

84057

T.C.

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SIVI MEMBRAN TEKNOLOJİSİ İLE SULU
ORTAMDAN SİYANÜR İYONLARININ
TAŞINIM KİNETİĞİ**

**Coşkun AYDINER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

TEZ DANIŞMANI

Yrd.Doç.Dr.Mehmet KOBYA

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

GEBZE

Temmuz 1999

84057



KABUL ve ONAY

Bu tez çalışması G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun 01/07/1999 tarih ve 99/16..... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS Tezi olarak kabul edilmiştir.

Üye

(Tez Danışmanı)

: Yrd.Doç.Dr.Mehmet KOBYA, GYTE

Üye

: Prof.Dr.Mehmet KARPUZCU, GYTE

Üye

: Doç.Dr.Lütfi AKÇA, İTÜ

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun 10/08/1999 tarih ve 99/22..... sayılı kararı

İmza/Mühür

ÖZET

Bu çalışmada, endüstriyel proseslerden kaynaklanan bir kirlenici olan siyanür iyonlarının sıvı membran sistemi ile arıtılabilirliği araştırılmış ve siyanür iyonlarının taşınımı için birbirini takip eden birinci dereceden geri dönüşümsüz çift yönlü kararsız durum kinetik reaksiyon eşitlikleri analiz edilmiştir. Çalışmanın birinci aşamasında taşınım prosesi için en uygun taşıyıcı ve çözücü türünün belirlenmesi amacıyla ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise siyanür iyonlarının yığın sıvı membran prosesi ile taşınımı üzerine; pH, sıcaklık ve karıştırma hızının etkisi araştırılmış ve kinetik parametreler (k_{1d} , k_{2m} , k_{2a} , $R_{m,max}$, t_{max} , $J_{d,max}$, $J_{a,max}$) incelenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemleri neticesinde, sıvı membran prosesi için en uygun taşıyıcı ve çözücü tipi sırasıyla kloroform ve tetra oktil amonyum klorür (TOACl) tuzu olarak bulunmuştur. Diğer taraftan ekstraksiyon işleminin, sıvı membran prosesi için ön belirleyici bir çalışma olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur.

Çalışmanın ikinci aşamasının ilk adımında siyanür iyonlarının taşınım işlemi üzerine pH parametresinin etkisi incelenmiş ve pH' nın sistem için etkili bir parametre olduğu saptanmıştır. Sistemdeki taşınım ve geri kazanım verimini arttırmak amacıyla hem verici ve 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.

Çalışmanın ikinci aşamasının, sistem üzerine sıcaklık parametresinin etkisinin araştırıldığı ikinci adımında, sıcaklığın sistemi oldukça etkilediği gözlenmiş, sıcaklık azaldıkça taşınım veriminin artmasına rağmen geri kazanımın azaldığı tespit edilmiştir. Ancak reaktörün, sıcaklık parametresinin etkisi göz önüne alınarak daha hassas tasarlanması gerektiği görülmüştür. Sistemde, membran giriş hız sabiti k_{1d}

nin sıcaklık arttıkça azaldığı, membran çıkış hız sabitlerinden k_{2m} 'nin arttığı ve k_{2a} 'nin ise önce azaldığı sonrasında arttığı gözlenmiştir. Membran giriş ve çıkış maksimum akı ($J_{d,max}$, $J_{a,max}$) değerlerinden hareketle aktivasyon enerjileri sırasıyla, ~ 10.5 kcal/mol (~ 2.51 kJ/mol) ve ~ 81.4 kcal/mol (~ 19.5 kJ/mol) olarak hesaplanmıştır. Bu sebeple taşıyım prosesinin kimyasal kompleksleşme reaksiyonu kontrollü olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasının, çift yönlü taşıyım işlemi üzerine karıştırma hızının etkisinin araştırıldığı üçüncü adımında ise karıştırma hızının etkili bir parametre olduğu saptanmış ve karıştırma hızı ile siyanür iyonları taşıyım ve geri kazanım veriminin arttığı belirlenmiştir. Sistemde, membran giriş hız sabiti k_{1d} 'nin karıştırma hızı ile arttığı, membran çıkış hız sabitleri k_{2m} ve k_{2a} 'nin ise önce arttığı sonrasında ise azaldığı gözlenmiştir.

Sonuç olarak, mevcut şartlar için siyanür iyonlarının sıvı membran sistemi ile optimum taşıyımının; organik çözücü olarak klorofom, kimyasal taşıyıcı olarak 5×10^{-3} M tetra oktil amonyum klorür (TOACl) ve kimyasal yakalayıcı olarak ise 5 M sodyum klorür (NaCl) kullanılarak gerçekleştirilebileceği saptanmıştır. Hem pH'nın HCN' e dönüşümünü engellemek hem de siyanür iyonu geri kazanımını arttırmak amacıyla verici fazda 12 ve yakalayıcı fazda ~ 11.5 pH değerlerinde çalışılması gerektiği ortaya konmuştur. Diğer taraftan; siyanür iyonlarının optimum taşıyımını için 293 °K' de, optimum geri kazanımı için ise 303 °K' de çalışılması gerektiği belirlenmiştir. Karıştırma hızı açısından ise optimum verim 200 rpm değerinde elde edilmiştir. Tüm bu veriler ışığında, sıvı membran sistemi ile sulu ortamdan siyanür iyonlarının % 99.99 verimle taşınabileceği ve % 91.4 verimle geri kazanılabileceği saptanmıştır.

SUMMARY

In this study, the treatability of cyanide ions which is a contaminant resulted from industrial processes was investigated and coupled non-steady state kinetics of two consecutive irreversible first order reactions were analyzed for cyanide ions transport. Extraction experiments were realized to determine the most suitable carrier and solvent type for the transport process in first stage of study. The effect of pH, temperature and stirring speed was studied on cyanide ions transport through bulk liquid membrane process and kinetic parameters (k_{1d} , k_{2m} , k_{2a} , $R_{m,max}$, t_{max} , $J_{d,max}$, $J_{a,max}$) was examined.

The most suitable carrier and solvent type were found as chloroform and tetra octyl ammonium chloride salt respectively in the end of the extraction processes which were realized in first stage of study. On the other hand, it was put forward that the extraction process will be able to use as a predesignator study for liquid membrane process.

The effect of the pH parameter was examined on the transport process of cyanide ions and pH was determined as an effective parameter for system in first step of second stage of study. It was found that both donor and acceptor phase should be operated at the pH of approximately 12 to increase the efficiency of transport and recovery in the system. Thus, kinetic parameters were not analyzed. It was proved that the concentration of both carrier and salt should be also increased to reach the more high level transport and recovery efficiency.

The effect of the temperature parameter was examined on system and temperature was observed that quite effects the system in second step of second stage of study. Although decrease in temperature gives rise to increase the transport efficiency, decrease in the recovery efficiency was determined. However, more sensitive reactor design was required in consideration of the temperature parameter effect. In system, the membrane inlet rate constant k_{1d} decrease with increasing temperature values whereas the membrane outlet rate constant k_{2m} increase but after the decrease in the membrane outlet rate constant k_{2a} , the increase was observed.

Activation energies obtained from the membrane inlet and outlet maximum flux ($J_{d,max}$, $J_{a,max}$) values that was calculated as approximately 10.5 kcal/mol (2.51 kJ/mol) ve 81.4 kcal/mol (19.5 kJ/mol) respectively. Therefore, it was found that the transport process has been controlled by chemical complexity reaction.

The effect of the stirring speed parameter was also examined on coupled transport process in third step of second stage of study. Stirring speed which was determined as an effective parameter for system and the efficiency of transport and recovery of cyanide ions increase with. The membrane inlet rate constant k_{1d} increase with increasing stirring speed values but after the increase in the membrane outlet rate constants k_{2m} and k_{2a} , the decrease was observed.

Finally it is determined that, optimum transport of cyanide ions through liquid membrane system under present conditions can be realized with using chloroform as organic solvent, 5×10^{-3} M tetra ocytl ammonium chloride (TOACl) as chemical carrier and 5 M sodium chloride (NaCl) as chemical acceptor. It is showed that, in order to both prevent the conversion of pH into HCN and to increase the recovery of cyanide ions, it should be worked with the values of 12 in donor phase and approximately 11.5 pH in acceptor phase. However, for the optimum transport of cyanide ions, 293 $^{\circ}$ K and for the optimum recovery of them, 303 $^{\circ}$ K is needed. While for the stirring speed, the optimum efficiency is found to be 200 rpm. Under all of these data, it is found that cyanide ions can be transported from aqueous solution through liquid membrane system with the efficiency of 99.99 % and they can be recovered with 91.4 % efficiency.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince; bana gerekli tüm kolaylıkları sağlayan, yol gösteren ve ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, tez yöneticisi, Yrd.Doç.Dr.Mehmet KOBYA' ya en içten duygularıyla teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımın başlangıcından sonuna kadar ki tüm aşamalarında yakın ilgi ve desteklerini gördüğüm, GYTE-Çevre Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlileri; Hilal Yıldız AKBULUT, Nazan GÜNHAN, Senem Bulut BAYAR, Sencer SOFUOĞLU, Halil HIZ, H.Cengiz YATMAZ, Halis ŞİMŞEK, Ufuk MALAK, Sönmez DAĞLI, Hatice İNAN ve Bölüm Hocaları; Prof.Dr.Mehmet KARPUZCU, Doç.Dr.Yılmaz ARHAN ve Yrd.Doç.Dr.Salim ÖNCEL'e de tüm samimiyetimle teşekkür ederim.

Yüksek Lisans Tez Çalışmamı, yaşamım boyunca en büyük destek ve ilgiyi gördüğüm biricik annem FATMA AYDINER' e ithaf ediyorum. Saygılarımla...

Temmuz 1999

Coşkun AYDINER



İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>SAYFA</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
ŞİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1.GİRİŞ	1
1.1.Amaç	2
1.2.Kapsam	3
2.SİYANÜRÜN ÖZELLİKLERİ ve ARITIM TEKNOLOJİLERİ	4
2.1.Siyanür Bileşikleri	4
2.2.Siyanür Kaynakları	5
2.3.Siyanürün Toksisitesi	9
2.4.Siyanür Arıtım Teknolojileri	13
2.4.1.Kimyasal Oksidasyon	14
2.4.1.1.Klor İle Oksidasyon	15
2.4.1.2.Hipoklorit İle Oksidasyon	18
2.4.1.3.Hidrojen Peroksit İle Oksidasyon	20
2.4.1.4.Permanganat İle Oksidasyon	20
2.4.1.5.Potasyum Monopersülfat (CUROX®) İle Oksidasyon	21
2.4.1.6.Ozon İle Oksidasyon	22
2.4.1.7.O ₃ /UV İle Oksidasyon	23
2.4.1.8.SO ₂ /Hava İle Oksidasyon	24
2.4.2.Elektrokimyasal Arıtma (Elektrolitik/Termal Prosesler)	24



2.4.3.Fiziko-Kimyasal Arıtma	25
2.4.3.1.Kimyasal Çöktürme	25
2.4.3.2.Adsorbsiyon	26
2.4.3.3.İyon Değiştirme	26
2.4.3.4.Buharlaştırma	27
2.4.4.Biyolojik Arıtma	28
2.4.5.Kastone Prosesi	30
2.5.Sıvı Membran Teknolojisi	30
2.5.1.Membran Teknolojisi	30
2.5.2.Sıvı Membran Tipleri	34
2.5.2.1.Sabitleştirilmiş Sıvı Membran (Destekli Sıvı Membran)	34
2.5.2.2.Emülsiyon Sıvı Membran	34
2.5.2.3.Yığın Sıvı Membran	35
2.5.3.Sıvı Membran Proseslerde Taşınım Tipleri	36
2.5.4.Sıvı Membran Proseslerde Kullanılan Kimyasal Taşıyıcılar	42
2.5.4.1.Kimyasal Taşıyıcıların Taşınım Olayı Üzerindeki Etkileri	43
2.5.4.2.Kimyasal Taşıyıcıların Özellikleri	45
2.5.5.Sıvı Membran Proseslerde Kullanılan Organik Çözücüler	46
2.5.5.1.Organik Çözücülerin Özellikleri	46
2.5.6.Sıvı Membran Teknolojisinin Endüstriyel Uygulamaları	48
3.MATERYAL ve METOD	51
3.1.Materyal	51
3.1.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler	51
3.1.2.Deneysel Sistem	52
3.2.Metod	55
3.2.1.Sıvı Membran Sistemi ile Siyanür İyonunun Çift Yönlü Taşınım Kinetiği	55
3.2.2.Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi	64
3.2.3.Siyanür Konsantrasyonunun Ölçümü	64

