



T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNE İLE
SİYANÜR GİDERİMİ

Halis ŞİMŞEK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

TEZ DANIŞMANI

Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA

109917

GEBZE

2001



Halis ŞİMŞEK'in tez çalışması, G.Y.T.E Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29.05.2001 tarih ve 2001/1/13 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA
(Tez Danışmanı)

ÜYE : Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

ÜYE : Prof. Dr. Vefa AHSEN

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 22.06.2001 tarih ve 2001/1/15 sayılı kararı.





ÖZET

Bu çalışmada, ticari olarak üretilen bir anyonik reçine (Purolite A-250) kullanılarak sulu çözeltilerden siyanür iyonları giderilmiştir. Kesikli sistemde sulu çözeltide bulunan siyanür iyonlarının giderimi üzerine sıcaklık (T), çalkalama hızı (ω), pH ve reçine partikül boyutu (d_R) gibi değişkenlerin iyon değişim dengesi üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine uygunluğu analiz edilmiştir. Kolon çalışmasında ise iyon değişim breakthrough davranışları üzerine reçine yüksekliği ve sıvı akış hız etkileri araştırılmıştır.

Purolite A-250 tipi anyon değiştirici reçinenin siyanür için 50-1200 mgCN⁻/l konsantrasyon aralığındaki adsorpsiyon kapasitesinin (q_{max}), 44 mgCN⁻/g reçine olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca en uygun karıştırma hızı 150 rpm, en uygun pH aralığı da 10.0-10.50 arasında bulunmuştur. Bütün değişkenlerden elde edilen sonuçların en iyi Freundlich izotermine uyduğu görülmüştür. 20-50 °C sıcaklık aralığında sıcaklık artışı ile adsorplanan siyanür miktarının arttığı, bu sıcaklık aralığında $\Delta H^\circ = 5.1$ kcal/mol ve $\Delta S^\circ = 21.76$ kcal/°K mol olduğu bulunmuştur. 20 °C’de $\Delta G^\circ = 1.516$ kcal/mol iken 50 °C’de 1.314 kcal/mol’dür.

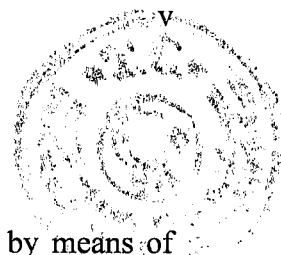
İyon değişim denge çalışmalarından elde edilen Freundlich izoterm sabitleri ile, adsorpsiyonu etkileyen parametreler (pH, ω ve T) arasındaki ilişki analiz edilmiş ve bu ilişki aşağıdaki denklemle ifade edilmiştir.

$$a_F = 0.1931 + 0.1195 (pH) - 9.66 \cdot 10^{-4} (T) - 6.12 \cdot 10^{-3} (\omega) \quad (4-9)$$

$$K_F = 1.5638 (pH)^{-4.875} (T)^{0.0645} (\omega)^{2.1075} \quad (4-10)$$

İyon değişim kolon çalışmasında; kolondaki reçine yüksekliği arttıkça giderilen siyanür miktarının arttığı, breakthrough noktasına ve kolonun tüketim (atılım) noktasına daha geç ulaşıldığı tespit edilmiştir. Kolon-reçine yüksekliği arttıkça, kinetik model hız sabiti k_1 lineer olarak azalmakta ve q_0 ise artmakta olup, kolon yüksekliği ile k_1 ve q_0 arasındaki matematiksel ilişki, denklemlerle ifade edilmiştir. Kolondaki çözelti akış hızı arttıkça kinetik model hız sabiti k_1 lineer olarak artmakta ve q_0 ise azalmaktadır. Yine çözelti akış hızı ile k_1 ve q_0 arasındaki matematiksel ilişki denklemlerle ifade edilmiştir.

SUMMARY



In this study, cyanide ions were removed from aqueous liquids by means of commercial anionic resin (Purolite A-250). While working for the removal of cyanide ions in aqueous solutions in batch systems, the effects of temperature (T), stirring velocity (ω) and particle size (d_R) were analysed. The data was analysed and conformance to Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms were checked. In the column experiments, the effects of resin level and fluid velocity were analysed according to ion exchange breakthrough behaviours.

It was observed that the adsorption capacity ($q_{\max}$) of Purolite ion exchanger resin was 44 mgCN⁻/g for 50-1200 mgCN⁻/l cyanide concentration. Also it was investigated that optimum pH was between 10.0-10.50 and optimum stirring velocity was 150 rpm. The results of data from all of the variables show that all the results are conformed to Freundlich isotherm. It was found that if the temperature increases between 20-50 °C the adsorbed cyanide amount increases to $\Delta H^0 = 5.1$ kcal/mol and $\Delta S^0 = 21.76$ kcal/^oKmol. While 20 °C ΔG^0 is equal to 1.516 kcal/mol, 50 °C is equal to 1.314 kcal/mol.

The relation between The Freundlich isotherm constants that were obtained from ion-exchange studies and the parameters affecting adsorption (pH, ω and T) were analysed. This relation is shown with the equation below:

$$a_F = 0.1931 + 0.1195 (\text{pH}) - 9.66 \cdot 10^{-4} (T) - 6.12 \cdot 10^{-3} (\omega) \quad (4-9)$$

$$K_F = 1.5638 (\text{pH})^{-4.875} (T)^{0.0645} (\omega)^{2.1075} \quad (4-10)$$

At the ion-exchange column study it was observed that when the level of resin in the column increases removed cyanide amount increases as well, it was also recorded that breakthrough point and finishing point were reached late. When column-resin height increases, velocity constant k_1 of kinetic model decreases linearly and q_0 increases. The mathematical relation between column height, k_1 and q_0 was defined with equations.

While the fluid flow velocity in the column increases, the kinetic model constant k_1 increases linearly and q_0 decreases. Again the mathematical relation between fluid flow velocity, k_1 and q_0 was defined with equations.

TEŞEKKÜR



Dünya literatürü ile yarışabileceğim bir konuda bana çalışma imkanı sağlayan, yönlendirme ve desteği ile tez çalışmamın tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, derin hoşgörü sahibi değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Mehmet KOBYA 'ya,

Bize rahat ve huzurlu bir çalışma ortamı sağlayan ve bilim adına yaptığımız bütün çalışmaları destekleyen, Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU 'ya, bilhassa matematiksel hesaplamalar konusunda ilgi ve önerileriyle bu çalışmaya katkıda bulunan Çevre Mühendisliği Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU 'na,

Tüm tez çalışmalarım boyunca ihtiyacım olduğunda yardımlarını gördüğüm Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Yrd.Doç.Dr. M. Salim ÖNCEL 'e, siyanür konusundaki çalışmalarından yararlandığım Arş. Gör. Coşkun AYDINER 'e ve yine Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki tüm çalışma arkadaşlarımın her birine,

Laboratuvar çalışmalarına tecrübeleri ile ışık tutan Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Yrd.Doç.Dr. Aziz TANRISEVEN 'e,

Her konuda olduğu gibi bu konuda da sürekli yanımda olan özveri dolu, destek ve ilgisini esirgemeyen Kimya Bölümü Arş. Gör. sevgili eşim Şenay ŞİMŞEK'e,

Bütün öğrenim hayatım boyunca hiç bir fedakarlıktan kaçınmayan aileme, en içten minnet ve şükran duygularıyla teşekkür ederim.

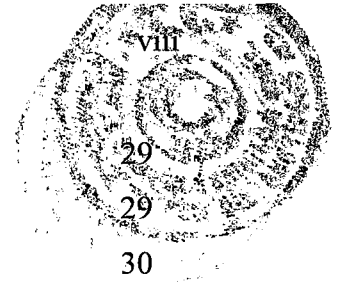
Mayıs 2001

Halis ŞİMŞEK

İÇİNDEKİLER DİZİNİ



ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Konunun Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	2
2. ATIKSULARDAKİ SİYANÜR KİRLİLİĞİ ve ARITIMI	4
2.1. Siyanür Kirliliği	4
2.2. Siyanür Bileşikleri	4
2.3. Siyanürün Kaynakları	6
2.4. Siyanürün Toksisitesi	10
2.5. Siyanür Arıtım Teknolojileri	13
2.5.1. Biyolojik Arıtma Prosesleri ile Siyanür Giderimi	14
2.5.2. Kastone Prosesi ile Siyanür Giderimi	15
2.5.3. Elektrokimyasal Proseslerle Siyanür Giderimi	16
2.5.4. Membran Proseslerle Siyanür Giderimi	19
2.5.5. Fiziko-Kimyasal Proseslerle Siyanür Giderimi	20
2.5.5.1. Klor Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi	20
2.5.5.2. Hipoklorit Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi	23
2.5.5.3. Hidrojen Peroksit Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi	25
2.5.5.4. Permanganat Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi	26
2.5.5.5. CUROX® Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi	26
2.5.5.6. Ozon Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi	27



2.5.5.7. O ₃ /UV Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi	29
2.5.5.8. SO ₂ /Hava Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi	29
2.5.5.9. Kimyasal Çöktürme ile Siyanür Giderimi	30
2.5.5.10. Buharlaştırma ile Siyanür Giderimi	30
2.5.5.11. Adsorpsiyon ile Siyanür Giderimi	31
2.5.5.12. İyon Değiştiriciler ile Siyanür Giderimi	31
2.6. İyon Değişimi ve İyon Değiştiriciler	34
2.6.1. Katyon İyon Değiştiriciler	36
2.6.1.1. Kuvvetli Asit Katyon Değiştiriciler	36
2.6.1.2. Zayıf Asit Katyon Değiştiriciler	37
2.6.2. Anyon İyon Değiştiriciler	38
2.6.2.1. Kuvvetli Baz Anyon Değiştiriciler	37
2.6.2.2. Zayıf Baz Anyon Değiştiriciler	38
2.6.3. Organik Kökenli İyon Değiştiriciler	39
2.6.4. İnorganik İyon Değiştiriciler	40
2.7. Adsorpsiyon İzotermi	40
2.7.1. Langmuir İzotermi	41
2.7.2. Freundlich İzotermi	43
2.7.4. Temkin İzotermi	43
3. MATERYAL VE METOD	45
3.1. Materyal	45
3.1.1. Kullanılan Reçinenin Özellikleri	45
3.1.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler	46
3.1.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar	46
3.2. Metod	46
3.2.1. Kesikli Sistemde Siyanür İyonu Giderimi	46
3.2.1.1. İyon Değişim Denge Çalışmaları	47
3.2.2. Kolon Sisteminde Siyanür İyonu Giderimi	47
3.2.3. Siyanür İyonunun Analizi	48
3.2.4. Deneysel Sonuçların Analizi	49
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	50
4.1. Kesikli Sistem Deneyleri	50

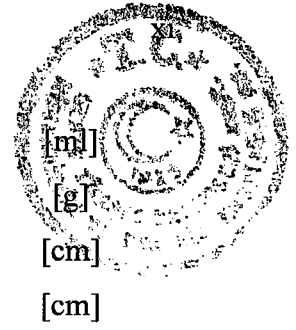
4.1.1. Siyanür İyonu Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Siyanür İyonu Konsantrasyonunun Etkisi	51
4.1.2. Siyanür İyonu Giderimi Üzerine Reçine Miktarının Etkisi	53
4.1.3. Siyanür İyonu İyon Değişim Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	56
4.1.3.1. Siyanür İyonu Giderimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi	56
4.1.3.2. Siyanür İyonu Giderimi Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi	63
4.1.3.3. Siyanür İyonu Giderimi Üzerine pH 'nın Etkisi	66
4.1.3.4. Siyanür İyonu Giderimi Üzerine Reçine Partikül Boyutunun Etkisi	72
4.2. pH, T, ω ve d_R 'nin Denge Sabitleri ile İlişkisi	76
4.3. Siyanür İyonu Giderimi İyon Değişim Kolon Deneyleri	76
4.3.1. Sabit Yataklı İyon Değişim Kolon Davranışı ve Analizi	76
4.3.2. Siyanür Giderimi Üzerine Yatak Yüksekliğinin Etkisi	80
4.3.3. Siyanür İyonu Giderimi Üzerine Akış Hızının Etkisi	83
5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME	86
6. ÖNERİLER	89
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	97

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ



a_F :	Langmuir izoterm sabiti	[dm ³ /mg]
a_T :	Temkin izoterm (Toth) sabiti	[dm ³ /mg]
a_L :	Freundlich izoterm sabiti	[dm ³ /mg]
C_e :	Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu	[mg/l]
C_o :	Başlangıç siyanür iyonu konsantrasyonu	[mg/l]
C_B :	Çözeltinin breakthrough konsantrasyonu	[mg/l]
C_L :	Çözeltinin işletme sınır konsantrasyonu	[mg/l]
C_t :	Kolon çıkış suyu siyanür konsantrasyonu	[mg/l]
d_R :	Reçine tane boyutu	[μm]
EPA:	Çevre Koruma Teşkilatı	[-]
İSKİ:	İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi	[-]
k_1 :	Kinetik kolon boyutlandırma hız sabiti	[dak ⁻¹]
K_a :	HCN 'nin iyonlaşma denge sabiti	[-]
k_a :	Adsorpsiyon hız sabiti	[dak ⁻¹]
k_d :	Desorpsiyon hız sabiti	[dak ⁻¹]
K_F :	Freundlich izoterm sabiti	[dm ³ /g]
K_g :	Adsorpsiyon prosesinde gözlenen dengesabiti	[dm ³ /g]
K_L :	Langmuir izoterm sabiti	[dm ³ /g]
K_s :	Reçine ile siyanür iyonları arasındaki denge sabiti	[-]
K_T :	Temkin izoterm sabiti	[dm ³ /g]
M.	Kolonda kullanılan adsorbentin miktarı	[g]
pH:	Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu	[-]
qe:	Birim reçine ağırlığı başına adsorplanan siyanür miktarı	[mg/g]
Q_L :	Kolondan geçen sıvının debisi	[mg/g]
q_o :	Adsorbe edilen çözünenin maksimum katı faz konst.	[ml/dak]
q_{max} :	Adsorplanan maksimum siyanür konsantrasyonu	[mg/g]
R	Gaz sabiti	[J/mol °K]
S:	Adsorbentin toplam yüzey alanı	[m ²]
T:	Sıcaklık	[°K, °C]
X_o :	Katı fazdaki denge konsantrasyonu	[mg/l]
V:	Çözelti hacmi	[ml]

V_T : Kolondan geçen sıvı hacmi
 W_R : Reçine miktarı
 Z_s : Adsorpsiyonun gerçekleştiği bölgenin yüksekliği
 Z : Kolon yüksekliği



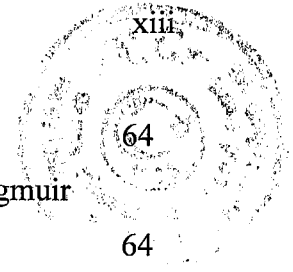
Greek Harfleri:

ω :	Karıştırma (çalkalama) hızı	[rpm]
θ :	Adsorbentin yüzey kesri	[mg/10 ³ l]
ΔH° :	Adsorpsiyonun entalpi değişimi	[kcal/mol]
ΔS° :	Adsorpsiyonun entropi değişimi	[kcal/°Kmol]
ΔG° :	Gibbs serbest enerji değişimi	[kcal/mol]



ŞEKİLLER DİZİNİ

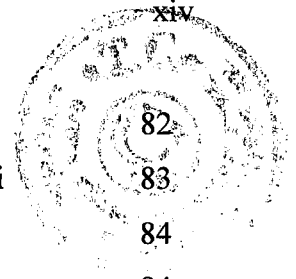
Şekil	Sayfa
2.1. pH 'ya Bağlı Olarak HCN ve CN ⁻ Çözelti Dengesi	5
2.2. Siyanür iyonlarının Sıvı Membran Sisteminde Çift Yönlü Taşınımı	19
2.3. Kimyasal Klorlama İle Kesikli Siyanür Giderim Prosesi	23
2.4. Alkali Klorlama İle Siyanür Giderme Prosesi	24
2.5. Siyanür İçeren Durulama Banyosu Atıksularından Suyun Geri Kazanımı	34
3.1. Siyanür İyon Değişim Kolon Deneilerine Ait Deney Düzenneği	48
4.1. Kullanılan Prolute A-250 Tipi Anyon Değiştirici Reçinenin Başlangıç Siyanür İyonuna Göre Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi	51
4.2. Purolite A-250 tipi Anyon Değiştirici Reçine ile Siyanür İyonlarının Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Siyanür İyonu Konsantrasyonu Etkisi	52
4.3. Purolite A-250 tipi Anyon Değiştirici Reçine ile Siyanür İyonlarının Yüzde (%) Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Siyanür İyonu Konsantrasyonu Etkisi	53
4.4. Siyanür İyonlarının Giderimi Üzerine Reçine Miktarının (w_R) Etkisi	54
4.5. Yüzde Siyanür İyonlarının Giderimi Üzerine Reçine Miktarının (w_R) Etkisi	54
4.6. Farklı Karıştırma Hızlarında Siyanür İyonlarının Giderimi Üzerine Reçine Miktarının (w_R) Etkisi	55
4.7. Farklı Sıcaklıklarda Konsantrasyon Değişimine Bağlı Olarak Adsorplanan Siyanür Miktarı (q_e)	57
4.8. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Verilerin Langmuir İzotermine Göre Analizi	58
4.9. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Verilerin Freundlich İzotermine Göre Analizi	59
4.10 Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Verilerin Temkin İzotermine Göre Analizi	59
4.11. İyon değişim izoterm sabitlerinin sıcaklık ile değişimi ($r^2 = 0.956$)	62
4.12. Kullanılan Reçine ile Siyanür İyonlarının Giderim Dengesi Üzerine	



Karıştırma Hızının Etkisi

- 4.13. Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen Verilerin Langmuir İzotermine Göre Analizi 64
- 4.14. Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen Verilerin Freundlich İzotermine Göre Analizi 65
- 4.15. Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen Verilerin Temkin İzotermine Göre Analizi 65
- 4.16. Başlangıç CN^- İyonu Konsantrasyonuna Göre pH 'nın Değişimi 67
- 4.17. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında pH'nın q_e 'ye Göre Değişimi 68
- 4.18. Siyanür İyonlarının Kullanılan Reçine ile Giderim Dengesi Üzerine pH' nın Etkisi. 69
- 4.19. Farklı pH' larda Elde Edilen Verilerin Langmuir İzotermine Göre Analizi. 70
- 4.20. Farklı pH' larda Elde Edilen Verilerin Freundlich İzotermine Göre Analizi. 70
- 4.21. Farklı pH' larda Elde Edilen Verilerin Temkin İzotermine Göre Analizi. 71
- 4.22. Farklı Reçine Tane Boyutlarında Elde Edilen Verilerin Siyanür İyonu Giderimine Etkisi 73
- 4.23. Farklı Tane Boyutlarından Elde Edilen Verilerin Langmuir İzotermine Göre Analizi. 74
- 4.24. Farklı Tane Boyutlarından Elde Edilen Verilerin Freundlich İzotermine Göre Analizi. 74
- 4.25. Farklı Tane Boyutlarından Elde Edilen Verilerin Temkin İzotermine Göre Analizi. 75
- 4.26. Sabit Yatak İyon Değiştirici Kolonda Sıvı ve Katı Faz Konsantrasyonları 77
- 4.27. Bir Sabit Yatak İyon Değiştirici Kolonda Tipik bir Breakthrough Eğrisinin Özellikleri 79
- 4.28. Kolondaki Farklı Reçine Yüksekliklerinde Siyanür Giderimi 81
- 4.29. Kolondaki Farklı Reçine Yüksekliklerinde ; $\ln[(C_0/C_t)-1]$ ile V_T Arasındaki İlişki 81
- 4.30. Kolondaki Reçine Yüksekliği ile Hız Sabitleri Arasındaki İlişki 82

4.31. Kolondaki Reçine Yüksekliği (h) ile q_0 Arasındaki İlişki	82
4.32. Farklı Akış Hızlarında Sabit Yataklı Kolonda Siyanür Giderimi	83
4.33. Farklı Akış Hızlarında ; $\ln[(C_0/C_t)-1]$ ile V_T Arasındaki İlişki	84
4.34. Kolona Uygulanan Debiler ile Hız Sabitleri Arasındaki İlişki	84
4.35. Kolona Uygulanan Debiler ile q_0 Arasındaki İlişki	85



ÇİZELGELER DİZİNİ



Tablo

2.1.Çeşitli Endüstriyel Proseslerde Kullanılan ve Proses Atıklarında Ortaya Çıkan Siyanür Bileşik ve Kompleksleri	6
2.2. Kaplama Atıksularında Tipik Siyanür Konsantrasyonları	7
2.3.Kömür Gazlaştırma ve Koklaştırma Atık Sularında Tipik Siyanür Konsantrasyonları	8
2.4. Bazı Endüstriyel Atıksularda Bulunan Siyanür Konsantrasyonları	9
2.5.Çeşitli Ülkelerde Endüstriyel Atıksuların Kanalizasyona Deşarjında Öngörülen Maksimum Siyanür Konsantrasyonları	11
2.6. Farklı Yaşam Formları İçin Siyanürün Toksisitesi	12
2.7. Bazı Ülkeler ve Uluslararası Organizasyonlar Tarafından İçme Sularında Müsaade Edilen Maksimum Siyanür Konsantrasyonları	12
2.8. Siyanür Gideriminde Atıksu Arıtım Proseslerinin Genel Verimlilikleri	13
3.1. Çalışmada Kullanılan Purolite A-250 Tipi Anyonik Reçinenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	45
4.1. Farklı Sıcaklıklarda Hesaplanan İzoterm Sabitleri	49
4.2 Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri	60
4.3. Langmuir İzotermi İçin Gözlenen Denge Sabiti (K_a) Değerleri	61
4.4. Farklı Karıştırma Hızlarında Hesaplanan İzoterm Sabitleri.	61
4.5. Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri.	66
4.6. Farklı pH 'larda Hesaplanan İzoterm Sabitleri	66
4.7. Farklı pH 'larda Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri	72
4.8. Farklı Tane Boyutlarında Hesaplanan İzoterm Sabitleri	72
4.9. Farklı Tane Boyutlarında Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri	75
4.10. Kolondaki Farklı Reçine Yüksekliklerine Ait " k_1 " ve " q_0 " değerleri	75
4.11. Kolona Uygulanan Farklı Debilere Ait " k_1 " ve " q_0 " değerleri	82



1. GİRİŞ

1.1. Konunun Anlam ve Önemi

Teknolojik gelişmelere paralel olarak gün geçtikçe artan çevre sorunlarının önemli boyutlara ulaştığına şahit olmaktayız. Doğal kaynaklarımızın başında gelen suya olan ihtiyacımız, gerek ilerleyen endüstrileşme gerekse her geçen gün artan nüfus ile artmaktadır. Buna karşın su kaynaklarımız giderek azalmakta ve mevcut kaynaklar kirlenme riski ile karşı karşıya kalmaktadır. Doğal kaynakların sınırlılığı ve bizden sonraki nesillerinde bu kaynaklardan faydalanmaları gerektiğinden doğal kaynakların korunması gerekliliği çevre bilincini ortaya çıkarmıştır. Çevre değerlerinin karşısında ise kirleticiler durumunda olan fakat ondan vazgeçilemeyeceği de bir gerçek olan sanayileşme durmaktadır. Tüm dünya ülkeleri bu konuda Sürdürülebilir Kalkınma Prensiplerini ortaya koymuş olup, bu prensiplere mutabık kalmışlardır. Çevreye verilen zararlı etkiler çeşitli arıtma teknolojileri ile arıtılarak minimize edilecektir. Günümüzde Çevre Mühendisliği disiplininin en önemli uğraşı alanlarından biride mevcut doğal su kaynaklarının korunması ve arıtımı, endüstriyel atıksuların ise mevcut yasalar çerçevesinde en optimum şekilde bertaraf edilmesidir.

Ülkemizde endüstriyel kirlenme kontrolü konusunda 1974 yılına kadar bir yasal düzenleme bulunmamaktadır. 1974 yılında 1380 sayılı Su Ürünleri Kanunu çerçevesinde endüstriler için deşarj standartları getirilmiştir. 1983 tarihli Çevre Kanununda endüstriyel kirlenme kontrolü, genel kirlenme kontrolü çerçevesinde belirli esaslara bağlanmıştır. Bunların dışında Belediyelerce ön arıtma standartları yürürlüğe konulmuştur. Bunların ilki "İSKİ, Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği" 'dir. Bu yönetmeliği İzmit ve Adana 'da yürürlüğe giren ön arıtma standartları izlemiştir. Bu yasal zorunluluklarla birlikte çevre bilincinin sanayi ve üretimin her aşamasında öneminin daha da artması etkili arıtma teknolojilerinin sanayideki uygulamalarını arttırmıştır. Ortaya konulan mevcut arıtım sistemlerinin geliştirilmesi ve yeni arıtım teknolojilerinin geliştirilmesi konusunda araştırmaların ve arayışların sürekli devam edeceği bir gerçektir.

Atıksulardan kirleticilerin gideriminde kullanılan proseslerden biri iyon değişim teknolojileridir. Bu arıtım teknolojisi, etkili giderme verimlerinin yanısıra



seçici özelliklerinden dolayı en çok tercih edilen prosesler arasında yer almaktadırlar. Atıksulardaki anyon ve katyon türlerinin gideriminde oldukça başarılıdır. Kimya sanayinde polimer teknolojisindeki gelişmelere paralel olarak yeni birçok anyonik ve katyonik reçine sentezlenerek piyasaya sunulmaktadır. Atıksu arıtımında kullanılan reçineler; maksimum ayırma verimi sağlamanın yanı sıra, rejenere edilebilirliği, kullanım pH aralığının geniş olması gibi özellikler dikkate alınarak üretilmektedir.

Birçok kimyasal bileşik organik ve anorganik endüstriyel kimya endüstrisinde sıkça kullanılmaktadır. Bu yüzden, bu proseslerden çevre kirliliğine yol açacak birçok tehlikeli ve toksik bileşik içeren atıksular oluşmaktadır. Atıksu arıtımında atıksu içindeki bazı kimyasal bileşiklerin özel olarak ele alınması gerekir. Bu tür bileşikler çevre üzerinde oldukça fazla tehlike oluşturmaktadır. Çevre Koruma Ajansı (EPA), 1982 'de 297 spesifik kimyasal bileşiği tehlikeli madde kategorisine almışken, bugün bu maddelerin sayısı binlerle ifade edilecek sayılara ulaşmıştır. Bu tehlikeli maddeleri içeren listede, organik ve anorganik ağır metal bileşiğinin yanı sıra; siyanür ve siyanür bileşikleride bulunmaktadır. Bu maddelerin bir kısmı konvansiyonel arıtma prosesleri ile arıtılırken, bir kısmıda ancak spesifik arıtım prosesleriyle arıtılabilmektedir.

1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Endüstriyel atıksularda ortaya çıkan en önemli inorganik kirleticilerden biri de siyanürdür. Siyanür kirliliğinin en önemli kaynağı metal kaplama proses atıksularıdır. Metal Kaplama işlemlerinde; kaplama banyolarında siyanür konsantrasyonu 4.000-67.000 mgCN/l ve durulama sularında ise 50-600 mgCN/l arasında değişmektedir (Patterson, 1985; Benefield, *et al.*, 1982). Siyanür su ortamlarındaki yaşam üzerine akut ve kronik etkilerinden dolayı artırılması gereken bir kirleticidir. Çok yüksek bir toksisiteye sahip olan siyanür atıksuları için EPA, 37.85 m³/gün 'den daha fazla atıksu deşarj eden kaplama tesisleri için ön arıtma için 1 mg/l ve ortalama günlük çıkış için ise 0.1 mg/l toplam siyanür konsantrasyonuna müsaade etmektedir. Atıksulardan siyanür gideriminde birçok proses kullanılmaktadır Siyanürün düşük konsantrasyonlarında biyolojik parçalanabilirliği mümkündür. Ancak, endüstriyel atıksularda siyanürün yanı sıra birçok kirleticinin bulunması biyolojik arıtımı güçleştirmektedir. Ayrıca sistemin kontrolü pH, sıcaklık,

mikroorganizma türü, besi maddesi gibi parametrelere bağlıdır. Bundan dolayıdır ki endüstriyel atıksulardan siyanür daha çok fiziko-kimyasal arıtım ile giderilmektedir. Atıksulardaki serbest siyanür iyonlarının sentetik iyon değiştiriciler ile etkili bir şekilde giderilebilmesi mümkündür.

Bu yüzden, endüstriyel atıksularda önemli bir kirletici olarak ortaya çıkan siyanür iyonun, bir anyonik iyon değiştirici reçine kullanılarak giderimi incelenmiştir. Öncelikle anyon değiştirici reçineler ile siyanür iyonlarının giderilmesi üzerine pH, sıcaklık, siyanür konsantrasyonu, reçine miktarı gibi birçok parametrenin etkisi araştırılarak iyon değişim denge izoterm eşitliklerine uygunluğu analiz edilerek, iyon değişim sabitleri belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise, değişik siyanür iyon konsantrasyonlarında, farklı akış hızı ve kolon yüksekliğinde çıkış siyanür konsantrasyonlarının değişimi izlenmiştir. *Breakthrough* eğrilerine (S-tipi eğriler) uygunluğu analiz edilmiştir.

2. ATIKSULARDAKİ SİYANÜR KİRLİLİĞİ ve ARITIMI

2.1. Siyanür Kirliliği

Siyanür iyonu (CN^-), çok zayıf bir asit olan hidrosiyanik asidin (HCN) anyonudur. HCN ; -14°C erime ve 26°C kaynama noktasına sahip acı badem kokusunda uçucu bir bileşiktir. Suda kolayca çözünür ve canlılar üzerinde toksik etkiye sahiptir.

Siyanür iyonu, sulu çözeltilerde eksi yüklüdür ve karbon ile azot arasında kuvvetli bir bağ ($\text{C}\equiv\text{N}$) içerir. Doğada gaz, sıvı ve kristal formlarda bulunur. Siyanürün kompleks ve bileşikleri toksiktir. Bu sebeple siyanür iyonu, büyük çevresel etkilere sebep olabilecek özelliktedir, diğer bileşikler ve atıklarla beraber, düşük pH değerlerinde HCN gazı oluşumu ile kolayca aktif hale geçebilmektedir.

2.2. Siyanür Bileşikleri

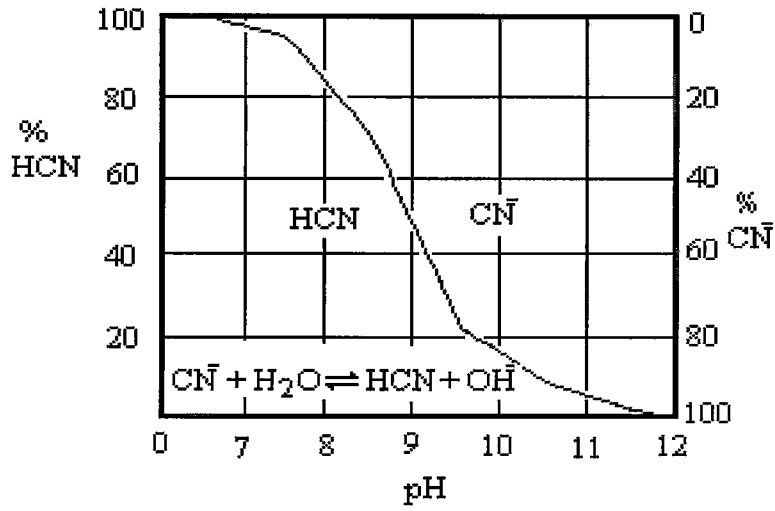
Hidrosiyanik asit sulu çözeltilerde genel olarak moleküler düzeyde çözünür.



25°C 'de, reaksiyonun denge asitlik sabiti, $K_a=7.2\times 10^{-10}$ 'dur. pH 'ya bağlı olarak çözeltilerde oluşacak HCN miktarı aşağıda verilen reaksiyon denge denklemi uyarınca belirlenir:

$$\frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{7.2\times 10^{-10}}{[\text{H}^+]}$$

Burada $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ ve $\text{pK}_a = -\log [K_a]$ dır ve 25°C 'de HCN için pK_a değeri, ~ 9.14 olup, siyanür içeren çözeltilerde, HCN 'nin pH 'ya bağlı değişimi Şekil 2.1 'de gösterilmiştir (Jorgensen,1979).



