Kırma(Demülsifikasyon)

Yüklü emülsiyonların kırılması sıvı membran ekstraksiyon prosesinin anahtar adımlarından biridir. Ekstraksiyon işleminden sonra membran fazın sürekli olarak geri döndürülmesi gereklidir ve zenginleştirilmiş veya kirleticinin konsantre edildiği iç faz genelde geri kazanılır. Emülsiyon kırma işlemi bu ayırma prosesi için kaçınılmazdır.

Yüklü emülsiyon demülsifikasyonu için başlıca iki yaklaşım, fiziksel ve kimyasal işlemdir. Kimyasal işlem emülsiyona emülsiyon kırıcı maddelerin ilave edilmesini içerir. Bu yöntem oldukça etkilidir, fakat ilave edilen emülsiyon kırıcı madde membran fazın özelliklerini değiştirerek tekrar kullanımına engel olabilir. Bununla birlikte demülsifiyerin geri kazanımı oldukça pahalıdır. Bu yüzden sıvı membran emülsiyonlarının kırılmasında kimyasal muamele genelde uygun değildir. Fiziksel muamele yöntemleri; ısıtma, santrifüjleme, ultrasonikler, çözücü dissolüsyonu, yüksek makaslama ve elektrostatik alanlarda yüksek voltaj kullanımını içerir(74).

Hem O/W hem de W/O tipi sıvı membran emülsiyonları özel olarak formüle edilmiş çözücü karışımı ve yüksek makaslama işlemiyle verimli bir biçimde kırılmıştır. Yüksek makaslama işlemiyle emülsiyon kırma yöntemi birinci adım olarak santrifüj işlemini de içerir. Elektrostatik alanda emülsiyon kırma işlemi, W/O tipi sıvı membran proseslerinde en etkili, uygun ve ekonomik yoldur(13,27,34). Elektrostatik demülsifikasyon işleminin mekanizmaları tam olarak anlaşılmamıştır. Genel anlaşılan elektriksel alanda su damlacıklarının polarize olduğudur. Birbirine yakın su damlacıkları elektriksel alanda elektriksel yük kazandıktan sonra birbirlerini çeker ve daha büyük bir damla oluştururlar(74).

3. MATERYAL ve METOT

Bu çalışmada, Emülsiyon sıvı membran tekniği kullanılarak sentetik olarak hazırlanmış su numunesinden kurşun başta olmak üzere ağır metal giderim çalışmaları yapılarak sistem parametrelerinin kirletici giderimi üzerine olan etkisi incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar, içeriğinde belirli miktar ve derişimde sıyırıcı reaktif(sülfürik asit) bulunan iç sucul faz ile çözücü(mineral oil, toluen, kerosen), taşıyıcı-iyon değıştirici-ekstrakte edici(D2EHPA; di 2-etilhekzil fosfat; $C_{16}H_{35}O_4P$) ve emülsifiyer-yüzey aktif madde(SPAN80; sorbitan monooleat) içeren membran(organik) fazın belirli bir süre yüksek devirde karıştırılmasıyla gerçekleştirilen *emülsiyon faz oluşturma* kademesi ve belirli konsantrasyonda kirletici(kurşun iyonu; Pb^{2+}) içeren 250mL hacminde dış sucul(besleme-sürekli) faz ile emülsiyon fazın bir reaktörde belirli bir süre karıştırılmasıyla gerçekleştirilen *arıtma* kademesi olmak üzere iki aşamada yapılmıştır.

Arıtma(dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma/çökeltme) kademesinden sonra, kirleticinin dış sucul fazdan ekstrakte edilerek konsantre edildiği iç sucul faz ile ELM sisteminde sürekli kullanılabilen membran fazın birbirinden ayrılma işleminin gerçekleştirildiği emülsiyon kırma(demülsifikasyon) kademesi teknik ve ekonomik yetersizlikler sebebiyle yapılamamıştır.

3.1. Kullanılan Kimyasal Madde, Çözelti ve Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler Ek-1’de, çözeltiler Ek-2’de, alet ve malzemeler Ek-3’de verilmiştir.

3.2. Analiz Yöntemleri

Deneysel çalışmalarda, ELM sistemini oluşturan parametrelerin kurşun giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, ağır metal analizleri yapılmıştır.

Kurşun iyonu başta olmak üzere kadmiyum, çinko, bakır, krom, nikel, kobalt analizleri alevli atomik absorpsiyon spektroskopisiyle yapılmıştır.

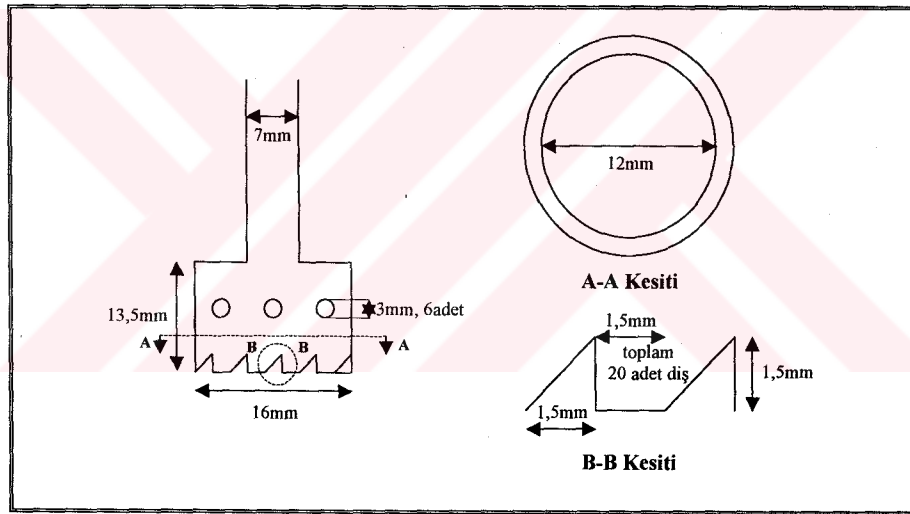
Tüm analizler, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*(1)’e göre yapılmıştır. Atomik absorpsiyon spektroskopi prensibi Ek-4’de açıklanmıştır.

3.3. Emülsiyon Sıvı Membran Sistemlerinin Teşkili

Emülsiyon sıvı membran sistemleri, emülsifikasyon kademesinde iç sucul faz ile membran fazın; arıtım aşamasında emülsiyon faz ile dış sucul fazın karıştırılmasıyla oluşturulur.

3.3.1. Emülsiyon Faz Oluşturma Kademesi

Emülsiyon faz; iç sucul faz ile membran fazın belirli oranlarda yüksek devirde karıştırılmasıyla oluşturulmuştur. Yüksek devirde karıştırma işlemi Şekil 3.1'de gösterilen özel yapım karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 2000devir/dakika ile 13000devir/dakika'lık aralıkta farklı hızlar denenmekle birlikte genelde 10000devir/dakika'lık karıştırma hızı kullanılmıştır. Emülsiyon faz oluşumu için 30 saniyeden 3 dakikaya kadar değişen zaman aralıklarını içeren çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 3.1.Emülsifikasyon işleminde kullanılan özel yapım karıştırıcı

Belirli hız ve zaman dikkate alınarak oluşturulan emülsiyon faz mikroskop altında incelenerek ortalama emülsiyon kürecik boyutları belirlenmiştir.

3.3.1.1. İç Sucul(Sıyırıcı) Faz Teşkili

İç sucul faz, membran fazdan metal iyonunu sıyırma işlevini gerçekleştiren, belirli hacim ve konsantrasyonda herhangi bir asitten oluşabilir. Deneysel çalışmalarda farklı hacim ve derişimlerde kullanılmakla birlikte, genelde 18mL hacminde 2,4N sülfürik asit

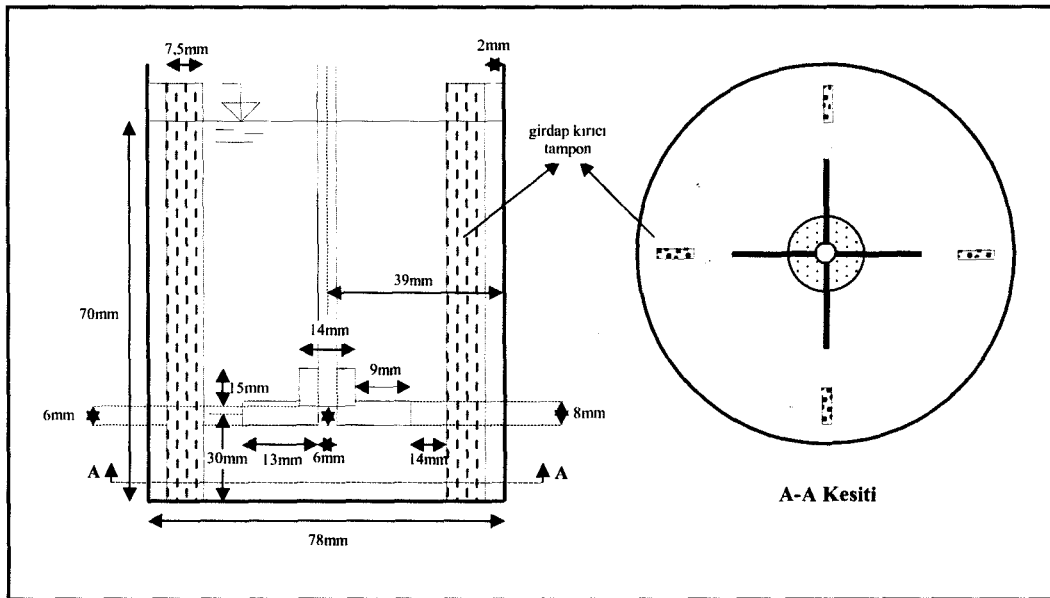
sıyırıcı bileşen olarak kullanılmıştır. Ayrıca, klorik, asetik, fosforik, nitrik ve perklorik asitler de denenmiştir.

3.3.1.2. Membran(Organik) Faz Teşkili

İç sucul faz ile dış sucul fazın birbirinden ayıran membran faz; çözücü(mineral oil, toluen, kerosen), yüzey aktif-emülsifiyer(SPAN80; sorbitan monooleat) ve taşıyıcı-iyon değiştirici-ekstrakte edici[D2EHPA; di(2-etilhekzil) fosfat; $C_{16}H_{35}O_4P$] bileşenlerin belirli hacimsel oranlarda karıştırılmasıyla oluşturulur. Çalışmalarımızda bu bileşenlerin kurşun giderimi üzerine etkilerini belirlemek için birbirine bağımlı olarak değişen miktarları denenmekle birlikte, genelde 22mL'lik membran faz hacmi ve %3 SPAN80, %5 D2EHPA ve %92 mineral oil+toluen(1÷1) hacimsel oranları kullanılmıştır.

3.3.2. Arıtım(dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma/çökeltme) Kademesi

Belirli miktarda kirletici içeren 250mL hacmindeki dış sucul faz ile bünyesindeki kirleticiyi arıtmak veya bir başka fazda konsantre etmek amacıyla emülsiyon fazın, belirli bir süre ve karıştırıcı(4 düz bıçaklı pervane) hızıyla, özellikleri Şekil 3.2'de verilen ve literatürde(5,59) yüksek verimde karıştırma işlemi için verilen boyut ve oranlara yakın değerlerle teçhiz edilen bir reaktörde karıştırılmasıyla arıtım kademesi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Arıtma aşamasının gerçekleştiği reaktör ve reaktör karıştırıcısının özellikleri

Emülsiyon fazın dış sucul faza ilavesinden önce reaktör karıştırma işlemi başlatılmıştır. Emülsiyon faz reaktöre belirli şekillerde ilave edilebileceği gibi çalışmamızda reaktör merkezine yavaş bir biçimde dökülmüştür. Dökme işlemi biter bitmez arıtım süresi başlatılmıştır. Karıştırma işlemi esnasında dispersiyon, ekstraksiyon ve sıyırma işlemleri aynı anda gerçekleşir. Karıştırma işlemi durdurulduktan sonra emülsiyon faz ile dış sucul fazların birbirinden ayrıldığı çökeltme işlemiyle(≈ 1 dakika) arıtım kademesi bitirilir. Reaktör karıştırıcı hızı olarak genelde 300devir/dakika değeri dikkate alınmakla birlikte, karıştırıcı hızının kirletici giderimine etkisinin belirlenmesinde, 250devir/dakika-800devir/dakika aralığındaki karıştırıcı hızlarıyla da deneyler yapılmıştır.

Arıtım işlemi esnasında, incelenen parametrelerin sistem kirletici giderimi üzerine etkisini belirleyebilmek için, belirli zaman aralıklarında dış sucul fazdan örneklemeler yapılmıştır. Örneklememe işlemi, reaktör karıştırma işlemi durdurulmadan 10mL hacmine ayarlı esnek yapıda ince borularla karıştırıcı pervanesinin hizasından alınarak yapılmıştır. Örneklememe aralıkları; 1, 2, 3 ve 5 dakika arasında değişiklik göstermekle birlikte genelde 5 dakika'lık aralıklar dikkate alınmıştır. Arıtım süresi; 10, 15, 20 ve 30 dakika boyunca sürdürülmekle birlikte yorumlamalar 20 dakikalık arıtım süresi dikkate alınarak yapılmıştır.

Arıtım işlemi esnasında dış sucul fazdan alınan ve emülsiyon ile dış sucul faz karışımından oluşan örnekler, analiz edilmeden önce fazların ayrılması amacıyla filtre kağıdından süzölmüştür.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1.Emülsiyon Sıvı Membran(ELM) Sistemi İçin Uygun Çözücünün Seçimi ve ELM Sisteminin Giderimde Etkin Olduğu Ağır Metalin Belirlenmesi

Emülsiyon Sıvı Membran(ELM; Emulsion Liquid Membrane) Sistemi membran faz ana bileşenlerinden çözücü reaktifin ve membran fazı farklı çözücülerle oluşturulmuş ELM sistemlerinin hangi ağır metali daha etkin bir biçimde giderdiğini belirlemek amacıyla deneyler yapılmıştır. Deneysel çalışmada, öncelikle aynı hacimsel oranlarda farklı çözücü reaktiflerinin kullanımıyla membran faz hazırlanmıştır. Çözücü bileşen olarak toluen, mineral oil ve 1÷1 hacimsel oranında toluen-mineral oil çifti kullanılmıştır. Dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma işlemi 15 dakika ve fazların birbirinden ayrıldığı çökeltme adımı 10 dakika olmak üzere arıtım kademesi 25 dakikada tamamlanmıştır.

Membran fazı farklı çözücü reaktifler kullanılarak hazırlanmış 3 ayrı emülsiyon faz, yaklaşık 500mg/L derişiminde ağır metal(Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) içeren 250mL hacmindeki 7 ayrı dış sucul faza ilave edilerek arıtım işlemleri başlatılmıştır. ELM sisteminin; bileşenleri, miktarları, faz oranları, emülsifiye etme hızı ve süresi, sıcaklık ve reaktör karıştırıcı hızını içeren deneysel parametre değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Parametre değerleri için literatürde(74) verilen değer aralığının yaklaşık ortalaması dikkate alınmıştır.

Farklı çözücü reaktifine sahip olan ve farklı ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılan ELM sistemlerinin arıtım işlemi(dispersiyon-ekstraksiyon/sıyırma, çökeltme) sonrası hangi metali etkin giderdiğini belirlemek amacıyla dış sucul fazlardan numuneler alınarak ağır metal içerikleri ve pH değerleri izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2’de verilmiştir.

Membran faz çözücüsü olarak toluen’in kullanıldığı ELM sistemlerinde; arıtım işleminin yaklaşık 5. dakikasında emülsiyon stabilitesi bozulmaya başlamış ve emülsiyon küreleri, şişmeyle beraber birbirleriyle yapışma sonucu oldukça fazla büyümüştür. 13. dakikada ise emülsiyon faz, dış sucul fazdan tamamen ayrılarak üst kısımda toplanmıştır. Bu nedenle 10. dakikadan sonra karıştırma işlemi işlevini kaybederek kirletici giderimi durmuştur. Başlangıç hacmi 40mL olan emülsiyon faz hacmi arıtma sürecinden sonra 150mL’ye ulaşmıştır.

Tablo 4.1:Farklı çözücülerin kullanıldığı emülsiyon sıvı membran sistemlerinin ağır metal giderimi için etkinliğinin incelendiği deney parametre değerleri

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ				
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ			İÇ SUCUL (SİYİRİCİ) FAZ	
Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı	Çözücü		3,6 N H ₂ SO ₄
% 3 SPAN80	% 4 D2EHPA	Min. Oil	Toluen	
		X	X	
FAZ ORANLARI				
emülsiyon (40 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,160		membran (24 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,096		
iç sucul (16 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,064		membran (24 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,600		
iç sucul (16 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,400		iç sucul (16 mL) / membran (24 mL) = 0,667		
EMÜLSİFİYE ETME HIZI (devir/dakika)	EMÜLSİFİYE ETME SÜRESİ (dakika)	ORTALAMA SICAKLIK (°C)	KARIŞTIRICI HIZI (devir/dakika)	
10000	2	28	300	

Tablo 4.2:Farklı çözücülerin kullanıldığı emülsiyon sıvı membran sistemlerinin ağır metal giderimindeki etkinlik bulguları

Ç Ö Z Ü C Ü		MİNERAL OİL(% 93; h/h)				
PARAMETRE		Konsantrasyon (mg/L)		pH		Metal Giderimi (%)
		0. dakika	15. dakika	0. dakika	15. dakika	
METALLER	Kurşun	504,2	6,600	5,05	2,58	98,69
	Çinko	502,2	112,04	5,49	2,53	77,69
	Kadmiyum	502,6	142,04	5,48	2,59	71,74
	Bakır	498,4	246,44	4,78	2,56	50,55
	Krom	496,6	470,8	2,66	2,47	-
	Nikel	498,2	482,8	5,50	2,27	-
	Kobalt	494,4	487,2	5,65	2,41	-
Ç Ö Z Ü C Ü		TOLUEN(% 93; h/h)				
PARAMETRE		Konsantrasyon (mg/L)		pH		Metal Giderimi (%)
		0. dakika	15. dakika	0. dakika	15. dakika	
METALLER	Kurşun	504,2	17,680	5,76	2,89	96,49
	Çinko	502,2	190,98	5,92	2,41	62,01
	Kadmiyum	502,6	406,00	5,99	2,36	19,22
	Bakır	498,4	419,20	4,83	2,32	15,89
	Krom	496,6	496,00	2,29	2,08	-
	Nikel	498,2	492,00	5,94	2,14	-
	Kobalt	494,4	488,00	5,69	2,11	-
Ç Ö Z Ü C Ü		MİNERAL OİL + TOLUEN(1÷1)				
PARAMETRE		Konsantrasyon(mg/L)		pH		Metal Giderimi (%)
		0. dakika	15. dakika	0. dakika	15. dakika	
METALLER	Kurşun	504,2	6,240	6,57	2,42	98,76
	Çinko	502,2	23,520	5,24	2,31	95,32
	Kadmiyum	502,6	222,84	4,92	2,33	55,66
	Bakır	498,4	242,76	5,00	2,31	51,29
	Krom	496,6	489,60	2,28	2,20	-
	Nikel	498,2	446,40	5,71	2,40	-
	Kobalt	494,4	474,40	5,86	2,33	-

Membran faz çözücüsü olarak mineral oil'in kullanıldığı ELM sistemlerinde; arıtım sürecinin başlangıcından sonuna kadar, başlangıç boyutu büyük olmakla beraber emülsiyon küre boyutu fazla değişmemiştir. Yani emülsiyonlar stabilitelerini korumuşlardır. Çözücüsü mineral oil olan sistem ile toluen olan sistem arasındaki bu fark, reaktiflerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden(moleküler yapı, viskozite, yoğunluk) ileri geldiği düşünülmektedir.

Membran faz çözücüsü olarak 1÷1 hacimsel oranında mineral oil-toluen çiftinin kullanıldığı ELM sistemlerinde; çok küçük boyutta başlangıç emülsiyon küreleri oluşmuş ve deney sonuna kadar küre boyutunda çok az büyüme olduğu gözlemlenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda; membran faz çözücüsü farklı olan ELM sistemlerinin, krom(Cr^{6+}), nikel(Ni^{2+}) ve kobalt(Co^{2+}) iyonları dışında diğer ağır metal iyonlarını aynı sırayla(kurşun; Pb^{2+} > çinko; Zn^{2+} > kadmiyum; Cd^{2+} > bakır; Cu^{2+}) giderdikleri bulunmuştur. Membran faz çözücüsü olarak mineral oil-toluen çiftinin kullanıldığı sistem ile, sadece mineral oil'in kullanıldığı membran sisteminin kurşun ve bakır iyonlarını hemen hemen aynı oranda giderdikleri; kadmiyum iyonu gideriminde mineral oil'li, çinko iyonunda ise membran faz çözücüsü mineral oil-toluen çiftiyle oluşturulmuş sistemin daha verimli olduğu bulunmuştur. Arıtım verimleri yüksek olsa bile arıtım işlemi sonunda kirletici konsantrasyonları hedeflenen seviyelere(<1mg/L) indirilememiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar ışığında; membran faz çözücü bileşeni farklı olan üç ELM sisteminin, arıtım verimleri değişmekle birlikte kurşun, çinko, kadmiyum ve bakır iyonlarını giderdikleri ancak, sistemlerin emülsiyon küre boyutu, faz ayrılma süresi, emülsiyon şişmesi gibi fiziksel özellikleri dikkate alındığında membran faz çözücü bileşeni mineral oil-toluen çiftiyle oluşturulmuş ELM sisteminin daha üstün olduğu söylenebilir.

Sonraki deneysel çalışmalarda genellikle membran faz çözücü bileşeni olarak mineral oil-toluen çifti, ayrıca seçilen sistemin diğer parametrelerinin optimum değerlerinin belirlenmesi amacıyla da bu sistem tarafından en yüksek verimle(>%98) arıtılan kurşun iyonu dışı sucul faz bileşeni olarak kullanılmıştır.

4.2.Dış Sucul Faz Farklı Kurşun Konsantrasyonları İçin ELM Sistem Performansının İncelenmesi

Membran faz çözücü bileşeni ve bu sistemin gideriminde etkin olduğu ağır metal iyonu(Pb^{2+}) belirlenmiş olan ELM sisteminin dış sucul faz farklı kurşun konsantrasyonları için arıtım performansını incelemek amacıyla deneyler yapılmıştır.

Belirli bileşen miktar ve oranlarında hazırlanmış emülsiyon fazlar, farklı konsantrasyonlarda kirletici içeren(400, 500, 600, 800 ve 1000mg Pb^{2+} /L) 250mL hacmindeki dış sucul fazlara ilave edilerek arıtım işlemleri başlatılmış ve belirli zaman aralıklarında dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarındaki değişimler izlenmiştir. ELM sisteminin; bileşenleri, miktarları, faz oranları, emülsifiye etme hızı ve süresi, sıcaklık ve reaktör karıştırıcı hızını içeren deneysel parametre değerleri Tablo 4.3’de verilmiştir.

Arıtım süreci boyunca belirli zaman aralıklarında(1, 2, 3, 4, 5, 7, 10. ve 15. dakika) alınan örneklerin kurşun içerikleri ve pH değerleri belirlenmiştir. Elde edilen analiz sonuçları ve yüzde olarak hesaplanmış kurşun giderimleri Tablo 4.4’de verilmiştir. ELM sistemi dış sucul fazların zamanla kurşun konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.1’de, yüzde kurşun giderimleri Şekil 4.2’de ve pH değerlerindeki değişimler Şekil 4.3’de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

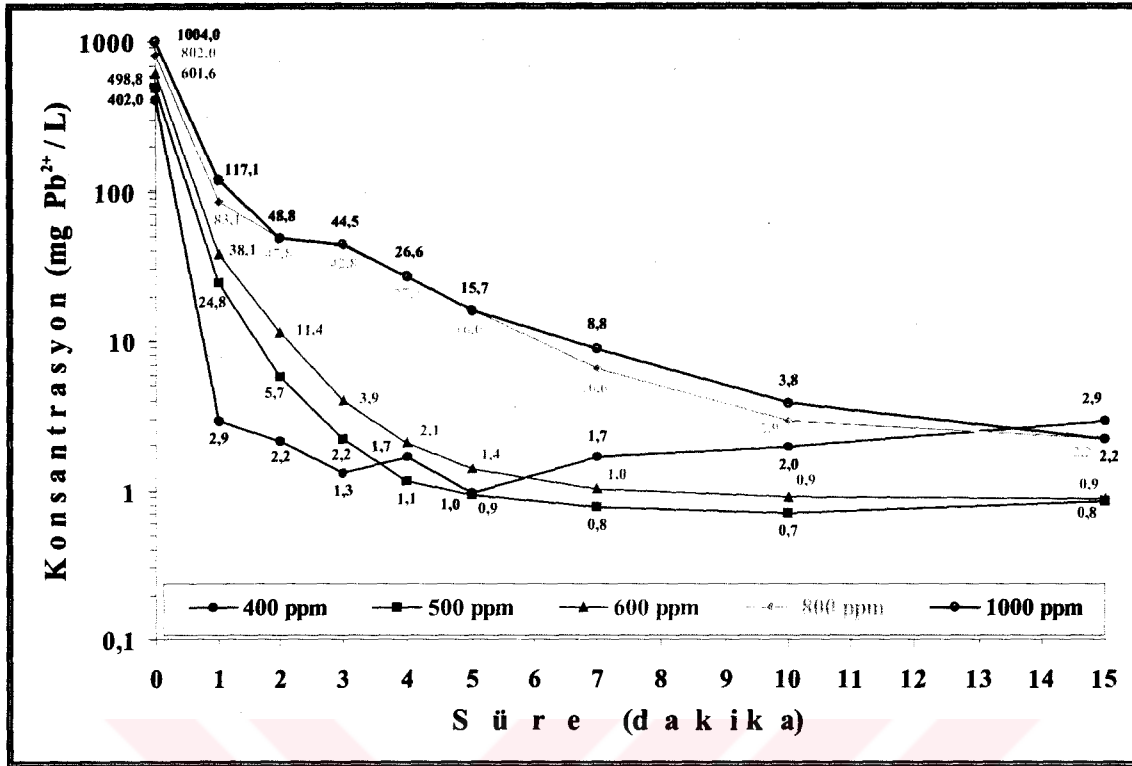
Yapılan çalışmalar sonucunda; dış sucul faz kirletici konsantrasyonu artışıyla birlikte ekstrakte edilen kirletici madde miktarının da arttığı bulunmuştur. Örneğin başlangıç kurşun miktarı yaklaşık 100mg olan sistemde(I) 1. dakika sonunda dış sucul fazdan 99,8mg kirletici iç sucul faza ekstrakte edilirken, başlangıç kurşun miktarı yaklaşık 250mg olan sistemde(V) 221,7mg kurşun ekstrakte edilmiştir. Bu durum dış ve iç sucul fazlar arasındaki konsantrasyon gradiyentinin yükselmesiyle sürücü kuvvetin artmasından ileri gelmektedir. Her bir sistemde ekstrakte edilen kirletici miktarının zamanla azaldığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla dış sucul faz kurşun konsantrasyonundaki azalma beraberinde yüksek kirletici giderimini getirmiştir. Bunun sonucunda da hedeflenen dış sucul faz kurşun konsantrasyonuna(<1mg Pb^{2+} /L) ulaşılması için, artan başlangıç kirletici konsantrasyonuyla arıtım sürecinin artırılması gereklidir. Arıtım sürecinin uzamasının emülsiyon stabilitesini bozan etkenlerden olduğu unutulmamalıdır.

Tablo 4.3:Farklı kurşun konsantrasyonları için emülsiyon sıvı membran sistem performansının incelendiği deney parametre değerleri

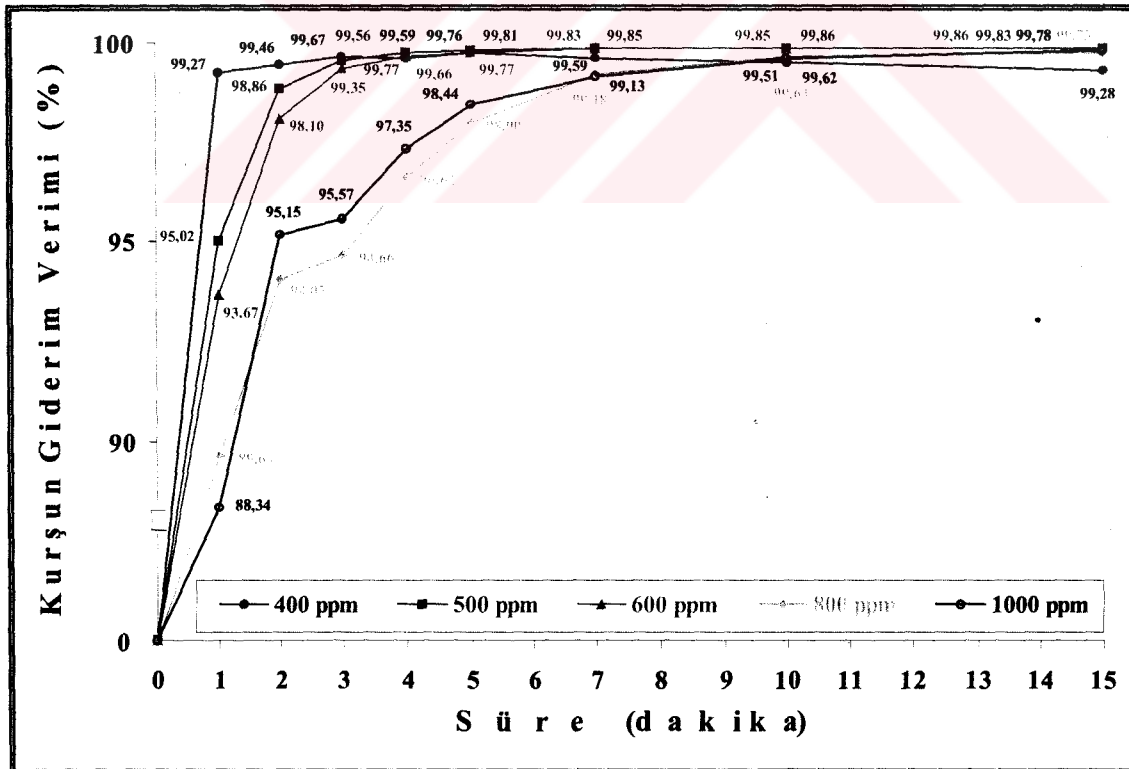
EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ				
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ			İÇ SUCUL (SİYİRİCİ) FAZ	
Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı	Çözücü		3,6 N H ₂ SO ₄
% 3 SPAN80	% 4 D2EHPA	Min. Oil	Toluen	
		% 46,5	% 46,5	
FAZ ORANLARI				
emülsiyon (40 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,160		membran (24 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,096		
iç sucul (16 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,064		membran (24 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,600		
iç sucul (16 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,400		iç sucul (16 mL) / membran (24 mL) = 0,667		
EMÜLSİFİYE ETME HIZI (devir/dakika)	EMÜLSİFİYE ETME SÜRESİ (dakika)	ORTALAMA SICAKLIK (°C)	KARIŞTIRICI HIZI (devir/dakika)	
10000	2	29	300	

Tablo 4.4:Farklı kurşun konsantrasyonları için emülsiyon sıvı membran sistem performansının incelendiği deney sonuçları

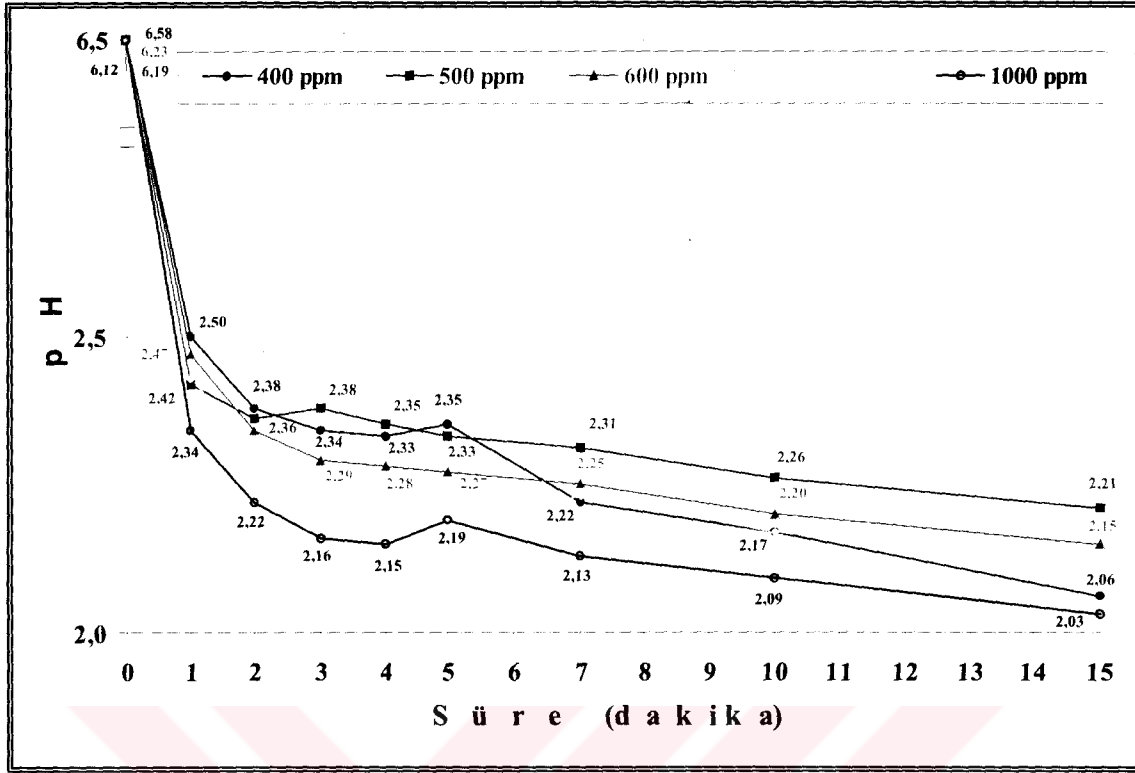
PARAMETRELER	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO														
	I			II			III			IV			V		
	DIŞ SUCUL FAZ BAŞLANGIÇ KURŞUN KONSANTRASYONU (mg Pb ²⁺ / L)														
	400			500			600			800			1000		
	t (dk)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)
0	6,58	402,0	-	6,19	498,8	-	6,23	601,6	-	6,03	802,0	-	6,12	1004	-
1	2,50	2,945	99,27	2,42	24,84	95,02	2,47	38,08	93,67	2,43	83,10	89,64	2,34	117,1	88,34
2	2,38	2,159	99,46	2,36	5,676	98,86	2,34	11,44	98,10	2,31	47,75	94,05	2,22	48,77	95,15
3	2,34	1,319	99,67	2,38	2,185	99,56	2,29	3,935	99,35	2,24	42,80	94,66	2,16	44,48	95,57
4	2,33	1,655	99,59	2,35	1,143	99,77	2,28	2,062	99,66	2,22	27,07	96,62	2,15	26,63	97,35
5	2,35	0,966	99,76	2,33	0,930	99,81	2,27	1,364	99,77	2,19	16,04	98,00	2,19	15,67	98,44
7	2,22	1,664	99,59	2,31	0,763	99,85	2,25	1,010	99,83	2,23	6,587	99,18	2,13	8,758	99,13
10	2,17	1,959	99,51	2,26	0,710	99,86	2,20	0,886	99,85	2,17	2,863	99,64	2,09	3,803	99,62
15	2,06	2,884	99,28	2,21	0,833	99,83	2,15	0,860	99,86	2,11	2,177	99,73	2,03	2,203	99,78



Şekil 4.1.Dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 4.2.Farklı kurşun konsantrasyonlarının zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.3.Farklı kurşun konsantrasyonlarına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi

Çalışılan sistemlerin hepsinde %99'un üzerinde kirletici giderimleri elde edilmiştir ve başlangıç dış sucul faz kurşun konsantrasyonu $600\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$ 'ye kadar olan sistemlerde kirletici konsantrasyonu istenen değerlere indirilmiştir ($<1\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$). ELM sistem parametrelerinin optimum değerlerinin belirlenebilmesi için yapılan çalışmalarda dış sucul faz başlangıç kurşun konsantrasyonu için 1000mg/L değeri dikkate alınmıştır.

4.3.Emülsiyon Faz ile Dış Sucul Faz Hacimsel Oranlarının ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

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 belirli hacim ve derişimde sülfürik asit içeren iç sucul fazın emülsifikasyon işlemine tabi tutulmasıyla hazırlanan emülsiyon fazlar, hacimsel olarak artan miktarlarda, yaklaşık $1000\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$ kirletici içeren 250mL hacmindeki dış sucul fazlara ilave

edilerek arıtım işlemleri başlatılmıştır. ELM sisteminin; bileşenleri, miktarları, faz oranları, emülsifiye etme hızı ve süresi, sıcaklık ve reaktör karıştırıcı hızını içeren deneysel parametre değerleri Tablo 4.5’de verilmiştir.

Emülsiyon faz hacminin kurşun giderimi üzerine etkisini değerlendirebilmek için dış sucul fazlardan arıtım süreci boyunca belirli zaman aralıklarında(1, 2, 3, 4, 5, 7, 10. ve 15. dakika) örnekler alınarak kurşun içerikleri ve pH değerleri belirlenmiştir. Elde edilen analiz sonuçları ve yüzde olarak hesaplanmış kurşun giderimleri Tablo 4.6’da verilmiştir. Emülsiyon faz hacmi miktarına bağlı olarak zamanla ELM sistemi dış sucul fazların kurşun konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.4’de, yüzde kurşun giderimleri Şekil 4.5’de ve pH değerlerindeki değişimler Şekil 4.6’da karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda; emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranındaki değişimin arıtım sürecini fazla etkilemediği bulunmuştur. Mantıksal olarak emülsiyon hacim artışıyla birlikte arıtım kinetiğinin artması gerekmektedir. Sonuçların bu doğrultuda çıkmamasının nedeni, reaktör karıştırıcı hızının(300devir/dakika) hacim artışını karşılayamamasıdır. Yani, sistemin birim hacmi başına düşen güç miktarı, emülsiyon faz hacmi artışıyla azaldığından, emülsiyon küre boyutu büyümüş dolayısıyla arıtımda etkin rol oynayan arayüzey alanı azalmıştır.

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

Sonuç itibariyle, 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 kısa sürede ulaşıldığı gözlemlenmiş, fakat arıtım sonrası hedeflenen kirletici konsantrasyonlarına(<1mgPb²⁺/L) ulaşamamıştır.

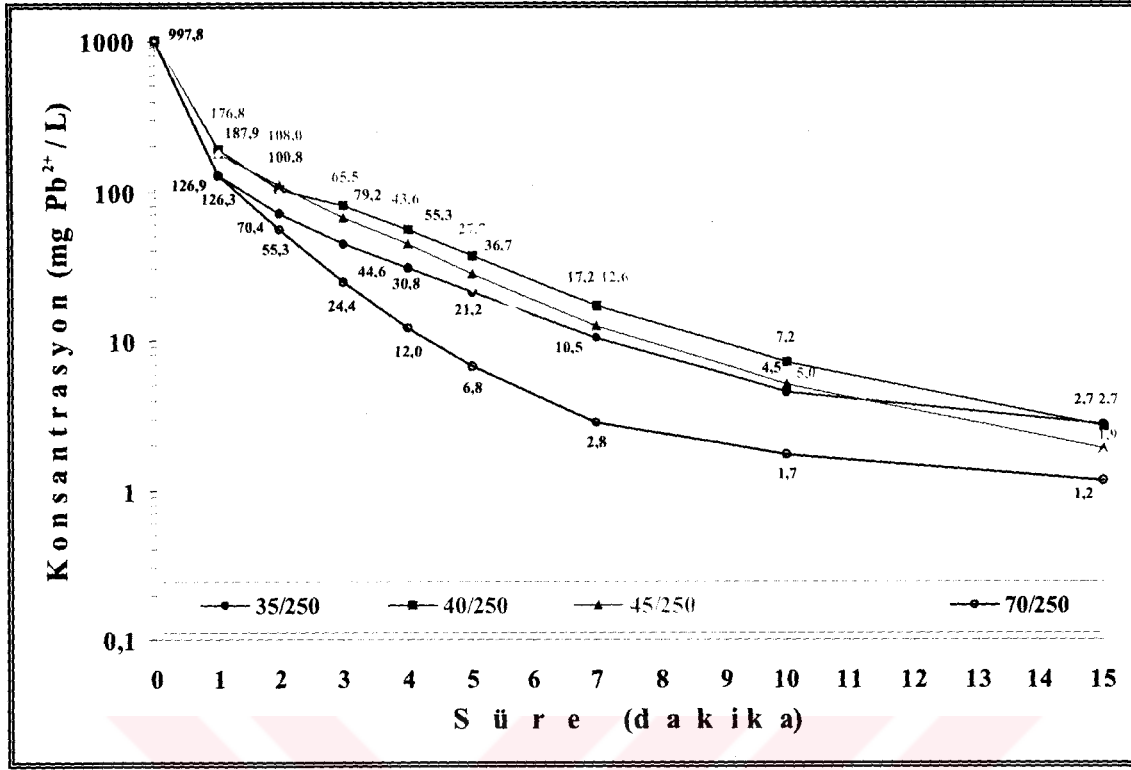
Fiziksel, kimyasal ve ekonomik faktörler ışığında, optimum emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranı olarak 0,16(40/250) değeri belirlenmiş ve bundan sonraki deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Ayrıca bir önceki deneysel çalışmada(Bölüm 4.2) aynı özelliklere sahip ELM sistemiyle(V) bu çalışmadaki ELM sisteminin(II) fiziksel ve kimyasal özellikler açısından hemen hemen örtüştüğü görülmüştür.