4.TARTIŞMA ve SONUÇ	66
4.1.Siyanür İyonunun Çift Yönlü Taşınımı İçin En Uygun Kimyasal Taşıyıcının Belirlenmesi	66
4.1.1.Taşıyıcı Türünün Etkisi	66
4.1.2.Deneysel Çalışmalar	67
4.2.Siyanür İyonunun Çift Yönlü Taşınımı İçin En Uygun Organik Çözücünün Belirlenmesi	68
4.2.1.Çözücü Türünün Etkisi	68
4.2.2.Deneysel Çalışmalar	68
4.3.Siyanür İyonunun Çift Yönlü Taşınımı Üzerine pH' nın Etkisi	71
4.3.1.pH-CN Etkileşimi	71
4.3.2.Deneysel Çalışmalar	72
4.3.2.1.Fazlar Arasındaki pH Dengesi	72
4.3.2.2.Siyanür İyonunun Çift Yönlü Taşınımı Üzerine pH' nın Etkisi	74
4.4.Siyanür İyonunun Çift Yönlü Taşınımı Üzerine Sıcaklığın Etkisi	77
4.4.1.Deneysel Çalışmalar	77
4.4.2.Kinetik Parametrelerin Analizi	83
4.4.3.Aktivasyon Enerjisi	86
4.5.Siyanür İyonunun Çift Yönlü Taşınımı Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi	88
4.5.1.Deneysel Çalışmalar	88
4.5.2.Kinetik Parametrelerin Analizi	91
4.6. Değerlendirmeler	95
5.SONUÇLAR ve ÖNERİLER	99
KAYNAKLAR	101
ÖZGEÇMİŞ	110

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

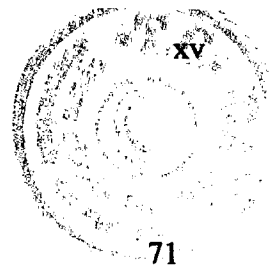
a	: Yakalayıcı (akseptör) faz
B	: Sabit (Arrhenius Eğrisi Eksen Kesim Noktası Değeri)
C	: Siyanür Konsantrasyonu, (mg/L)
C _a	: Yakalayıcı fazdaki siyanür konsantrasyonu (mg/L)
C _d	: Verici fazdaki siyanür konsantrasyonu (mg/L)
C _{do}	: Başlangıçtaki (t = 0 anında) siyanür konsantrasyonu (mg/L)
C _m	: Membran fazdaki siyanür konsantrasyonu (mg/L)
d	: Verici (donör) faz
E _a	: Aktivasyon enerjisi (kcal/mol)
HDTMABr	: Hekza desil trimetil amonyum bromür
J _{a,max}	: Membran çıkış akısının maksimum değeri (dak. ⁻¹)
J _{d,max}	: Membran giriş akısının maksimum değeri (dak. ⁻¹)
k ₁	: Membran giriş hız sabiti (dak. ⁻¹)
k ₂	: Membran çıkış hız sabiti (dak. ⁻¹)
k _{1d}	: Membran giriş veya membrana sızma hız sabiti (dak. ⁻¹)
k _{2a}	: Membran çıkış hız sabiti (dak. ⁻¹)
k _{2m}	: Membran çıkış hız sabiti (dak. ⁻¹)
m	: Membran faz
R _a	: Yakalayıcı fazdaki indirgenmiş siyanür konsantrasyonu
R _d	: Verici fazdaki indirgenmiş siyanür konsantrasyonu
R _g	: Gaz sabiti (cal / °K.mol)
R _m	: Membran fazdaki indirgenmiş siyanür konsantrasyonu
R _{m,max}	: Membran fazda maksimum indirgenmiş siyanür konsantrasyonu
t	: Zaman (dak.)
t _{inf}	: Büküm zamanı (dak.)
t _{max}	: Membran fazda siyanür konsantrasyonunun maksimum olduğu süre (dak.)
T	: Sıcaklık (°K)
TBABr	: Tetra butil amonyum bromür

TOABr	: Tetra oktil amonyum bromür
TBACl	: Tetra butil amonyum klorür
TOACl	: Tetra oktil amonyum klorür
ω	: Karıştırma hızı (devir/dak. = rpm)
X	: Birinci Derece Denklem Sabiti
Y	: Birinci Derece Denklem Sabiti



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil	Sayfa
2.1 Kimyasal Klorlama İle Kesikli Siyahür Giderim Prosesi	17
2.2. Alkali Klorlama İle Siyanür Giderme Prosesi	19
2.3. Membran Ayırma İşleminin Şematik Görünüşü	32
2.4. İki Farklı Tipte Sıvı Membranın Şematik Görünüşü	35
2.5. Emülsiyon Tipi Sıvı Membranların Hazırlanışı	35
2.6. Sıvı Membran Proseslerinde Taşınım Tipleri	37
2.7. U Borusu Deneyi ile Kolaylaştırılmış Taşınım	38
2.8. Çift Yönlü Taşınımın Şematik Olarak Görünüşü	39
2.9. Çift Yönlü Sıvı Membran ile Nitrat İyonlarının Taşınımı	40
2.10. Destekli Sıvı Membranlarda Organik Fazın Emülsifikasyonu	41
2.11. Ayırma Proseslerinde Kimyasal Kompleks Oluşumu için Uygun Bağ ve Enerji Tipleri	44
3.1. Yoğunluğu 1' den Küçük Olan Organik Çözücüler İçin Deney Düzenegi	53
3.2. Yoğunluğu 1' den Büyük Olan Organik Çözücüler İçin Deney Düzenegi	54
3.3. Siyanür İyonunun Çift Yönlü Taşınımının Şematik Görünüşü	55
3.4. Kararsız Durumda R_d , R_m ve R_a 'nın Zamana Göre Değişimi	58
3.5. Kararlı Durumda R_d ve R_a 'nın Zamana Göre Değişimi	63
3.6. Siyanür Konsantrasyonu-Absorbans İlişkisini Gösteren Standart Doğru	65
4.1. Siyanür İyonlarının R_d , R_m ve R_a Fazlarında Çift Yönlü Taşınımının Zamanla Değişimi (298 ± 0.1 °K)	70



4.2.	pH' ya Bağlı HCN Gazı Oluşumu	71
4.3.	Verici Fazda pH=12 Deney Koşulu İçin Verici, Yakalayıcı ve Membran Fazlardaki pH' ların Zamana Göre Değişimi	73
4.4.	Farklı pH' larda Verici Fazdaki (R_d) Siyanür İyonlarının Zamanla Değişimi	75
4.5.	pH=12' de Membran Fazdaki (R_m) Siyanür İyonlarının Zamanla Değişimi	75
4.6.	Farklı pH' larda yakalayıcı Fazdaki (R_a) Siyanür İyonlarının Zamanla Değişimi	76
4.7.	298 °K' de, Siyanür İyonlarının R_d , R_m ve R_a Fazlarında Çift Yönlü Taşınımının Zamanla Değişimi	78
4.8.	Farklı Sıcaklıklarda Verici Fazdaki (R_d) Siyanür İyonlarının Zamanla Değişimi	79
4.9.	Farklı Sıcaklıklarda Membran Fazdaki (R_m) Siyanür İyonlarının Zamanla Değişimi	79
4.10.	Farklı Sıcaklıklarda Yakalayıcı Fazdaki (R_a) Siyanür İyonlarının Zamanla Değişimi	80
4.11.	Membran Giriş Hız Sabiti k_{1d} ' nin Sıcaklık ile Değişimi	84
4.12.	Membran Çıkış Hız Sabitleri k_{1m} ve k_{2a} ' nin Sıcaklık ile Değişimi	85
4.13.	Siyanür İyonunun Taşınımı için Membran Giriş Akısına Göre Arrhenius Eğrisi	87
4.14.	Siyanür İyonunun Taşınımı için Membran Çıkış Akısına Göre Arrhenius Eğrisi	87
4.15.	Farklı Karıştırma Hızlarında Verici Fazdaki (R_d) Siyanür İyonlarının Zamanla Değişimi	89
4.16.	Farklı Karıştırma Hızlarında Membran Fazdaki (R_m) Siyanür İyonlarının Zamanla Değişimi	89

4.17. Farklı Karıştırma Hızlarında Yakalayıcı Fazdaki (R_a) Siyanür İyonlarının Zamanla Değişimi	90
4.18. Membran Giriş Hız Sabiti, k_{1d} ' nin Karıştırma Hızı İle Değişimi	93
4.19. Membran Çıkış Hız Sabitleri, k_{2m} ve k_{2a} ' nin Karıştırma Hızı İle Değişimi	94



ÇİZELGELER DİZİNİ

Cizelge	Sayfa
2.1. Çeşitli Endüstriyel Proseslerde Kullanılan ve Proses Atıklarında Ortaya Çıkan Siyanür Bileşik ve Kompleksleri	4
2.2. Kaplama Atıksularında Tipik Siyanür Konsantrasyonları	6
2.3. Kömür Gazlaştırma ve Koklaştırma Atıksularında Tipik Siyanür Konsantrasyonları	7
2.4. Bazı Endüstriyel Atıksularda Bulunan Siyanür Konsantrasyonları	8
2.5. Çeşitli Ülkelerde Endüstriyel Atıksuların Kanalizasyona Deşarjında Öngörülen Maksimum Siyanür Konsantrasyonları	11
2.6. Farklı Yaşam Formları İçin Siyanürün Toksisitesi	12
2.7. Farklı Siyanür Formlarının Küçük Tatlı Su Balığı Üzerindeki Toksisitesi	12
2.8. Bazı Ülkeler ve Uluslararası Organizasyonlar Tarafından İçme Sularında Müsaade Edilen Maksimum Siyanür Konsantrasyonları	13
2.9. Siyanür Gideriminde Atıksu Arıtım Proseslerinin Genel Verimlilikleri	14
2.10. Ayırma Prosesleriyle İlgili Teknik Özellikler	33
2.11. Sıvı Membran Sistemlerinde Kullanılan Bazı Organik Çözücülerin Fizikokimyasal Özellikleri	47
3.1. Kimyasal Taşıyıcılar ve Özellikleri	51
3.2. Kimyasal Maddeler ve Özellikleri	51
3.3. Organik Çözücüler ve Özellikleri	52
4.1. En Uygun Kimyasal Taşıyıcının Belirlenmesi Amacıyla Yapılan Ekstraksiyon İşlemi Sonuçları	67
4.2. En Uygun Organik Çözücünün Belirlenmesi Amacıyla Yapılan Ekstraksiyon İşlemi Sonuçları	69

4.3. Farklı Sıcaklıklarda Siyanür İyonlarının Çift Yönlü Taşınımı İçin Kinetik Parametreler	83
4.4. Kinetik Parametreler ile Sıcaklık Arasındaki Matematiksel Bağlılıklar	85
4.5. Taşınım Deneyleri Sonucunda Membran Giriş ve Çıkış Akı Değerleri ile Reaksiyon Süresi Sonunda R_d , R_m ve R_a Değerleri	85
4.6. Farklı Karıştırma Hızlarında Siyanür İyonlarının Çift Yönlü Taşınımı İçin Kinetik Parametreler	92
4.7. Kinetik Parametreler ile Karıştırma Hızı Arasındaki Matematiksel Bağlılıklar	94
4.8. Taşınım Deneyleri Sonucunda Membran Giriş ve Çıkış Akı Değerleri ile Reaksiyon Süresi Sonucunda R_d , R_m ve R_a Değerleri	94

1.GİRİŞ

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. Siyanür iyonu sulu çözeltilerde eksi yüklüdür ve karbon ile azot arasında kuvvetli bir bağ (C≡N) içerir. Doğada gaz , sıvı ve kristal formlarda bulunur. Suda kolayca çözünür ve canlılar üzerinde toksik etkiye sahiptir. Bu sebeple siyanür iyonu, büyük çevresel etkilere sebep olabilecek özelliktedir ve diğer bileşikler ve atıklarla beraber, düşük pH değerlerinde, HCN gazı oluşumu ile kolayca aktif hale geçebilmektedir.

Siyanürün en önemli özelliği, mevcut diğer kirleticilerin ayrışması sonucunda oluşan kirleticiler ile de etkileşmek suretiyle çevre ya da alıcı ortamın fauna ve florası üzerinde ilave olumsuz etkiler oluşturmamasından ileri gelmektedir. Buradan hareketle; çok toksik bir özelliğe sahip olan siyanürün, çevresel açıdan önemli bir kirletici olduğu ve endüstriyel proses çıkışlarından çevreye ya da alıcı ortama verildiği de dikkate alındığında, çevre kirlenmesi açısından endüstriyel atıksulardan giderilmesi veya alıcı ortamın kabul edebileceği seviyelere düşürülmesi gerektiği görülür. Bu da uygun arıtma teknolojilerinin kullanılması demektir. Ne var ki son yıllarda yapılan çalışmalarda; atıksulardan toksik bileşiklerin giderilmesi hususunda daha avantajlı ve yeni teknolojiler geliştirme düşüncesinin ağırlık kazandığı göz önüne alındığında, siyanür için de ileri arıtma teknolojilerinin kullanılabilirliğinin araştırılması iyi bir fikir gibi gözükmemektedir.