Şekil 2.1. pH 'ya Bağlı Olarak HCN ve CN⁻ Çözelti Dengesi

Siyanür içeren çözeltilerde, pH = 6-12 aralığında HCN gazı çıkışı olur. pH = 9 'un altındaki çözeltilerde CN⁻ 'nin, kantitatif olarak HCN 'ye dönüşüm hızı artar. Asitli ortamda (pH<6) HCN gazı, çok az da olsa aşağıda verilen reaksiyondaki gibi parçalanır.



Havada bulunan CO₂ gazı, sulu çözeltilerden HCN gazı çıkmasına sebep olabilmektedir. Bu sebeple siyanür ile yapılan çalışmalarda çok dikkatli olunmalı ve HCN gazının uzaklaştırılması amacıyla çalışma ortamı yeterli miktarda havalandırılmalıdır. Siyanür iyonu ise kuvvetli bir baz olduğundan suda büyük ölçüde hidrolize olur.



Siyanür (CN⁻) ve tiyosiyanat (SCN⁻) iyonları, siyanür tuzları ve CN fonksiyonel grupları bazında siyanat (OCN⁻) ve siyanojen (C₂N₂) içeren siyanür bileşikleri inorganik, nitril grubu içeren siyanür bileşikleri ise organik yapıdadırlar. Kimyasal yapılarına göre siyanür bileşik ve kompleksleri Tablo 2.1 'de görüldüğü şekilde sınıflandırılırlar (Gündüz, 1973; Snoeyink and Jenkins, 1980; Plunkett, 1987).

Tablo. 2.1. Çeşitli Endüstriyel Proseslerde Kullanılan ve Proses Atıklarında Ortaya Çıkan Siyanür Bileşik ve Kompleksleri

Siyanür Türleri	Siyanür Kompleksleri
1.Serbest siyanürler	HCN, CN^- , CNCl , CNBr
2.Basit siyanürler	NaCN , KCN , NH_4CN , $\text{Cd}[\text{CN}]_2$, $\text{Ca}[\text{CN}]_2$, $\text{Pb}[\text{CN}]_2$, $\text{Ni}[\text{CN}]_2$, $\text{K}_3\text{Fe}[\text{CN}]_6$, $\text{K}_4\text{Fe}[\text{CN}]_6$, AgCN , $\text{Hg}[\text{CN}]_2$, $\text{Zn}[\text{CN}]_2$
3.Zayıf siyanür kompleksleri	$\text{Zn}[\text{CN}]_4$, $\text{Cd}[\text{CN}]_3$, $\text{Cd}[\text{CN}]_4$, $\text{Zn}[\text{CN}]^{2-}$, $\text{Cd}[\text{CN}]^{2-}$
4.Orta derecede kuvvetli kompleksler	$\text{Cu}[\text{CN}]_2$, $\text{Cu}[\text{CN}]_3$, $\text{Ni}[\text{CN}]_4$, $\text{Ag}[\text{CN}]_2$
5.Kuvvetli kompleksler	$\text{Fe}[\text{CN}]^{2-}$, $\text{Fe}[\text{CN}]^{4-}$, $\text{Co}[\text{CN}]^{4-}$
6.Organik siyanür bileşikleri	Asetonitril, etil siyanür, glikonitril

Serbest, basit ve zayıf siyanür komplekslerinin sulu çözeltideki çözünürlükleri oldukça fazladır. Kuvvetli siyanür komplekslerinin çözünürlüğü ise çok azdır. Siyanür iyonunun özellikle demir ve kobalt gibi metaller ile yapmış olduğu kompleksler suda çözünmezler. Alkali ve toprak alkali siyanür bileşiklerinin (KCN , NaCN , $\text{Ca}[\text{CN}]_2$, v.s.) sudaki çözünürlükleri fazladır. Ağır metallerin siyanürler ile yaptığı bileşiklerin sulu çözeltideki çözünürlükleri oldukça düşüktür. Örneğin; Civa (II) siyanür suda çözünür, fakat dissosiye olmaz. Yani çözünme moleküler bir çözünmedir. Bu sebeple HgCN_2 çözeltisi elektrik akımını iletmez.

Arıtım metodları ve arıtılabilirlik seviyeleri açısından bakıldığında kuvvetli kompleksler formundaki siyanürün arıtımı, zayıf veya orta derecede kuvvetli olanlara nazaran daha zor olmaktadır. Çünkü bu kompleksler oksidasyona karşı hem kararlı olmakta hem de direnç göstermektedirler.

2.3. Siyanürün Kaynakları

Sodyum siyanür (NaCN) veya hidrosiyanik asit (HCN) gibi siyanür bileşikleri endüstriyel proseslerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Siyanür atıkları çoğunlukla; maden ekstraksiyonu ve madencilik, fotoğrafçılık prosesleri, kok fırınları, sentetik fiber üretimi, kömür koklaştırma ve gazlaştırma, demir-çelik

Tablo 2.3. Kömür Gazlaştırma ve Koklaştırma Atık Sularında Tipik Siyanür Konsantrasyonları

Proses	Siyanür Konsantrasyonu (mg CN ⁻ /l)
• Kok fabrikası atık suları	
-Kok fırını suları	0-8
-Durulama tankı	8
-Son yoğunlaştırıcı	196
-Benzol ayırma	2736
-Yağ üretim tesis ayırıcı	104
-Harcanan kireç suları	4
• Kok fabrikası amonyum suları	1.6-60
• Kok fabrikası atığı	10-110
• Kömür gazifikasyon (enerji amaçlı)	0.5-1
• Evsel kok üretimi (liniyit)	0.1-7.6
• Evsel kok üretimi (maden kömürü)	5.2-6.1
• Kok fabrikası distilasyon suları	10-100
• Synthane prosesi atıksuları	0.1-0.6
• Hygas prosesi atıksuları	0.1-0.7

Kömür gazlaştırma işlemi esnasında HCN, NH₃, H₂S ve CO₂ gibi gazlar oluşmaktadır. Bu gazlar yıkama sularında çözünmektedir. Kömürün yapısında bulunan amino ve benzeri gruplardaki azot, gazlaştırma şartlarında serbest hale geçmektedir. Karbonlaştırmanın birinci basamağında ortaya çıkan CH₄, C₂H₂ ve CO gibi ürünler, 204 °C 'den daha yüksek sıcaklıklarda ortamdaki NH₃ gazı ile ikincil bir reaksiyona girerek CN⁻ oluşturmaktadırlar (Luthy and Bruce, 1979). Diğer taraftan, kömürün yapısında bulunan pridin, polisülfid (S_x²⁻) ve tiyosülfid (S₂O₃)²⁻ iyonları, siyanür iyonu ile reaksiyona girerek tiyosiyanat (SCN⁻) oluşumuna neden olmaktadır (Luthy *et al.*, 1977).

Elektrokaplama, kömür gazlaştırma ve koklaştırma prosesleri dışında diğer proses atıksularında bulunabilecek CN⁻ konsantrasyonları Tablo 2.4 'de verilmiştir (Anonyomus, 1974; Beyckok, 1967; Luthy and Bruce, 1979). Demir-çelik sanayinde; üretim esnasında demirin yüzeyini sertleştirmek için kullanılan atıklar ve sertleştirme işlemlerinin yapıldığı tuz banyoları %10-15 civarında konsantre atık siyanür içermektedirler (Beyckok, 1967).

Tablo 2.4. Bazı Endüstriyel Atıksularda Bulunan Siyanür Konsantrasyonları

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

Siyanürün metal kaplama sanayi dışında en çok kullanıldığı sanayi dallarından bir diğeri de altının liçingi işlemleridir. Bu işlemlerde siyanür kullanılmasıdaki amaç, altının çözünerek cevherden ayrıştırılmasıdır. Siyanür kaynağı olarak genellikle NaCN kullanılır ve miktarı 1 lb NaCN/ton çözelti (~0.4536 kg NaCN/ton çözelti) 'dir. Liç çözeltisinin pH 'sını 9-11 aralığında tutmak için genellikle kireç (CaO) ve kostik (NaOH) tercih edilir. Cevherdeki altının siyanürle vermiş olduğu siyanasyon reaksiyonu iki basamakta oluşur. Her iki reaksiyonun hızı, çözeltinin alkalinitesine ve CN⁻ konsantrasyonuna bağlıdır (Ritcey and Ashbrook, 1979).



Altın cevherinde bulunan As₂S₂, As₂S₃, Sb₂S₃, Fe²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, asitler, organik maddeler ve karbonatlı maddeler, çözeltideki çözünmüş oksijeni kullanmak suretiyle altının çözünmesini geciktirirler.

Altın liçingi prosesinde ortaya çıkan en önemli problem liç atığında kalan siyanürdür. Liç atığında absorblanan siyanür, çevre ve insan sağlığı açısından çok tehlikeli bir özellik ihtiva etmektedir. Bununla birlikte liçing işlemi esnasında oluşan zayıf metal komplekslerindeki siyanür iyon haline geçebilmektedir. Liç çözeltisinde pH=9 'dan büyük olduğunda siyanür iyonu serbest halde çözeltide kalmaktadır. Eğer pH=9 'dan küçük ise çözeltide serbest halde bulunan siyanür iyonu, atmosfer veya su ile reaksiyona girerek çok zehirleyici olan HCN gazını oluşturmaktadır.

Liç çözeltisinde çözünmüş serbest siyanür konsantrasyonu düşükse çözeltinin biyolojik arıtılabilirliği kolay olmakta, artan konsantrasyon değerlerinde arıtım



verimi azalmaktadır. Gerekli önlemlerin alınmaması durumunda liç atıklarındaki serbest siyanürün zamanla yeraltı sularına ve yüzeysel sulara sızma olasılığı söz konusu olduğundan liç atıkları, çevre ve alıcı ortam açısından önemli kirlenme problemlerine sebebiyet verebilmektedir.

Liç atığının biriktirildiği deponi alanları atmosferik şartlardan etkilenmektedir. Nitekim uzun zaman periyotlarında gerçekleşen yağışlar ve yüksek sıcaklıklar sebebiyle liç atığındaki siyanür konsantrasyonu artmaktadır. Ayrıca deponi alanının topoğrafyası, güneşlenme alanı ve atmosferden absorblanan hava miktarı da atığının siyanür konsantrasyonunu etkilemektedir. Örneğin; eğimli bir arazide, nüfuz eden hava ve güneşlenme miktarının artması, ayrışan siyanür miktarının artmasına sebep olmaktadır. Altın cevheri eldesinde oluşan liç atığındaki CN^- ayrıştırma işlemi; doğal ayrıştırma, evaporasyon, alkali klorlama, H_2O_2 ile oksidasyon ve $FeSO_4$ üzerine adsorbsiyondur. İlk üç proses, liç atığından siyanürün indirgenmesinde sıkça kullanılırlar.

2.4. Siyanürün Toksisitesi

Çok toksik bir özelliğe sahip olan siyanür, çevresel açıdan önemli bir kirleticisi olarak endüstriyel proses çıkışlarından çevreye ya da alıcı ortama verilmekte; mevcut diğer kirleticilerin ayrışması sonucunda oluşan kirleticiler ile de etkileşmek suretiyle çevre ya da alıcı ortamın fauna ve florası üzerinde ilave olumsuz etkiler göstermektedir.

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

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

enzim sistemlerine inhibisyon, laktik asit dengesinin bozulması ve dokularda ölüm gözlenmesi şeklinde kendini göstermektedir (Graham *et al.*, 1977; Plunkett, 1987).

Siyanür bileşik ve kompleksleri canlılar üzerinde akut veya kronik etkileme şekillerine sahiptir. Akut toksisite belirtilerinde; baş ağrısı, halsizlik, zihinsel bozukluk, göğüs sıkışması, kalp çarpıntısı, mide bulantısı ve kusma, şok, kriz ve kanamalar, kronik toksisite belirtilerinde ise gözlerde, burunda tahriş ve yanma, deri iltihabı, ülser, baş ağrısı ve titremeler görülür (Dequidt, 1974; Alomar *et al.*, 1985). Birkaç ay süreyle düşük seviyelerde siyanür alınması neticesinde yarı akut etki görülebilmektedir. Bu durum akut ve kronik etkilere ilave olarak canlı üzerinde yorgunluk ve uyku bozukluklarına yol açmaktadır (Plunkett, 1987).

Siyanür içeren endüstriyel atıksuların kanalizasyon sistemlerine deşarj edilebilmeleri ile ilgili çeşitli ülkelerdeki maksimum siyanür konsantrasyonları Tablo 2.5 'de özetlenmiştir (Şengül, 1991).

Tablo 2.5. Çeşitli Ülkelerde Endüstriyel Atıksuların Kanalizasyona Deşarjında Öngörülen Maksimum Siyanür Konsantrasyonları

Ülke	Maksimum Siyanür Konsantrasyonu (mg CN ⁻ /l)
• ABD	10
• İngiltere	10
• İsviçre	0.5
• İtalya	1
• Türkiye	10
• Yunanistan	5

Evsel ve endüstriyel atıksuların birlikte arıtımı söz konusu ise endüstriyel atıksulardaki siyanür toksisitesinin, evsel atıksularla karışım neticesinde belli bir inhibisyon değerini geçmemesi gerekir ki, karışımdaki siyanürün inhibisyon eşik konsantrasyonu 1 mg/l 'dir. Bu değer, aktif çamur, damlatmalı filtre, anacrobik çürütme ve nitrifikasyondan ibaret dört farklı biyolojik arıtma ünitesi için arıtım proseslerinin verimini etkileyecek minimum değerdir.

Birçok balık türü için 0.05-0.1 mg CN⁻/l 'lik siyanür konsantrasyonu öldürücü olabilmekte, 0.01 mg CN⁻/l 'nin altındaki serbest siyanür konsantrasyonları ise bazı balık türlerinde toksik etki gösterebilmektedir. Çevre Koruma Ajansı (Environmental

Protection Agency, EPA); tatlı su, deniz suyu ve yabani hayat için 0.005 mg CN/l'lik konsantrasyonu kritik seviye olarak kabul etmektedir.

Doğal vücut mekanizmaları küçük miktarlarda siyanür toksisitesini kaldırabilmektedir. Bazen sadece siyanür toksisitesine karşı koruma tercih edilmemektedir. Fakat insan vücudunda birikimden dolayı siyanür ölümlere neden olmaktadır. Siyanürün yenmesi durumunda hemen toksik etki göstererek ölüme neden olmaktadır. Ortalama insan ağırlığı için, öldürücü dozaj 180-200 mg/l siyanürdür (Benefield *et al.*, 1982). Farklı yaşam formları üzerindeki toksik siyanür konsantrasyonları Tablo 2.6 'da verilmiştir (Jorgensen, 1979).

Tablo 2.6. Farklı Yaşam Formları İçin Siyanürün Toksisitesi

Yaşam Formu	Toksik Siyanür Konsantrasyonu (mg CN ⁻ /l)
• Daphnia	1.8 (LD ₅₀ 48 saat)*
• Balık	0.1-1.0 (LD ₅₀ 24 saat)**
• Biyolojik Arıtma	~30 (%50 oranında giderilir ve giderim verimi, sistemdeki mikroorganizma kültürü ile değişmektedir)
• Anaerobik Çamur Arıtımı	50 (%10 oranında giderilir)

* LD₅₀ 48 saat :48 saatte canlıların %50' sini öldürücü doz, (mg/kg)

** LD₅₀ 24 saat :24 saatte canlıların %50' sini öldürücü doz. (mg/kg)

Bazı ülkeler ve uluslararası organizasyonlar tarafından içme sularında müsaade edilen maksimum siyanür konsantrasyonları ise Tablo 2.7 'de gösterilmiştir (Eroğlu, 1987; Sawyer *et al.*, 1994).

Tablo 2.7. Bazı Ülkeler ve Uluslararası Organizasyonlar Tarafından İçme Sularında Müsaade Edilen Maksimum Siyanür Konsantrasyonları

Ülkeler ve Uluslararası Organizasyonlar	Müsaade Edilen Maksimum Siyanür Konsantrasyonu (mg CN ⁻ /l)	
	Standart	Hedef
• ABD	0.2	0.01
• Hollanda	0.01	-
• Türkiye	0.01	-
• AB	0.05	-
• WHO	0.05	0.01

2.5. Siyanür Arıtım Teknolojileri

Günümüzde siyanür içeren atıksuların arıtımında kullanılan arıtım teknolojileri; biyolojik arıtma, havalandırma ve hava sıyırma, koagülasyon-sedimentasyon-filtrasyon, iyon değiştirme, membran prosesler, kimyasal oksidasyon-dezenfeksiyon, adsorpsiyon, elektrokimyasal prosesler, kimyasal çöktürme, buharlaştırma ve kastone prosesleridir. Bu proseslere ilişkin siyanür giderim verimleri Tablo 2.8 'de gösterilmiştir (Patterson, 1985; American Water Works Association, 1990).

Endüstriyel nitelikte bir kirletici olan siyanür, buharlaşma (volatilization), biyolojik bozunma (biodegradation) ve ışık ile ayrışma (photodecomposition) yolları ile doğal olarak belli bir ayrışmaya uğrasa da; siyanür gideriminin hızlı ve kontrollü bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için alternatif arıtım teknolojileri (Tablo 2.8) kullanılmaktadır (Cheremisinoff, 1995).

Siyanür arıtım teknolojileri, öncelikle siyanür formuna, konsantrasyonuna, atıksudaki diğer kirleticilerin varlığına ve endüstri ile ilgili spesifik uygulamalara bağlıdır. Maliyetler ve yerel şartlar da bir prosesin uygulanabilirliğini etkilemektedir.

Tablo 2.8. Siyanür Gideriminde Atıksu Arıtım Proseslerinin Genel Verimlilikleri

Atıksu Arıtım Prosesi	Siyanür Giderim Verimi (%)
• Havalandırma ve Hava Sıyırma	0-20
• Koagülasyon, Sedimentasyon, Filtrasyon	—
• İyon Değiştirme	—
-Kireçle Yumuşatma	—
-Anyon	—
-Katyon	—
• Membran Prosesler	—
-Ters Osmoz	60-90
-Ultrafiltrasyon	—
-Elektrodializ	60-90
• Kimyasal Oksidasyon - Dezenfeksiyon	90-100
• Adsorbsiyon	—
-Granüler Aktif Karbon	60-90
-Toz Aktif Karbon	—
-Aktif Alümina	—
• Elektrokimyasal Prosesler	90-100
• Kimyasal Çöktürme	0
• Buharlaştırma	90-100
• Kastone Prosesi	90-100



2.5.1. Biyolojik Arıtma Prosesleri ile Siyanür Giderimi

Biyolojik arıtma teknolojileri ile atıksulardan siyanür giderimi, özellikle son yıllarda üzerinde yoğun olarak çalışılan siyanür arıtım teknolojilerindendir. Siyanür konsantrasyonunun çok yüksek olduğu atıksular için biyolojik arıtmanın, uygun diğer bir arıtma teknolojisi/teknolojileri sonrasında kombine bir sistem olarak düşünülmesi daha uygun gözükmektedir. Çünkü ön işleme tabi tutularak siyanür içeriği azaltılan atıksulardaki siyanür konsantrasyonu, toksik etki açısından biyolojik arıtma için uygun değerlere indirilebilmektedir.

Siyanür içeren atıksuların biyolojik yöntemlerle arıtımı için siyanür metabolizması yapan mikroorganizmalar hazırlanmalı ve özel önlemler alınmalıdır. Örneğin; aktif çamur prosesinde mikroorganizmaların karbon kaynağı olarak siyanürü kullanabilmeleri için ortamın nötral olması ve sisteme fazladan glikoz ilave edilmesi gerekir (Şengül, 1991).

Aktif çamur proseslerinde biyolojik arıtma yapan mikroorganizmalar, floklaşma yapmayan *Bacillus megaterium*, *Klebsiella* türleridir. Yüksek siyanür konsantrasyonlarının arıtımında, özel olarak ortama adapte olmuş ve izole edilmiş mikroorganizmalar kullanılır. 500 mg CN⁻/l 'lik değeri 1 mg CN⁻/l seviyelerine indirebilen *Cladosporium*, *Cladesporiodes*, *Paecilomyces varioti*, *Pencillium charlesii*, *P. citrinum* ve *P. implicatum* aktif çamur proseslerinde kullanılan mikroorganizma türleri arasında sayılabilir (Şengül, 1991).

Düşük seviyelerde (10-20 mg CN⁻/l) siyanür içeren atıksuların uzun havalandırılmalı biyolojik arıtma yöntemleri ile arıtılmaları mümkündür (Şengül, 1991). Konu ile ilgili yapılan çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Anaerobik koşullar altında; pH=10.5 'de ve 300 mg CN⁻/l 'lik giriş değerinde, katılardan izole edilmiş mikroorganizmaların biyolojik siyanür giderimlerinin birinci dereceden parçalanma kinetiği ile ifade edilebileceği tespit edilmiştir. Çalışmada, reaksiyon hızı sabiti 0.102 gün⁻¹ ve aktivasyon enerjisi 5.45 kcal/mol olarak belirlenmiş; 35 °C 'de ve 30 gün sonunda çıkış suyunda siyanür



konsantrasyonunun 0.1 mg CN⁻/l değerine indirilebileceği belirtilmiştir (Garcia *et al*, 1994).

Sentetik olarak hazırlanmış atıksulardaki CN⁻ ve SCN⁻ anyonları, laboratuvar ölçekli bir sistemle biyolojik arıtmaya tabi tutulmuş, mikroorganizma büyüme ve CN⁻ giderim mekanizmalarının *Monod Kinetik Modeli* 'ne uygun olduğu ancak SCN⁻ in bu modele uymadığı saptanmıştır (Chinnaswamy and Hovey, 1992).

Altın madeni atıksularındaki CN⁻ nin, *Bacillus subtilis* ve *Bacillus lentus* türü mikroorganizmalar ile arıtılabileceği saptanmıştır (Kutliev, 1992). Bazik atıksular içerisinde serbest ve kompleks halde bulunan CN⁻ ve SCN⁻ ile ağır metallerin, *Pseudomonas* türü mikroorganizmalar kullanılarak döner biyolojik diskler, damlatmalı filtreler ve biyo kuleden oluşan bir sistemde arıtılabilirliği üzerinde çalışılmış; bu metodun, özellikle maden prosesi atıksularının arıtımı için uygun olduğu belirlenmiştir (Mudder, 1984).

Kömür gazlaştırma atıksularının aktif çamur prosesiyle arıtımında, büyüme ve ölüm kinetik sabitleri sırasıyla 0.35 g UAKM/mg KOI ve 0.075 gün⁻¹ olarak belirlenmiş ve atıksudaki CN⁻, SCN⁻, fenol ve organik kirleticilerin giderilebileceği saptanmıştır (Caire *et al*, 1984). İçerisinde CN⁻, SCN⁻, H₂S, KOI ve fenol gibi kirleticiler bulunan kok fırını atıksuları ile evsel atıksular, 2:98 oranında karıştırılmak suretiyle etkili bir şekilde biyolojik arıtım gerçekleştirilmiştir (Kandler, 1984). Araziye boşaltılan endüstriyel katı atıklardaki CN⁻ ve SCN⁻ 'nin anaerobik şartlar altında parçalanması incelenmiştir (Tauchnitz *et al*, 1984).

2.5.2. Kastone Prosesi ile Siyanür Giderimi

Kastone prosesi, son yıllarda ticari amaçlı geliştirilmiş patentli bir prosestir ve patenti ‘‘E.I. du Pont de Nemours & Company’’ e aittir. Proseste siyanür atıklarının arıtımı amacıyla, 248-266 °C 'da, formaldehit ve hidrojen peroksit kullanılır ve sonuç ürünleri siyanat, amonyak ve farklı organik asitlerdir. Atıksuda çinko ve kadmiyum bulunması durumunda, bu metaller proseste eş zamanlı ve kimyasal olarak çökerler. Kastone prosesi, 50-500 mg CN⁻/l 'lik siyanür seviyelerine sahip atıksular için etkili

bir şekilde kullanılabilir. Prosesin ticari tasarım modellerinden birinde atıksudaki siyanür içeriği 350-400 mg CN/l seviyelerinden 0.3 mg CN/l'ine indirilebilmiştir.

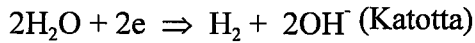
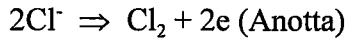
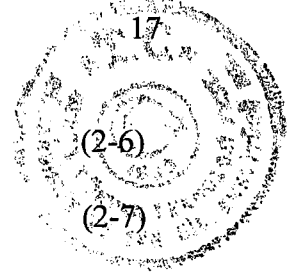
Kastone prosesinde, çinko ve kadmiyumun eş zamanlı olarak çöktürülebilmesi sebebiyle prosesin ekonomik faydaları artabilmektedir. Çamurların arazide arıtımında, çinko sistemleri için yüksek saflıkta çinko oksit geri devri elde edilmesi, prosesin tercih sebebinin esasını teşkil eder. Çamur taşıma mesafesi ve ilave mali faktörler önemli değişkenlerdir.

Prosesin en önemli dezavantajlarından birisi, siyanürün siyanattan daha alt kademelere okside edilememesidir. Bir diğeri ise atığın doğrudan deşarjı için uygun olmayan glikolik asit amidi üretimidir. Bu prosesle atıksudaki siyanürün %33 'ü siyanata, %32 'si uçucu formda amonyağa ve %35 'de glikolik asit amid formundaki amonyağa dönüştürülür (Patterson, 1985).

2.5.3. Elektrokimyasal Proseslerle Siyanür Giderimi

Atıksulardaki birçok tehlikeli ve toksik bileşiğin yükseltgenme-indirgenme (redoks) reaksiyonları ile kimyasal olarak arıtımıyla, çevreye zararsız veya daha az zarar verecek bileşiklere dönüştürülmesi mümkündür. Atıksularda bulunan yüksek dayanıklılığa sahip siyanür bileşiklerinin; farklı elektrolitik, yüksek sıcaklık ve basınç şartlarında giderimini esas alan kombine bir prosestir. Proses mekanizması; atıksulardaki organik ve inorganik maddelerin, oksitleyici reaktifler de kullanmak suretiyle çözeltide potansiyel farkı oluşturarak arıtımı esasına dayanır (Şengül, 1991; Cheremisinoff, 1995).

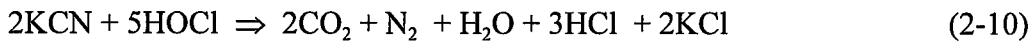
Siyanür içeren atıksuların elektrokimyasal arıtımında iki metod kullanılmaktadır. Bunlardan ilkinde; atıksuya NaCl ilave edilerek elektroliz ile hipoklorit oluşur. Serbest hipoklorit sayesinde siyanür elektrokimyasal olarak oksitlenmektedir. Bu yöntem özellikle 500 mg/l 'den daha düşük siyanür içeren atıksuların arıtımı için uygun olup, aşağıdaki reaksiyonlara göre siyanürün elektrokimyasal oksitasyonu gerçekleşmektedir (El-Ghaoui *et al.*, 1982).



Ana çözeltide ise aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir:

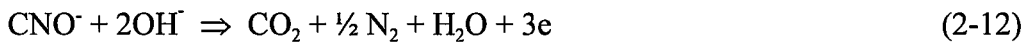


KCN olması halinde toplam reaksiyon aşağıdaki şekilde yazılır:

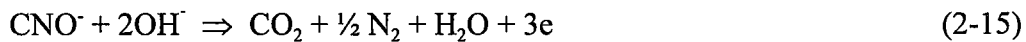


Elektrokimyasal arıtmada kullanılan ikinci metod ise genellikle 1000 mg/l 'den daha yüksek siyanür iyonu içeren atıksuların doğrudan anodik oksidasyonudur. Anodik oksidasyon neticesinde siyanid iyonu (CN^-) siyanat iyonuna (CNO^-) oksidasyonu sonucu pH 'ya bağlı olarak CO_2 , N_2 , NH_4^+ , CO_3^{2-} ve okzalit iyonlarına dönüşmektedir (Öğütveren, *et al.*, 1999). Bu durumda oluşan reaksiyonlar aşağıdaki şekilde yazılabilir ;

Kuvvetli alkali çözeltelerde (pH = 12) aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir:



Nötr ve zayıf alkali çözeltelerde ise (pH = 7-11.7) aşağıdaki reaksiyonlar oluşur:



Zayıf asidik çözeltelerde (pH = 5.2-6.8) ise meydana gelen reaksiyonlar:





Proses, yüksek seviyelerde siyanür içeren atıksulardan siyanür gideriminde başarıyla kullanılabilmekte olup birkaç yüz mg/l 'nin altındaki siyanür konsantrasyonlarında ekonomik olmamaktadır. Arıtımda genellikle basit elektrolitik tanklar kullanılır ve en iyi siyanür giderim verimi, kataliz olarak NaCl kullanıldığı zaman elde edilir. Tipik işletme şartları, 200 °C 'den yüksek sıcaklıklarda ve birkaç gün süreyle elektroliz işleminin gerçekleştirilmesi şeklindedir (Patterson, 1985; Cheremisinoff, 1995).

Elektrokimyasal proste atıksudaki siyanür iyonları, önce siyanata sonra da CO₂ ve NH₄⁺ 'e dönüştürülmekte, kısa devre oluşumu proses için sınırlayıcı faktör olmaktadır. Siyanür gideriminde daha fazla arıtım verimi amaçlandığında, çözeltinin elektrik akımını daha az iletmesi sebebiyle arıtma işlemi sırasında verim artışını engelleyici belli bir dirençle karşılaşmaktadır. Sonuç olarak elektrokimyasal proses, pratikte çok kullanılan bir arıtım teknolojisi değildir (Cheremisinoff, 1995).

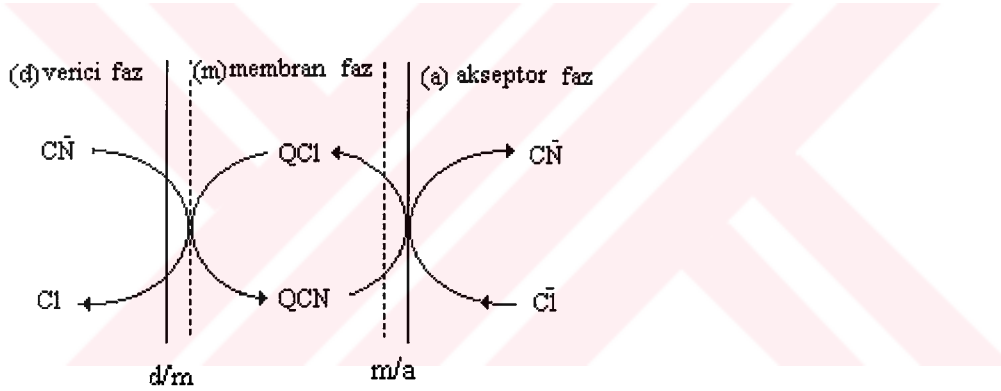
450-500 °C 'de ve 620-825 psig (~40.8-54.3 atm) 'lik basınç aralığında 1-2 saat süreyle çalıştırılan bir hidroliz reaktöründe, reaksiyon ürünleri amonyak, amonyum hidroksit ve metal formları olmak üzere 40.000 mg CN⁻/l 'lik giriş atıksuyundaki siyanür konsantrasyonu, 1 mg CN⁻/l 'nin altına düşürülmüştür. Ancak, deşarj standartlarının sağlanabilmesi amacıyla prosesi takiben metal gideriminin yapılacağı yardımcı bir arıtma ünitesi düşünülmelidir (Cheremisinoff, 1995). Elektrokimyasal prosesin ardından flotasyon işleminin uygulandığı bir siyanür arıtma düzeneğinde ise, giriş siyanür konsantrasyonu 50 mg CN⁻/l 'den 0.05 mg CN⁻/l 'ye indirilmiştir. Proste organik bileşikler koloidal Fe(OH)₃ üzerinde toplanarak uzaklaştırılırken, 30 dakika süre ile 5 A ve 30 V 'luk bir akım kullanılarak % 90-95 seviyelerindeki siyanür giderim veriminde enerji tüketimi 150 W/m³ atıksu olarak belirlenmiştir (Şengül, 1991).

Grafit Rasching halkaları içeren bir bipolar damlatmalı kule tipi elektrokimyasal reaktör kullanılarak siyanür giderimi incelenmiştir. Başlangıç siyanür konsantrasyonu 1500-1000 mg/l 'arasında olması halinde, çıkış siyanür konsantrasyonunun 60-30 mg/l arasında değiştiği görülmüştür. Bu durumda enerji ihtiyacının 18.4-26.8 kW saat/kg siyanid olduğu belirlenmiştir. Zamana bağlı olarak

konsantrasyonun azalmasıyla siyanür giderim hızının düştüğü görülmüştür. Ayrıca kullanılan reaktör için kütle transfer katsayısı 10^{-3} m³/saat akış hızında $4.35 \cdot 10^{-4}$ m/s olarak hesaplanmıştır (Öğütveren, *et al.*, 1999).