Tablo 4.5:Emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranlarının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri

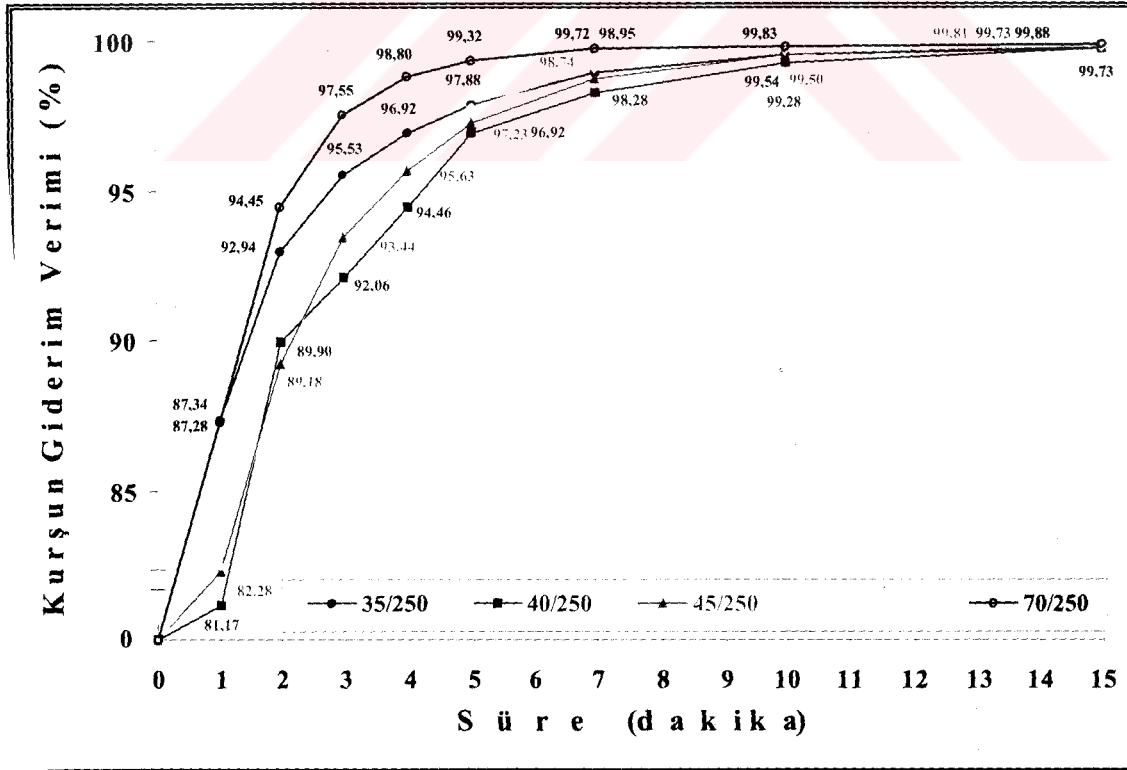
EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ				
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ			İÇ SUCUL (SİYİRİCİ) FAZ	
Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı	Çözücü		3,6 N H ₂ SO ₄
% 3 SPAN80	% 4 D2EHPA	Min. Oil	Toluen	
		% 46,5	% 46,5	
FAZ ORANLARI				
emülsiyon (X mL) / dış sucul (250 mL) = X			membran (X mL) / dış sucul (250 mL) = X	
iç sucul (X mL) / dış sucul (250 mL) = X			membran (24 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,600	
iç sucul (16 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,400			iç sucul (16 mL) / membran (24 mL) = 0,667	
EMÜLSİFİYE ETME HIZI (devir/dakika)	EMÜLSİFİYE ETME SÜRESİ (dakika)	ORTALAMA SICAKLIK (°C)		KARIŞTIRICI HIZI (devir/dakika)
10000	2	28		300

Tablo 4.6:Emülsiyon faz ile dış sucul faz hacimsel oranlarının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

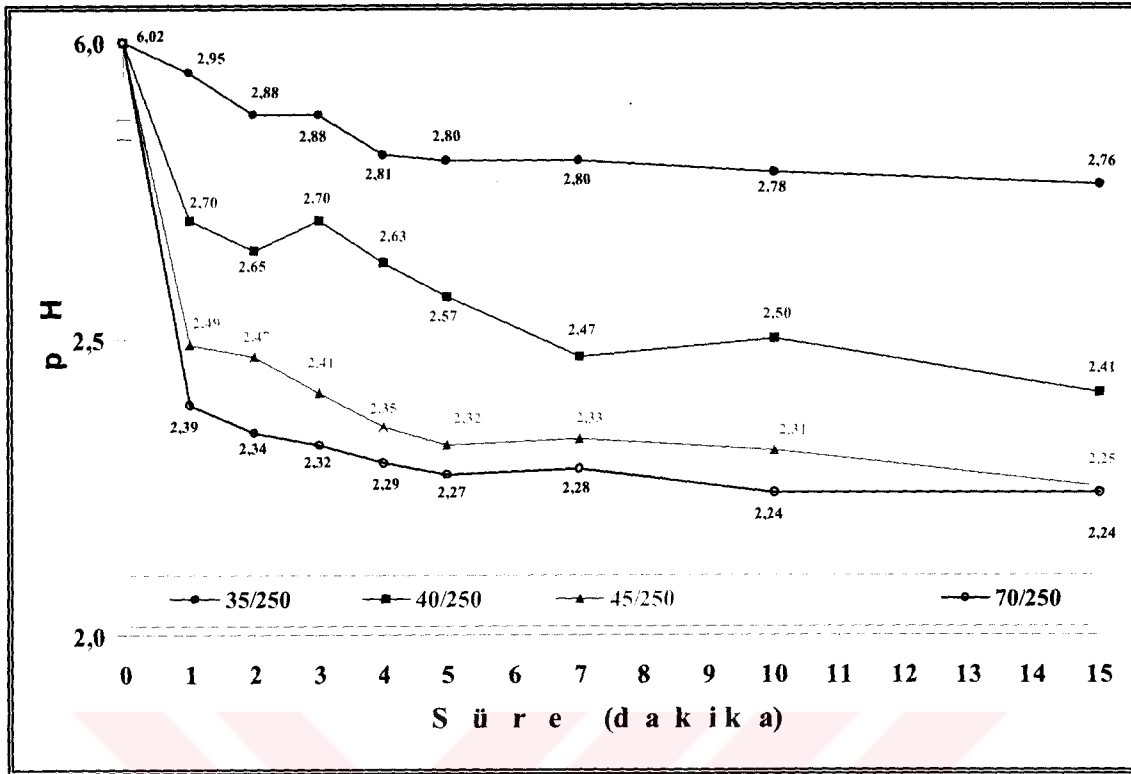
PARAMETRELER	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO														
	I			II			III			IV			V		
	EMÜLSİYON FAZ / DIŞ SUCUL FAZ ORANI (h / h)														
	(35 / 250)			(40 / 250)			(45 / 250)			(50 / 250)			(70 / 250)		
	0,14			0,16			0,18			0,20			0,28		
t (dk)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E
0	6,02	997,8	-	6,02	997,8	-	6,02	997,8	-	6,02	997,8	-	6,02	997,8	-
1	2,95	126,3	87,34	2,70	187,9	81,17	2,49	176,8	82,28	2,44	174,7	82,49	2,39	126,9	87,28
2	2,88	70,40	92,94	2,65	100,8	89,90	2,47	108,0	89,18	2,35	95,72	90,41	2,34	55,33	94,45
3	2,88	44,58	95,53	2,70	79,24	92,06	2,41	65,46	93,44	2,34	55,84	94,40	2,32	24,44	97,55
4	2,81	30,75	96,92	2,63	55,27	94,46	2,35	43,60	95,63	2,34	35,49	96,44	2,29	11,95	98,80
5	2,80	21,19	97,88	2,57	36,72	96,92	2,32	27,65	97,23	2,30	22,00	97,79	2,27	6,780	99,32
7	2,80	10,45	98,95	2,47	17,16	98,28	2,33	12,57	98,74	2,28	9,123	99,09	2,28	2,796	99,72
10	2,78	4,544	99,54	2,50	7,189	99,28	2,31	5,032	99,50	2,25	3,621	99,64	2,24	1,722	99,83
15	2,76	2,733	99,73	2,41	2,680	99,73	2,25	1,890	99,81	2,25	1,713	99,83	2,24	1,163	99,88



Şekil 4.4.Farklı emülsiyon faz/dış sucul faz hacimsel oranlarına göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 4.5.Farklı emülsiyon faz/dış sucul faz hacimsel oranlarının zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.6. Farklı emülsiyon faz/dış sucul faz hacimsel oranlarına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi

4.4. İç Sucul Faz İle Membran (Organik) Faz Bağımlı Hacimsel Oranlarının ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

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. Bir önceki deneysel çalışmada (Bölüm 4.3) seçilen optimum 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.

İç sucul faz/membran faz hacimsel oranları değiştirilerek 40mL hacminde 5 farklı emülsiyon faz, yaklaşık $1000\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$ kirletici içeren 250mL hacmindeki dış sucul fazlara ilave edilerek arıtım işlemleri başlatılmıştır. ELM sisteminin; bileşenleri, miktarları, faz oranları, emülsifiye etme hızı ve süresi, sıcaklık ve reaktör karıştırıcı hızını içeren deneysel parametre değerleri Tablo 4.7'de verilmiştir.

Toplam hacimleri 40mL olan iç sucul faz/membran faz hacimsel oranlarının ELM sistemi kurşun giderimi üzerine etkisini değerlendirebilmek için dış sucul fazlardan

arıtım süreci boyunca belirli zaman aralıklarında(1, 2, 3, 4, 5, 7, 10. ve 15. dakika) örnekler alınarak kurşun içerikleri ve pH değerleri belirlenmiştir. Elde edilen analiz sonuçları ve yüzde olarak hesaplanmış kurşun giderimleri Tablo 4.8’de verilmiştir. İç sucul faz/membran faz hacimsel oranına bağlı olarak zamanla ELM sistemi dış sucul fazların kurşun konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.7’de, yüzde kurşun giderimleri Şekil 4.8’de, pH değerlerindeki değişimler Şekil 4.9’da ve 5 farklı ELM sisteminin arıtım süreci sonrası(dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma/çökeltme) fotoğraflık genel durumu Şekil 4.10’da karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

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. Çalışılan oran büyüdükçe; membran faz bileşenlerinin(yüzey aktif madde, taşıyıcı ve çözücü) miktarı azaldığından, membran kalınlığı ince, boyut olarak küçük ve daha yoğun, düşük stabilitede kürecikler oluşmuştur. Yüzey aktif bileşen miktarındaki azalma, emülsiyonların yapışma özelliğini arttırmış, membran direncini düşürerek kütle transfer hızını arttırmıştır.

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 arayüzey alanının ve sıyırıcı miktarının artışıyla açıklanabilir.

III nolu sistemde çok az olmakla beraber IV ve V nolu sistemlerde; arıtım sürecinin fazların ayrılması(çökeltme) aşamasında üst kısımda toplanması gereken emülsiyon fazın aksine reaktör tabanına çökmesi; oran artışına paralel olarak emülsiyon faz yoğunluğunu etkileyen çözücü miktarının azalmasından ileri gelmiştir.

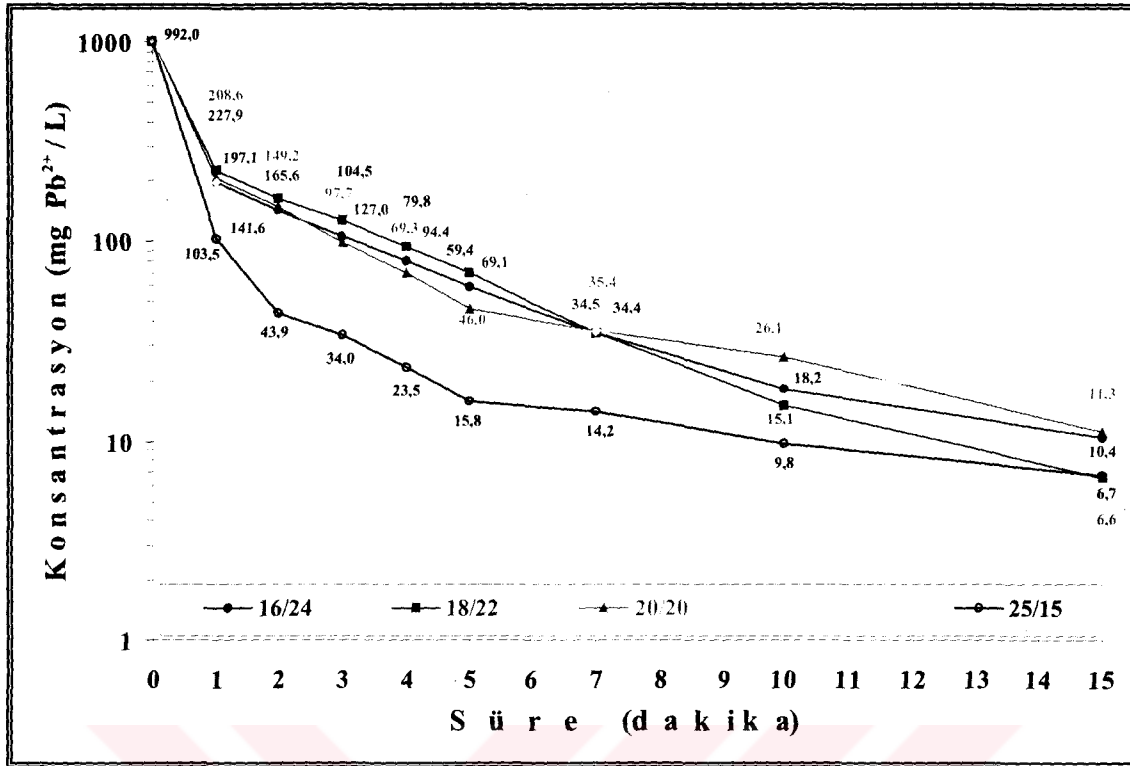
Yapılan çalışmalar sonucunda; tüm sistemlerde %99 civarında kurşun giderimi elde edilmiş olsada çalışılan oranların arıtım performansını çok fazla etkilemediği ve fiziksel özelliklerde istenmeyen biçimde değişiklikler oluşmasına rağmen(Şekil 4.10), oran artışıyla birlikte arıtımın hızlandığı görülmüştür. İç sucul faz/membran faz hacimsel oranı artışıyla fiziksel özelliklerde meydana gelen olumsuz değişiklikler işletmeye alınmış herhangi bir ELM sisteminde çökeltme aşamasında problemlere yol açabilir. ELM sistemlerinin tasarımında, arıtım işlemi sonrası emülsiyon faz yoğunluğunun dış sucul fazdan daha az olması gerekliliğinden dolayı bu husus önemlidir.

Tablo 4.7:İç sucul faz ile membran(organik) faz bağımlı hacimsel oranlarının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri

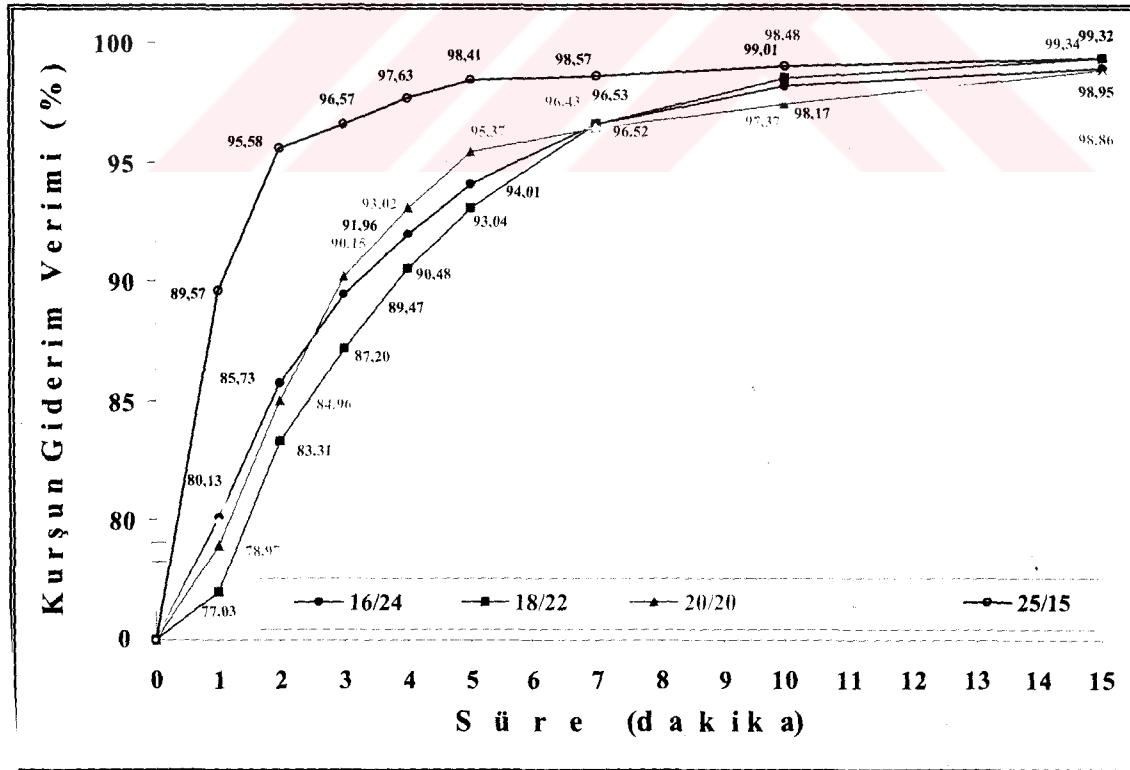
EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ				
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ			İÇ SUCUL (SİYİRİCİ) FAZ	
Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı	Çözücü		3,6 N H ₂ SO ₄
% 3 SPAN80	% 4 D2EHPA	Min. Oil	Toluen	
		% 46,5	% 46,5	
FAZ ORANLARI				
emülsiyon (40 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,160			membran (X mL) / dış sucul (250 mL) = X	
iç sucul (X mL) / dış sucul (250 mL) = X			membran (X mL) / emülsiyon (40 mL) = X	
iç sucul (X mL) / emülsiyon (40 mL) = X			iç sucul (X mL) / membran (X mL) = X	
EMÜLSİFİYE ETME HIZI (devir/dakika)	EMÜLSİFİYE ETME SÜRESİ (dakika)	ORTALAMA SICAKLIK (°C)		KARIŞTIRICI HIZI (devir/dakika)
10000	2	28		300

Tablo 4.8:İç sucul faz ile membran(organik) faz bağımlı hacimsel oranlarının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

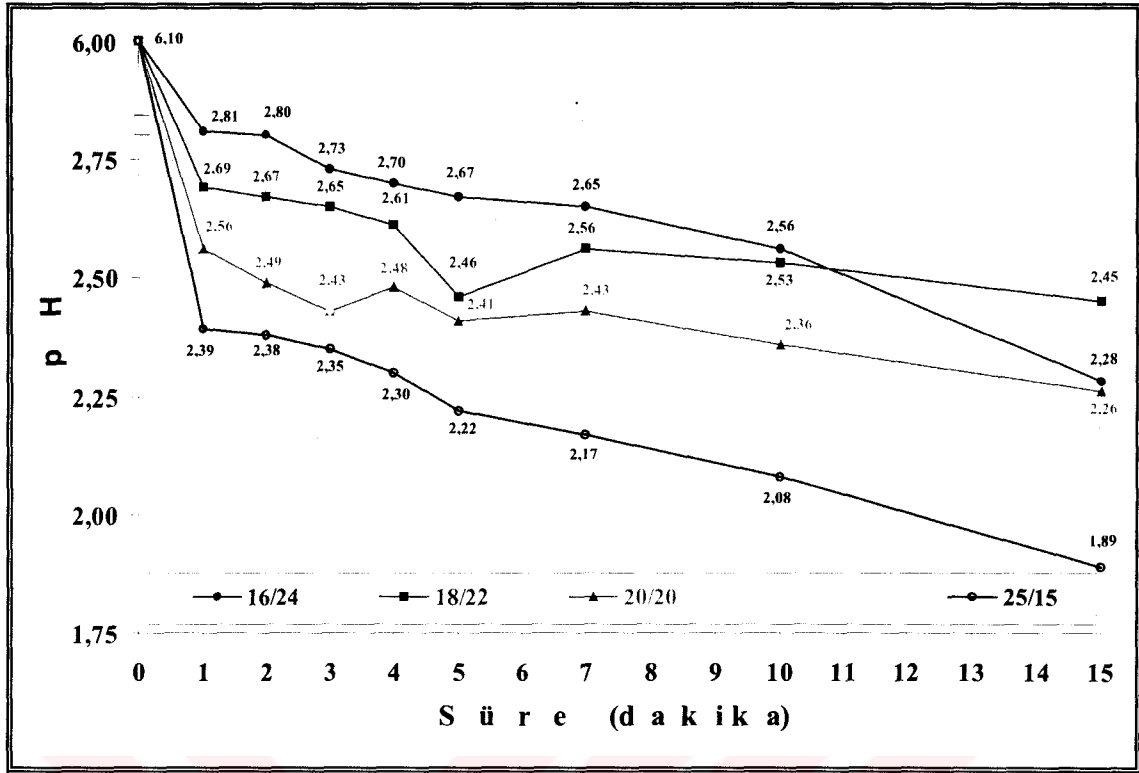
PARAMETRELER	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO														
	I			II			III			IV			V		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)														
	2			2			2			2			1		
	İÇSEL SUCUL FAZ / MEMBRAN FAZ ORANI (h / h)														
	(16 / 24) 0,67			(18 / 22) 0,82			(20 / 20) 1,00			(22 / 18) 1,22			(25 / 15) 1,67		
t (dk)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E
0	6,10	992,0	-	6,10	992,0	-	6,10	992,0	-	6,10	992,0	-	6,10	992,0	-
1	2,81	197,1	80,13	2,69	227,9	77,03	2,56	208,6	78,97	2,51	199,2	79,92	2,39	103,5	89,57
2	2,80	141,6	85,73	2,67	165,6	83,31	2,49	149,2	84,96	2,45	124,6	87,44	2,38	43,89	95,58
3	2,73	104,5	89,47	2,65	127,0	87,20	2,43	97,70	90,15	2,43	65,25	93,42	2,35	34,02	96,57
4	2,70	79,8	91,96	2,61	94,42	90,48	2,48	69,27	93,02	2,41	55,70	94,38	2,30	23,52	97,63
5	2,67	59,41	94,01	2,46	69,05	93,04	2,41	45,97	95,37	2,36	33,79	96,59	2,22	15,80	98,41
7	2,65	34,43	96,53	2,56	34,49	96,52	2,43	35,44	96,43	2,34	35,55	96,42	2,17	14,18	98,57
10	2,56	18,19	98,17	2,53	15,12	98,48	2,36	26,11	97,37	2,27	23,26	97,66	2,08	9,790	99,01
15	2,28	10,4	98,95	2,45	6,550	99,34	2,26	11,27	98,86	2,18	14,11	98,58	1,89	6,701	99,32



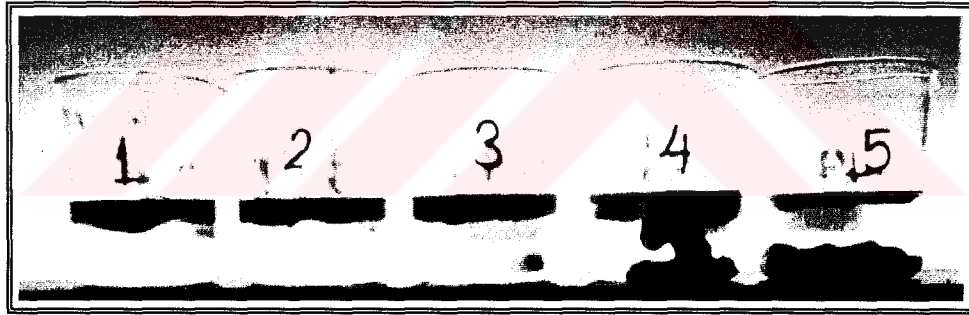
Şekil 4.7.Farklı iç sucul faz/membran faz hacimsel oranlarına göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 4.8.Farklı iç sucul/membran faz hacimsel oranlarının zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.9.Farklı iç sucul faz/membran faz hacimsel oranlarına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 4.10.Farklı iç sucul faz/membran faz hacimsel oranlarının kullanıldığı ELM sistemlerinin artım süreci sonrası genel durumu

Sonuç itibariyle, iç sucul faz/membran faz bağımlı hacimsel oran artışının artım sürecine önemli bir katkısı olmamakla beraber, deneysel çalışmalarda izlenen fiziksel ve kimyasal özellikler ışığında en iyi sonuç, II nolu sistemde ($18/22=0,82$) elde edilmiştir. Farklı faz oranı ve sıyrıcı konsantrasyonlarının izlendiği deney haricinde (Bölüm 4.5), ELM sistemini oluşturan diğer parametrelerin optimum değerlerinin belirlenmesinde optimum iç sucul faz/membran faz hacimsel oranı olarak 0,82 değeri dikkate alınmıştır.

4.5.İç Sucul Faz Sıyırıcı Bileşen Hacim ve Konsantrasyonunun ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Bir önceki deneysel çalışmada(Bölüm 4.4), optimum iç sucul faz/membran faz oranı 0,82 olarak belirlenmişti. Bu deneysel çalışma ise, hem iç sucul faz sıyırıcı konsantrasyonunun hem de 2mL gibi çok az hacim artışının ELM sistemi arıtım performansı ve fiziksel özelliklerini ne yönde etkilediğini belirleyebilmek amacıyla yapılmıştır. İç sucul faz hacminin artırılmasındaki amaç, sistem performansını olumlu yönde etkileyebileceğinin düşünülmesidir. Deneysel çalışmada esas itibariyle iç sucul faz sıyırıcı bileşen(H_2SO_4) konsantrasyonu dikkate alınmıştır.

İç sucul faz hacmi 20mL olan ve sıyırıcı bileşenin konsantrasyonu değiştirilerek(1,8 N; 2,4 N; 3,6 N; 4,8 N ve 7,2 N) hazırlanmış 5 farklı emülsiyon faz(42mL), yaklaşık 1000mgPb²⁺/L kirletici içeren 250mL hacmindeki dış sucul fazlara ilave edilerek arıtım işlemleri başlatılmıştır. ELM sisteminin; bileşenleri, miktarları, faz oranları, emülsifiye etme hızı ve süresi, sıcaklık ve reaktör karıştırıcı hızını içeren deneysel parametre değerleri Tablo 4.9’da verilmiştir.

İç sucul faz sıyırıcı bileşen konsantrasyonlarının ELM sistemi kurşun giderimi üzerine etkisini değerlendirebilmek için dış sucul fazlardan arıtım süreci boyunca belirli zaman aralıklarında(1, 2, 3, 4, 5, 7, 10. ve 15. dakika)örnekler alınarak kurşun içerikleri ve pH değerleri belirlenmiştir. Elde edilen analiz sonuçları ve yüzde olarak hesaplanmış kurşun giderimleri Tablo 4.10’da verilmiştir. Aynı hacimde 5 farklı iç sucul faz sıyırıcı bileşen konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla ELM sistemi dış sucul fazların kurşun konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.11’de, yüzde kurşun giderimleri Şekil 4.12’de, pH değerlerindeki değişimler Şekil 4.13’de ve 5 farklı ELM sisteminin arıtım süreci sonrası(dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma/çökeltme) fotoğrafik genel durumu Şekil 4.14’de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

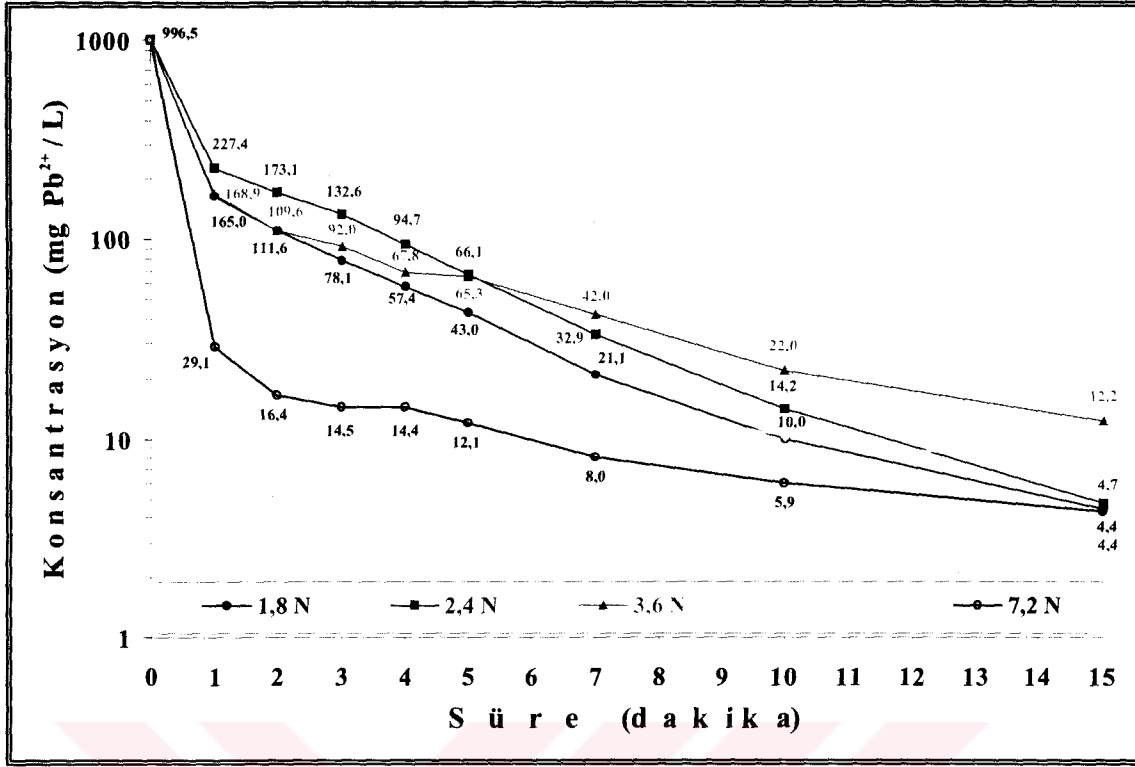
Yapılan çalışmalar sonucunda; sıyırıcı bileşen konsantrasyonunun arıtım sürecini çok fazla etkilemediği görülmüştür. %99 civarında giderim elde edilmesine rağmen, arıtım sonrası hedeflenen kirletici konsantrasyonlarına(<1mgPb²⁺/L) ulaşamamıştır. Bununla birlikte, Şekil 4.14’e dikkat edilecek olursa bazı sistemlerin(III, IV ve V) sıyırıcı bileşen konsantrasyon artışından fiziksel açıdan olumsuz etkilendiği görülebilir. Daha önce belirtildiği gibi(Bölüm 4.4) bu durum işletme problemlerine sebep olabilir.

Tablo 4.9:İç sucul faz sıyırıcı bileşen konsantrasyonunun ve emülsiyon faz oranlarının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri

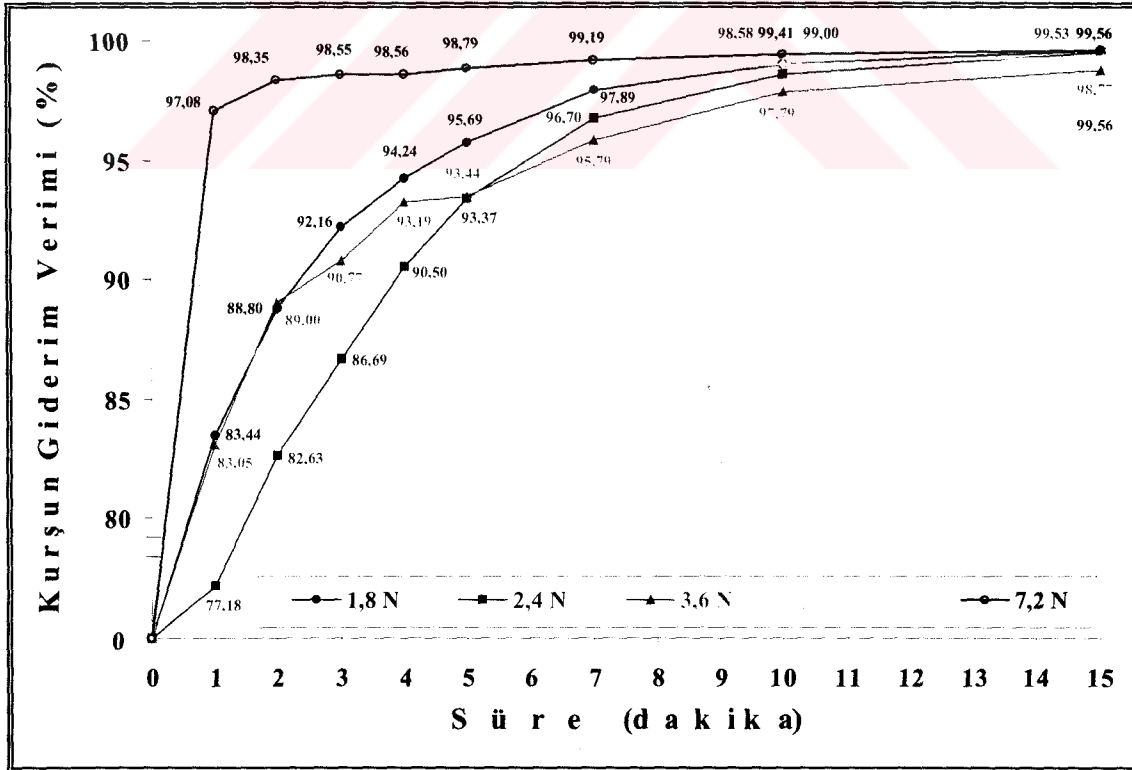
EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ				
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ			İÇSEL SUCUL (SIYIRICI) FAZ	
Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı	Çözücü		X N H ₂ SO ₄
% 3 SPAN80	% 4 D2EHPA	Min. Oil	Toluen	
		% 46,5	% 46,5	
FAZ ORANLARI				
emülsiyon (42 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,168			membran (22 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,088	
iç sucul (20 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,080			membran (22 mL) / emülsiyon (42 mL) = 0,520	
iç sucul (20 mL) / emülsiyon (42 mL) = 0,476			iç sucul (20 mL) / membran (22 mL) = 0,910	
EMÜLSİFİYE ETME HIZI (devir/dakika)	EMÜLSİFİYE ETME SÜRESİ (dakika)	ORTALAMA SICAKLIK (°C)	KARIŞTIRICI HIZI (devir/dakika)	
10000	2	30	300	

Tablo 4.10:İç sucul faz sıyırıcı konsantrasyonunun ve emülsiyon faz oranlarının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

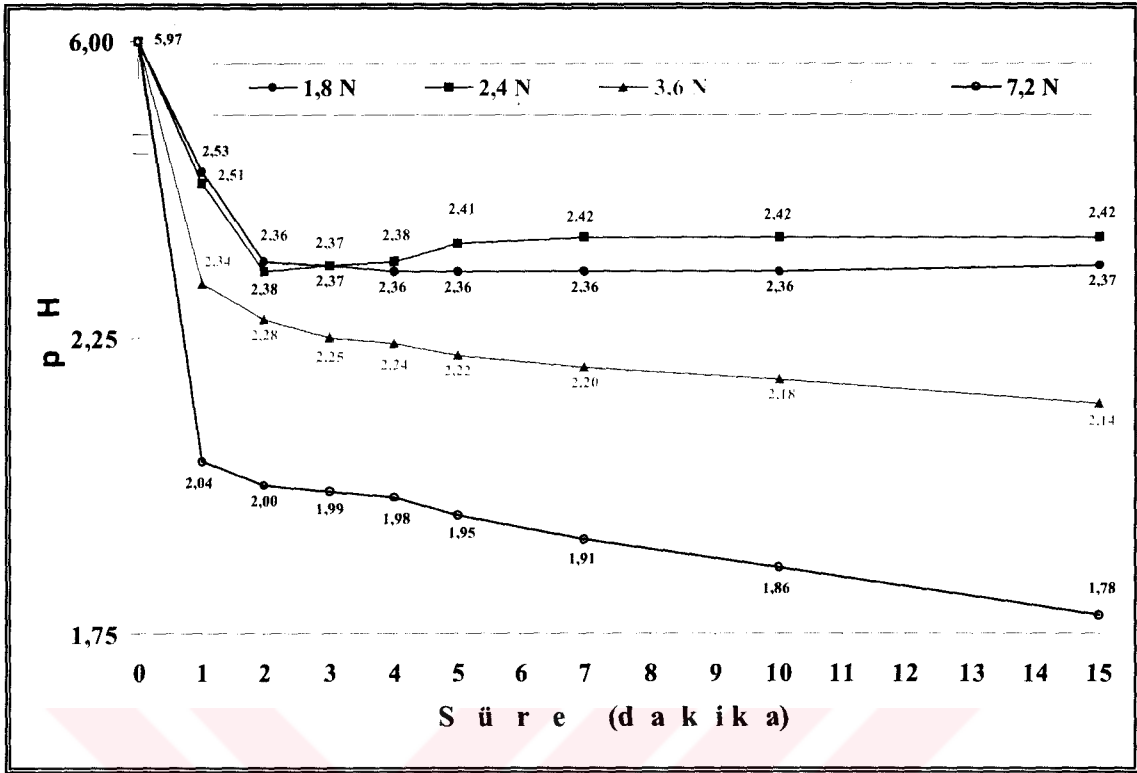
PARAMETRELER	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO														
	I			II			III			IV			V		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)														
	2			2			2			2			3		
	İÇ SUCUL FAZ SIYIRICI BİLEŞEN DERİŞİMİ (Normalite)														
	1,8 N			2,4 N			3,6 N			4,8 N			7,2 N		
	t (dk)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)
0	5,97	996,5	-	5,97	996,5	-	5,97	996,5	-	5,97	996,5	-	5,97	996,5	-
1	2,53	165,0	83,44	2,51	227,4	77,18	2,34	168,9	83,05	2,16	100,6	89,90	2,04	29,11	97,08
2	2,38	111,6	88,80	2,36	173,1	82,63	2,28	109,6	89,00	2,13	40,78	95,91	2,00	16,43	98,35
3	2,37	78,1	92,16	2,37	132,6	86,69	2,25	91,97	90,77	2,13	36,54	96,33	1,99	14,45	98,55
4	2,36	57,44	94,24	2,38	94,71	90,50	2,24	67,83	93,19	2,11	35,78	96,41	1,98	14,35	98,56
5	2,36	42,97	95,69	2,41	66,05	93,37	2,22	65,33	93,44	2,10	25,90	97,40	1,95	12,05	98,79
7	2,36	21,06	97,89	2,42	32,91	96,70	2,20	41,98	95,79	2,07	17,01	98,29	1,91	8,030	99,19
10	2,36	10,00	99,00	2,42	14,16	98,58	2,18	21,98	97,79	2,05	10,04	98,99	1,86	5,902	99,41
15	2,37	4,428	99,56	2,42	4,716	99,53	2,14	12,24	98,77	2,01	6,984	99,30	1,78	4,350	99,56



Şekil 4.11.İç sucul faz sıyırıcı bileşen derişimine göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değışimi



Şekil 4.12.İç sucul faz sıyırıcı bileşen konsantrasyonunun zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.13.İç sucul faz sıyırıcı bileşen konsantrasyonlarına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 4.14.Farklı iç sucul faz sıyırıcı bileşen konsantrasyonlarının kullanıldığı ELM sistemlerinin artım süreci sonrası genel durumu

Deneysel çalışmalar esnasında; sıyırıcı konsantrasyonundaki artışla, emülsiyon küre boyutu ve emülsiyon şişme miktarının arttığı gözlemlenmiştir. III nolu sistemde çok az olmakla birlikte IV. ve V. sistemlerde artan sıyırıcı konsantrasyonuyla birlikte emülsiyon faz tabana çökme eğiliminin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, konsantrasyon artışıyla hem emülsiyon yoğunluğunun hem de şişme miktarının artması sonucu emülsiyon küre yoğunluğunun fazlalaşmasından ileri gelmiştir.

Sonuç itibariyle, sıyırıcı konsantrasyonundaki artış, arıtım performansını çok az etkilemekle birlikte deneyler esnasında izlenen fiziksel ve kimyasal özellikler ışığında en iyi sonuç I ve II nolu sistemlerde elde edilmiştir. 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. Ayrıca ELM sistemlerinin stabilite ve arıtım performanslarının daha iyi irdelenebilmesi için sonraki deneysel çalışmalarda arıtım süreci uzatılmıştır.

4.6.İç Sucul Faz Sıyırıcı Bileşen Konsantrasyonu ve Zamanın ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

İç sucul faz sıyırıcı bileşen konsantrasyonu ve arıtım sürecinin uzatılmasının ELM sistemi arıtım performansı ve fiziksel özelliklerini ne yönde etkilediğini belirleyebilmek amacıyla deneyler yapılmıştır. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda elde edilen optimum parametre değerleriyle oluşturulmuş sistemlerle arıtım işlemi gerçekleştirilmiştir.

İç sucul faz hacmi 18mL olan ve sıyırıcı bileşenin(H_2SO_4) konsantrasyonu değiştirilerek(0,9 N; 1,8 N; 2,4 N; 3,6 N; 4,8 N ve 7,2 N) hazırlanmış 6 farklı emülsiyon faz(40mL), yaklaşık 1000mgPb²⁺/L kirletici içeren 250mL hacmindeki dış sucul fazlara ilave edilerek arıtım işlemleri başlatılmıştır. ELM sisteminin; bileşenleri, miktarları, faz oranları, emülsifiye etme hızı ve süresi, sıcaklık ve reaktör karıştırıcı hızını içeren deneysel parametre değerleri Tablo 4.11’de verilmiştir.

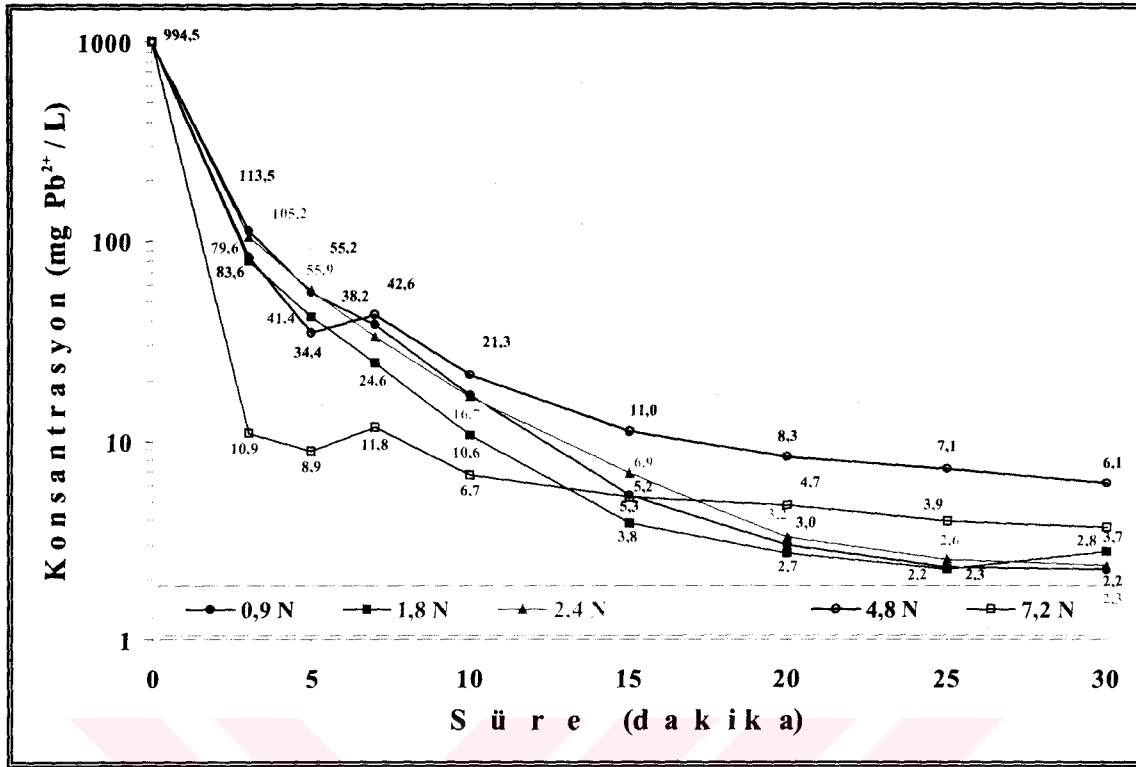
İç sucul faz sıyırıcı bileşen konsantrasyonlarının ve arıtım süresinin uzatılmasının, ELM sistemi kurşun giderimi üzerine etkisini değerlendirebilmek için dış sucul fazlardan arıtım süreci boyunca belirli zaman aralıklarında(3, 5, 7, 10, 15, 20, 25 ve 30. dakika) örnekler alınarak kurşun içerikleri ve pH değerleri belirlenmiştir. Elde edilen analiz sonuçları ve yüzde olarak hesaplanmış kurşun giderimleri Tablo 4.12’de verilmiştir. Aynı hacimde 6 farklı iç sucul faz sıyırıcı bileşen konsantrasyonu ve arıtım süresinin uzatılmasına bağlı olarak zamanla ELM sistemi dış sucul fazların kurşun konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.15’de, yüzde kurşun giderimleri Şekil 4.16’da, pH değerlerindeki değişimler Şekil 4.17’de ve 6 farklı ELM sisteminin arıtım süreci sonrası(dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma/çökeltme) fotoğrafik genel durumu Şekil 4.18’de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Tablo 4.11:İçsel sucul faz sıyırıcı konsantrasyonunun ve arıtım süresinin uzatılmasının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri

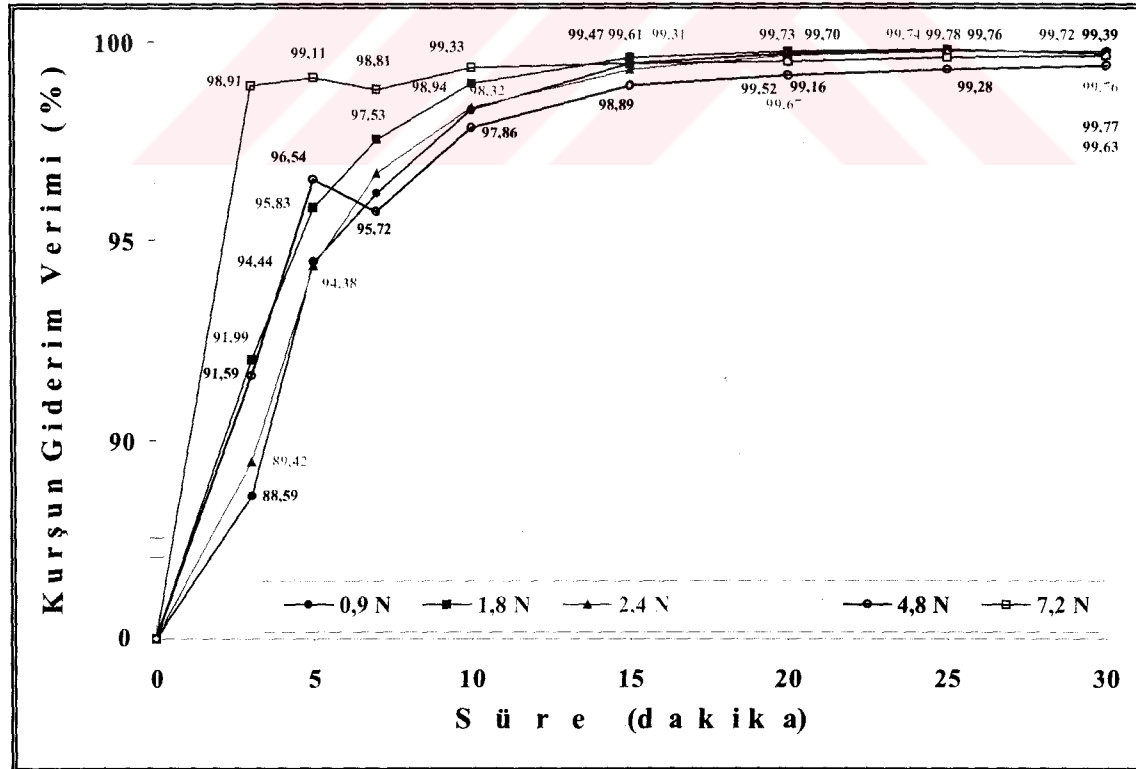
EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ				
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ			İÇSEL SUCUL (SIYIRICI) FAZ	
Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı	Çözücü		X N H_2SO_4
% 3 SPAN80	% 4 D2EHPA	Min. Oil	Toluen	
		% 46,5	% 46,5	
FAZ ORANLARI				
emülsiyon (40 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,160		membran (22 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,088		
iç sucul (18 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,072		membran (22 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,550		
iç sucul (18 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,450		iç sucul (18 mL) / membran (22 mL) = 0,820		
EMÜLSİFİYE ETME HIZI (devir/dakika)	EMÜLSİFİYE ETME SÜRESİ (dakika)	ORTALAMA SICAKLIK (°C)		KARIŞTIRICI HIZI (devir/dakika)
10000	2	28		300

Tablo 4.12:İçsel sucul faz sıyırıcı konsantrasyonunun ve arıtım süresinin uzatılmasının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

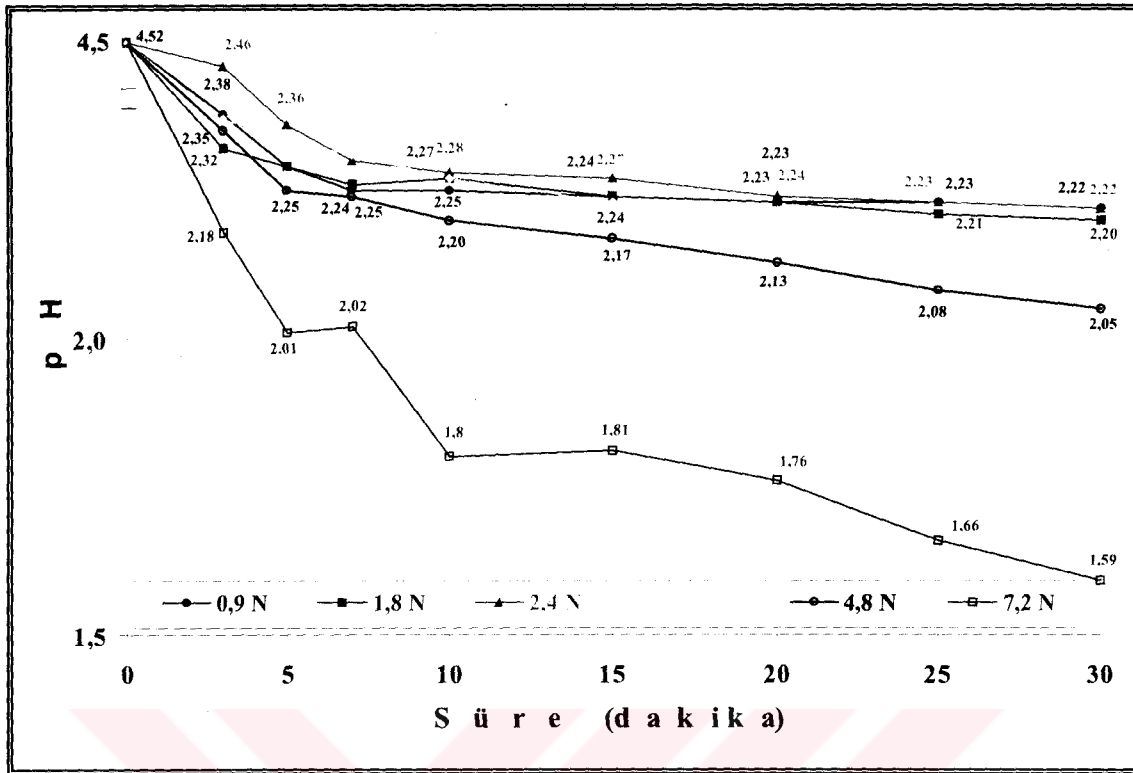
PARAMETRELER	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO																	
	I			II			III			IV			V			VI		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)																	
	2			2			2			3			3			4		
	İÇ SUCUL FAZ SIYIRICI BİLEŞEN DERİŞİMİ (Normalite)																	
	0,9 N			1,8 N			2,4 N			3,6 N			4,8 N			7,2 N		
t (dk)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E
0	4,52	994,5	-	4,52	994,5	-	4,52	994,5	-	4,52	994,5	-	4,52	994,5	-	4,52	994,5	
3	2,38	113,5	88,59	2,32	79,62	91,99	2,46	105,2	89,42	2,37	137,6	86,16	2,35	83,64	91,59	2,18	10,85	98,91
5	2,29	55,24	94,44	2,29	41,44	95,83	2,36	55,91	94,38	2,33	90,01	90,95	2,25	34,43	96,54	2,01	8,884	99,11
7	2,25	38,16	96,16	2,26	24,55	97,53	2,30	32,97	96,68	2,31	55,24	94,45	2,24	42,57	95,72	2,02	11,79	98,81
10	2,25	16,97	98,29	2,27	10,57	98,94	2,28	16,70	98,32	2,27	28,20	97,16	2,20	21,26	97,86	1,80	6,675	99,33
15	2,24	5,301	99,47	2,24	3,829	99,61	2,27	6,891	99,31	2,23	10,36	98,96	2,17	11,04	98,89	1,81	5,230	99,47
20	2,23	2,994	99,70	2,23	2,697	99,73	2,24	3,236	99,67	2,21	5,382	99,46	2,13	8,300	99,16	1,76	4,736	99,52
25	2,23	2,329	99,76	2,21	2,230	99,78	2,23	2,554	99,74	2,18	3,595	99,64	2,08	7,133	99,28	1,66	3,910	99,61
30	2,22	2,226	99,77	2,20	2,751	99,72	2,22	2,338	99,76	2,15	3,919	99,61	2,05	6,083	99,39	1,59	3,685	99,63



Şekil 4.15.İç sucul faz sınırları bileşen derişimine göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değışimi



Şekil 4.16.İç sucul faz sınırları bileşen konsantrasyonunun zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.17.İç sucul faz sıyırıcı bileşen konsantrasyonlarına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 4.18.Farklı iç sucul faz sıyırıcı bileşen konsantrasyonlarının kullanıldığı ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu

Yapılan çalışmalarda arıtım süreci 30 dakikaya uzatılmasına rağmen, sıyırıcı bileşen derişimi farklı olan 6 ELM sisteminde de 20. dakikada %99'un üzerinde kurşun giderimi elde edilmiş fakat arıtım sonrası hedeflenen dış sucul faz kirletici konsantrasyonlarına(<1mgPb²⁺/L) ulaşılammıştır. IV nolu sisteme kadar arıtımda dikkate değer bir farklılık gözlenmemesine rağmen, 4,8 N ve 7,2 N sıyırıcı bileşen konsantrasyonuna sahip sistemlerde arıtım kinetiğinde artma olduğu görülmüştür. Ancak, Şekil 4.18'e dikkat edilecek olursa bu sistemlerde, fiziksel açıdan istenmeyen

durumlar meydana gelmiştir. Reaktörün üst kısmında toplanması gereken emülsiyon faz V. sistemde tabaka; VI. sistemde ise kürelerden meydana gelmiş tabaka şeklinde tabana çökelmiştir. Bu tür olumsuzluklar ELM sistemlerinin işletilmesinde önem arz etmektedir. Diğer taraftan, daha düşük sıyırıcı bileşen konsantrasyonuna sahip sistemlerde arıtım süresinin uzatılması ile aynı kirletici konsantrasyonlarına ulaşılmıştır. Arıtım süreci sonunda(30 dakika) kirletici giderimi açısından hemen hemen aynı sonuçlar alınmasına rağmen VI nolu sistemde bu verime 5. dakikada ulaşılmıştır. Daha iyi yorumlama yapılabilmesi açısından yüksek sıyırıcı bileşen konsantrasyonlarıyla kısa süreli arıtım çalışmalarının yapılması gerekir. Literatürde(74), bulgularımızla kısmen paralellik gösteren sıyırıcı bileşen derişimindeki artışla arıtım kinetiğinin arttığı ifade edilmektedir. Emülsiyon stabilitesinde etkin rol oynadığı için, ELM sistemlerinde arıtım süresinin çok iyi belirlenmesi gerekmektedir. Emülsiyon stabilitesini daha net bir biçimde değerlendirmek amacıyla bu çalışma ve sonraki çalışmalarda arıtım süresi uzatılmıştır.