Son yıllarda yapılan araştırmalar dikkatle incelendiğinde, atıksulardaki spesifik kirleticilerin gideriminde özellikle membran teknolojileri kullanımının önemli derecede arttığı görülmektedir. Konu üzerine yapılan çalışmalar da bunu açıkça desteklemektedir. Ancak membran teknolojileri kendi kategorisi içerisinde değerlendirildiğinde, çalışmaların özellikle daha etkili ve seçici membran proseslerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Bu noktada; polimerik membranların kalıcı etkilere sahip olmaları sebebiyle çalışmalar, gelecek için ümit verici olduğu düşünülen sıvı membranlar üzerine yoğunlaşmaktadır. Sıvı membranların, yüksek seçiciliklerinin yanı sıra, yüksek akı ve ayırma verimine sahip

olmaları, bu proseslerin teknolojik uygulanabilirliklerini kolaylaştırmakta ve tercih imkanını arttırmaktadır. Zira literatüre bakıldığında, atıksulardan toksik bileşiklerin gideriminde, sıvı membran teknolojisinin kullanımı hususunda önemli ve umut verici sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

Sıvı membran prosesleriyle, atıksulardaki organik ve inorganik yapıdaki toksik maddeler çok düşük konsantrasyonlara kadar giderilebilmektedir. Bu sebeple, toksik maddelerin atıksulardan uzaklaştırılması amacıyla sıvı membran proseslerin kullanımı düşüncesi gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Sıvı membran prosesleri ile katyonların ayrılması üzerine literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Buna karşın, atıksulardan anyonların giderilmesi üzerine yapılmış daha az çalışma mevcuttur. Yine de yeraltı suları ve yüzeysel sular ile atıksulardan anyonların giderilmesi üzerine yapılan araştırmalarda son yıllarda bir artış gözlenmektedir. Nitekim sıvı membranlar ile atıksulardan kromat, klorür, nitrit, nitrat, fosfat ve tiyosiyanat gibi anyonlar giderilebilmekte olup geri kazanım, sistemin önemli avantajlarından birisini oluşturmaktadır.

Sıvı membran teknolojisi; Çevre, Kimya ve Gıda mühendisliği, Organik ve Analitik Kimya, Fizyoloji, Biyoteknoloji, Biyotıp gibi birçok sahada önemli uygulama alanlarına sahiptir. Gazların temizlenmesi ve saflaştırılması, organik bileşiklerin giderilmesi, metal geri kazanımı, toksik bileşiklerin giderilmesi, enzimlerin ayrılması ve fermentasyon ürünlerinin eldesi gibi birçok alanda sıvı membran teknolojisi, çok geniş bir uygulanabilirlik imkanı bulmaktadır.

1.1.AMAÇ

Çeşitli endüstrilerden açığa çıkan ve çevre kirliliğine sebep olan siyanür iyonlarının giderilmesi üzerine, hem mevcut arıtım teknolojilerinin bazı dezavantajlarının bulunması hem de sıvı membran teknolojisi ile atıksulardan siyanür iyonunun giderilmesi konusunun daha önce araştırılmamış olması dikkate alınarak böyle bir araştırma konusu saptanmış ve üzerinde çalışılmış olup bu çalışma, siyanür iyonlarının sıvı membran sistemi ile arıtılabilirliği ve siyanür gideriminin sıvı membran taşınım kinetiği modeli ile uyumluluğunun belirlenmesi üzerine gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın temel amacı; gerek çevre kirliliği gerekse canlılar ve ekolojik denge üzerindeki etkileri sebebiyle önem arz eden siyanürün, son yıllarda endüstriyel atıksulardan ileri gelen çevre kirlenmesinin önüne geçilmesi konusunda oldukça fazla uygulama alanı kazanmış bulunan membran teknolojileri dahilinde sıvı membran teknolojisi ile ne derece giderilebileceği ve geri kazanılabileceğinin belirlenmesidir. Bu vesile ile de, özellikle anyon niteliğindeki spesifik kirleticiler üzerine pek az çalışmanın var olduğu sıvı membran teknolojisinin siyanür giderimi için uygulanabilirlik derecesinin belirlenmesi ve endüstriyel çıkışlardan alıcı ortama bırakılan atıksulardaki siyanürün giderimi için yeni bir teknolojinin literatürde yer alabilmesinin sağlanması amaçlanmıştır. Konunun önemi ise çok toksik olduğu Dünyaca bilinen siyanürün varlığı sebebiyle ortadadır.

1.2.KAPSAM

Sıvı membran teknolojisi ile sulu ortamdaki siyanür iyonlarının taşınım ve geri kazanımı amacıyla gerçekleştirilen bu çalışma kapsamında siyanür, siyanür bileşik ve kompleksleri de dikkate alınarak değerlendirilmiş ve bunların toksik etkileri göz önüne alınarak su ve atıksuların farklı kullanım alanları ve canlı yaşamları üzerindeki etkileri sebebiyle siyanür için mevcut standartlar ortaya konmuştur. Bununla beraber siyanür arıtım teknolojileri incelenerek sıvı membran teknolojisine ilişkin özgün bilgilere yer verilmiştir.

Çalışma esas itibarıyla laboratuvar ölçekli bir çalışma olduğundan deneysel çalışmalara ilişkin metod ve yöntemler açıklanmış ve taşınım kinetiği modeli ortaya konmuştur. Deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlardan hareketle, birbirini takip eden birinci dereceden geri dönüşümsüz çift yönlü kararsız durum reaksiyon kinetikleri belirlenmiş ve kinetik parametrelerin sistem üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Bu arada sıvı membran teknolojisi ile sulu ortamdan siyanür iyonlarının taşınımı işlemi üzerine pH, sıcaklık ve karıştırma hızı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Sonuçta siyanür iyonlarının sıvı membran sistemi ile optimum giderim şartları belirlenmiş ve bu teknoloji ile sulu ortamdaki siyanür iyonlarının arıtılabilirliği ortaya konmuştur.

2.SİYANÜRÜN ÖZELLİKLERİ ve ARITIM TEKNOLOJİLERİ

2.1.Siyanür Bileşikleri

Siyanür (CN^-) ve tiyosiyanat (SCN^-) iyonları, siyanür tuzları ve CN fonksiyonel grupları bazında siyanat (OCN^-) ve siyanojen (C_2N_2) içeren siyanür bileşikleri inorganik, nitril grubu içeren siyanür bileşikleri ise organik yapıdadırlar. Kimyasal yapılarına göre siyanür bileşik ve kompleksleri, Çizelge 2.1' de görüldüğü şekilde sınıflandırılırlar (Gündüz, 1973; Snoeyink and Jenkins, 1980; Plunkett, 1987).

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

Siyanür Bileşik ve 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 dissosiyeye 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.

2.2.Siyanür Kaynakları

Sodyum siyanür (NaCN) veya hidrosiyanik asit (HCN) gibi siyanür bileşikleri endüstriyel proseslerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Batı dünyasında üretilen HCN , NaCN 'ün 5 katı civarındadır. HCN üretiminin %80'inin çeşitli plastiklerin üretiminde, NaCN üretiminin ise yaklaşık %85' inin madencilik sektöründe altın-gümüş üretiminde kullanıldığı görülmektedir. Örnek vermek gerekirse, ABD'de NaCN tüketiminin 130 000 ton/yıl düzeyinde olduğu ve tüketimin %90' ının madencilik sektöründe olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye'de ise yılda yaklaşık 1.500 ton/yıl NaCN ithal edilmektedir. Bu miktarın 600-800 ton/yıl' ı Etibank tarafından gümüş üretiminde kullanılmaktadır. Geriye kalan miktarın ise galvanizleme, eloksal üretimi, gıdaların korunması, dericilik vb. sektörlerde kullanıldığı tahmin edilmektedir (Canbazoglu, 1997).

Siyanür atıkları çoğunlukla; maden ekstraksiyonu ve madencilik, fotoğrafçılık prosesleri, kok fırınları, sentetik fiber üretimi, kömür koklaştırma ve gazlaştırma, demir-çelik üretimi ve çeliğin sertleştirilmesi, endüstriyel gaz temizleme ve metal kaplama proseslerinden açığa çıkmaktadır (Luthy et al., 1979; Patterson, 1985). Ayrıca siyanür, petrol beslemede katalitik kraking ve kok atıklarının distilasyonu proseslerinde bir yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır (Kunz et al., 1978).

Atık siyanürün en önemli kaynağı elektrolitik kaplama prosesidir. Bu proseste, çözeltideki Cd , Zn ve Cu gibi metalleri tutmak için konsantre siyanür banyoları kullanılır. Kaplama çözeltisi; siyanür iyonları, metal siyanür kompleksleri ve yıkama sularını içermektedir. Kaplama atıksularındaki tipik siyanür konsantrasyonları Çizelge 2.2' de verilmiştir (Clennel, 1910; Patterson, 1985; Kenfield et al., 1988).

Çizelge 2.2. Kaplama Atıksularında Tipik Siyanür Konsantrasyonları

Proses	Siyanür Konsantrasyonu (mg/l)
• Kaplamada durulama suları	1.4-256
• Parlatma banyosu suları	15-20
• Alkali temizleme banyosu	4000-8000
• Kaplama banyosu	30000-100000
-Pirinç kaplama	16000-48000
-Bronz kaplama	40000-50000
-Kadmiyum kaplama	20000-67000
-Bakır kaplama	15000-67000
-Gümüş kaplama	12000-60000
-Kalay-Çinko kaplama	40000-50000
-Çinko kaplama	4000-64000

Bu atıksulardaki siyanür konsantrasyonunun, dört günlük bir periyotta ortalama değer olarak 1 mg/l' nin altına düşürüldükten sonra alıcı ortama deşarj edilebileceği belirtilmiştir (Patterson, 1985).

Kömür gazlaştırma, koklaştırma, piroliz ve sıvılaştırma esnasında zayıf amonyum sıvısı, organik yağlar, amonyak, fenol, toluen, ksilen gibi kirleticilerin yanısıra siyanür ve tiyosiyanat önemli birer kirletici olarak ortaya çıkmaktadır. Kömür gazlaştırma ve koklaştırma işleminin farklı proses aşamalarında oluşan atıksulardaki tipik siyanür konsantrasyonları Çizelge 2.3' te verilmiştir (Luthy and Bruce, 1979; Luthy et al., 1979; Luthy and Jones, 1980; Patterson, 1985).

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 sebebiyet vermektedirler (Luthy et al., 1977).

Çizelge 2.3. Kömür Gazlaştırma ve Koklaştırma Atıksularında Tipik Siyanür

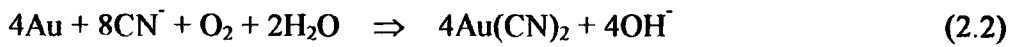
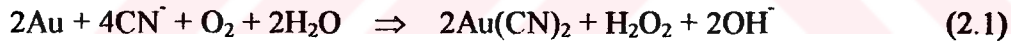
Konsantrasyonları	
Proses	Siyanür Konsantrasyonu (mg/l)
• Kok fabrikası atık sızıları	
-Kok fırını sızıları	0-8
-Durultma tankı	8
-Son yoğunlaştırıcı	196
-Benzol ayırma	2736
-Yağ üretim tesis ayırıcı	104
-Harcanan kireç sıvısı	4
• Kok fabrikası amonyum sıvısı	1.6-60
• Kok fabrikası atığı	10-110
• Kömür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

Elektrokaplama, kömür gazlaştırma ve koklaştırma prosesleri dışında diğer proses atıksularında bulunabilecek CN^- konsantrasyonları Çizelge 2.4' te 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).

Çizelge 2.4. Bazı Endüstriyel Atıksularda Bulunan Siyanür Konsantrasyonları

Endüstriyel Proses	Siyanür Konsantrasyonu (mg/l)
• Maden ergitme fırını gaz temizleme suları	0.2-48.5
• Renkli film yıkama suları	71
• HCN üretimi	14-42
• Altın cevheri ekstraksiyonu	18.2-22.3
• Patlayıcı 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 altın liçingi işlemleridir. Bu işlemlerde siyanür kullanılmasındaki amaç, altının çözünerek cevherden ayrıştırılmasıdır. Siyanür kaynağı olarak genellikle NaCN kullanılır ve miktarı ~0.4536 kg/ton çözelti' dir. Liç çözeltisinin pH' sın 9-11 aralığında tutmak için genellikle sönmemiş 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 cevheri eldesinde oluşan liç atığındaki CN⁻' ü ayrıştırma işlemleri; doğal ayrıştırma, evaporasyon, alkali klorlama, H₂O₂ ile oksidasyon ve FeSO₄ üzerine adsorbsiyondur. İlk üç proses, liç atığından siyanürün indirgenmesinde sıkça kullanılmaktadır. Diğer taraftan altın cevherinde bulunan As₂S₂, As₂S₃, Sb₂S₃, Fe²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, asitler, organik maddeler ve karbonatlı maddeler ile çözeltideki çözünmüş oksijeni kullanmak altının çözünmesini geciktirmektedir.

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 çözeltilinin 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.