2.5.4. Membran Proseslerle Siyanür Giderimi

Yapılan bir çalışmada endüstriyel proseslerden kaynaklanan bir kirletici olan siyanür iyonlarının sıvı membran sistemi ile arıtılabilirliği araştırılmış, siyanür iyonlarının taşınımı için birbirini takip eden birinci dereceden geri dönüşümsüz çift yönlü kararsız durum kinetik reaksiyon eşitlikleri analiz edilmiştir. Siyanür iyonlarının sıvı membran sisteminde çift yönlü taşınımı Şekil 2.2 'de, mekanizması ise eşitlik (2-17) ve (2-18) de verilmiştir (Aydiner, 1999; Aydiner *et al.*, 2000).



Şekil 2.2. Siyanür iyonlarının Sıvı Membran Sisteminde Çift Yönlü Taşınımı



Siyanür iyonlarının yığın sıvı membran prosesi ile taşınımı üzerine; pH, sıcaklık ve karıştırma hızının etkisi araştırılarak kinetik parametreler incelenebilir.

Sistemdeki taşınım ve geri kazanım verimini arttırmak amacıyla hem verici hem de yakalayıcı fazda, yaklaşık olarak pH=12 değerlerinde çalışılması gerektiği belirlenmiştir. Buradan hareketle de kinetik parametrelerin belirlenemeyeceği saptanmıştır. Daha yüksek seviyelerde bir taşınım ve geri kazanım verimi için de, hem taşıyıcı hem de tuz konsantrasyonunun artırılması gerektiği ortaya konmuştur.

Çift yönlü taşınım işlemi üzerine karıştırma hızı etkisinin etkili bir parametre olduğu saptanmış ve karıştırma hızı ile siyanür iyonları taşınım ve geri kazanım veriminin arttığı belirlenmiştir. Sıvı membran sistemi ile sulu ortamdan siyanür iyonlarının taşınımı ve geri kazanımı oldukça yüksektir.

Altın madeni işlemlerinde kullanılan siyanür hollow fiber gaz membranlar ile geri kazanımı ve arıtılabilirliği incelenerek, kütle transfer mekanizmaları ortaya konulmuştur. Hem arıtım ve hem de geri kazanımın ekonomik olduğu ifade edilmiştir (Maracle and Cote, 1992, Kenfield *et al.*, 1988).

Atıksulardan gaz membran adsorpsiyon ile siyanürün geri kazanımı üzerine pH, sıcaklık, konsantrasyon, akış hızı gibi birçok parametrenin etkisi araştırılmış, kütle transfer modeli ortaya konulmuştur (Shen *et al.*, 1997).

2.5.5. Fiziko-Kimyasal Proseslerle Siyanür Giderimi

Kimyasal oksidasyon, atıksulardan siyanür gideriminde en yaygın kullanılan arıtma metodlarından birisidir. Bu metodun esası, atıksudaki metal siyanür komplekslerini kırmak ve siyanürü önce siyanata ve sonra da kararlı son ürünlere (CO₂ ve N₂) dönüştürerek zararsız hale getirmektir. Bu amaçla siyanürün kimyasal oksidasyonunda, farklı kimyasal oksitleyicilere ilave olarak Cu²⁺ ve Ultraviyole (UV) ışık gibi katalizörler de kullanılabilmektedir.

Siyanürün kimyasal oksidasyonunda genellikle; Cl₂, NaOCl, Ca(OCl)₂, H₂O₂, KMnO₄, CUROX®(2KHSO₅.KHSO₄.K₂SO₄), O₃, O₃/UV, O₂ / Hava gibi oksidleyiciler kullanılmaktadır.

2.5.5.1. Klor Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi

Klorlama metodu ile siyanür, Cl₂ gazı ile birlikte NaOH kullanılması ve farklı pH' larda gerçekleşen iki oksidasyon basamağı ile CO₂ ve H₂O 'ya oksitlenme suretiyle giderilebilmektedir. Klor gazı ile siyanür oksidasyonunun birinci basamağında iki ayrı reaksiyon meydana gelir ve sonuçta siyanür, siyanata oksitlenir:





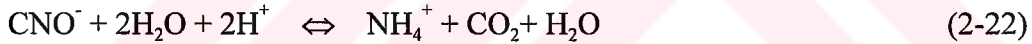
(2-20)

Burada ilk reaksiyon hemen ve bütün pH değerlerinde gerçekleşebilmektedir. İkinci reaksiyon ise bir hidroliz reaksiyonudur ve bu reaksiyonla CNCl 'deki siyanür, siyanata dönüşür. Reaksiyon pH 'ya bağlı olup pH 'nın artması ile hidroliz hızı artar. pH=10.5 'de reaksiyon çok hızlıdır ve oksidasyon süresi 30-120 dakika arasında değişir. pH=7.5 'in altında ise reaksiyon gerçekleşmez. Siyanürün siyanata oksidasyonunda sitokiyometrik olarak, mg siyanür iyonu başına 2.5 mg klor gazı ve 2.9 mg sodyum hidroksit gerekir. Ayrıca CNCl uçucu ve toksik olduğundan dolayı hidroliz reaksiyonu hızlı bir şekilde tamamlanmalıdır (Crowle, 1971, Jorgensen, 1979).

Birinci basamak reaksiyonları sonucu oluşan siyanat, siyanüre nazaran daha az toksisiteye sahiptir. Örneğin; balıklar için siyanat siyanürden 1000 kat daha az toksiktir. Bununla beraber siyanat iyonları, 7.0 veya daha düşük pH değerlerinde aşağıda verilen reaksiyon uyarınca su ile reaksiyona girerler:

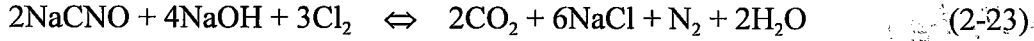


veya



Siyanatın 7.0 veya daha düşük pH değerlerindeki oksidasyon reaksiyonu esasen asit hidrolizi reaksiyonudur ve bu işlem pH=2-3 'de H₂SO₄ ile gerçekleştirilir. Reaksiyon yaklaşık 5 dakikalık bir temas süresi ile mümkün olmaktadır. Reaksiyon sırasında atıksuda oluşan toplam katılar pH ihtiyacını arttırdığından arıtım maliyeti yükselir. Ayrıca, bu işlem neticesinde oluşan asidik suyun nötralize edilmesi gerekir. Sonuçta alıcı su ortamına verilen siyanat iyonları, amonyak veya amonyum ve karbondioksit dönüşerek zararsız hale gelirler (Jorgensen, 1979). Ancak, ortamda kadmiyum, bakır ve nikel mevcut ise bu ağır metaller NH₄⁺ ile birleşmek suretiyle konvansiyonel çöktürme prosesi ile kolayca giderilemeyecek nitelikte kararlı kompleksler oluştururlar (Cheremisinoff, 1995).

Sistemde eğer kapalı pH kontrolü sağlanıyorsa, sadece Cl₂ kullanmak suretiyle siyanatın CO₂ ve N₂ 'ye oksidasyonu gerçekleştirilebilir. Klor ile siyanür oksidasyonunun ikinci basamağını teşkil eden bu adımda reaksiyon aşağıdaki gibidir:

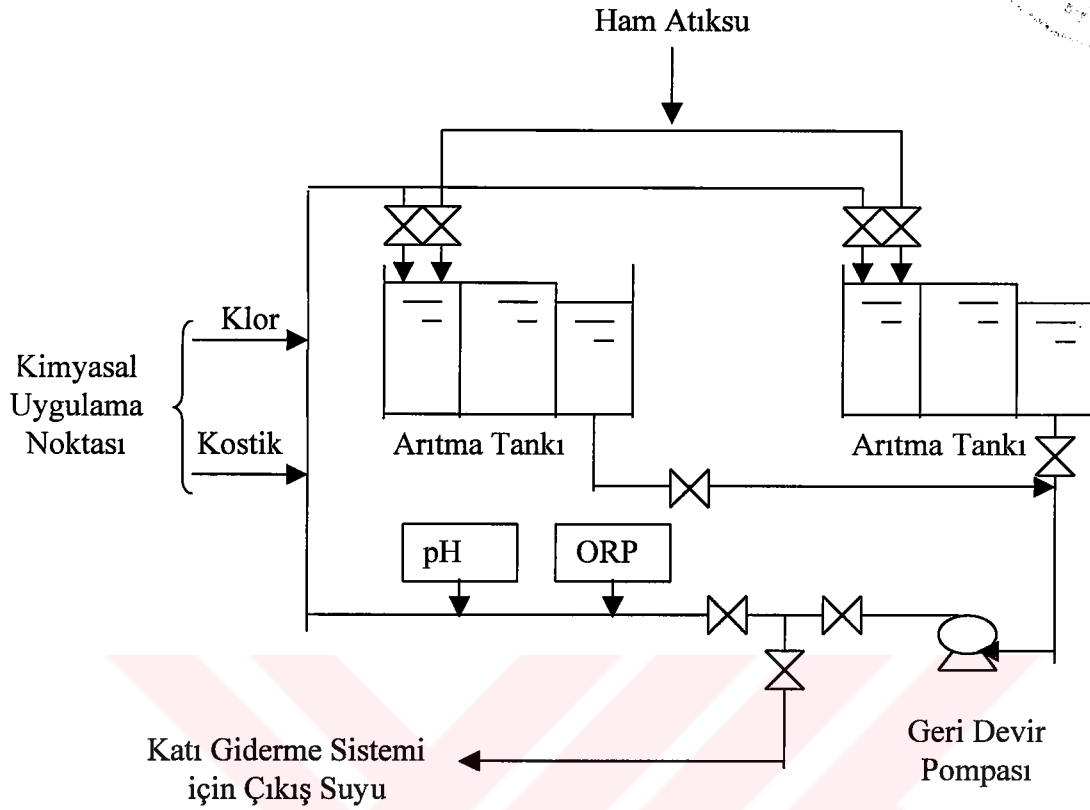


Reaksiyonda fazladan Cl_2 'ye ihtiyaç vardır ve reaksiyon kostik ile tamamlanır. Birinci basamak 10.5 ve ikinci basamak 8.5 pH değerlerinde gerçekleştiğinden bu basamakta pH değeri azaldıkça reaksiyon hızı artar. Eğer atıksuda pH=8.0-8.5 ise reaksiyon 1 saate tamamlanır. Siyanatın, karbondioksit ve serbest azota oksidasyonu için stokiyometrik olarak, mg siyanür iyonu başına 4.0 mg klor gazı ve 2.9 mg sodyum hidroksit gerekir (Crowle, 1971; Jorgensen, 1979; Cheremisinoff, 1995).

Her iki reaksiyon basamağı beraberce değerlendirildiğinde klorla siyanür oksidasyonunda siyanür ve klor arasındaki stokiyometrik oran, 6.5 mg klor/mg siyanür 'dür. Ancak atıksuda 0.5-1.5 mg klor/mg siyanürlük bir fazlalık bırakılması tavsiye edildiğinden pratikte bu değer 7-8 mg klor/mg siyanür olarak alınır. Ayrıca her iki reaksiyon basamağı için farklı pH 'lar söz konusu olduğundan klorlama ile atıksudan siyanür gideriminde iki ayrı oksidasyon prosesi kullanılması gerekir. Eğer tek basamaklı klorlama prosesi kullanılacaksa, her iki reaksiyon için uygun bir pH değerinde oksidasyon gerçekleştirilmelidir. Diğer taraftan, ortamda demir, nikel ve kobalt bulunması durumunda ise bu metaller, siyanür ile kararlı kompleksler oluşturmak suretiyle oksidasyon süresinin artmasına sebep olurlar (Beevers, 1972; O'Connor *et al.*, 1972). Klor ile siyanür oksidasyonuna ilişkin kesikli arıtım sistemi, Şekil 2.3 'de gösterilmiştir. Bu arıtma sistemi, ortalama debinin ~0.95 lt/sn ve maksimum atıksu akımının ~1.9 lt/sn olduğu proseslerde kullanılabilir.

Daha büyük atıksu debileri için özel dizayn ve arıtma tesisi inşaatı gerekmektedir (Cheremisinoff, 1995). Şekildeki her bir arıtma tankı içerisinde, 15 dakika hızlı karıştırma ve 60 dakika bekleme süresi ile siyanürün azot gazına dönüştürülerek ortamdan uzaklaştırılması sağlanır.

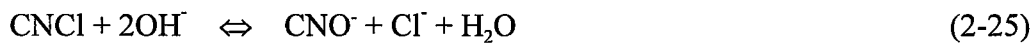
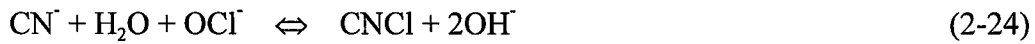
Klor ile siyanür gideriminde, klorlamaya karşı direnç gösteren katı siyanür çökeltilerinin oluşumunu engellemek için arıtım esnasında atıksu sürekli karıştırılmalı; proseste, kapalı proses kontrolü, maksimum reaksiyon hızı ve minimum kalış süresi sağlanmalı ve reaksiyonun tamamlanması için pH ve oksijen sensörleri ve otomatik kimyasal besleme ekipmanları temin edilmelidir.



Şekil 2.3. Kimyasal Klorlama İle Kesikli Siyanür Giderim Prosesi

2.5.5.2. Hipoklorit Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi

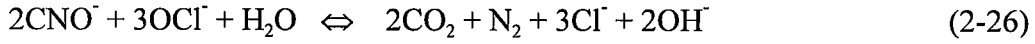
Sodyum hipoklorit (NaOCl), kalsiyum hipoklorit (Ca(OCl)_2) gibi hipokloritler kullanmak suretiyle siyanürün CO_2 ve N_2 ' ye oksidasyonu iki basamakta gerçekleştirilir. İlk basamakta, aşağıda verilen reaksiyonlar uyarınca siyanür siyanata oksitlenir:



Alkali klorlama proseslerinin birinci basamağının ilk reaksiyonunda siyanür, hipoklorit varlığında çözülmüş siyanür klorüre; ikinci reaksiyonda ise oluşan siyanür klorür hidrolize edilerek siyanata dönüştürülür. Siyanür klorür kompleksi oluşumu, $\text{pH}=10$ 'un üzerinde iken gerçekleşir ve bu kompleksin hidrolizinde, %80-90

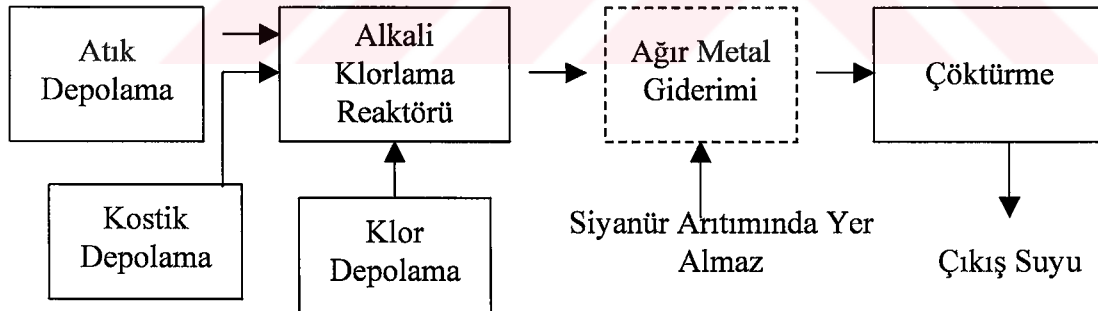
oranında CNO^- 'ye hızlı bir şekilde dönüşüm sağlanır. Reaksiyon iki dakika içerisinde tamamlanır. Fakat bu zaman atıksu sıcaklığına bağlıdır.

Alkali klorlamanın ikinci basamağında ise, siyanatın CO_2 ve N_2 ' ye oksidasyonu için OCI^- kullanılır ve reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Bu basamakta, çözeltinin pH' sı 8.50 'ye düşürülür ve CNO^- , OCI^- ile oksitlenerek CO_2 , N_2 ve Cl^- oluşumu sağlanır. Bu reaksiyon ise bir saatte tamamlanır (Şengül, 1991; Cheremisinoff, 1995).

Siyanür içeren atıksuların alkali klorlanması neticesinde, oksidasyonla artırılmış atıksudaki alkalinite ve tuz konsantrasyonu artar. Alkali klorlama ile siyanür gideriminde kesikli ve sürekli sistemlerden biri tercih edilir. Besleme atıksuyunda CN^- konsantrasyonu 1000 mg/l 'nin altında olduğunda çıkış suyunda CN^- konsantrasyonu 1 mg/l 'ye düşürülebilmektedir. Alkali klorlama ile atıksulardan siyanür gideriminde kullanılan sistemin akım şeması Şekil 2.4 'de gösterilmiştir (Cheremisinoff, 1995).



Şekil 2.4. Alkali Klorlama İle Siyanür Giderme Prosesi

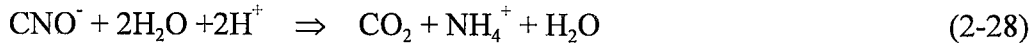
Alkali klorlamanın maliyeti, arıtılacak atıksuyun özelliğine bağlıdır. Örneğin; arıtılacak atıksuda tiyosiyanatlar varsa, bu durumda, klor ihtiyacı önemli derecede artmakta ve bu da maliyeti arttırmaktadır. Prosesin dezavantajlı yönlerinden birisi, CN^- 'nin tamamen son ürünlere dönüştürülememesidir. Siyanürün alkali klorlanmasında ortaya çıkan problemlerden bir diğeri de çözünebilen demirin CN^- ile Fe(CN)_3^{2-} ve nikelin Ni(CN)_2 kompleksi oluşturarak oksitlenmeye engel olmasıdır.

Siyanürün kimyasal oksidasyonunda Cl_2 ve NaOCl kullanım alternatifleri değerlendirilirken ekonomi ve güvenlik boyutları göz önüne alınmalıdır. NaOCl kullanımı Cl_2 kullanımına göre iki kat daha pahalı olmasına karşın klor gazının taşınımı tehlikeli ve ekipmanları daha pahalıdır. Cl_2 ve NaOCl kullanımında yüksek pH en büyük dezavantajdır. Bu durum fabrikadaki diğer asit çözeltileri ve yıkama suları ile atıksuyu seyreltmek suretiyle giderilebilir. Ekstra Cl_2 gazı ihtiyacı, maliyeti artırır ve ayrıca sulu klor kararlı değildir. Zamanla parçalanabilir ve ışık ile katalizlenebilir. Sodyum hipoklorit kullanılarak gerçekleştirilen arıtımda reaksiyon, basit ve etkili olmakta ve otomatik olarak redoks potansiyeli ile kontrol edilmektedir (Patterson, 1985; Cheremisinoff, 1995).

2.5.5.3. Hidrojen Peroksit Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi

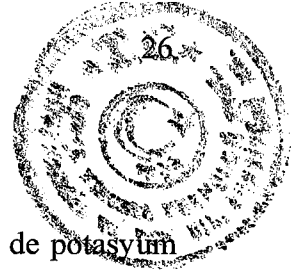
Hidrojen peroksit ile su ve atıksulardaki serbest siyanürler ve zayıf siyanür kompleksleri amonyum ve karbondioksit okside edilirler. Bu yöntemle yapılan oksidasyon işleminde reaksiyon sonucu su ve karbondioksit oluşumu önemli bir avantaj olup arıtılmış suda tuz konsantrasyonunda herhangi bir artış görülmez (Schneider and Grimm, 1992).

Hidrojen peroksit ile siyanür oksidasyonu, aşağıda gösterildiği şekilde birbirini takip eden iki reaksiyondan ibarettir:



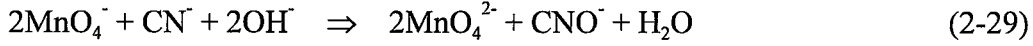
Hidrojen peroksit ile siyanür gideriminde yüksek arıtım veriminin elde edilebilmesi için atıksu karakteristikleri de göz önüne alınarak gerekli optimum H_2O_2 miktarının doğrudan ölçülmek suretiyle tespit edilmesi gerekir (Gregor, 1992; Schneider and Grimm, 1992).

Hidrojen peroksit kullanılarak atıksulardan siyanür giderimi üzerine yapılmış bir çalışmada, çıkış atıksuyunda siyanür konsantrasyonu 0.2 mg/l 'nin altına indirilebilmiştir (Schneider and Grimm, 1992).

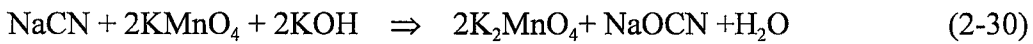


2.5.5.4. Permanganat Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi

Siyanürün oksidasyonunda kullanılan oksitleyicilerden bir diğeri de potasyum permanganat (KMnO_4) 'tır. Potasyum permanganat varlığında siyanür oksidasyonu, pH' nın 9' dan büyük olduğu alkali koşullar altında gerçekleştirilir ve sonuç olarak siyanür iyonları siyanata dönüştürülür (Şengül, 1991).



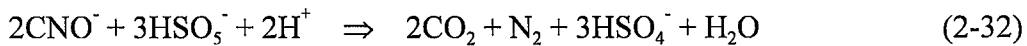
veya



Oksidasyon işlemi sırasında, siyanür (-1) 'den (+1) 'e yükseltgenmekte, diğer taraftan permanganat (-1) 'den (-2) 'ye indirgenmektedir. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları eşzamanlı olarak gerçekleşmektedir ve elektron transferi siyanür iyonundan permanganata doğru olmaktadır (Gregor, 1992).

2.5.5.5. CUROX® Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi

Siyanürün, CUROX® olarak adlandırılan caros asidinin (H_2SO_5) potasyum tuzu ile arıtımı diğer bir siyanür oksidasyon prosesidir. Bu proseste arıtma işlemi sonucunda atıksuda klorlu bileşikler oluşmaz ve reaksiyonlar aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleşir (Gregor, 1992; Nugent and Oliver, 1992).



CUROX®, $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ' ten ibaret üçlü tuz karışımından oluşur ve düşük siyanür konsantrasyonlarına sahip atıksular için uygulanır. Eğer atıksuda $\text{Ni}(\text{CN})_2$ gibi kompleksler mevcutsa, siyanür H_2O_2 ile tamamen oksitlenemez. Bu durumda siyanürün tam oksidasyonu CUROX® ile gerçekleştirilir. Sınırlı uygulama potansiyeli ve yüksek arıtım maliyetine rağmen CUROX® kullanımı, düşük pH ihtiyacı sebebiyle ekonomik arıtım alternatifi olabilmektedir (Gregor, 1992).

Maden prosesi atıksularındaki siyanür, H_2SO_5 ve H_2O_2 ile birlikte kullanılarak giderilmiştir. Bu arıtım prosesinde reaksiyon süresi ve arıtımın ekonomikliğı incelenmiştir (Nugent and Oliver, 1992). $\text{H}_2\text{SO}_5/\text{H}_2\text{O}_2$ kullanılarak atıksulardan

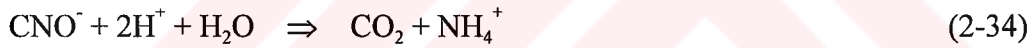


siyanür giderimi üzerine yapılmış bir başka çalışmada ise prosesin; teknik olarak uygulanabilir, performansının iyi, elektrokimyasal potansiyel vasıtasıyla kontrol edilebilir, maliyet açısından uygun olduğu görülmüş ve AOX (Adsorbable Organic Halogens, Adsorblanabilen Organik Halojenler) parametresi ile tanımlanan atıksudaki klorlu organik maddelerin de arıtma işlemi neticesinde nispeten azaltıldığı belirlenmiştir (Gregor, 1992).

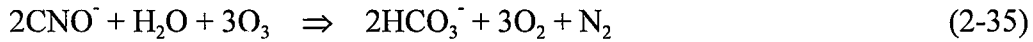
2.5.5.6. Ozon Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi

Ozon ile siyanür giderimi yaygın şekilde kullanılan bir oksidasyon prosesidir. Proseste siyanür, tam olarak kararlı son ürünlere (CO_2 ve N_2) oksitlenemez. Ancak ozonlamanın en önemli avantajı, arıtım işlemi sırasında herhangi bir kimyasal madde ilavesi gerektirmemesidir. Ozon ile siyanür oksidasyonu, ortamın asidik ya da bazik olmasına göre farklı reaksiyonlarla gerçekleşmektedir.

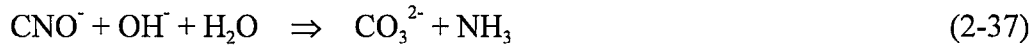
Reaksiyonlar, ortam asidik ise;



veya



Bazik ortamda ise;



şeklinde gerçekleşir (Şengül, 1991; Gregor, 1992).

Asidik çözeltideki siyanürün ozonlanması ile oluşan siyanatın ozon ile oksidasyonunda HCO_3^- ve N_2 'ye dönüşüm hızı oldukça yavaştır ve siyanürün O_3 ile oksidasyonu için tipik stokiyometrik değer $1.85 \text{ mg O}_3/\text{mg CN}$ 'dir (Cheremisinoff, 1995). Bazik çözeltideki siyanürün ozon ile oksidasyonunda, asidik çözeltiye nazaran daha yüksek arıtma verimi elde edilmektedir (Şengül, 1991).



Çinko, nikel ve bakır siyanür kompleksleri, ozonlama ile kolaylıkla giderilebilirler. Ancak kobalt siyanür kompleksi O_3 ile oksidasyona karşı direnç gösterir. Ozonlama metal proses atıksularından siyanür gideriminde kullanılabilir. Ozon ile CN^- 'nin CNO^- 'ye oksidasyonu, pH=9-12 aralığında çok hızlıdır. Katalizör olarak ortamda eser miktarda Cu bulunması halinde oksidasyon hızı yavaşlamaktadır (Green and Smith, 1972).

Bu prosesin avantajları;

- Atıksudaki serbest siyanürün hızlı bir şekilde %1 'den daha düşük değerlere düşürülebilmesi,
- Arıtım işlemi neticesinde atıksuda toksik ürünler oluşmaması ve
- Ozonun, arıtımı zor olan metal kompleksleri için UV ve diğer katalizörlerle beraber kullanılabilmesidir (Cheremisinoff, 1995).

Prosesin dezavantajları ise;

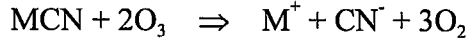
- Ozonun depolanmasındaki zorluklar sebebiyle arıtma tesisinde üretilme ve buna bağlı hemen kullanılma zorunluluğu,
- Yüksek enerji sarfiyatı ile hava veya oksijenden elde edilmeleri ve
- Ozon üretici cihaz veya sistemlerin ilk yatırım maliyetlerinin yüksek olmasıdır (Şengül, 1991).

Bir pilot tesiste kok fabrikası gaz yıkama sularındaki CN^- ve SCN^- iyonlarının O_3 ile oksidasyon suretiyle giderilmesi üzerinde çalışılmıştır. pH=9.3-10.2 arasında gerçekleştirilen deneylerde, 104-108 mg CN^-/l ve 191-271 mg SCN^-/l 'lik başlangıç konsantrasyonları arıtım işlemi sonucunda 0.01 mg/l 'nin altına düşürülmüştür (Sokratova *et al.*, 1982).

2.5.5.7. O_3 /UV Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi

O_3 /UV siyanür oksidasyon prosesinde M/CN, metal-siyanür kompleksi olmak üzere reaksiyon adımları aşağıdaki gibidir:





Bu prosesle; zayıf, orta ve kuvvetli derecedeki metal-siyanür kompleksleri iyonlarına ayrıştırılırlar. Bu suretle metal siyanür komplekslerinin hem toksik etkileri azaltılır hem de arıtma işlemine karşı dirençleri kırılır.

Prosesin öncelikli dezavantajları; yüksek enerji tüketimi ve ozon üretim malzemesi yatırım maliyeti ve proses izleme kontrollerindeki zorluklardır. Ozon gazının sıvı faza kütle transferi de sınırlayıcı faktör olarak proses için bir dezavantaj oluşturmaktadır (Cheremisinoff, 1995).

2.5.5.8. SO₂/Hava Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi

Kükürde dayalı teknolojiler, bazı özel durumlarda, diğer kimyasal oksidasyon proseslerine nazaran daha çok tercih edilebilmektedirler. Örneğin; ozonlama ve ıslak hava oksidasyonunun maliyet olarak pahalı olması sebebiyle genellikle tercih edilen alkali klorlama prosesi, atıksuda, klorlu alifatik hidrokarbonlar gibi birçok toksik atık madde oluşturma potansiyeline sahiptir.

SO₂/Hava ile oksidasyon, genelde altın imalathane atıksularından siyanür giderimi için kullanılan bir prosestir. Prosesin dezavantajı, siyanür formunu değiştirmedeki yetersizlik olup arıtma işlemi neticesinde atık çamurlarda, toksik seviyelerde siyanür kompleksleri oluşabilmektedir (Cheremisinoff, 1995).

Yukarıda verilen oksidasyon proseslerine ilave olarak, TiO₂/UV prosesi de siyanür oksidasyonunda kullanılan alternatif arıtım teknolojilerinden birisini oluşturmaktadır. Ayrıca siyanürün kimyasal oksidasyonuna ilişkin uygulamalarda, mevcut kimyasal oksitleyicilerin kombinasyonundan oluşan (CUROX®/H₂O₂, OCl⁻/H₂O₂, UV/ H₂O₂ vb.) prosesler de kullanılabilmektedir.

2.5.5.9. Kimyasal Çöktürme ile Siyanür Giderimi

Kimyasal çöktürme prosesi, atıksuda bulunan çözünmüş ve çözünmemiş siyanür komplekslerinin demir tuzları ile kimyasal olarak çöktürülmesi esasına dayanan bir arıtma mekanizmasına sahiptir. Proseste, atıksuya demir tuzları (FeSO₄,

FeCl_3) ilave edildiğinde ticari olarak “Prusya Mavisi” denilen demirli ferrosiyanit asidi $\{\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Fe}]_2\}$ kompleksi oluşur ve böylece atıksudaki siyanürün toksik etkisi azaltılır.

Serbest siyanür ve $\text{Cu}[\text{CN}]^{2-}$, $\text{Zn}[\text{CN}]^{2-}$ ve $\text{Cd}[\text{CN}]^{2-}$ gibi ağır metal siyanürleri içeren çözeltilerin arıtımında kesikli sistemler tercih edilir. Kesikli sistemlerde, ilk adımda demirli ferrosiyanit aside dönüşümün sağlanması amacıyla metal siyanürlerinin kompleks yapıları kırılmalıdır (Cheremisinoff, 1995).

Kimyasal çöktürme ve flotasyon prosesleri beraberce kullanılabilmekte olup aşırı demir kullanılarak oluşturulan demir siyanür kompleksleri, çöktürülerek veya katyonik yüzey aktif maddeler yardımı ile flotasyon işlemine tabi tutularak atıksudan uzaklaştırılabilmektedirler (Şengül, 1991).

2.5.5.10. Buharlaştırma ile Siyanür Giderimi

Buharlaştırma prosesi, uygun şartlar altında atıksulardan siyanür gideriminde kullanılan fiziko-kimyasal bir prosestir. Buharlaştırma birimleri 10 yılı aşkın bir süredir kullanılmakta olup birkaç tipi mevcuttur. Prosesin yatırım ve işletme maliyeti ve kaplama sanayisinde her bir kaplama hattı için ayrı birimler gerektirmesi dezavantajlarına karşılık, atıksudaki siyanürün geri kazanılması prosesin uygulanabilirliği açısından en önemli avantajlarından birisidir (Patterson, 1985).

Buharlaştırma prosesi ile siyanür geri kazanımı, süzüntü maddesinin doğal yapısı itibariyle korozyif olmaması sebebiyle kaplama çözeltilerindeki siyanürün arıtımında kullanılabilecek en iyi ve en uygun teknolojidir (Patterson, 1985).

Bu proseste uygulanan metod, 400 °C 'de buharlaştırma ve sonrasında bacada aleve püskürtmedir. Bu işlemle metal siyanür kompleksleri ve fenolik bileşikler, yüksek sıcaklıkta bozunarak su ve karbondioksit dönüştürülürler. Özel malzeme ve katalizöre gerek duyulmaması ve tesisteki mevcut atık enerjinin değerlendirilebilmesi prosesin diğer önemli avantajlarını teşkil etmektedir (Şengül, 1991).