Sonuç itibariyle deneysel bulguların ışığında, en iyi sonuç I, II ve III nolu sistemlerden elde edilmiştir. Deneysel verilere göre, kirletici giderimi açısından yaklaşık aynı sonuçlar elde edilmesine rağmen, sıyırıcı bileşen konsantrasyon artışıyla arıtım kinetiğinin artacağı olgusu optimum sıyırıcı bileşen konsantrasyonu olarak 2,4 N değerini seçmemize sebep olmuştur. Düşük sıyırıcı konsantrasyonuna sahip sistemlerle kirletici giderimi açısından iyi sonuçlar elde edilmesinin nedeni, emülsiyon viskozite ve yoğunluğuna bağlı olarak emülsiyon kürecik ve küre boyutunun küçülmesiyle kütle transferinde kullanılan arayüzey alanının artmasıdır. ELM sisteminin diğer parametrelerinin arıtım işlemine etkilerini belirleyebilmek için, optimum sıyırıcı bileşen konsantrasyonu olarak 2,4 N değeri dikkate alınmıştır.

4.7.İç Sucul Faz Sıyırıcı Bileşen Türünün ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

İç sucul faz sıyırıcı bileşen türünün değiştirilmesinin 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. İç sucul fazda 2,4 N derişime sahip 6 farklı asit(perklorik, asetik, fosforik, nitrik, klorik ve sülfürik) kullanılmıştır.

Arıtım işlemi esnasında, dış sucul fazlardan kurşun ve pH içeriklerini belirlemek amacıyla 5 dakika aralıklarla örnekleme yapılmış; esas itibariyle 20 dakikalık arıtım süresi dikkate alınmasına rağmen, emülsiyon stabilitesindeki değişimlerin daha kolay belirlenebilmesi için arıtım süreci 30 dakika devam ettirilmiştir.

Değişimleri 2,4 N ve 18mL hacminde perklorik(HClO_4), asetik(CH_3COOH), o-fosforik(H_3PO_4), nitrik(HNO_3), klorik(HCl) ve sülfürik asit(H_2SO_4)’ten ibaret 6 farklı iç sucul fazın kullanılmasıyla oluşturulmuş 40mL hacme sahip emülsiyon fazlar, yaklaşık $1000\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$ kirletici içeren 250mL hacmindeki dış sucul fazlara ilave edilerek arıtım işlemleri başlatılmıştır. ELM sisteminin; bileşenleri, miktarları, faz oranları, emülsifiye etme hızı ve süresi, sıcaklık ve reaktör karıştırıcı hızını içeren deneysel parametre değerleri Tablo 4.13’de verilmiştir.

Şimdiye kadar yapılan çalışmalardan seçilmiş optimum parametre değerlerine ilave olarak 6 farklı tür iç sucul faz bileşeni kullanılarak oluşturulan ELM sistemlerinin kurşun giderimi üzerine etkisini değerlendirebilmek için dış sucul fazlardan arıtım süreci boyunca belirli zaman aralıklarında(5, 10, 15, 20 ve 30. dakika) örnekler alınarak kurşun içerikleri ve pH değerleri belirlenmiştir. İç sucul faz sıyırıcı bileşen türüne bağlı olarak elde edilen analiz sonuçları ve yüzde olarak hesaplanmış kurşun giderimleri Tablo 4.14’de verilmiştir. Aynı hacim ve konsantrasyonda 6 farklı tür iç sucul faz sıyırıcı bileşenine bağlı olarak zamanla ELM sistemi dış sucul fazların kurşun konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.19’da, yüzde kurşun giderimleri Şekil 4.20’de, pH değerlerindeki değişimler Şekil 4.21’de ve 6 farklı ELM sisteminin arıtım süreci sonrası(dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma/çökeltme) fotoğrafik genel durumu Şekil 4.22’de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

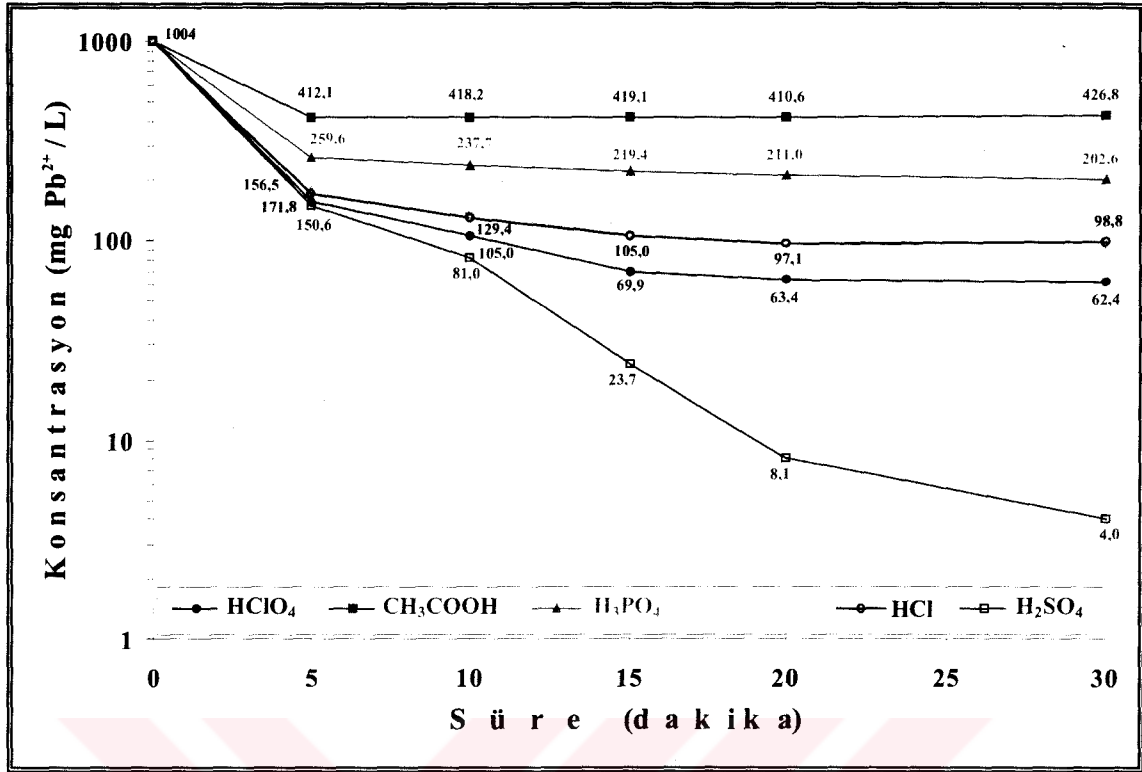
Yapılan çalışmalarda; sadece VI nolu sistemde dikkate alınan 20 dakikalık arıtım süresi içinde; arıtım sonrası hedeflenen kirletici konsantrasyonlarına($<1\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$) ulaşılmamakla birlikte %99’un üzerinde kurşun giderimi elde edilmiştir. I, IV ve V nolu sistemlerde 20 dakikalık süre sonunda %90 civarında, II ve III nolu sistemlerde ise oldukça yetersiz seviyelerde kirletici giderimi elde edilmiştir. Deney verileri ışığında, farklı tür sıyırıcı bileşene sahip ELM sistemleri, kurşun giderimi açısından şu şekilde sıralanabilir: VI(H_2SO_4)> I(HClO_4)> V(HCl) $\approx$ IV(HNO_3)> III(H_3PO_4)>II(CH_3COOH). Ayrıca, iç sucul faz sıyırıcı bileşen türünün sistem fiziksel özelliklerine olumsuz etkisinin olmadığı görülmüştür(Şekil 4.22).

Tablo 4.13:İç sucul faz sıyırıcı bileşen türünün kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri

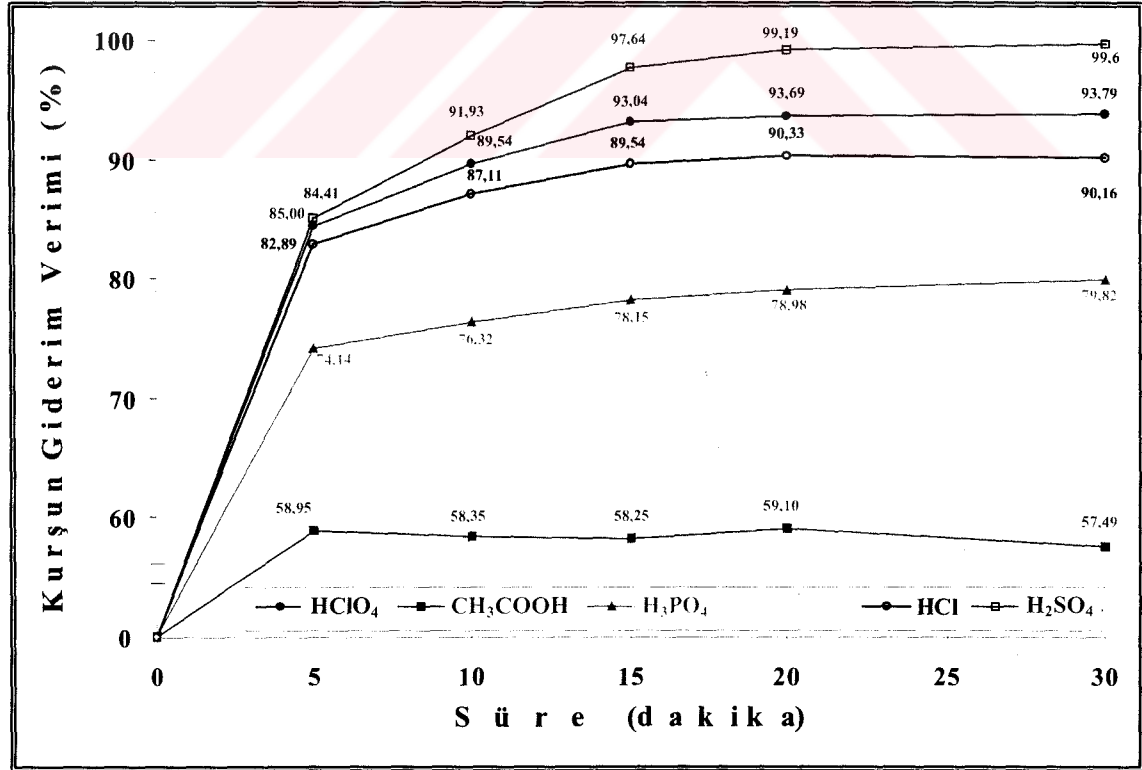
EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ				
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ			İÇ SUCUL (SIYIRICI) FAZ	
Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı	Çözücü		2,4 N X
% 3 SPAN80	% 4 D2EHPA	Min. Oil	Toluen	
		% 46,5	% 46,5	
FAZ ORANLARI				
emülsiyon (40 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,160		membran (22 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,088		
iç sucul (18 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,072		membran (22 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,550		
iç sucul (18 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,450		iç sucul (18 mL) / membran (22 mL) = 0,820		
EMÜLSİFİYE ETME HIZI (devir/dakika)	EMÜLSİFİYE ETME SÜRESİ (dakika)	ORTALAMA SICAKLIK (°C)	KARIŞTIRICI HIZI (devir/dakika)	
10000	2	27	300	

Tablo 4.14:İç sucul faz sıyırıcı bileşen türünün kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

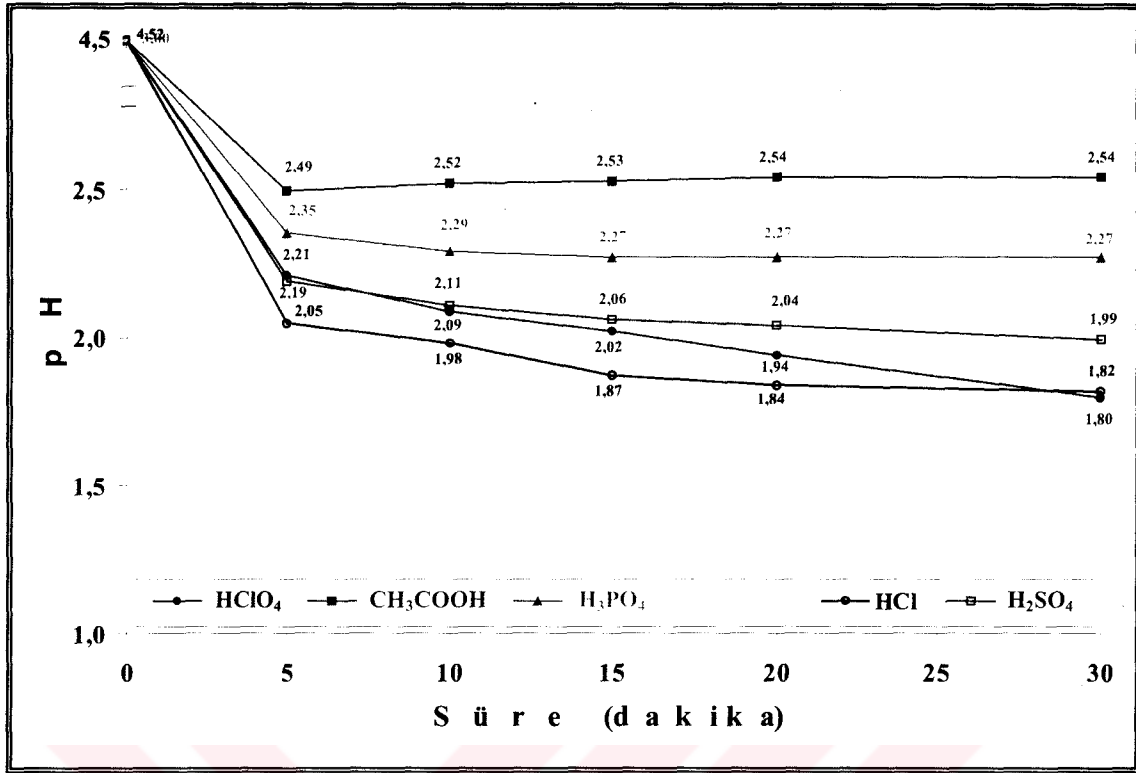
P A R A M E T R E L E R	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO																	
	I			II			III			IV			V			VI		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)																	
	2			7			3			5			2			2		
	İÇ SUCUL FAZ SIYIRICI BİLEŞEN																	
	PERKLORİK ASİT HClO ₄ (d = 1,53 kg/L)				ASETİK ASİT CH ₃ COOH (d = 1,05 kg/L)			o - FOSFORİK ASİT H ₃ PO ₄ (d = 1,71 kg/L)			NİTRİK ASİT HNO ₃ (d = 1,4 kg/L)			KLORİK ASİT HCl (d = 1,19 kg/L)			SÜLFÜRİK ASİT H ₂ SO ₄ (d = 1,84 kg/L)	
t (dk)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E
0	4,84	1004	-	4,84	1004	-	4,84	1004	-	4,84	1004	-	4,84	1004	-	4,84	1004	-
5	2,21	156,5	84,41	2,49	412,1	58,95	2,35	259,6	74,14	1,99	188,5	81,22	2,05	171,8	82,89	2,19	150,6	85,00
10	2,09	105,0	89,54	2,52	418,2	58,35	2,29	237,7	76,32	1,87	137,7	86,28	1,98	129,4	87,11	2,11	81,03	91,93
15	2,02	69,92	93,04	2,53	419,1	58,25	2,27	219,4	78,15	1,66	104,9	89,55	1,87	105,0	89,54	2,06	23,70	97,64
20	1,94	63,39	93,69	2,54	410,6	59,10	2,27	211,0	78,98	1,55	97,29	90,31	1,84	97,10	90,33	2,04	8,146	99,19
30	1,80	62,35	93,79	2,54	426,8	57,49	2,27	202,6	79,82	1,45	92,50	90,79	1,82	98,75	90,16	1,99	4,044	99,60



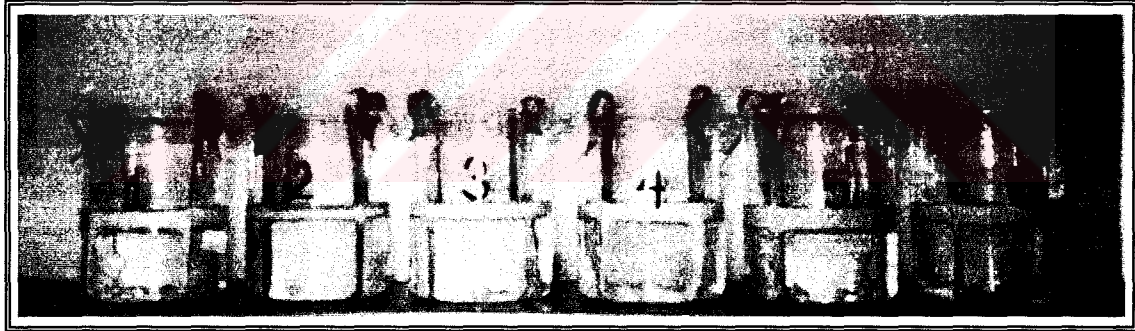
Şekil 4.19.İç sucul faz sıyırıcı bileşen türüne göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 4.20.İç sucul faz sıyırıcı bileşen türünün zamanla emülsiyon membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.21.İç sucul faz sıyırıcı bileşen türüne göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 4.22.Farklı tür iç sucul faz sıyırıcı bileşeninin kullanıldığı ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu

Zaman göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının verildiği Tablo 4.14 ve Şekil 4.22'ye dikkat edilecek olursa, emülsiyon faz şişme miktarıyla kirlenici giderimi arasında benzer bir ilişki olduğu görülebilir. Çalışılan ELM sistemlerinde, emülsiyon faz şişme miktarı fazla olmamakla birlikte, yüksek kurşun giderimine sahip sistemlerde diğerlerine oranla emülsiyon faz şişme miktarının daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Söz konusu durum, dış sucul fazdan iç sucul faza kirlenici transferi esnasında kurşun iyonlarıyla birlikte su moleküllerinin de taşınmasından ileri gelmektedir.

Derişimleri aynı olmasına rağmen, iç sucul faz sıyırıcı bileşenin türüne göre emülsiyon kürecik boyutunun değiştiği gözlemlenmiştir. Bu, iç sucul fazı oluşturan asitlerin viskoziteyle yakından ilişkili olan yoğunluğu ve farklı özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca bazı asitlerin membran üzerinde çeşitli olumsuzluklara sebebiyet verdiği ifade edilmektedir(74). Deneysel veriler ve mevcut bilgiler ışığında iç sucul faz sıyırıcı asitin iyonlaşma derecesi ile kirletici giderimi arasında doğrusal bir ilişki olduğu söylenebilir.

Deneysel çalışmada, kirletici giderimi açısından en iyi sonuç VI nolu sistemde yani iç sucul faz sıyırıcı bileşeni sülfürik asit olan ELM sisteminde elde edilmiştir. Ayrıca bir önceki deneysel çalışmada(Bölüm 4.6) aynı özelliklere sahip ELM sistemiyle(III) mevcut sonuçların hemen hemen örtüştüğü bulunmuştur. Daha önce derişimi ve miktarı belirlenen sıyırıcı bileşenin bu çalışmayla türü de belirlenmiştir. Bundan sonraki tüm deneysel çalışmalarda iç sucul faz sıyırıcı bileşeni olarak en iyi sonuçların elde edildiği sülfürik asit kullanılmıştır.

4.8.Membran(Organik) Faz Yüzey Aktif Bileşen Miktarının ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Emülsiyon stabilitesi çoğunlukla yüzey aktif bileşen tarafından etkilenir. Karışmayan iki sıvının arayüzey geriliminin azalması emülsiyon oluşumunu kolaylaştırır. Yüzey aktif maddeler yüzey geriliminin azalmasına sebep olurlar. Genelde yüzey aktif maddeler bu sıvıların birinde daha fazla çözünür ve yüzey gerilimi büyük oranda azalır. Damla teşekkülü 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(65).

Membran faz yüzey aktif bileşen derişiminin ELM sistemi arıtım performansı ve fiziksel özelliklerini ne yönde etkilediğini belirleyebilmek amacıyla deneyler yapılmıştır. Yüzey aktif bileşen olarak endüstriyel adı SPAN80(sorbitan monooleat) olan ve özellikleri Bölüm 2.5.3.1.2’de verilen madde kullanılmıştır. ELM sistemlerinin oluşturulmasında daha önceki çalışmalarda belirlenen optimum parametre değerleri dikkate alınmıştır. Arıtım işlemi esnasında, dış sucul fazlardan kurşun ve pH içeriklerini belirlemek amacıyla 5 dakika aralıklarla örnekleme yapılmış; esas itibariyle

20 dakikalık arıtım süresi dikkate alınmasına rağmen, emülsiyon stabilitesindeki değişimlerin daha kolay belirlenebilmesi için arıtım süreci 30 dakika devam ettirilmiştir.

Membran(organik) faz ana bileşenlerinden birisi olan ve arıtım kinetiği, membran ve emülsiyon faz viskozitesi, küre ve kürecik boyutu gibi ELM sistemlerinin önemli özelliklerini etkileyen yüzey aktif bileşenin 6 farklı miktarının kullanılmasıyla hazırlanan emülsiyon fazlar, yaklaşık 1000mgPb²⁺/L kirletici içeren 250mL hacmindeki dış sucul fazlara ilave edilerek arıtım işlemleri başlatılmıştır. Membran faz yüzey aktif bileşen miktarı arttırılırken, daha önceki çalışmalarda bulunmuş olan 22mL'lik membran faz hacmi sabit tutulmuş, dolayısıyla çözücü bileşen miktarı belirli oranda azaltılmıştır. ELM sisteminin; bileşenleri, miktarları, faz oranları, emülsifiye etme hızı ve süresi, sıcaklık ve reaktör karıştırıcı hızını içeren deneysel parametre değerleri Tablo 4.15'de verilmiştir.

Şimdiye kadar yapılan çalışmalardan seçilmiş optimum parametre değerlerine ilave olarak yüzey aktif bileşenin 6 farklı miktarıyla oluşturulan ELM sistemlerinin kurşun giderimi üzerine etkisini değerlendirebilmek için dış sucul fazlardan arıtım süreci boyunca belirli zaman aralıklarında(5, 10, 15, 20 ve 30. dakika) örnekler alınarak kurşun içerikleri ve pH değerleri belirlenmiştir. Yüzey aktif bileşen miktarına bağlı olarak elde edilen analiz sonuçları ve yüzde olarak hesaplanmış kurşun giderimleri Tablo 4.16'da verilmiştir. 6 farklı yüzey aktif bileşen miktarına bağlı olarak zamanla ELM sistemi dış sucul fazların kurşun konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.23'de, yüzde kurşun giderimleri Şekil 4.24'de ve pH değerlerindeki değişimler Şekil 4.25'de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

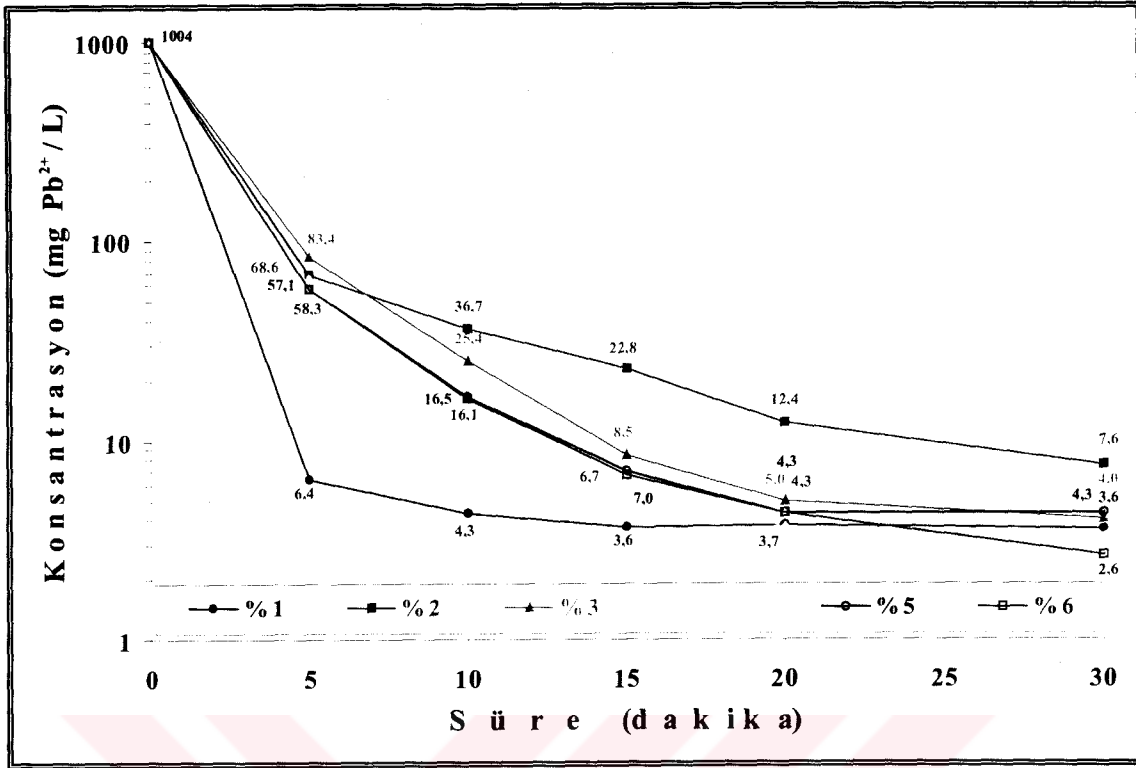
Yapılan çalışmalarda, SPAN80 miktarındaki artışla fiziksel olarak; emülsiyon kürelerinin yapışma özelliğinin azaldığı, küre ve kürecik miktarının arttığı, boyutlarının küçüldüğü, arıtım sonrası genel toplanma süresinin ve emülsiyon faz hacminin arttığı, kimyasal olarak; arıtım kinetiğinin en düşük SPAN80 miktarıyla çalışılan sistemde(I) çok yüksek olmakla birlikte belli bir derişime kadar(III nolu sistem) yavaşladığı, daha sonra tekrar artma eğiliminde olduğu ve çalışılan aralıkta belli bir miktardan sonra sabit kaldığı(V ve VI nolu sistemler) bulunmuştur. Bu durum, emülsiyon küre ve kürecik boyutlarının SPAN80 miktarındaki artışla küçülerek kütle aktarımında kullanılan arayüzey alanını arttırmasından ileri gelmektedir.

Tablo 4.15:Membran faz yüzey aktif bileşen konsantrasyonunun kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri

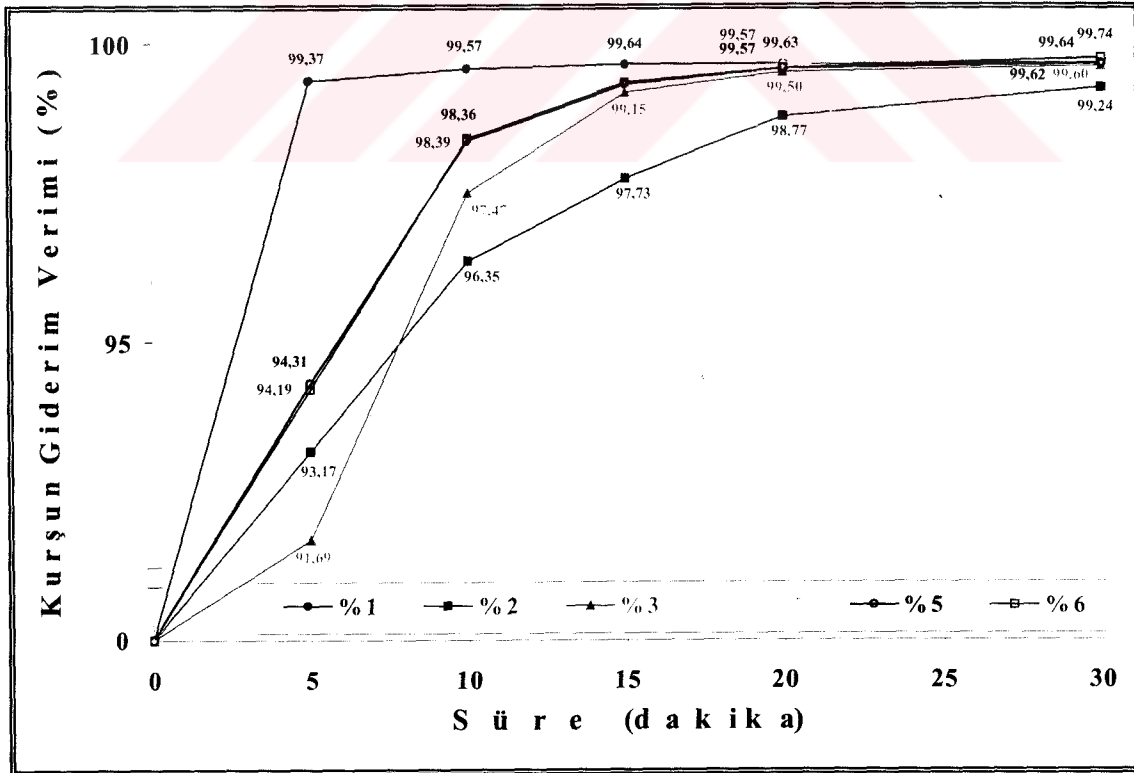
EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ				
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ			İÇ SUCUL (SİYİRİCİ) FAZ	
Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı	Çözücü		2,4 N H ₂ SO ₄
% X SPAN80	% 4 D2EHPA	Min. Oil	Toluen	
		% X	% X	
FAZ ORANLARI				
emülsiyon (40 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,160			membran (22 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,088	
iç sucul (18 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,072			membran (22 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,550	
iç sucul (18 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,450			iç sucul (18 mL) / membran (22 mL) = 0,820	
EMÜLSİFİYE ETME HIZI (devir/dakika)	EMÜLSİFİYE ETME SÜRESİ (dakika)	ORTALAMA SICAKLIK (°C)	KARIŞTIRICI HIZI (devir/dakika)	
10000	2	24	300	

Tablo 4.16:Membran faz yüzey aktif bileşen konsantrasyonunun kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

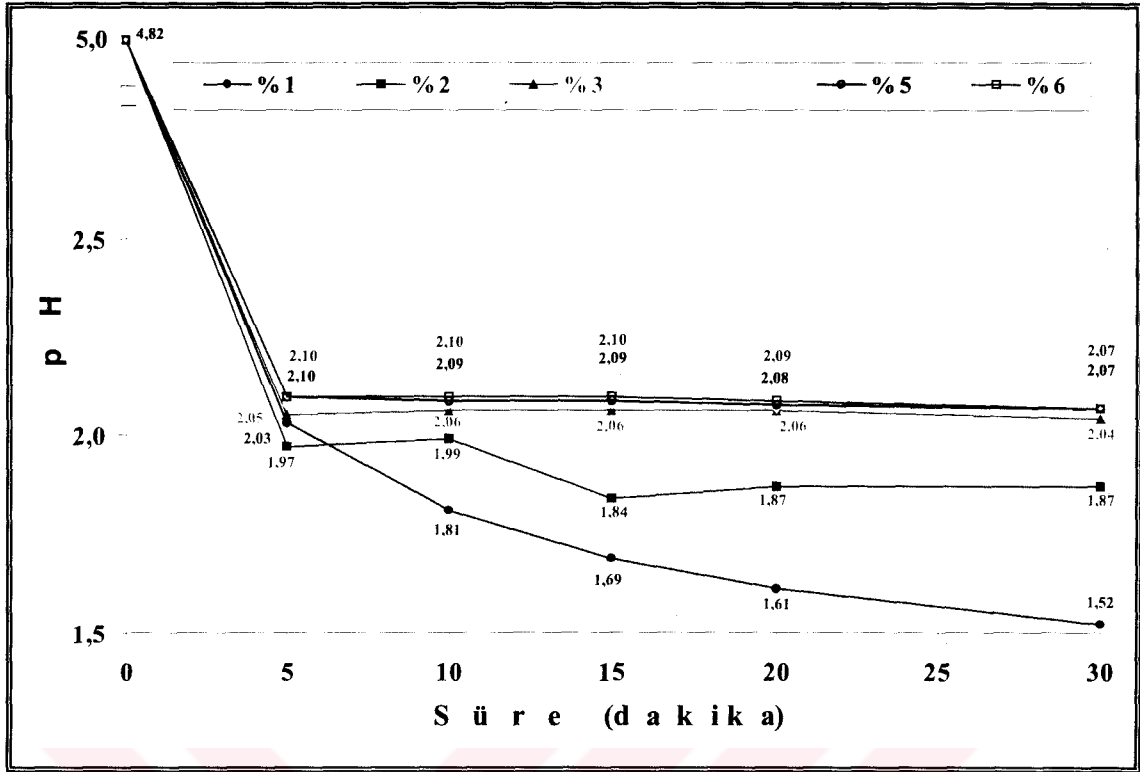
P A R A M E T R E L E R	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO																	
	I			II			III			IV			V			VI		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)																	
	3			3			2			2			2			kötü emülsifikasyon		
	YÜZEY AKTİF VE ÇÖZÜCÜ BİLEŞEN MİKTARLARI (h / h)																	
	MİNERAL OİL																	
	% 47,5			% 47			% 46,5			% 46			% 45,5			% 45		
	TOLUEN																	
	% 47,5			% 47			% 46,5			% 46			% 45,5			% 45		
	SPAN 80 [sorbitan monooleat]																	
	% 1			% 2			% 3			% 4			% 5			% 6		
t (dk)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E
0	4,82	1004	-	4,82	1004	-	4,82	1004	-	4,82	1004	-	4,82	1004	-	4,82	1004	-
5	2,03	6,365	99,37	1,97	68,57	93,17	2,05	83,43	91,69	2,08	64,50	93,58	2,10	57,11	94,31	2,10	58,32	94,19
10	1,81	4,286	99,57	1,99	36,66	96,35	2,06	25,37	97,47	2,08	18,02	98,20	2,09	16,46	98,36	2,10	16,12	98,39
15	1,69	3,638	99,64	1,84	22,82	97,73	2,06	8,473	99,15	2,08	6,198	99,38	2,09	7,002	99,30	2,10	6,718	99,33
20	1,61	3,717	99,63	1,87	12,36	98,77	2,06	4,972	99,50	2,07	3,638	99,64	2,08	4,315	99,57	2,09	4,276	99,57
30	1,52	3,580	99,64	1,87	7,591	99,24	2,04	3,991	99,60	2,07	3,138	99,69	2,07	3,825	99,62	2,07	2,618	99,74



Şekil 4.23. Membran(organik) faz yüzey aktif bileşen(SPAN80) miktarına göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 4.24. Membran(organik) faz yüzey aktif bileşen(SPAN80) miktarının zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.25.Membran(organik) faz yüzey aktif bileşen(SPAN80) miktarına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi

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 vasıtasıyla su moleküllerinin de transfer edilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum çok net biçimde gözlemlenmiştir.

Deneysel bulgu ve ekonomik faktörlerin ışığında, en iyi sonuç III nolu sistemde yani, membran faz SPAN80 miktarı %3(h/h) olan ELM sisteminden elde edilmiştir. Ayrıca bir önceki deneysel çalışmada(Bölüm 4.7) aynı özelliklere sahip ELM sistemiyle(VI) bu çalışmadaki ELM sisteminin(III) fiziksel ve kimyasal özellikler

açısından örtüştüğü görülmüştür. Bundan sonraki deneysel çalışmalarda membran faz yüzey aktif(SPAN80) bileşen optimum miktarı olarak %3(h/h) değeri kullanılmıştır.

4.9.Membran Faz Taşıyıcı(Ekstraktant-İyon Değiştirici) Bileşen Miktarının ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Membran faz bileşenlerinden taşıyıcı(ekstrakte edici-iyon değiştirici) madde miktarının ELM sistemi arıtım performansı ve fiziksel özelliklerini ne yönde etkilediğini belirleyebilmek amacıyla deneyler yapılmıştır. Bölüm 2.5.3.1.1’de verilen ve kısaltılmış ismi D2EHPA[di(2-etilhekzil)fosforik asit] olan madde sıvı katyon değiştirici olarak kullanılmıştır. ELM sistemlerinin oluşturulmasında daha önceki çalışmalarda belirlenen optimum parametre değerleri dikkate alınmıştır. Arıtım işlemi esnasında, dış sucul fazlardan kurşun ve pH içeriklerini belirlemek amacıyla 5 dakika aralıklarla örnekleme yapılmış; esas itibarıyla 20 dakikalık arıtım süresi dikkate alınmasına rağmen, emülsiyon stabilitesindeki değişimlerin daha kolay belirlenebilmesi için arıtım süreci 30 dakika devam ettirilmiştir.

Membran(organik) faz ana bileşenlerinden birisi olan ve arıtım kinetiğini direkt etkileyen sıvı katyon değiştiricinin 6 farklı miktarının kullanılmasıyla hazırlanan emülsiyon fazlar, yaklaşık 1000mgPb²⁺/L kirletici içeren 250mL hacmindeki dış sucul fazlara ilave edilerek arıtım işlemleri başlatılmıştır. Membran faz katyon değiştirici(D2EHPA) miktarı hacimsel olarak arttırılırken, daha önceki çalışmalarda bulunmuş olan 22mL’lik membran faz hacmi sabit tutulmuş, dolayısıyla çözücü bileşen(mineral oil+toluen; 1÷1) miktarı belirli oranda azaltılmıştır. ELM sisteminin; bileşenleri, miktarları, faz oranları, emülsifiye etme hızı ve süresi, sıcaklık ve reaktör karıştırıcı hızını içeren deneysel parametre değerleri Tablo 4.17’de verilmiştir.