2.3.Siyanürün Toksisitesi

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 etkilere şekillerine sahiptir. Akut toksisite belirtilerinde; baş ağrısı, halsizlik, zihinsel bozukluk, göğüs sıkışması, kalp çarpıntısı, mide bulantısı ve kusma, şok, kriz ve kanamalar, kronik toksisite belirtilerinde ise gözlerde ve burunda tahriş ve yanma, deri iltihabı, ülser, baş ağrısı ve titremeler görülür (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 toksisitesinin görülebileceği çalışma ortamlarında şu koruyucu tedbirler alınmalıdır:

- Çalışma alanı yeterli miktarda havalandırılmalı,
- Lastik veya naylondan yapılmış koruyucu elbiseler kullanılmalı,
- Faaliyet alanı içerisinde yemek yenmemeli ve sigara içilmemeli,
- İşçiler kulak tıkacı ve gözlük kullanmalı,
- İşçilere acil durum prosedürleri öğretilmeli ve yalnız olarak çalıştırılmamalı,
- Çalışanların merkezi sinir sistemi, kalp, akciğer ve böbreklerinin tıbbi kontroller altında izlenmesi suretiyle zehirlenmenin daha oluşumunun ilk safhalarında önüne geçilmelidir.

Siyanür zehirlenmesinin görüldüğü durumlarda hasta için aşağıdaki işlemler uygulanmalıdır:

- Öncelikle hasta daha çok etkilenmeden korunmalı ve en yakın hastaneye kaldırılmalı,
- Hastanın bilincini kaybetmemesi sağlanmalı ve hastaya oksijen verilmeli,
- Gözleri su ile yıkanmalı,
- Vücudun ilgili diğer kısımları sabunlu su ile yıkanmalı,
- Zehirlenme beslenme yolu ile olmuş ise, hastanın midesi %1' lik $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ veya 1/5000' lik KMnO_4 çözeltisi ile yıkanmalıdır.

Hastaneye kaldırma işlemi sonrasında ise hasta için şu önlemler alınmalıdır:

- Hastanın kaldığı oda kontrollü bir şekilde havalandırılmalı,

- Kanın normal yoğunluğu veya akışkanlığı ve elektrolit dengesi normal duruma getirilmeli,
- Vücudun asit dengesi düzeltilmeli,
- İdrar atımı artırılmalı,
- Hastaya panzehir olarak NaNO_2 verilinceye kadar her 5 dakikada bir solunum yoluyla Amil Nitrit incileri verilmeli,
- İki dakikalık bir periyot boyunca direkt damar yolu ile 10 ml %3' lük NaNO_2 çözeltisi verilmeli,
- Bunu takiben damar yolu ile 50 ml %25' lik $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi verilmeli,
- Gerekli görülmesi halinde bu işlemler 1-2 saat süresince tekrarlanmalıdır (Plunkett, 1987).

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, anaerobik çürütme ve nitrifikasyondan ibaret dört farklı biyolojik arıtma ünitesi için arıtım proseslerinin verimini etkileyecek minimum değerdir. Siyanür içeren endüstriyel atıksuların kanalizasyon sistemlerine deşarj edilebilmeleri ile ilgili çeşitli ülkelerdeki maksimum siyanür konsantrasyonları Çizelge 2.5' te özetlenmiştir (Şengül, 1991).

Çizelge 2.5. Çeşitli Ülkelerde Endüstriyel Atıksuların Kanalizasyona Deşarjında

Öngörülen Maksimum Siyanür Konsantrasyonları

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

Farklı yaşam formları üzerindeki toksik siyanür konsantrasyonları Çizelge 2.6' da verilmiştir (Jorgensen, 1979).

Çizelge 2.6. Farklı Yaşam Formları İçin Siyanürün Toksisitesi

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

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

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

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

Küçük tatlı su balığı (Poecilia reticulata) üzerindeki farklı kompleks siyanürlerin toksisite deney sonuçları Çizelge 2.7' de verilmiştir (Dojlido, 1993).

Çizelge 2.7. Farklı Siyanür Formlarının Küçük Tatlı Su Balığı Üzerindeki Toksisitesi

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

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

Bazı ülkeler ve uluslararası organizasyonlar tarafından içme sularında müsaade edilen maksimum siyanür konsantrasyonları ise Çizelge 2.8' de gösterilmiştir (Eroğlu, 1987; Dojlido, 1993; Sawyer et al., 1994).

Çizelge 2.8. Bazı Ülkeler ve Uluslararası Organizasyonlar Tarafından İçme Sularında Müsaade Edilen Maksimum Siyanür Konsantrasyonları

Ülkeler ve Uluslararası Organizasyonlar	Müsaade Edilen Maksimum Siyanür Konsantrasyonu (mg/l)	
	Standart	Hedef
• ABD	0.2	0.01
• Hollanda	0.01	-
• Türkiye	0.01	-
• AB	0.05	-
• WHO	0.05	0.01
• Çekoslovakya	0.01	-
• Polonya	0.02	-
• Macaristan	0.05	-

2.4.Siyanür Arıtım Teknolojileri

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

Günümüzde siyanür içeren atıksuların arıtımında kullanılan arıtım teknolojileri; havalandırma ve hava sıyırma, koagülasyon-sedimentasyon-filtrasyon, iyon değiştirme, membran prosesler, kimyasal oksidasyon-dezenfeksiyon, adsorbsiyon, elektrokimyasal prosesler, kimyasal çöktürme, buharlaştırma ve kastone prosesleridir. Bu proseslere ilişkin siyanür giderim verimleri Çizelge 2.9' da gösterilmiştir (Patterson, 1985; American Water Works Association, 1990).

Çizelge 2.9. Siyanür Gideriminde Atıksu Arıtım Proseslerinin Genel Verimlilikleri

Atıksu Arıtım Prosesi	Siyanür Giderim Verimi (%)
• Havalandırma ve Hava Sıyırma	0-20
• Koagülasyon, Sedimentasyon, Filtrasyon	—
• İyon Değişirme	
-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

— : Uygulanamaz/Yetersiz Veri

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.

2.4.1. Kimyasal Oksidasyon

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 (CO_2 ve N_2) dönüştürerek zararsız hale getirmektir. Bu amaçla siyanürün kimyasal

oksidasyonunda, farklı kimyasal oksitleyicilere ilave olarak Cu^{2+} ve Ultraviyole (UV) ışık gibi katalizörler de kullanılabilir.

Siyanürün kimyasal oksidasyonunda genellikle aşağıdaki kimyasal oksitleyiciler kullanılmaktadır.

- Klor gazı, Cl_2
- Hipoklorit, NaOCl veya Ca(OCl)_2
- Hidrojen Peroksit, H_2O_2
- Potasyum Permanganat, KMnO_4
- Potasyum Monopersülfat ($\text{CUROX}^{\text{®}}$), $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$
- Ozon, O_3
- O_3/UV
- SO_2/Hava

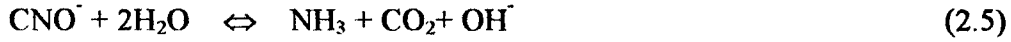
2.4.1.1. Klor İle Oksidasyon

Klorlama metodu ile siyanür, Cl_2 gazı ile birlikte NaOH kullanılması ve farklı pH' larda gerçekleşen iki oksidasyon basamağı ile CO_2 ve H_2O ' ya oksitlenme suretiyle giderilebilmektedir. Klor gazı ile siyanür oksidasyonunun birinci basamağında iki ayrı reaksiyon meydana gelir ve sonuçta siyanür, siyanata oksitlenir:

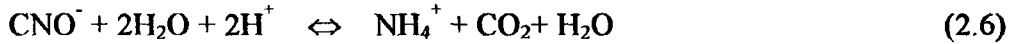


Burada ilk reaksiyon hemen ve bütün pH değerlerinde gerçekleşebilmektedir. İkinci reaksiyon ise bir hidroliz reaksiyonudur ve bu reaksiyonla CNCl ' deki siyanür, siyanata dönüşür. Reaksiyon pH' ya bağlı olup pH' nın artması ile hidroliz hızı artar. $\text{pH}=10.5'$ de reaksiyon çok hızlıdır ve oksidasyon süresi 30-120 dakika arasında değişir. $\text{pH}=7.5'$ 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:

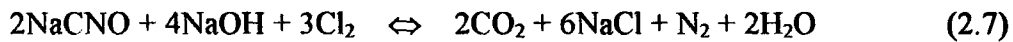


veya



Siyanatın 7.0 veya daha düşük pH değerlerindeki oksidasyon reaksiyonu esasen asit hidrolizi reaksiyonudur ve bu işlem pH=2-3' te 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 karbondioksite 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).

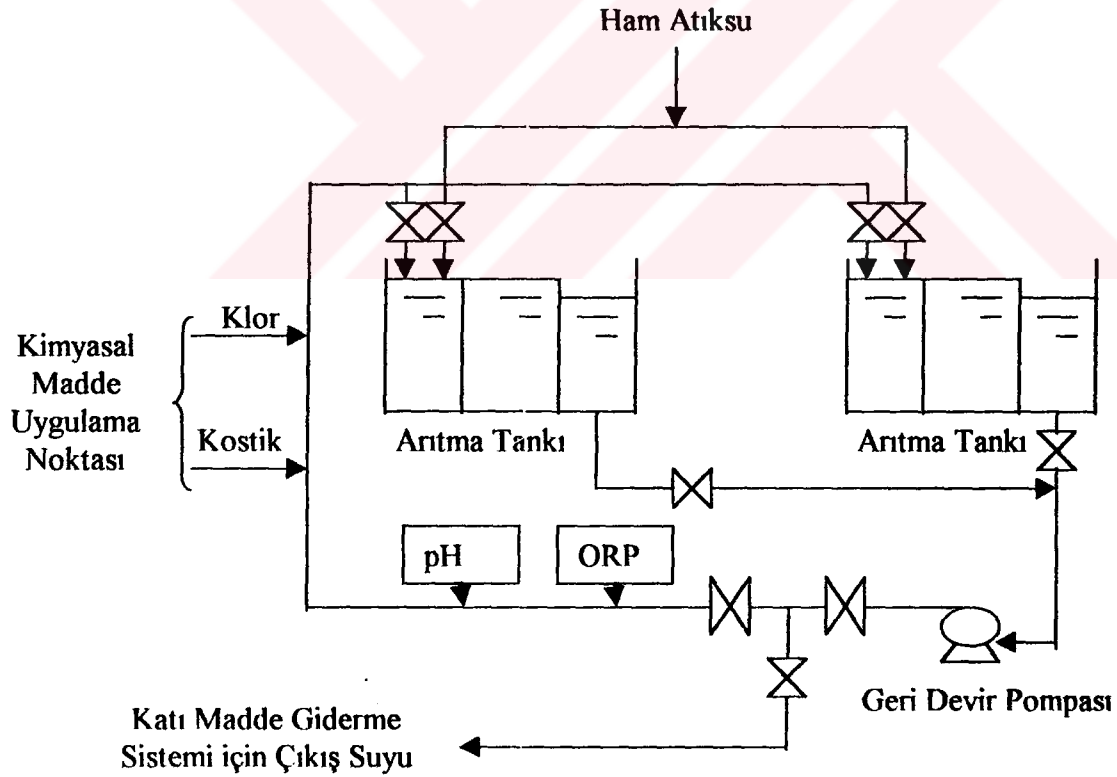
Sistemde eğer kapalı pH kontrolü sağlanıyorsa, sadece Cl₂ kullanmak suretiyle siyanatın CO₂ ve N₂' ye oksidasyonu gerçekleştirilebilir. Klor ile siyanür oksidasyonunun ikinci basamağını teşkil eden bu adımda reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Reaksiyonda fazladan Cl₂' 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 sitokiyometrik 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 stokiometrik oran, 6.5 mg klor/mg siyanür' dür. Ancak atıksuda mg siyanür iyonu başına 0.5-1.5 mg klor' lük bir fazlalık bırakılması tavsiye edildiğinden pratikte bu değer mg siyanür iyonu başına 7-8 mg klor 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 (Beever, 1972; O'Connor et al., 1972).

Klor ile siyanür oksidasyonuna ilişkin kesikli arıtım sistemi, Şekil 2.1.' de gösterilmiştir. Bu arıtma sistemi, ortalama debinin ~1.0 lt/sn ve maksimum atıksu akımının ~2.0 lt/sn olduğu proseslerde kullanılabilir. Daha büyük atıksu debileri için özel dizayn ve arıtma tesisi inşaatı gerekmektedir (Cheremisinoff, 1995).

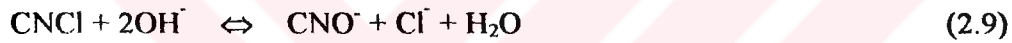


Şekil 2.1. Kimyasal Klorlama İle Kesikli Siyanür Giderim Prosesi

Şekildeki her bir arıtma tankı içerisinde, 15 dakika hızlı karıştırma ve 60 dakika bekleme süresi ile siyanürün azot gazına dönüştürülerek ortamdaki 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.