2.5.5.11. Adsorpsiyon ile Siyanür Giderimi

Adsorbsiyon prosesi, fiziko-kimyasal siyanür giderim teknolojilerinden biridir. Proses, atıksulardan siyanür gideriminde teknik açıdan çok yeni bir uygulama alanı olup literatürde konu ile ilgili kesinliği kanıtlanmış çok kapsamlı bilgiler bulunmamaktadır. Buna karşın son zamanlarda konu ile ilgili bir çok çalışma yapıldığı da bir gerçektir. Bu çalışmalardan birinde; granüler aktif karbon kullanılarak giriş suyundaki 2.3-2.8 mg CN/l 'lik siyanür konsantrasyonu proses çıkışında 0.6-1.4 mg CN/l değerine indirilebilmiştir. Bir diğer çalışmada ise granüler aktif karbon üzerinde bakır-kataliz oksidasyonuna ilave olarak siyanür adsorbsiyonu gerçekleştirilmiş, hem kok fabrikası hem de kaplama atıksuları için arıtılmış sudaki siyanür konsantrasyonu 0.1 mg CN/l 'ye düşürülmüştür (Patterson, 1985). Sonuç olarak bu proses, henüz gerçek ölçekte uzun süreli olarak test edilmemiştir.

2.5.5.12. İyon Değiştiriciler ile Siyanür Giderimi

Siyanür ve siyanür bileşiklerinin toksisitesinden dolayı iyon değiştirici reçineler ile bu iyonların giderimi konusunda pek fazla çalışma bulunmamaktadır.

Klorometilen bağlı stiren ve divinilbenzenden oluşan makro gözenek yapısına sahip anyon değiştirici reçine miktarının artırılması ile giderilen siyanür ve tiyosiyanat konsantrasyonunun da arttığı saptanmıştır (Chikin *et al.*, 1979).

Yüksek akış hızlarında kuvvetli baz stiren polimerik anyon değiştirici reçine ile elektrokaplama atıksuları arıtılmış olup, siyanür ve toplam bakır konsantrasyonu sırasıyla <0.5 mg CN/l ve <1 mg toplamCu/l olarak belirlenmiştir (Fan and Diandu Yu, 1990). Ayrıca serbest ve metal siyanitlerin altın maden işlemlerinden bir anyonik reçine ile geri kazanımının çevre açısından çok yararlı olacağı ifade edilmiştir (Araujo and Masson, 1993). Diğer bir çalışmada iyon değiştirme ve membran ekstraksiyon işlemi birlikte durulama sularından siyanür ve kadmiyumun etkili bir şekilde giderildiği ifade edilmiştir (Riley and Semmens, 1994).

Atıksulardan siyanür giderimi üzerine iyon değiştirme teknolojisinin uygulanabilirliği ile ilgili çok az literatür bilgisi mevcuttur. Yine de bu proses, sulu

Metal/Siyanür (M/CN) içeren atıksulardaki siyanür komplekslerinin seçici olarak giderilmesinde etkin bir şekilde kullanılabilir. İyon değiştirme prosesi kullanılarak atıksulardan siyanür giderimi üzerine yapılmış bir çalışmada; kuvvetli bazik akrilik anyon değiştiriciler vasıtasıyla sıvı çözeltilerden Fe^{2+} ve Fe^{3+} siyanür komplekslerinin giderimi üzerinde çalışılmış, anyon değiştirici kolonun sorbsiyon kapasitesinin $>1000 \text{ g CN}^- / 0.0283 \text{ m}^3$ atıksu olduğu belirlenmiş ve çıkış suyundaki CN^- konsantrasyonu $1.7 \text{ mg CN}^- / \text{l}$ olarak saptanmıştır. Anyon değiştiricilerin rejenerasyonu %1-25 'lik NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir (Avery, 1979).

Metal kaplama işlemi durulama banyosu atıksularında da serbest siyanür iyonunun yanı sıra altın, demir, bakır ve çinko metal siyanürü bulunmaktadır (Bolto and Pawlowski, 1987). Bu atıksulardan iyon değiştirme ile siyanür giderimi birkaç şekilde gerçekleştirilmiştir (Gold, 1979; Tallmadge, 1967; Weiner, 1963). Yapılan bir çalışmada iki iyon değiştirme kolonundan oluşan bir arıtma sistemi kullanılmıştır. Arıtım sistemindeki ilk kolona kuvvetli bir katyon değiştirici, ikincisine ise kuvvetli bir baz anyon değiştirici reçine koyulmuştur. Arıtılan atıksulardaki siyanür konsantrasyonu 0.2 mg/l ve rejenerasyon çıkışında ise siyanür konsantrasyonu $5-30 \text{ g/l}$ arasında gerçekleştiği tespit edilmiştir. Her iki kolon %10 'luk bir alkali ile rejenere edilmiştir. Hidrojen formundaki katyon değiştirici reçine ise %10 'luk HCl ile rejenere edilmiştir. Siyanür konsantrasyonu 20 mg/l 'nin üzerinde olan durulama banyosu atıksularının arıtımında kullanılan katyon ve anyon değiştiricilerin kapasitesinin sırasıyla $11.5-35 \text{ g/l}$ ve $12-16 \text{ g/l}$ arasında değiştiği saptanmıştır. Kuvvetli baz reçinenin tamamen rejenere edilmesi mümkün olmamaktadır. Çünkü $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ve $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ gibi komplekslerin reçineye çok kuvvetli bağlandığı ifade edilmektedir (Bolto and Pawlowski, 1987; Gold, 1979). Bu komplekslerin reçineden rejenerasyon ile alınması H_2SO_4 ile mümkün olmaktadır. Fakat H_2SO_4 kuvvetli bir asit olup, bu tip sistemlerde HCN oluşumuna yol açacaktır. HCN 'nin oluşumu önemli bir problemdir.

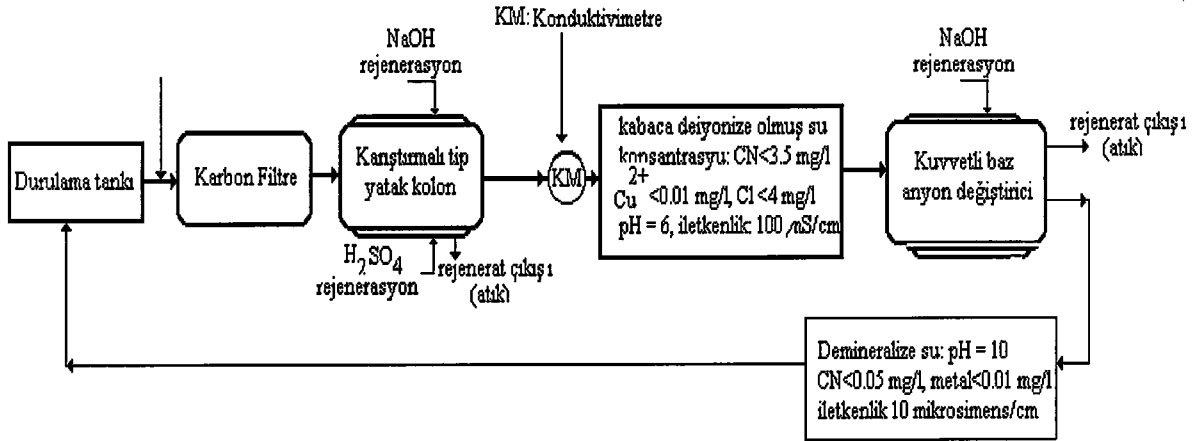
Endüstriyel açıdan bakıldığında, iyon değiştirme yöntemi ile siyanür içeren durulama banyosu atıksularının arıtımı konusunda önemli gelişmeler olduğu görülmektedir. Bununla ilgili bir akım şeması Şekil 2.5 'de verilmiştir (Bolto and Pawlowski, 1987). Bu arıtım prosesinde karıştırmalı yatak güçlü asit katyon

değiştirici ve zayıf baz anyon değiştirici içermektedir. Siyanür iyonunu adsorplamak için zayıf baz anyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Bazı sürekli akış sistemlerde güçlü baz anyon değiştirici reçineler de kullanılmaktadır. Karıştırmalı yataklarda kırılma eğrisinin oluşturulmasında iletkenlik önemlidir. Klorür iyonlarının iletkenliği yüksektir, ancak bunlar siyanür iyonları ile kompleks yaparsa bu iletkenlik düşecektir. Bu kompleksler güçlü baz anyon değiştirici reçinelere geçişi de engelleyecektir.

İyon değiştirme prosesinde HCN oluşumu ve gaz formuna dönüşmesi son derece tehlikelidir. Bu metotla siyanür gideriminde en önemli dezavantajdır. Bu ciddi problemin üstesinden gelmek için, demir iyonları ile siyanür iyonları muamele edilerek demir-siyanür kompleksine, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ dönüştürülmüştür. Oluşan $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ kompleksi anyon formunda olduğundan, bir zayıf baz anyon değiştirici ile seçici bir şekilde adsorblanarak uzaklaştırılmıştır. Reçinenin rejenerasyonu ise bir alkali çözelti ile yapılmıştır. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ kompleksini adsorplayan reçinenin seçiciliği diğer genel anyonlara oranla oldukça yüksektir. Bunun en önemli nedeni siyanür komplekslerindeki statik yüklerin oldukça yüksek olmasıdır. Toksik olmayan demir siyanür içeren atıksuyun rejenerasyonu önemli olup diğer siyanürlere oranla daha kolay uzaklaştırılır (Avery and Fries, 1975).

Bu prosesin kullanılmasında karşılaşılan en önemli problemlerden bir diğeri ise, anyon değiştirici kolonun rejenerasyon işlemindeki zorluktur. Yıkama sularında serbest siyanürlere ilave olarak bulunan $\text{Zn}[\text{CN}]^{2-}$ ve $\text{Cu}[\text{CN}]^{3-}$ gibi metal siyanür kompleksleri, anyon değiştiriciler üzerinde iyi bir şekilde tutunduklarından dolayı rejenerasyon işlemi sırasında genellikle yer değiştirme problemleri ile karşılaşmaktadır.

İyon değiştirici reçineler ile atıksulardan siyanür iyonlarının giderimi konusunda diğer iyonlara göre daha az çalışılmasının başlıca sebebi bu iyonun toksik bir iyon olmasından kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak siyanür iyonlarının anyon değiştirici reçineler ile gideriminin pek fazla irdelenmediği görülmektedir. Günümüzde üretilmiş olan birçok anyon değiştirici reçine ile siyanür iyonlarının iyon değişim denge ve kinetiklerinin yanı sıra iyon değişim kolon davranışlarının araştırılması gerekmektedir.



Şekil 2.5. Siyanür İçeren Durulama Banyosu Atıksularından Suyun Geri Kazanımı

2.6. İyon Değişimi ve İyon Değiştiriciler

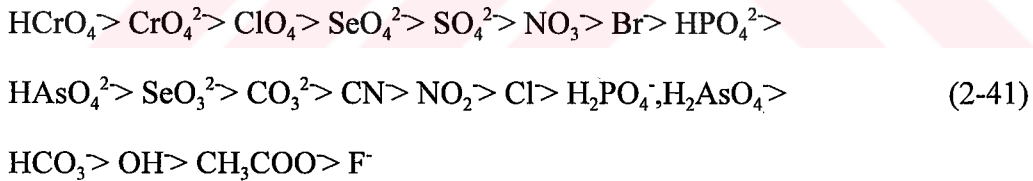
İyon değiştirme prosesleri sıvı ve katı fazdaki iyonlar arasındaki reaksiyonları göz önüne almaktadır. Çözeltideki mevcut iyonlar, iyon değiştirici tarafından sorbe edilirler. Günümüzde iyon değiştirme işlemi ile sulardan Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi sertliğe sebep olan maddelerden, Hg^+ , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} gibi ağır metallere kadar çok sayıda maddenin arıtılması gerçekleştirilmektedir. Bütün bu iyonlar iyon değiştirici katı madde veya reçine tarafından tutulmaktadır. İyon değişimi esnasında meydana gelen reaksiyonlar tersinirdir ve kütle transfer kanunlarına uygun olarak gerçekleşmektedir. İyon değiştirici reçineler su ve atıksu arıtımında genellikle aşağıdaki amaçlar için kullanılmaktadır (Sengupta, 1995; Eckenfelder, 1989; Reynolds, 1982; Benefield *et al.*, 1982):

- Su yumuşatma
- Demineralizasyon
- Tuz uzaklaştırma
- NH_3 uzaklaştırma
- Ağır metal uzaklaştırma
- Bazı radyoaktif maddelerin giderimi
- Toksik anyonların uzaklaştırılması

Başlangıçta iyon değiştirici madde olarak porozitesi yüksek olan doğal inorganik alüminyum silikatlar veya daha yaygın adıyla zeolitler kullanılmıştır. Zeolitler genel olarak negatif yüklü maddeler olup, özellikle suların yumuşatılmasında kullanılan ilk reçinelerdir.

Günümüzde yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip sentetik iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. İyon değiştirme reçineleri aktif inorganik kovalent gruplar içeren çözünmez polimerlerdir. Bu bağlı grupların her birinin iyonlaşma ve proton kabul etme özelliği, biçimsel bir şekilleri ve iyonlaşma kapasiteleri vardır. Bu gruplar hareketli iyonlara sahip çözeltilerle girişim yaparlar. Reçineye polimerik ağ şeklinde bağlanmaya ise matriks denir.

Genelde bir reçine, yüksek yüklü iyonlardan ziyade daha çok düşük yüklü iyonları tercih etme eğilimi sergiler. Diğer bir ifade ile değişim reaksiyonunun derecesi, artan iyon yükü ile artar. Bu tercih, çözeltinin toplam iyonik konsantrasyonundaki azalma ile artar. Anyonların anyonik reçineler tarafından genel tercih sırasının aşağıdaki şekilde olduğu ifade edilmiştir. Aynı yüklü iyonlar için ise değişim reaksiyonunun derecesinin atom numarasının artması ile arttığı belirtilmiştir (Shen *et al.*, 1997)



İyon değiştirici reçineler proses ayırma işlemlerinde ve atıksu arıtımında gün geçtikçe daha fazla kullanılmaktadır. Bu polimer yapıya bağlı çözünür fonksiyonel iyonik gruplar yardımıyla iyon değişimi gerçekleşmektedir. Polimerin kimyasal yapısı, çözünürlük ve kararlılık gösteren bir şekle sahiptir. Reçinedeki fonksiyonel grupların toplam sayısı ve çeşidi, değişim kapasitesini ve iyon seçiciliğini tayin etmektedir. İyon değiştirici reçineler iki ana grupta incelenebilir. Reçineler, içerdikleri aktif gruplar itibarıyla katyonik ve anyonik reçineler olmak üzere iki grupta toplanabilir.

1) Katyon değiştirici reçineler

- kuvvetli asit katyon değiştirici reçineler
- zayıf asit katyon değiştirici reçineler

2) Anyon değiştirici reçineler

- kuvvetli baz anyon değiştirici reçineler
- zayıf baz anyon değiştirici reçineler

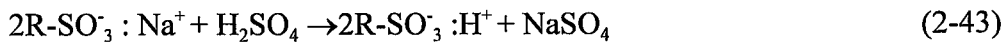
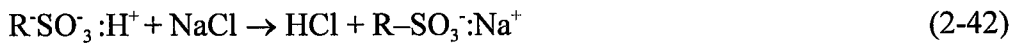
3) Organik kökenli reçineler

4) İnorganik reçineler

2.6.1. Katyon İyon Değiştiriciler

2.6.1.1. Kuvvetli Asit Katyon Değiştiriciler

Kuvvetli asit reçineler kuvvetli bir asitin (genellikle H_2SO_4 asiti) iyonlaşan fonksiyonel gruplarını içermektedirler. Daha ok H_2SO_4 asitinin iyonlaşması sonucu oluşan sülfonik asit (SO_3H^+) grubuna sahiptirler. Kuvvetli asit reçinelerin esas yapısı polistirenden oluşmaktadır. Sülfonik asit grupları ise doğrudan bu aromatik yapıya bağlanmış şekildedir. Bu reğinelerdeki sülfonik asit grubu güçlü bir elektrolit olduğundan, bu reçineler bütün pH seviyelerinde kullanılabilir. Kuvvetli asit katyon değiştirici reçineler doğal tuzları ayırmada kullanılabilir. İyon değişim işleminde kullanılan tuzları asite dnştrrlr. Bu reçineler H_2SO_4 veya HCl asit gibi güçlü asitlerle rejenere edilebilirler. Bu reçinelerin rejenerasyon etkinliği %30-50 arasında değişmektedir. İlgili reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Eckenfelder, 1989; Benefield *et al.*, 1982).:

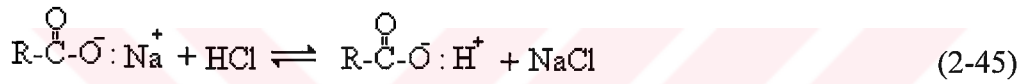
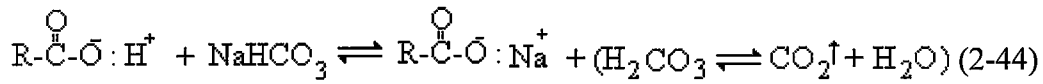


2.6.1.2. Zayıf Asit Katyon Değiştiriciler

Zayıf asit değiştirici reçineler, fenolik veya karboksil şeklinde bir zayıf asitten türetilmiş fonksiyonel grupları içermektedirler. Zayıf asitlerin elektrolit özelliğinden dolayı pH değerine bağlı olarak karboksilik asit grupları ayrılmaktadır. Ancak bunlar

pH=3 ve altındaki değerlerde ayrılmazlar, pH=10 'da ise bu gruplar tamamen ayrılırlar.

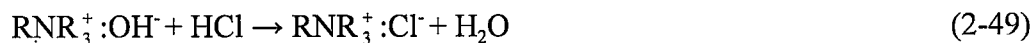
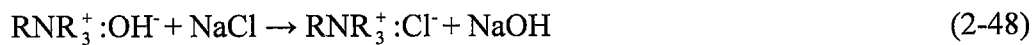
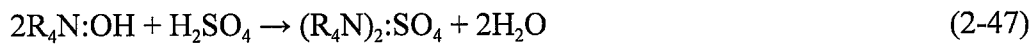
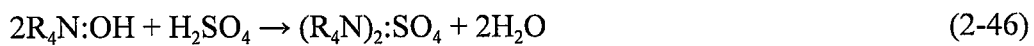
Zayıf asit katyon değiştirici reçineler karbonik asit oluşumuna yol açan alkali suların katyonlarının giderilmesinde kullanılabilir. Nötral tuzların ayrılması için uygun değildirler. Bu reçineler %100'e yakın bir rejenerasyon verimine sahiptirler. Kuvvetli bir asit ile rejenere edilebilirler. Yüksek alkalinite içeren pH =7 'den daha büyük sularda sınırlı kullanıma sahiptirler. Bu reçineler ile ilgili reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Eckenfelder, 1989; Benefield *et al.*, 1982).



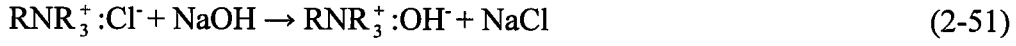
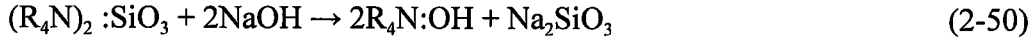
2.6.2. Anyon İyon Değiştiriciler

2.6.2.1. Kuvvetli Baz Anyon Değiştiriciler

Kuvvetli baz anyon değiştirici reçinelerin eldesinde önce stiren-divinilbenzen reçinesi klorometilen reaksiyonuna sokulur. Daha sonra tersiyer aminle muamele edilerek quaterner amonyum tuzları oluşturulur. Bu polimer reçineler NH_4OH gibi hareket ederler ve $[-\text{CH}_2\text{H}^+\text{R}_3\text{Cl}^-]$ grupları ihtiva ederler. Sulu çözeltilerdeki SO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^- , gibi kuvvetli asit anyonlarını ve HCO_3^- ve SiO_3^{2-} gibi zayıf asit anyonlarını bünyelerinde tutarlar. Hidroksil grupları içeren bu reçineler aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi zayıf ve kuvvetli asitleri nötralleştirirler (Eckenfelder, 1989; Benefield *et al.*, 1982).



Bu reçinelerin rejenerasyonunda NaOH kullanılmaktadır. Bu reçinelerin rejenerasyon etkinliği %30-50 arasındadır.



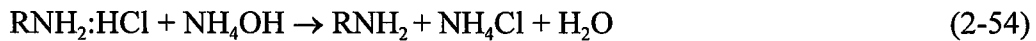
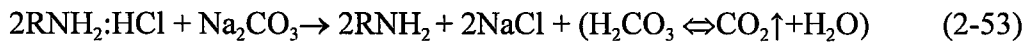
Pahalı reçinelerdir. Genellikle NO_3^- iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmaktadırlar. Kanalizasyon sularının tasfiyesinde kullanıldıklarında, NO_3^- ve PO_4^{3-} iyonlarının %95 'ini uzaklaştırmaktadırlar (Mutluay ve Demirak, 1996).

2.6.2.2. Zayıf Baz Anyon Değiştiriciler

Zayıf baz reçineler; primer $[-NH_2]$, sekonder $[NHR]$, tersiyer $[NR_2]$ veya bunların karışımı olan amino gruplarını içermektedirler. Bu grupları taşıyan zayıf baz anyon değiştirici reçineler inert olup polar değiştirici (fonksiyonel) grup olarak NH_3 ve NH_4OH gibi davranmaktadırlar. Eldeleri için primer ve sekonder aminler epiklorhidrinle reaksiyona sokulmaktadır. Sulardaki Cl^- ve SO_4^{2-} gibi kuvvetli asit anyonlarını bünyelerinde tutarlar. Kuvvetli asitlerle birleşmeleri tıpkı NH_3 ile HCl arasındaki reaksiyona benzemektedir (Mutluay ve Demirak, 1996; Eckenfelder, 1989; Benefield *et al.*, 1982).



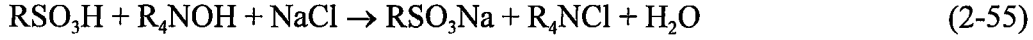
Bu reçineler adsorbladığı asite göre oldukça basit ve ekonomik biçimde NaOH, Na_2CO_3 veya NH_4OH gibi bazlarla rejenere edilebilmektedirler.



Bu reçinelerin rejenerasyon verimliliği %100 e yakındır. Fakat bunlar pH değeri 7 'den küçük olan sulara uygulanmaz.

Bazı durumlarda anyon iyon değiştiriciler, hidrojen iyon değiştirici reçinelerle bir arada kullanılmaktadırlar. Karışık yatak sistemiyle iyon değiştirme adı verilen bu proseste yumuşatılacak su önce bir H^+ kation değiştiriciden sonra ise bir anyon değiştiriciden geçirilmektedir. Sonuçta adeta saf su gibi son derece yumuşak bir su

elde edilmektedir. Kolona alttan su gönderilerek rejenerasyon yapılır. Hafif anyon üstte, ağır katyon altta kalarak iki faz oluşur. Kolonun üstüne NaOH, altına H₂SO₄ gönderilir ve sonra hava verilerek karışım sağlanır. Bu proseste oluşan reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir:



2.6.3. Organik Kökenli İyon Değiştiriciler

Organik kökenli iyon değiştiriciler sülfone kömür ve reçine kökenli iyon değiştiriciler olmak üzere iki kategoride ele alınabilir. Hidrojen ve sodyum iyon değiştiriciler sülfone kömür kökenli iyon değiştiriciler kategorisine girmektedir. Polar değiştirici grup olarak [-COOH, RSO₃H ve fenolik OH] gruplarını içermektedirler. Kömür veya hidrokarbonların H₂SO₄ veya SO₂ ile reaksiyonundan elde edilirler. Bu reçinelerin 1 litresi pH = 2-10 arasında 20-80 g sertlik gidermekte olup orta kapasiteli ve ucuzdurlar. Silikatlı iyon değiştiricilere göre değiştirme kapasiteleri daha yüksektir. Bunlarda yumuşak suya SiO₂ geçişi görülmez. Geniş bir pH aralığında kullanılabilirler.

Hem sodyum ve hidrojen iyon değiştiriciler hem de zayıf ve kuvvetli bazik anyon değiştiriciler reçine kökenli iyon değiştiriciler kategorisine girmektedirler. Stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonu ürünleri katyon değiştiriciler olarak kullanılırlar. Bu reçinelerde iyon değiştirici grup karbona bağlı [-SO₃H] gruplarıdır. Ayrıca fenol polietilen ve stiren reçineleri de bu sınıfa girmektedirler. Litre başına 50-80 g sentetik yapıcı madde giderirler. Kanalizasyon suları ve endüstriyel atıksulardan NH₃ uzaklaştırılmasında kullanılan bu reçinelerin kapasiteleri çok yüksektir. Hem yüksek sıcaklığa hem de serbest kloro büyük direnç gösterirler.

2.6.4. İnorganik İyon Değiştiriciler

İnorganik iyon değiştiriciler doğal ve yapay zeolitler şeklinde ele alınabilir. Doğal zeolitler, doğal silikat mineralleridir. Bileşimleri xNa₂O, yAl₂O₃, zSiO₂, nH₂O olan bu doğal maddeler önce yıkanıp elenirler. Sonrada yüzeysel erimeye kadar ısıtıldıktan sonra NaOH ile işleme sokulurlar, yüksek dirençli ve inerttirler.

Gözenekleri az olup kimyasal etkilere dirençlidirler. Değişirme kapasiteleri az olduğundan kullanımları büyük cihazlar gerektirir. Demir konsantrasyonu yüksek, sertliği az ve pH =7-8 olan sular için uygundurlar. Bu zeolitlerin 1 litresi 7-11 g sertlik giderebilmektedir (Mutluay ve Demirak, 1996). Bu reçineler özellikle başka bir yumuşatma işlemine sokulmuş, bulanıklık ve demir içeren sular için uygundurlar. Çünkü demir ve bulanıklıktan fazla etkilenmezler.

Yapay zeolitler ise, çok gözenekli olup bu iyon değiştiriciler Na_2SiO_3 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltilerinin birbiriyle karıştırılmasıyla çöktürülerek hazırlanırlar. Kimyasal etkilere karşı daha az direnç gösterirler. Litre başına pH= 5-8 arasında 20-50 sertlik giderirler. Değişme kapasiteleri yüksek olduğundan sert sular için uygundurlar. Fakat bu suların çözünmüş O_2 ve demir miktarları az olmalıdır. Aksi halde yüzeyleri demir ile kaplanır.

İyon değiştirme proseslerinde, adsorpsiyon proseslerinde olduğu gibi bir sulu çözelti ile bir katı arasında reaksiyon meydana gelmektedir. Çözeltiden giderilmesi gereken iyon, reçine tarafından adsorplanmaktadır. Bundan dolayı adsorpsiyon prosesleri için kullanılan denge izoterm eşitlikleri iyon değiştiriciler için de kullanılabilir.

2.7. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işleminde bir denge söz konusudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorbent ile temas ettirildiğinde, çözeltiden adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorplayıcı yüzeyindeki madde konsantrasyonu ile dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki konsantrasyonu sabit kalır. Bir adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözeltide kalan çözünen konsantrasyonuna karşı, birim adsorbent ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir.

Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden birçok model ortaya konulmuştur. Adsorbsiyon izotermi Çevre Mühendisliği uygulamalarında yaygın

olarak, su ve atıksularda kirleticilerin adsorpsiyon davranışını tanımlamak için kullanılır. Bir adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı ile çözeltide kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren eğridir. Adsorbsyon izotermi; bir adsorbentin, özellikleri bilinen bir atık sudaki kullanımının ekonomik olup olmayacağını, arıtım verimi ve adsorbent maddenin kirlenme ömrünün ne kadar olacağını anlamak için yapılır. Çevre mühendisliğinde farklı tipte izotermeler mevcut olup, su ve atıksu arıtımında en fazla kullanılan izotermeler aşağıdaki şekilde tanımlanabilir:

- Langmuir izotermi
- Freundlich izotermi
- Temkin izotermi

2.7.1. Langmuir İzotermi

Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır ve aşağıda verilen varsayımlara dayanır.

Adsorbant üzerindeki aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge bulunmaktadır. Adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabaka şeklinde oluşur. Maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan moleküllerin artık hareket etmediği, doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Adsorpsiyon hızı; adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbentin örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılıdır. Bu izotermde adsorplanan moleküller arasında bir girişim yoktur (Langmuir, 1918; Kinniburgh, 1986; Choy *et al.*, 1999).

Adsorbentin toplam yüzeyi S , herhangi bir andaki moleküller tarafından örtülen yüzey kesri Θ ile gösterildiğinde serbest yüzey $(1-\Theta)S$ olur. Kinetik teoriye göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı konsantrasyon ile orantılıdır. Buradan, moleküllerin adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon hızı, serbest yüzey kesri ve adsorplanan madde konsantrasyonuna bağlıdır. Denge durumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşittir. Eğer, C_e adsorplanan madde konsantrasyonu, k_a adsorpsiyon ve k_d desorpsiyon orantı sabiti olarak ifade edilecek olursa, dt zamanında;

$$k_a C_e(1-\Theta) S dt = k_d \Theta S dt \quad (2-56)$$

şeklinde bir denklem elde edilir. Burada $K_L = (k_a/k_d)$ şeklinde tanımlanır. Adsorbent birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı (q_e), örtülen yüzey kesri (Θ) ile orantılıdır.

$$q_e = a_L \Theta = (K_L a_L C_e)/(1+K_L C_e) \quad (2-57)$$

Bu eşitlik Langmuir Adsorpsiyon İzoterm eşitliği olarak bilinir.

$$q_e = (a_L K_L C_e)/(1+K_L C_e) \quad (2-58)$$

$$(C_e/q_e) = [1/a_L K_L + (1/a_L)C_e] \quad (2-59)$$

Langmuir modelini ifade eden bu eşitlik lineerleştirilirse aşağıda verilen eşitlik elde edilir. Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen deneysel verilere göre (C_e/q_e) değerlerine karşı C_e değerleri arasında çizilen doğrulardan yararlanarak Langmuir izoterm sabitleri, a_L ve K_L bulunur.

Bu eşitliklerde; q_e : dengede birim adsorbant ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, mg/g ($q_e = x/m$ olup, $x = C_o - C_e$, C_o : Adsorplanan maddenin veya kirleticinin başlangıç konsantrasyonu, mg, m : Çözeltildeki adsorbent miktarı, mg), C_e : Çözeltilde adsorplanan denge konsantrasyonu (mg/l), K_L : Heterojen yüzey enerjisini ifade etmekte olup, adsorpsiyon ısısının değişimine bağlıdır ve yüzey örtüsünün bir fonksiyonu olarak değişmektedir. (l/mg).

Langmuir adsorpsiyon izoterminde C_e 'nin değerinin çok küçük olması durumunda izoterm eşitliğinde $1 \gg K_L C_e$ olacağından; bu terim ihmal edilebilir. Langmuir izoterm eşitliği: $q_e = a_L K_L C_e$ olacaktır. Bu eşitlik Henry Kanununu ifade eden bir eşitliktir. Langmuir adsorpsiyon eşitliğinde C_e 'nin çok büyük olması halinde ($K_L C_e \gg 1$) ise, $q_e = a_L$ olacaktır.

2.7.2 Freundlich İzotermi

Adsorpsiyon izoterm eşitliklerinden bir diğeri de Freundlich adsorpsiyon eşitliği olup, yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır. Freundlich eşitliği bir çok

adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir ve aşağıdaki şekilde tanımlanır: (Kinniburgh, 1986; Choy *et al.*, 1999):

$$q_e = K_F (C_e)^{a_F} \quad (2-60)$$

Bu eşitlikte K_F ve a_F Langmuir izoterm sabitleri olup, $a_F > 1$ durumunda K_F aşağıdaki şekilde ifade edilebilir. Freundlich eşitliği temel olarak ampiriktir. Fakat veriler tanımlanmalıdır. Veriler genellikle aşağıdaki şekilde yazılır;

$$\log(q_e) = \log(K_F) + a_F \log(C_e) \quad (2-61)$$

K_F sabiti adsorbentin adsorbe etme kapasitesidir. a_F ise adsorpsiyonun kuvvetidir. Sabit C_e ve a_F değerleri için K_F 'nın büyümesi ile q_e kapasitesi artar. K_F ve C_e sabit olduğundan a_F 'in küçülmesi ile adsorpsiyon bağı kuvvetlenir. a_F değeri çok küçüldüğünde kapasite C_e 'den bağımsız olmaya yönelir ve izoterm yatay hale gelir. Sonuçta q_e değeri sabitleşir, izoterm tersinir olmayan hale gelir. a_F değeri büyükse , adsorpsiyon bağı zayıftır, q_e değeri C_e deki küçük değişimlerden etkilenir.