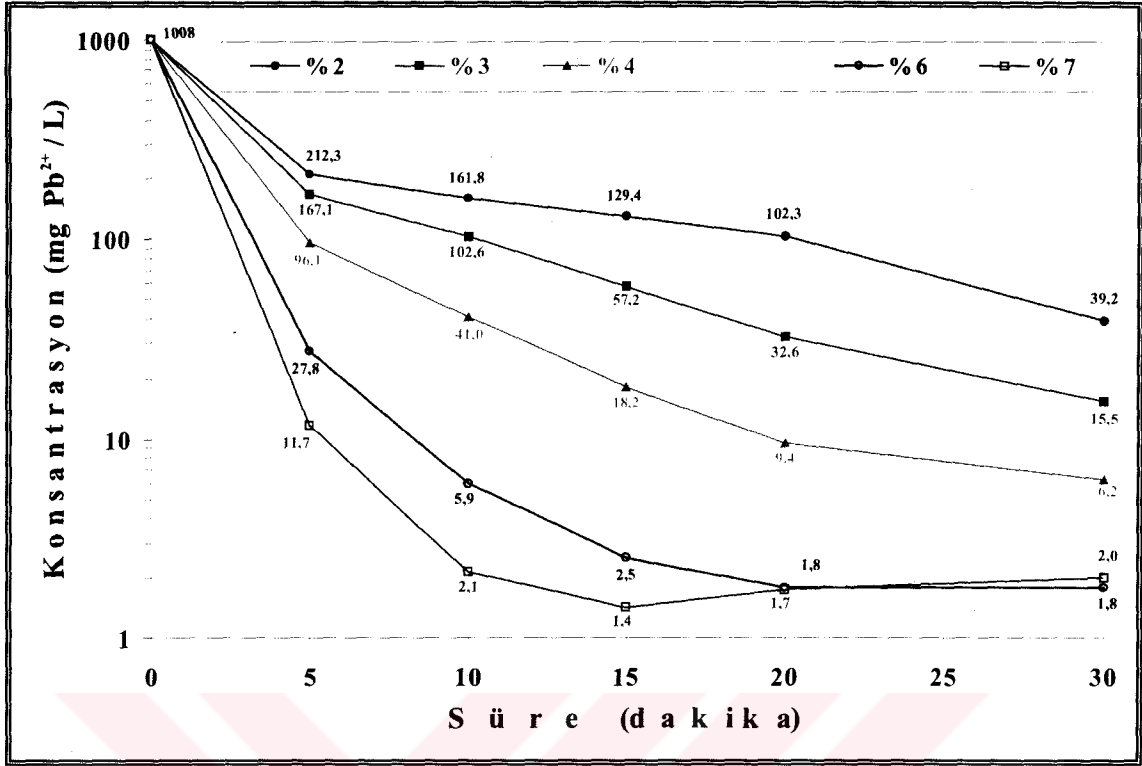
Şimdiye kadar yapılan çalışmalardan seçilmiş optimum parametre değerlerine ilave olarak membran faz oluşturulmasında sıvı katyon değiştirici(D2EHPA) bileşenin hacimsel olarak 6 farklı miktarıyla oluşturulan ELM sistemlerinin, kurşun giderimi üzerine etkisini değerlendirebilmek için dış sucul fazlardan arıtım süreci boyunca belirli zaman aralıklarında(5, 10, 15, 20 ve 30. dakika) örnekler alınarak kurşun içerikleri ve pH değerleri belirlenmiştir. Sıvı iyon değiştirici miktarına bağlı olarak elde edilen analiz sonuçları ve yüzde olarak hesaplanmış kurşun giderimleri Tablo 4.18’de verilmiştir.

Tablo 4.17:Membran faz taşıyıcı bileşen konsantrasyonunun kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri

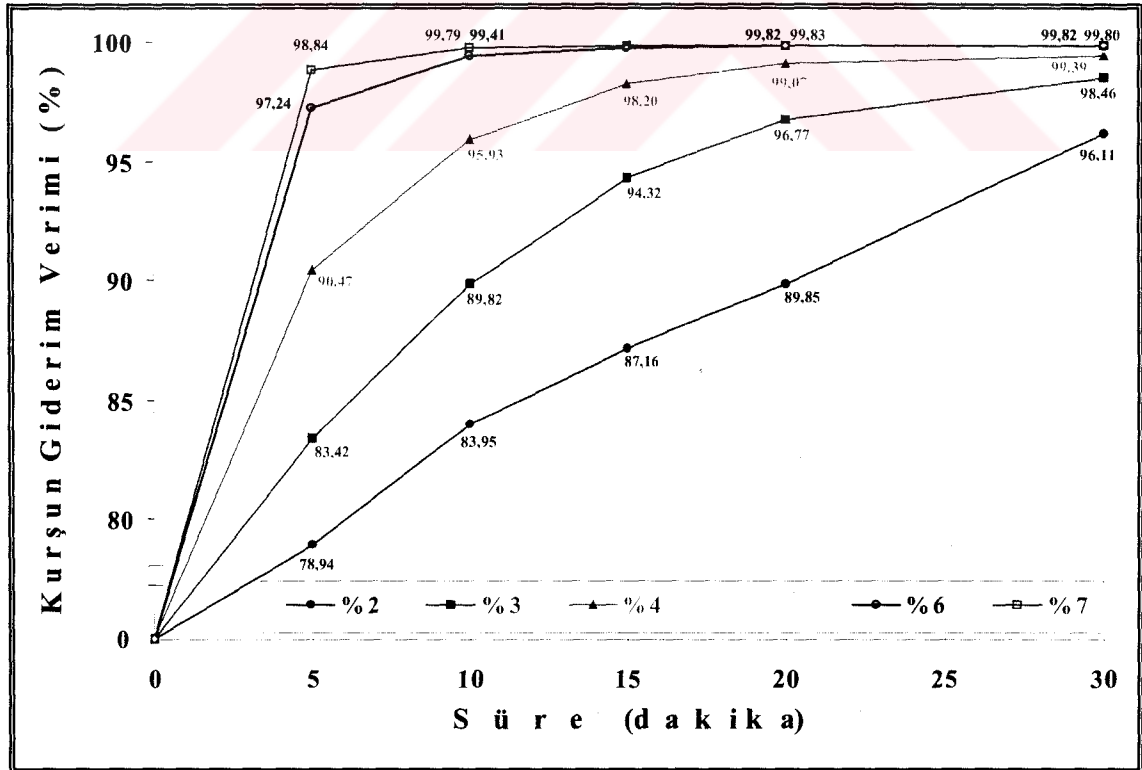
EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ				
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ			İÇ SUCUL (SİYİRİCİ) FAZ	
Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı	Çözücü		2,4 N H ₂ SO ₄
% 3 SPAN80	% X D2EHPA	Min. Oil	Toluen	
		% X	% X	
FAZ ORANLARI				
emülsiyon (40 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,160		membran (22 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,088		
iç sucul (18 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,072		membran (22 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,550		
iç sucul (18 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,450		iç sucul (18 mL) / membran (22 mL) = 0,820		
EMÜLSİFİYE ETME HIZI (devir/dakika)	EMÜLSİFİYE ETME SÜRESİ (dakika)	ORTALAMA SICAKLIK (°C)	KARIŞTIRICI HIZI (devir/dakika)	
10000	2	24	300	

Tablo 4.18:Membran faz taşıyıcı bileşen konsantrasyonunun kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

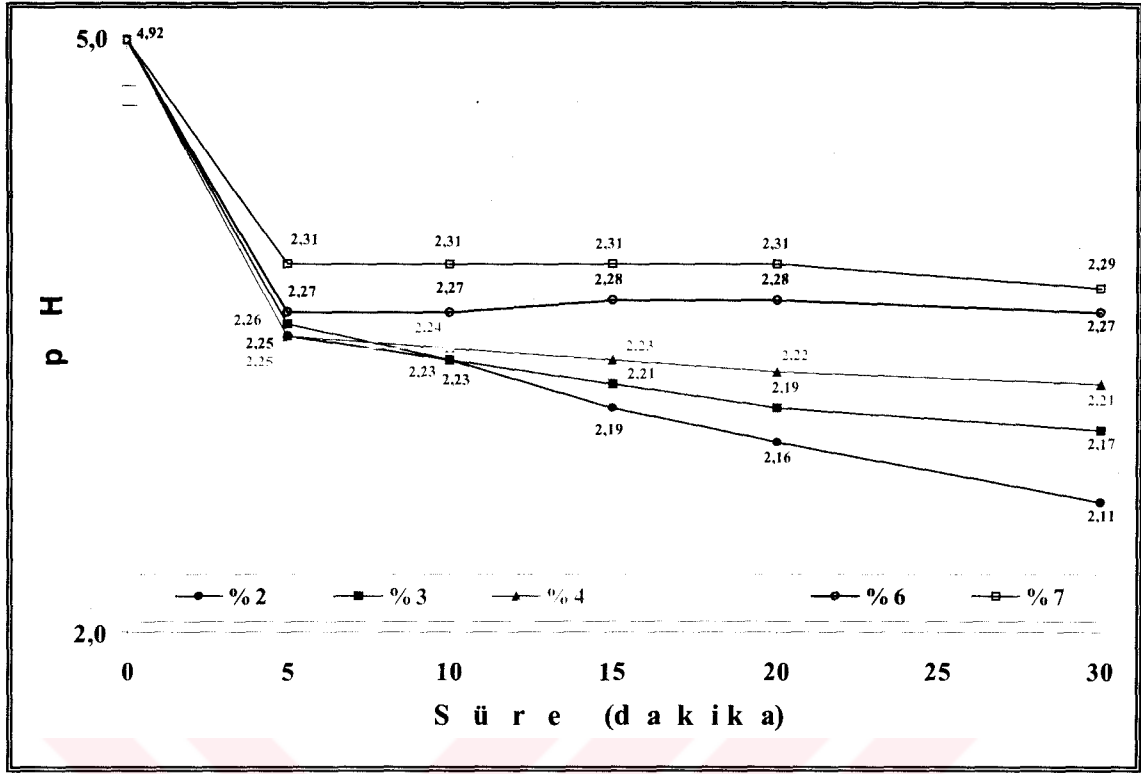
P A R A M E T R E L E R	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO																	
	I			II			III			IV			V			VI		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)																	
	3			3			2			2			2			2		
	TAŞIYICI VE ÇÖZÜCÜ BİLEŞEN MİKTARLARI (h / h)																	
	MİNERAL OİL																	
	% 47,5			% 47			% 46,5			% 46			% 45,5			% 45		
	TOLUEN																	
	% 47,5			% 47			% 46,5			% 46			% 45,5			% 45		
	D 2 E H P A [di(2-etilheksil)fosforik asit]																	
	% 2			% 3			% 4			% 5			% 6			% 7		
t (dk)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E
0	4,92	1008	-	4,92	1008	-	4,92	1008	-	4,92	1008	-	4,92	1008	-	4,92	1008	-
5	2,25	212,3	78,94	2,26	167,1	83,42	2,25	96,08	90,47	2,24	41,22	95,91	2,27	27,82	97,24	2,31	11,69	98,84
10	2,23	161,8	83,95	2,23	102,6	89,82	2,24	40,98	95,93	2,24	9,114	99,10	2,27	5,899	99,41	2,31	2,146	99,79
15	2,19	129,4	87,16	2,21	57,24	94,32	2,23	18,18	98,20	2,25	3,519	99,65	2,28	2,535	99,75	2,31	1,402	99,86
20	2,16	102,3	89,85	2,19	32,59	96,77	2,22	9,389	99,07	2,25	1,791	99,82	2,28	1,780	99,82	2,31	1,746	99,83
30	2,11	39,21	96,11	2,17	15,52	98,46	2,21	6,196	99,39	2,24	2,077	99,79	2,27	1,769	99,82	2,29	1,986	99,80



Şekil 4.26. Membran(organik) faz iyon değiştirici(D2EHPA) miktarına göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 4.27. Membran(organik) faz iyon değiştirici(D2EHPA) miktarının zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.28.Membran(organik) faz iyon değiştirici(D2EHPA) miktarına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi

6 farklı iyon değiştirici miktarına bağlı olarak zamanla ELM sistemi dış sucul fazların kurşun konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.26’da, yüzde kurşun giderimleri Şekil 4.27’de ve pH değerlerindeki değişimler Şekil 4.28’de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Yapılan çalışmalarda, D2EHPA miktarındaki artışla; küre ve kürecik boyutunun küçüldüğü, küre ve kürecik miktarının IV nolu sisteme kadar arttığı, V ve VI nolu sistemlerde değişmediği, fazların ayrılma süresinin I, II ve III nolu sistemlerde 30 saniye, IV, V ve VI nolu sistemlerde 45 saniye olduğu, arıtım sonrası emülsiyon faz tabaka kalınlığının I nolu sistemde diğer sistemlere göre biraz fazla olmakla beraber tüm sistemlerde hemen hemen eşit ve dolayısıyla iyon değiştirici maddenin emülsiyon şişmesinde etkisiz olduğu görülmüştür.

I nolu sistemde yapışkan özelliğe sahip emülsiyonlar, toplanma eğiliminde oldukları için arıtım sürecinin 20. dakikasında emülsiyon stabilitesi tamamen bozulmuştur. Kimyasal açıdan değerlendirme yapabilmek için arıtım işlemi sona erene kadar sisteme müdahale edilmemiştir. I nolu sistemde oluşan olumsuz şartların, D2EHPA miktarının belirli oranlarda arttığı diğer sistemlerde düzeldiği gözlemlenmiştir.

Çalışılan sistemlerde, D2EHPA miktarının artışıyla birlikte arıtım kinetiğinin arttığı çok net bir biçimde görülmüş, istenen kirletici konsantrasyonlarına ulaşamamasına rağmen($<1\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$), yüksek kurşun giderimlerine daha kısa sürede gelindiği bulunmuştur. Bununla birlikte sistem işletme maliyetinin iyon değiştirici madde miktarıyla artacağını unutulmaması gerekir.

Deneyssel bulgu ve ekonomik faktörlerin ışığında, optimum D2EHPA(taşıyıcı-iyon değiştirici-ekstrakte edici) miktarı %5(h/h) ve buna bağlı olarak çözücü(mineral oil+toluen; 1÷1) bileşen miktarı olarak %92 değeri seçilmiştir. Ayrıca, bir önceki deneyssel çalışmada(Bölüm 4.8) aynı özelliklere sahip ELM sistemi ile(III), bu çalışmadaki ELM sisteminin(III) fiziksel ve kimyasal özellikler açısından hemen hemen örtüştüğü görülmüştür.

ELM sistem performansını etkileyen parametrelerin belirlenmesi için yapılan diğer deneyssel çalışmalarda, membran(organik) faz iyon değiştirici; D2EHPA[di(2-etilhekzil) fosforik asit] optimum miktarı olarak %5(h/h) değeri dikkate alınmıştır.

4.10.Membran(Organik) Faz Çözücü Bileşenlerinin Birbirine Bağımlı Hacimsel Oranlarının ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Bu çalışmadan önce yapılan iki deneyssel çalışmada(Bölüm 4.8 ve 4.9) membran faz bileşenlerinden yüzey aktif madde ve iyon değiştiricinin miktarına bağlı olarak çözücü(mineral oil+toluen; 1÷1) miktarı %92(h/h) olarak bulunmuştu. Mineral oil ile toluen'in 1÷1 oranında karışımı ilk deneyssel çalışmadan(Bölüm 4.1) elde edilmişti. Bu deneyssel çalışma ise, toplam hacmi belli olan(22mL) membran faz çözücü bileşenlerinden mineral oil ve toluen'in birbirine bağımlı hacimsel karışım oranlarının ELM sistemi arıtım performansı ve fiziksel özelliklerini ne yönde etkilediğini belirleyebilmek amacıyla yapılmıştır. ELM sistemlerinde kullanılan çözücü bileşenlerin genel özellikleri Bölüm 2.5.3.1.3'de verilmiştir. ELM sistemlerinin oluşturulmasında daha önceki çalışmalarda belirlenen optimum parametre değerleri dikkate alınmıştır. Arıtım işlemi esnasında, dış sucul fazlardan kurşun ve pH içeriklerini belirlemek amacıyla 5 dakika aralıklarla örnekleme yapılmış; esas itibariyle 20 dakikalık arıtım süresi dikkate alınmasına rağmen, emülsiyon stabilitesindeki değişimlerin daha kolay belirlenebilmesi için arıtım süreci 30 dakika devam ettirilmiştir.

Membran(organik) faz ana bileşenlerinden birisi olan ve sistemin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen çözücü bileşenlerinin(mineral oil+toluen) birbirine bağımlı 8 farklı hacimsel oranının kullanılmasıyla hazırlanan emülsiyon fazlar, yaklaşık 1000mgPb²⁺/L kirletici içeren 250mL hacmindeki dış sucul fazlara ilave edilerek arıtım işlemleri başlatılmıştır. Membran fazın 22mL'lik hacmi sabit tutulmuştur. ELM sisteminin; bileşenleri, miktarları, faz oranları, emülsifiye etme hızı ve süresi, sıcaklık ve reaktör karıştırıcı hızını içeren deneysel parametre değerleri Tablo 4.19'da verilmiştir.

Şimdiye kadar yapılan çalışmalardan seçilmiş optimum parametre değerlerine ilave olarak membran faz teşekkülünde çözücü bileşeni oluşturan mineral oil ve toluen'in birbirine bağımlı 8 farklı hacimsel miktarının kullanıldığı ELM sistemlerinin, kurşun giderimi üzerine etkisini değerlendirebilmek için dış sucul fazlardan arıtım süreci boyunca belirli zaman aralıklarında(5, 10, 15, 20 ve 30. dakika) örnekler alınarak kurşun içerikleri ve pH değerleri belirlenmiştir. Membran faz çözücü bileşenini oluşturan mineral oil ve toluen'in hacimsel karışım oranlarına bağlı olarak elde edilen analiz sonuçları ve yüzde olarak hesaplanmış kurşun giderimleri Tablo 4.20'de verilmiştir. Mineral oil ve toluen'in birbirine bağımlı 8 farklı hacimsel oranına bağlı olarak zamanla ELM sistemi dış sucul fazların kurşun konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.29'da, yüzde kurşun giderimleri Şekil 4.30'da ve pH değerlerindeki değişimler Şekil 4.31'de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Yapılan çalışmalarda, mineral oil hacimsel oranının artışıyla birlikte genel olarak, emülsiyon kürelerinin yapışma özelliklerinin, kürecik boyutunun, emülsiyon faz hacminin ve arıtım sonrası faz ayrılma süresinin azaldığı, arıtım kinetiğinin arttığı bulunmuştur. Mineral oil'in fiziksel özelliklerinden dolayı, hacimsel oranının artışı emülsiyon faz viskozitesini ve emülsiyon küre boyutunu arttırmış, emülsiyon faz yoğunluğunu düşürmüştür. Bunun sonucunda, arıtım işleminin ilk basamağı olan dispersiyon işlemi, çalışılan karıştırıcı hızı için tam olarak sağlanamamıştır. Bu sebeple IV nolu sistemden itibaren reaktör karıştırıcı yüksekliğinin değiştirilmesi suretiyle sisteme müdahale edilmiştir. Bu olumsuzlukları minimize edecek şekilde çalışmaların yapılması daha iyi yorumlama yapılabilmesi için gereklidir. Ayrıca mineral oil'in toluen'e oranla fiziksel açıdan daha az zararsız olması ve kütle transfer direncinin düşük olması araştırılmasını zorunlu hale getirmektedir.

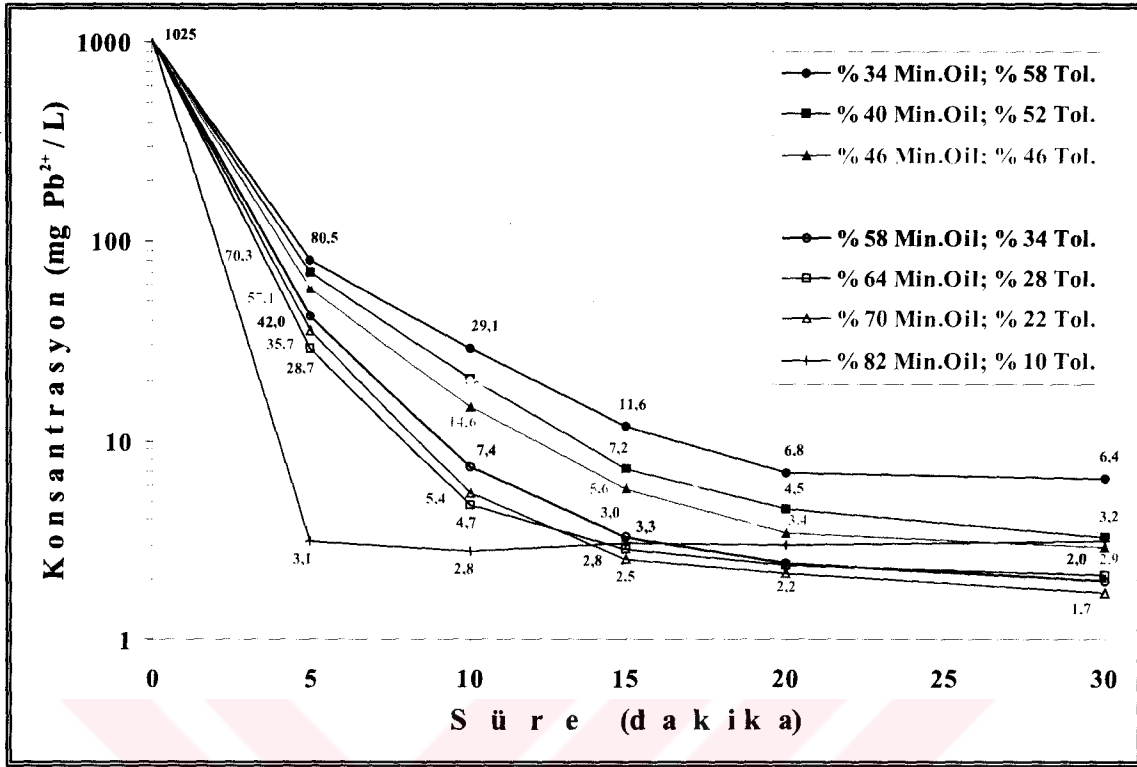
Tablo 4.19:Membran faz çözücü bileşen hacimsel oranlarının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ				
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ			İÇ SUCUL (SİYİRİCİ) FAZ	
Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı	Çözücü		2,4 N H ₂ SO ₄
% 3 SPAN80	% 5 D2EHPA	Min. Oil	Toluen	
		% X	% X	
FAZ ORANLARI				
emülsiyon (40 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,160		membran (22 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,088		
iç sucul (18 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,072		membran (22 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,550		
iç sucul (18 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,450		iç sucul (18 mL) / membran (22 mL) = 0,820		
EMÜLSİFİYE ETME HIZI (devir/dakika)	EMÜLSİFİYE ETME SÜRESİ (dakika)	ORTALAMA SICAKLIK (°C)		KARIŞTIRICI HIZI (devir/dakika)
10000	2	25		300

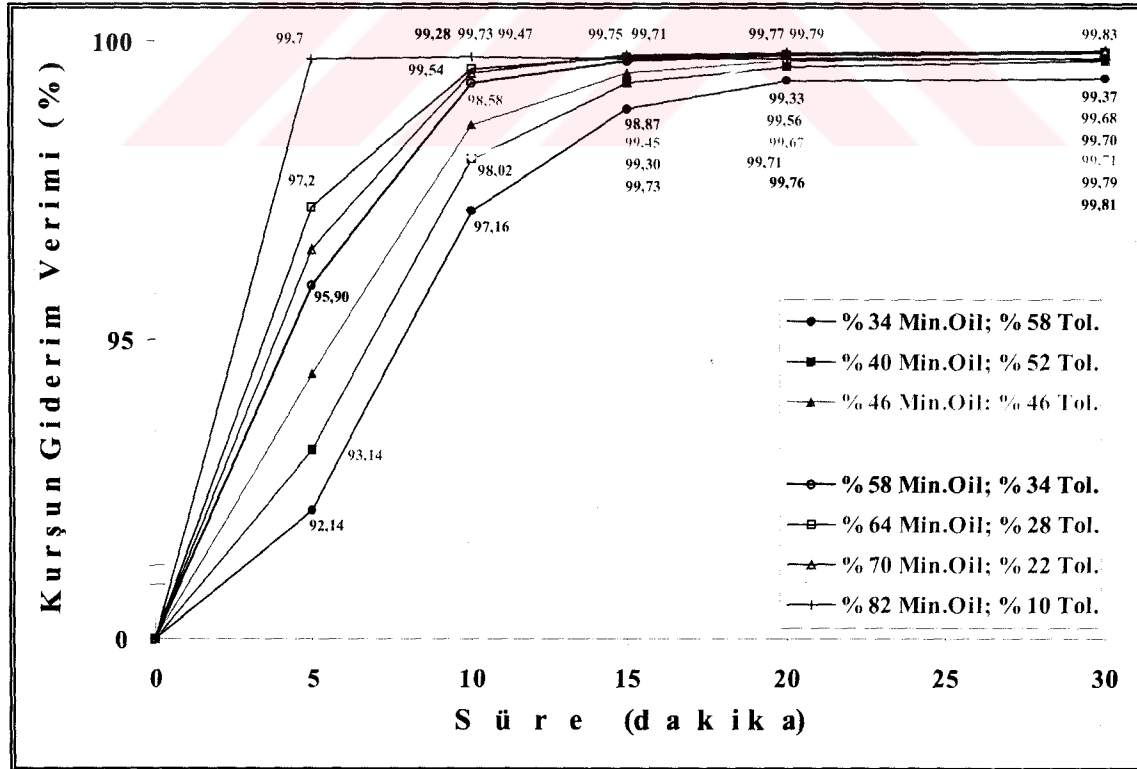
Tablo 4.20:Membran faz çözücü bileşen hacimsel oranlarının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

PARAMETRELER	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO														
	I			II			III			IV					
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)														
	3			2			2			2					
	ÇÖZÜCÜ BİLEŞEN ORANLARI (h/h)														
	Min. Oil % 34		Toluen % 58		Min. Oil % 40		Toluen % 52		Min. Oil % 46		Toluen % 46		Min. Oil % 52		Toluen % 40
Süre (dakika)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E
0	4,97	1025	-	4,97	1025	-	4,97	1025	-	4,97	1025	-			
5	2,11	80,52	92,14	2,12	70,32	93,14	2,09	57,12	94,43	2,09	62,08	93,94			
10	2,07	29,10	97,16	2,08	20,32	98,02	2,07	14,59	98,58	2,08	20,07	98,04			
15	2,06	11,55	98,87	2,06	7,154	99,30	2,06	5,648	99,45	2,07	9,937	99,03			
20	2,02	6,846	99,33	2,03	4,481	99,56	2,05	3,416	99,67	2,05	2,993	99,71			
30	1,94	6,430	99,37	1,99	3,230	99,68	2,02	2,891	99,71	2,03	1,730	99,83			

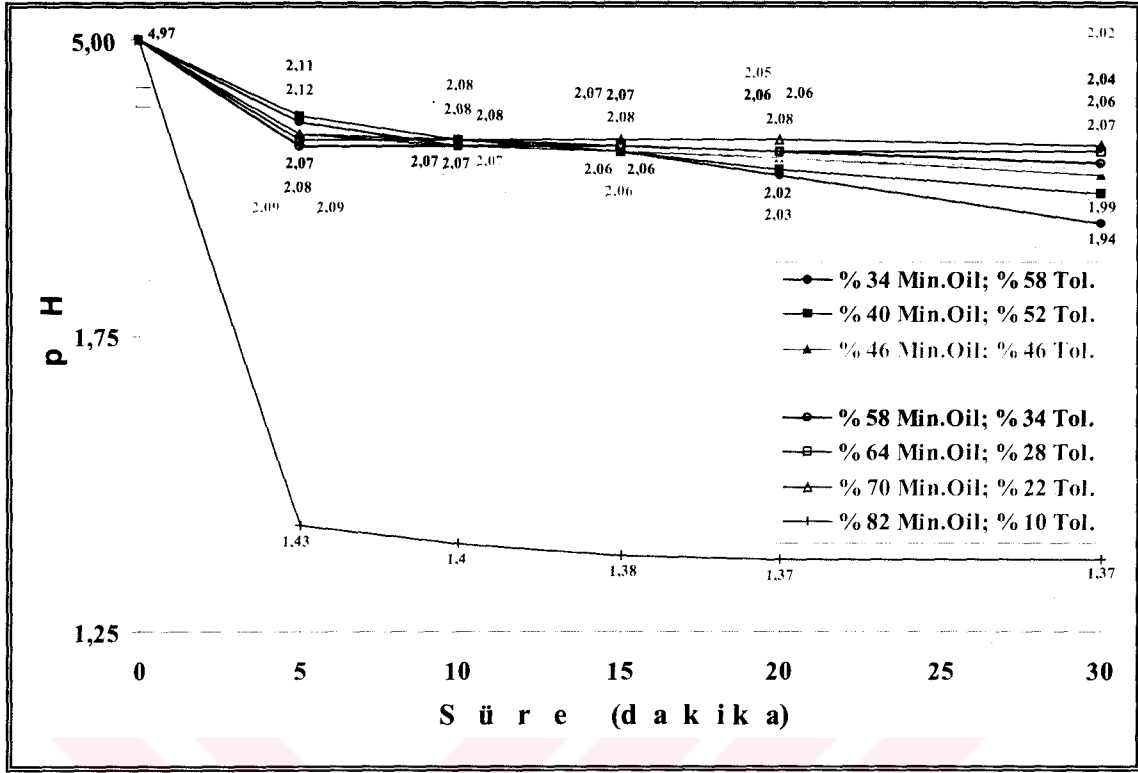
PARAMETRELER	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO														
	V			VI			VII			VIII					
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)														
	2			2			2			1					
	ÇÖZÜCÜ BİLEŞEN ORANLARI (h/h)														
	Min. Oil % 58		Toluen % 34		Min. Oil % 64		Toluen % 28		Min. Oil % 70		Toluen % 22		Min. Oil % 82		Toluen % 10
Süre (dakika)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E
0	4,97	1025	-	4,97	1025	-	4,97	1025	-	4,97	1025	-			
5	2,07	42,00	95,90	2,08	28,69	97,20	2,09	35,74	96,51	1,43	3,089	99,70			
10	2,07	7,385	99,28	2,08	4,737	99,54	2,08	5,397	99,47	1,40	2,750	99,73			
15	2,07	3,282	99,68	2,07	2,814	99,73	2,08	2,525	99,75	1,38	3,012	99,71			
20	2,06	2,435	99,76	2,06	2,378	99,77	2,08	2,153	99,79	1,37	2,980	99,71			
30	2,04	1,961	99,81	2,06	2,108	99,79	2,07	1,717	99,83	1,37	3,083	99,70			



Şekil 4.29. Membran faz çözücü bileşen (mineral oil ve toluen) hacimsel oranlarına göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 4.30. Membran faz çözücü bileşen (mineral oil ve toluen) hacimsel oranlarının zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.31. Membran faz çözücü bileşen (mineral oil ve toluen) hacimsel oranlarına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi

Deneysel çalışma esnasında dikkat çeken bir diğer durum ise, mineral oil hacimsel oranının artmasıyla emülsiyon oluşumunun giderek zorlaşmasıdır. Nitekim VIII nolu sistemde emülsiyon faz tam anlamıyla oluşturulamamış ve iç sucul faz sıyrıcı bileşenin bir kısmı emülsifiye olmamıştır. Bu şekilde oluşturulan emülsiyon faz, dış sucul faza ilave edildiğinde iç sucul faz sıyrıcı bileşen (H_2SO_4) ile dış sucul fazda mevcut kurşun iyonlarının reaksiyona girmesi sonucu oluşan $PbSO_4$ bileşiklerinden kaynaklanan hafif bir bulanıklık oluşmuş ve bulanıklık arıtım işleminin yaklaşık 15. dakikasında kurşun iyonlarının ekstraksiyonu sonucu kaybolmuştur. Bu durum sistem arıtım kinetiğini etkilememiş ve en kısa sürede (~10. dakika) en yüksek kurşun giderimi de bu sistemde elde edilmiştir.

ELM sistemi membran faz çözücü bileşenlerinden mineral oil'in hacimsel oranının artmasıyla arıtım kinetiğinin arttığı gözlemlenmiş, arıtım sonrası hedeflenen kirletici konsantrasyonlarına ($<1 mgPb^{2+}/L$) ulaşamamasına rağmen, tüm sistemlerde arıtım için esas alınan 20 dakikalık sürede %99'un üzerinde kirletici giderimleri elde edilmiştir.

Deneyisel bulgu ve ekonomik faktörlerin ışığında, optimum hacimsel miktarlar %46 mineral oil ve %46 toluen olarak belirlenmiştir. Ayrıca bir önceki deneyisel çalışmada(Bölüm 4.9), aynı özelliklere sahip ELM sistemi(IV) ile bu çalışmadaki ELM sisteminin(III) fiziksel ve kimyasal özellikler açısından örtüştüğü görülmüştür. Bundan sonraki deneyisel çalışmalarda, ELM sistemi membran faz çözücü bileşen optimum hacimsel oranı olarak %92(1÷1; mineral oil – toluen) değeri kullanılmıştır.

4.11.Emülsifiye Etme Hızı ve Süresinin ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Şimdiye kadar emülsiyon fazı oluşturan bileşenlerin cins ve miktarı üzerine çalışmalar yapılmış, gözlem ve deneyisel bulgular ışığında, fiziksel ve kimyasal özellikler ile ekonomik faktörler göz önüne alınarak optimum değerler belirlenmişti. Bundan sonraki çalışmalarda ise ELM sisteminin arıtım performansında önemli rol oynadığı düşünülen mekanik şartlar ile dış sucul faz ve ortam değişkenleri incelenmiştir.

Bu çalışmada, emülsifikasyon hız ve süresinin 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. Arıtım işlemi esnasında, dış sucul fazlardan kurşun ve pH içeriklerini belirlemek amacıyla 5 dakika aralıklarla örnekleme yapılmış; esas itibariyle 20 dakikalık arıtım süresi dikkate alınmasına rağmen, emülsiyon stabilitesindeki değişimlerin daha kolay belirlenebilmesi için arıtım süreci 30 dakika devam ettirilmiştir.

Emülsifiye etme hızı ve süresinin seçiminde; şimdiye kadar yapılan çalışmalarda dikkate alınan 2 dakikalık emülsifiye etme süresi ve bu süre ile 10000devir/dakika'lık emülsifiye etme hızının çarpımı($2\text{dakika} \times 10000\text{devir/dakika} = 20000\text{devir}$) baz olarak alınmıştır. Örneğin; 2000devir/dakikalık emülsifikasyon hızıyla, önce 2 dakikalık emülsifikasyon süresi, daha sonra 20000devri oluşturmak üzere 10 dakikalık emülsifikasyon süresi kullanılmıştır. Emülsifikasyon aşamasında şimdiye kadar kullanılan 10000devir/dakikalık emülsifiye etme hızıyla da 30 saniye, 1, 2 ve 3 dakikalık emülsifiye etme süreleri denenmiştir.

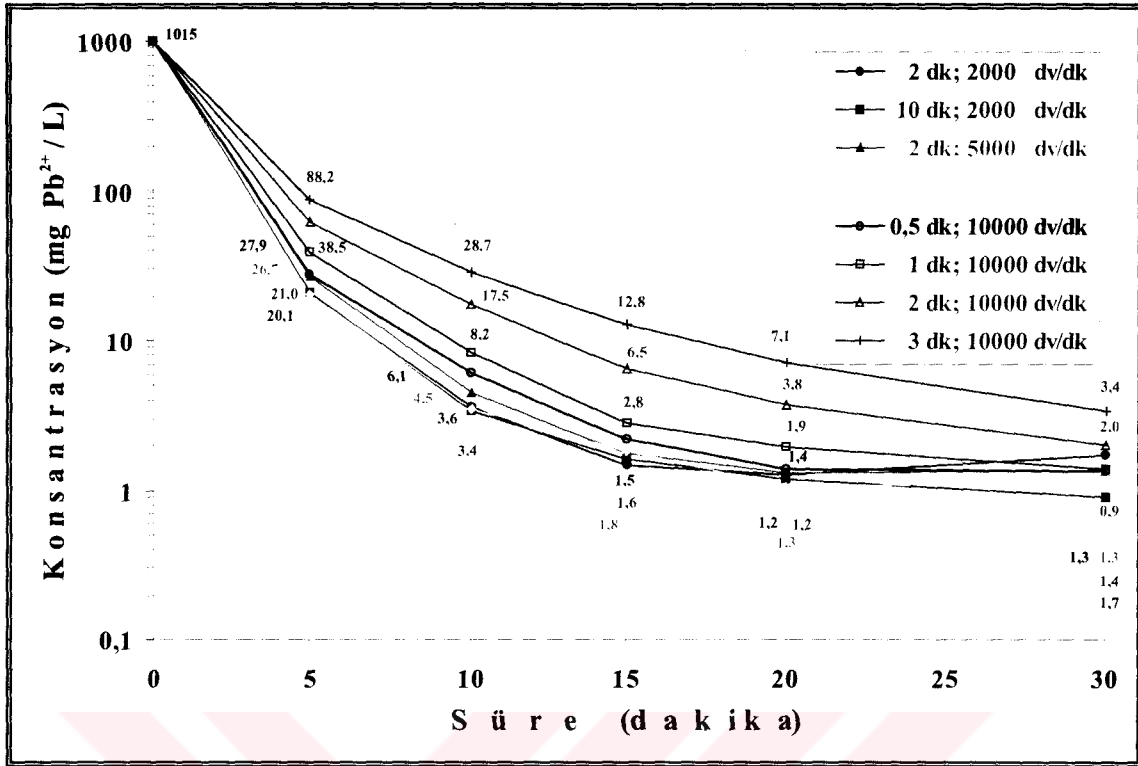
Tablo 4.21:Emülsifiye etme hızı ve süresinin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ				
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ			İÇ SUCUL (SİYİRİCİ) FAZ	
Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı	Çözücü		2,4 N H ₂ SO ₄
% 3 SPAN80	% 5 D2EHPA	Min. Oil	Toluen	
		% 46	% 46	
FAZ ORANLARI				
emülsiyon (40 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,160		membran (22 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,088		
iç sucul (18 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,072		membran (22 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,550		
iç sucul (18 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,450		iç sucul (18 mL) / membran (22 mL) = 0,820		
EMÜLSİFİYE ETME HIZI (devir/dakika)	EMÜLSİFİYE ETME SÜRESİ (dakika)	ORTALAMA SICAKLIK (°C)		KARIŞTIRICI HIZI (devir/dakika)
<i>X</i>	<i>X</i>	21		300

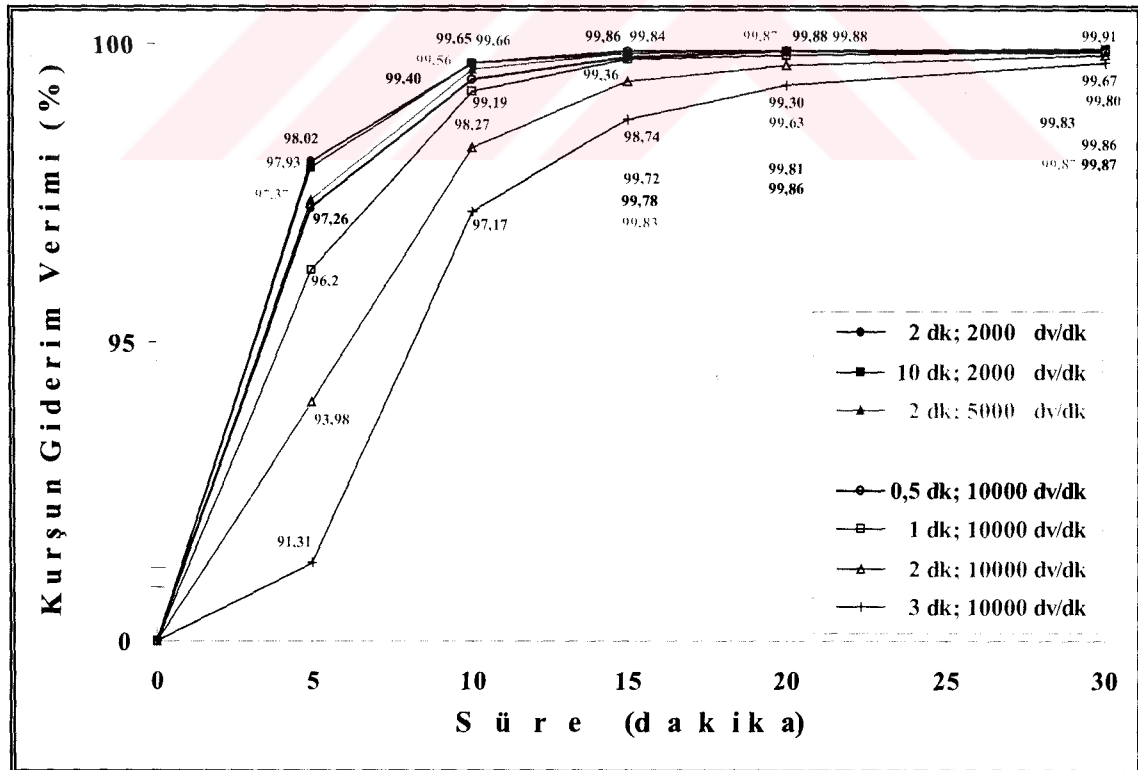
Tablo 4.22:Emülsifiye etme hızı ve süresinin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri

PARAMETRELER	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO											
	I			II			III			IV		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)											
	8			6			6			5		
	EMÜLSİFİYE ETME HIZI (devir / dakika) ve SÜRESİ (dakika)											
	2 dk			10 dk			2 dk			4 dk		
	2000 dv/dk			2000 dv/dk			5000 dv/dk			5000 dv/dk		
Süre (dakika)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E
0	4,91	1015	-	4,91	1015	-	4,91	1015	-	4,91	1015	-
5	2,10	20,13	98,02	2,08	20,96	97,93	2,12	26,68	97,37	2,07	20,62	97,97
10	2,02	3,555	99,65	2,03	3,405	99,66	2,09	4,499	99,56	2,02	3,453	99,66
15	2,00	1,463	99,86	2,02	1,613	99,84	2,00	1,770	99,83	2,00	1,818	99,82
20	1,96	1,247	99,88	2,00	1,193	99,88	1,98	1,283	99,87	1,98	1,048	99,90
30	1,89	1,740	99,83	1,97	0,904	99,91	1,95	1,331	99,87	1,96	1,150	99,89

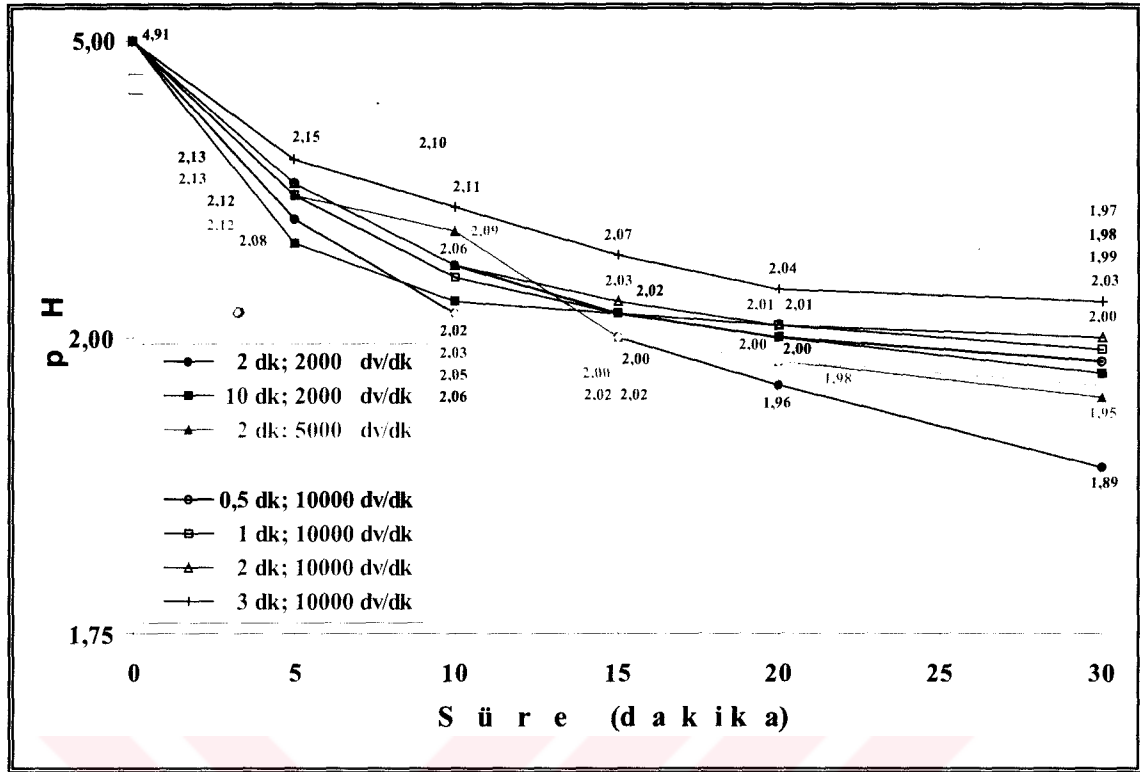
PARAMETRELER	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO											
	V			VI			VII			VIII		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)											
	4			3			2			2		
	EMÜLSİFİYE ETME HIZI (devir / dakika) ve SÜRESİ (dakika)											
	0,5 dk			1 dk			2 dk			3 dk		
	10000 dv/dk			10000 dv/dk			10000 dv/dk			10000 dv/dk		
Süre (dakika)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E
0	4,91	1015	-	4,91	1015	-	4,91	1015	-	4,91	1015	-
5	2,13	27,85	97,26	2,12	38,54	96,20	2,13	61,08	93,98	2,15	88,20	91,31
10	2,06	6,063	99,40	2,05	8,197	99,19	2,06	17,52	98,27	2,11	28,70	97,17
15	2,02	2,203	99,78	2,02	2,816	99,72	2,03	6,543	99,36	2,07	12,77	98,74
20	2,00	1,397	99,86	2,01	1,938	99,81	2,01	3,760	99,63	2,04	7,139	99,30
30	1,98	1,349	99,87	1,99	1,397	99,86	2,00	1,986	99,80	2,03	3,393	99,67



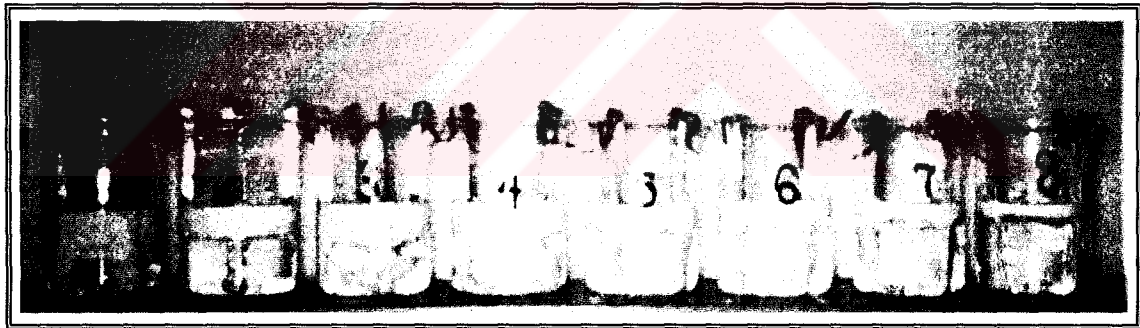
Şekil 4.32.Emülsifikasyon hız ve süresine göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 4.33.Emülsifikasyon hız ve süresinin zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.34.Emülsifikasyon hız ve süresine göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 4.35.Farklı emülsifikasyon hız ve süresinin kullanıldığı ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu

Emülsiyon fazın oluşturulmasında en önemli parametrelerden birisi olan ve emülsiyon küre ve kürecik boyutu, membran kalınlığı ve buna bağlı olarak membran stabilitesi gibi ELM sisteminin özelliklerini etkileyen emülsifiye etme hızı ve süresinin 8 farklı kombinasyonu ile hazırlanan emülsiyon fazlar, yaklaşık $1000\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$ kirletici içeren 250mL hacmindeki dış sucul fazlara ilave edilerek arıtım işlemleri başlatılmıştır. ELM sisteminin; bileşenleri, miktarları, faz oranları, emülsifiye etme hızı ve süresi,

sıcaklık ve reaktör karıştırıcı hızını içeren deneysel parametre değerleri Tablo 4.21’de verilmiştir.