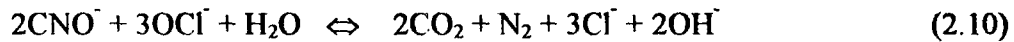
2.4.1.2.Hipoklorit İle Oksidasyon

Sodyum hipoklorit (NaOCl), kalsiyum hipoklorit (Ca(OCl)₂) gibi hipokloritler kullanmak suretiyle siyanürün CO₂ ve N₂' ye oksidasyonu iki basamakta gerçekleştirilir. İlk basamakta, aşağıda verilen reaksiyonlar uyarınca siyanür siyanata oksitlenir:



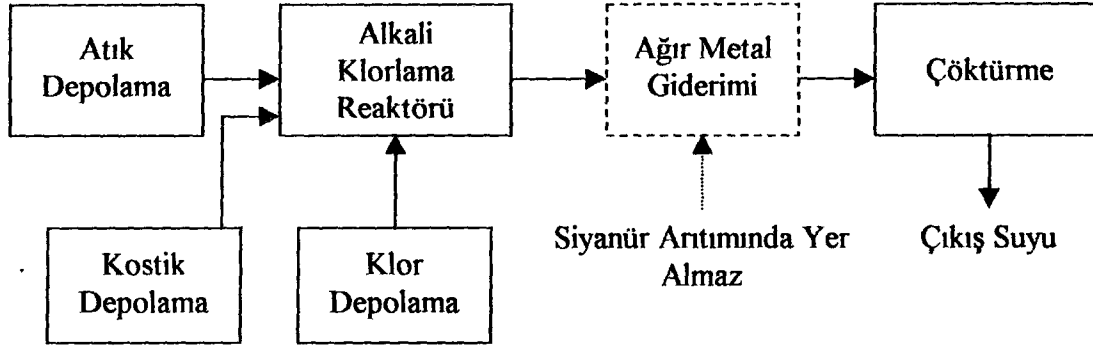
Alkali klorlama proseslerinin birinci basamağının ilk reaksiyonunda siyanür, hipoklorit varlığında çözünmüş siyanojen klorüre; ikinci reaksiyonda ise oluşan siyanojen klorür hidrolize edilerek siyanata dönüştürülür. Siyanür klorür kompleksi oluşumu, pH=10' un üzerinde iken gerçekleşir ve bu kompleksin 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 CO₂ ve N₂' ye oksidasyonu için OCl⁻ kullanılır ve reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Bu basamakta, çözeltinin pH' ı 8.50' ye düşürülür ve CNO⁻, OCl⁻ ile oksitlenerek CO₂, N₂ ve Cl⁻ oluşumu sağlanır. Bu reaksiyon ise bir saatte tamamlanır. Siyanür içeren atıksuların alkali klorlanması neticesinde, oksidasyonla artırılmış atıksudaki alkalinite ve tuz konsantrasyonu artar (Şengül, 1991; Cheremisinoff, 1995).

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 2.2' de gösterilmiştir (Cheremisinoff, 1995).



Şekil 2.2. Alkali Klorlama İle Siyanür Giderme Prosesi

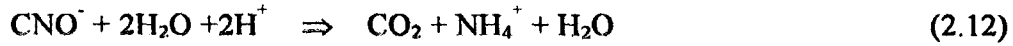
Alkali klorlamanın maliyeti, arıtılacak atıksuyun özelliğine bağlıdır. Örneğin; arıtılacak atıksuda tiyosiyanatlar varsa, bu durumda, klor ihtiyacı önemli derecede artmakta ve bu da maliyeti arttırmaktadır. Prosesin dezavantajlı yönlerinden birisi, CN^- 'nin tamamen son ürünlere dönüştürülememesidir.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

Siyanürün kimyasal oksidasyonunda Cl_2 ve NaOCl kullanım alternatifleri değerlendirilirken maliyet 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).

2.4.1.3.Hidrojen Peroksit İle Oksidasyon

Hidrojen peroksit ile su ve atıksulardaki serbest siyanürler ve zayıf siyanür kompleksleri amonyum ve karbondioksite 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:

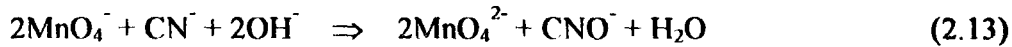


Hidrojen peroksit ile siyanür gideriminde yüksek arıtım veriminin elde edilebilmesi için atıksu karakteristikleri de göz önüne alınarak gerekli optimum H_2O_2 miktarının doğrudan ölçülmek suretiyle tespit edilmesi gerekir (Gregor, 1992; Schneider and Grimm, 1992).

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).

2.4.1.4.Permanganat İle Oksidasyon

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).



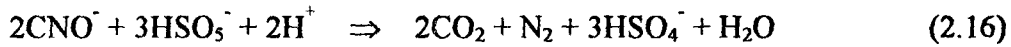
veya



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).

2.4.1.5. Potasyum Monopersülfat (CUROX®) İle Oksidasyon

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).



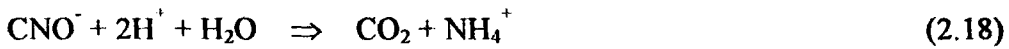
CUROX®, $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ ' ten ibaret üçlü tuz karışımından oluşur ve düşük siyanür konsantrasyonlarına sahip atıksular için uygulanır. Eğer atıksuda $Ni(CN)_2$ gibi kompleksler mevcutsa, siyanür H_2O_2 ile tamamen oksitlenemez. Bu durumda siyanürün tam oksidasyonu CUROX® ile gerçekleştirilir. 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 birlikte kullanılarak giderilmiştir. Bu arıtım prosesinde reaksiyon süresi ve arıtımın ekonomikliği incelenmiştir (Nugent and Oliver, 1992). H_2SO_5/H_2O_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 (Adsorblanabilen Organik Halojenler) parametresi ile tanımlanan atıksudaki klorlu organik maddelerin de arıtma işlemi neticesinde nispeten azaldığı belirlenmiştir (Gregor, 1992).

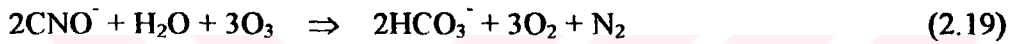
2.4.1.6.Ozon İle Oksidasyon

Ozon ile siyanür giderimi yaygın şekilde kullanılan bir oksidasyon prosesidir. Proseste siyanür, tam olarak kararlı son ürünlere (CO₂ ve N₂) 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 ise,



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

Asidik çözeltideki siyanürün ozonlanması ile oluşan siyanatın ozon ile oksidasyonunda HCO₃⁻ ve N₂' ye dönüşüm hızı oldukça yavaştır ve siyanürün O₃ ile oksidasyonu için tipik O₃/CN⁻ oranı 1.85' 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 O₃ ile oksidasyona karşı direnç gösterir. Ozonlama metal proses atıksularından siyanür gideriminde

kullanılabilmektedir. 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 kullanılabilmektedir (Cheremisinoff, 1995).

Prosesin dezavantajları ise;

- Ozonun depolanmasındaki zorluklar sebebiyle arıtma tesisinde üretilme ve buna bağlı hemen kullanılma zorunluluğu,
- Yüksek enerji sarfıyatı 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, CN^- konsantrasyonu 104-108 mg/l ve SCN^- konsantrasyonu 191-271 mg/l' lik başlangıç konsantrasyonları arıtım işlemi sonucunda 0.01 mg/l' nin altına düşürülmüştür (Sokratova et al., 1982).

2.4.1.7. O_3 /UV İle Oksidasyon

O_3 /UV siyanür oksidasyon prosesinde MCN, 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).

2.4.1.8.SO₂/Hava İle Oksidasyon

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 v.b.) prosesler de kullanılabilir.

2.4.2.Elektrokimyasal Arıtma (Elektrolitik/Termal Prosesler)

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).

Proses, yüksek seviyelerde siyanür içeren atıksulardan siyanür gideriminde başarıyla kullanılabilmekte olup birkaç yüz mg/l'ten 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 proseste 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 artışı engelleyici belli bir dirençle karşılaşmaktadır. Sonuç olarak elektrokimyasal proses, pratikte çok kullanılan bir arıtım teknolojisi değildir (Cheremisinoff, 1995).

450-500 °C'de ve ~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/l'lik giriş atıksuyundaki siyanür konsantrasyonu, 1 mg/l'ten 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/l'den 0.05 mg/l'ye indirilmiştir. Proseste organik bileşikler kolloidal Fe(OH)₃ üzerinde toplanarak uzaklaştırılırken, 30 dakika süre ile 5 Amper-30 Volt'luk bir akım kullanılarak % 90-95 seviyelerindeki siyanür giderim veriminde enerji tüketimi 150 Watt/m³ atıksu olarak belirlenmiştir (Şengül, 1991).

2.4.3.Fiziko-Kimyasal Arıtma

2.4.3.1.Kimyasal Çöktürme

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, FeCl₃)

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).

2.4.3.2. Adsorbsiyon

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/l' lik siyanür konsantrasyonu proses çıkışında 0.6-1.4 mg/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/l' ye düşürülmüştür (Patterson, 1985).

Sonuç olarak bu proses, henüz gerçek ölçekte uzun süreli olarak test edilmemiştir.

2.4.3.3. İyon Değiştirme

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

Metal Siyanür (MCN) içeren atıksulardaki siyanür komplekslerinin seçici olarak giderilmesinde etkin bir şekilde kullanılabilir.

İyon değıştirme prosesi kullanılarak atıksulardan siyanür giderimi üzerine yapılmış bir çalışmada; kuvvetli bazik akrilik anyon değıştiriciler vasıtasıyla sıvı çözeltilerden Fe(II) ve Fe(III) Siyanür komplekslerinin giderimi üzerinde çalışılmış, anyon değıştirici kolonun sorbsiyon kapasitesinin 0.0283 m³ atıksu başına 1000 g CN⁻ olduğu belirlenmiş ve çıkış suyundaki CN⁻ konsantrasyonu 1.7 mg/l olarak saptanmıştır. Anyon değıştiricilerin rejenerasyonu %1-25' lik NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir (Avery, 1979).

Bu prosesin kullanılmasında karşılaşılan en önemli problemlerden birisi, anyon değıştirici kolonun rejenerasyon işlemindeki zorluktur. Yıkama sularında serbest siyanürlere ilave olarak bulunan Zn[CN]²⁻ ve Cu[CN]³⁻ gibi metal siyanür kompleksleri, anyon değıştiriciler üzerinde iyi bir şekilde tutunduklarından dolayı rejenerasyon işlemi sırasında genellikle yer değıştirme problemleri ile karşılaşmaktadır. İyon değıştirme prosesleri, rejenerasyon probleminin yanısıra atıksudaki siyanürün iyon değıştirici reçinelerin yapısının bozması sebebiyle genellikle tercih edilmezler. Diğer taraftan çıkış sularında elde edilen 6-15 mg/l' lik yüksek çıkış konsantrasyonları elde edilmesinin yanında reçinelerin rejenerasyonu sırasında toksik HCN gazı oluşumu tehlikesi de mevcuttur (Patterson, 1985).

Artırılmış atıksudaki siyanür konsantrasyonu deşarj limitlerinin altına indirilebilse dahi atıksulardan siyanür gideriminde iyon değıştirme teknolojisinin kullanımı ekonomik ve teknik açıdan uygulanabilir nitelikte gözükmemektedir.

2.4.3.4.Buharlaştırma

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 korozif olmaması sebebiyle kaplama çözeltilerindeki siyanürün arıtımında kullanılabilecek en iyi ve en uygun teknolojidir (Patterson, 1985).

Bu proste 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'e dönüştürülürler. Özel malzeme ve katalizöre gerek duyulmaması ve tesisteki mevcut atık enerjinin değerlendirilebilmesi prosesin diğer önemli avantajlarını teşkil etmektedir (Şengül, 1991).

2.4.4. Biyolojik Arıtma

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

Düşük seviyelerde (10-20 mg/l) siyanür içeren atıksuların uzun havalandırılmalı biyolojik arıtma yöntemleri ile arıtılmaları mümkündür (Şengül, 1991).

Konu ile ilgili literatür çalışmalarının bazıları şunlardır:

- Anaerobik koşullar altında; pH=10.5' de ve 300 mg/l' lik siyanür konsantrasyonu 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/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 Kinetiği Modeli' ne uygun olduğu ancak SCN^- in bu modele uymadığı saptanmıştır (Chinnaswamy and Hovey, 1992).
- Kömür madeni atıksularındaki CN^- , SCN^- , fenol ve KOI gibi kirleticiler, denitrifikasyon prosesi ile giderilebilmiştir (Thompson, 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^- , H_2S , 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).

2.4.5.Kastone Prosesi

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/l' lik siyanür seviyelerine sahip atıksular için etkili bir şekilde kullanılabilir. Prosesin ticari tasarım modellerinden birinde atıksudaki siyanür içeriği 350-400 mg/l seviyelerinden 0.3 mg/l değerine 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' i de glikolik asit amid formundaki amonyağa dönüştürülür (Patterson, 1985).