Freundlich izoterminde doğrunun eğimi a_F olur. Doğrunun orijinden uzaklığı ise $C = 1$ için ($\log C = 0$) olacağından $\log(K_F)$ değerini verecektir. Bu uzaklık kabaca tutulma kapasitesini ve eğim de adsorpsiyonun şiddetini gösterir.

2.7.4 Temkin İzotermi

Adsorpsiyon izotermi üzerine dolaylı adsorbet-adsorbet etkileşimlerini göz önüne alan bir izotermidir (Kinniburgh, 1986; Choy *et al.*, 1999). Adsorbat-adsorbat etkileşimlerinden dolayı tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyonu lineer olarak azalacaktır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q_e = (RT/b) \ln(a_T C_e) \quad (2-63)$$

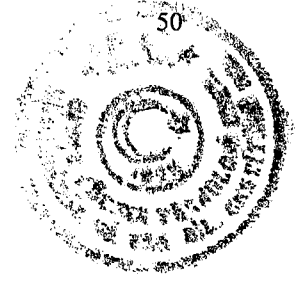
Bu eşitlik lineerleştirilirse ve $(RT)/b = K_T$ şeklinde tanımlanırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$q_e = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C_e) \quad (2-64)$$

Bu eşitlikte;

R: gaz sabiti (J/mol K), T: sıcaklık (K) ve a_T : Toth sabiti (dm³/g) 'dir. Deneysel adsorpsiyon verileri yukarıdaki eşitliğe göre analiz edilirse, diğer bir ifade ile q_e $\ln(C_e)$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğrudan a_T ve K_T sabitleri belirlenir.





4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. Kesikli Sistem Deneyleri

Teknik özellikleri Bölüm 3’de verilen Purolite A-250 tipi anyon değiştirici reçine (RCl) ile sulu çözeltilerden siyanür iyonlarının giderimi incelenmiştir. Klorür iyonları (Cl⁻) içeren anyon değiştirici reçine, siyanür iyonları (CN⁻) içeren bir çözeltiye ilave edildiğinde, siyanür iyonları reçinedeki klorür iyonları ile yer değiştirir. Böylece reçine RCl formundan RCN formuna geçerek çözelti içersindeki siyanür iyonları o çözeltiden alınmış olur. Diğer taraftan reçine, yüksek konsantrasyonda Cl⁻ iyonları ihtiva eden başka bir çözeltiyle temas edecek olursa reaksiyonun yönü değişir ve yeniden RCl formu ortaya çıkar. Reçine ve çözeltideki siyanür iyonları arasındaki reaksiyon aşağıdaki şekilde yazılabilir;



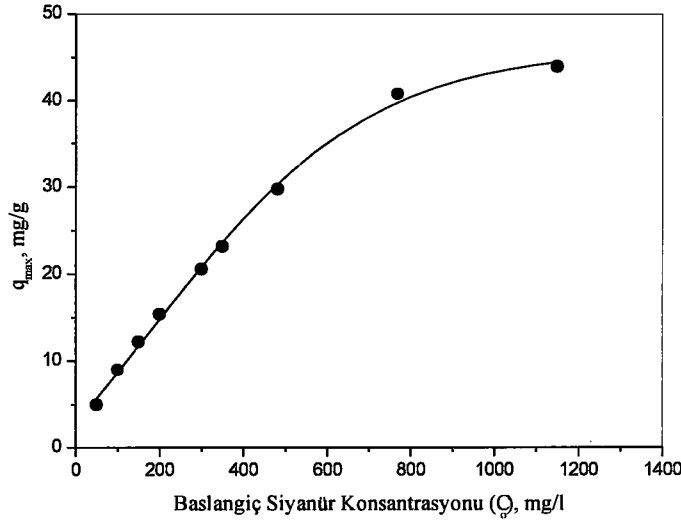
Yukarıdaki reaksiyon için denge ifadesi ise aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$K_s = \{[RCN].[Cl^-] / [CN^-].[RCl]\} \quad (4-2)$$

Bir katı madde (reçine) bir çözelti ile temas ediyor ve sonuçta bu çözeltideki iyonların konsantrasyonu azalıyorsa iyonlar katı madde veya reçine tarafından adsorplanıyor demektir.

Arıtılacak su ve atıksularda bulunan iyonların iyon değiştiricilerle gideriminde reçinenin toplam maksimum kapasitesinin belirlenmesi önemlidir. Buna göre çalışmada kullanılan Purolite A-250 tipi anyon değiştirici reçinenin siyanür iyonlarını maksimum derecede adsorplama kapasitesi 50-1200 mgCN⁻/l aralığında araştırılmış olup, bu durum Şekil 4.1 ‘de verilmiştir. Bu şekil incelendiğinde, başlangıç siyanür iyonu konsantrasyonu (C₀) arttıkça reçinenin birim ağırlığı başına adsorpladığı maksimum siyanür konsantrasyonunun arttığı görülür. Özellikle 800 mgCN⁻/l başlangıç siyanür konsantrasyonuna kadar q_{max} artmakta olup, bu noktadan sonra çok fazla değişmemektedir. Başlangıç siyanür konsantrasyonu 1150 mgCN⁻/l ‘de q_{max} = 44 mg/g değerine ulaşmaktadır. Elde edilen bu değerlerden, kullanılan

reçinenin siyanür iyonlarını adsorplama kapasitesinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1. Kullanılan Purolite A-250 Tipi Anyon Değiştirici Reçinenin Başlangıç Siyanür İyonuna Göre Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi ($t = 24$ saat, $T = 25$ °C, $\omega = 150$ rpm, $w_R = 1$ g)

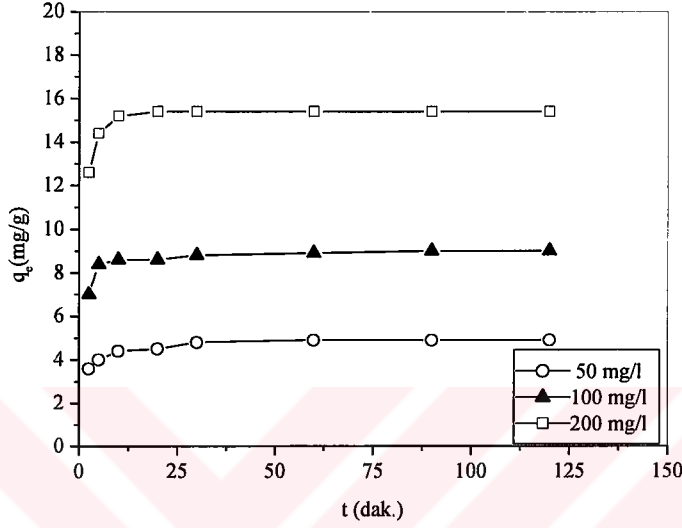
Çözeltilerden siyanür iyonlarının herhangi bir iyon değiştirici reçine ile giderimi; iyon değişim reaksiyon süresi, başlangıç siyanür konsantrasyonu, reçine miktarı ve boyutu, çözelti karıştırma (çalkalama) hızı, çözeltinin pH değeri ve sıcaklık gibi fizikokimyasal özelliklere bağlı olacaktır. Katı sıvı arasındaki adsorpsiyon olayında en önemli konu adsorpsiyon dengesidir.

Purolite A-250 tipi anyon değiştirici reçine (RCl) ile sulu çözeltilerden siyanür iyonları giderimi üzerine fizikokimyasal parametrelerin etkileri incelenmiş olup, aşağıda sonuçlar verilmiştir. Siyanür iyonlarının adsorpsiyon denge izotermi üzerine her bir fizikokimyasal parametrelerin etkileri incelenmiştir.

4.1.1. Siyanür İyonu Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Siyanür İyonu Konsantrasyonunun Etkisi

Kesikli olarak yürütülen deneylerde 100 ml 'lik siyanür çözeltisi 250 ml 'lik 8 adet şilifli erlenlere alınarak, her bir erlene 1 'er g reçine (Purolite A-250) ilave edilmiştir. Sıcaklık 25 °C, pH =10.50 ve $\omega = 150$ rpm olarak alınmıştır. Deneyler ayrı ayrı 50, 100 ve 200 mgCN/l 'lik başlangıç siyanür iyonu konsantrasyonlarında

yürütülmüştür. Belli zaman aralıklarında (0-120 dakika arasında) alınan erlenlerdeki numunelerde Bölüm 3 'de açıklanan metoda göre siyanür analizi yapılmıştır. Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerle birim reçine ağırlığı başına adsorplanan siyanür iyonu konsantrasyonu (q_e) üzerine temas süresi ve başlangıç siyanür iyonu etkisi Şekil 4.2 'de görülmektedir.

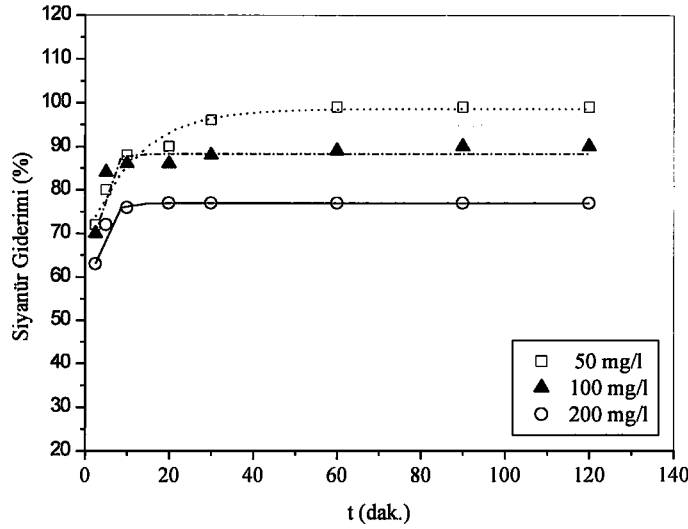


Şekil 4.2. Purolite A-250 Tipi Anyon Değiştirici Reçine ile Siyanür İyonlarının Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Siyanür İyonu Konsantrasyonu Etkisi

Şekil 4.2 'de görüldüğü gibi her bir başlangıç siyanür iyonu konsantrasyonunda çözeltideki siyanür iyonları ile reçine arasındaki iyon değişiminin çok hızlı olduğu ve sistemin yaklaşık 30 dakikada dengeye geldiği belirlenmiştir. Bu andan itibaren 120 dakikanın sonuna kadar denge konsantrasyon değerinin değişmeden aynı noktada kaldığı görülmüştür. Bu verilerden Purolite A-250 reçinesi ile siyanür iyonları arasındaki adsorpsiyonun deneylerde kullanılan zaman aralığında geri dönüşümsüz olduğu ifade edilebilir.

Adsorplanan yüzde (%) siyanür iyonu konsantrasyonu üzerine temas süresi ve başlangıç siyanür iyonu etkisi Şekil 4.3 'de görülmektedir. 50, 100 ve 200 mgCN⁻/l başlangıç konsantrasyonlarında aynı şekilde eğilim gösteren eğriler elde edilmiş olup, 120 dakikalık temas süresi sonunda sırasıyla siyanür iyonları giderme verimleri %100, 90 ve 77 olarak gerçekleşmiştir. Siyanür iyonlarının söz konusu reçine tarafından adsorpsiyonunda yaklaşık 30 dakikalık bir süre yeterlidir. Ancak 30

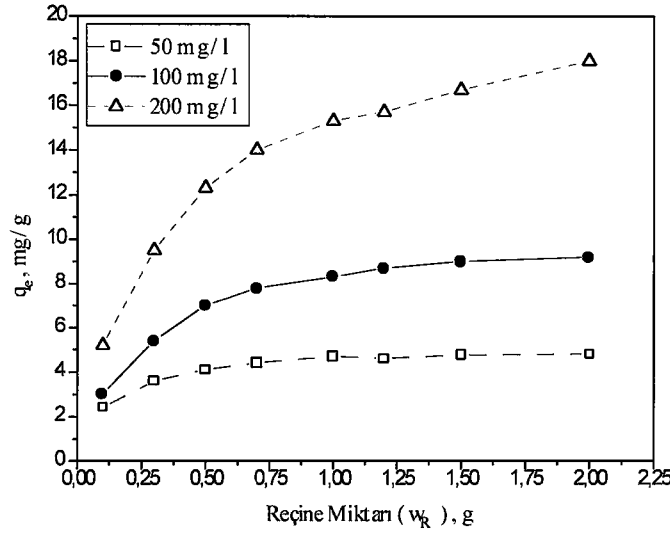
dakika sonunda giderilecek olan siyanürün %90'a yakın bir kısmının ilk 10 dakikada gerçekleştiğine de dikkat etmek gerekir.



Şekil 4.3. Purolite A-250 Tipi Anyon Değiştirici Reçine ile Siyanür İyonlarının Yüzde (%) Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Siyanür İyonu Konsantrasyonu Etkisi (T = 25 °C, pH = 10.50, ω = 150 rpm)

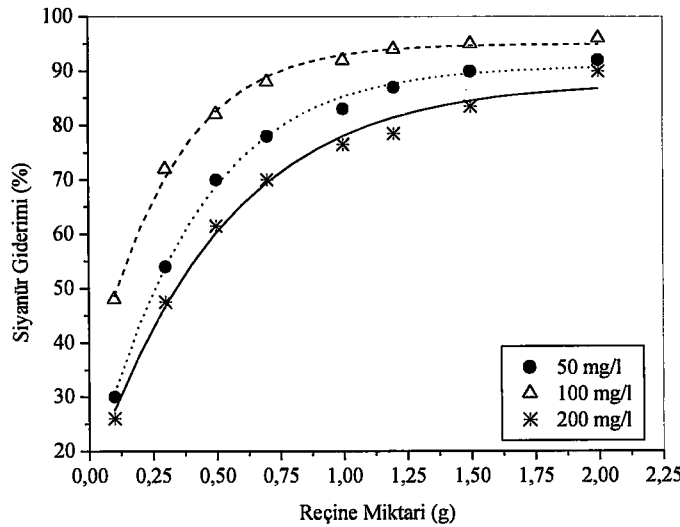
4.1.2. Siyanür İyonu Giderimi Üzerine Reçine Miktarının Etkisi

Sulu çözeltilerden siyanür iyonu giderimi üzerine reçine miktarının etkisi; 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.2, 1.5 ve 2.0 g reçine alınarak 100 ml'lik 50, 100 ve 200 mgCN⁻/l çözeltisine ilave edilmesi ile incelenmiştir. Temas süresi 30 dakika, ω = 150 rpm ve T = 25 °C'de sabit tutulmuştur. Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler kullanılarak adsorplanan siyanür konsantrasyonu-reçine miktarı ve siyanür giderme yüzdesi-reçine miktarı arasındaki ilişkiler sırasıyla Şekil 4.4 ve 4.5 'de verilmiştir. Şekil 4.4 incelendiğinde; başlangıç siyanür iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak reçine miktarı arttıkça (w_R) gram reçine başına adsorplanan siyanür miktarının (q_e) arttığı görülür. 0.1 g reçinenin 50, 100 ve 200 mgCN⁻/l başlangıç siyanür konsantrasyonlarında adsorpladığı siyanür konsantrasyonu sırasıyla 2.4, 3 ve 5.2 mg/g iken; 1 g reçine kullanılması halinde adsorplanan miktar sırasıyla 4.7, 8.3 ve 15.3 mg/g olmaktadır. Şekil 4.4.'deki eğriler incelendiğinde, reçine miktarının artması ile giderilen siyanür konsantrasyonunun da arttığı görülür. Buradan hareketle konsantrasyon arttığında reçine miktarının da artırılması gerekir.



Şekil 4.4. Siyanür İyonlarının Giderimi Üzerine Reçine Miktarının (w_R) Etkisi

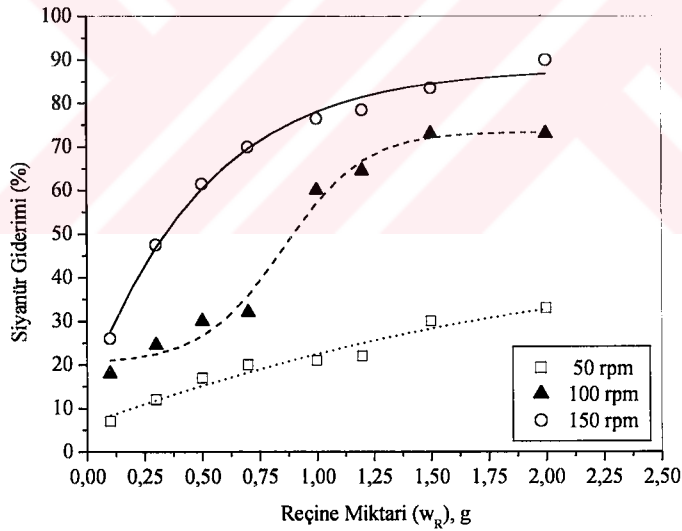
Başlangıç siyanür iyonu konsantrasyonlarında (50, 100 ve 200 mgCN⁻/l) reçine miktarı arttıkça % siyanür gideriminin arttığı Şekil 4.5 'de görülmektedir. 0.1 g reçinenin 50, 100 ve 200 mgCN⁻/l siyanür konsantrasyonlarında yüzde siyanür gideriminin sırasıyla; %48, 30 ve 26; 1 g reçine kullanılması halinde ise sırasıyla; %92, 83 ve 76.5 olduğu tespit edilmiştir. 2 g reçine kullanıldığında; 50, 100 ve 200 mg/l başlangıç siyanür iyonu için adsorplanan siyanür miktarları sırasıyla; 4.8, 9.2 ve 18 mg/l; yüzde siyanür giderimleri ise sırasıyla; %96, 92 ve 90 olmuştur.



Şekil 4.5. Yüzde Siyanür İyonlarının Giderimi Üzerine Reçine Miktarının (w_R) Etkisi (pH = 10.50, ω = 150 rpm, t = 30 dak.)

Sonuç olarak; başlangıç siyanür konsantrasyonuna bağlı olarak reçine miktarı arttıkça adsorplanan siyanür miktarının ve dolayısıyla giderilen yüzde siyanür miktarının arttığı tespit edilmiştir. Reçine miktarı 2 kat artırıldığında; 50 mg/l başlangıç siyanür konsantrasyonunda adsorplanan siyanür miktarının 2 kat, 100 mg/l başlangıç siyanür konsantrasyonunda 3 kat ve 200 mg/l 'de ise yaklaşık 3.5 kat arttığı görülmüştür.

Reçine miktarının siyanür giderimine etkisini araştırmak için çözelti konsantrasyonu 200 mg/l'de sabit tutularak karıştırma hızları değiştirildiğinde ve adsorplanan % siyanür miktarı hesaplandığında, Şekil 4.6.'da verilen grafik elde edilir. Bu ilişkiye bakıldığında; 50 rpm karıştırma hızında 2 g reçinenin adsorpladığı siyanür miktarı %20 iken, 100 ve 150 rpm 'de sırasıyla %60 ve %80 seviyelerinde olmuştur. Reçine miktarı arttıkça karıştırma hızına bağlı olarak adsorplanan siyanür yüzdesinin arttığı görülmüştür.



Şekil 4.6. Farklı Karıştırma Hızlarında Siyanür İyonlarının Giderimi Üzerine Reçine Miktarının (w_R) Etkisi ($t=30$ dak, $C_0=200$ mg/l)



4.1.3. Siyanür İyonu İyon Değişim Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonu olduğuna göre, farklı konsantrasyonlarda siyanür çözeltilerine belirli miktarda reçine ilave edildiğinde, çözeltide adsorplanan siyanür konsantrasyonu reçinedeki ile dengeye gelinceye kadar azalacaktır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, çözelti fazındaki siyanür konsantrasyonu sabit kalacaktır. Bu durumda birim reçine ağırlığı başına adsorplanan siyanür iyonu konsantrasyonu (q_e) grafiğe geçirilerek *adsorpsiyon izotermi* adı verilen sonuç fraksiyonu elde edilir. Daha sonra bulunan deneysel verilerin adsorpsiyon izoterm eşitliklerine uygunluğu analiz edilmiştir.

Siyanür iyonlarının bir anyonik reçine ile giderim denge deneyleri kesikli sistem kullanılarak yapılmıştır. Kesikli sistemde başlangıç 50-350 mgCN/l siyanür konsantrasyon aralığındaki çözeltiler kullanılarak, birim reçine ağırlığı başına adsorplanan mg siyanür konsantrasyonu (q_e) ve denge siyanür konsantrasyonu (C_e) değerleri belirlenmiştir. Bu konsantrasyon aralığında sırasıyla; başlangıç siyanür iyonu konsantrasyonu, reçine miktarı (w_R), sıcaklık (T), karıştırma hızı (ω), pH ve tane boyutu (d_R) etkileri incelenmiştir. Bir parametrenin siyanür iyonlarının giderimi üzerine etkisi incelenirken diğer parametreler sabit tutulmuştur. Sonuç olarak her bir parametre için (q_e) ve (C_e) değerleri elde edilmiştir.

Elde edilen (q_e) ve (C_e) değerlerinin Bölüm 2 'de teorileri verilen Langmuir, Freundlich, ve Temkin izotermine uygunluğu ortaya konulmuştur.

Siyanür iyonu giderimi üzerine; sıcaklık, karıştırma hızı, pH ve partikül boyutunun etkileri ve bu etkilerin izotermier açısından incelenmesi aşağıda kapsamlı bir şekilde verilmiştir.

4.1.3.1. Siyanür İyonu Giderimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Siyanür iyonunun iyon değiştirici reçine (Purolite A-250) ile giderimi 50-350 mgCN/l başlangıç siyanür konsantrasyon aralığında 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda ayrı ayrı yürütülmüştür. Sıcaklıkla ilgili yapılan çalışmada; karıştırma hızı 150 rpm, çözeltinin pH'sı 10.50, reçine miktarı 1 g ve karıştırma zamanı 60 dakikada

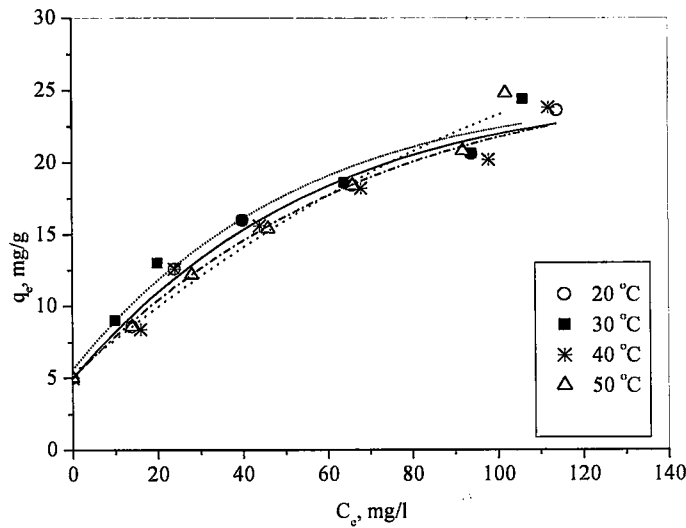


alınmıştır. Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerle siyanür iyonunun iyon değişim dengesi üzerine sıcaklığın etkisinin olup olmadığı tespit edilmiştir. Her bir sıcaklıkta elde edilen (q_e) ve (C_e) değerleri ile ilgili durum Şekil 4.7 'de verilmiştir.

Şekil 4.7 incelendiğinde tüm sıcaklıklar için, dengedeki C_e değeri arttıkça reçinenin birim ağırlığı başına adsorplanan siyanür miktarının da (q_e) arttığı görülmektedir. 50 mgCN/l başlangıç siyanür konsantrasyonunda 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda maksimum adsorplanan siyanür miktarları (q_{max}) %100' lük bir verimle 50 mgCN/l iken; 350 mgCN/l başlangıç siyanür konsantrasyonunda her bir sıcaklık için ise sırasıyla, 236, 238, 244 ve 248 mgCN/l olmaktadır.

50 mgCN/l başlangıç siyanür konsantrasyonunda 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda maksimum adsorplanan yüzde siyanür miktarları %100 olurken; 350 mgCN/l başlangıç siyanür konsantrasyonunda her bir sıcaklık için ise sırasıyla; %67, 70, 68 ve 71'dir. Diğer taraftan; 200 mgCN/l başlangıç siyanür konsantrasyonunda her bir sıcaklık için sırasıyla; %80, 80, 78 ve 77 olmaktadır.

Bu verilerden sıcaklık artışıyla adsorplanan maksimum siyanür miktarının çok fazla değişmediği belirlenmiştir. Adsorpsiyon prosesinde sıcaklık daha çok adsorpsiyonun termodinamik parametreleri üzerinde etkili olmaktadır.



Şekil 4.7. Farklı Sıcaklıklarda, Konsantrasyon Değişimine Bağlı Olarak Adsorplanan Siyanür Miktarı (q_e)

Bu şartlar altında elde edilen C_e ve q_e değerleri, aşağıda sırasıyla verilen; Langmuir, Freundlich ve Temkin lineer izoterm eşitliklerine göre analiz edilmiştir.

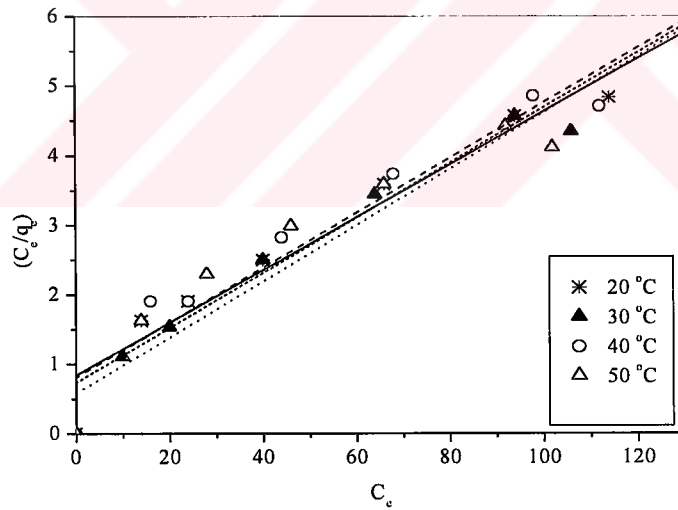
$$C_e/q_e = [1/a_L K_L + (1/a_L)C_e] \quad (2-59)$$

$$\log(q_e) = \log(K_F) + a_F \log(C_e) \quad (2-61)$$

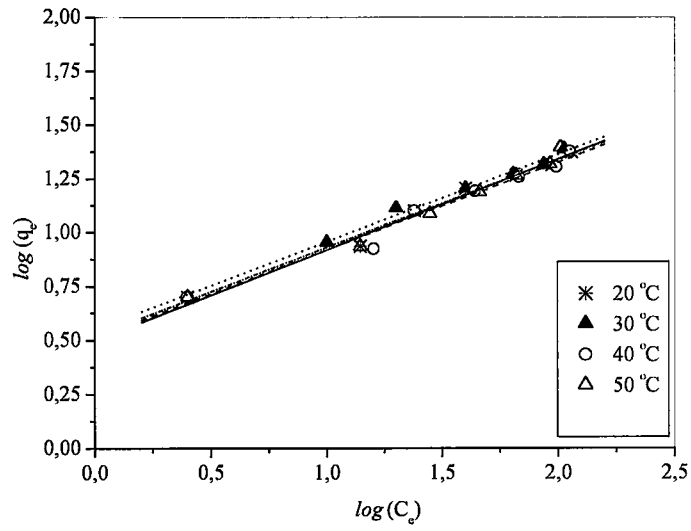
$$q_e = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C_e) \quad (2-64)$$

Bu eşitliklerde K_L ve a_L Langmuir, K_F ve a_F Freundlich, K_T ve a_T ise Temkin izoterm sabitleridir. Bu sabitler lineer eşitliklerin regreasyon analizi ile belirlenmiştir.

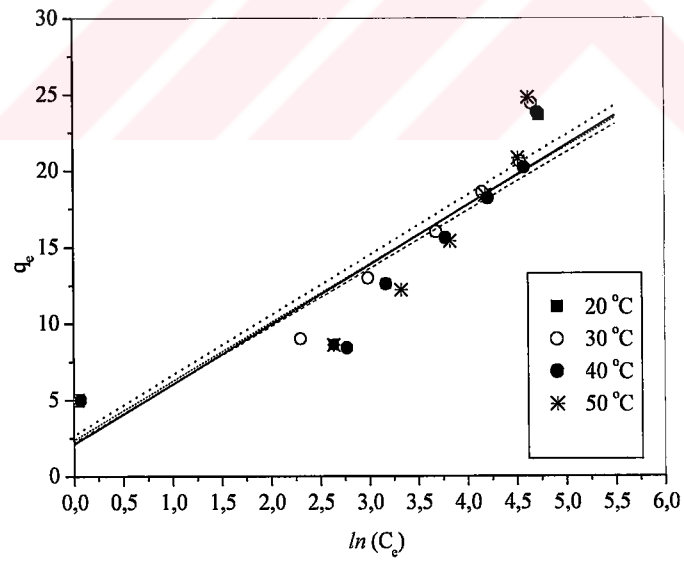
20-50 °C sıcaklık aralığında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitliklerini gösteren ilişkiler sırasıyla Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10 'da verilmiştir.



Şekil 4.8. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Verilerin Langmuir İzotermine Göre Analizi



Şekil 4.9. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Verilerin Freundlich İzotermine Göre Analizi



Şekil 4.10 Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Verilerin Temkin İzotermine Göre Analizi

20-50 °C sıcaklık aralığında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitliklerinin lineer regreasyonundan elde edilen izoterm sabitleri ve oluşan izoterm eşitlikleri sırasıyla Tablo 4.1 ve 4.2 'de verilmiştir. Bu sıcaklık aralığında siyanür iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen sabitler ve r^2 'ler incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Freundlich izotermine uyduğu ifade edilebilir. Her bir sıcaklıkta her bir izoterm eşitliğine göre analiz yapılırken n=7 tane veri kullanılmıştır. 20-50 °C sıcaklık aralığında Langmuir izoterm sabitleri $1.368 \geq K_L \geq 1.195$ ve $0.054 \geq a_L \geq 0.0450$ aralığında; Freundlich sabitleri; $1.368 \geq K_F \geq 1.195$ ve $0.054 \geq a_F \geq 0.0450$; Temkin sabitleri ise; $3.920 \geq K_T \geq 3.829$ ve $4.870 \geq a_T \geq 3.464$ aralığında değişmektedir.

Birçok reaksiyonda genellikle sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde de sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize etmektedir. Adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlar olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemi olduğundan, çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememektedir. Doğal olarak sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Bundan dolayı negatif ΔH^0 (ısı açığa çıkar) ve pozitif ΔS^0 (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerin oluşumu yönünde ilerler. ΔH^0 değeri negatif ve ΔS^0 değeri pozitif ise, reaksiyon istemlidir. ΔH^0 değeri pozitif ve ΔS^0 değeri negatifse reaksiyon istemsizdir (Fair *et al.*, 1988).

Tablo 4.1. Farklı Sıcaklıklarda Hesaplanan İzoterm Sabitleri

T (°C)	İzoterm Sabitleri								
	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	K_T	a_T	r^2
20	1.738	0.0701	0.976	3.303	0.410	0.993	3.829	4.188	0.931
30	1.368	0.054	0.972	3.539	0.407	0.997	3.920	4.87	0.948
40	1.238	0.0488	0.963	3.235	0.409	0.987	3.784	3.856	0.915
50	1.195	0.0450	0.946	3.137	0.422	0.991	3.903	3.464	0.899

Tablo 4.2 Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri

T (°C)	İzoterm Eşitlikleri		
	Langmuir	Freundlich	Temkin
20	$q_e = 0.0701 + 0.122 C_e$	$q_e = 3.303 (C_e)^{0.410}$	$q_e = 3.829 \ln(4.188 C_e)$
30	$q_e = 0.054 + 0.074 C_e$	$q_e = 3.539 (C_e)^{0.407}$	$q_e = 3.920 \ln(4.870 C_e)$
40	$q_e = 0.0488 + 0.060 C_e$	$q_e = 3.235 (C_e)^{0.409}$	$q_e = 3.784 \ln(3.856 C_e)$
50	$q_e = 0.045 + 0.054 C_e$	$q_e = 3.137 (C_e)^{0.422}$	$q_e = 3.903 \ln(3.464 C_e)$

Adsorpsiyon prosesinde adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi denge izoterm sabitlerini etkilemektedir. Langmuir izotermine, adsorpsiyon ısı ve adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabitler, adsorpsiyon olayı üzerine etkinin olup olmadığını göstermektedir. Bir adsorpsiyon prosesinin gözlenen denge sabiti (K_g), Langmuir denge izoterm sabitlerinin çarpımı olup, adsorpsiyonun serbest Gibbs enerji değeri aşağıdaki eşitliklerden hesaplanabilir.

$$K_g = K_L \cdot a_L \quad (4-3)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K_a) \quad (4-4)$$

Siyanür iyonlarının adsorpsiyonu için 20-50 °C sıcaklık aralığında elde edilen Langmuir izoterm sabitleri çarpımından elde edilen K_g ve (4-4) eşitliği kullanılarak her bir sıcaklık için hesaplanan Gibbs serbest enerji değerleri Tablo 4.3 'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Langmuir İzotermi İçin Gözlenen Denge Sabiti (K_g) Değerleri

T (°C)	K_g (dm ³ /g)	$-\Delta G^\circ$, kcal/mol
20	0.1218	1.516
30	0.0739	1.268
40	0.0604	1.314
50	0.0540	1.873

Adsorpsiyonun entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) arasındaki ilişki ise aşağıdaki eşitliklerden hesaplanabilir.