Şimdiye kadar yapılan çalışmalardan seçilmiş optimum parametre değerlerine ilave olarak farklı emülsifikasyon hız ve süresinin kullanımıyla oluşturulmuş 8 ELM sisteminin, kurşun giderimi üzerine etkisini değerlendirebilmek için dış sucul fazlardan arıtım süreci boyunca belirli zaman aralıklarında(5, 10, 15, 20 ve 30. dakika) örnekler alınarak kurşun içerikleri ve pH değerleri belirlenmiştir. Emülsifiye etme hızı ve süresine bağlı olarak elde edilen analiz sonuçları ve yüzde olarak hesaplanmış kurşun giderimleri Tablo 4.22’de verilmiştir. Emülsifiye etme hızı ve süresinin 8 farklı kombinasyonuna bağlı olarak zamanla ELM sistemi dış sucul fazların kurşun konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.32’de, yüzde kurşun giderimleri Şekil 4.33’de, pH değerlerindeki değişimler Şekil 4.34’de ve 8 farklı ELM sisteminin arıtım süreci sonrası(dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma/çökeltme) fotoğraflık genel durumu Şekil 4.35’de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Yapılan çalışmalarda, emülsifiye etme hızı ve süresindeki artışla; emülsiyon kürecik boyutunun küçüldüğü, miktarının arttığı, kurşun giderim kinetiğinin azaldığı bulunmuştur. Aynı emülsifiye etme hızına sahip sistemlerde(I-II, III-IV, V-VI-VII-VIII) emülsifiye etme süresi arttıkça, emülsiyon şişme miktarının azaldığı bir başka deyişle emülsiyon stabilitesinin arttığı görülmüştür. Emülsifiye etme hızı 2000devir/dakika ve 5000devir/dakika olan sistemlerde, emülsifikasyon zamanının artmasının arıtım kinetiğini etkilemediği; 10000devir/dakika’lık emülsifiye etme hızının kullanıldığı sistemlerde arıtım hızının düştüğü gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, emülsiyon şişme hızı ile, emülsifikasyon hız ve süresi arasında ters bir ilişki olduğu görülmüştür(Şekil 4.35). Başka bir deyişle; emülsifikasyon aşamasındaki enerji girdisi ile emülsiyon stabilitesi arasında sıkı bir ilişki söz konusudur. Bu, hem emülsifikasyon hem de arıtım aşamasında sisteme verilen enerjiye bağlı olarak emülsiyon küre ve kürecik boyutlarından ileri gelmektedir. Emülsifikasyon aşamasında sisteme verilen enerji, emülsiyon kürecik boyutu ile viskozitesini ve buna bağlı olarak küre boyutlarını da değiştirmektedir. Dış sucul faz karıştırıcı hızı değişmediğinden emülsifikasyon durumuna göre, ya büyük boyuta sahip kürecikleri çevreleyen membran stabilitesi düşük küçük boyutta küreler; yada küçük boyuta sahip kürecikleri kuşatan membran stabilitesi yüksek büyük boyutta küreler oluşmaktadır. Dolayısıyla, emülsifikasyon hız

ve süresine bağı olarak bir yandan düşük membran stabilitesi ile yüksek kütle transfer kapasitesine sahip emülsiyonlar oluşurken, diğer yandan yüksek membran stabilitesi ile düşük kütle transfer kapasitesine sahip emülsiyonlar oluşmaktadır. Membran kalınlığının azalmasıyla, kütle aktarımına gösterilen direnç azalmakta ve kurşun iyonlarıyla birlikte su moleküllerinin transferi kolaylaştığından emülsiyon faz şişme miktarı artmaktadır. Unutulmaması gereken bir diğer husus, sisteme verilen enerji girdisinin artmasıyla, sistem işletme maliyetinin doğru orantılı olarak artacağıdır.

Çalışılan sistemlerin hepsinde arıtım için dikkate alınan 20 dakikalık süre içinde %99'un üzerinde kirletici giderimi elde edilmiş; I, II, III, IV, V, VI nolu sistemlerde arıtmada hedeflenen kirletici konsantrasyonuna(<1mgPb²⁺/L) yaklaşılmıştır.

Deneyisel bulgu ve ekonomik faktörlerin ışığında, en iyi sonuç VI nolu yani emülsifiye etme hızı 10000devir/dakika, süresi 1dakika olan ELM sisteminden elde edilmiştir. Ayrıca bir önceki çalışmada(Bölüm 4.10) aynı özelliklere sahip ELM sistemi(III) ile bu çalışmadaki ELM sisteminin(VII) fiziksel ve kimyasal özellikler açısından örtüştüğü görülmüştür. Bundan sonraki deneyisel çalışmalarda, emülsifikasyon aşamasında optimum olarak belirlenen 10000devir/dakika emülsifiye etme hızı ve 1dakika'lık emülsifiye etme süresi kullanılmıştır.

4.12.Reaktör Karıştırıcı Hızının ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Bu çalışmada, reaktör karıştırıcı hızının ELM sistemi arıtım performansı ve fiziksel özelliklerini ne yönde etkilediğini belirleyebilmek amacıyla deneyler yapılmıştır. Bir önceki deneyisel çalışmada(Bölüm 4.11) belirlenen optimum emülsifiye etme hızı ve süresine ilave olarak, belirli bir reaktör karıştırıcı hızı(500devir/dakika) için 2 farklı emülsiyon fazdan oluşturulan sistemler ayrıca incelenmiştir. ELM sistemlerinin oluşturulmasında daha önceki çalışmalarda belirlenen optimum parametre değerleri dikkate alınmıştır. Arıtım işlemi esnasında, dış sucul fazlardan kurşun ve pH içeriklerini belirlemek amacıyla 5 dakika aralıklarla örnekleme yapılmış; esas itibariyle 20 dakikalık arıtım süresi dikkate alınmasına rağmen, emülsiyon stabilitesindeki değişimlerin daha kolay belirlenebilmesi için arıtım süreci 30 dakika devam ettirilmiştir.

Emülsiyon faz şişmesi, küre boyutu, arıtım kinetiğini doğrudan etkileyen reaktör karıştırıcı hızının optimum değerini belirleyebilmek için, çalışmalar sonucunda tercih

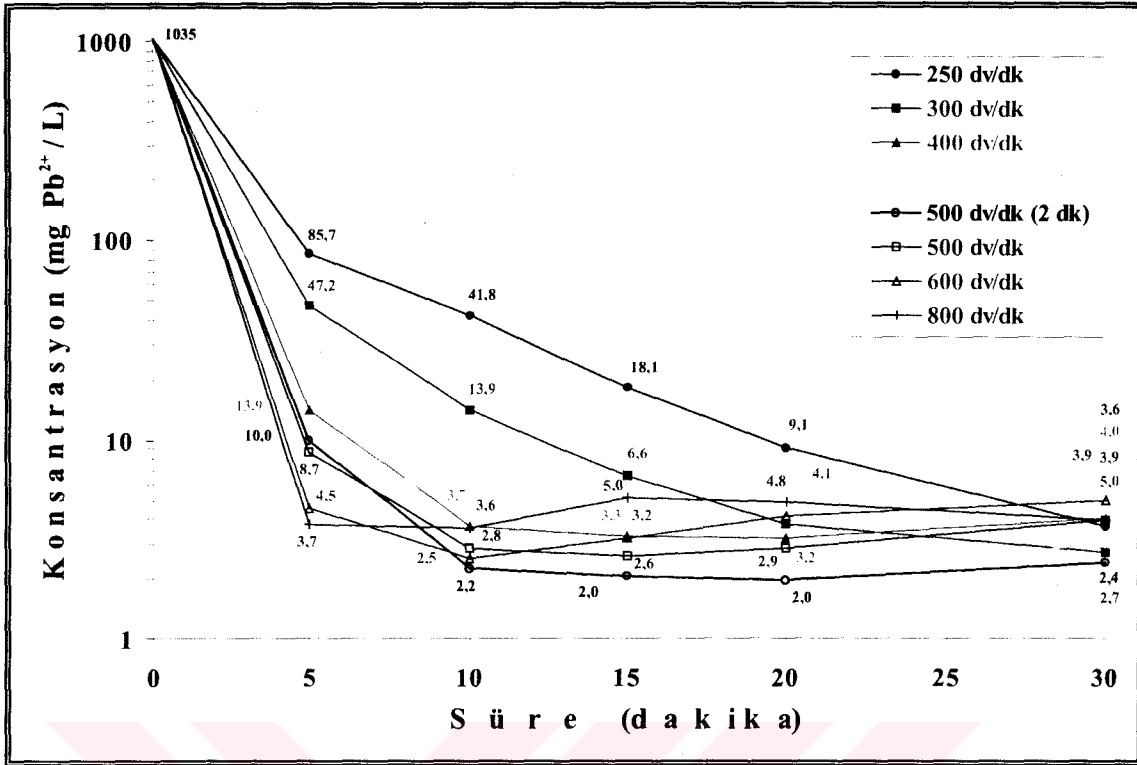
Tablo 4.23:Reaktör karıştırıcı kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ				
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ				İÇ SUCUL (SİYİRİCİ) FAZ
Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı	Çözücü		2,4 N H ₂ SO ₄
% 3 SPAN80	% 5 D2EHPA	Min. Oil	Toluen	
		% 46	% 46	
FAZ ORANLARI				
emülsiyon (40 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,160		membran (22 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,088		
iç sucul (18 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,072		membran (22 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,550		
iç sucul (18 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,450		iç sucul (18 mL) / membran (22 mL) = 0,820		
EMÜLSİFİYE ETME HIZI (devir/dakika)	EMÜLSİFİYE ETME SÜRESİ (dakika)	ORTALAMA SICAKLIK (°C)	KARIŞTIRICI HIZI (devir/dakika)	
10000	1	22	X	

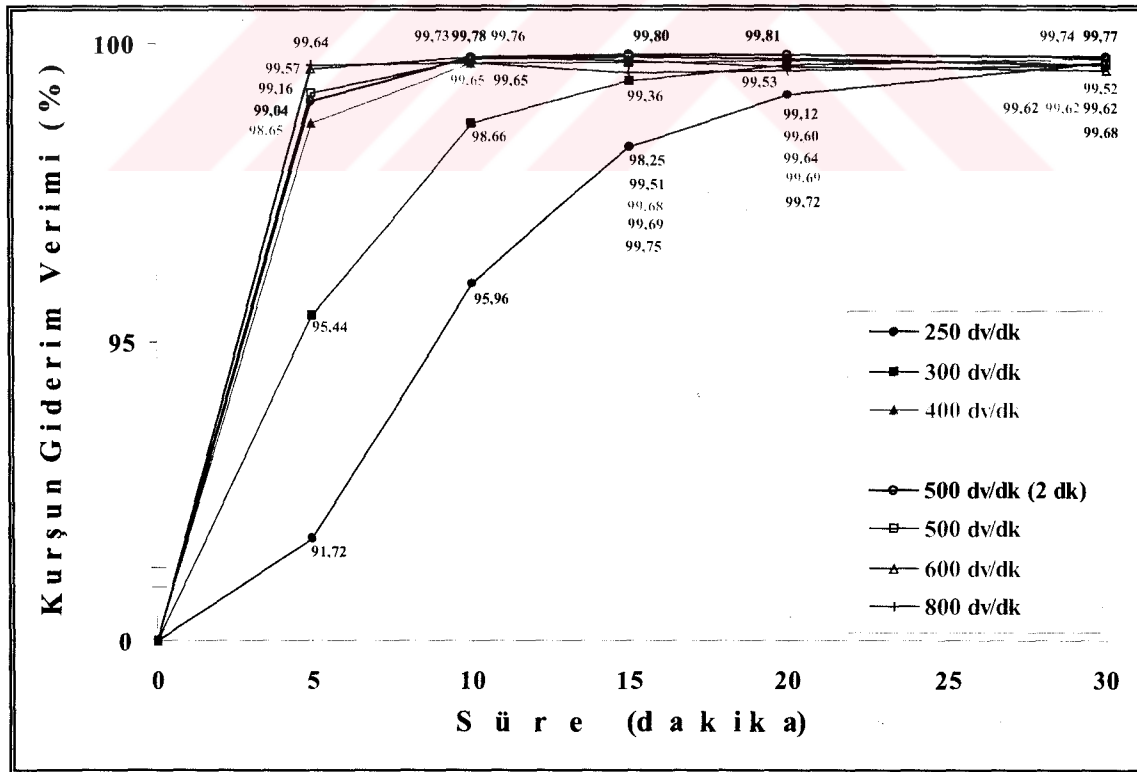
Tablo 4.24:Reaktör karıştırıcı hızının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

PARAMETRELER	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO											
	I			II			III			IV		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)											
	3			3			3			2		
	REAKTÖR KARIŞTIRICI HIZI (devir / dakika)											
	250 ± 10			300 ± 10			400 ± 10			500 ± 10 10000 dv/dk ; 3 dk		
Süre (dakika)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E
0	4,96	1035	-	4,96	1035	-	4,96	1035	-	4,96	1035	-
5	1,97	85,68	91,72	2,16	47,24	95,44	2,06	13,94	98,65	1,98	20,70	98,00
10	2,00	41,78	95,96	2,10	13,91	98,66	2,05	3,668	99,65	1,98	2,919	99,72
15	2,00	18,10	98,25	2,08	6,572	99,36	2,03	3,287	99,68	1,96	1,807	99,83
20	2,00	9,132	99,12	2,07	3,719	99,64	2,00	3,211	99,69	1,94	1,966	99,81
30	2,00	3,630	99,68	2,04	2,728	99,74	1,94	3,973	99,62	1,89	3,020	99,71

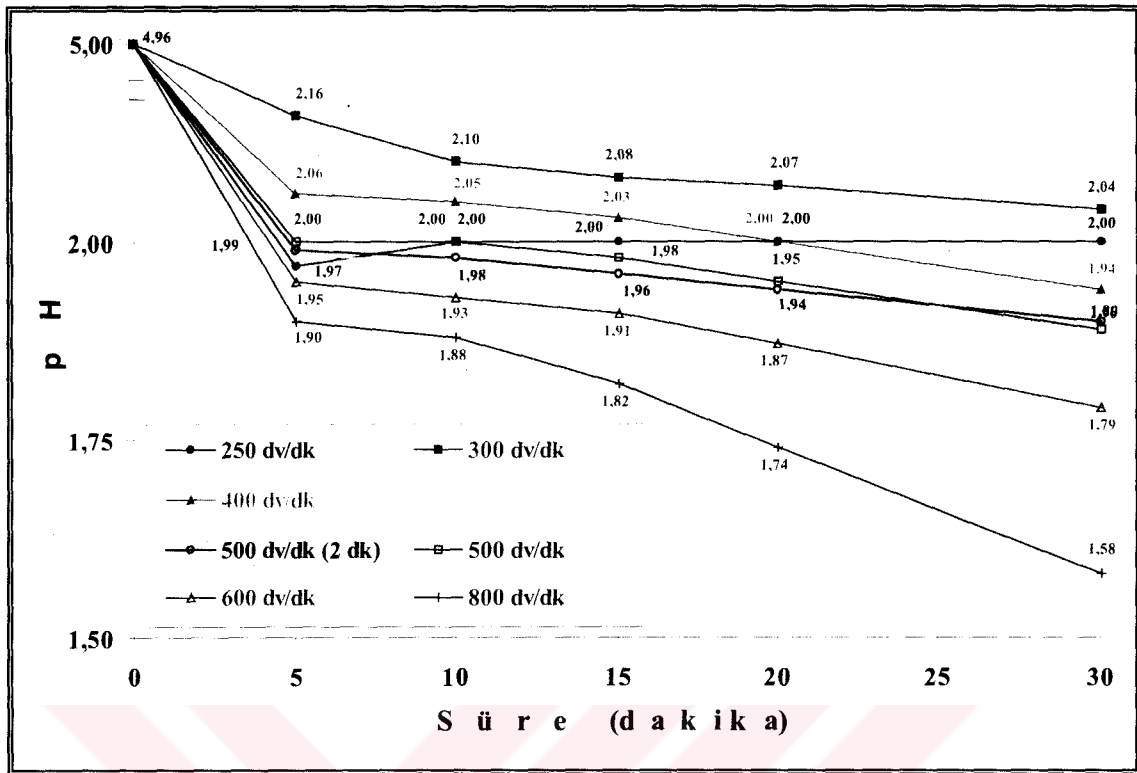
PARAMETRELER	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO											
	V			VI			VII			VIII		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)											
	2			2			2			2		
	REAKTÖR KARIŞTIRICI HIZI (devir / dakika)											
	500 ± 10 10000 dv/dk ; 2 dk			500 ± 10			600 ± 10			800 ± 10		
Süre (dakika)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E
0	4,96	1035	-	4,96	1035	-	4,96	1035	-	4,96	1035	-
5	1,99	9,970	99,04	2,00	8,694	99,16	1,95	4,463	99,57	1,90	3,738	99,64
10	1,98	2,239	99,78	2,00	2,817	99,73	1,93	2,519	99,76	1,88	3,618	99,65
15	1,96	2,049	99,80	1,98	2,569	99,75	1,91	3,154	99,69	1,82	5,028	99,51
20	1,94	1,960	99,81	1,95	2,855	99,72	1,87	4,132	99,60	1,74	4,812	99,53
30	1,90	2,423	99,77	1,89	3,935	99,62	1,79	4,953	99,52	1,58	3,904	99,62



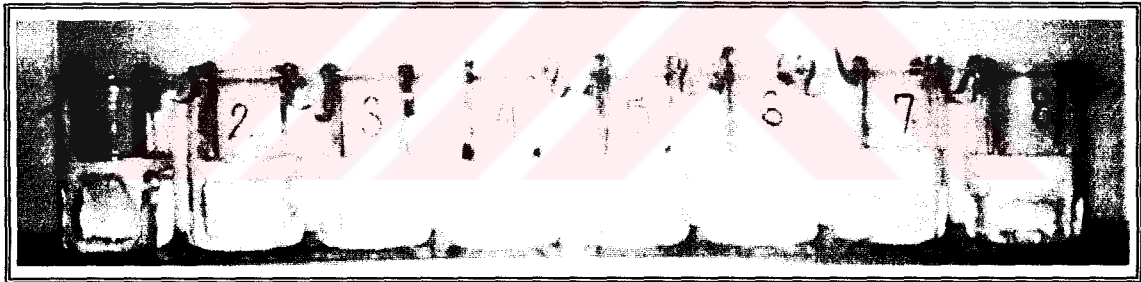
Şekil 4.36.Reaktör karıştırıcı hızına göre dış sucul faz kurşun derişimlerinin zamanla değişimi



Şekil 4.37.Reaktör karıştırıcı hızının zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.38.Reaktör karıştırıcı hızına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 4.39.Farklı reaktör karıştırıcı hızlarının kullanıldığı ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu

edilen parametre değerleri kullanılarak hazırlanmış emülsiyon fazlar, yaklaşık $1000\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$ kirletici içeren 250mL hacmindeki dış sucul fazlara ilave edilmiş ve ELM sisteminde, 6 farklı reaktör karıştırıcı hızı kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Emülsifikasyon süresi diğerlerine göre uzatılarak hazırlanmış 2 farklı emülsiyon fazla oluşturulmuş ELM sistemleri de $500\text{devir/dakikalık}$ reaktör karıştırıcı hızı için ayrıca denenmiştir. ELM sisteminin; bileşenleri, miktarları, faz oranları, emülsifiye etme hızı ve süresi, sıcaklık ve reaktör karıştırıcı hızını içeren deneysel parametre değerleri Tablo 4.23’de verilmiştir.

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda belirlenmiş optimum parametre değerlerine ilave olarak arıtma işleminin gerçekleştiği reaktörde farklı karıştırıcı hızlarının kullanılmasıyla oluşturulan ELM sistemlerinin, kurşun giderimi üzerine etkisini değerlendirebilmek için dış sucul fazlardan arıtım süreci boyunca belirli zaman aralıklarında(5, 10, 15, 20 ve 30. dakika) örnekler alınarak kurşun içerikleri ve pH değerleri belirlenmiştir. Reaktör karıştırıcı hızına bağlı olarak elde edilen analiz sonuçları ve yüzde olarak hesaplanmış kurşun giderimleri Tablo 4.24’de verilmiştir.

Emülsifikasyon süresi uzatılarak hazırlanmış 2 farklı emülsiyon fazla oluşturulmuş ELM sistemleri de dahil olmak üzere, 6 farklı reaktör karıştırıcı hızının kullanıldığı toplam 8 farklı ELM sisteminin belirli süreler için dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.36’da, yüzde kurşun giderimleri Şekil 4.37’de, pH değerlerindeki değişimler Şekil 4.38’de ve ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası(dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma/çökeltme) fotoğraflık genel durumu Şekil 4.39’da karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Yapılan çalışmalarda, reaktör karıştırıcı hızındaki artışla, arıtım esnasında emülsiyon küreleri genel büyüme hızı ve boyutlarının azaldığı, miktarının arttığı, emülsiyon faz yapışma özelliklerinin azaldığı, şişme miktarının ve arıtım kinetiğinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu özellikler, I, II, III, VI, VII ve VII nolu sistemler için geçerlidir. Emülsiyon stabilitesinin bariz bir şekilde bozulmaya başladığı 500devir/dakikalık karıştırıcı hızı için; bir önceki çalışmada(Bölüm 4.11) elde edilen tecrübeler ışığında, emülsifikasyon süresi arttırılarak emülsiyon stabilitesi iyileştirilen ELM sistemleri de denenmiş ve emülsiyon faz şişme miktarının asgari seviyelere indirilmesi amacına ulaşılmıştır. Yani, reaktör karıştırıcı hızıyla doğru orantılı olarak artan emülsiyon faz şişme miktarı; emülsifikasyon aşamasında enerji girdisinin arttırılmasının sonucu daha stabil ve şişmeye karşı dirençli emülsiyonlar oluşturularak azaltılmıştır. Fiziksel açıdan IV ve V nolu sistemlerde elde edilen sonuçlarla, önceki çalışmada elde edilen sonuçlar örtüşmüştür. Emülsifikasyon süresinin uzatılmasıyla; hem emülsiyon stabilitesi iyileşmiş hem de yüksek karıştırıcı hızının sağladığı yüksek arıtım kinetiği ile de daha kısa sürelerde arıtım sonrası hedeflenen kirletici konsantrasyonlarına(<1mgPb²⁺/L) yaklaşılmıştır.

Reaktör karıştırıcı hızının artışıyla, IV ve V nolu sistemler hariç, daha kısa sürede yüksek kirletici giderimlerine ulaşılmasına rağmen, membran stabilitesi de aynı

paralellikte etkilenmiştir(Şekil 4.39). Reaktör karıştırıcı hızının artması kesme kuvvetini arttırmış dolayısıyla aynı kimyasal özelliklere sahip daha fazla miktarda ve daha küçük boyutta kürelerin oluşmasına sebep olmuştur. Bu sebeple, kütle aktarımı için kullanılan arayüzey alanları giderek büyüyen fakat membran kalınlığının incilmesi sebebiyle membran stabilitesi giderek düşen emülsiyonları içeren sistemlerde, karıştırıcı hızına paralel olarak bir yandan arıtım kinetiği artarken, diğer yandan su moleküllerinin *dış sucul faz çekilmesi* mekanizmasıyla iç sucul faza taşınmasıyla emülsiyonların aşırı şişme durumu meydana gelmiştir. Emülsifikasyon süresi uzatılarak, diğerlerine göre daha fazla ve küçük boyutta dolayısıyla daha stabil emülsiyon kürecikleri oluşturulmasıyla emülsiyon faz şişme miktarında tahmin edilen iyileşmelere ulaşılmıştır.

Arıtım işlemi esnasında, VII ve VIII nolu sistemde membranda çatlama ve kırılma olduğuna işaret eden membran faz çözücü bileşenlerinden toluen'in kokusu çok rahatlıkla hissedilmiştir. Emülsifikasyon süresi artırılarak fiziksel özellikleri iyileştirilen IV ve V nolu sistemlerde, dikkate alınan 20 dakikalık arıtım süreci sonunda kirletici giderimi açısından da en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Fakat bu sistemlerin diğerlerine göre daha fazla enerji girdisinin olduğu unutulmamalıdır.

Yüksek reaktör karıştırıcı hızlarında, emülsiyon fazda şişme, çatlama ve sızıntı gibi olumsuz şartlar oluşurken, düşük reaktör karıştırıcı hızlarında(250devir/dakika) ise yetersiz kesme kuvveti sebebiyle emülsiyon fazın tam olarak disperse edilememesi gibi istenmeyen durumlar meydana gelmiştir. I nolu sistemde meydana gelen bu olumsuzluklar, reaktör karıştırıcı yüksekliği değiştirilerek giderilmeye çalışılmış ve kimyasal açıdan iyi sayılabilecek sonuçlar elde edilmiştir. Çalışılan tüm sistemlerde arıtım süresi olarak dikkate alınan 20 dakikalık süre sonunda %99'un üzerinde kirletici giderimleri elde edilmiş, IV ve V nolu sistemlerde arıtım sonrası hedeflenen değere(<1mgPb²⁺/L) yaklaşılmıştır.

Deneysel bulgu ve ekonomik faktörlerin ışığında, en iyi sonuç reaktör karıştırıcı hızı 300±10devir/dakika olan II nolu ELM sisteminden elde edilmiştir. Ayrıca bir önceki çalışmada(Bölüm 4.11) aynı özelliklere sahip ELM sistemiyle(VI) de kimyasal ve fiziksel özellikler açısından hemen hemen örtüştüğü görülmüştür. Bundan sonraki deneysel çalışmalarda ELM sistemi optimum reaktör karıştırıcı hızı için 300±10devir/dakika değeri kullanılmıştır.

4.13.Dış Sucul(Besleme-Sürekli) Faz pH Değişiminin ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

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. Arıtım işlemi esnasında, dış sucul fazlardan kurşun ve pH içeriklerini belirlemek amacıyla 5 dakika aralıklarla örnekleme yapılmış; esas itibariyle 20 dakikalık arıtım süresi dikkate alınmasına rağmen, emülsiyon stabilitesindeki değişimlerin daha kolay belirlenebilmesi için arıtım süreci 30 dakika devam ettirilmiştir. Dış sucul faz pH değerinin ayarlanmasında seyreltik NaOH ile H_2SO_4 ve HNO_3 çözeltileri kullanılmıştır. Literatürde(74), çeşitli ekstraktantların dış sucul faz asiditesinden etkilendikleri ifade edilmektedir.

Deneysel çalışmalarda seçilmiş optimum parametre değerleri kullanılarak hazırlanmış emülsiyon fazlar, yaklaşık $1000mgPb^{2+}/L$ kirletici içeren ve 250mL hacminde farklı pH değerlerine sahip dış sucul fazlara ilave edilerek çalışmalar yapılmıştır. pH değişimiyle arıtım işlemi boyunca meydana gelen etkilerin daha iyi karşılaştırılabilmesi için, dış sucul fazı sadece kirleticiden oluşan sistem de ayrıca denenmiştir. Dış sucul faz pH değerleri; yaklaşık $1000mg/L$ kurşun iyonu içeren bir çözeltide $Pb(OH)_2$ şeklinde çökeltmenin başladığı $pH \geq 7,97$ değeri dikkate alınarak belirlenmiştir. ELM sisteminin; bileşenleri, miktarları, faz oranları, emülsifiye etme hızı ve süresi, sıcaklık ve reaktör karıştırıcı hızını içeren deneysel parametre değerleri Tablo 4.25’de verilmiştir.

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda belirlenmiş optimum parametre değerlerine ilave olarak, dış sucul faz pH değerleri değiştirilerek oluşturulan 6 farklı ELM sisteminin, kurşun giderimi üzerine etkisini değerlendirebilmek için dış sucul fazlardan arıtım süreci boyunca belirli zaman aralıklarında(5, 10, 15, 20 ve 30. dakika) örnekler alınarak kurşun içerikleri ve pH değerleri belirlenmiştir. Dış sucul faz pH değerine bağlı olarak elde edilen analiz sonuçları ve yüzde olarak hesaplanmış kurşun giderimleri Tablo 4.26’da verilmiştir.

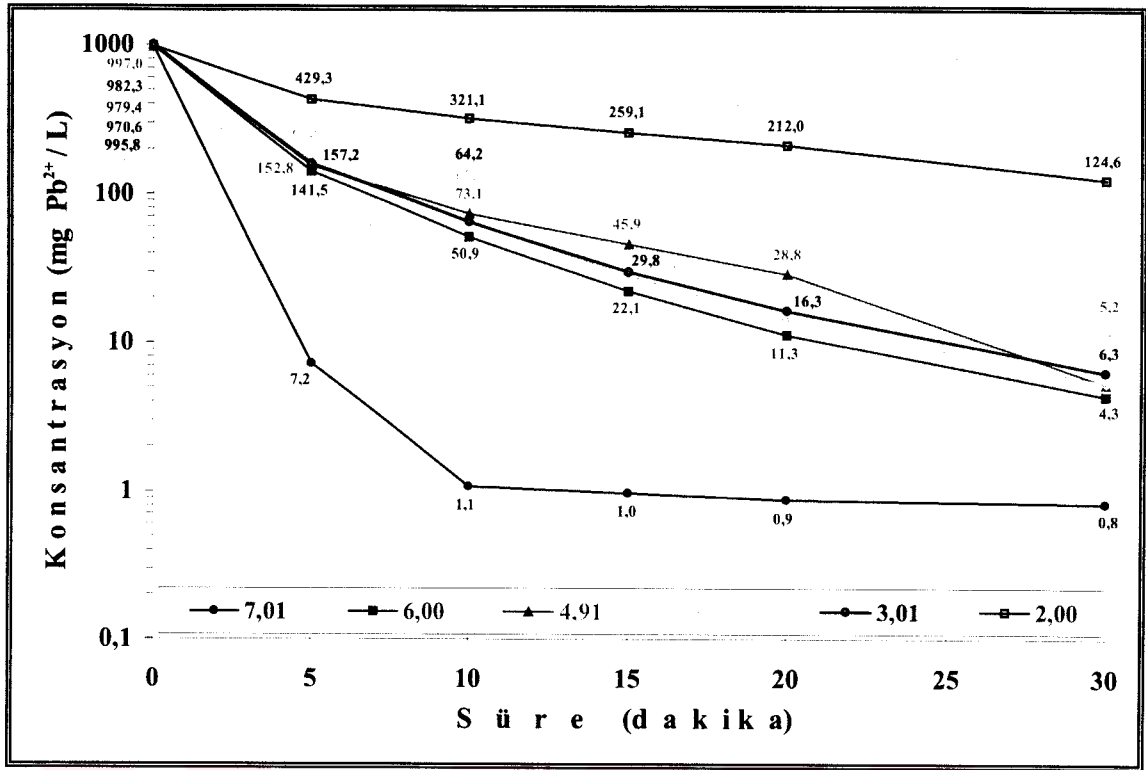
Dış faz pH değerleri değiştirilerek hazırlanmış 6 farklı ELM sisteminin belirli arıtım süreleri için dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.40’da, yüzde kurşun giderimleri Şekil 4.41’de, pH değerlerindeki değişimler Şekil 4.42’de

Tablo 4.25:Dış sucul(besleme-sürekli) faz pH değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri

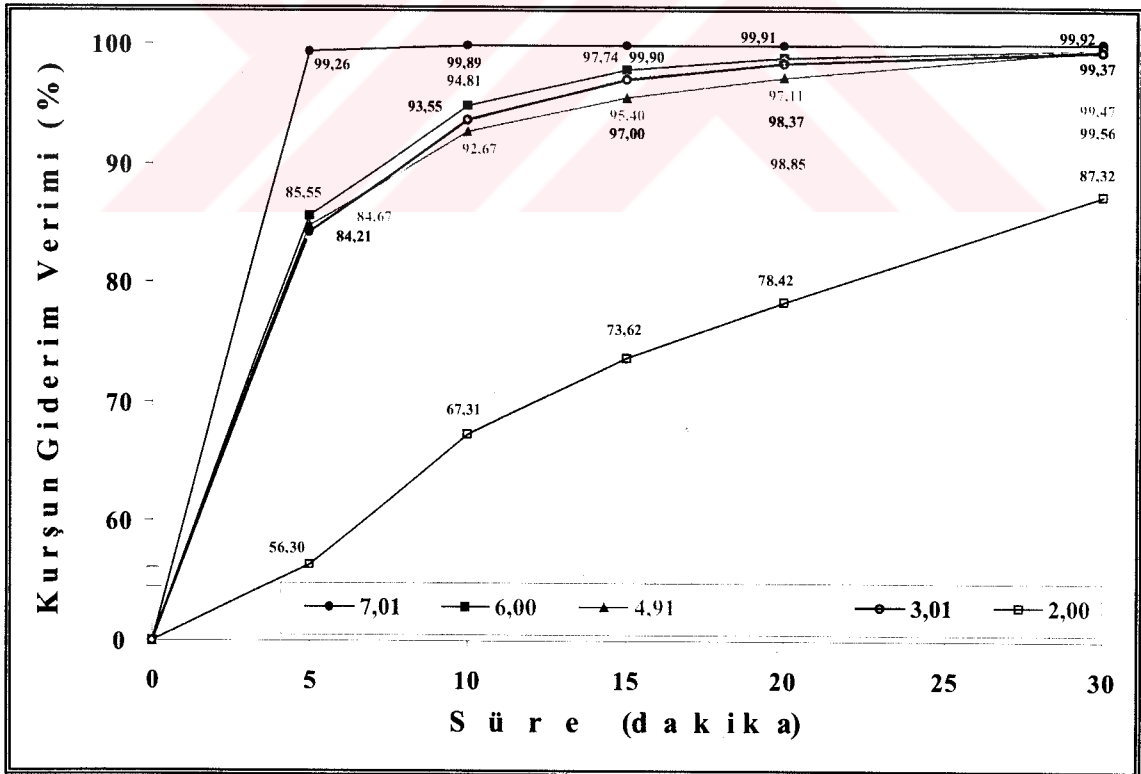
EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ				
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ			İÇ SUCUL (SİYİRİCİ) FAZ	
Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı	Çözücü		2,4 N H ₂ SO ₄
% 3 SPAN80	% 5 D2EHPA	Min. Oil	Toluen	
		% 46	% 46	
FAZ ORANLARI				
emülsiyon (40 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,160			membran (22 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,088	
iç sucul (18 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,072			membran (22 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,550	
iç sucul (18 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,450			iç sucul (18 mL) / membran (22 mL) = 0,820	
EMÜLSİFİYE ETME HIZI (devir/dakika)	EMÜLSİFİYE ETME SÜRESİ (dakika)	ORTALAMA SICAKLIK (°C)		KARIŞTIRICI HIZI (devir/dakika)
10000	1	18		300

Tablo 4.26:Dış sucul(besleme-sürekli) faz pH değişiminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

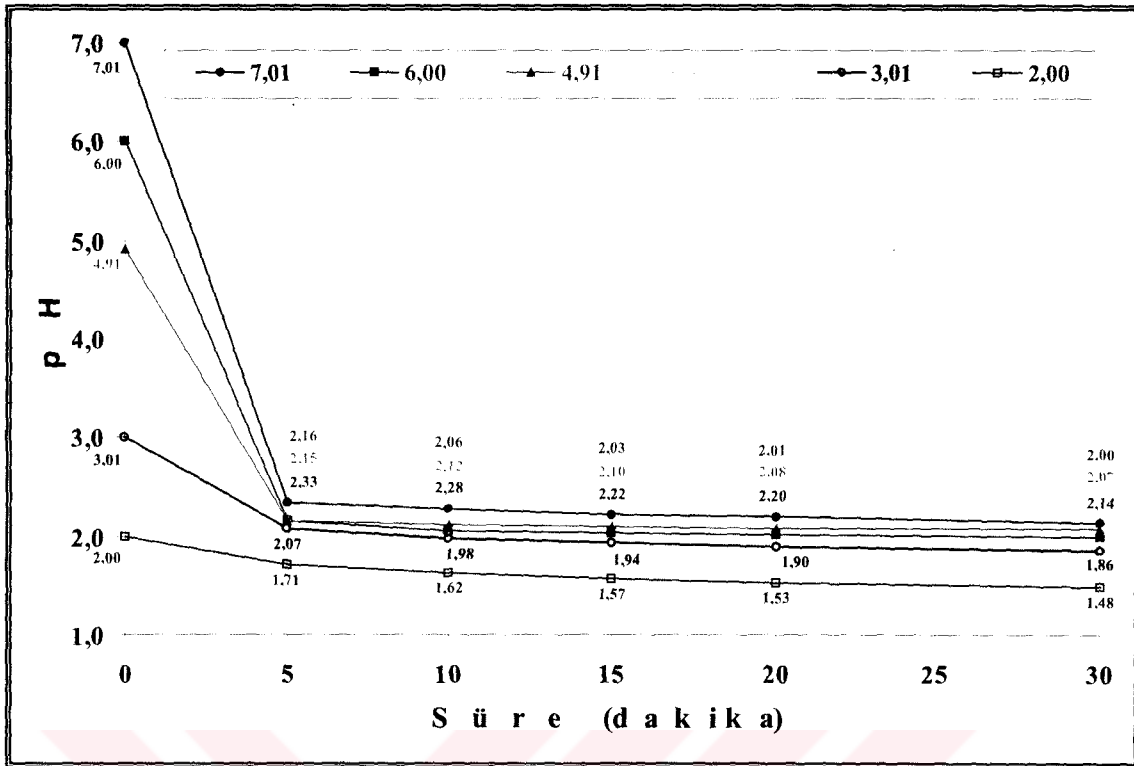
P A R A M E T R E L E R	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO																	
	I			II			III			IV			V			VI		
	DİŞ SUCUL(BESLEME-SÜREKLİ) FAZ																	
	pH DEĞERİ																	
	7,01			6,00			4,91 (ham numune)			4,01			3,01			2,00		
t (dk)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E
0	7,01	970,6	-	6,00	979,4	-	4,91	997,0	-	4,01	995,8	-	3,01	995,8	-	2,00	982,3	-
5	2,33	7,200	99,26	2,16	141,5	85,55	2,15	152,8	84,67	2,08	162,6	83,67	2,07	157,2	84,21	1,71	429,3	56,30
10	2,28	1,069	99,89	2,06	50,86	94,81	2,12	73,10	92,67	2,00	65,21	93,45	1,98	64,22	93,55	1,62	321,1	67,31
15	2,22	0,963	99,90	2,03	22,12	97,74	2,10	45,91	95,40	1,94	28,14	97,17	1,94	29,78	97,00	1,57	259,1	73,62
20	2,20	0,869	99,91	2,01	11,29	98,85	2,08	28,84	97,11	1,90	14,01	98,59	1,90	16,28	98,37	1,53	212,0	78,42
30	2,14	0,816	99,92	2,00	4,324	99,56	2,07	5,242	99,47	1,88	5,335	99,46	1,86	6,252	99,37	1,48	124,6	87,32



Şekil 4.40.Dış sucul faz pH değerlerine göre dış sucul faz kurşun derişimlerinin zamanla değişimi



Şekil 4.41.Dış sucul faz pH değerinin zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.42.Dış sucul faz başlangıç pH değerinin zamanla değişimi



Şekil 4.43.Farklı dış sucul faz pH değerlerinin kullanıldığı ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu

ve ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası (dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma/çökeltme) fotoğraflık genel durumu Şekil 4.43’de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Yapılan çalışmalarda; dış sucul faz pH değerindeki azalmayla, emülsiyon faz tamponlara yapışma miktarının arttığı, küre boyutunun büyüdüğü, miktarının azaldığı, emülsiyon faz şişme özelliklerinin fazla değişiklik göstermediği ve arıtım kinetiğinin azaldığı gözlemlenmiştir. I nolu sistemde daha fazla olmak üzere I ve II nolu

sistemlerde başlangıç pH değerinden kaynaklanan $Pb(OH)_2$ molekülleri sebebiyle bulanıklık meydana gelmiş fakat arıtım süreci esnasında kaybolmuştur.

Çalışılan ELM sistemlerinde, başlangıç dış sucul faz pH değerindeki artışla, arıtım kinetiği çok net bir biçimde artmıştır. pH değerine göre emülsiyon küre boyutu ve miktarındaki değişiklikler de bu durumda etkili olmuştur. I nolu sistem haricinde, $\geq$ %99 kirletici giderimlerine ancak 30. dakika sonunda ulaşılmıştır. Bu durum, bir önceki(Bölüm 4.12) çalışmaya göre ortam sıcaklığının yaklaşık $5^\circ C$ daha düşük olmasından kaynaklanmış olabilir. Nitekim bir önceki çalışmada aynı özelliklere sahip ELM sistemi(II) ile bu çalışmadaki ELM sisteminin(III) kirletici giderim değerleri örtüşmemektedir.

Başlangıç dış sucul faz pH değeri en yüksek olan sistemde(I; pH 7,01) hem 5 dakika gibi kısa bir sürede %99'un üzerinde kirletici giderimi elde edilmiş hem de 20 dakikada arıtım sonrası hedeflenen kirletici konsantrasyonuna($<1mgPb^{2+}/L$) ulaşılmıştır. Arıtım işleminin pH değerindeki artışla birlikte hızlanması, etkin faktörlerden birisi olan iç ve dış sucul fazlar arasındaki konsantrasyon gradiyentinin, kurşun iyonu yanında hidrojen iyonu ile desteklenmesinden ileri geldiği söylenebilir.

DeneySEL bulgular ışığında; en iyi sonuç I nolu yani başlangıç dış sucul faz pH değeri 7,01 olan ELM sisteminden elde edilmiştir. Bu çalışmada, işletmeye alınmış bir ELM sistemi varsayımından hareketle, arıtım kinetiğinin artırılması ve denemesi yapılan şartlarla karşılaştığında sisteme nasıl müdahale edilebileceği hususunda tecrübe kazanma amaçlandığı için, bundan sonraki çalışmalarda dış sucul faz pH değeri değiştirilmemiştir.

4.14.Dış Sucul(Besleme-Sürekli) Faza Organik ve İnorganik Ligand İlavesinin ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Dış sucul(besleme-sürekli) faza organik ve inorganik ligand ilavesinin 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. Arıtım işlemi esnasında, dış sucul fazlardan kurşun ve pH içeriklerini belirlemek amacıyla 5 dakika aralıklarla örnekleme yapılmış; esas itibarıyla 20 dakikalık arıtım süresi dikkate alınmasına rağmen, emülsiyon stabilitesindeki değişimlerin daha kolay belirlenebilmesi

için arıtım süreci 30 dakika devam ettirilmiştir. İnorganik ligand olarak klorür (Cl^-), nitrat(NO_3^-); organik ligand olarak asetat(CH_3COO^-) iyonları kullanılmıştır. Ayrıca Cl^- - CH_3COO^- ve NO_3^- - CH_3COO^- ligand çiftleri de denenmiştir. Ligand derişimi olarak literatürde(3) arayüzey direncini minimuma indiren 0,025M değeri dikkate alınmıştır.

Kinetik olarak oldukça inert olan su-metal komplekslerindeki su molekülleri ile ligandların yer değışmesi sonucu kinetik olarak kararsız ve ekstrakte edici madde ile süratle reaksiyona giren ligand-metal kompleksi oluşabilir ve dolayısıyla reaksiyon kinetiğı artar. Organik ligandlar, hidrofobik-hidrofilik moleküler yapıya sahiptirler ve bu sebeple zayıf yüzey aktif özellik gösterirler. Bu özelliğı taşıyan ligand-metal kompleksi membran ile dış sucul faz arayüzeyinde, hidrate olmuş metal iyonlarından daha fazla toplanma eğilimine girer ve bu yolla, membran ile dış sucul faz arayüzeyinde metal iyonları nispeten konsantre olur. Organik ligand-metal kompleksinin zayıf yüzey aktif madde özelliğı, arayüzey gerilimini düşürerek yüksek kütle transferi ve emülsiyon fazın dış sucul fazda kolaylıkla disperse olmasına sebebiyet vererek enerji ihtiyacının azalmasını sağlar(23).

Deneysel çalışmalarda seçilmiş optimum parametre değeri kullanılarak hazırlanmış emülsiyon fazlar, 0,025M derişimine sahip farklı ligand ve ligand çiftleriyle birlikte yaklaşık 1000mgPb²⁺/L kirletici içeren 250mL hacminde dış sucul fazlara ilave edilerek çalışmalar yapılmıştır.

Ligand ilavesiyle arıtım işlemi boyunca meydana gelen etkilerin daha iyi karşılaştırılabilmesi için dış sucul fazı sadece kirletici içeren sistem de ayrıca denenmiştir. ELM sisteminin; bileşenleri, miktarları, faz oranları, emülsifiye etme hızı ve süresi, sıcaklık ve reaktör karıştırıcı hızını içeren deneysel parametre değeri Tablo 4.27'de verilmiştir.