2.5.Sıvı Membran Teknolojisi

2.5.1.Membran Teknolojisi

Membran prosesler öncelikli olarak ayırma amaçlı olmak üzere filtrasyon, konsantre etme ve saflaştırma maksatları ile kullanılırlar ve genellikle ayırma prosesleri olarak bilinirler. Ayırma biliminde bilinen ilk konvensiyonel ayırma işlemleri, çözücü ekstraksiyonu ve iyon değişirmedir. Konvensiyonel ayırma işlemlerinin yanısıra; ultrafiltrasyon, hiperfiltrasyon, mikrofiltrasyon, tersosmoz, dializ, elektrodializ ve sıvı

membranlar en önemli ayırma prosesleri olarak kabul edilmişlerdir. Son 30 yıl içerisinde farklı endüstriler için geniş ölçekte uygulama alanı bulmuş olan bu prosesler, ticari kullanımlarda konvansiyonel arıtma proseslerinin yerini almıştır. Özellikle, teknolojiadaki ilerlemeler neticesinde bu sistemler de gelişmiş ve büyük ölçekli uygulamalarda çekici hale gelmiştir. Diğer taraftan gelecek için ise daha fazlası beklenmektedir (Winston and Sirkkar, 1992; Keskinler vd., 1997; Koyuncu, 1997).

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

1-Gözeneksiz katı,

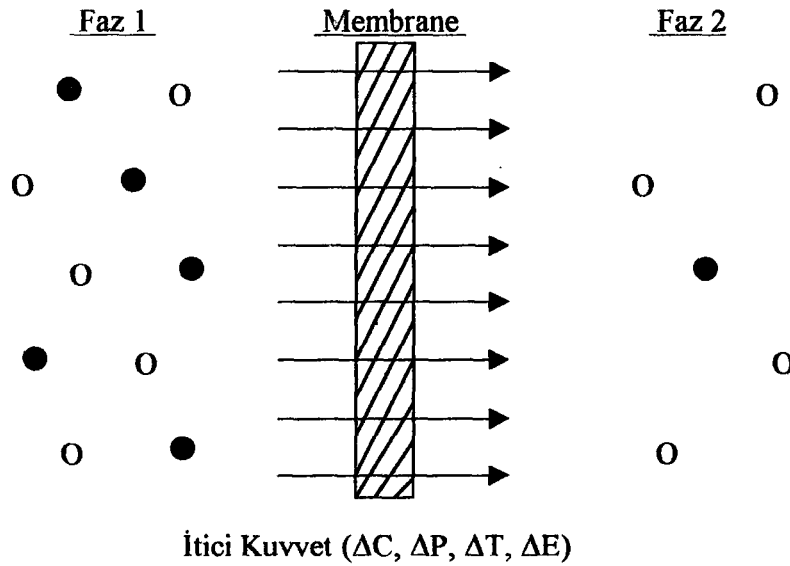
2-Gözeneklerdeki bir sıvı faz (sıvı veya gaz) ile mikrogözenekli veya makrogözenekli katı,

3-İkinci bir fazlı veya fazsız (veya bir jel) sıvı bir faz.

Membran faz, yığın fazların boyutları ile kıyaslandığında genellikle daha ince yapıdadır. Hollow fiber veya emülsiyon sıvı membranlarda bu durum geçerli değildir. Çünkü bu tip membranlarda membran kalınlığı, yığın fazlardan birinin boyutlarının derecesine bağlıdır (Winston and Sirkkar, 1992).

Membran, her bir membran prosesin merkezinde bulunur ve farklı iki faz arasında ayırma işleminin gerçekleştirildiği seçici bir engel olarak düşünülür. Bir membran vasıtasıyla ayrılmış iki faz sisteminde membran ayırma işleminin şematik görünüşü Şekil 2.3' te gösterilmiştir.

Burada Faz 1 genellikle akım besleme veya akım başlangıç fazı, Faz 2 ise sızıntı veya akım bitiş fazıdır. Herhangi diğer bir bileşen veya bileşenlere nazaran daha kolay bir şekilde taşınabilecek bir bileşenin besleme çözeltisinde bulunması veya bileşen için daha kolay taşınımın gerçekleştirilebileceği membran tipinin kullanılması, ayırma işleminin esasını teşkil etmektedir. Ancak şu da bir gerçektir ki, genel olarak hiçbir membran kusursuz veya ideal bir yarı geçirgen engel değildir (Mulder, 1991).



Şekil 2.3. Membran Ayırma İşleminin Şematik Görünüşü

Bir membranın performans ve verimliliğini etkileyen iki temel parametre vardır. Bunlar; seçicilik ve debidir. Bu parametrelere ilave olarak önemli olan bir diğer parametre ise birim zamanda birim alandan geçen hacimsel akım olarak ifade edilen akı (flux) veya sızma hızıdır (Mulder, 1991).

Son yıllarda yeni ve önemli teknolojik gelişmeler sonucu moleküllerin ve iyonların ayrılması üzerine yapılan çalışmalar dikkat çekmektedir. Molekül ve iyonların taşınımında polimerik ve sıvı membranların sıkça kullanıldığı bilinmektedir. Polimerik membranların, enerji sarfiyatının fazlalığı, düşük akı ve seçicilik gibi özelliklerinden dolayı kullanımlarının kısıtlı olduğu görülmektedir. Bu durum polimerik membranların endüstriyel kullanımını güçleştirmektedir. Membran proseslerin konvensiyonel ayırma proseslerinden farkı; teknik açıdan basitlik sağlamaları ve tesis boyutlarının küçük olması, kimyasal madde kayıplarının az olması, yüksek verim ve işletme kolaylığıdır. Ayırma prosesleriyle ilgili teknik özellikler Çizelge 2.10' da görüldüğü gibidir (Marr and Kopp, 1992; Noble and Koval, 1989; Winston and Sirkkar, 1992).

Çizelge 2.10. Ayırma Prosesleriyle İlgili Teknik Özellikler

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

Endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın bir şekilde kullanılan membran ayırma teknolojileri, mevcut diğer teknolojiler ile beraber kullanılabilir. Membran teknolojilerinin avantajları şunlardır (Mulder, 1991; Koyuncu, 1997):

- Sürekli ayırma işlemi,
- Düşük enerji sarfıyatı,
- Diğer arıtma prosesleri ile kombine kullanım,
- Basit şartlar altında işletme,
- Değişken ve kontrol edilebilir membran özellikleri,
- İlave maddeler gerektirmeme,
- Boyut sınırlandırılması olmaksızın modüler tasarım ve
- Kirleticilerin formu ve kimyası üzerinde etkisizliktir.

Bu sistemlerin dezavantajları ise;

- Konsantrasyon polarizasyonu (kutuplaşma)/membran yapısında bozulma,

- Düşük membran ömrü,
- Genel olarak düşük seçiciliktir.

2.5.2.Sıvı Membran Tipleri

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

Sıvı membran proseslerde, bir fazdaki bileşen veya bileşenlerin itici bir güç ile diğer bir faza taşınması söz konusudur. Burada taşıyıcı güç, genellikle konsantrasyona bağlı olarak ifade edilebilen potansiyel gradyandır. Ayırma işlemi, iyonların sıvı film tabakaya difüzlenebilirliği ve bu tabakadan diğer faza taşınımı ile gerçekleşmektedir.

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

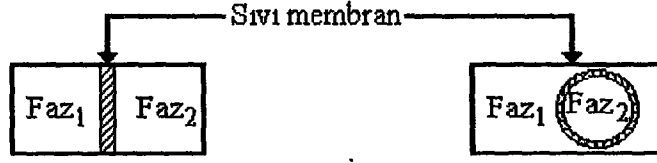
2.5.2.1.Sabitleştirilmiş Sıvı Membran (Destekli Sıvı Membran)

Birinci tip sıvı membran, sabitleştirilmiş sıvı membran (Immobilised Liquid Membrane, (ILM)) ya da destekli sıvı membran (Supported Liquid Membrane, (SLM)) olarak adlandırılır. Bu tip membranlarda, herhangi bir organik çözücüde çözülen taşıyıcı moleküller destek yapı içerisindeki porlara emdirilir. Bu porlu yapı, iki sıvı faz arasında (Faz 1 ve Faz 2) destek görevi yaparak fazların birbirine karışmasını engellemektedir. Şekil 2.4' te destekli sıvı membran şematik olarak gösterilmiştir (Ho et al. 1982; Marchese and Quinn, 1985; Schulz, 1988; Way et al., 1982; Noble and Way, 1989).

2.5.2.2.Emülsiyon Sıvı Membran

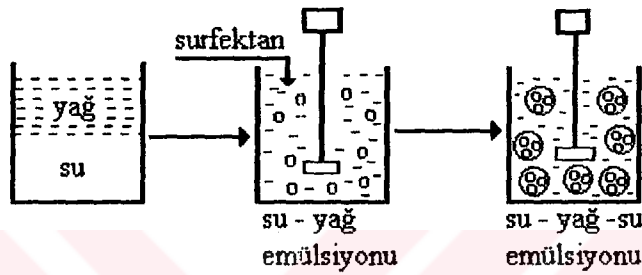
İkinci tip sıvı membran emülsiyon sıvı membran olup membran, birbirine karışmayan fazlardan oluşmaktadır. Bu tip membranlarda, Faz 1' deki iyonlar sıvı içindeki emülsiyon damlacıklarındaki Faz 2' ye taşınmaktadır. Şekil 2.4' te emülsiyon sıvı membran şematik olarak gösterilmiştir. Faz 1 içindeki emülsiyon damlacıkları bir

dizi işlem takip edilerek hazırlanabilmektedir. Emülsiyon sıvı membranın hazırlanışı ise Şekil 2.5' te şematik olarak gösterilmiştir (Way et al., 1982; Noble and Way, 1989).



Destekli Sıvı Membran (SLM) Emülsiyon Sıvı Membran (ELM)

Şekil 2.4. İki Farklı Tipte Sıvı Membranın Şematik Görünüşü



Şekil 2.5. Emülsiyon Tipi Sıvı Membranların Hazırlanışı

Bu tip sıvı membranlarda birbirine karışmayan fazlar (örneğin; su ve yağ), belli bir süre 30.000 rpm gibi yüksek karıştırma hızlarında karıştırılarak emülsiyon zerrecikleri oluşturulur. Bu damlacıkların çapı $(\sim 0.5-10) \times 10^{-3}$ mm arasında değişmekte olup sisteme surfektan (yüzey aktif madde) ilave edilerek zerrecikler stabil hale getirilir. Bu şekilde su/yağ emülsiyonu oluşturulduktan sonra ikinci aşamaya geçilir. Bu aşamada su/yağ/su emülsiyonu, sulu fazı içine alabilecek daha büyük bir reaktöre doldurulur. Burada yağ fazı, sıvı membran fazıdır (Draxler and Marr, 1986; Ho, 1990).

2.5.2.3. Yığın Sıvı Membran

Üçüncü tipteki sıvı membran ise, yığın sıvı membran (Bulk Liquid Membrane, (BLM))' dir. Bu tip membranlarda, yığın organik faz iki sulu fazı birbirinden ayırmaktadır. Organik faz içinde iyonların taşınımını kolaylaştırmak için bazen taşıyıcı moleküller kullanılmaktadır. Sulu fazların birinde, taşınması istenen iyonlar

bulunmaktadır. Bu sulu faz genellikle donör (verici) veya kaynak faz olarak adlandırılmaktadır. Diğer sulu faz ise akseptör (yakalayıcı) faz olarak bilinir, iyonların bu faz içindeki konsantrasyonları zamanla artmaktadır. Kısaca verici faz ile yakalayıcı faz arasında bulunan sıvı organik membran yardımıyla iyonlar verici fazdan yakalayıcı faza taşınmaktadır (Lamb et al., 1980; Bürger and Seebach, 1993).

Sıvı membran faz için çözünürlük, sistemin stabilitesi açısından önemli bir faktördür. Bazı sıvı membranlar, oldukça düşük seçiciliğe sahip olduğundan, ancak spesifik uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Seçicilik, sıvı fazı (Faz 1) oluşturan bileşenlerin dağılım katsayılarının farklılığından kaynaklanmaktadır. Bileşenler şayet benzer ise bu farklılıklar pek yüksek değildir. Bileşenlerin dağılım katsayıları, bileşenlerin kıyaslanabilir boyuttaki difüze edilebilirlik ve çözünabilirlikleri arasındaki farklılıktan tayin edilmektedir. Bu fark genellikle çok büyük olmaktadır. Sıvıya taşıyıcı molekül ilave edilerek daha yüksek seçicilikler elde edilebilmektedir (Way et al., 1982; Noble and Way, 1989).