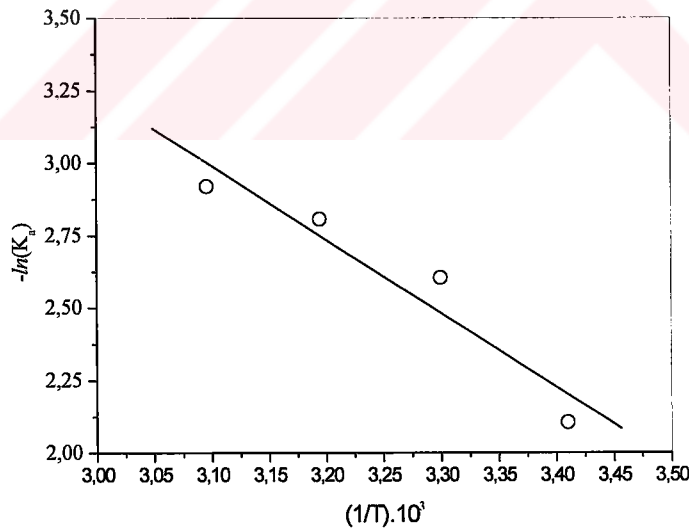
$$\ln(K_g) = (\Delta S^\circ/R) - [(\Delta H^\circ/R) (1/T)] \quad (4-5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T(\Delta S^\circ) \quad (4-6)$$

Negatif ΔG° değerlerinde prosesin mümkün olduğunu ($K_g \geq 1$) ve adsorpsiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir. Yani tepkime ekzotermiktir. Eğer bunun tersi bir durum ortaya çıkar ise reaksiyon endotermik olur.

Siyanür giderimi üzerine sıcaklığın etkisi Tablo 4.3.' de verilen termodinamik denge sabiti değişimlerinden ortaya konulan termodinamik parametrelerden hesaplanır. İyon değişim reaksiyonundan elde edilen izoterm sabitleri, $(1/T)$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek reaksiyonun standart serbest enerjisi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°); (4-4), (4-5) ve (4-6) eşitlikleri kullanılarak hesaplanır.

$\ln(K_g)$, $(1/T)$ 'ye karşı grafiğe geçilmiş olup, Şekil 4.11 'de gösterilmiştir. Elde edilen doğru denkleminde ΔS° ve ΔH° değerleri hesaplanır. Bu doğru denkleminde sırasıyla $\Delta H^\circ = 5.10 \text{ kcal / mol}$ ve $\Delta S^\circ = 21.76 \text{ kcal / K mol}$ olarak bulunmuştur. İyon değişim prosesinin ekzotermik yapısını ifade eden sıcaklığın artması ile termodinamik denge sabiti değerleri azalmaktadır.



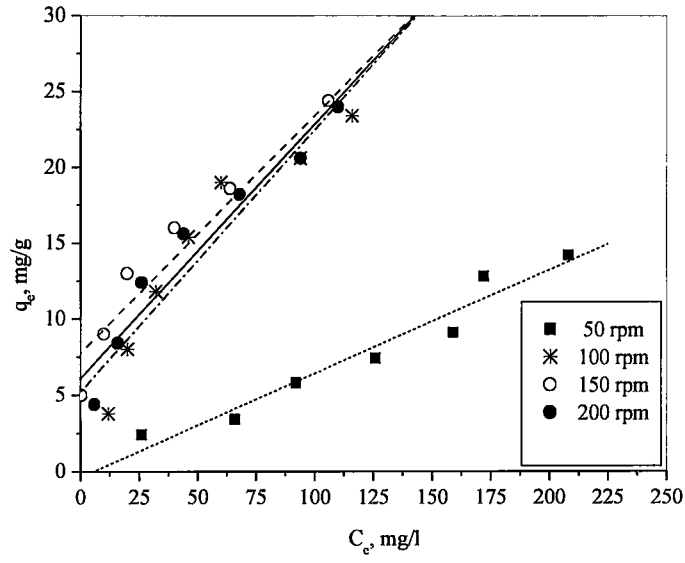
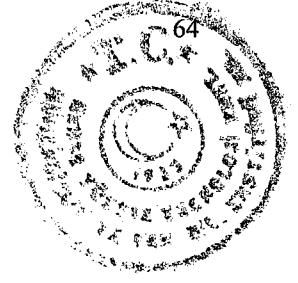
Şekil 4.11. İyon Değişim İzoterm Sabitlerinin Sıcaklık ile Değişimi ($r^2 = 0.956$)

4.1.3.2. Siyanür İyonu Giderimi Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi

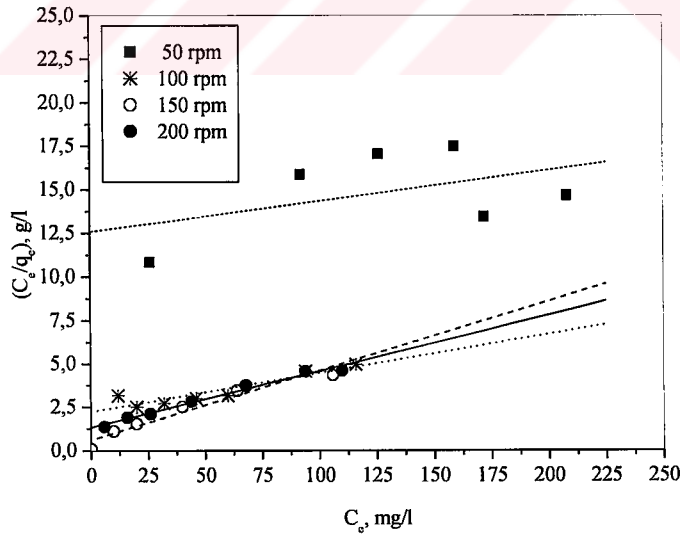
Bu deneyde 50, 100, 150 ve 200 rpm olmak üzere 4 adet çalkalama hızı üzerinde araştırmalar yapılmış ve izoterm eşitlikleri hazırlanmıştır. Sıcaklık 25 °C, karıştırma zamanı 60 dakika ve kullanılan reçine miktarı 1 g olarak alınmıştır.

Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerle siyanür iyonunun iyon değişim dengesi üzerine karıştırma hızının etkisinin olup olmadığı tespit edilmiştir. Her bir karıştırma hızında elde edilen (q_e) ve (C_e) değerleri ile ilgili durum Şekil 4.12 'de verilmiştir. Bu şekil incelendiğinde tüm karıştırma hızlarında, dengedeki C_e değeri arttıkça reçinenin birim ağırlığı başına adsorplanan siyanür miktarının da (q_e) arttığı görülmektedir. 50 mgCN⁻/l başlangıç siyanür konsantrasyonunda 50, 100, 150 ve 200 rpm karıştırma hızında maksimum adsorplanan siyanür miktarları (q_{max}) sırası ile 24, 38, 50 ve 44 mgCN⁻/l iken; 350 mgCN⁻/l başlangıç siyanür konsantrasyonunda her bir karıştırma hızı için bu miktar sırasıyla, 142, 234, 244 ve 246 mg/l olmaktadır. Karıştırma hızının artmasına paralel olarak siyanür giderim veriminin artması, siyanür çözeltisi ile reçine partiküllerinin daha iyi temas etmesinden dolayıdır. Ancak 150 rpm ile 200 rpm' lik karıştırma hızları arasında siyanür giderim verimi açısından pek fazla bir fark olmadığı gözlenmiştir. Çünkü reçine, her iki karıştırma hızı için 60 dakika boyunca aratabileceği maksimum siyanürü arıtmıştır. 50 rpm devirle çalışan sistemde çalkalama devri düşük olduğu için iyonlar reçine yüzeyi ile tam temas etmemekte ve dolayısıyla çözeltideki iyonlar, reçinenin yapısındaki iyonlarla etkin bir şekilde yer değiştirememektedir.

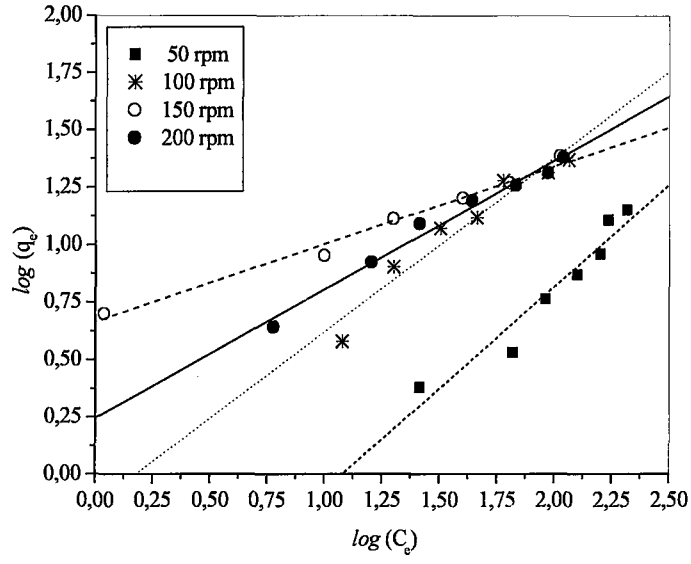
Bu şartlar altında elde edilen C_e ve q_e değerleri yukarıda verilen (2-59) (2-61) ve (2-64) no'lu lineer izoterm eşitliklerine göre analiz edilmiştir: 50-200 rpm aralığındaki karıştırma hızlarında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitliklerini gösteren ilişkiler sırasıyla Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15'de verilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde, bunların üçünde de 50 mg /l 'lik siyanür çözeltisi ile yapılan deneye ait eğrinin diğer eğrilerden farklı olduğu görülür. Her bir şekil için diğer 3 eğri bir arada olduğu halde 50 mg /l ye ait eğri ayrı bir bölgededir. Bunun nedeni yine yukarıda anlatılan reçine-çözelti temas şekli ile açıklanabilir.



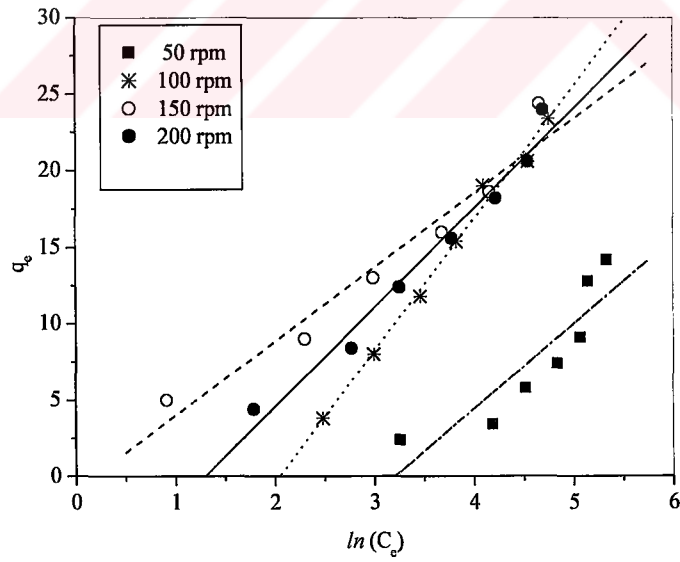
Şekil 4.12. Kullanılan Reçine ile Siyanür İyonlarının Giderim Dengesi Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi.



Şekil 4.13. Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen Verilerin Langmuir İzotermine Göre Analizi.



Şekil 4.14. Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen Verilerin Freundlich İzotermine Göre Analizi.



Şekil 4.15. Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen Verilerin Temkin İzotermine Göre Analizi.

50-200 rpm karıştırma hızı aralığında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitliklerinin lineer regreasyonundan elde edilen izoterm sabitleri ve oluşan izoterm eşitlikleri sırasıyla Tablo 4.4 ve 4.5 'de verilmiştir. Bu karıştırma hızı aralığında siyanür iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen sabitler ve r^2 'ler incelendiğinde; adsorpsiyonun karıştırma hızı ile ilgili olarak en iyi Freundlich izotermine uyduğu ifade edilebilir. Her bir sıcaklıkta her bir izoterm eşitliğine göre analiz yapılırken $n=7$ tane veri kullanılmıştır. Elde edilen Langmuir izoterm sabitleri $0.754 \geq K_L \geq 0.067$ ve $0.024 \geq a_L \geq 0.0003$ aralığında; Freundlich sabitleri; $1.753 \geq K_F \geq 0.11$ ve $0.888 \geq a_F \geq 0.56$ aralığında ve Temkin sabitleri; $8,629 > K_T > 5,554$ ve $0,168 > a_T > 0,0006$ aralığında değişmektedir.

Bulunan değerler formülde yerine konarak q_e ve C_e 'ye bağlı denklemleri oluşturulmuştur (Tablo 4.5.)

Tablo 4.4. Farklı Karıştırma Hızlarında Hesaplanan İzoterm Sabitleri.

ω , rpm	İzoterm Sabitleri								
	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	K_T	a_T	r^2
50	0.067	0,0003	0.460	0.110	0.888	0.964	5.554	0.0006	0.890
100	0.451	0.0100	0.918	0.730	0.756	0.969	8.629	0.0089	0.995
150	0.668	0.0670	0.977	1.614	0.338	0.994	5.716	0.168	0.982
200	0.754	0.0240	0.990	1.753	0.560	0.992	6.495	0.050	0.986

Tablo 4.5. Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri.

ω , rpm	İzoterm Eşitlikleri		
	Langmuir eşitlikleri	Freundlich	Temkin
50	$q_e = 0.0003 + 0.0002 C_e$	$q_e = 0.110 (C_e)^{0.888}$	$q_e = 5.554 \ln(0.0006 C_e)$
100	$q_e = 0.01 + 0.005 C_e$	$q_e = 0.730 (C_e)^{0.756}$	$q_e = 8.629 \ln(0.0089 C_e)$
150	$q_e = 0.067 + 0.05 C_e$	$q_e = 1.614 (C_e)^{0.338}$	$q_e = 5.716 \ln(0.168 C_e)$
200	$q_e = 0.024 + 0.02 C_e$	$q_e = 1.753 (C_e)^{0.560}$	$q_e = 6.495 \ln(0.05 C_e)$

4.1.3.3. Siyanür İyonu Giderimi Üzerine pH 'nın Etkisi

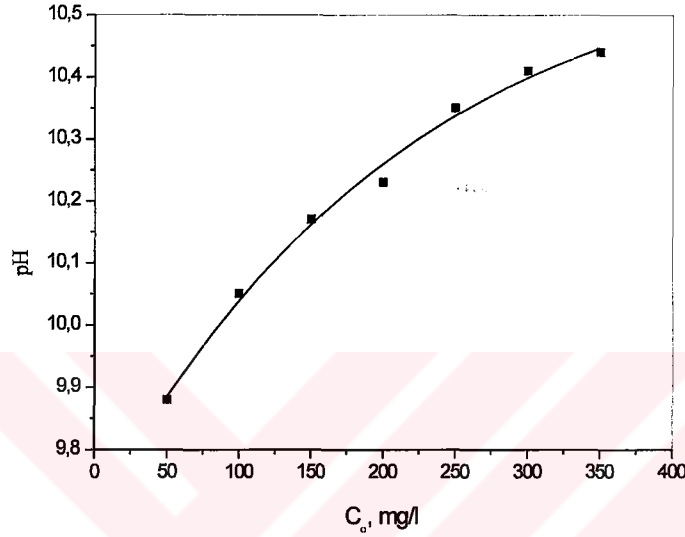
Sulu ortamda siyanür iyonunun hidrolizi, çözeltinin pH 'sına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Siyanür iyonu giderimi üzerine pH 'nın etkisini incelemek için Şekil 2.1 'de verilen HCN-CN sisteminin pH 'ya bağlı değişimi göz önüne alınmalıdır. Sulu ortamda siyanür iyonunun hidroliz reaksiyonu aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Sengupta, 1993; Snoeyink and Jenkins, 180).



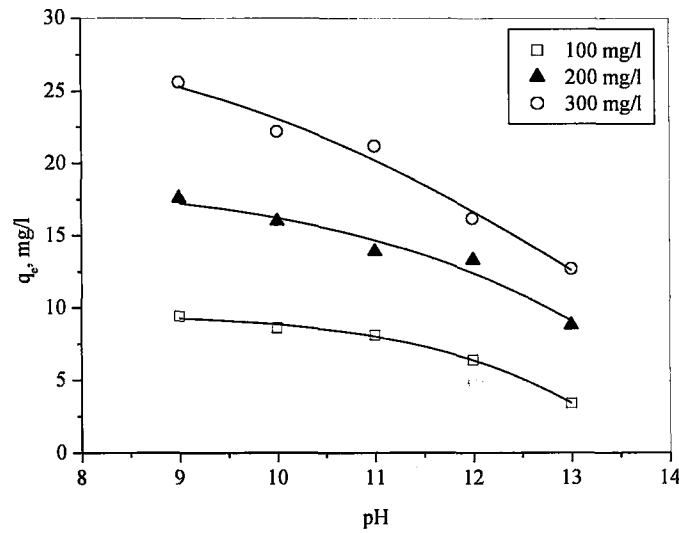
Sulu çözeltide bulunan siyanür iyonunun (CN^-) ve moleküler hidrojen siyanür (HCN) çözeltinin kimyasal durumu pH değerine bağlı olarak değişmektedir (Şekil 2.1). pH = 9.36 'da HCN, CN^- iyonu konsantrasyonuna eşittir. pH = 8 değerine yaklaştıkça serbest siyanürün çoğu (%99.5) buharlaşabilen HCN haline geçer. Moleküler HCN nispeten yüksek buhar basıncına sahiptir ve dolayısı ile buharlaşarak atmosfere karışmaktadır. Bunlardan dolayı pH'nın siyanür giderimine etkisini araştırmak için kullanılan pH 9 - 13 arasında tutulmuştur. NaCN tuzundan hazırlanan tüm siyanür çözeltilerinde hiçbir ayarlama yapılmadığında pH = 9.88 ile 10.44 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bu durum Şekil 4.16 'da görülmektedir. Bu şekil incelendiğinde, siyanür konsantrasyonu arttıkça çözeltinin pH değerinin de arttığı görülür. Bu durum çözeltideki HCN-H₂O sisteminden kaynaklanmaktadır. Konjuge asit-baz teorisine göre çözeltide $[\text{OH}^-]$ iyonları artmaktadır. 250 mg/l başlangıç siyanür konsantrasyonundan sonra yaklaşık olarak pH = 10.40 'da sabit kalmakta ve fazla değişim göstermemektedir.

Farklı pH 'larda siyanür iyonu giderimi; $\omega = 150$ rpm, $w_R = 1$ g ve $T = 25$ °C 'da gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilere göre her bir pH değerinde birim reçine ağırlığı başına adsorplanan siyanür konsantrasyonu Şekil 4.17 'de gösterilmiştir. pH değeri 9'dan 13'e arttırıldığında, adsorplanan mg siyanür konsantrasyonunun azaldığı belirlenmiştir. pH=9'da; 100, 200 ve 300 mgCN/l başlangıç siyanür konsantrasyonlarında birim reçine ağırlığı başına adsorplanan siyanür miktarları (q_e) sırasıyla; 9.4, 17.6 ve 25.6 mg/g iken; pH=13 'de q_e değerleri; 3.4, 8.8 ve 12.7 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon miktarında yaklaşık 2-2.5 kat azalma gözlenmiştir. Buradan pH arttıkça her bir konsantrasyonda adsorplanan q_e değerlerinin azaldığı

sonucu çıkmaktadır. Bunun muhtemel nedeninin pH-CN-OH sisteminden oluşan reaksiyonlardan kaynaklandığı düşünülebilir. NaCN sulu çözeltilerinin pH=12'de tamponlandığı, pH değeri 12 den 13'e çıkıldığında ortama daha fazla $[\text{OH}^-]$ iyonları ilavesi gerektiği görülmüştür. Tüm pH ayarlamalarında NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

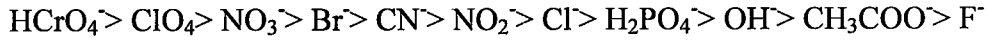


Şekil 4.16. Başlangıç CN^- İyonu Konsantrasyonuna Göre pH 'nın Değişimi

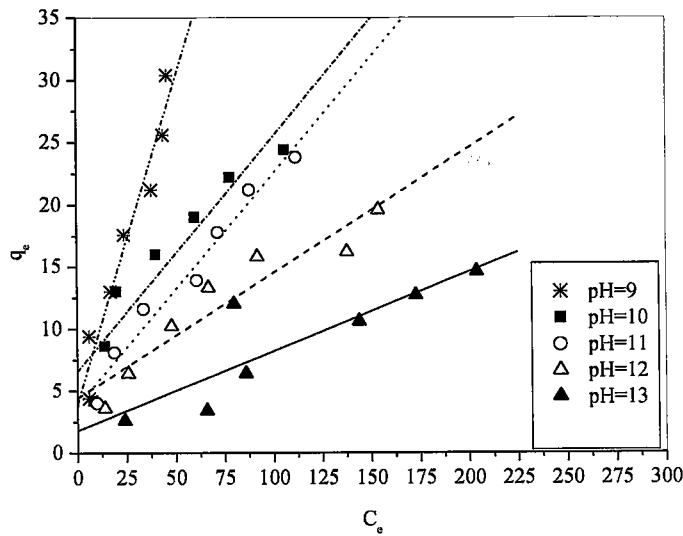


Şekil 4.17. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında pH'nın q_e 'ye Göre Değişimi

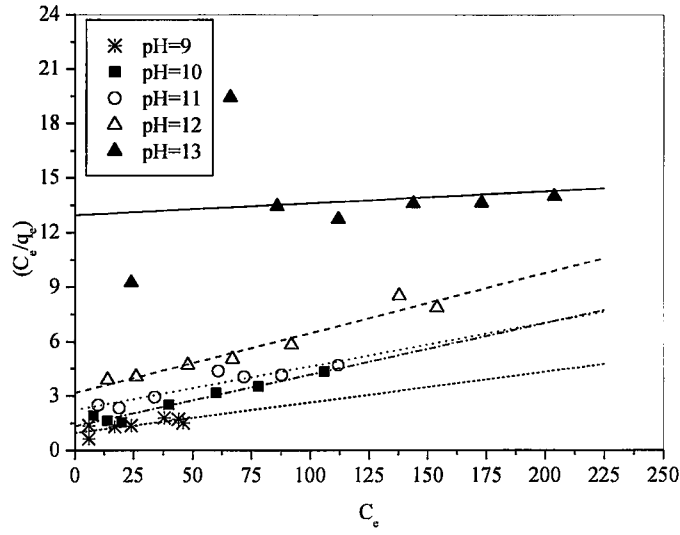
pH arttıkça sulu çözeltilerdeki $[\text{OH}^-]$ iyonlarının konsantrasyonu da artmaktadır. $[\text{OH}^-]$ ve $[\text{CN}^-]$ iyonlarının birlikte bulunduğu çözeltiye ilave edilen Purolite A-250 anyon değiştirici reçinenin pH'sı arttıkça daha az $[\text{CN}^-]$ iyonlarını tercih ettiği; çözeltideki $[\text{OH}^-]$ iyonlarının, $[\text{CN}^-]$ iyonlarının adsorpsiyonunu kısmen engellediği tespit edilmiştir. Genelde bir reçine yüksek yüklü iyonlardan ziyade daha çok düşük yüklü iyonları tercih etme eğilimi sergiler. Diğer bir ifade ile değişim reaksiyonunun derecesi, artan iyon yükü ile artar. Bu tercih, çözeltinin toplam iyonik konsantrasyonundaki azalma ile artar. Bir çözelti içersindeki anyonların, anyonik reçineler tarafından tercih edilme sırası aşağıdaki şekildedir. Buna göre aynı yüklü iyonlar için iyon değişim reaksiyonunun derecesi, atom numarasının artması ile artmaktadır (Applegate, and Light, 1985).



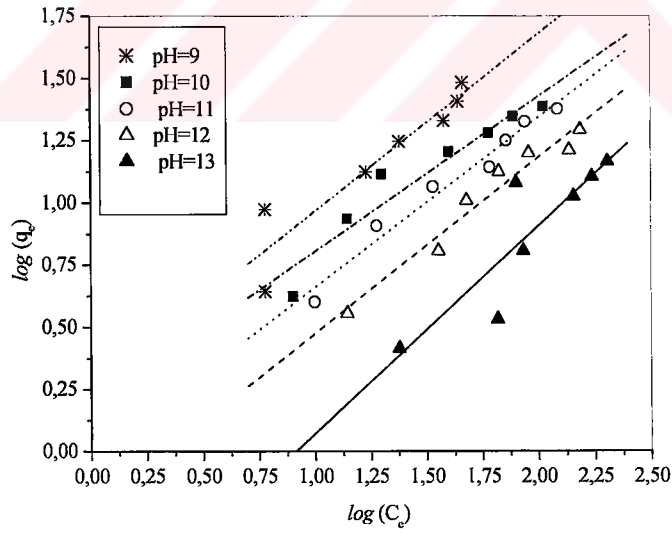
Sonuç olarak çözeltideki $[\text{OH}^-]$ iyonlarının artması $[\text{CN}^-]$ iyonlarının adsorpsiyonunu azaltmaktadır. Serbest siyanür iyonunun en yüksek olduğu pH=13'de böyle bir problem yoktur. Farklı pH 'larda HCN-CN sistemi göz önüne alınırsa (Şekil 2.1), Purolite A-250 anyon değiştirici reçine ile siyanür iyonlarının adsorpsiyonunun, çözeltinin doğal aralığında (pH =10-10.50) gerçekleştirilmesinin daha doğru olacağı ifade edilebilir.



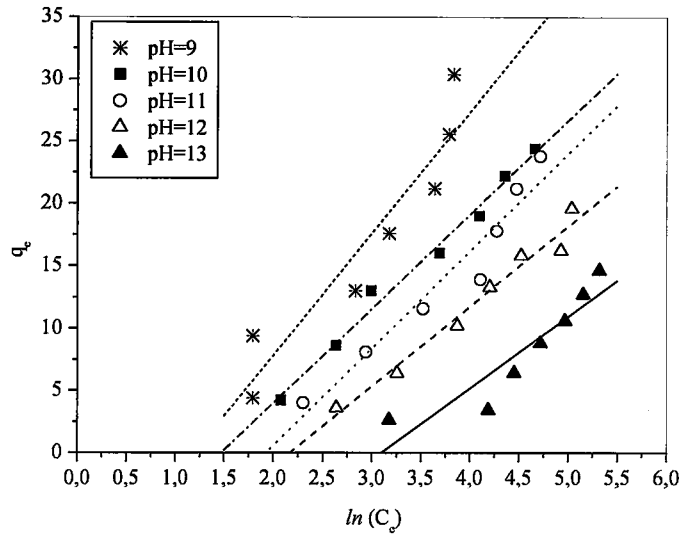
Şekil 4.18. Siyanür İyonlarının Kullanılan Reçine ile Giderim Dengesi Üzerine pH' nın Etkisi.



Şekil 4.19. Farklı pH' larda Elde Edilen Verilerin Langmuir İzotermine Göre Analizi.



Şekil 4.20. Farklı pH' larda Elde Edilen Verilerin Freundlich İzotermine Göre Analizi.



Şekil 4.21. Farklı pH' larda Elde Edilen Verilerin Temkin İzotermine Göre Analizi.

pH 9 ile 13 arasında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitliklerinin lineer regreasyonundan elde edilen izoterm sabitleri ve oluşan izoterm eşitlikleri sırasıyla Tablo 4.6 ve 4.7 'de verilmiştir. Her bir pH aralığında, her bir izoterm eşitliğine göre analiz yapılırken $n=7$ tane veri kullanılmıştır. Bu pH aralığında siyanür iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen sabitler ve r^2 'ler incelendiğinde; adsorpsiyonun Freundlich ve Temkin izotermine çok iyi uyduğu görülür. Eğer bir tane izoterm seçilecek ise, her iki izotermine ait r^2 'lerin aritmetik ortalamasına bakılır. Buna göre Freundlich izotermindeki r^2 'lerin aritmetik ortalaması 0.9636, Temkin izotermindeki r^2 'lerin aritmetik ortalaması 0.9624 olarak bulunur. Bu durumda seçilecek olan izoterm çok az bir farkla da olsa Freundlich izotermi olmalıdır. pH 9 ile 13 aralığında Langmuir izoterm sabitleri $1.053 \geq K_L \geq 0.067$ ve $0.021 \geq a_L \geq 0.001$ aralığında; Freundlich sabitleri; $1.796 \geq K_F \geq 0.586$ ve $1.609 \geq a_F \geq 0.868$ aralığında ve Temkin sabitleri ise; $9.771 \geq K_T \geq 5.757$ ve $0.063 \geq a_T \geq 0.0008$ aralığında değişmektedir.