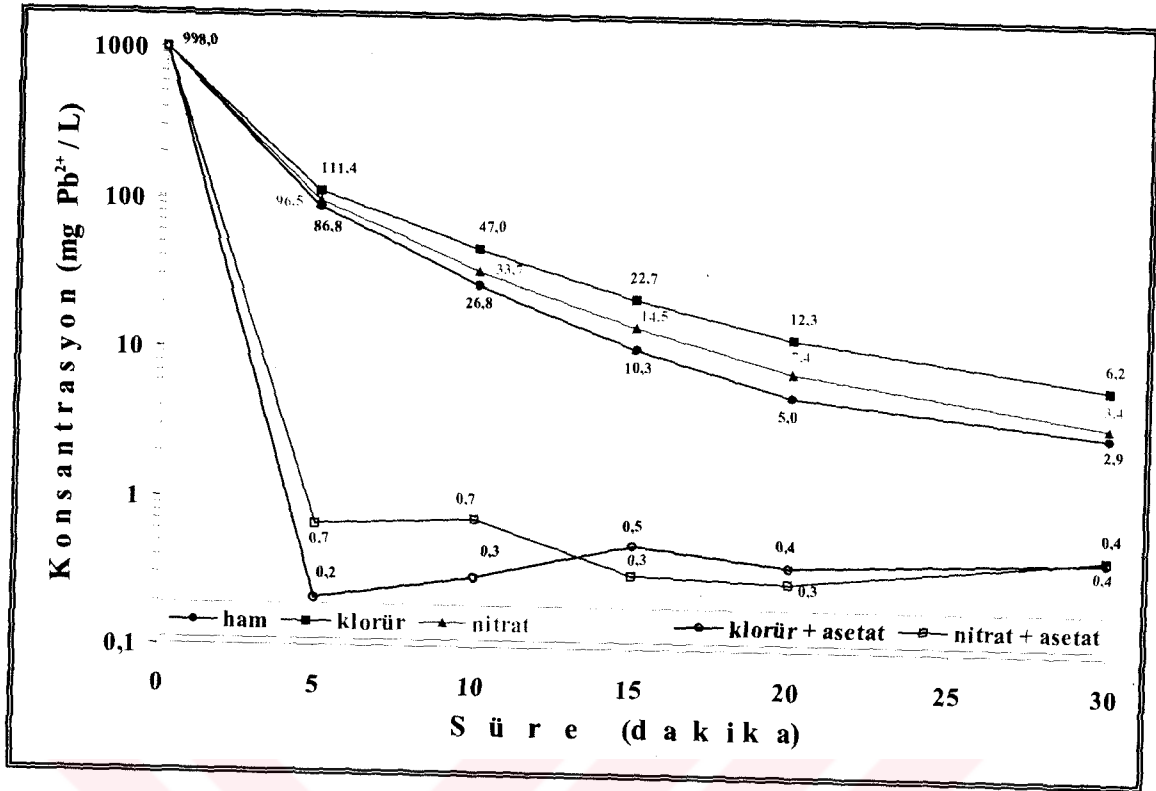
Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda belirlenmiş optimum parametre değeri ilave olarak, dış sucul fazları 0,025M derişiminde ligand ve ligand çiftleri içeren 6 farklı ELM sisteminin, kurşun giderimi üzerine etkisini değerlendirebilmek için dış sucul fazlardan arıtım süreci boyunca belirli zaman aralıklarında(5, 10, 15, 20 ve 30. dakika) örnekler alınarak kurşun içerikleri ve pH değeri belirlenmiştir. Dış sucul faz ligand içeriğıne göre belirli arıtım süreleri için elde edilen analiz sonuçları ve yüzde olarak hesaplanmış kurşun giderimleri Tablo 4.28'de verilmiştir.

Tablo 4.27:Dış sucul faza organik ve inorganik ligand ilavesinin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri

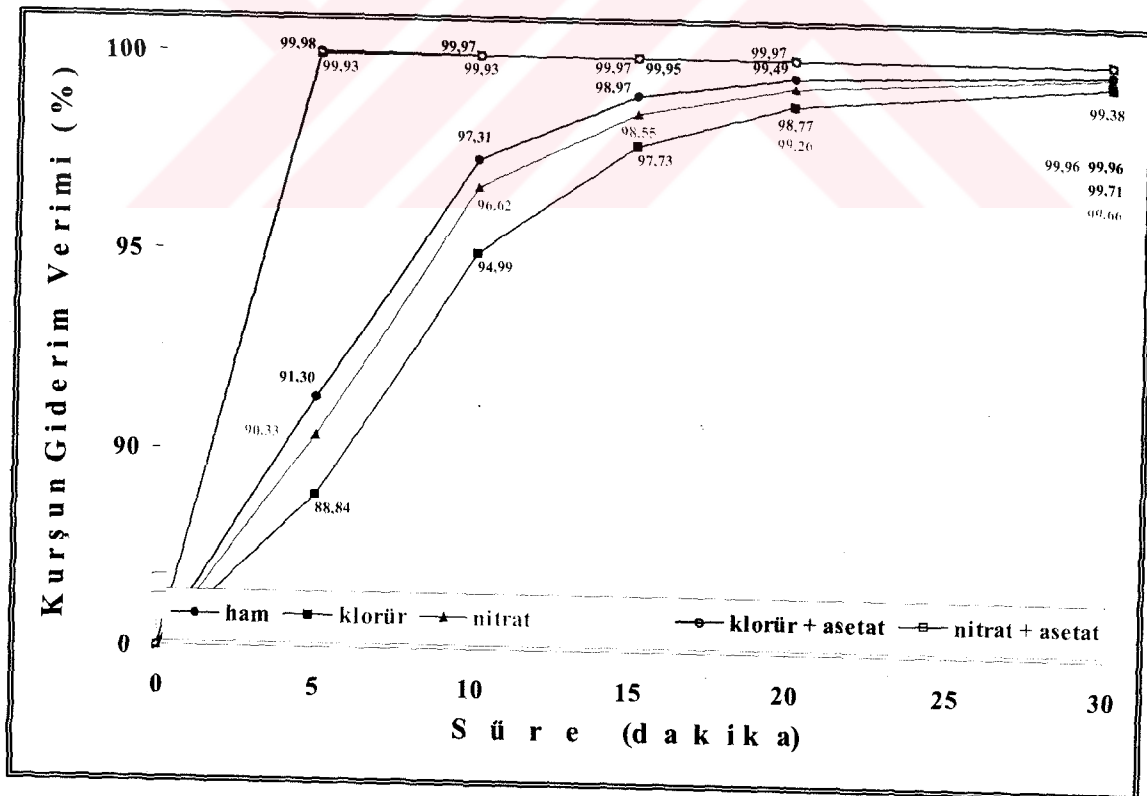
EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ				
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ			İÇ SUCUL (SİYİRİCİ) FAZ	
Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı	Çözücü		2,4 N H ₂ SO ₄
% 3 SPAN80	% 5 D2EHPA	Min. Oil	Toluen	
		% 46	% 46	
FAZ ORANLARI				
emülsiyon (40 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,160		membran (22 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,088		
iç sucul (18 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,072		membran (22 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,550		
iç sucul (18 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,450		iç sucul (18 mL) / membran (22 mL) = 0,820		
EMÜLSİFİYE ETME HIZI (devir/dakika)	EMÜLSİFİYE ETME SÜRESİ (dakika)	ORTALAMA SICAKLIK (°C)	KARIŞTIRICI HIZI (devir/dakika)	
10000	1	22	300	

Tablo 4.28:Dış sucul faza organik ve inorganik ligand ilavesinin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

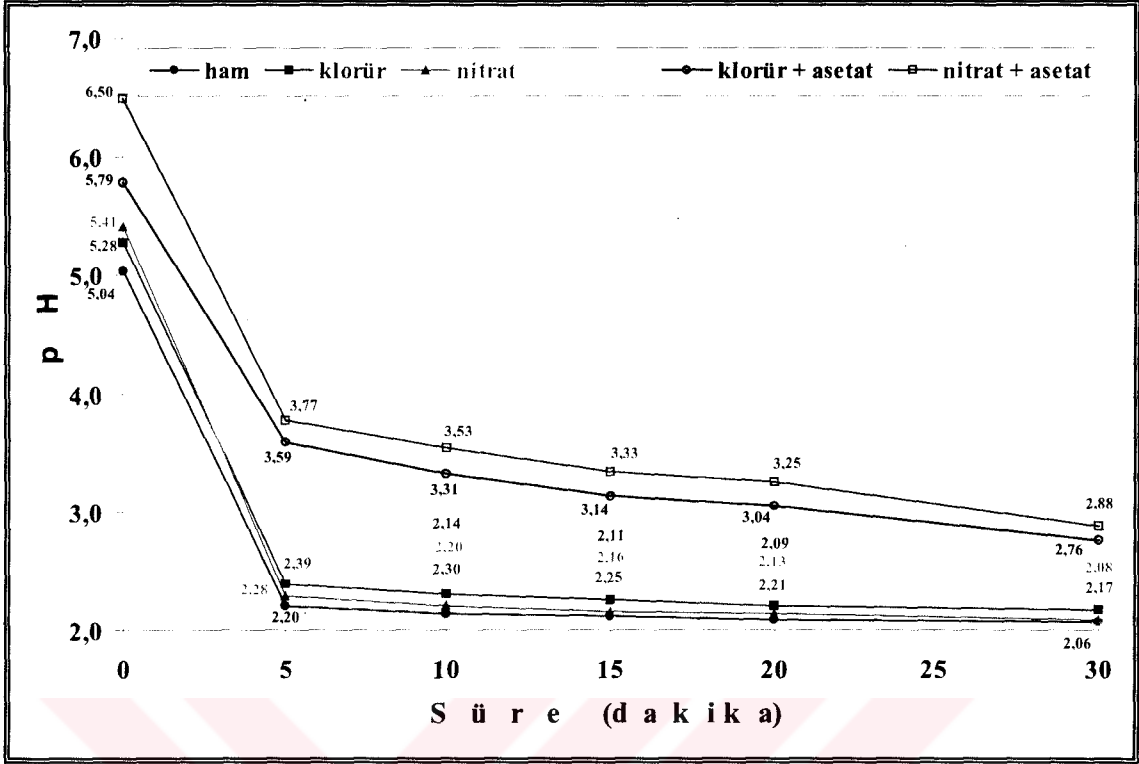
P A R A M E T R E L E R	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO																	
	I			II			III			IV			V			VI		
	DİŞ SUCUL(BESLEME-SÜREKLİ) FAZ LİGAND TÜRÜ ve DERİŞİMİ																	
	HAM NUMUNE			KLORÜR (0,025 M)			NİTRAT (0,025 M)			ASETAT (0,025 M)			KLORÜR (0,025 M)			NİTRAT 0,025 M		
													ASETAT (0,025 M)			ASETAT (0,025 M)		
t (dk)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E
0	5,04	998,0	-	5,28	998,0	-	5,41	998,0	-	6,76	998,0	-	5,79	998,0	-	6,50	998,0	-
5	2,20	86,83	91,30	2,39	111,4	88,84	2,28	96,47	90,33	4,02	0,847	99,92	3,59	0,211	99,98	3,77	0,652	99,93
10	2,14	26,80	97,31	2,30	46,99	94,99	2,20	33,73	96,62	3,81	0,283	99,97	3,31	0,293	99,97	3,53	0,724	99,93
15	2,11	10,26	98,97	2,25	22,65	97,73	2,16	14,48	98,55	3,67	0,262	99,97	3,14	0,498	99,95	3,33	0,314	99,97
20	2,09	5,042	99,49	2,21	12,32	98,77	2,13	7,432	99,26	3,56	0,211	99,98	3,04	0,365	99,96	3,25	0,283	99,97
30	2,06	2,939	99,71	2,17	6,180	99,38	2,08	3,350	99,66	3,32	0,273	99,97	2,76	0,426	99,96	2,88	0,447	99,96



Şekil 4.44.Dış sucul faz ligand içeriğine göre kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 4.45.Dış sucul faz ligand içeriğinin zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.46.Dış sucul faz ligand içeriğine göre pH değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 4.47.Dış sucul fazlarında farklı ligand kullanılan ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu

Yaklaşık 1000mgPb²⁺/L kirletici ve 0,025M derişiminde farklı ligand ve ligand çifti içeren dış sucul fazlardan oluşturulmuş 6 farklı ELM sisteminin belirli arıtım süreleri için dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.44’de, yüzde kurşun giderimleri Şekil 4.45’de, pH değerlerindeki değişimler Şekil 4.46’da ve ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası (dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma/çökeltme) fotoğraflık genel durumu Şekil 4.47’de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Yapılan çalışmalarda, dış sucul fazı ligand olarak sadece klorür ve nitrat iyonu içeren sistemlerde (II, III), ligandsız sisteme (I) oranla kurşun iyonu arıtım hızının

azaldığı dolayısıyla sistemlerin olumsuz yönde etkilendikleri görülmüştür. Ligand olarak asetat iyonunun tek başına ve çift olarak kullanıldığı sistemlerde(IV, V, VI), tez kapsamında yapılan tüm deneysel çalışmalardaki en süratli arıtım ve en yüksek kirletici giderimleri elde edilmiştir. Özellikle V nolu sistemde, arıtım sürecinin 5. dakikasında kirletici konsantrasyonu, $998\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$ değerinden $0,211\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$ değerine indirilerek %99,98 oranında kirletici giderimi sağlanmıştır.

Ligand olarak asetat iyonunun tek veya klorür ve nitrat iyonlarıyla çiftli kullanıldığı sistemlerde, küre boyutunun hem orijinal hem de tek ligand olarak nitrat ve klorür'ün kullanıldıkları sistemlere oranla çok küçük olduğu gözlemlenmiştir. I, II ve III nolu sistemler benzer fiziksel özellikler göstermesine rağmen, yüksek kirletici giderimi ve arıtım hızına sahip IV nolu sistemde emülsiyon faz şişme miktarının daha fazla olduğu görülmüştür. Arıtım süresi azaltılarak bu gibi olumsuzluklar asgari seviyelere indirilebilir. Çünkü tek veya çift olarak asetat iyonunun kullanıldığı sistemlerde 5 dakika gibi kısa bir sürede ki bu süre daha da kısa olabilir, arıtım sonrası hedeflenen kirletici konsantrasyonlarına($<1\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$) ulaşılmıştır. Deneysel bulgulara dikkat edilecek olursa, anahtar ligand iyonunun asetat iyonu olduğu görülebilir. Ayrıca asetat iyonunun kullanıldığı sistemlerde, arıtım sonrası dış sucul faz pH değerlerinin de, nötralize edilme durumları dikkate alındığında iyi seviyelerde olduğu söylenebilir. Arıtım süresinin azaltılmasının pH değerlerini daha da iyileştireceği açıktır.

Deneysel bulgu ve ekonomik faktörlerin ışığında, en iyi sonuç IV nolu yani ligand olarak $0,025\text{M}$ asetat iyonu ile oluşturulmuş ELM sisteminden elde edilmiştir. Bu çalışmada, işletmeye alınmış bir ELM sistemi varsayımından hareketle, arıtım kinetiğinin artırılması veya şok yükleme gibi olumsuz durumlarla karşılaşıldığında sisteme nasıl müdahale edilebileceği hususunda tecrübe kazanma amaçlandığı için, bundan sonraki çalışmalarda dış sucul fazlara ligand işlevi görecektir organik veya inorganik iyon ilave edilmemiştir. Sistem özelliklerinde meydana gelebilecek olumlu veya olumsuz değişikliklerin daha iyi ortaya koyulabilmesi ve optimum asetat iyon derişiminin belirlenebilmesi için, ELM sistem özelliklerinin değiştirildiği deneysel çalışmaların yapılması gereklidir. Ayrıca ham numune(I nolu sistem) ile elde edilen sonuçların, önceki çalışmalarda aynı özelliklere sahip sistemlerden elde edilen sonuçlarla örtüştüğü görülmüştür.

4.15.Ortam Sıcaklığının ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Sıcaklığın kimyasal reaksiyonları katalizleme bilimsel gerçeği ile birlikte, ortam sıcaklığının ELM sistemi fiziksel özelliklerini ne yönde etkilediğini belirleyebilmek amacıyla deneyler yapılmıştır. Şimdiye kadar çalışılan tüm ELM sistemlerinin herhangi bir arıtma tesisinde işletildiği varsayımından hareketle arıtım işlemleri ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir ve mevcut verilerden arıtım işleminin $\geq \pm 5^{\circ}\text{C}$ 'lik sıcaklık değişiminden etkilendiği gözlemlenmiştir.

ELM sistemlerinin oluşturulmasında daha önceki çalışmalarda belirlenen optimum parametre değerleri dikkate alınmıştır. Arıtım işlemi esnasında, dış sucul fazlardan kurşun ve pH içeriklerini belirlemek amacıyla 5 dakika aralıklarla örnekleme yapılmış; esas itibarıyla 20 dakikalık arıtım süresi dikkate alınmasına rağmen, emülsiyon stabilitesindeki değişimlerin daha kolay belirlenebilmesi için arıtım süreci 30 dakika devam ettirilmiştir.

ELM sisteminin tüm bileşenleri(kimyasal çözelti ve cam malzemeler dahil) 24 saat süreyle 5, 10, 30 ve 40°C'lık sıcaklıklarda şartlandırılmışlardır. Bunlara ilave olarak laboratuvar ortamında ve kirletici içeren dış sucul faz 5°C'da, kirleticilerin konsantrasyon edildiği emülsiyon faz laboratuvar ortamında şartlandırılan iki ELM sistemi de denenmiştir. Arıtım işlemlerinin tümü ortam sıcaklığında yürütülmüştür. ELM sisteminin; bileşenleri, miktarları, faz oranları, emülsifiye etme hızı ve süresi, sıcaklık ve reaktör karıştırıcı hızını içeren deneysel parametre değerleri Tablo 4.29'da verilmiştir.

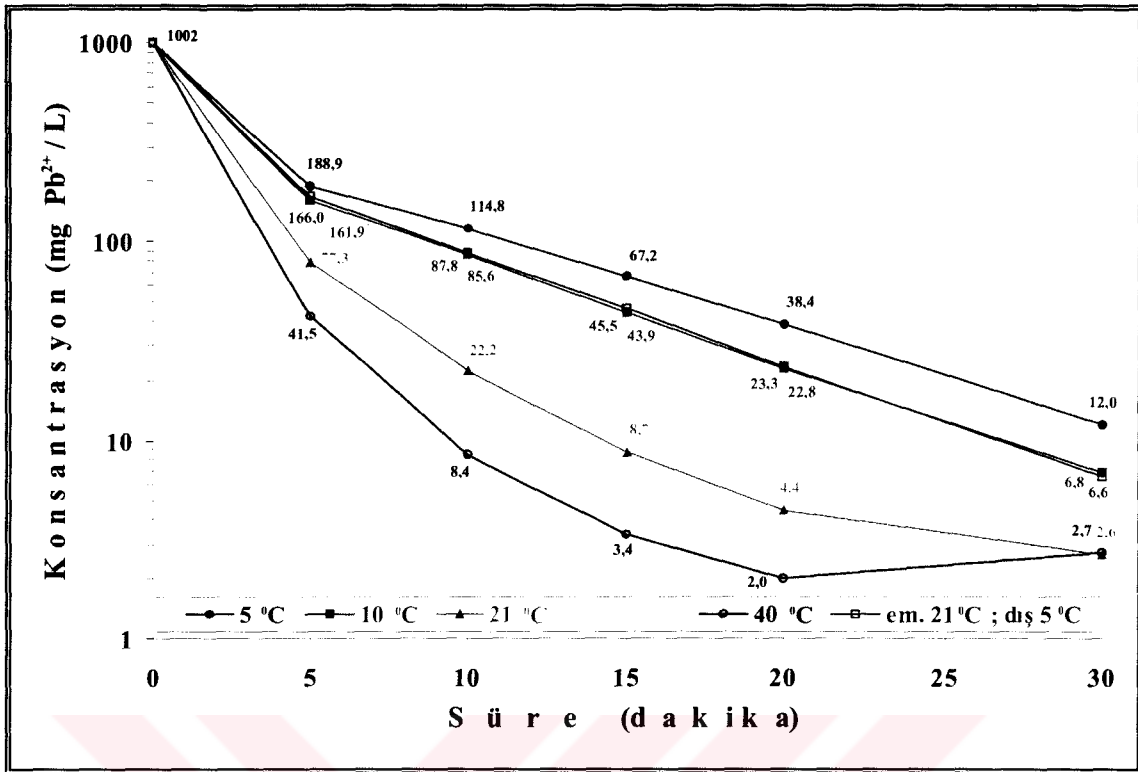
Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda belirlenmiş optimum parametre değerlerine ilave olarak, bileşenlerinin tümü yaklaşık 24 saat süreyle sıcaklık şartlandırmasına tabi tutularak hazırlanmış 6 farklı ortam sıcaklığına sahip ELM sisteminin, kurşun giderimi üzerine etkisini değerlendirebilmek için dış sucul fazlardan arıtım süreci boyunca belirli zaman aralıklarında(5, 10, 15, 20 ve 30. dakika) örnekler alınarak kurşun içerikleri ve pH değerleri belirlenmiştir. Ortam sıcaklığına bağlı olarak elde edilen analiz sonuçları ve yüzde olarak hesaplanmış kurşun giderimleri Tablo 4.30'da verilmiştir. Tüm bileşenleri 24 saat süreyle 6 farklı ortam sıcaklığına şartlandırılarak oluşturulmuş ELM sistemlerinin belirli arıtım süreleri için dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarındaki

Tablo 4.29:Ortam sıcaklığının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri

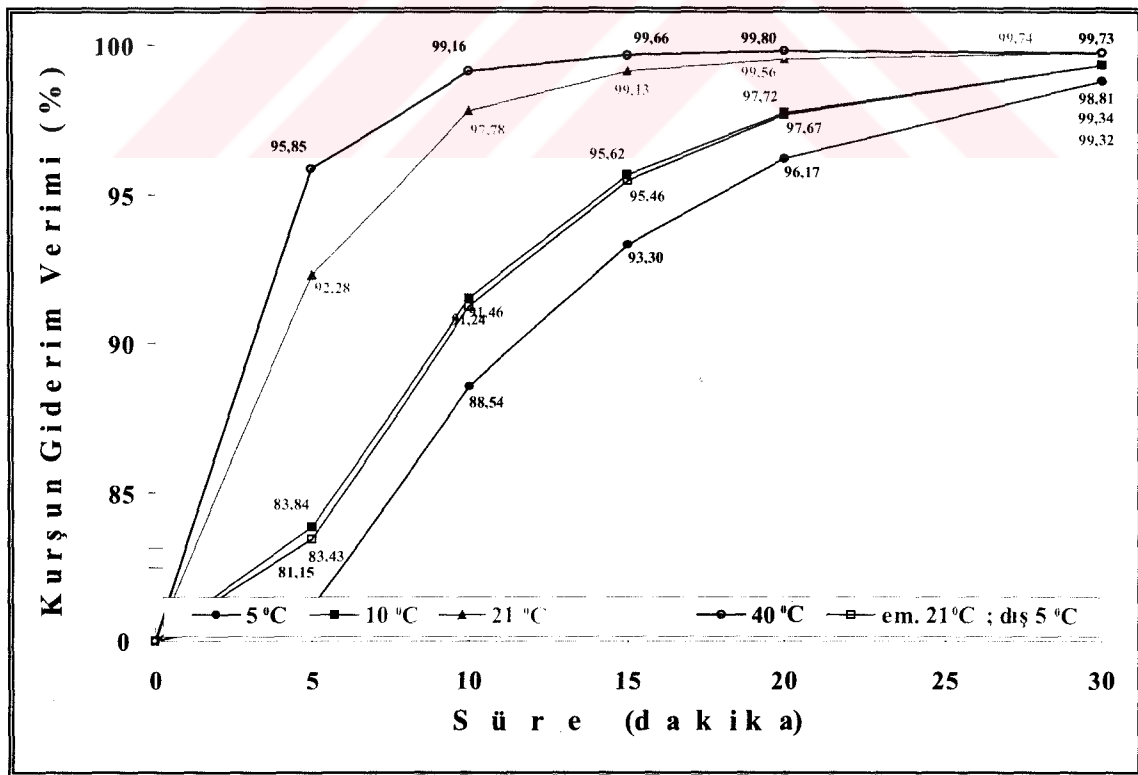
EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ				
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ			İÇ SUCUL (SİYİRİCİ) FAZ	
Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı	Çözücü		2,4 N H ₂ SO ₄
% 3 SPAN80	% 5 D2EHPA	Min. Oil	Toluen	
		% 46	% 46	
FAZ ORANLARI				
emülsiyon (40 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,160		membran (22 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,088		
içsel sucul (18 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,072		membran (22 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,550		
içsel sucul (18 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,450		içsel sucul (18 mL) / membran (22 mL) = 0,820		
EMÜLSİFİYE ETME HIZI (devir/dakika)	EMÜLSİFİYE ETME SÜRESİ (dakika)	ORTALAMA SICAKLIK (°C)	KARIŞTIRICI HIZI (devir/dakika)	
10000	1	X	300	

Tablo 4.30:Ortam sıcaklığının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

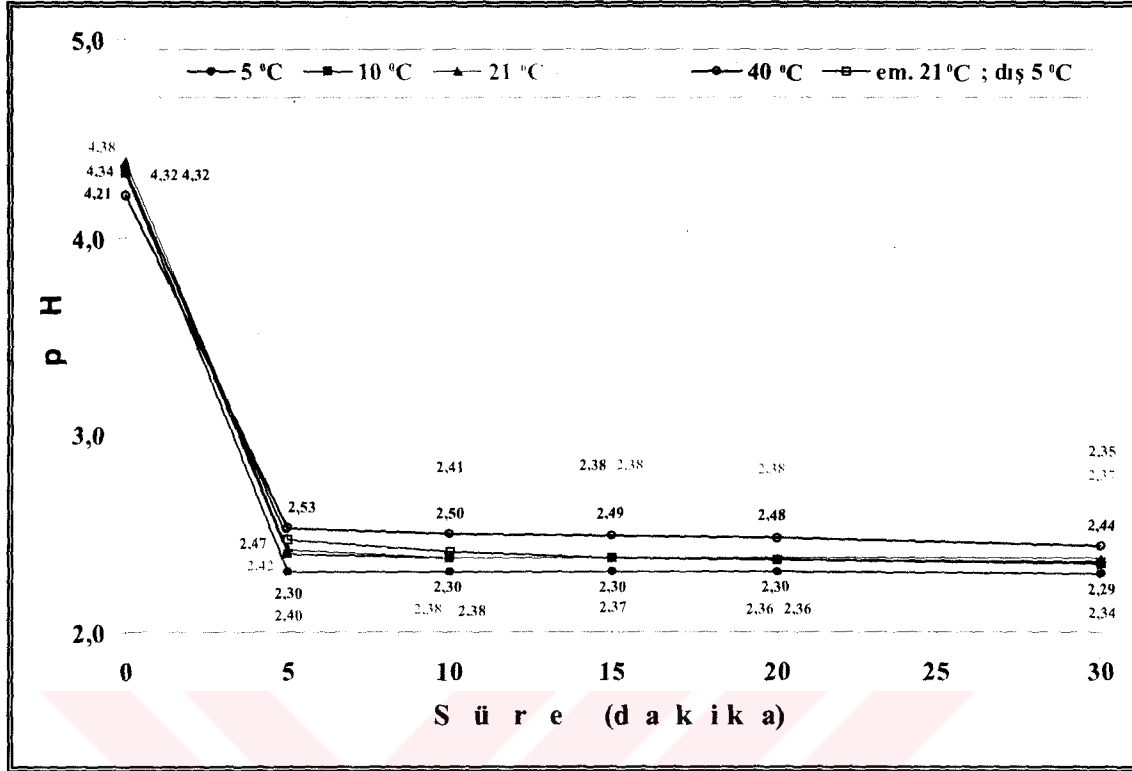
P A R A M E T R E L E R	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO																		
	I			II			III			IV			V			VI			
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)																		
	3			3			3			2			2			3			
	ORTAM SICAKLIĞI (°C)																		
	5			10			21 (laboratuvar ortamı)			28			40			dış faz - 5			
	emül. faz - 21																		
	t (dk)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E
	0	4,32	1002	-	4,34	1002	-	4,38	1002	-	4,51	1002	-	4,21	1002	-	4,32	1002	-
	5	2,30	188,9	81,15	2,40	161,9	83,84	2,42	77,31	92,28	2,50	58,14	94,20	2,53	41,54	95,85	2,47	166,0	83,43
10	2,30	114,8	88,54	2,38	85,58	91,46	2,38	22,24	97,78	2,45	14,86	98,52	2,50	8,400	99,16	2,41	87,77	91,24	
15	2,30	67,15	93,30	2,37	43,93	95,62	2,38	8,678	99,13	2,43	5,534	99,45	2,49	3,369	99,66	2,38	45,52	95,46	
20	2,30	38,39	96,17	2,36	22,81	97,72	2,38	4,359	99,56	2,43	3,466	99,65	2,48	2,022	99,80	2,36	23,34	97,67	
30	2,29	11,95	98,81	2,35	6,806	99,32	2,37	2,646	99,74	2,42	2,212	99,78	2,44	2,733	99,73	2,34	6,583	99,34	



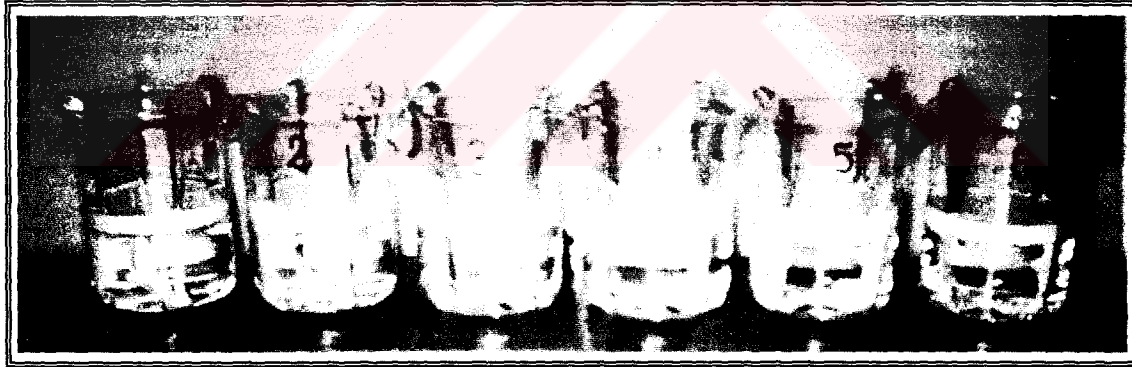
Şekil 4.48.Ortam sıcaklığına göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 4.49.Ortam sıcaklığının zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.50.Ortam sıcaklığına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 4.51.Farklı ortam sıcaklıklarının kullanıldığı ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu

değişimler Şekil 4.48’de, yüzde kurşun giderimleri Şekil 4.49’da, pH değerlerindeki değişimler Şekil 4.50’de ve ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası (dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma/çökeltme) fotoğraflık genel durumu Şekil 4.51’de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Yapılan çalışmalarda başlangıç sıcaklık değerinin artışıyla, VI nolu sistem hariç, emülsiyon faz şişme miktarının, tamponlara yapışma özelliklerinin, kürecik miktarının çok az arttığı ve kürecik boyutu ile arıtım sonrası emülsiyon faz genel toplanma

süresinin azaldığı gözlemlenmiştir. Arıtım kinetiğinin sıcaklıkla birlikte net bir şekilde arttığı görülmüştür. VI nolu sistemde(dış sucul faz sıcaklığı 5°C; emülsiyon faz sıcaklığı 21°C) fiziksel ve kimyasal özellikler bakımından II nolu sistemle hemen hemen aynı sonuçlar elde edilmiştir(Tablo 4.30).

Çalışılan ELM sistemlerinde sıcaklıkla reaksiyon kinetiğini arttırdığı gerçeği desteklenmiştir. I nolu sistem haricinde tüm sistemlerde %99'un üzerinde kurşun giderimi elde edilmiş, fakat arıtım sonrası hedeflenen kirletici derişimlerine (<1mgPb²⁺/L) ulaşılammıştır. Sıcaklık artışı, çok fazla olmamakla birlikte emülsiyon faz şişme miktarının artmasına yol açmıştır.

Deneyisel bulgular ışığında, sıcaklık arttıkça fiziksel özelliklerin çok fazla değişmediği söylenebilir. Kirletici giderimi için herhangi bir arıtma tesisinde bulunan ve çalışmalarımızda optimum parametre değerleri kullanılarak oluşturulan ELM sistemleriyle benzer özelliklere sahip ELM sistemlerinde, 20 dakikalık arıtım süresi sonunda %99'un üzerinde kirletici giderimi elde etmek için, ortam sıcaklığının $\geq 15^{\circ}\text{C}$ olması gerektiği mevcut çalışmalardan elde edilen verilere göre ifade edilebilir. Bir önceki çalışmada(Bölüm 4.14) aynı özelliklere sahip ELM sistemi ile(I), bu çalışmadaki ELM sisteminin(III) fiziksel ve kimyasal özellikler açısından örtüştüğü görülmüştür.

4.16.Sistem İşletme Maliyeti Dikkate Alınmadan Mevcut Tecrübeler Işığında Reaksiyon Kinetiğinin Arttırılmasına Yönelik Yapılan Çalışmalar

Şimdiye kadar yapılan deneysel çalışmalarda, ELM sisteminin oluşturulmasında kullanılan tüm parametreler, nitelik ve nicelik bakımından incelenerek optimum değerleri belirlenmişti. Bu çalışmanın yapılmasındaki amaç, çalışmalarımızdan elde edilen optimum parametre değerleriyle oluşturulan bir ELM sisteminin herhangi bir arıtma tesisinde yer alabileceği varsayımıyla, şok yükleme durumunda sisteme ne şekilde müdahale edileceği ve müdahale sonucu sistem fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ne yönde değişebileceğinin belirlenebilmesi için tecrübe kazanmaktır. Dolayısıyla bu çalışmada mevcut tecrübelerle dayanarak kısa sürede yüksek kirletici giderimi sağlayacağı düşünülen sistemler oluşturularak yüksek kirletici konsantrasyonlarına sahip(1000, 5000, 10000mgPb²⁺/L) suların arıtımında kullanılmışlardır. Sistemler oluşturulurken, ekonomik faktörler göz ardı edilmiştir.

Toplam süresi 10 dakika olan arıtım süreci boyunca belirli zaman aralıklarında(1, 3, 5, 7. ve 10.dakika) sistemi kinetik açıdan değerlendirebilmek için örnekleme yapılmış ve arıtım işlemi esnasında fiziksel özelliklerinde olumsuz yönde gelişmeler gözlemlenen IV, V ve VI nolu sistemlerde süreç 5.dakikada durdurulmuştur.

Yüksek kirletici konsantrasyonlarına sahip sıvıların arıtılmasına yönelik, mevcut tecrübelerden faydalanarak oluşturulmuş 8 farklı ELM sistemiyle çalışmalar yapılmıştır. ELM sisteminin; bileşenleri, miktarları, faz oranları, emülsifiye etme hızı ve süresi, sıcaklık ve reaktör karıştırıcı hızını içeren deneysel parametre değerleri Tablo 4.31’de verilmiştir.

8 farklı ELM sisteminin, kurşun giderimi üzerine etkisini değerlendirebilmek için dış fazlardan arıtım süreci boyunca belirli zaman aralıklarında(1, 3, 5, 7 ve 10.dakika) örnekler alınarak kurşun içerikleri ve pH değerleri belirlenmiştir. Elde edilen analiz sonuçları ve yüzde olarak hesaplanmış kurşun giderimleri Tablo 4.32’de verilmiştir.

Ekonomik faktörler göz ardı edilerek mevcut bilgi ve tecrübelerden oluşturulmuş 8 farklı ELM sisteminin zamanla dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.52’de, yüzde kurşun giderimleri Şekil 4.53’de, pH değerlerindeki değişimler Şekil 4.54’de ve 8 farklı ELM sisteminin arıtım süreci sonrası(dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma/çökeltme) fotoğrafik genel durumu Şekil 4.55’de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Yapılan çalışmalarda, %99’un üzerinde kirletici giderimleri elde edilmiş fakat arıtım sonrası hedeflenen kirletici konsantrasyonlarına($<1\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$) ulaşılamamıştır. Denge durumuna ulaşmamış sistemlerde, arıtım sürecinin uzatılmasıyla hedeflenen konsantrasyona biraz daha yaklaşılabılır, fakat membran stabilitesinin zamanla bozulabileceği unutulmamalıdır. Yine, önceki deneysel çalışmalara istinaden(Bölüm 4.13) dış sucul faz pH seviyeleri 5 değerine ayarlanıp tekrar bir arıtıma tabi tutularak veya dış sucul fazlara organik ligand(asetat) ilavesi yapılarak(Bölüm 4.14) arıtım sonrası hedeflenen kirletici konsantrasyonlarına ulaşılabilir.

Deneysel çalışmalarda dikkati çeken bir nokta, başlangıç dış faz kurşun konsantrasyonunun emülsiyon özelliklerini değiştirmesidir. Aynı emülsifikasyon işlemine tabi tutulmuş, kirletici içerikleri farklı olan sistemlerde(I, III ve VII), dış sucul faz kurşun konsantrasyonundaki artışla, emülsiyon fazın hem hacmi artmış hem de yoğunluğu değişerek tabana çökeltme durumu meydana gelmiştir. ELM sistemleri için

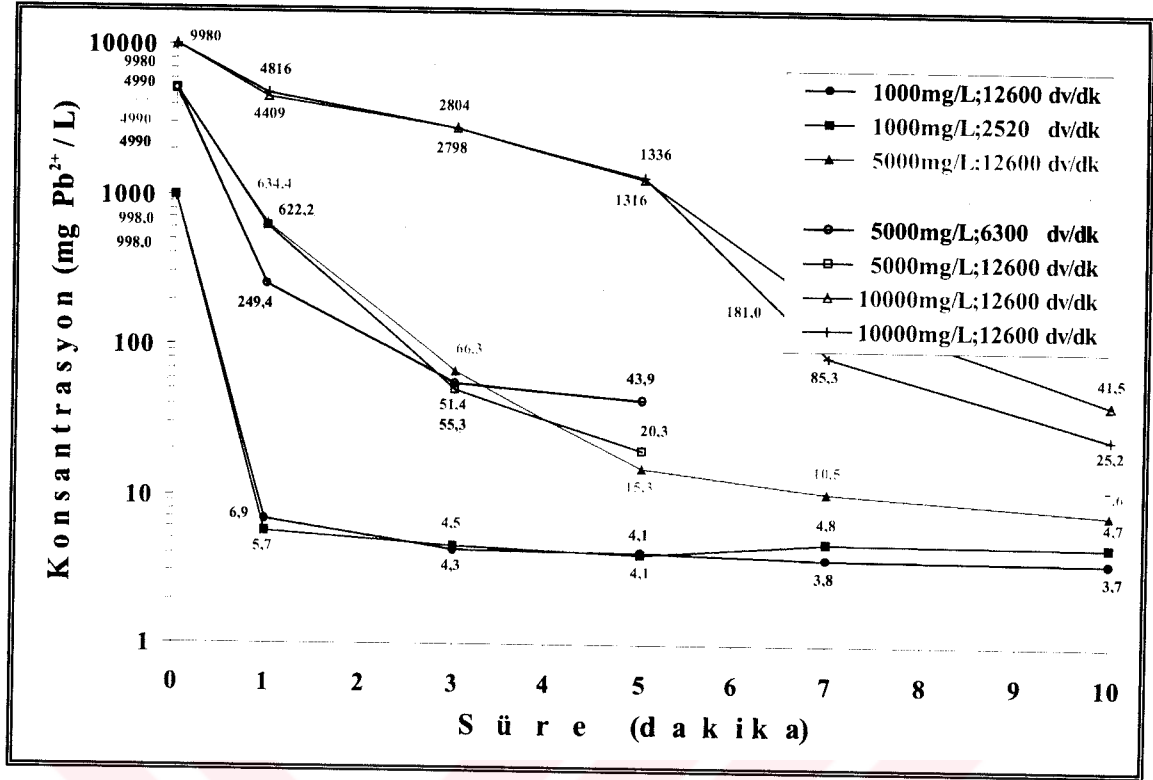
Tablo 4.31:İşletme maliyeti dikkate alınmadan kurşun gideriminin hızlandırılmasının amaçlandığı deney parametre değerleri

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ				
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ				İÇ SUCUL (SİYİRİCİ) FAZ
Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı	Çözücü		
		Min. Oil	Toluen	
% 1 SPAN80	% 7 D2EHPA	% 64	% 28	
FAZ ORANLARI				
emülsiyon (80 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,320		membran (44 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,176		
iç sucul (36 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,144		membran (44 mL) / emülsiyon (80 mL) = 0,550		
iç sucul (36 mL) / emülsiyon (80 mL) = 0,450		iç sucul (36 mL) / membran (44 mL) = 0,820		
EMÜLSİFİYE ETME HIZI (devir/dakika)	EMÜLSİFİYE ETME SÜRESİ (dakika)	ORTALAMA SICAKLIK (°C)	KARIŞTIRICI HIZI (devir/dakika)	
X	2	21	500	

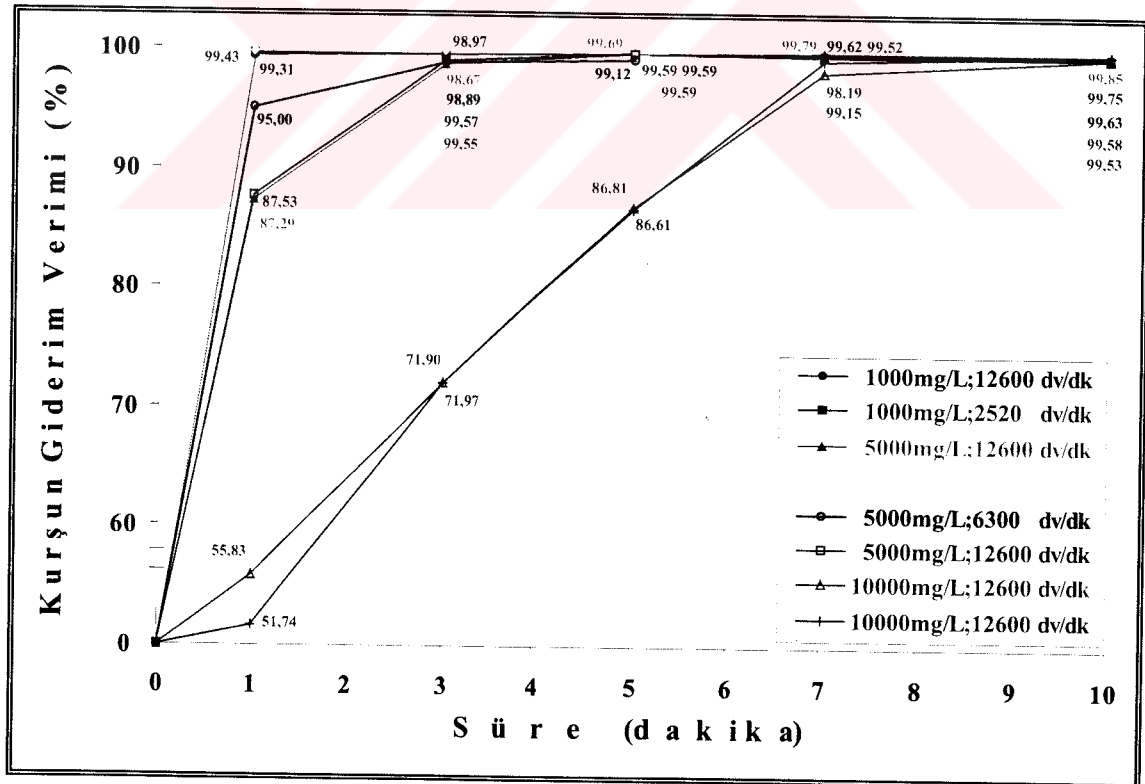
Tablo 4.32:İşletme maliyeti dikkate alınmadan kurşun gideriminin hızlandırılmasının amaçlandığı deney sonuçları

PARAMETRELER	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO											
	I			II			III			IV		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)											
	3			40			3			40		
	EMÜLSİFİYE ETME ve DIŞ SUCUL FAZ ÖZELLİKLERİ											
	12600 dv/dk			2520 dv/dk			12600 dv/dk			2520 dv/dk		
	1000 mg Pb ²⁺ /L			1000 mg Pb ²⁺ /L			5000 mg Pb ²⁺ /L			5000 mg Pb ²⁺ /L		
Süre (dakika)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E
0	5,32	998,0	-	5,32	998,0	-	4,68	4990	-	4,68	4990	-
1	1,70	6,873	99,31	1,52	5,709	99,43	1,61	634,4	87,29	1,54	17,76	99,64
3	1,56	4,317	99,57	1,37	4,485	99,55	1,52	66,29	98,67	1,41	7,845	99,84
5	1,44	4,087	99,59	1,30	4,062	99,59	1,46	15,27	99,69	1,33	6,945	99,86
7	1,34	3,758	99,62	1,25	4,807	99,52	1,44	10,46	99,79	Deney 5. dakikada bitirilmiştir.		
10	1,22	3,705	99,63	1,18	4,689	99,53	1,40	7,617	99,85			

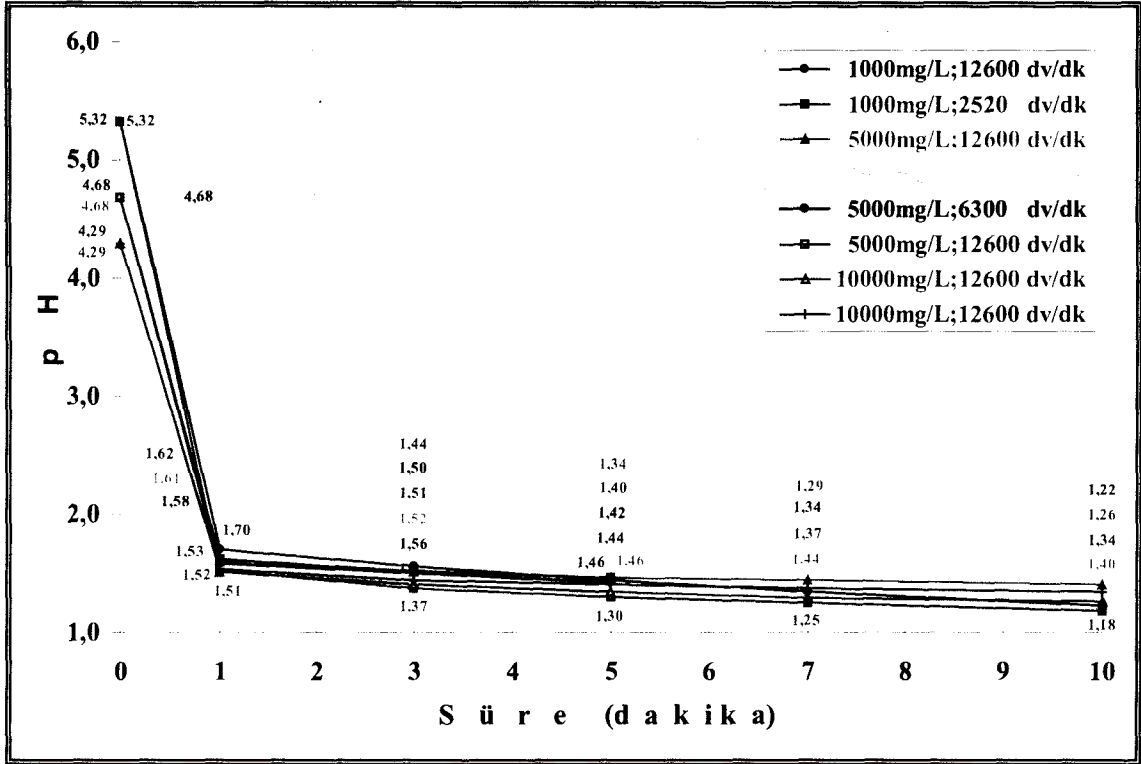
PARAMETRELER	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO											
	V			VI			VII			VIII		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)											
	5			3			3			2		
	EMÜLSİFİYE ETME ve DIŞ SUCUL FAZ ÖZELLİKLERİ											
	6300 dv/dk			12600 dv/dk			12600 dv/dk			12600 dv/dk		
	5000 mg Pb ²⁺ /L			5000 mg Pb ²⁺ /L			10000 mg Pb ²⁺ /L			10000 mg Pb ²⁺ /L		
Süre (dakika)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E
0	4,68	4990	-	4,68	4990	-	4,29	9980	-	4,29	9980	-
1	1,58	249,4	95,00	1,62	622,2	87,53	1,51	4409	55,83	1,53	4816	51,74
3	1,50	55,25	98,89	1,51	51,39	98,97	1,40	2804	71,90	1,44	2798	71,97
5	1,42	43,93	99,12	1,46	20,31	99,59	1,34	1316	86,81	1,40	1336	86,61
7	Deney 5. dakikada bitirilmiştir.			Deney 5. dakikada bitirilmiştir.			1,29	181,0	98,19	1,37	85,25	99,15
10							1,26	41,50	99,58	1,34	25,15	99,75



Şekil 4.52.Reaksiyon kinetiğinin artırılmasına yönelik teşkil edilen ELM sistemi dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 4.53.Reaksiyon kinetiğinin artırılmasına yönelik teşkil edilen ELM sistemlerinin zamanla kurşun giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.54.Reaksiyon kinetiğinin arttırılmasına yönelik teşkil edilen ELM sistemi dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 4.55.Reaksiyon kinetiğinin arttırılmasına yönelik teşkil edilen ELM sistemlerinin artırım süreci sonrası genel durumu

istenmeyen bir durum olan bu olumsuz şartların, yüksek konsantrasyon gradiyenti sebebiyle kirletici ile birlikte su moleküllerinin çok süratli biçimde fazlar arasında transferinden meydana geldiği düşünülmektedir.