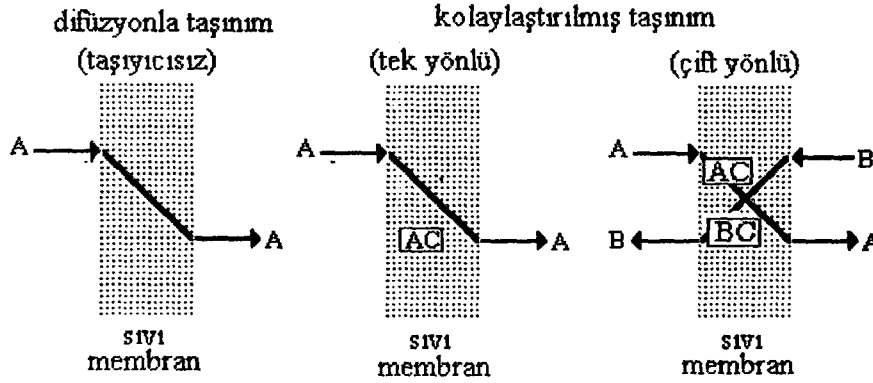
2.5.3.Sıvı Membran Proseslerde Taşınım Tipleri

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

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

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

Şekil 2.6' da difüzyonla taşınım ve kolaylaştırılmış taşınım (facilitated transport) arasındaki fark gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Sıvı Membran Proseslerinde Taşınım Tipleri

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



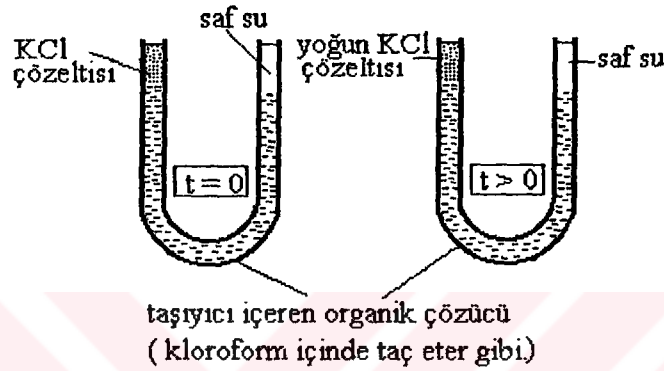
Çift yönlü taşınım olayında ise geri dönüşümlü reaksiyonlar ile iyonların taşınımı sağlanmaktadır. Burada taşıyıcı, iyonların değişimini sağlayan bir vasıtasıdır. Reaksiyon normalde sıvı-membran ara yüzeyindeki film tabakasında meydana gelmektedir. Çünkü taşıyıcı-iyon kompleksi ara yüzeydeki film tabaka içerisinde çözünmemektedir.

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



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

Çift yönlü taşınım olayı için Şekil 2.7' de gösterilen U tüpü deneyi iyi bir örnektir.

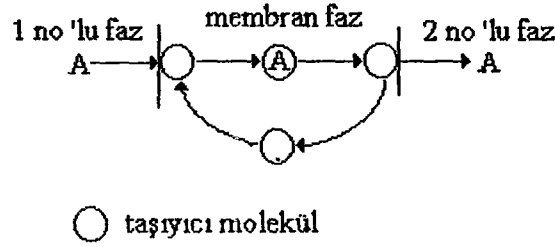


Şekil 2.7. U Borusu Deneyi ile Kolaylaştırılmış Taşınım

U borusunun en alt kısmında kloroform gibi sudan daha yoğun bir organik çözücü, bir koluna KCl çözeltisi, diğer koluna ise saf su doldurulmuştur. Organik membran faz, tuz çözeltisine karşı yüksek affiniteye sahip taç (crown) eter gibi bir taşıyıcı içermektedir. Taç eter potasyum iyonu ile kompleks oluşturmaktadır. U borusunun iki kolu arasında konsantrasyon farkı bulunduğundan, KCl çözeltisindeki iyonlar saf su fazına difüze olmaktadır. Diğer taraftan, organik membran fazda taşıyıcı bulunduğu halde organik fazdaki tuzun çözünürlüğünün düşük olması sebebiyle iyonların taşınımı düşük seviyelerde gerçekleşmektedir. Sonuçta potasyum iyonu, taşıyıcı yardımıyla U borusunun bir kolundan diğer koluna taşınmaktadır. Belli bir zaman sonunda ($t>0$) saf su fazındaki potasyum iyonu konsantrasyonu artmakta; bu suretle, potasyum iyonlarının bir taşıyıcı ile kolaylaştırılmış taşınımı sağlanmaktadır.

Çift yönlü taşınımında kompleksliğin aşılması için zıt fazdaki bileşenin yüksek konsantrasyonda olması gerekmektedir. Çift yönlü taşınımında; organik faz içindeki

taşıyıcı molekülün iki faz arasında iyonların taşınımını nasıl gerçekleştirdiği şematik olarak Şekil 2.8' de gösterilmiştir.



Şekil 2.8.Çift Yönlü Taşınımın Şematik Olarak Görünüşü

Çift yönlü taşınımında dört basamak vardır. Taşıyıcı molekül ile iyonların taşınımı için çok önemli olan bu basamaklar aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- 1 no 'lu faz ile (besleme veya kaynak fazı) membran ara yüzeyi arasındaki film tabakada taşıyıcı molekül ve A bileşeni arasında kompleks oluşumu,
- Taşıyıcı-A kompleksinin, bu film tabakasından organik membran faz içine difüzyonu,
- 2 no 'lu faz ile membran ara yüzeyindeki film tabakada taşıyıcı-A kompleksinin bozulması (dekompleksizasyonu),
- Bozulan kompleks sonucu serbest kalan taşıyıcı molekülün geriye doğru difüzyonu.

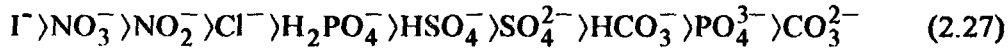
Taşıyıcı destekli taşınımın temel özelliklerinden biri, kompleksleşme reaksiyonunun geri dönüşümlü olmasıdır. Aksi takdirde tüm taşıyıcı moleküller sulu çözeltideki iyonlar ile kompleks oluşturarak membran fazda birikecektir. Çözelti ve taşıyıcı arasındaki ilgi (afinite) önemli ölçüde değişim göstermektedir. Çözelti taşıyıcı arasında yüksek bir afinite gösteren güçlü komplekslerin bozunabilirliği zor ve aynı zamanda düşüktür. Diğer taraftan, çözelti taşıyıcı arasındaki düşük bir afinite gösteren komplekslerin bozunması daha kolaydır. Bu durumda sistem için bir optimum durumun bulunması gerekmektedir. Şekil 2.8' de şematik olarak gösterilen A iyonunun taşınımında iki önemli etken rol oynamaktadır. Bu etkenler;

- 1-İki ara yüzeyde kompleks oluşum hızı (kompleksleşme/kompleksliğin bozulması),

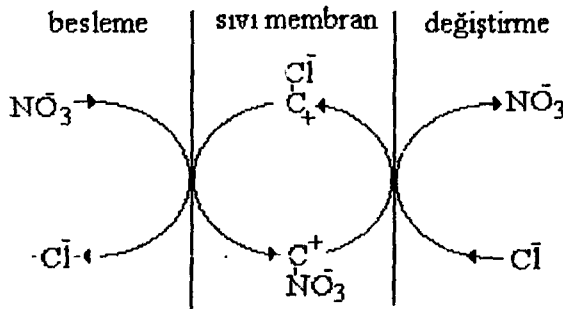
2-Membrandan moleküllerin difüzyonudur.

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

Kolaylaştırılmış taşınımındaki iyonların taşınmasında, farklı taşıyıcı vasıtalar kullanılmaktadır. Eşitlik (2.27)' de verilen anyonlar için, üçüncül aminler ve kuaterner amonyum tuzları uygun kompleks yapıcı maddelerdir. Anyon ve anyon değiştirici arasındaki affinite, anyonun yük yoğunluğu ile saptanmakta olup sırasıyla anyonun boyutu ve değerliği ile ilişkilidir. Çeşitli anyonlar ile kuaterner amonyum tuzları arasında affinite aşağıdaki şekilde tesbit edilmiştir (Mulder, 1991).



Anyonların taşınımı için kuaterner amonyum tuzları ile nitrat iyonlarının çift yönlü taşınımı örnek verilebilir. Nitrat anyonunu seyreltik çözeltiden uzaklaştırmak için çözeltideki diğer bileşenin (klorür iyonu) taşıyıcı için nitrata göre daha düşük affiniteye sahip olması gerekmektedir. Ancak, bu affinitenin çok düşük olması halinde kompleksliğin bozulması zorlaşmaktadır. Klorür iyonu, nitrat iyonu ile çok kolay yer değiştirmektedir. Besleme fazındaki nitrat iyonu klorür iyonu ile, değiştirme fazındaki klorür iyonu da nitrat iyonu ile yer değiştirmektedir. Bu durum Şekil 2.9' da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Çift Yönlü Sıvı Membran ile Nitrat İyonlarının Taşınımı

Sistemde nitrat iyonu kendi itici gücüne karşılık taşınmaktadır. Bu proseste oluşan itici kuvvet, membran yüzeyinde klorür iyonu konsantrasyonunun büyük

olmasından kaynaklanmaktadır. Bu olayın denge reaksiyonu aşağıdaki şekilde yazılabilir.

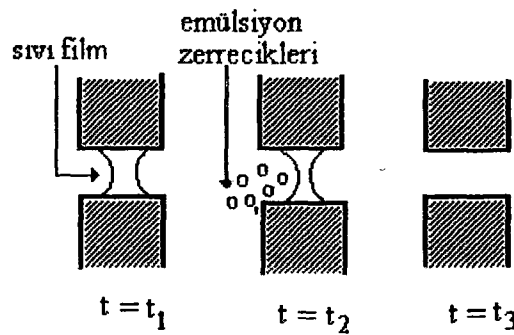


Her ne kadar nitrat iyonu ile taşıyıcı arasındaki affinite klorür iyonuna göre fazla olsa da faz membran ara yüzeyinde kompleksliğin bozulması, klorür iyonu konsantrasyonunun yüksek olmasından ileri gelmektedir.

Sıvı membran sistemlerinde kullanılan sıvı membranlar genellikle üç ana bileşenden meydana gelmektedir. Bu bileşenler; membran materyali, organik çözücü ve taşıyım işlemini kolaylaştıran taşıyıcı bileşiklerdir.

Destekli sıvı membranlarda serbest sıvı film çok stabil olmadığından porlu yapıdaki membran fazlar arasında destek görevi yapmaktadır. Böyle bir destek olduğu halde sıvı membranın belli bir süre sonra stabilitesi bozulmaktadır. Bu durum, destekli sıvı membranların en önemli dezavantajıdır. Stabilite bozukluğunun başlıca nedeni organik fazın emülsifikasyonu olup bu durum Şekil 2.10' da gösterilmiştir.

Besleme çözeltisi, organik faz ara yüzeyi boyunca aktığında organik fazdan küçük zerrecikler ayrılabilir. Bu küçük organik faz zerrecikleri (emülsiyon zerrecikleri) organik fazdan dışarıya doğru difüze olmekte veya organik fazın sulu faz içinde dağılmasına neden olmaktadır. Bu yüzden destekli sıvı membranlarda emülsiyon oluşumunu engellemek için deney koşullarının iyi optimize edilmesi gerekmektedir.



Şekil 2.10. Destekli Sıvı Membranlarda Organik Fazın Emülsifikasyonu

Sıvı fazın jelleşmesi sonucu stabilite iyileştirilebilmektedir. Burada jelleşmenin anlamı, sıvı filmin yüksek derecede şişmiş polimer özelliği göstermesidir. Oluşan jel

sıvıdan daha fazladır. Düşük çözücü konsantrasyonlarında, sıvı faza az miktarda polimer ilave edilerek jelleşme sağlanabilmektedir. Destekli sıvı membran prosesleri için en iyi polimerlerin; polivinil klorür, poliakril nitrit ve polimetilakrilatlar olduğu saptanmıştır.

İyonların destekli sıvı membranlar ile taşınımında uygun kimyasal özelliklere sahip membran materyalleri seçilmelidir. Farklı kimyasal özelliklere sahip polivinil florid ve polipropilen tipi destekli membranlar, iyonların taşınımı için genellikle en stabil membranlardır. Bunların dışında, selüloz asetat polisülfonat tipi materyallerde membran materyali olarak kullanılmaktadır. Destek maddelerinin kullanımında optimum bir destek ve akı elde etmek için membran materyallerinin yüksek bir poroziteye ve toplam akıya sahip olmaları gerekmektedir. Porozitenin yanısıra membran kalınlığı da geçirimsizlik üzerinde etkilidir. Çünkü akı membran kalınlığı ile ters orantılı olarak değişmekte; bu sebeple, membran kalınlığının küçük olması önerilmektedir. Yinede membran kalınlığı azaldığında, bu iki etki birbirine zıt olduğundan kütle aktarım sayısı azalmaktadır. İki zıt etki, taşınım sisteminde etkili ise, sistem koşullarına bağlı olarak optimum bir noktanın oluşması gerekir. Kütle aktarım sayısı büyük olduğunda, kompleks oluşum hızları da yüksek olmaktadır. Toplam akı membran yüzeyinden iyonların difüzyonla taşınımı sonucunda saptanabilmektedir (Noble and Way, 1989).