Tablo 4.6. Farklı pH 'larda Hesaplanan İzoterm Sabitleri

pH	İzoterm Sabitleri								
	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	K_T	a_T	r^2
9	1.053	0.018	0.762	1.796	1.409	0.940	9.771	0.0630	0.943
10	0.750	0.021	0.979	1.517	1.609	0.959	7.564	0.0336	0.994
11	0.451	0.011	0.935	0.948	1.467	0.986	7.805	0.0118	0.970
12	0.316	0.010	0.972	0.586	1.417	0.977	6.418	0.0067	0.986
13	0.067	0.001	0.930	0.136	0.868	0.956	5.757	0.0008	0.919

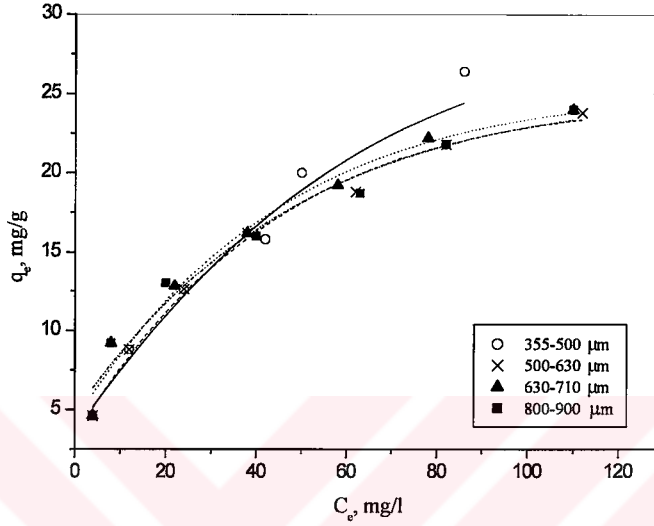
Tablo 4.7. Farklı pH 'larda Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri

pH	İzoterm Eşitlikleri		
	Langmuir	Freundlich	Temkin
9	$q_e = 0.018 + 0.019 C_e$	$q_e = 1.796 (C_e)^{1.409}$	$q_e = 9.771 \ln(0.063 C_e)$
10	$q_e = 0.021 + 0.016 C_e$	$q_e = 1.517 (C_e)^{1.609}$	$q_e = 7.564 \ln(0.0336 C_e)$
11	$q_e = 0.011 + 0.005 C_e$	$q_e = 0.948 (C_e)^{1.467}$	$q_e = 7.805 \ln(0.0118 C_e)$
12	$q_e = 0.01 + 0.0003 C_e$	$q_e = 0.586 (C_e)^{1.417}$	$q_e = 6.418 \ln(0.0067 C_e)$
13	$q_e = 0.001 + 0.00007 C_e$	$q_e = 0.136 (C_e)^{0.868}$	$q_e = 5.757 \ln(0.0008 C_e)$

4.1.3.4. Siyanür İyonu Giderimi Üzerine Reçine Partikül Boyutunun Etkisi

Siyanür iyonlarının adsorpsiyonunda en önemli parametrelerden biri de iyon değiştirici reçinenin partikül boyutudur. Bu doğrultuda reçine partikül çapları 355-500, 500-630, 630-710 ve 800-900 μm olmak üzere 4 gruba ayrılacak şekilde elekten geçirilmiştir. 50 ile 350 mg/l arasında değişen 7 farklı konsantrasyonlarda siyanür çözeltisi hazırlanmış ve her bir çözelti bu 4 gruptaki reçineler ile çalkalama işlemine tabi tutulmuştur. Siyanür iyonlarının giderimi üzerine reçine partikül boyutunun etkisini gösteren grafik Şekil 4.22 'de görülmektedir. Bu şekil incelendiğinde, en düşük konsantrasyon olan 50 mg/l siyanür çözeltisinde her bir gruptaki reçine partikülleri için (355 μm 'den 900 μm 'ye kadar) $q_e = 4.60$ mg/g olarak bulunmuştur. Aynı şekilde diğer konsantrasyondaki (350 mg/l) q_e değerlerini incelediğimizde yine sonuçların hemen hemen aynı çıktığı görülür (355-500 μm için $q_e = 26.4$ mg/g,

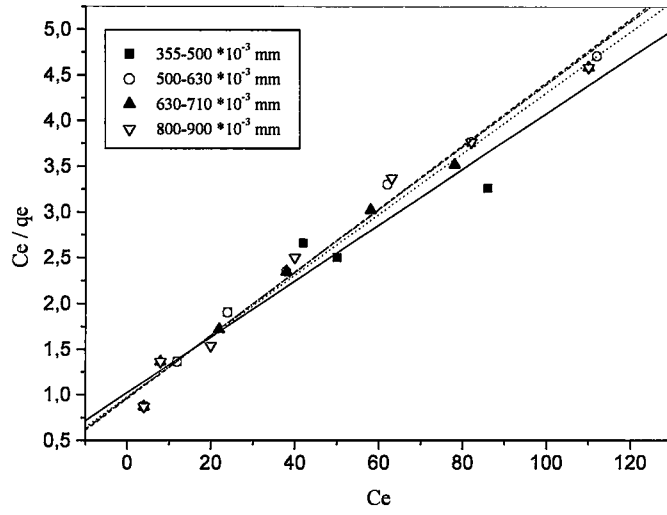
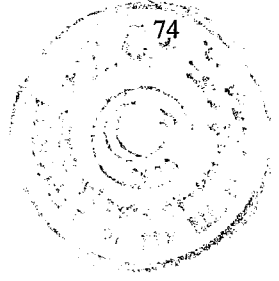
500-630 μm için $q_e = 24.2 \text{ mg/g}$, 630-710 μm için $q_e = 24.0 \text{ mg/g}$ ve 800-900 μm için $q_e = 24.0 \text{ mg/g}$ olarak bulunmuştur). Bu durumda deneylerde kullanılan reçinenin partikül boyutunun siyanür arıtımına önemli derecede etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Bunun en önemli nedeni bu deneylerde kullanılan Purolite A-250 tipi anyon değiştirici reçinenin partikül çapı açısından homojen bir yapıda olmasıdır.



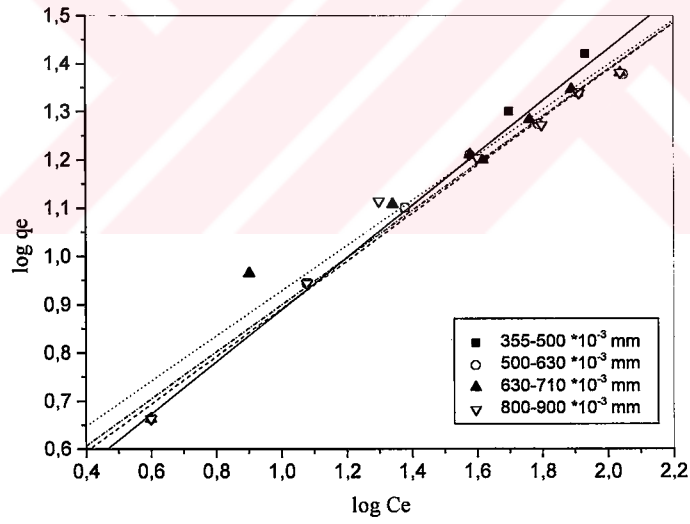
Şekil 4.22. Farklı Reçine Dane Boyutlarında Elde Edilen Verilerin Siyanür İyonu Giderimine Etkisi ($T=25^\circ\text{C}$, $R=1 \text{ gr}$, $w = 150 \text{ rpm}$, $t=60 \text{ dk}$)

Siyanür giderimi üzerine partikül boyutunun incelenmesi aşamasında da sıcaklık, karıştırma hızı ve pH'da olduğu gibi Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermeleri incelenerek ilgili grafikler çizilmiştir. Buna göre Şekil 4.23 Langmuir, Şekil 4.24 Freundlich ve Şekil 4.25 Temkin izotermi temsil eden grafiklerdir. Bu grafikler incelendiğinde, partikül boyutunun her 3 izoterme de uyduğu görülür. Ancak r^2 'ler incelendiğinde az bir farkla da olsa deney sonuçları en iyi Freundlich izotermine uymaktadır.

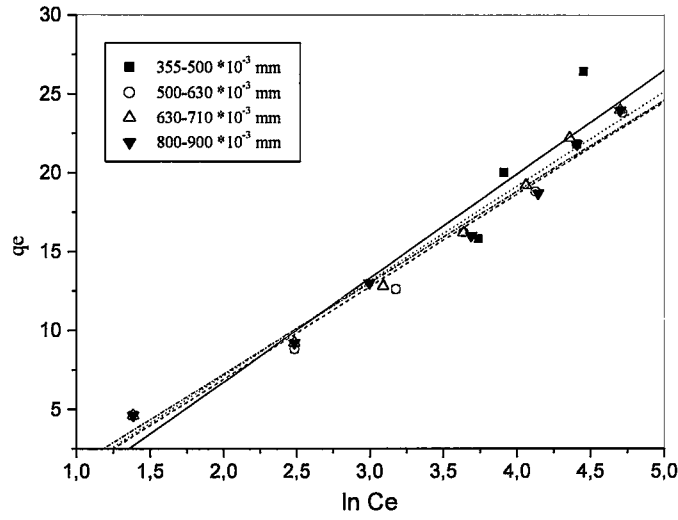
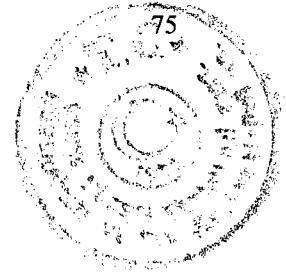
Bulunan izoterm sabitleri Tablo 4.8'de, bunlara ait izoterm eşitlikleri de Tablo 4.9'da verilmiştir. Buna göre $d_R=355 - 900 \mu\text{m}$ arasında yapılan deneylerdeki Langmuir izoterm sabitleri $1,037 \geq K_L \geq 0,980$ ve $0.036 \geq a_L \geq 0,030$ aralığında; Freundlich sabitleri; $2.278 \geq K_F \geq 2,228$ ve $0.541 \geq a_F \geq 0.487$; Temkin sabitleri ise; $6,592 \geq K_T \geq 5.794$ ve $0,470 \geq a_T \geq 0.375$ aralığında değişmektedir.



Şekil 4.23. Farklı Tane Boyutlarından Elde Edilen Verilerin Langmuir İzotermine Göre Analizi



Şekil 4.24. Farklı Tane Boyutlarından Elde Edilen Verilerin Freundlich İzotermine Göre Analizi



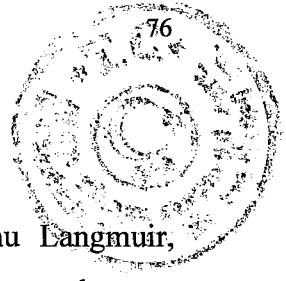
Şekil 4.25. Farklı Tane Boyutlarından Elde Edilen Verilerin Temkin İzotermine Göre Analizi.

Tablo 4.8. Farklı Tane Boyutlarında Hesaplanan İzoterm Sabitleri

d_R (μm)	İzoterm Sabitleri								
	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	K_T	a_T	r^2
355-500	0.980	0.030	0.965	2.228	0.541	0.995	6.592	0.375	0.960
500-630	1.047	0.036	0.995	2.49	0.494	0.996	5.874	0.437	0.990
630-710	1.027	0.034	0.995	2.881	0.468	0.981	6.013	0.437	0.992
800-900	1.037	0.036	0.992	2.278	0.487	0.990	5.794	0.470	0.991

Tablo 4.9. Farklı Tane Boyutlarında Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri

d_R (μm)	İzoterm Eşitlikleri		
	Langmuir	Freundlich	Temkin
355-500	$q_e = 0.030 + 0.03 C_e$	$q_e = 2.228 (C_e)^{0.541}$	$q_e = 6.592 \ln(0.375 C_e)$
500-630	$q_e = 0.036 + 0.038 C_e$	$q_e = 2.49 (C_e)^{0.494}$	$q_e = 5.874 \ln(0.437 C_e)$
630-710	$q_e = 0.034 + 0.035 C_e$	$q_e = 2.881 (C_e)^{0.468}$	$q_e = 6.013 \ln(0.437 C_e)$
800-900	$q_e = 0.036 + 0.037 C_e$	$q_e = 2.278 (C_e)^{0.487}$	$q_e = 5.794 \ln(0.470 C_e)$



4.2. pH, T, ω ve d_R 'nin Denge Sabitleri ile İlişkisi

Kullanılan reçine tarafından siyanür iyonlarının adsorpsiyonu Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine göre farklı sıcaklık, farklı karıştırma hızı ve farklı pH'lar analiz edilmiş olup, bütün parametreler göz önüne alındığında deney sonuçlarının en iyi Freundlich izotermine uyduğu görülmüştür. Freundlich izoterm sabitleri olan K_F ve a_F değerleri ile T, ω ve pH arasındaki ilişki Statistica 6 ve Origin 6.0 programı kullanılarak analiz edilmiş ve aşağıdaki denklemler bulunmuştur.

$$a_F = 0.1931 + 0.1195 (\text{pH}) - 9.66 \cdot 10^{-4} (T) - 6.12 \cdot 10^{-3} (\omega) \quad (4-9)$$

$$K_F = 1.5638 (\text{pH})^{-4.875} (T)^{0.0645} (\omega)^{2.1075} \quad (4-10)$$

Bu a_F ve K_F değerleri Freundlich denklemi olan $q_e = K_F C_e^{a_F}$ denkleminde yerine konarak Freundlich izoterm eşitlikleri yazılabilir. Freundlich sabiti a_F ; pH, T ve ω 'ye lineer bağlı bir fonksiyonla ifade edilirken K_F sabitinin üssel bir fonksiyonla değiştiği görülmüştür. a_F 'nin özellikle pH'a bağlı olduğu, K_F 'nin ise ω 'ye bağlı olduğu bu denklemlerden bulunmuştur.

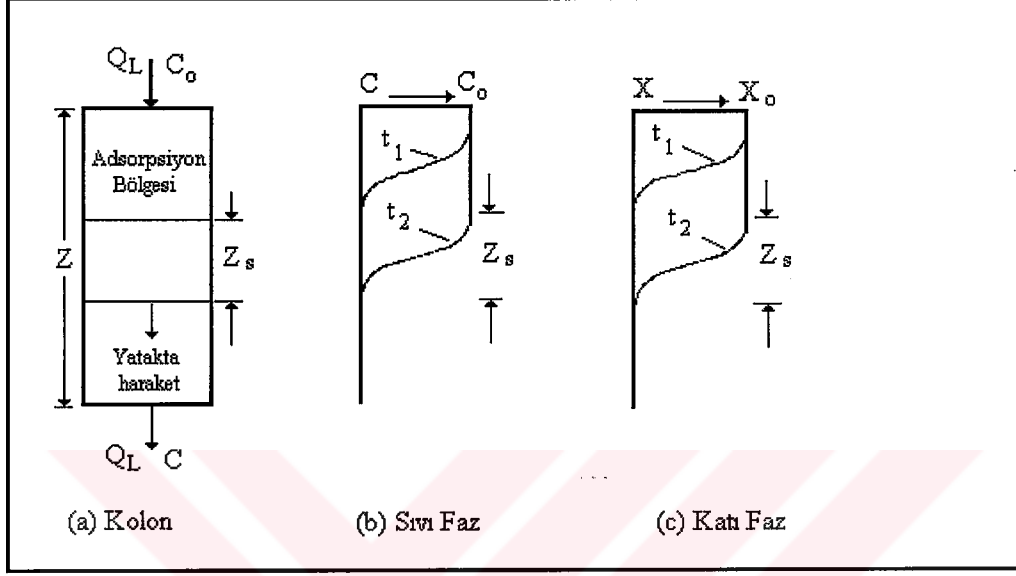
(4-9) ve (4-10) eşitliklerinden faydalanarak, pH'sı ve ortam sıcaklığı bilinen bir Purolite A-250 reçinesinin herhangi bir karıştırma hızında, ne kadar siyanür gidebileceği hesapla bulunabilir. Yani verilen denklemlerde bulunan 4 tane değişkenden 3'ü biliniyorsa, diğer dördüncü parametrenin siyanür giderimine etkisini hesaplayabiliriz.

4.3. Siyanür İyonu Giderimi İyon Değişim Kolon Deneyleri

4.3.1. Sabit Yataklı İyon Değişim Kolon Davranışı ve Analizi

İyon değiştirme kolonları adsorpsiyon kolonlarına benzer şekilde davranış sergilemektedir. Kirleticinin bulunduğu çözeltiler veya atıksular bir iyon değiştirici kolona verilir. Genellikle çözelti veya atıksu kolona üsten verilmektedir. Atıksu; adsorplayıcı veya iyon değiştirici malzemenin bulunduğu kolon boyunca hareket etmektedir. Adsorpsiyon olayının kolon içerisinde gerçekleştiği bölgeye sorpsiyon bölgesi (Z_s) adı verilir. Bu bölgede çözünen maddeler sıvı fazdan katı faza geçerler. Bu olay bir kütle transfer olayıdır. Sıvı fazda bulunan çözünen, sorpsiyon bölgesinin

üstündeki katı faz ile dengededir ve bu bölgede çözünenin konsantrasyonu C_e dir. Katı fazdaki denge konsantrasyonu (X_0) ise $C_e = C_0$ olduğunda iyon değişim denge izotermelerinden elde edilen q_e değerine eşit olur. Bir iyon değiştirici kolonda iyon değişim bölgesinin oluşumu Şekil 4.26'de görülmektedir.



Şekil 4.26. Sabit Yatak İyon Değiştirici Kolonda Sıvı ve Katı Faz Konsantrasyonları

Kolon içerisinden atıksu veya çözelti geçtikçe sorpsiyon bölgesi kolon boyunca aşağıya doğru ilerlemeye başlar. Normalde sorpsiyon bölgesinden geçen atıksuda çözünen madde konsantrasyonu sıfırdır. Ancak zaman ilerledikçe bir kısım çözünen madde bu bölgeden adsorplanmadan geçer. Adsorplanmadan geçen madde zamanla arttığı için çıkış suyundaki çözünen konsantrasyonu giderek artar. Başlangıçta sorpsiyon bölgesinde tutulamayan çözünmüş kirleticiler, kolondaki adsorpsiyon bölgesinin altındaki adsorbent tarafından tutulabilir. Ancak adsorpsiyon bölgesi aşağıya indikçe bu tip çözünmüş maddelerin yakalanma oranı düşmekte ve çıkış suyunda kirletici madde konsantrasyonu artmaktadır.

Kolon sürekli işletildiğinde yatak boyunca adsorpsiyon bölgesi veya iyon değişim bölgesi kolon boyunca aşağıya doğru ilerleyerek kolonun dibine ulaşacaktır. Tüklenme noktası olarak adlandırılan bu noktada ($C_L = 0.95C_0$) kolonun tamamen tükendiği kabul edilir. Bu andan itibaren kolon az bir miktar daha adsorpsiyon kapasitesi göstermekle birlikte, bu oran toplam adsorpsiyon kapasitesinin yanında önemsizdir. Kolon çıkışı kirletici konsantrasyonu, çıkış çözelti hacmi (V) veya

zamana karşı grafiğe geçirilecek olursa S şeklinde bir eğri elde edilecektir. Bu eğri *Breakthrough eğrisi* olarak adlandırılır. Breakthrough eğrisinin sabit yataklı iyon değişim kolonundaki durumu Şekil 4.27'de gösterilmiştir. Bu şekil incelenirse, atılım noktası olarak da adlandırılan breakthrough eğrilerinden ($C_B = 0.05C_o$) sonra kolondan çıkan sudaki çözünen konsantrasyonunun çok hızlı bir şekilde arttığı görülür. Bu nedenle kolonlar atılım noktalarına kadar çalıştırılır ve bu noktadan sonra kirlendikleri için devreden çıkartılarak rejenerasyon işlemine tabi tutulurlar (Benefield *et al.*, 1982).

Siyanür iyonlarının sabit iyon değiştirici yataktaki davranışı kinetik yaklaşıma göre analiz edilmiştir. Kinetik yaklaşım modeli adsorpsiyon ve iyon değişim kolonlarının analizinde sıkça kullanılan yöntemlerden biridir (Reynolds and Richards, 1996; Benefield *et al.*, 1982; Eckenfelder, 1989). İlk kez 1948 yılında kullanılan bu model Bohart ve Adams model eşitliğinin geliştirilmiş durumunu ifade etmektedir (Thomas, 1948; Bohart and Adams, 1920). Deneysel kolon çalışmalarından elde edilen veriler kinetik yöntem kullanılarak analiz edilir. Adsorpsiyon kolonları için geliştirilen kinetik yaklaşım modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

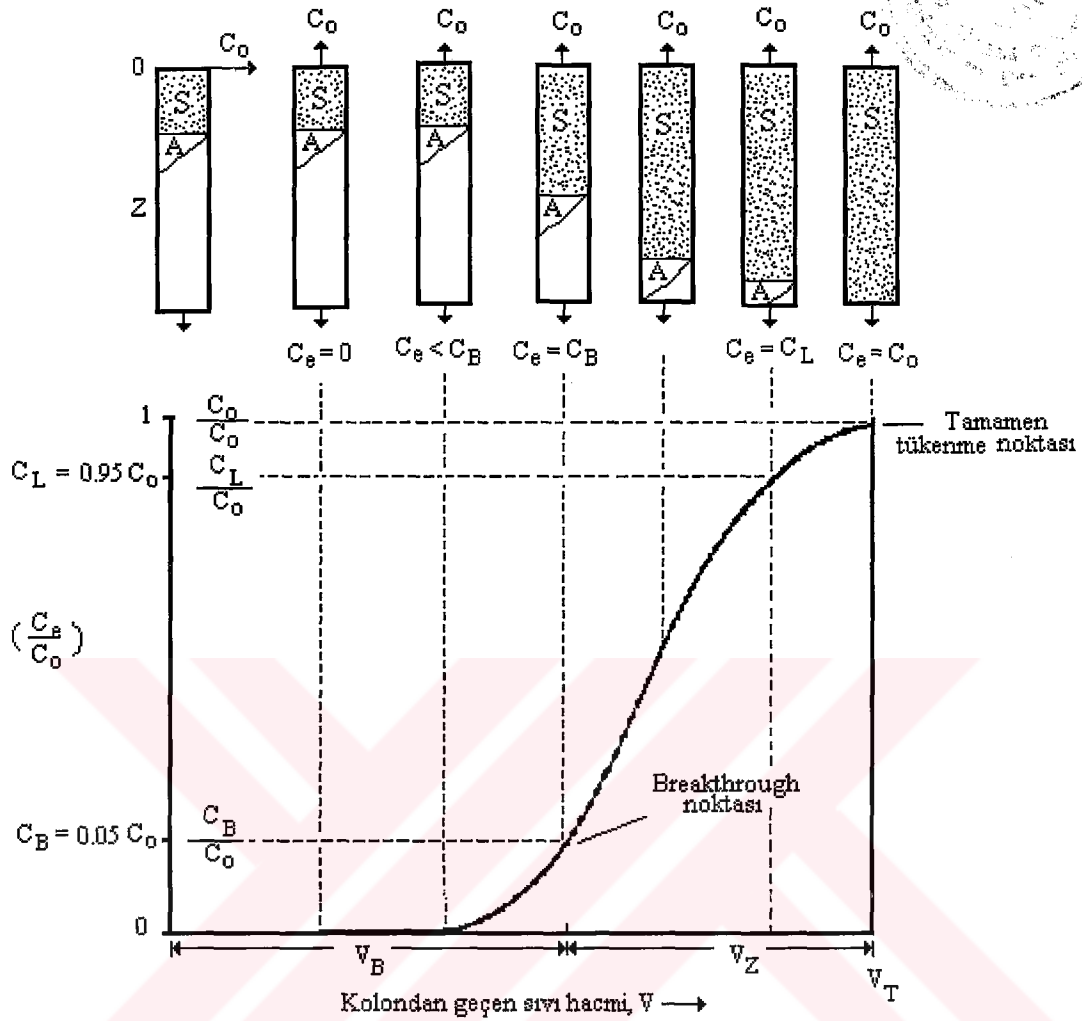
$$\left(\frac{C_t}{C_o}\right) \cong \frac{1}{1 + e^{\frac{k_1}{Q}(q_o M - C_o V_T)}} \quad (4-11)$$

Yukarıdaki eşitlik ters çevrilirse;

$$\left(\frac{C_o}{C_t}\right) = \left[1 + e^{\frac{k_1}{Q}(q_o M - C_o V_T)}\right] \quad (4-12)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik düzenlenerek her iki tarafının doğal logaritması alınırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_t} - 1\right) = \left(\frac{k_1 q_o M}{Q}\right) - \left(\frac{k_1 C_o}{Q}\right) V_T \quad (4-13)$$



Şekil 4.27. Bir Sabit Yatak İyon Değiştirici Kolonda Tipik bir Breakthrough Eğrisinin Özellikleri (C_0 , C_e : Çözünenin kolona giriş ve çıkış konsantrasyonları, C_B : Çözünenin breakthrough konsantrasyonu, C_L : Çözünenin işletme sınır konsantrasyonu, Z : Kolon yüksekliği)

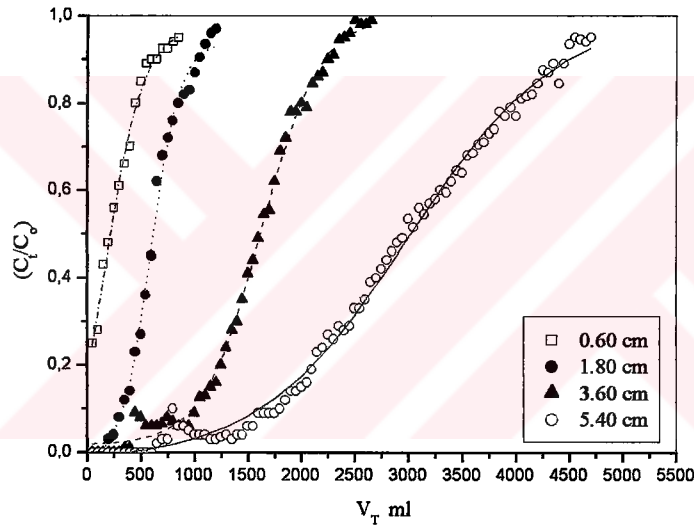
(4-13) no'lu ifade lineer bir eşitlik olduğundan; $\ln[(C_0/C_t)-1]$ ile V_T arasında grafik çizilecek olursa elde edilen doğrunun eğimi $[k_1 C_0/Q]$, bu doğrunun y eksenini kesim noktası ise $[k_1 q_0 M/Q]$ olacaktır. Farklı şartlarda elde edilen breakthrough eğrileri kullanılarak k_1 değerleri hesaplanır.

4.3.2. Siyanür Giderimi Üzerine Yatak Yüksekliğinin Etkisi

Siyanür iyonlarının giderimi üzerine kolondaki reçine yatak yüksekliğinin etkisi araştırılmıştır. Bu doğrultuda kolona 4 farklı yükseklikte (0.60, 1.80, 3.60, 5.40 cm) reçine konmuş ve her bir reçine miktarı için kolon sistemi çalıştırılmıştır. Kolon

çıkışından 50'şer ml'lık numuneler alınarak siyanür analiz edilmiştir. Çözeltinin kolona giriş siyanür konsantrasyonu ve debisi sabit tutulmuştur. Daha sonra kolon çıkışından alınan çözeltideki siyanür konsantrasyonunun zamanla değişimi izlenmiştir.

Sabit iyon değiştirici kolonda siyanür iyonlarının giderimi üzerine kolondaki reçine yüksekliğinin etkisi Şekil 4.28'de verilmiştir. Buna göre kolonda 0.6 cm yüksekliğindeki reçine ile yapılan deneyde daha kısa sürede dengeye ulaşıldığı gözlenmiştir. Kolondaki 5.40 cm'lik reçine yüksekliğinde denge durumu daha uzun süre sonunda gerçekleşmiştir. Bir başka deyişle kolondaki reçine yüksekliği arttıkça giderilen siyanür miktarı da artmaktadır.

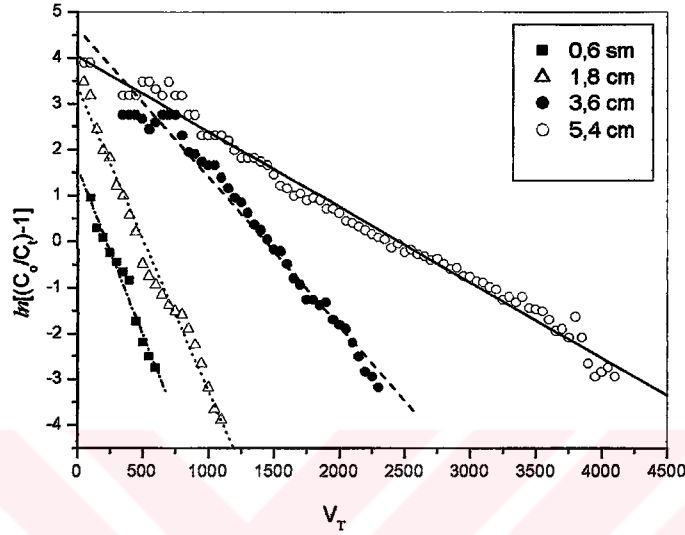


Şekil 4.28. Kolondaki Farklı Reçine Yüksekliklerinde Siyanür Giderimi ($C_0 = 200 \text{ mgCN}^-/\text{l}$, $\text{pH}=10.50$, $Q = 2.5 \text{ ml dak.}^{-1}$)

Kolondaki reçine yüksekliği arttıkça breakthrough noktasına ve kolonun tüketim (atılım) noktasına daha geç ulaşılmaktadır. Her bir kolon yüksekliği olan 0.60, 1.80, 3.60, 5.40 cm için breakthrough noktası (C_B) sırasıyla; 5, 105, 380 ve 600 dakika olmaktadır. Ayrıca; kolondaki reçinenin tükenme noktası (C_L) ise her bir kolon yüksekliği için sırasıyla; 340, 460, 980 ve 1800 dakikadır.

Elde edilen sonuçlar (4-13) eşitliğine uygulanırsa Şekil 4.28. elde edilir. Bu grafikten yararlanarak daha önce anlatılan " k_1 " ve " q_0 " değerleri hesaplanmış ve Tablo 4.10. elde edilmiştir. Deneysel verilerin kinetik yaklaşım modeline uygunluğu

oldukça iyidir ($r^2 > 0.98$). Tablo 4.10.'de verilen " k_1 " ve " q_0 " değerleri, kolondaki reçine yüksekliklerine (0.6, 1.8, 3.6, 5.4 cm) karşı grafiğe geçirilirse Şekil 4.30 ve Şekil 4.31. eğrileri elde edilir.



Şekil 4.29. Kolondaki Farklı Reçine Yüksekliklerinde ; $\ln[(C_0/C_t)-1]$ ile V_T Arasındaki İlişki

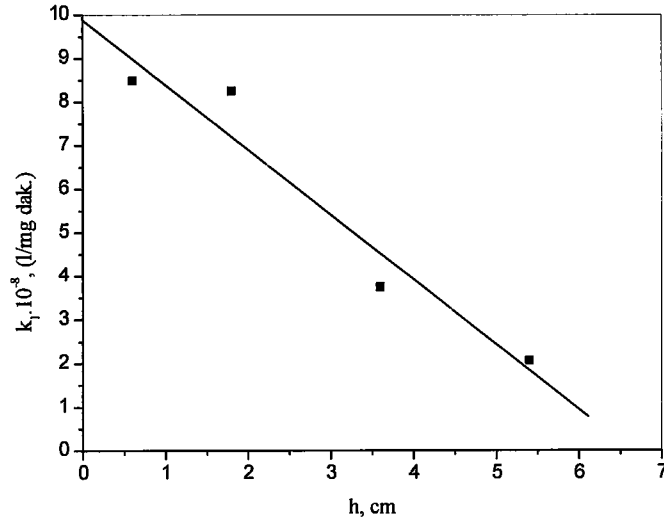
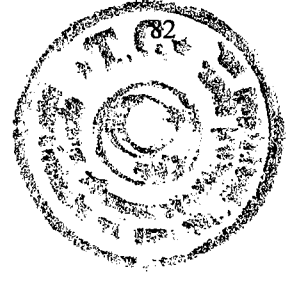
Kinetik yaklaşım model sabitleri ile kolon-reçine yükseklikleri arasındaki ilişkinin oldukça iyi olduğu ilgili şekillerde görülmektedir. Kolon-reçine yüksekliği arttıkça, kinetik model hız sabiti k_1 lineer olarak azalmakta ve q_0 ise artmaktadır. Bu ilişki aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$k_1 = 9.878 - 1.488 (h) \quad (r^2 = 0.968) \quad (4-14)$$

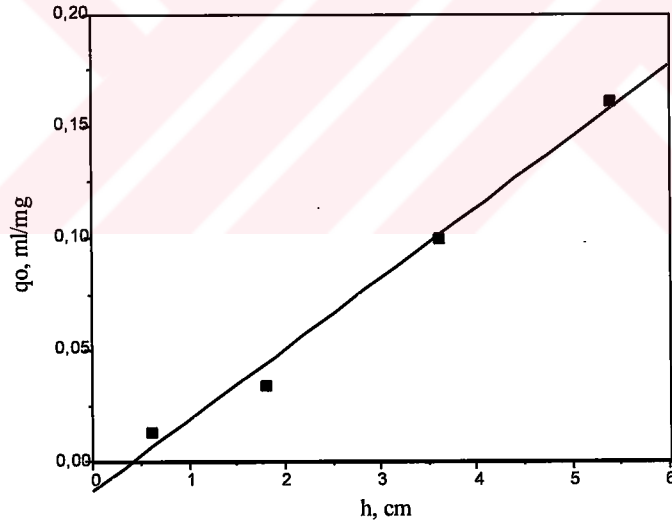
$$q_0 = -0.01316 + 0.03167 (h) \quad (r^2 = 0.994) \quad (4-15)$$

Tablo 4.10. Kolondaki Farklı Reçine Yüksekliklerine Ait " k_1 " ve " q_0 " değerleri

h, cm	r^2	$k_1 \cdot 10^{-8}$, ml/dak.-mg	q_0 , mg/g
0.60	0.987	8.4875	0.01364
1.80	0.991	8.2500	0.03400
3.60	0.989	3.7500	0.09970
5.40	0.993	2.0625	0.16100



Şekil 4.30. Kolondaki Reçine Yüksekliği (h) ile Hız Sabitleri Arasındaki İlişki



Şekil 4.31. Kolondaki Reçine Yüksekliği (h) ile q_0 Arasındaki İlişki

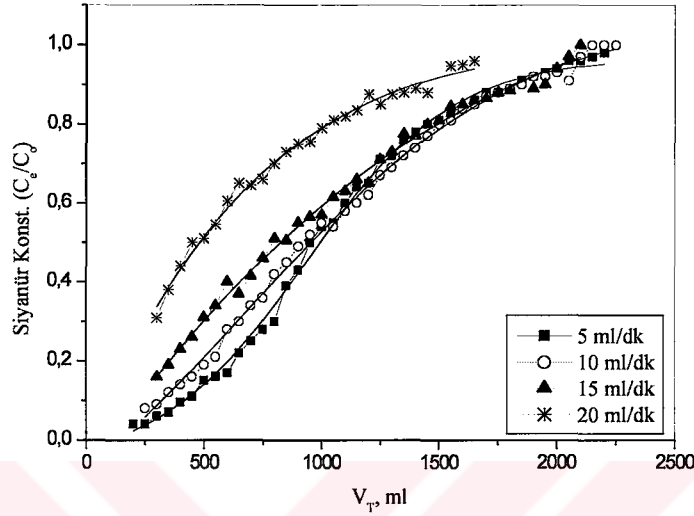
4.3.3. Siyanür İyonu Giderimi Üzerine Akış Hızının Etkisi

Sabit reçine yatak yüksekliğinde (1.80 cm), akış hızı değiştirilerek siyanür iyonu giderimi izlenmiştir.