Emülsifikasyon aşamasında düşük devirlerin kullanıldığı sistemlerde(II, IV), kısa zamanda yüksek verimle birlikte artırım işlemi sonrası hedeflenen kirletici konsantrasyonlarına yaklaşılmamasına rağmen, emülsiyon faz şişme miktarı oldukça yüksek seviyelere ulaşmıştır. IV nolu sistemde, zaman kısa tutulmasına rağmen, emülsiyon faz şişme miktarı daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.55'de

görüldüğü gibi arıtım işleminden yaklaşık 2 saat sonra üst kısımda toplanan emülsiyon faz tabana çökelmiştir.

Sonuç olarak, çalışılan sistemlerin hepsinde %99'un üzerinde kirletici giderimi elde edildiği, fakat sistem fiziksel özelliklerinin de olumsuz yönde hızla değiştiği ve dış sucul faz kirletici miktarının artışıyla birlikte, daha stabil yapıda emülsiyonların oluşturulması gerektiği söylenebilir.

4.17.Maliyeti Minimum Seviyelerde Tutularak Oluşturulan ELM Sisteminin Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

ELM sistemini oluşturan parametrelerin değerleri, işletme maliyetini minimum seviyelere düşürecek yönde seçilmiş ve bu şekilde oluşturulan ELM sistemlerinin etkin olduğu kirletici konsantrasyonunu belirlemek amacıyla deneyler yapılmıştır. Arıtım işlemi esnasında, dış sucul fazlardan kurşun ve pH içeriklerini belirlemek amacıyla 5 dakika aralıklarla örnekleme yapılmış; esas itibariyle 20 dakikalık arıtım süresi dikkate alınmasına rağmen, emülsiyon stabilitesindeki değişimlerin daha kolay belirlenebilmesi için arıtım süreci 30 dakika devam ettirilmiştir. Deneylerde 10, 50, 100, 250, 500 ve 1000mgPb²⁺/L'lik başlangıç dış sucul faz kirletici derişimleriyle çalışılmıştır.

Parametre değerlerinin seçiminde en ekonomik şartlar ve mevcut tecrübeler dikkate alınarak oluşturulmuş, dış sucul faz kurşun konsantrasyonları farklı olan 6 ELM sistemiyle çalışmalar yapılmıştır. ELM sisteminin; bileşenleri, miktarları, faz oranları, emülsifiye etme hızı ve süresi, sıcaklık ve reaktör karıştırıcı hızını içeren deneysel parametre değerleri Tablo 4.33'de verilmiştir.

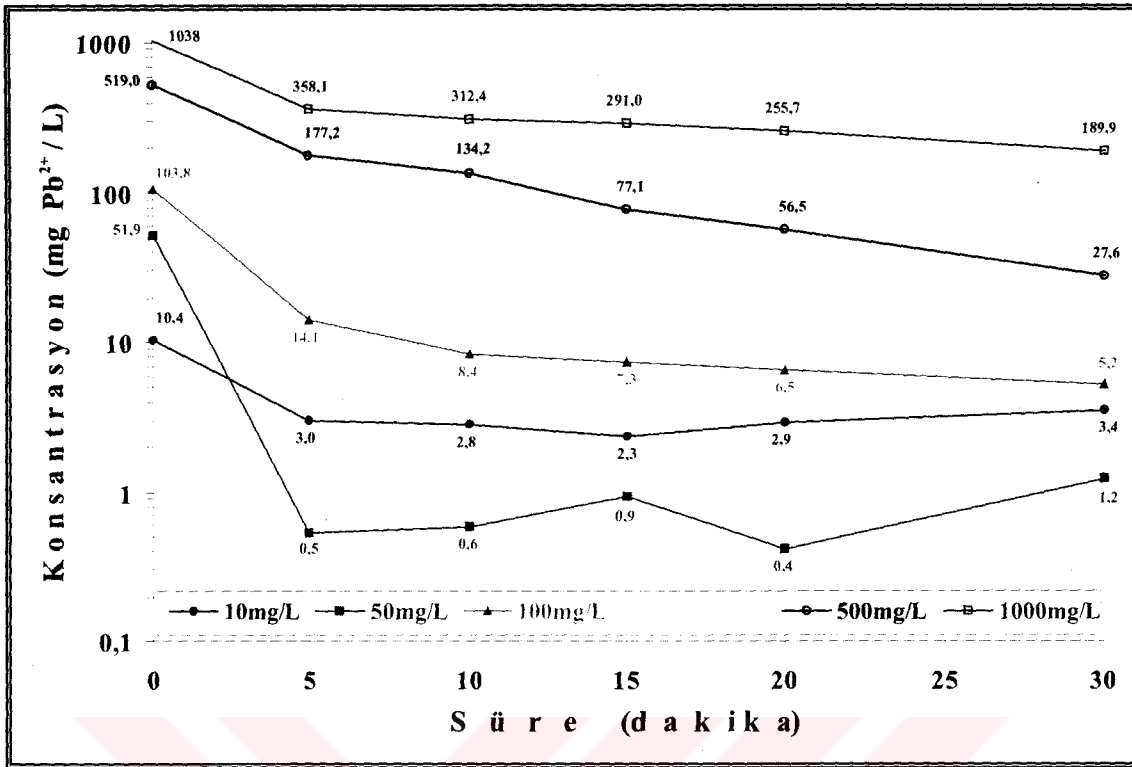
Ekonomik faktörler dikkate alınarak oluşturulmuş 6 farklı ELM sisteminin, kurşun giderim performanslarını belirleyebilmek için dış sucul fazlardan arıtım süreci boyunca belirli zaman aralıklarında(5, 10, 15, 20 ve 30. dakika) örnekler alınarak kurşun içerikleri ve pH değerleri izlenmiştir. Elde edilen analiz sonuçları ve yüzde olarak hesaplanmış kurşun giderimleri Tablo 4.34'de verilmiştir. Ekonomik faktörler ve mevcut tecrübeler dikkate alınarak oluşturulmuş farklı dış sucul faz kurşun içeriğine sahip 6 ELM sisteminin zamana bağlı olarak dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.56'da, yüzde kurşun giderimleri Şekil 4.57'de, pH değerlerindeki değişimleri Şekil 4.58'de ve ELM sistemlerinin arıtım süreci

Tablo 4.33:İşletme maliyeti minimize edilerek teşkil edilmiş ELM sisteminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri

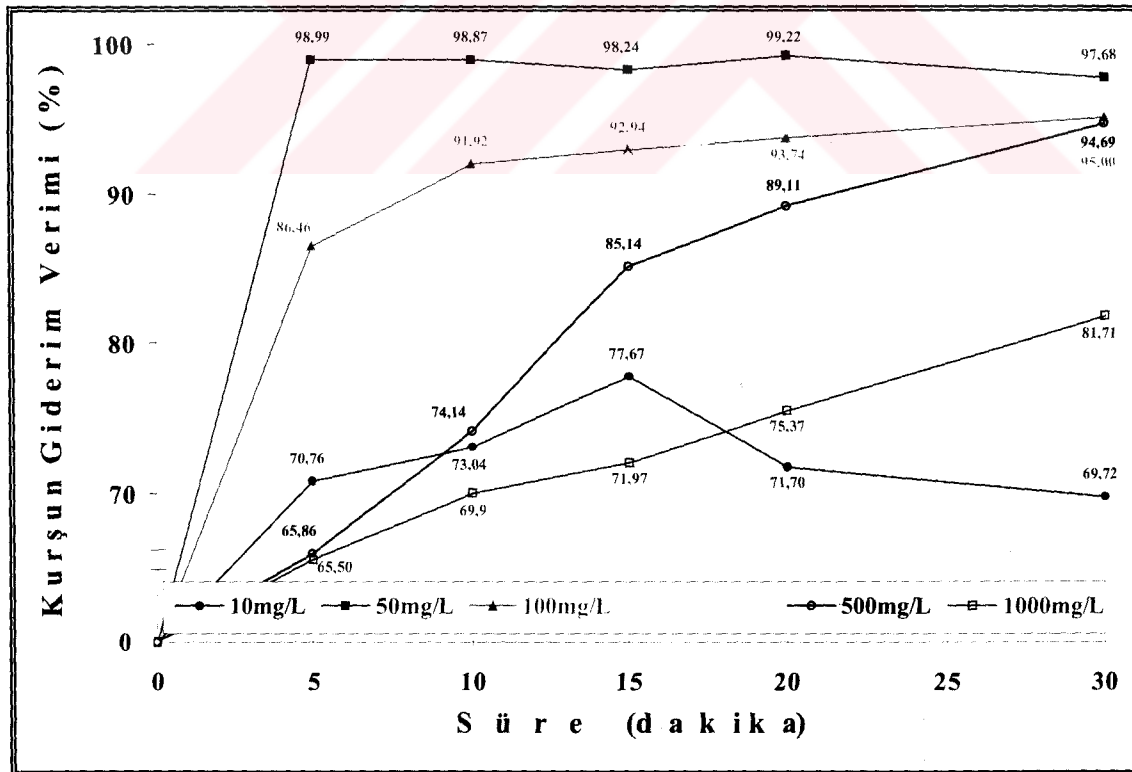
EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ				
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ			İÇ SUCUL (SİYİRİCİ) FAZ	
Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı	Çözücü		0,9 N H ₂ SO ₄
% 1 SPAN80	% 1 D2EHPA	Min. Oil	Toluen	
		% 49	% 49	
FAZ ORANLARI				
emülsiyon (20 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,080		membran (11 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,044		
iç sucul (9 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,036		membran (11 mL) / emülsiyon (20 mL) = 0,550		
iç sucul (9 mL) / emülsiyon (20 mL) = 0,450		iç sucul (9 mL) / membran (11 mL) = 0,820		
EMÜLSİFİYE ETME HIZI (devir/dakika)	EMÜLSİFİYE ETME SÜRESİ (dakika)	ORTALAMA SICAKLIK (°C)	KARIŞTIRICI HIZI (devir/dakika)	
7940	1	21	300	

Tablo 4.34:İşletme maliyeti minimize edilerek teşkil edilmiş ELM sisteminin kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

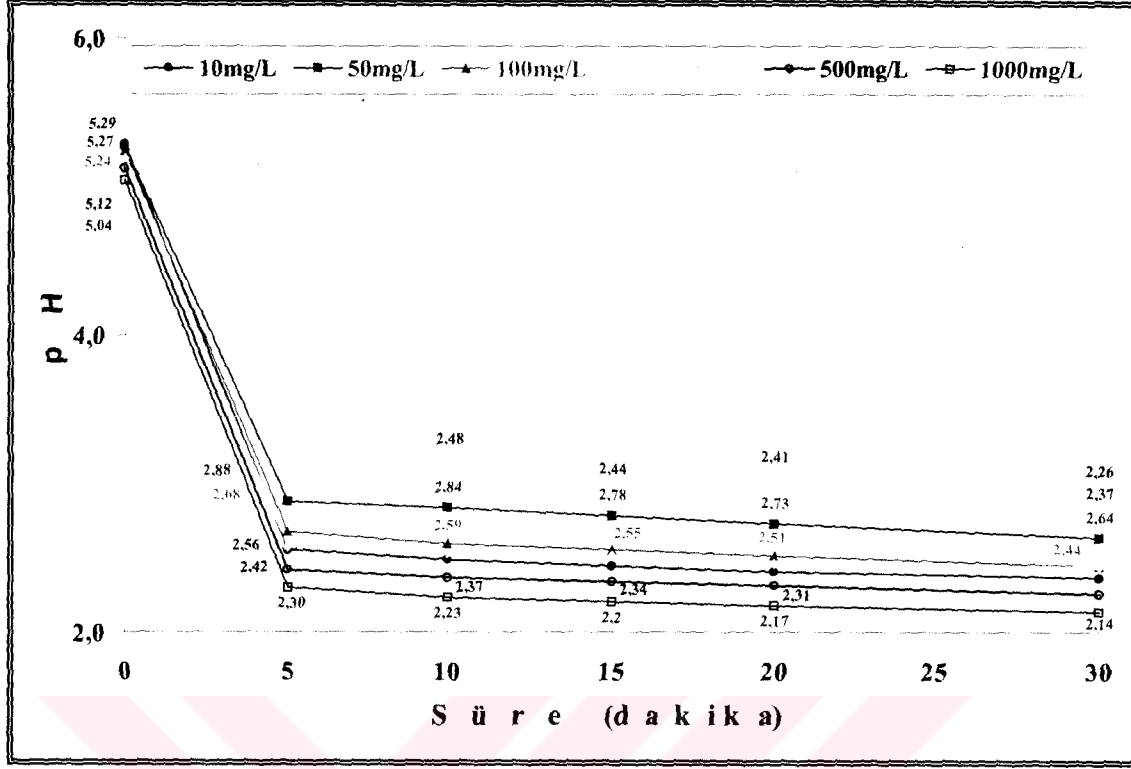
PARAMETRELER	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO																	
	I			II			III			IV			V			VI		
	DİŞ SUCUL FAZ KURŞUN KONSANTRASYONU (mg Pb ²⁺ / L)																	
	10			50			100			250			500			1000		
	t (dk)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)
0	5,29	10,38	-	5,27	51,90	-	5,24	103,8	-	5,19	259,5	-	5,12	519,0	-	5,04	1038	-
5	2,56	3,035	70,76	2,88	0,523	98,99	2,68	14,05	86,46	2,57	52,01	79,96	2,42	177,2	65,86	2,30	358,1	65,50
10	2,48	2,798	73,04	2,84	0,586	98,87	2,59	8,386	91,92	2,53	29,46	88,65	2,37	134,2	74,14	2,23	312,4	69,90
15	2,44	2,318	77,67	2,78	0,915	98,24	2,55	7,324	92,94	2,51	19,51	92,48	2,34	77,14	85,14	2,20	291,0	71,97
20	2,41	2,938	71,70	2,73	0,409	99,22	2,51	6,502	93,74	2,46	14,85	94,28	2,31	56,53	89,11	2,17	255,7	75,37
30	2,37	3,443	69,72	2,64	1,206	97,68	2,44	5,188	95,00	2,44	10,04	96,13	2,26	27,58	94,69	2,14	189,9	81,71



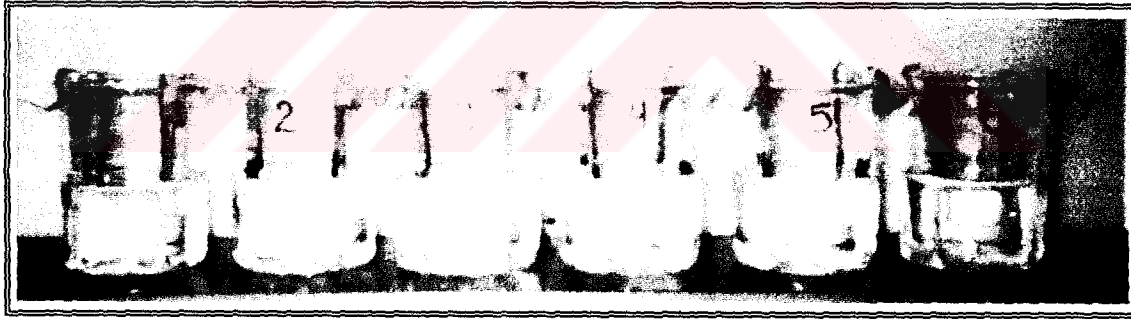
Şekil 4.56. İşletme maliyeti minimize edilerek teşkil edilmiş ELM sistemi dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 4.57. İşletme maliyeti minimize edilerek teşkil edilmiş ELM sistemlerinin zamanla kurşun giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.58. İşletme maliyeti minimize edilerek teşkil edilmiş ELM sistemi dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 4.59. İşletme maliyeti minimize edilerek teşkil edilmiş ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu

sonrası (dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma/çökeltme) fotoğrafik genel durumu Şekil 4.59'da karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Yapılan çalışmalarda, başlangıç dış sucul faz kurşun konsantrasyonu artışıyla, emülsiyon faz küre boyutunun büyüdüğü, miktarının azaldığı, arıtım süreci içinde küre boyutu büyüme hızının arttığı, arıtım işleminden sonra emülsiyon fazın dış sucul fazdan ayrılma süresinin azaldığı, tamponlara yapışma miktarının arttığı, süreç sonunda

emülsiyon faz şişme miktarının hemen hemen aynı olduğu ve kütle transferi artmasına rağmen kirletici giderim verimlerinin düştüğü gözlemlenmiştir.

Ekonomik faktörler dikkate alınarak oluşturulmuş II nolu ELM sisteminde arıtım sonrası hedeflenen kirletici konsantrasyonlarına(<1mgPb²⁺/L) ulaşılmış; III, IV, V ve VI nolu sistemlerde başlangıç kirletici konsantrasyonu artışıyla birlikte daha fazla kütle transferi olmasına rağmen hedeflenen kurşun giderimlerine ulaşamamıştır. Ayrıca başlangıç dış sucul faz kurşun konsantrasyonu en düşük olan sistemde(I), iç ve dış sucul fazlar arasındaki kirletici konsantrasyon gradiyentinin yüksek olmamasından kaynaklanan düşük sürücü kuvvet sebebiyle istenilen arıtım gerçekleşmemiştir.

Sonuç olarak çalışılan ELM sistemlerinden sadece II nolu sistemde yani dış sucul faz başlangıç kurşun konsantrasyonu 50mg/L olan sistemde istenilen değerler elde edilmiştir. Ancak daha iyi yorumlama yapılabilmesi için başlangıç dış sucul faz kurşun konsantrasyon değeri için 10mgPb²⁺/L – 100mgPb²⁺/L aralığının çalışılması gereklidir.

4.18.Farklı Çözücüler ve Yüzey Aktif Bileşen Hacimsel Oranlarının ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Önceki çalışmalarda membran faz çözücü(mineral oil, toluen) ve yüzey aktif(SPAN80; sorbitan monooleat) bileşenleri incelenerek optimum değerleri belirlenmişti(Bölüm 4.8 ve 4.10). Bu çalışmada, daha önceki çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre denenmesi düşünülen, hem değişik miktarlarda yüzey aktif bileşeninin hem de yüzey aktif bileşen miktarına bağlı olarak değişik çözücülerin kullanıldığı ELM sistemleriyle arıtım işlemleri yürütülmüştür. Mineral oil ve toluen çözücü bileşenleri ile ekonomik açıdan benzer özellikler taşıyan kerosen de membran faz bileşeni olarak kullanılmıştır. Membran fazda, çözücü bileşenler, yüzey aktif bileşen miktarına bağlı olarak farklı miktarlarda ve tek başlarına denenmişlerdir. Ayrıca hem bu çalışma hem de önceki çalışmalarda elde edilen sonuçları karşılaştırmak amacıyla, optimum parametre değerleriyle oluşturulan bir ELM sistemiyle de arıtım çalışmaları yapılmıştır. Arıtım işlemi esnasında, dış sucul fazlardan kurşun ve pH içeriklerini belirlemek amacıyla 5 dakika aralıklarla örnekleme yapılmış; esas itibarıyla 20 dakikalık arıtım süresi dikkate alınmasına rağmen, emülsiyon stabilitesindeki değişimlerin daha kolay belirlenebilmesi için arıtım süreci 30 dakika devam ettirilmiştir.

Önceki çalışmalarda belirlenmiş optimum membran faz hacmi sabit tutularak, hacimsel oranları birbirine bağımlı olarak değişen çözücüler ve yüzey aktif bileşenin kullanılmasıyla hazırlanan 8 farklı emülsiyon faz(40mL), yaklaşık 1000mgPb²⁺/L kirletici içeren 250mL hacmindeki dış sucul fazlara ilave edilerek arıtım işlemleri başlatılmıştır. ELM sisteminin; bileşenleri, miktarları, faz oranları, emülsifiye etme hızı ve süresi, sıcaklık ve reaktör karıştırıcı hızını içeren deneysel parametre değerleri Tablo 4.35’de verilmiştir.

Çözücü ve yüzey aktif bileşenlerinin farklı hacimsel oranları kullanılarak oluşturulan ELM sistemlerinin kurşun giderimi üzerine etkisini değerlendirebilmek için dış sucul fazlardan arıtım süreci boyunca belirli zaman aralıklarında(5, 10, 15, 20 ve 30. dakika) örnekler alınarak kurşun içerikleri ve pH değerleri belirlenmiştir. Çözücü ve yüzey aktif bileşeninin birbirine bağımlı hacimsel oranlarına bağlı olarak elde edilen analiz sonuçları ve yüzde olarak hesaplanmış kurşun giderimleri Tablo 4.36’da verilmiştir. Çözücü bileşen cinsi ve miktarıyla yüzey aktif bileşen miktarına bağlı olarak zamanla dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.60’da, yüzde kurşun giderimleri Şekil 4.61’de, pH değerlerindeki değişimler Şekil 4.62’de ve belirtilen özellikler dikkate alınarak hazırlanmış 8 farklı ELM sisteminin arıtım süreci sonrası(dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma/çökeltme) fotoğraflık genel durumu Şekil 4.63’de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Yapılan çalışmalarda; yüksek SPAN80 konsantrasyonuna sahip ve çözücü bileşeni toluen olan sistemde(I), yüzey aktif bileşenin emülsiyon stabilitesinde yetersiz, arıtım işlemi 20. dakikada bitirilmesine rağmen emülsiyon faz şişme miktarının çok fazla ve kirletici giderimi açısından kötü olduğu gözlemlenmiştir.

Çözücü bileşen olarak kerosen’in kullanıldığı sistemlerde(III, IV ve VII), yüzey aktif bileşen miktarındaki artışla emülsiyon faz şişme miktarı ve arıtım kinetiğinin arttığı; sadece mineral oil’in kullanıldığı sistemlerde(II, V ve VIII), arıtım kinetiğinin değişmediği ve çözücü bileşeni kerosen olan sistemlere oranla emülsiyon faz şişme miktarının daha az olduğu, arıtım işleminin 5. dakikada dengeye ulaştığı görülmüştür. Bu sistemlerde, emülsifikasyon aşaması tam olarak gerçekleşmemiş, bu sebeple dış sucul fazda zamanla kaybolan ve PbSO₄ moleküllerinden ileri gelen bulanıklık oluşmuştur.

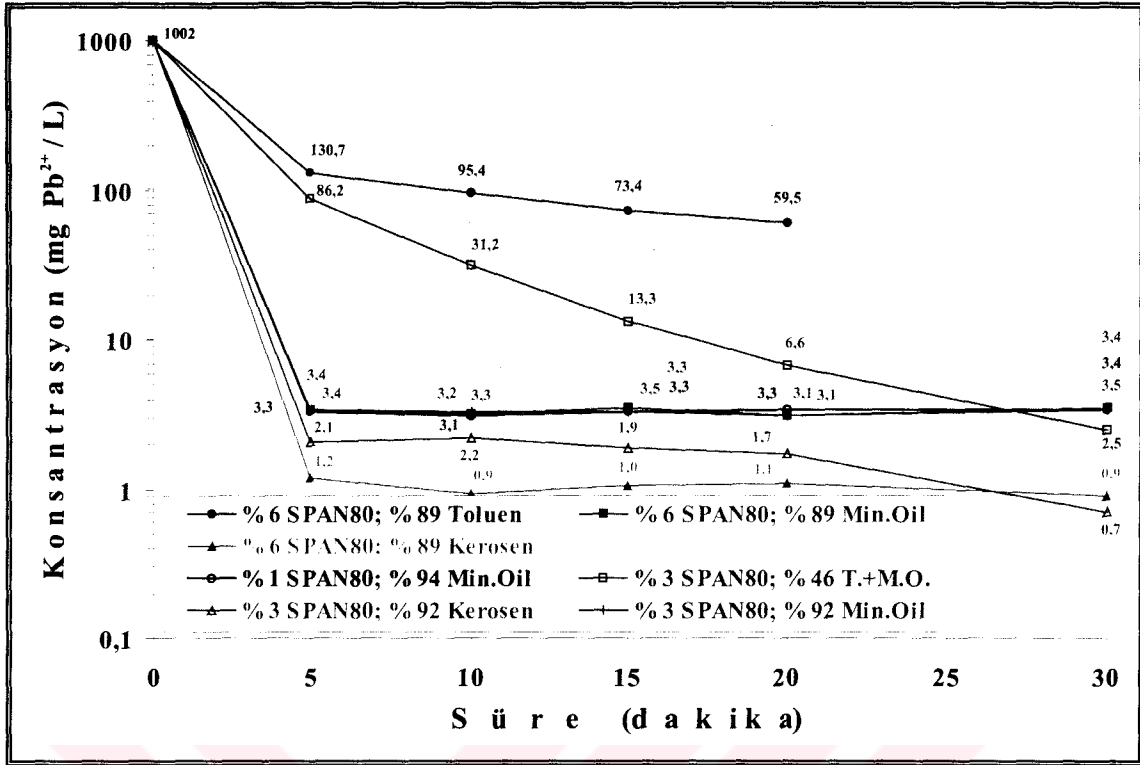
Tablo 4.35:Farklı çözücü ve yüzey aktif bileşen konsantrasyonunun kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ					
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ			İÇ SUCUL (SİYİRİCİ) FAZ		
Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı	Çözücü			
% X SPAN80	% 5 D2EHPA	X			
		% X			% X
2,4 N H ₂ SO ₄					
FAZ ORANLARI					
emülsiyon (40 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,160			membran (22 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,088		
iç sucul (18 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,072			membran (22 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,550		
iç sucul (18 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,450			iç sucul (18 mL) / membran (22 mL) = 0,820		
EMÜLSİFİYE ETME HIZI (devir/dakika)	EMÜLSİFİYE ETME SÜRESİ (dakika)	ORTALAMA SICAKLIK (°C)		KARIŞTIRICI HIZI (devir/dakika)	
10000	1	20		300	

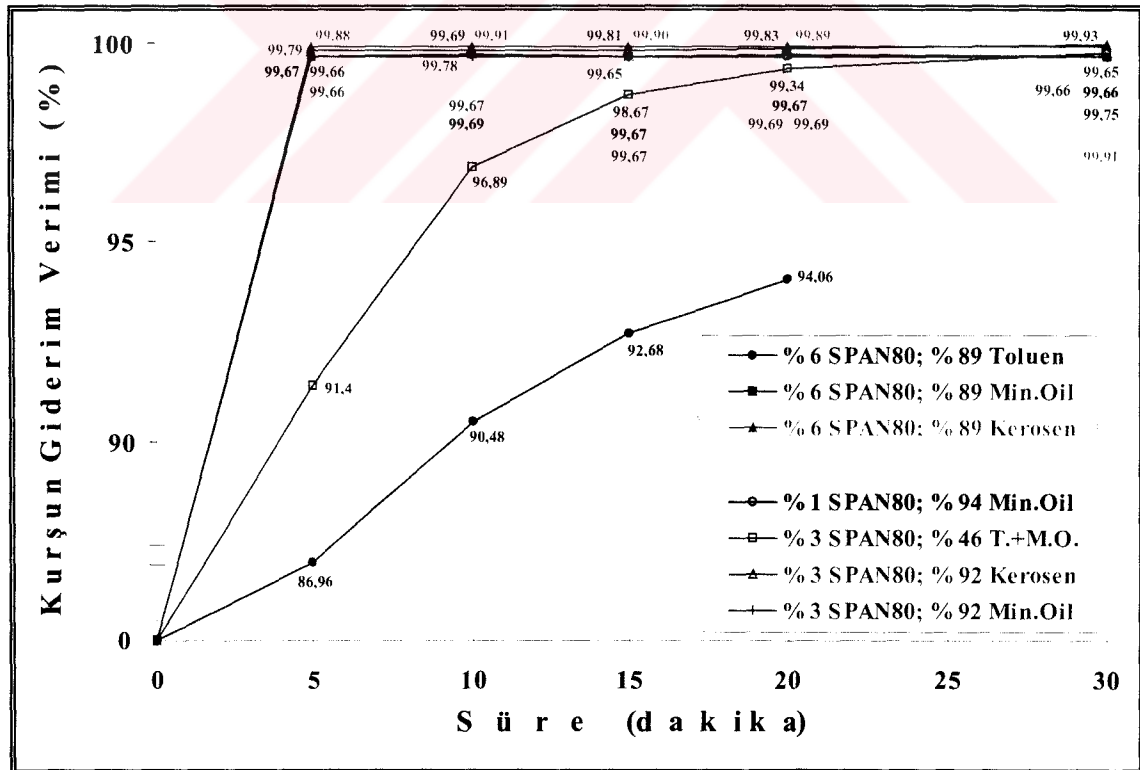
Tablo 4.36:Farklı çözücü ve yüzey aktif bileşen konsantrasyonunun kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

PARAMETRELER	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO											
	I			II			III			IV		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)											
	5		kötü emülsifikasyon				3		4			
	YÜZEY AKTİF ve ÇÖZÜCÜ BİLEŞEN HACİMSEL ORANLARI											
	%6 SPAN80			%6 SPAN80			%6 SPAN80			%1 SPAN80		
	% 89 TOLUEN			% 89 MİN. OİL			% 89 KEROSEN			% 94 KEROSEN		
Süre (dakika)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E
0	4,95	1002	-	4,95	1002	-	4,95	1002	-	4,95	1002	-
5	2,16	130,7	86,96	1,17	3,387	99,66	1,97	1,170	99,88	1,97	28,01	97,20
10	2,08	95,44	90,48	1,13	3,156	99,69	1,97	0,921	99,91	1,90	7,154	99,29
15	2,03	73,38	92,68	1,10	3,543	99,65	1,97	1,044	99,90	1,85	4,032	99,60
20	1,98	59,51	94,06	1,08	3,102	99,69	1,96	1,071	99,89	1,82	2,850	99,72
30	deney 20. dakikada bitirilmiştir.			1,07	3,468	99,65	1,95	0,905	99,91	1,77	3,049	99,70

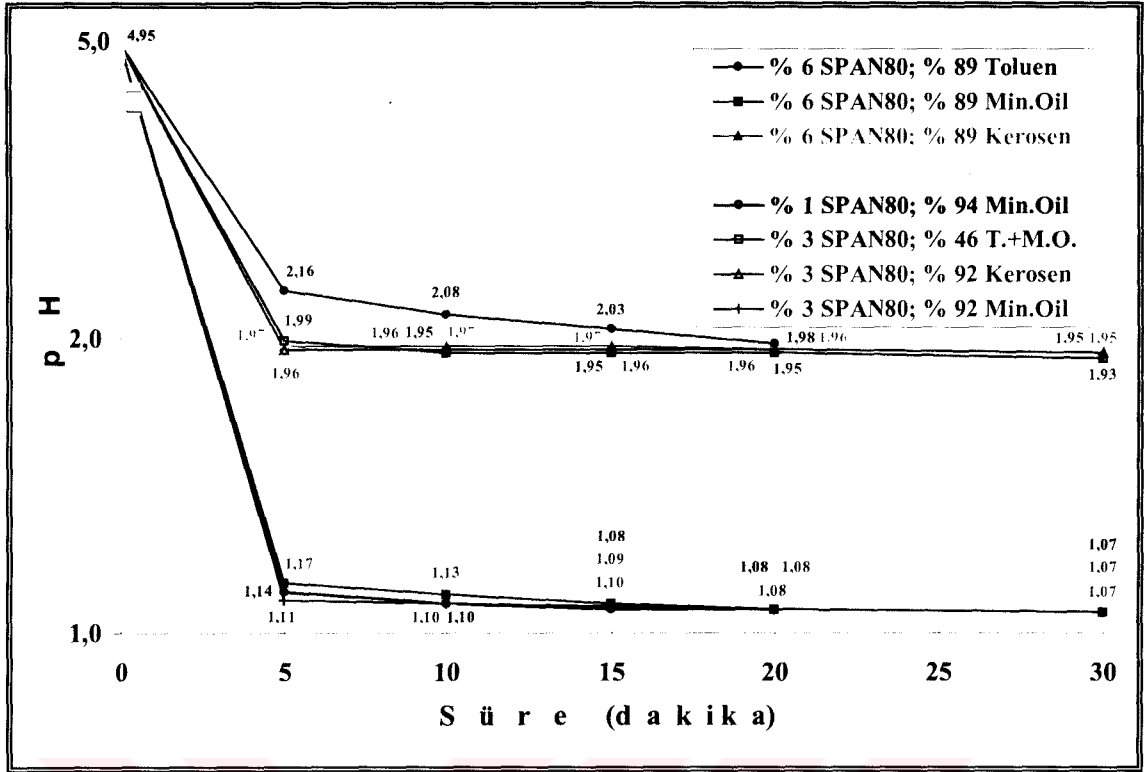
PARAMETRELER	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO											
	V			VI			VII			VIII		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)											
	kötü emülsifikasyon			2			3			kötü emülsifikasyon		
	YÜZEY AKTİF ve ÇÖZÜCÜ BİLEŞEN HACİMSEL ORANLARI											
	%1 SPAN80			%3 SPAN80			%3 SPAN80			%3 SPAN80		
	% 94 MİN. OİL			% 46 TOL., %46 M. OİL			% 92 KEROSEN			% 92 MİN. OİL		
Süre (dakika)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E
0	4,95	1002	-	4,95	1002	-	4,95	1002	-	4,95	1002	-
5	1,14	3,269	99,67	1,99	86,18	91,40	1,96	2,076	99,79	1,11	3,376	99,66
10	1,10	3,135	99,69	1,95	31,20	96,89	1,96	2,189	99,78	1,10	3,333	99,67
15	1,08	3,307	99,67	1,95	13,33	98,67	1,96	1,861	99,81	1,09	3,312	99,67
20	1,08	3,344	99,67	1,95	6,590	99,34	1,96	1,705	99,83	1,08	3,129	99,69
30	1,07	3,393	99,66	1,93	2,501	99,75	1,95	0,711	99,93	1,07	3,360	99,66



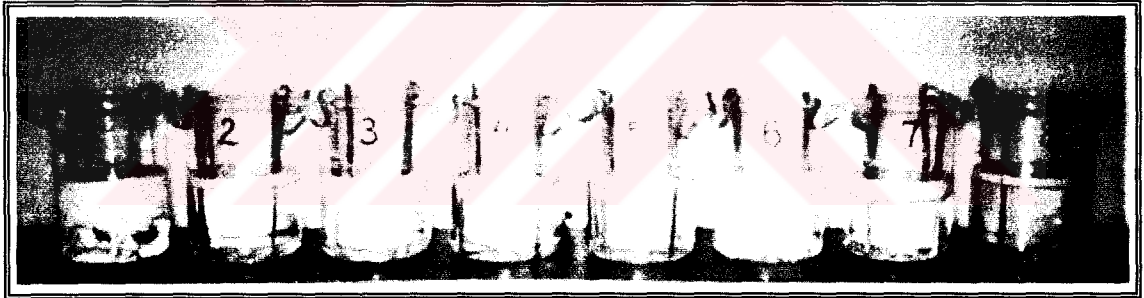
Şekil 4.60. Membran faz çözücü ve yüzey aktif bileşen hacimsel oranlarına göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 4.61. Membran faz çözücü ve yüzey aktif bileşen hacimsel oranlarının zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.62. Membran faz çözücü ve yüzey aktif bileşen hacimsel oranlarına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 4.63. Farklı membran faz çözücü ve yüzey aktif bileşen hacimsel oranlarının kullanıldığı ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu

Kimyasal açıdan; I ve karşılaştırma amacıyla optimum parametre değerleri dikkate alınarak oluşturulmuş sistem(VI) haricinde, genel olarak arıtım sürecinin ilk 5 dakikasında %99'un üzerinde kirletici giderimleri elde edilmiş, sadece III ve IV nolu sistemlerde, arıtım işlemi sonrası hedeflenen dış sucul faz kirletici derişimlerine(<1mgPb²⁺/L), yüzey aktif bileşen miktarı fazla olan sistemde daha kısa sürede olmak üzere, ulaşılmıştır. Burada dikkati çeken husus, çözücü bileşen olarak

kerosenin kullanıldığı sistemlerde yüzey aktif bileşenin kütle transferine önemli ölçüde katkı koymasındır.

Sonuç olarak; arıtım kinetiği açısından, yüksek miktarda yüzey aktif bileşen içeren ve çözücü bileşeni kerosen olan sistemler ile, çözücü bileşeni mineral oil olan sistemlerin, emülsiyon faz şişme özellikleri ve kütle transferi hızı bakımından birbirlerinden üstün oldukları söylenebilir. Ayrıca ilk kez bu çalışmada denenen kerosen'in detaylı bir şekilde çalışılması gereklidir. Çünkü, membran faz çözücü bileşen olarak kerosen ile oluşturulan ELM sistemlerinde, şimdiye kadar yapılan çalışmalarda fiziksel ve kimyasal açıdan elde edilen sonuçlara göre oldukça farklı durumlar gözlemlenmiştir.

4.19.Farklı Hacimsel Oranlarda Çözücü Bileşen Karışımlarının ELM Sistemi Kurşun Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Membran faz farklı çözücü bileşenlerinin(mineral oil, toluen ve kerosen) belirli hacimsel oranlarda karışımlarıyla oluşturulan ELM sistemleriyle deneyler yapılmıştır. Bu çalışmanın amacı, hemen hemen şimdiye kadar yapılan tüm deneylerde çözücü bileşen olarak kullanılan mineral oil-toluen çiftinden herhangi birisinin yerine kerosen'in kullanılmasının, sistem fiziksel ve kimyasal özelliklerinde ne gibi değişiklikler meydana getireceğini belirlemektir. Karşılaştırma yapmak ve aynı arıtım sonuçlarının tekrarlanabilirliğini denemek amacıyla, optimum parametre değerlerine sahip ELM sistemi de çalışılmıştır. Arıtım işlemi esnasında, dış sucul fazlardan kurşun ve pH içeriklerini belirlemek amacıyla 5 dakika aralıklarla örnekleme yapılmış; esas itibariyle 20 dakikalık arıtım süresi dikkate alınmasına rağmen, emülsiyon stabilitesindeki değişimlerin daha kolay belirlenebilmesi için arıtım süreci 30 dakika devam ettirilmiştir.

Önceki çalışmalarda belirlenmiş optimum faz oranları değiştirilmeden, membran faz çözücü bileşeni olarak farklı reaktiflerin belirli hacimsel oranlarda karışımıyla hazırlanmış 8 ayrı özellikteki emülsiyon faz(40mL), yaklaşık 1000mgPb²⁺/L kirletici içeren 250mL hacmindeki dış fazlara ilave edilerek arıtım işlemleri başlatılmıştır. Sistem bileşenleri, miktarları, faz oranları, emülsifiye etme hızı ve süresi, sıcaklık ve reaktör karıştırıcı hızını içeren deneysel parametre değerleri Tablo 4.37'de verilmiştir.