Şekil 4.32.'deki eğrilerin lineerleştirilmiş hali Şekil 4.33.'de gösterilmiştir. Bu grafikten elde edilen sabitlerin ilgili formüllerde yerine konması ile hesaplanan " k_1 "



ve q_0 değerleri Tablo 4.11.'da verilmiştir. Deneysel verilerin kinetik yataklama modeline oldukça iyi uyduğu söylenebilir ($r^2=0.98$)

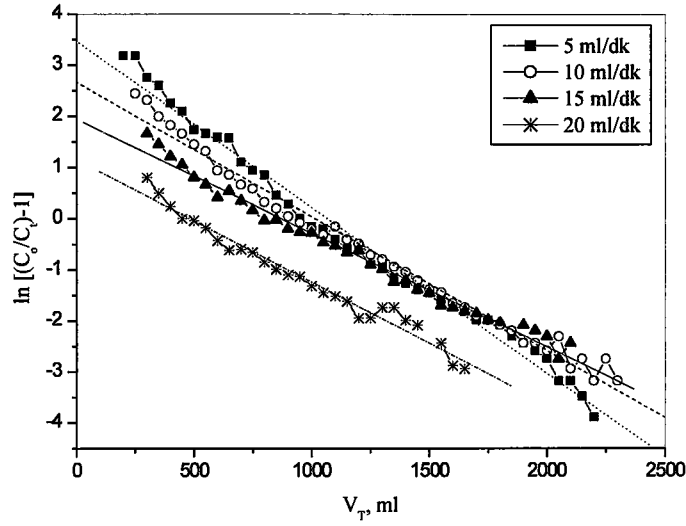


Şekil 4.32. Farklı Akış Hızlarında Sabit Yataklı Kolonda Siyanür Giderimi ($h=1.80\text{cm}$, $C_0 = 300 \text{ mg/l}$, $\text{pH}=10.50$)

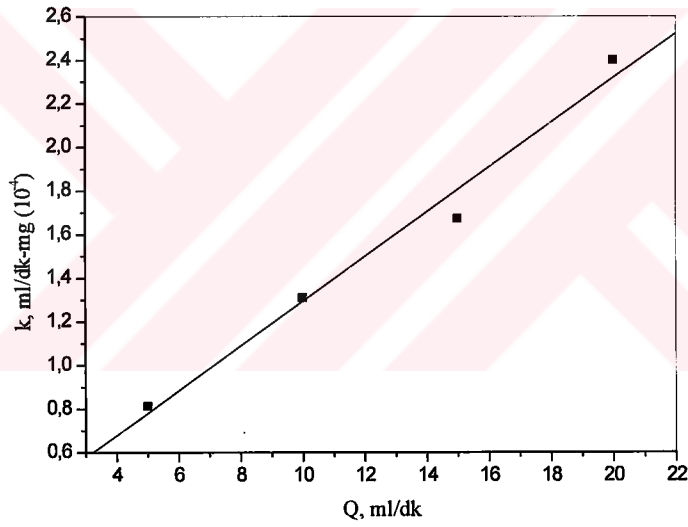
Tablo 4.11.Farklı Akış Hızlarında Elde Edilen k_1 ve q_0 değerleri

Q, ml/dak.	r^2	$k_1 \cdot 10^4$, ml/dak. mg	q_0 , mg/g
5	0.993	0.8125	25.477
10	0.993	1.3100	24.885
15	0.993	1.6730	19.844
20	0.986	2.4000	3.9440

Yukarıdaki tabloda k değerleri Q değerlerine karşı grafiğe geçirilirse aşağıdaki grafik elde edilir. Bu grafiğin r^2 değeri 0.990'dur. Kolondan geçen çözelti debisi (Q) ile hız sabiti (k_1) arasındaki ilişki (4-16) eşitliğindeki gibi yazılır.



Şekil 4.33. Farklı Akış Hızlarında ; $\ln[(C_0/C_t)-1]$ ile V_T arasındaki İlişki



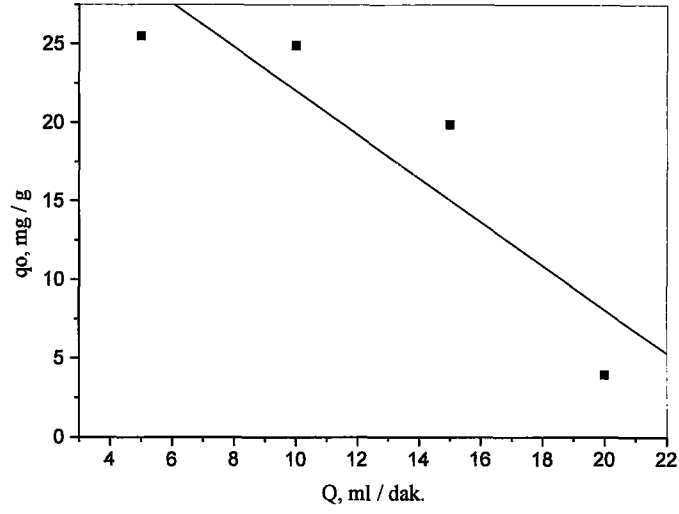
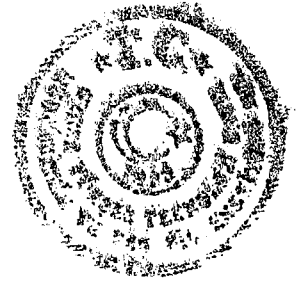
Şekil 4.34. Kolona Uygulanan Debiler ile Hız Sabitleri Arasındaki İlişki

Şekil 4.34.'e ait eğride yapılan lineer regreasyon hesaplamaları sonunda (4-16) denklemi elde edilmiştir.

$$k_1 = 0.2675 + 0.10251 (Q) \quad (r^2 = 0.990) \quad (4-16)$$

$$q_0 = (35,9475) - (1,3928) Q \quad (r^2 = 0.894) \quad (4-17)$$

Bir kolondan geçen çözeltinin debisi biliniyorsa eşitlik (4-16) kullanılarak “ k_1 ” ve eşitlik (4-17) kullanılarak “ q_0 ” bulunabilir.



Şekil 4.35. Kolona Uygulanan Debiler ile q_0 Arasındaki İlişki

Şekil incelendiğinde, akış hızının artmasına paralel olarak eğrinin lineerlikten uzaklaştığı açıkça görülebilir.

5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, ticari olarak üretilen anyonik reçine (Purolite A-250) kullanılarak sulu çözeltiden siyanür iyonları giderilmiştir. İyon değiştirici reçinedeki klorür iyonları ile sulu çözeltideki siyanür iyonları yer değiştirerek iyon değişimi gerçekleşmektedir.

Kesikli sistemde sulu çözelti ortamındaki siyanür iyonlarının giderimi üzerine sıcaklık (T), çalkalama hızı (ω), pH ve reçine partikül boyutu (d_R) gibi etkenler incelenmiş olup, elde edilen sonuçların iyon değişim denge izotermlerine uygunluğu araştırılmıştır. Daha sonra kolon deneyleri ile siyanür giderimi üzerine kolondaki reçine yüksekliği ve sıvı akış hız etkileri ortaya konmuştur.

Purolite A-250 tipi anyon değiştirici reçinenin siyanür için adsorpsiyon kapasitesinin (q_{max}), 50-1200 mgCN⁻¹/l konsantrasyon aralığında 44 mgCN⁻¹/g reçine olduğu tespit edilmiştir.

Siyanür iyonunun gideriminin zamana bağlı olarak arttığı, reçine ile çözeltideki siyanür iyonlarının bulunduğu sistemin yaklaşık 30 dakikada dengeye geldiği, ve bu süre içerisinde zamanla çözeltideki siyanür iyonlarının büyük bir kısmının adsorplandığı görülmüştür. Başlangıç konsantrasyonu düşük olduğu zaman (50 mgCN⁻¹/l) 150 rpm'lik karıştırma hızı dikkate alındığında siyanür iyonu adsorpsiyon veriminin yaklaşık 10 dakika %100'e ulaştığı belirlenmiştir.

Siyanür iyonu gideriminin, reçine miktarının artması ile arttığı, 50-200 mgCN⁻¹/l başlangıç siyanür iyonu konsantrasyonlarında kullanılabilecek optimum reçine miktarının 0.75-2.0 g arasında değiştiği bulunmuştur. 0.75 gramın altındaki reçine miktarlarında siyanür giderim verimi düşük olmakta ve tam bir giderim sağlanamamaktadır.

Siyanür iyonu giderimi üzerine karıştırma hız artışına da bağlı olarak birim reçine ağırlığı başına adsorplanan siyanür iyonu miktarının arttığı görülmüştür. Yaklaşık 1.0-2.0 g arasındaki reçine miktarının 50-150 rpm karıştırma hızı aralığında yeterli olduğu saptanmıştır.

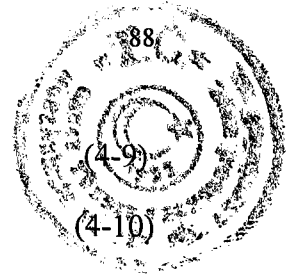
Siyanür iyonu adsorpsiyonunun 20-50 °C sıcaklık aralığında, sıcaklık artışına bağlı olarak az da olsa arttığı görülmüş olup, deneysel sonuçların en iyi Freundlich izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklık aralığında $\Delta H^0 = 5.1$ kcal/mol ve $\Delta S^0 = 21.76$ kcal/°K mol olduğu bulunmuştur. 20 °C’de $\Delta G^0 = 1.516$ kcal/mol iken 50 °C’de 1.314 kcal/mol olduğu bulunmuştur.

Siyanür iyonu gideriminin 50-200 rpm karıştırma hızı artışına bağlı olarak arttığı görülmüş olup 50 rpm’in üzerindeki karıştırma hızlarının siyanür iyonu giderimi üzerine daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun muhtemelen film tabaka kalınlığının iyon değişim hızı üzerine etki etmesinden kaynaklanabileceği söylenebilir. Karıştırma hızı verilerinin en iyi Freundlich izotermine uyduğu görülmüştür ve bu değerlerden en optimum karıştırma hızının 150 rpm olduğu bulunmuştur.

CN⁻-H₂O sisteminde siyanür iyonlarının pH’ya bağlı olarak HCN’ye dönüşümü ve toksisitesi dikkate alınarak Purolite A-250 reçinesi tarafından siyanür iyonlarının giderimi üzerine pH’nın etkisi, pH= 9 – 13 arasında incelenmiştir. Bu pH aralığında pH arttıkça siyanür iyonlarının adsorpsiyon veriminin düştüğü görülmüştür. Bunun muhtemel nedeni, reçinenin çözelti içerisindeki hidroksil iyonlarını siyanür iyonlarından daha çok tercih etmesidir. Elde edilen verilerin en iyi Freundlich izotermine uyduğu görülmüştür.

Yine siyanür iyonu giderimi üzerine kullanılan reçinenin partikül boyutu incelenmiş ve reçine partikül çapları 355-500, 500-630, 630-710 ve 800-900 µm olmak üzere 4 aralıkta elenmiştir. Her bir aralıktaki reçineler ile siyanür giderim deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde partikül boyutunun siyanür giderimine çok fazla etki etmediği tespit edilmiştir. Bunun muhtemel nedeninin ise reçinenin partikül çapının genel olarak homojen bir yapıya sahip olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Partikül boyutu ile ilgili elde edilen veriler incelendiğinde, sonuçların en iyi Freundlich izotermine uyduğu görülür.

İyon değişim denge çalışmalarından elde edilen Freundlich izoterm sabitleri ile, adsorpsiyonu etkileyen parametreler (pH, ω ve T) arasındaki ilişkiyi ifade eden denklemler aşağıdaki gibidir.



$$a_F = 0.1931 + 0.1195 (pH) - 9.66 \cdot 10^{-4} (T) - 6.12 \cdot 10^{-3} (\omega) \quad (4-9)$$

$$K_F = 1.5638 (pH)^{-4.875} (T)^{0.0645} (\omega)^{2.1075} \quad (4-10)$$

Bu denklemler kullanılarak, Purolite A-250 tipi anyon değiştirici reçinenin siyanür gideriminde izoterm sabitleri tahmin edilebilir.

Kolondaki reçine yüksekliği arttıkça giderilen siyanür miktarı artmış, breakthrough noktasına ve kolonun tüketim (atılım) noktasına daha geç ulaşılmıştır. Her bir kolon yüksekliği (0.60, 1.80, 3.60, 5.40 cm) için breakthrough noktası (C_B) sırasıyla; 5, 105, 380 ve 600 dakika olarak hesaplanmıştır. Ayrıca; kolondaki reçinenin tükenme noktasının (C_L) ise her bir kolon yüksekliği için sırasıyla; 340, 460, 980 ve 1800 dakika olduğu görölmüştür. Kolon-reçine yüksekliği arttıkça, kinetik model hız sabiti k_1 lineer olarak azalmakta ve q_0 ise artmakta olup, kolon yüksekliği ile k_1 ve q_0 arasındaki matematiksel ilişki aşağıdaki şekilde verilmiştir.

$$k_1 = 9.878 - 1.488 (h) \quad (r^2 = 0.968) \quad (4-14)$$

$$q_0 = -0.01316 + 0.03167 (h) \quad (r^2 = 0.994) \quad (4-15)$$

Kolonda reçine yüksekliği için yapılan çalışmaların aynısı çözelti akış hızı için de yapılmıştır. Buna göre kolondan geçen çözeltinin kolona giriş hızının belli bir aralıktaki kalması gerektiği tespit edilmiştir. Akış hızı fazla olduğunda çözeltideki siyanür iyonları, reçine ile tam temas edememekte, az olduğunda ise reçineye tutulan iyonlar tekrar çözelti ortamına geri dönebilmektedir. Buna göre bu çalışmadaki deney şartlarında en iyi akış hızının 5-15 ml/dak arasında olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Yine her bir kolon akış hızı için (5.0, 10.0, 15.0, 20.0 ml/dk) breakthrough noktası (C_B) sırasıyla 16, 14, 9 ve 6 dakika olarak, reçine tükenme noktası (C_L) ise sırasıyla 230, 190, 150 ve 96 dakika olarak hesaplanmıştır. Kolondaki özelti akış hızı arttıkça kinetik model hız sabiti k_1 lineer olarak artmakta ve q_0 ise azalmaktadır. Çözelti akış hızı ile k_1 ve q_0 arasındaki matematiksel ilişki aşağıdaki şekilde verilmiştir.

$$k_1 = 0.2675 + 0.10251 (Q) \quad (r^2 = 0.990) \quad (4-16)$$

$$q_0 = 35.9475 - 1.3928 (Q) \quad (r^2 = 0.894) \quad (4-17)$$



6. ÖNERİLER

Yapılan araştırmada, Purolite A-250 tipi anyon değiştirici reçinenin sulu çözeltilerde siyanür iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğu görölmüştür.

Endüstriyel atıksularda serbest siyanür iyonu (CN^-) konsantrasyonu yanı sıra genellikle metal siyanür (MCN) iyonu şeklinde bulunmaktadır. Ayrıca metal kaplama sanayi seyrelme banyolarında oldukça yüksek siyanürlü atıksulara rastlanmaktadır. Purolite a-250 tipi anyon değiştirici reçine ile endüstriyel atıksularda siyanür gideriminin araştırılması gerekir. Yapılan bu çalışmada ortaya konulan sonuçlar, yapılacak çalışmalara özellikle atıksulardan siyanür iyonlarının anyon değiştirici reçineler ile giderimine ışık tutacak ve bir temel oluşturacaktır. Ayrıca siyanür iyonu adsorpsiyon kolon sistemlerinin davranışı daha detaylı bir şekilde ele alınarak reçinenin rejenerasyonunun incelenmesi özellikle siyanürün geri kazanımı açısından doğru olacaktır. Yapılan çalışmanın diğer siyanür giderim metodları ile mukayesesi ve ekonomik analizinin yapılması da uygun olacaktır.

KAYNAKLAR

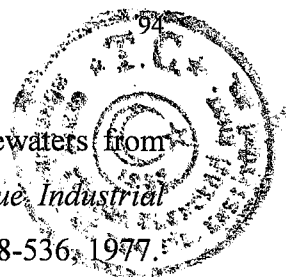
1. Alomar, A. et al., Occupational Dermatoses from Cutting Oils, *Contact Derm.*, Vol:12, pp:129-140, 1985.
2. American Water Works Association (AWWA) 1990, *Water Quality and Treatment – A Handbook of Community Water Supplies*, Fourth Edition, McGraw-Hill Inc., New York, 1990.
3. Anonymus, *Development Document for Effluent Limitations Guidelines and New Source Performance Standards for the Steel Making Segment of the Iron and Steel Manufacturing Point Source Category*, USEPA, (440/1-74-024-e), 1974.
4. APHA, AWWA, WPCF, *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Edition, Edited by Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., pp: 4-24/4-26, 1995.
5. Araujo, R.V.V. and Masson, I.O.C., Application of an Ion Exchange Resin in the Adsorption of Free Cyanide and Metal Cyanides, *An. Assoc. Bras. Quim.* (Port.), pp:1-4, 41-42, (Chem. Abst., 1994, p:121, 90673) 1993.
6. Avery, N.L., *Removal of Iron Cyanide Complex Anions from An Aqueous Liquid*, Ger. Offen., 2,814,775, (Cl.C02(5/02)), 19.Oct.1978 US, Appl pp:785,475, 07.Apr.1977, 25, 1979.
7. Avery, N.L. and Fries, W., Selective Removal of Cyanide from Industrial Waste Effluent With Ion Exchange Resins; *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Des.*, pp:14, 102-104, 1975.
8. Aydiner, C., *Sıvı Membranlar ile Atıksulardan Siyanür İyonlarının Taşınım Kinetikleri*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli, 1999.
9. Aydiner, C., Kobya, M. and Koyuncu, I., Coupled Transport of Cyanide Ions Through Liquid Membranes, *Water Science Technology*, pp:9-10,:300-308 2000.
10. Beevers, M., Chlorine and Sulfur Dioxide in the Treatment of Cyanide and Chromium Wastes, *Metal Fin. J.*, Vol:18, pp:232-235, 1972.

11. Benefield, L.D., Judkins, J.F., Jr. And Weand, L.B., *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, First edition, 510, 1982.
12. Beyckok, M.R., *Aqueous Waste from Petroleum and Petrochemistry Plant*, Wiley and Sons Ltd., Chichester, U.K., 1967.
13. Bohart, G. S. And Adams, E. Q., Some Aspects of the Behavior of Charcoal with Respect to Chlorine, *J. Am. Chem. Soc.*, 42, pp:523-535, 1920
14. Bolto, B.A. and Pawlowski, L., *Wastewater Treatment by Ion-Exchange*, E. & F.N. Spon Ltd., New York, First edition, p:262, 1987.
15. Caire, T.P., Lawler, D.F. and Humenick, M.J.Jr., Biological Treatability of Underground Coal Gasification Wastewater, *Proc. Ind. Waste. Conf.*, 1983 (Pub. 1984), 38th, :519-527 (Eng.), 1984.
16. Calvaarin, L., Roche, B. and Renon, H., Anion Exchange and Aggregation of Dicyaanocobalamin with Quaternary Ammonium Salts in Apolar Environment, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol:31, pp:1705-1709, 1992.
17. Cheremisinoff, P.N., *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technology*, Marcel Dekker Inc., New York, 1995.
18. Chikin, Y.M., Lebedeva, V.T., Petov, V.F., Balakin, V.M. and Dementev, V.E., Removal of siyanite and thiocyanate from Wastewaters by Ion Exchange, *Tovarnge Znaki*, 55(26), 71-72 (Chem. Abstr., 1979, 90, 141899), 1978.
19. Chinnaswamy, R.V. and Hovey, M.H., Kinetics of Biological Cyanide and Thiocyanate Removal, *Proc. Ind. Waste Conf.*, 47th, :369-375 (Eng.), (Pub. 1993), 1992.
20. Choy, K.K.H., McKay, G. and Porter, J.F., Sorption of Acid Dyes From Effluents Using Activated Carbon, *Resources, Conservation and Recycling*, 27, :57-71, 1999.
21. Clennel, J.E., *The Chemistry of Cyanide Solutions Resulting from the Treatment of Ores*, McGraw-Hill, New York, 1910.
22. Crowle, V.A., Effluent Problems as They Affect the Zinc Die-Casting and Plating-on-Plastics Industries, *Metal Fin. J.*, Vol:17, 51-54, 1971.

23. Dequidt, J. et al., Acetonitrile Poisoning Report of a Fatal Case, *Europ. J. Toxicol.*, Vol:7, pp:91-100, 1974.
24. Eckenfelder, W.W. Jr., *Industrial Water Pollution Control*, McGraw-Hill Inc., New York, Second edition, p:400. 1989.
25. Economic and Technical Review Reports, EPS 2-WP-76-10, *Wastewater and Sludge Control in the Canadian Metal Finishing Industry*, Water Pollution Control Directorate, December, 1976.
26. El-Ghaoui, E.A., Jansson, R.E.W. and Moreland, C., Application of the Trickle Tower to Problems of Pollution Control II: The Direct and Indirect Oxidation of Cyanide, *J. Appl. Electrochem.*, 12, 669-673, 1982.
27. Eroğlu, V., *Su Tasfiyesi*, İ.T.Ü., İnşaat Fakültesi, Ders Notları, Sayı:1338, İkinci Baskı, İstanbul, s.314, 1987.
28. Fair G.M., Geyer J. C. And Okun D. A., *Water and Wastewater Engineering*, Volume I and II, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1988
29. Fan, Z. And Diandu Yu, H., Study and Design of a Process for Removal of Cyanide by a ion Exchanger with a Large Flow Rate, *Chem. Abst.*, 114, 253397. 1990.
30. Garcia, H.J., Fuersterau, M.C. and Hendrix, J.L., Biodegradation of Cyanide Under Anaerobic Conditions, Extr. Process. Treat. Minimization Wastes, Proc. Ind. Symp., 377-389 (Eng.), 1994.
31. Gold, H., Metal Finishing Wastes, *In Ion Exchange for Pollution Control* (eds C. Calvin and H. Gold), CRC Press, Boca Raton, Vol. 1, pp:173-189, 1994.
32. Graham, D.L. et al., Acute Cyanide Poisoning Complicated by Lactic Acidosis and Pulmonary Edema, *Arc. Intern., Med.*, Vol:137, pp:1051-1059, 1977.
33. Green, J. and Smith, D.H., Processes for the Detoxification of Waste Cyanides, *Metal Fin. J.*, Vol:18, pp:221-232, 1972.
34. Gregor, K.H., *Cyanide Detoxification with Peroxygens, Chemical Oxidation*, Technomic Publs., Company Inc., USA, pp:96-103, 1992.
35. Gurnham, J.F., *Industrial Wastewater Control-A Textbook and Reference Work*, Academic Press, New York, 1965.



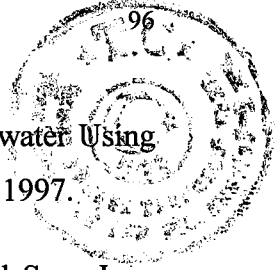
36. Gündüz, T., *Yarı-Mikro Kalitatif Analiz*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, s.114-116, 1973.
37. Hansen, C.M., *The Three- Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficients: Dissertation*, Danish Tech. Press., Copenhag, 1967.
38. Hayworth, H.C., Ho, W.S., Burns, W.A.Jr. and Li, N.N., Extraction of Uranium from Wet Process Phosphoric Acid by Liquid Membranes, *Sep. Sci. Tech.*, Vol:18(6), pp:493-521, 1983.
39. Jackson, E., *Hydrometallurgical Extraction and Reclamation*, John Wiley and Sons., New York, p:266, 1986
40. Jorgensen, S.E., *Industrial Wastewater Management*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1979.
41. Kandler, W.M., Biological Treatment of Coke-Oven Wastewater of the Linz Metallurgical Works, BHM, *Berg-Huettenmaenn-Monatsh*, Vol:129(11), pp:410-415 (Ger.), 1984.
42. Kenfield, C.F., Qin, R., Semmensin, J. and Cussler, E.L., Cyanide Recovery Across Hollow Fiber Gas Membranes, *Environmental Science Technology*, Vol:22(10), pp:1151-1155, 1988.
43. Kinniburgh, D.G., *General Purpose Adsorption Isotherms*, *Environ. Sc. Technol.*, 20, pp:895-904, 1986.
44. Kobya, M., Demircioğlu, N., Topçu, N. And Yıldırım, Y., Coupled Thicyanate Ions Transport Through Trichloromethane Liquid Membrane, *Chimica Acta Turcica*, Vol:26, pp:7-12, 1998
45. Kunz, R., Casey, J. and Huff, J., A Review of Cyanide in Refinery Wastewaters, *Proceedings of the Third Annual Conference on Treatment and Disposal of Industrial Wastewaters and Residues*, TX (April 18-20), Houston, 1978.
46. Kutliev, D., Role of Microorganisms in Removal of Vyanides from Wastewater, *Dokl. Akad. Nauk Resp. Uzb.*, (6-7/67-68), (Ross.), 1992.
47. Langmuir, I., The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, mica and Platinum, *J. Am Chem. Soc.*, 40, 1918, 1361-1371.
48. Luthy, R.G., and Bruce, S.G.Jr., Kinetics of Reaction of Cyanide and Reduced Sulfur Species in Aqueous Solution, *Environmental Science Technology*, Vol:13(12), pp:1481-1487, 1979.



49. Luthy, R.G., Messey, M.J. and Dunlap, R.W., Analysis of Wastewaters from High-Btu Coal Gasification Plants, *Proceedings of the 32nd Purdue Industrial Waste Conference*, Purdue University, Lafayette, Ind., Vol:32, pp:518-536, 1977.
50. Luthy, R.G., Bruce, S.G.Jr., Walters, R.W. and Nakles, D.V., Cyanide and Thiocyanate in Coal Gasification Wastewaters, *J. Water Pollution Control Fed.*, Vol:51(9), pp:2267-2282, 1979.
51. Luthy, R.G. and Jones, L.D., Biological Oxidation of Coke Plant Effluent, *J. Env. Enf. Div.*, (ASCE), Vol:106 (EE4), pp:847-856, 1980.
52. Maracle, K.J. and Cote, P.O., Membrane-based Recovery/Treatment System for Gold Mill Barren Bleeds, *Waste Process. Recycl. Min. Metal. Ind., Proc. Int. Symp.*, Canada Inst. Min. Metal. Pet., Montreal-Canada, 105-118, 1992.
53. Mudder, T.I., Whitlock, J.L., Biological Treatment of Cyanidation Wastewaters, *Miner. Metall. Process.*, Vol:1(2), pp:161-165 (Eng.), 1984.
54. Mutluay, H. and Demirak, A., *Su Kimyası*, Beta Basım Yayım Dağıtım A.Ş., 1. Basım, İstanbul, p:139, 1996.
55. Nugent, A.J. and Oliver, M.J., The Efflux Process: Comparison of H_2O_2 and Caros Acid (H_2SO_5) for Mine Effluent Treatment, *Randol Gold Forum*, pp:141-144 (Eng.), 1992.
56. Nutt, S.G., Melcer, H. And Pries, J.H., Two-Stage Biological Fluidized Bed Treatment of Coke Plant Wastewater for Nitrogen Control, *J. Water Pollution Control Fed.*, Vol:56(7), pp:851- 857, 1984.
57. O'Connor, S.F., Mountjoy, Jr.B.W. and Chamberlin, N.S., Western Electric Builds Modern Plant for Treating Metal Finishing Wastes, *Waste Water Eng. J. Ind.*, Vol:9, pp:D16-D19, 1972.
58. Ohmi, T. and Moritsu, Y., Removal of Ferricyanide and Ferrocyanide from Wastewater with Weakly Basic Ion Exchange Resin, Japan Kokai 74 49, 800 (*Chem. Abstr.*, Vol:81, pp:158-159), 1974.



59. Ögütveren, Ü.B., Törtü, E. and Koparal, S., Removal of Cyanide by Anodic Oxidation for Wastewater Treatment, *Water Research*, 1999, 33(8), pp:1851-1856
60. Paruchuri, Y.L., Shivaraman, N. And Kumaran, P., Microbial Transformation of Thiocyanate, *Environmental Pollution*, Vol:68, pp:15-28, 1980.
61. Patterson, J.W., *Industrial Wastewater Treatment Technology*, Second Edition, Butterworth Publishers, London, pp:115-134, 1985.
62. Plunkett, E.R., *Handbook of Industrial Toxicology*, Third Edition, Edward Arnold Publis. Ltd., London, pp:158-181, 1987.
63. Reynolds, T.D. and Richard, P.A., *Unit Operations and Processes in Environmental Engineering*, PWS Publ. Comp., Boston, Second edition, p:798, 1996
64. Riley, C.T. and Semmens, M.J., Recovery of Cd and Cyanide Using a Combination of Ion Exchange and Membrane Extraction, *Plat. Surf. Finish.*, 1994, 81(2), 46-50, *Chem. Abst.*, 121, 90674, 1995.
65. Ritcey, G.M. and Ashbrook, A., *Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy*, Patr-I, Elsevier Publ., Amsterdam, 1979.
66. Sawyer, C.N., McCarty, P.L. and Parkin, G.F., *Chemistry for Environmental Engineering*, Fourth Edition, McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, New York, p.631, 1994.
67. Sengupta, A.K., *Ion Exchange Technology: Advances in Pollution Control*, Technomic Publ. Co., Inc., Lancaster(USA), First edition, p:385, 1995.
68. Sengupta, M., *Environmental Impacts of Mining*, Lewis Publish., London, p:495, 1993.
69. Şengül, F., *Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması*, D.E.Ü.-Mühendislik Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir, 1991.
70. Schneider, L. And Grimm, O., Realization of CN^- Oxidation by H_2O_2 in Batch Process in Practical Scale, *Galvanotechnic*, Vol:83(12), pp:420-432 (Ger.), 1992.



71. Shen, Z., Huang, J. and Qian, G., Recovery of Cyanide from Wastewater Using Gas-Filled Membrane Adsorption, *Water Environ. Res.*, 69, 363-367, 1997.
72. Snoeyink, V.L. and Jenkins, D., *Water Chemistry*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1980.
73. Sokratova, N.B., Klimova, V.T., Starodubtsev, D.S. and Chilikina, G.S., Removal of Cyanide Compounds from Coke Oven Gas, *Koks Khim.*, 28-39 (Russ.), (9), 1982.
74. Tallmadge, J.A., Ion Exchange Treatment of Mixed Electroplating Wastes, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 6, pp:419-423. 1967.
75. Tauchnitz, J., Mahrla, W., Hanrieder, M., Kiesel, G. And Hennig, H., Disposal on Industrial Waste Products, *Z. Angew. Geol.*, Vol:30(2), pp:105-107 (Ger.), 1984.
76. Thomas, H. C., *Chromatography A Problem in Kinetics*, Annals of the New York Academy of Science, 49, p:161, 1948
77. Weiner, R., *Effluent Treatment in the Metal Finishing Industry*, Robert Draper Ltd., Teddington, pp:157-168, 1963.
78. Winston, W.S. And Sirkkar, K.K., *Membrane Handbook*, Chapman-Hall, New York, pp:1-3 / 725-885, 1992.

ÖZGEÇMİŞ



Almanya'nın Dortmund şehrinde doğan Halis ŞİMŞEK, ilk ve orta okulu Konya'da, liseyi İzmir Eşrefpaşa Lisesi'nde tamamladı. Daha sonra Selçuk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümüne kayıt yaptırdı ve buradan 1997 yılında mezun oldu. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü yüksek lisans eğitimine ve daha sonra aynı bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Halen aynı görevi sürdürmektedir.