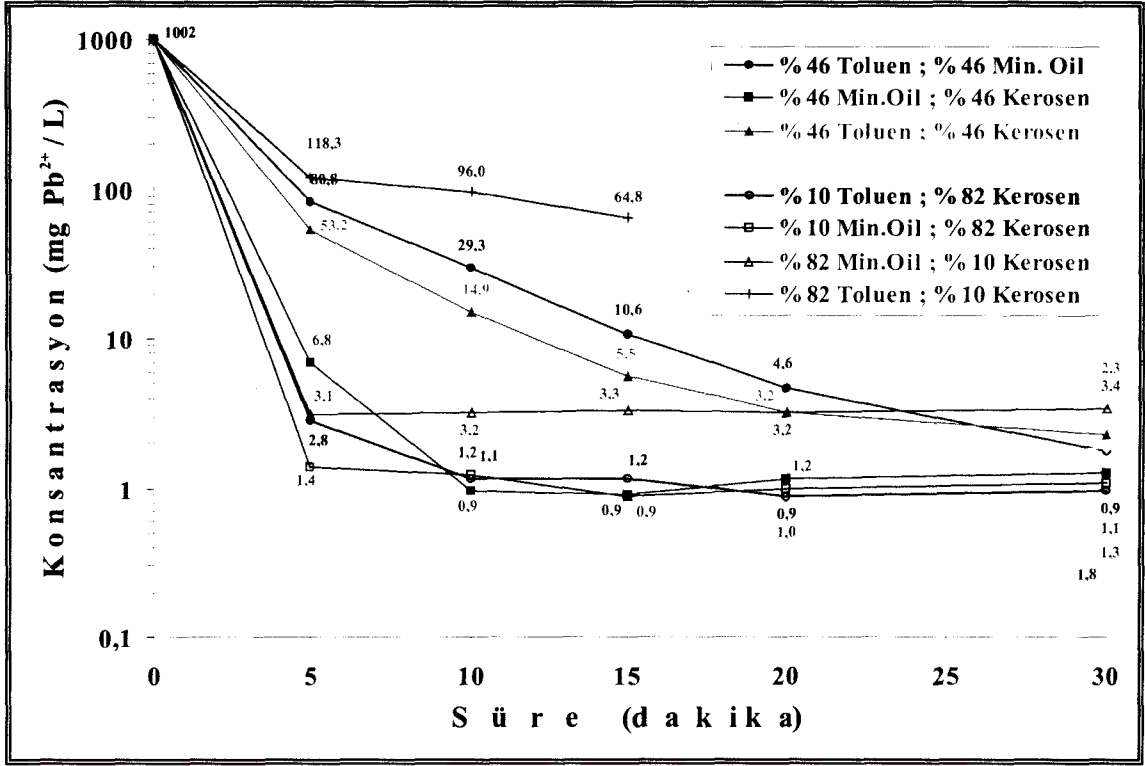
Tablo 4.37:Membran faz çözücü bileşen çiftlerinin hacimsel oranlarının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney parametre değerleri

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ							
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ				İÇ SUCUL (SİYİRİCİ) FAZ 2,4 N H ₂ SO ₄			
Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı	Çözücü					
% 3 SPAN80	% 5 D2EHPA	X					
		% X	% X				% X
FAZ ORANLARI							
emülsiyon (40 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,160				membran (22 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,088			
iç sucul (18 mL) / dış sucul (250 mL) = 0,072				membran (22 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,550			
iç sucul (18 mL) / emülsiyon (40 mL) = 0,450				iç sucul (18 mL) / membran (22 mL) = 0,820			
EMÜLSİFİYE ETME HIZI (devir/dakika)	EMÜLSİFİYE ETME SÜRESİ (dakika)	ORTALAMA SICAKLIK (°C)		KARIŞTIRICI HIZI (devir/dakika)			
10000	1	20		300			

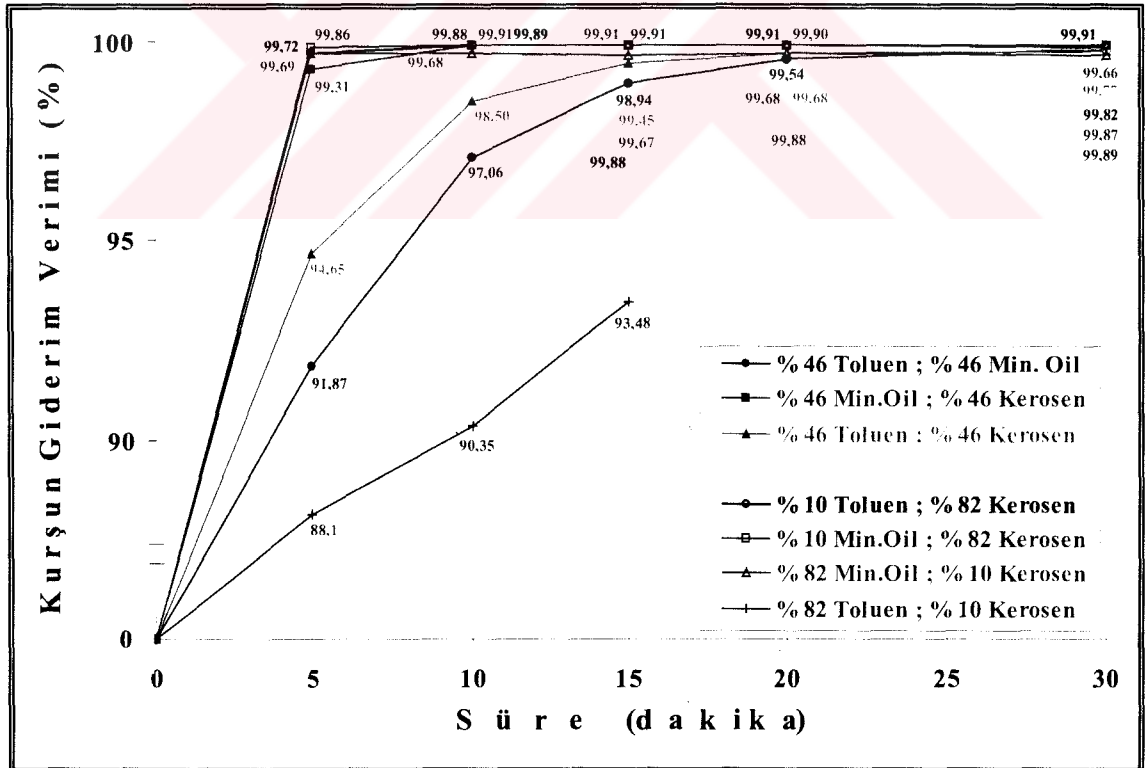
Tablo 4.38:Membran faz farklı çözücü oranlarının kurşun giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

PARAMETRELER	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO											
	I			II			III			IV		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)											
	2			2			3			3		
	ÇÖZÜCÜ BİLEŞEN ÇİFTİ HACİMSEL ORANLARI											
	% 46 Mineral Oil		% 46 Toluen	% 46 Mineral Oil		% 46 Kerosen	% 46 Kerosen		% 46 Toluen	% 31 Min. Oil, Kerosen % 30 Toluen		
	Süre (dakika)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)
0	4,92	994,0	-	4,92	994,0	-	4,92	994,0	-	4,92	994,0	-
5	2,20	80,78	91,87	2,33	6,823	99,31	2,42	53,20	94,65	2,38	27,90	97,19
10	2,19	29,25	97,06	2,32	0,944	99,91	2,41	14,87	98,50	2,37	4,606	99,54
15	2,19	10,55	98,94	2,32	0,903	99,91	2,41	5,499	99,45	2,36	2,029	99,80
20	2,19	4,582	99,54	2,32	1,152	99,88	2,40	3,201	99,68	2,34	1,768	99,82
30	2,19	1,791	99,82	2,31	1,251	99,87	2,40	2,302	99,77	2,29	1,802	99,82

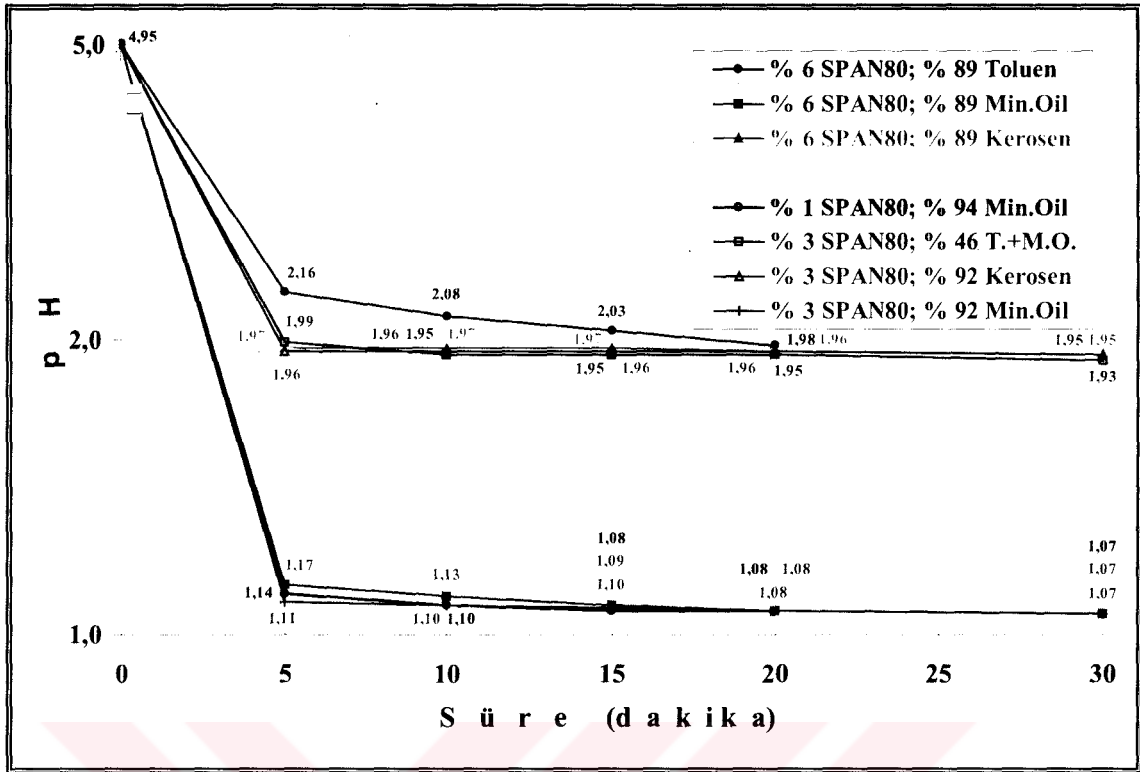
PARAMETRELER	EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SİSTEM NO											
	V			VI			VII			VIII		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)											
	3			2			kötü emülsifikasyon			4		
	ÇÖZÜCÜ BİLEŞEN ÇİFTİ HACİMSEL ORANLARI											
	% 82 Kerosen		% 10 Toluen	% 82 Kerosen		% 10 Mineral Oil	% 10 Kerosen		% 82 Mineral Oil	% 10 Kerosen		% 82 Toluen
	Süre (dakika)	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)	%E	pH	C _{Pb} (mg/L)
0	4,92	994,0	-	4,92	994,0	-	4,92	994,0	-	4,92	994,0	-
5	2,10	2,783	99,72	2,11	1,379	99,86	1,40	3,073	99,69	2,08	118,3	88,10
10	2,08	1,141	99,89	2,09	1,222	99,88	1,32	3,224	99,68	2,08	95,97	90,35
15	2,08	1,152	99,88	2,07	0,868	99,91	1,31	3,329	99,67	2,08	64,82	93,48
20	2,08	0,868	99,91	2,07	0,973	99,90	1,31	3,213	99,68	deney 15. dakikada bitirilmiştir.		
30	2,08	0,944	99,91	2,07	1,065	99,89	1,31	3,358	99,66			



Şekil 4.64. Membran faz çözücü bileşen çifti hacimsel oranlarına göre dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 4.65. Membran faz çözücü bileşen çifti hacimsel oranlarının zamanla emülsiyon sıvı membran sistemi kurşun giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.66. Membran faz çözücü bileşen çifti hacimsel oranlarına göre dış sucul faz pH değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 4.67. Farklı membran faz çözücü bileşen çifti hacimsel oranlarının kullanıldığı ELM sistemlerinin arıtım süreci sonrası genel durumu

Tablo 4.37’de özellikleri verilen ELM sistemlerinin, kurşun giderimi üzerine etkilerini değerlendirebilmek için dış sucul fazlardan arıtım süreci boyunca belirli zaman aralıklarında (5, 10, 15, 20 ve 30. dakika) örnekler alınarak kurşun içerikleri ve pH değerleri belirlenmiştir. Farklı tür çözücü çiftlerinin hacimsel karışım oranlarına bağlı olarak elde edilen analiz sonuçları ve yüzde olarak hesaplanmış kurşun giderimleri Tablo 4.38’de verilmiştir.

ELM sistemi membran faz çözücü çiftlerinin hacimsel karışım oranlarına bağlı olarak zamanla dış sucul faz kurşun konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.64’da,

yüzde kurşun giderimleri Şekil 4.65’de, pH değerlerindeki değişimler Şekil 4.66’da ve belirtilen özellikler dikkate alınarak hazırlanmış 8 farklı ELM sisteminin arıtım süreci sonrası(dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma/çökeltme) fotoğraflık genel durumu Şekil 4.67’de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Yapılan çalışmalarda, VI nolu sistem haricindeki tüm sistemlerde, arıtım süreci olarak dikkate alınan 20 dakikalık süre sonunda ve daha öncesinde %99’un üzerinde kirletici giderimleri elde edilmiş; II, V ve VI nolu sistemlerde arıtım sonrası hedeflenen kirletici konsantrasyonlarına(<1mgPb²⁺/L) ulaşılmıştır. Mineral oil-kerosen çiftinin kullanıldığı sistemlerde fiziksel ve kimyasal özellikler açısından diğer sistemlere göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Toluen-kerosen çiftinin kullanıldığı sistemlerde ise, toluen’in tek başına kullanılması durumunda meydana gelmiş olumsuzluklar(düşük kütle transferi, yüksek oranda emülsiyon şişmesi) belirli oranda düzelmiştir. Kerosen’in tek dezavantajı diğer çözücü bileşenlere oranla daha toksik karaktere sahip olmasıdır. Mineral oil ise, bu açıdan hem kerosen hem de toluen’e oranla daha üstündür.

DeneySEL gözlemlerin ışığında sonuç olarak; mineral oil-kerosen çiftinin, tez kapsamında gerçekleştirilen deneySEL çalışmaların hemen hemen çoğunda kullanılan mineral oil-toluen çiftine nazaran fiziksel ve kimyasal açıdan daha iyi olduğu söylenebilir. Membran faz çözücü bileşeni olarak kerosen’in kullanıldığı bir ELM sisteminin diğer çözücü bileşenlerinin de karşılaştırma amacıyla kullanıldığı, tez kapsamında yapılan çalışmalara benzer şekilde, daha kapsamlı biçimde incelenmesi gerekmektedir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Endüstriyel atıksular ve ihtiva ettikleri toksik özelliğe sahip kirleticiler ekolojik sistem içerisinde önemli problemlere yol açmaktadırlar. Ağır metaller ise endüstriyel atıksuların bünyesindeki en önemli toksik kirleticilerdir ve bunlar ekosistemde herhangi bir doğal bertaraf işlemine uğramadıkları için birikme özelliği gösterirler, dolayısıyla ağır metallerin ekosisteme girmeden önce kaynağında, canlılara toksik etki yapmayacak seviyelere indirilmeleri gerekir.

Metal arıtımında klasik ve ileri olmak üzere bir çok giderim yöntemi mevcuttur. 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; bir çok 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 bir çok ELM sistemi oluşturulmuş, giderim veya zenginleştirme açısından yüksek verimlere ulaşılmıştır.

Çalışmamızda ağır metal giderimine yeni bir yaklaşım getirmek amacıyla, Türkiye’de henüz kullanılmayan ve dolayısıyla bu bağlamda yeni sayılabilecek bir teknik kullanılmıştır. Öncelikle, literatürde verilen ELM sistemlerinden hem farklı hem de membran faz bileşenleri(çözücü: mineral oil+toluen; taşıyıcı-iyon değiştirici-ekstrakte edici:D2EHPA; yüzey aktif bileşen: SPAN80) bazında ekonomik olan bir ELM sistemi oluşturulmuş ve hangi ağır metal iyonunu daha etkin giderdiğini belirlemek üzere çalışmalara başlanmıştır. İlk çalışmamızda oluşturulan ELM sisteminin, iç sucul(sıyırıcı) faz miktarı ve bileşeni, membran(organik) faz miktarı ve çözücü, taşıyıcı ve yüzey aktif bileşenlerinin hacimsel oranları, emülsifiye etme hızı ve süresi, dış sucul(besleme-sürekli) faz bileşen ve miktarı için, literatürdeki verilerin yaklaşık ortalama değerleri kullanılmıştır.

Literatürdeki verilerin ortalama değerleri kullanılarak oluşturulan ELM sistemiyle yapılan ilk denemede, sistemin kurşun, çinko, kadmiyum, bakır, krom, nikel ve kobalt iyonlarından kurşun iyonunu yüksek verimle(%98,76) giderdiği görülmüştür. Buradan hareketle kirletici olarak kurşun iyonu(Pb^{2+})’nun giderimi dikkate alınarak, ELM sistemini oluşturan ve sistem kinetiği ile fiziksel özelliklerini etkileyen parametrelerin

optimum değerlerinin belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Ekonomik ve teknik yetersizlikler sebebiyle, ELM sisteminin amortismanında etkin rol oynayan ve membran faz geri kazanımı ile konsantre kirleticinin elde edildiği demülsifikasyon (emülsiyon kırma) işlemi gerçekleştirilememiştir. Literatürde(74) emülsiyon sıvı membran tekniğini kullanan birimlerin kendilerini 30 yılda amorti ettikleri ifade edilmektedir ki bu özelliğiyle emülsiyon sıvı membran tekniği diğer klasik ve ileri arıtım tekniklerine amortisman bakımından koşulsuz üstünlük sağlar.

ELM sistemini oluşturan parametrelerin optimum miktar ve derişimlerinin belirlenmesinde, sistem fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanında ekonomik faktörlerde dikkate alınmıştır. Başlangıçta sentetik olarak hazırlanmış 250mL hacminde yaklaşık 1000mgPb²⁺/L kirletici içeren dış sucul faz kullanılmıştır. Oluşturulan ELM sistemlerinin herhangi bir endüstriyel arıtma tesisinde yer alabileceği varsayımından hareketle, dış sucul faza pH ve sıcaklık şartlandırma işlemi yapılmamıştır. Dış sucul faz haricindeki diğer parametrelerin optimum değerleri belirlendikten sonra, pH ve sıcaklık şartlandırması; organik ve inorganik ligand ilavesi ile reaktör karıştırıcı hız değişimi gibi işlemlerle dış sucul faza müdahale edilerek bunların kirletici giderimi üzerine etkileri incelenmiştir.

Kirletici olarak yaklaşık 1000mgPb²⁺/L içeren 250mL hacmindeki dış sucul faz özellikleri sabit tutularak yapılan çalışmalar sonucunda; membran faz hacmi %3'ü SPAN80(sorbitan monooleat; yüzey aktif bileşen), %5'i D2EHFA(di 2-etilhekzil fosfat; C₁₆H₃₅O₄P; taşıyıcı-iyon değiştirici-ekstrakte edici bileşen) ve %92'si mineral oil+toluen(1÷1; çözücü bileşen) olmak üzere 22mL, iç sucul faz hacmi 18mL ve reaktifi 2,4N H₂SO₄(sıyırıcı bileşen), emülsifikasyon hızı 10000devir/dakika, emülsifikasyon süresi 1 dakika ve reaktör karıştırıcı hızı 300devir/dakika olmak üzere optimum değerler belirlenmiştir. Optimum parametre değerlerinin belirlenmesinde, kısa sürede(<20dakika) yüksek kirletici giderimi(>%99) ve emülsiyon stabilitesi dikkate alınmıştır. Çalışmalarda, arıtım işlemi(dispersiyon-ekstraksiyon-sıyırma/çökeltme) sonrası dış sucul faz kurşun içeriğinin 1mg/L'nin altına düşürülmesi hedeflenmiş ve bu değere optimum parametre değerleriyle oluşturulmuş ELM sistemlerinin çoğunda yaklaşılmıştır.

Optimum parametre değerleri adım adım belirlenirken, arıtımın tekrarlanabilirliğini sınamak amacıyla birbirini izleyen çalışmalarda aynı parametre değerlerine sahip ELM sistemleri oluşturulmuş, kimyasal ve fiziksel açısından bu sistemlerin genelde benzer özellikler sergiledikleri görülmüştür. Ancak sistemler arasındaki sıcaklık farkının 5°C 'ı aşması durumunda, düşük sıcaklığa sahip sistemin, kimyasal açıdan daha düşük kirletici giderimi gerçekleştirdiği görülmüştür. Sıcaklık etkisinin incelendiği çalışmada da, bu durum rahatlıkla gözlemlenmiştir.

pH, sıcaklık ve reaktör karıştırıcı hızı artışıyla kurşun gideriminin arttığı ve istenen çıkış konsantrasyonlarına ulaşmak için daha kısa süreli arıtım işleminin yeterli olduğu görülmüştür. Dış sucul faz başlangıç pH değerinin yaklaşık 7 civarına ayarlanması sonucunda hedeflenen kirletici konsantrasyonlarına ($<1\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$) ulaşılmıştır. Bununla birlikte, 20 dakika olarak belirlenen arıtım süreci içinde %99'un üzerinde kurşun giderimi elde etmek için ortam sıcaklığının 15°C 'dan yüksek olması gerektiği gözlemlenmiştir. Ayrıca hızlı kütle transferinin beraberinde emülsiyon şişmesi gibi olumsuzlukları getirdiği unutulmamalıdır. Karıştırıcı yüksekliğinin dalma noktasında olmasıyla, reaktör karıştırma işleminin daha verimli gerçekleşeceği düşünülmektedir. Çünkü, emülsiyon faz yoğunluğunun dış sucul faz yoğunluğundan düşük olması, emülsiyon fazın daima yükselme eğiliminde olma zorunluluğunu doğurur. Dolayısıyla daha etkin bir karıştırma işleminin ancak karıştırıcının yüzeye yakın yani dalma noktasında bulunması durumunda meydana geleceği açıktır ve yapılan çalışmalarla bu durum desteklenmiştir.

Dış sucul faza organik ligand olarak asetat iyonunun ilavesi kimyasal açıdan mükemmel sonuç vermiştir. Arıtım işlemi 5 dakika gibi çok kısa sürede dengeye ulaşmış ve bu zaman zarfında, dış sucul faz kirletici iyon konsantrasyonu $1000\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$ 'den $0,867\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$ değerine indirilerek %99,92 oranında kurşun giderimi elde edilmiştir. Yine tez kapsamında yapılan çalışmalarda, arıtım işlemi sonrası %99,98 arıtım verimiyle $0,211\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$ 'lik en düşük kirletici konsantrasyonuna dış sucul faza organik ligand olarak asetat ilavesiyle ulaşılmıştır, fakat emülsiyon stabilitesinin iyileştirilmesi için, farklı asetat konsantrasyonlarının farklı reaktör karıştırıcı hızlarıyla çalışılması gerekir.

ELM sistemleriyle katyon formunda kirleticilerin arıtımının mecburi sonucu olarak arıtım sonrası dış sucul faz pH değerinin düşmesi kaçınılmazdır. Bu düşüşün arıtım

işleminin hızlanmasıyla arttığı görülmüştür ki çalışmalarımızda pH değerinin arıtım işleminin ilk 5 dakikasında gerçekleşen yüksek kütle transferi sebebiyle 2 civarına düştüğü ve pH değeri düşme hızının kütle aktarım hızına paralel olarak zamanla azaldığı görülmüştür. Dolayısıyla arıtım sonrası, dış sucul fazın pH değerinin kriterlere uygun hale getirilmesi gerekmektedir. Dış sucul faza asetat iyonu ilavesi, arıtım süresi sonunda hedeflenen kirletici konsantrasyonuna sahip dış sucul faz pH değerinin yükselmesini sağladığından; dış sucul fazın arıtım sonrası pH değerinin nötralizasyonunun mu yoksa başlangıçta asetat iyonu ilavesinin mi uygun olacağına maliyet analizi yapılarak karar verilmelidir.

Mevcut tecrübelerin artırılmasına yönelik çalışmalarda; faz oranları yarıya indirilerek oluşturulan düşük maliyetli ELM sistemlerinin belirli kirletici konsantrasyonlarına ($10 \leq \text{mgPb}^{2+}/\text{L} \leq 100$) uygulanabildiği; yüksek kirletici konsantrasyonlarının ($5000 \leq \text{mgPb}^{2+}/\text{L} \leq 10000$) her ne kadar ELM sistemleri mevcut tecrübeler ışığında oluşturulmuş olsa da yüksek kütle transferi sebebiyle emülsiyon özelliklerini olumsuz yönde etkilediği ve çok nadir olmakla birlikte kurşun giderimi amacıyla işletilen bir sistemde bu tür şartlarla karşılaşıldığında, arıtım süresi azaltılıp çıkan suyun pH değerinin ayarlanarak geri devir ettirilmesinin en mantıklı yol olabileceği ifade edilebilir.

Çevre mühendisliği açısından dış sucul fazda kalan kirletici miktarı önemli olduğu için kirleticinin tam anlamıyla konsantre edilmesi geçerliliğini kaybeder. Konsantre edilen kirleticinin derişimi belirlenememesine rağmen; bileşen ve parametrelerin optimum değerleri dikkate alınarak oluşturulan ELM sisteminin, endüstriyel atıksulardan kurşun gideriminde rahatlıkla kullanılabileceği ifade edilebilir, ancak ölçek büyütme işleminin çok iyi yapılması gereklidir.

Deneysel çalışmalarda kurşun giderimi için kullanılan ELM sistemlerinin neredeyse tamamının 2^o reaksiyon kinetiğine uyduğu bulunmuştur.

Optimum parametre değerleriyle oluşturulmuş ELM sisteminin kurşun iyonu giderimine oranla daha az etkin olduğu çinko, kadmiyum ve bakır iyonları ile farklı kombinasyonlarda ağır metal iyon karışımlarına uygulanarak sistem özelliklerinin incelenmesi gerekmektedir.

Çalışmaların ileride genişletilmesi amacıyla; membran faz çözücü bileşeni olarak mineral oil ve toluen'e maliyet açısından benzeyen kerosen kullanımıyla denemeler

yapılmış ve kerosen'in hem tek başına hem de mineral oil ile birlikte kimyasal ve fiziksel açıdan daha iyi özellikler gösterdiği bulunmuştur. Buradan hareketle, membran fazda çözücü bileşen olarak kerosen'in tek başına veya mineral oil ile birlikte kullanılmasıyla oluşturulacak ELM sistemleriyle tüm parametrelerin optimum değerlerinin belirleneceği kapsamlı bir çalışma yapılabilir.

Fiziksel özellikler bakımından(koku, viskozite, yoğunluk ve işletme esnasında düşük emülsiyon faz şişmesi) kerosen'e üstünlük sağlayan mineral oil'in emülsifiye olma özelliğini iyileştirme yönünde toluen ve kerosen haricinde başka organik çözücülerle birlikte kullanıldığı sistemlerle çalışmalar yapılabilir.

Geliştirilmeye açık olmakla birlikte; membran fazda mineral oil+toluen(1÷1), SPAN80 ve D2EHPA'nın optimum değerlerinin kullanıldığı ve dış sucul faz(250mL) kirletici konsantrasyonu 1000mgPb²⁺/L olan ELM sistemleriyle, yüksek tekrarlanabilme oranıyla birlikte, sıcaklığa bağlı olarak yaklaşık 20 dakikalık arıtım süreci sonunda %99'un üzerinde kirletici giderimi elde edilerek hedeflenen kirletici konsantrasyonuna(<1mgPb²⁺/L) yaklaşılabilmektedir.

KAYNAKLAR

- 1-APHA, AWWA, WEF, 1995.** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition, Washington.
- 2-Bailey, S., Olin, T. J., Bricka, M., Andrian, D. D., 1999.** A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research*, 33, 11, 2469-2479.
- 3-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.
- 4-Bart, H. J., Marr, R., Draxler, J., Hartl, J., 1990.** Heavy metal recovery by extraction and permeation in incineration processes, *Chemical Engineering and Technology*, 13, 5, 313-318.
- 5-Bart, H. J., Ramaseder, C., Haselgrübler, T., Marr, R., 1992.** The investigation of osmosis in liquid membrane technique. Influence of key parameters, *Hydrometallurgy*, 28, 2, 253-267.
- 6-Bhowal, A., Data, S., 2001.** Studies on transport mechanism of Cr(VI) extraction from an acidic solution using liquid surfactant membranes, *Journal of Membrane Science*, 188, 1, 1-8.
- 7-Bromberg, L., Lewin, I., Warshawsky, A., 1992.** Membrane extraction of silver by di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid, *Journal of Membrane Science*, 70, 1, 31-39.
- 8-Cahn, R. P., Li, N. N., 1974.** Separation of phenol from wastewater by liquid membrane Technique, *Separation Science*, 9, 6, 505-519.
- 9-Chakraborty, R., Data, S., 1996.** Determination of membrane thickness for emulsion liquid membrane macrodrops. a new approach, *Journal of Membrane Science*, 115, 2, 129-132.
- 10-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.

11-Culp, G., Williams, R. B., 1986. Handbook of Public Water System, New York, 1113 p.

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

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

14-Droste, R. L., 1997. Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment, USA, 800 p.

15-Dzygiel, P., Wieczorek, P., 2000. Extraction of amino acids with emulsion liquid membranes using industrial surfactants and lecithin as stabilisers, Journal of Membrane Science, 172, 1&2, 223-232.

16-Eckenfelder, W. W., 1980. Principles of Water Quality Management, USA, 717 p.

17-Eroğlu, V., 1999. Su Tasfiyesi, V. Baskı, İstanbul, 314 s.

18-Frankenfeld, J. W., Cahn, R. P., Li, N. N., 1981. Extraction of copper by liquid membranes, Separation Sciences and Technology, 16, 4, 385-402.

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

20-Goto, M., Kondo, K., Nakashio, F., 1989. Extraction kinetics of copper with liquid surfactant membranes containing LIX65N and nonionic surfactant, Journal of Chemical Engineering of Japan, 22, 1, 71-78.

21-Goto, M., Matsumoto, M., Kondo, K., Nakashio, F., 1987. Development of new surfactant for liquid surfactant membrane process, Journal of Chemical Engineering of Japan, 20, 2, 157-164.

22-Goto, M., Yamamoto, H., Kondo, K., Nakashio, F., 1991. Effect of new surfactants on zinc extraction with liquid surfactant membranes, Journal of Membrane Science, 57, 161-174.

- 23-Gu, Z. M., Wasan, D.T., 1986.** Ligand-accelerated liquid membrane extraction of metal ions, *Journal of Membrane Sciences*, 26, 129-142.
- 24-Gu, Z. M., Wasan, D. T., Li, N. N., 1985.** Interfacial mass transfer in ligand accelerated metal extraction by liquid surfactant membranes, *Separation Science and Technology*, 20, 7&8, 599-612.
- 25-Gündüz, T., 1994.** Çevre Sorunları, Ankara, 200 s.
- 26-Hayworth, H. C., Ho, W. S., Burns, W. A., Li, N. N., 1983.** Extraction of uranium from wet process phosphoric acid by liquid membranes, *Separation Science and Technology*, 18, 6, 493-521.
- 27-Hsu, E. C., Li, N. N., 1985.** Membrane recovery in liquid membrane separation processes, *Separation Science and Technology*, 20, 2&3, 115-130.
- 28-Izatt, R. M., Bruening, R. L., Geng, W., Cho, M. H., Christensen, J. J., 1987.** Separation of bivalent cadmium, mercury and zinc in a neutral macrocycle-mediated emulsion liquid membrane system, *Analytical Chemistry*, 59, 2405-2409.
- 29-Izatt, R. M., Dearden, D. V., McBride, D. W., Oscarson, J. L., Lamb, J. D., Christensen, J. J., 1983.** Metal separations using emulsion liquid membranes, *Separation Science and Technology*, 18, 12&13, 1113-1129.
- 30-Kakoi, T., Horinouchi, N., Goto, M., Nakashio, F., 1996.** Selective recovery of palladium from a simulated industrial wastewater by liquid surfactant membrane process, *Journal of Membrane Science*, 118, 1, 63-71.
- 31-Kamalı, A., 1998.** Ağır Metal Kirliliğinin Sucul Ekosisteme Etkileri, Yüksek Lisans Semineri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 27 s.
- 32-Kargı, F., 1993.** Çevre Mühendisliğinde Biyoprosesler, İzmir, 261 s.
- 33-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.
- 34-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.

- 35-Kataoka, T., Nishiki, T., Kimura, S., 1989.** Phenol permeation through liquid surfactant membrane-permeation model and effective diffusivity, *Journal of Membrane Science*, 41, 197-209.
- 36-Kataoka, T., Nishiki, T., Kimura, S., Tomioka, Y., 1989.** Batch permeation of metal ions using liquid surfactant membranes, *Journal of Membrane Science*, 46, 67-80.
- 37-Kızılkaya, R., Aşkın, T., 2000.** Tarım topraklarında ağır metal kirliliği ve çevre sağlığı üzerine etkileri, *Tarımsal Çevre ve Su kirliliği Semineri*, Samsun 26-28 Eylül 2000. 165-190, Türkiye.
- 38-Lagrega, M. D., Buckingham, P. L., Evans, J. C., 1994.** *Hazardous Waste Management*, International Edition, Singapore, 1146 p.
- 39-Lizon, T. G., Ortiz, E. S. P., 2000.** Drop sizes in liquid Membrane Dispersions, *Industrial and Engineering Chemistry*, 39, 5020-5028.
- 40-Longquan, L., Cheng, W., 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, 2, 173-177.
- 41-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.
- 42-Mason, C. F., 1991.** *Biology of Freshwater Pollution*, Singapore, 351 p.
- 43-Matsumoto, M., Ema, K., Kondo, K., Nakashio, F., 1990.** Copper extraction with liquid surfactant membrane in mixco extractor, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 23, 4, 402-407
- 44-MERCK, 1990-91.** *Reagents Diagnostics Chemicals Catalogue*, Germany, 1630 p.
- 45-Mikucki, B. A., Osseo-asare, K., 1986.** The liquid surfactant membrane process: effect of the emulsifier type on copper extraction by LIX65N-LIX63 mixtures, *Hydrometallurgy*, 16, 209-229.

- 46-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.
- 47-Obrien, D. J., Senske, G. E., 1989.** Separation and recovery of low molecular weight organic acids by emulsion liquid membranes, *Separation Science and Technology*, 24, 9&10, 617-628.
- 48-Ohtake, T., Hano, T., Takagi K., 1987.** Effect of viscosity on drop diameter of W/O emulsion dispersed in a stirred tank, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 20, 5, 443-447.
- 49-Patterson, J. W., 1985.** *Industrial Wastewater Treatment Technology*, II. Edition, Boston, 454 p.
- 50-Raghuraman, B. J., Tirmizi, N. P., Kim, B-S., Wiencek, J. M., 1995.** Emulsion liquid membranes for wastewater treatment: equilibrium models for lead- and cadmium-di-2-ethylhexyl phosphoric acid systems, *Environmental Science and Technology*, 29, 4, 979-984.
- 51-Ramasader, C., Bart, H. J., 1993.** Phenomenological and mathematical description of the osmotic influence in the liquid membrane technique, *Separation Science and Technology*, 28, 1-3, 929-945.
- 52-Rautenbach, R., Machhammer, O., 1988.** Modeling of liquid membrane separation processes, *Journal of Membrane Sciences*, 36, 425-444.
- 53-Reis, M. T. A., Carvalho, J. M. R., 1993.** Recovery of zinc from an industrial effluent by emulsion liquid membranes, *Journal of Membrane Sciences*, 84, 201-211.
- 54-Ruppert, M., Draxler, J., Marr, R., 1988.** Liquid-membrane-permeation and its experiences in pilot-plant and industrial scale, *Separation Science and Technology*, 23, 12&13, 1659-1666.
- 55-Sawyer, C., McCarty, P., Parkin, G., 1994.** *Chemistry for Environmental Engineering*, Singapore, 658 p.

- 56-Shere, A. J., Cheung, H. M., 1988.** Effect of preparation parameters on leakage in liquid surfactant membrane systems, *Separation Science and Technology*, 23, 6&7, 687-701.
- 57-Stoica-Guzun, A., Juncu, G., Floarea, O., 1999.** Batch extraction of citric acid with liquid surfactant membranes, *Chemical Engineering and Technology*, 22, 1, 65-69.
- 58-Şengül, F., Müezzinoğlu, A., 1995.** Çevre Kimyası, II. Baskı, İzmir, 243 s.
- 59-Tchobanoglous, G., Burton, F., 1991.** Wastewater Engineering, Singapore, 1334 p.
- 60-Teramoto, M., Sakai, T., Yanagawa, K., Miyake, Y., 1983.** Modeling of the permeation of copper through liquid surfactant membranes by continuous operations, *Separation Science and Technology*, 18, 11, 985-997.
- 61-Teramoto, M., Sakai, T., Yanagawa, K., Ohsuga, M., Miyake, Y., 1983.** Modeling of the permeation of copper through liquid surfactant membranes, *Separation Science and Technology*, 18, 8, 735-764.
- 62-Teramoto, M., Sakuramoto, T., Koyama, T., Matsuyama, H., Miyake, Y., 1986.** Extraction of lanthanoids by liquid surfactant membranes, *Separation Science and Technology*, 21, 3, 229-250.
- 63-Thien, M. P., Hatton, T. A., 1988.** Liquid emulsion membranes and their applications in biochemical processing, *Separation Science and Technology*, 23, 8&9, 819-853.
- 64-Thomas, C., Nikolov, A. D., Wasan, D. T., 1991.** Dissipative structures in ligand-accelerated metal extraction systems, *Separation Science and Technology*, 26, 4, 539-557.
- 65-Tutkun, O., Kumbasar, R. A., Alper, E., 1991.** Sıvı membran prosesinin atıksu arıtımında kullanılması, *Ekoloji Çevre Dergisi*, 1, 29-38.
- 66-Uddin, M. S., 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.

- 67-Ulbrich, M., Marr, R., Draxler, J., 1991.** Selective separation of organic solutes by aqueous liquid surfactant membranes, *Journal of Membrane Science*, 59, 189-203.
- 68-Uslu, O., Türkman, A., 1987.** Su Kirliliği ve Kontrolü, Ankara, 364 s.
- 69-Vohra, D. K., Kaur, S., Sharma, A., 1989.** Extraction of Cr(VI) from acidic (sulphate) aqueous medium using liquid surfactant membrane emulsions, *Indian Journal of Technology*, 27, 574-576.
- 70-Wan, Y., Wang, X., Zhang, X., 1997.** Treatment of high concentration phenolic wastewater by liquid membrane with N_{503} as mobile carrier, *Journal of Membrane Science*, 135, 2, 263-270.
- 71-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, 1, 49-57.
- 72-Wan, Y., Zhang, X., 2002.** Swelling determination of W/O/W emulsion liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 196, 2, 185-201.
- 73-WHO, 1996.** Guidelines for Drinking-water Quality, Second Edition, Vol II, Geneva, 973 p.
- 74-Winston Ho, W. S., Sirkar, K. K., 1992.** Membrane Handbook, Part IX(Chapter 36, 37, 38, 39, 40), New York, 954 p.
- 75-Wodzki, R., Wyszynska, A., Narebska, A., 1990.** Two-component emulsion liquid membranes with macromolecular carriers of divalent ions, *Separation Science and Technology*, 25, 11&12, 1175-1187.
- 76-Xuan-cai, D., Fu-quan, X., 1991.** Study of swelling phenomena of liquid surfactant membranes, *Journal of Membrane Science*, 59, 183-188.
- 77-Yan, J., Pal, R., 2001.** Osmotic swelling behavior of globules of W/O/W emulsion liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 190, 1, 79-91.
- 78-Yan, N-X., Huang, S-A., Shi, Y-J., 1987.** Removal of acetic acid from wastewater with liquid surfactant membranes: an external boundary layer and membrane diffusion controlled model, *Separation Science and Technology*, 22, 2&3, 801-818.

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

Asetik asit(CH_3COOH ; $d=1,05\text{kg/L}$)	Merck
Bakır(II) sülfat($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	Merck
Çinko sülfat($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	Merck
Di(2-etilhekzil)fosfat(D2EHPA; $d=0,98\text{g/cm}^3$)	Sigma
Etil alkol	Delta
Fosforik asit(H_3PO_4 ; $d=1,71\text{kg/L}$)	Merck
İmmersiyon yağı	Carlo Erba
Kadmiyum nitrat($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	Merck
Kerosen(low odor)	Aldrich
Klorik asit(HCl ; %37; $d=1,19\text{kg/L}$)	Merck
Kobalt klorür($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Sigma
Krom(VI) oksit(CrO_3)	Merck
Kurşun nitrat($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)	Merck
Mineral oil($d=0,872\text{mg/cm}^3$)	Acros
Nikel(II) nitrat($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Ferac
Nitrik asit(HNO_3 ; %65; $d=1,4\text{kg/L}$)	Merck
Perklorik asit(HClO_4 ; $d=1,53\text{kg/L}$)	Merck
Sodyum asetat($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	Merck
Sodyum hidroksit(NaOH)	Merck
Sodyum klorür(NaCl)	Merck
Sodyum nitrat(NaNO_3)	Merck
Sorbitan monooleat(SPAN80)	Sigma
Sülfürik asit(H_2SO_4 ; %95-98; $d=1,84\text{kg/L}$)	Merck
Toluen	Carlo Erba

EK-B. Kullanılan Çözeltiler

Çözeltilerin hazırlanmasında damıtılmış ve iyon değıştirici reçineden geçirilmiş su kullanılmıştır.

Asetik asit çözeltisi	2.4 N
Fosforik asit çözeltisi	2.4 N
Klorik asit çözeltisi	2.4 N
Kurşun çözeltileri(250mL)	10, 50, 100, 250, 500, 1000, 5000, 10000mgPb ²⁺ /L
Nitrik asit çözeltisi	0.1, 1, 2.4 N
Perklorik asit çözeltisi	2.4 N
Sodyum asetat çözeltisi(250mL)	0.025 M
Sodyum asetat-klorür çözeltisi(250mL)	0.025 M
Sodyum asetat-nitrat çözeltisi(250mL)	0.025 M
Sodyum hidroksit çözeltisi	0.1, 0.01 M
Sodyum klorür çözeltisi(250mL)	0.025 M
Sodyum nitrat çözeltisi(250mL)	0.025 M
Stok kurşun çözeltisi(1L)	10gPb ²⁺ /L
Sülfürik asit çözeltileri	0.9, 1.8, 2.4, 3.6, 4.8, 7.2 N

EK-C. Kullanılan Alet ve Malzemeler

Alevli atomik absorbsiyon spektrometresi	Unicam-929
Buzdolabı	Arçelik
Dijital Stroboskop	Lutron DT-2249
Dikiş makinesi motoru	Siemens
Etüv	Nüve EX1400
Fotoğraf makinesi	Kodak
Güç kaynağı	Powerstat
Hassas terazi	Sartorius
İyon değiştirici	Stat Micromeg
Jar testi cihazı	Velp Scientifica F.6/s
Kronometre	Armfield
Mikroskop	Olympus
Mikser	Elektromag M11
pH metre	Metler Toledo MP120
Sıvı pompası	Multifix
Takometre	Lutron DT-2236
Termometre	
Termostatl(ısıtma-soğutma) dolap	Isco

EK-D. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi

Atomik absorbsiyon spektroskopisi, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları absorblaması esasına dayanır.

Oda sıcaklığında atomlar genellikle temel haldedir. Bunlar alev sıcaklığında gaz halindeyken ışın absorblayarak uyarılırlar. Bir maddenin ışın veya elektromanyetik enerji absorblaması iki basamaklı bir olaydır. Olayın birinci basamağında; ışın veya enerji absorblayan atom, iyon veya molekül uyarılmış hale geçer. İkinci basamakta ise uyarılmış haldeki atom, iyon veya molekül enerjisini boşaltarak eski haline dönerler. Bu esnasında çok az bir ısı açığa çıkar. Bu ısı çok az olduğundan ortamda önemli bir değişikliğe neden olmaz. Uyarılmış atomların ömrü çok kısadır($<10^{-8}$ s) ve bu nedenle uyarılmış madde konsantrasyonu çok küçüktür.

Atomik absorbsiyon spektrometrik(AAS) metodu, numunenin alev içine emilerek atomize edilmesi açısından alev fotometresine benzer. Temel fark alev fotometresinde yayılan ışın ölçüldüğü halde, AAS'de alev içerisinden geçirilen ışın önce monokromatöre, oradan da dedektöre gönderilerek alevde atomize edilen metalin absorbe ettiği ışın miktarı ölçülür. Alev emisyonu ile ölçümü güç olan pek çok metal için AAS çok hassas sonuçlar vermektedir.

Atomik absorbsiyon cihazları; a-ışın kaynağı, b-numune kabı, c-monokromatör, d-dedektör, e-indikatör olmak üzere beş kısımdan oluşur. Işın kaynağı olarak genelde tek veya çok elementli çukur katotlu lambalar kullanılır. Lambadan elde edilen ışınlar bir demet halinde analizi yapılacak element buharlarını ihtiva eden atomizer bekine gelir. Burada demet ışınlarının önemli bir kısmı absorbe edilir. Absorbsiyon bek alevinde tayini yapılacak maddenin konsantrasyonu ile orantılı olarak artar. Bek alevinde absorblanıp emisyonla uğratılan ışınlar uzayın her yönüne dağılır. Bunlardan pek az bir kısmı ışın kaynağından çıkan ışınlar haricindeki ışınları absorbe eden bir filtreden geçirilir. Işın kaynağından çıkan ve analizi yapılan maddenin miktarıyla orantılı olarak azalan ve filtreden geçerken diğer ışınlardan da arınan ışınlar bir mercekle takımında bir araya toplanır ve monokromatöre düşürülür. Işın demeti monokromatörde dalga boylarına göre ayrılarak istenen dalga boyundaki ışınlar bir dedektöre düşürülerek şiddetleri kaydedilir.

Bir element veya molekülün başka bir maddenin tayinini engellemesine *girişim* denir. Girişim, tayini yapılan maddenin miktarını azaltabilir veya arttırabilir. AAS'de girişimler kaynaklarına göre beş gruba ayrılırlar:

1-*Kimyasal Girişimler*: Bir numunede tayini yapılan maddenin dışında kalanlara *matriks* denir. Matriks içinde bulunan bazı elementler veya gruplar tayini yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığında atom veya gruplar halinde bulunurlar. Bunlardan birinin atomları veya grupları tayini yapılacak elementin atomlarıyla reaksiyona girerler ve yeni bir madde meydana getirirler. Bu yeni madde çalışma ortamındaki sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda atomlarına ayrıldığından, tayini yapılan madde noksan bulunur.

2-*Fiziksel Girişimler*: Fiziksel girişim, analizi yapılacak maddenin ve standartların fiziksel hallerinin farklı olmasından ileri gelir. Bu fiziksel girişimlerde çözelti veya standartların; a-akıcılıklarının, b-sisleşme oranlarının, c-yoğunluklarının farklı olmasından ileri gelir.

3-*Spektral Girişimler*: Spektral girişimler, tayini yapılan elementin rezonans çizgisinin bir başka maddenin rezonans çizgisiyle çakışması veya başka maddenin verdiği spektral bandın altında kalarak maskelenmesi şeklinde ortaya çıkar.

4-*İyonlaşma Girişimleri*: Bu tür girişimler tayini yapılacak maddenin iyonlaşmasından meydana gelir. İyonlaşan taneciğin spektrumu Nötral taneciğin spektrumundan farklı olacağından, tayini yapılan madde eksik bulunur.

5-*Zemin Girişimleri*: Bu tür girişimler, dalga boyuna bağlı olmadan geniş bir band şeklinde ortaya çıkar ve tayini yapılan maddenin konsantrasyonunun yüksek çıkmasına neden olur. Bu girişimin iki sebebi vardır. Bunlar; a-çalışma ortamında bazı maddelerin moleküllerden oluşan bir perde meydana getirmeleri ve perdenin kaynaktan gelen ışık demetini absorblaması, b-çalışma sıcaklığında grafit fırından kopan parçacıkların veya oluşan dumanın kaynaktan gelen ışık demetini dağıtması ve böylece yapay bir absorbsiyon meydana çıkmasıdır.

ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında Rize'nin Çamlıhemşin ilçesinde doğdum. 1987 yılında Ankara Lisesi'nden, 1992 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi(O.M.Ü.) Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldum. Yüksek lisans eğitimimi 1995 yılında O.M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde tamamladım. Ocak 1994 tarihinden buyana 1,5 yılı Fen Bilimleri Enstitüsü kadrosunda olmak üzere O.M.Ü. Mühendislik Fakültesi kadrosunda araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım. Evliyim ve bir kız çocuğu sahibiyim.