2.5.4.Sıvı Membran Proseslerde Kullanılan Kimyasal Taşıyıcılar

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

Sıvı membran sistemi için uygun taşıyıcının seçiminde sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarından faydalanılmakta, gerekli bilgiler, daha çok çözücü ekstraksiyonu üzerine yapılan araştırmalardan saptanabilmektedir. Zira konu üzerine yapılan çalışmalar sonucu, sıvı çözeltilerden anyonların giderilmesi için kuaterner tuzlarının uygun olduğu ve bu tuzların seçiminde bir çok faktörün önemli olduğu saptanmıştır. İyonların taşınımında taşıyıcı olarak kuaterner tuzlarının kullanıldığı ekstraksiyon

işlemi verimi üzerinde; kuaterner tuzunun yapısında bulunan merkez atomu, karbon zincir uzunluğu ve gruba bağlı anyonun etkili olduğu saptanmıştır (Thonck et al., 1988).

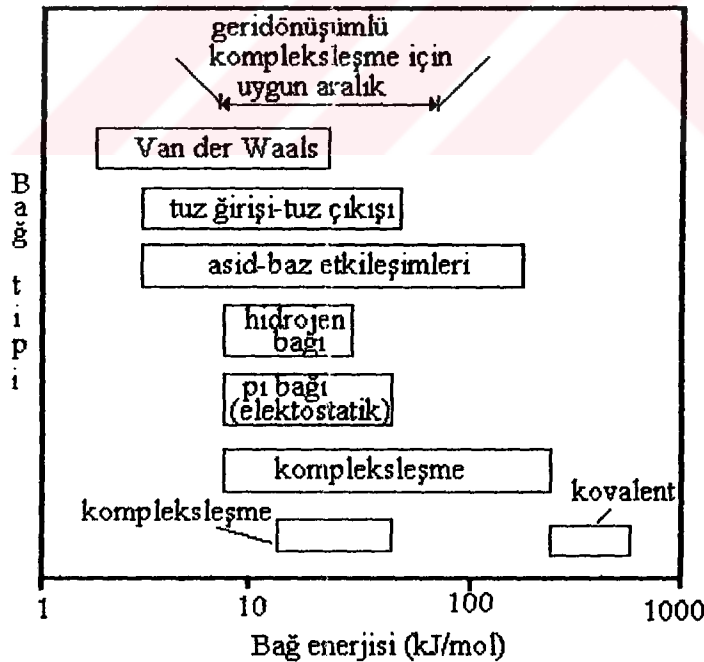
2.5.4.1. Kimyasal Taşıyıcıların Taşınım Olayı Üzerindeki Etkileri

Sıvı membran sistemlerinde kullanılan taşıyıcıların taşınım üzerindeki etkileri aşağıda şekilde sıralanabilir:

- a- İyonların taşınımında yüksek akılar elde edildiğinde, taşıyıcılar önemli olmaktadır. Taşıyıcının taşıma kapasitesini artırması ile, sıvılar için yüksek difüzyon katsayıları ortaya çıkmaktadır. Bu iyonların taşınımı için avantajlı bir durumdur. Ancak, polimerik membranlarda taşıyıcı kullanılmaksızın da çok büyük akılar elde edilebilmektedir.
- b- Seçici iyon ayırımlarında çok özel taşıyıcılar kullanılmaktadır. Kompleksleşme reaksiyonuna dayanan seçiciliklerde, çözünübilirlik ve difüzyona dayanan ayırımlar sonucu daha yüksek seviyelerde ayırma verimi sağlanmaktadır. Gerçekte, bu yaklaşım düşük çözelti konsantrasyonları için geçerlidir. Bu şartlar altında organik membran fazda fazla miktarda taşıyıcı molekül mevcut olup kompleksleşme reaksiyonu çok etkilidir (taşınımında, kompleks yapıcı taşıyıcının doygunluğundan kaçınılmalıdır). Bu olayın diğer ayırma proseslerinden farkı, taşınım olayında taşıyıcının az çözünmesi halinde sistemin iyi çalışmaması gibi bir sorun ortaya çıkmaktadır.
- c- Sulu fazda bulunan iyonların seyreltik çözeltilerden taşınımı sonucu, membran fazın diğer tarafındaki fazda konsantrasyonlarının artırılmasında taşıyıcılar önemli olmaktadır. Çift yönlü taşınımında bu olay gözlenmektedir. İyonlar, derişim gradyanına karşı taşındığından sonuçta yakalayıcı veya kabul edici fazda iyonun konsantrasyonu artmaktadır.
- d- Ekstraksiyon işlemlerinde yeni sentezlenen taşıyıcılar sıkca kullanılmaktadır. Çözücü ekstraksiyonu işlemlerinde kullanılan taşıyıcılar genellikle pahalı olduğundan sıvı membran proseslerinde düşük konsantrasyonlu taşıyıcılar kullanılmaktadır. Çünkü membran ve taşıyıcı yapısının uçucu olmaması halinde daha az çözücü gerekecektir. Sıvı membran sisteminde taşıyıcı kayıpları genellikle az olmakta; taşıyıcı, rejenerasyon işlemi sonucu tekrar kullanılmaktadır.

Sıvı membran taşıyım sisteminde, çözelti-taşıyıcı arasındaki kompleks oluşum hızı, oluşan kompleksin besleme-membran faz ara yüzeyindeki film tabakada hızlı ve kuvvetli bir kompleks oluşturmaya bağlıdır. Oluşan bu kompleks membran yakalayıcı faz arasındaki film tabakada bulunan iyonu, çok kolay ve hızlı bir şekilde yakalayıcı faza bırakmalıdır. Bu sebeple taşıyım olayında membran kalınlığı, özellikle iki sulu faz membran ara yüzeylerindeki film tabaka kalınlıklarının çok küçük olması gerekmektedir. Sonuçta, taşıyıcı çok fazla enerji gerektiksizin geri döndürülebilmektedir. Bu noktada, bağ enerjisi ve bağ tipi önemlidir. Taşıyım olayı için önemli olan bağ enerjisi ve bağ tipi arasındaki ilişki Şekil 2.11' de gösterilmiştir (King, 1988).

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



Şekil 2.11. Ayırma Proseslerinde Kimyasal Kompleks Oluşumu için Uygun Bağ ve Enerji Tipleri

2.5.4.2. Kimyasal Taşıyıcıların Özellikleri

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

- a- Taşıyıcı, ikincil reaksiyonlara girmemelidir. Sulu fazda taşıyıcı, çözünmüş iyonlar ile rekabete girmekte, taşınması istenen iyonların birini diğerine göre daha öncelikli taşımaktadır. Bu tip taşınım çift yönlü bir taşınım olup rekabet halinde tercihlili taşınım (competitive transport) olarak adlandırılmaktadır. Bu durum çözünen madde için akı ve seçiciliğin her ikisine olan ilgiyi azaltmaktadır.
- b- Taşıyıcı, geri dönüşümlü ve oluşan kompleksliğin bozulması yönünde bir reaksiyon göstermelidir. Geri dönüşümlü reaksiyonlar prosesin zamanla iyon taşıma kapasitesini ve ömrünü azaltmaktadır.
- c- Taşıyıcı proses içerisinde fazla kayba uğramamalıdır. Sıvı membran proseslerde, besleme faz ile organik çözücünün ekstraksiyonu işlemi birlikte gerçekleştirildiğinden taşıyıcı kayıpları olmaktadır. Yakalayıcı faz seyrelmiş ise sıvı membran faz ile zamanla yer değiştirerek azalabilmektedir. Bu problemler genellikle metal ekstraksiyon işlemlerinde görülmekte olup taşınım sisteminde bu problemler mevcutsa membranda yüksek osmotik basınç farkı ortaya çıkmaktadır.
- d- Taşıyıcıda hızlı reaksiyon kinetikleri gözlenmelidir. Bu özellik, kompleksleşme ve değişim adımları difüzyonla sınırlandırılmış olan bölgede, reaksiyon-denge reaksiyonları için membranın işletilmesi açısından yararlı olmaktadır. Proses bu bölgede işletildiği zaman yüksek seçicilikler elde edilmektedir (Winston and Sirkkar, 1992).

Sıvı membran sistemlerinde, farklı kimyasal yapı ve özellikleri sahip taşıyıcılar kullanılmakta olup genel olarak bu taşıyıcılar, aşağıdaki gibi beş grupta toplanabilir (Noble and Koval, 1989):

1. Bazik Taşıyıcılar

- a- Birincil aminler (Dodesil amin, oktil amin, primene JMT)
- b- İkincil aminler (Adogen 283, difenil amin, LA1, LA2)
- c- Tersiyer aminler (Alamine 336, trifenil amin, triheksil amin)

d-Dördüncül aminler (Adogen 381, Aliquat 336, farklı adogenler, farklı kuaterner amonyum, fosfonyum ve arsenyum tuzları)

2.Çözünebilir Taşıyıcılar

a-Fosfonik ve fosforik asit esterleri (Tributil fosfat, trioktil fosfonin oksit)

b-Farklı alkoller, ester ve eterler, ketonlar (Metil izobutil keton)

3.Asidik Taşıyıcılar

a-Karboksilik asitler (Naphthenik ve versatik asitler)

b-Alkil fosforik asitler (Bis(2-etilhekzil)fosfat, DEHPA)

4.Asidik Şelat Yapıcı Taşıyıcılar

a-Hidroksimler (AcorgaP 5000,300, LIX63, LIX64, LIX860, SME 529)

b-Okzim çıkarıcılar (Kelex 100, Kelex 120)

c-P-diketonlar ve diğerleri (Hostarex DX16, LIX 34, LIX 54)

5.Taç Eterler

14-crown-4, 15-crown-5, 16-crown-5, 18-crown-6, 21-crown-7, 24- crown-8, dibenzo-18-crown-6, farklı makrosiklikler, disikloheksanol-18-crown-6,

2.5.5.Sıvı Membran Proseslerde Kullanılan Organik Çözücüler

Sıvı membran proseslerinde kullanılan organik çözücülerin seçiminde, çözücü maliyeti, geri kazanılabilirliği, toksisitesi, suda çözünürlüğü ve uçuculuğu önemli olmaktadır.

2.5.5.1.Organik Çözücülerin Özellikleri

Sıvı membran proseslerde kullanılan organik çözücülerde, taşıma verimini etkilemeleri sebebiyle şu özellikler aranır:

- a- Sulu fazdaki çözünürlüğü oldukça düşük,
- b- Taşıyıcı ve taşıyıcı kompleksin her ikisi için de çözücü olmalıdır.

Taşıyıcı ve taşıyıcı kompleks, bazı durumlarda organik fazın viskozitesini artırabilmekte; bu sebeple sıvı membran sistemlerinde organik fazın viskozitesi, bazen önemli bir faktör olabilmektedir. Viskozite genellikle difüzyon katsayısı üzerinde etkili

olmaktadır. Viskozitenin difüzyon katsayısı üzerine etkisi, (2.29)' da verilen Stokes-Einstein eşitliği ile açıklanmaktadır.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (2.29)$$

Bu eşitlikten görüleceği üzere difüzyon katsayısı (D), viskozite (η) ile ters orantılı olarak değişmektedir. Eşitlikte T sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve r (cm) molekül yarıçapıdır. Sıvı membran proseslerde kullanılan bazı organik çözücülerin viskozite değerleri ile birlikte diğer bazı fizikokimyasal özellikleri Çizelge 2.11' de verilmiştir (Weast, 1985; Reid et al., 1987).

Çizelge 2.11. Sıvı Membran Sistemlerinde Kullanılan Bazı Organik Çözücülerin Fizikokimyasal Özellikleri

Organik çözücü	C	μ	n_D	η	δ_w
Benzen	2.284	0.000	1.498	0.885	0.080
Toluen	2.379	0.360	1.494	0.867	0.047
o-Ksilen	2.568	0.590	1.495	0.880	0.040
n-pentan	1.844	0.000	1.3575	0.626	-
n-hekzan	1.890	0.000	1.3750	0.659	0.00095
n-heptan	1.004	0.000	1.3878	0.888	-
n-oktan	1.948	0.000	1.3974	0.703	-
n-nonan	1.972	0.000	1.4054	0.718	-
n-dekan	1.993	0.000	1.4102	0.730	-
n-dodekan	2.016	0.000	1.4215	1.5050	-
n-tetradekan	2.037	0.000	1.4291	2.180	-
n-hekzadekan	2.052	0.000	1.4343	3.440	-
Diklorometan	9.170	0.000	-	1.317	2.000
Kloroform	4.90	1.100	1.444	1.489	0.800
Tetraklorometan	2.210	0.000	1.459	1.494	0.080
Nitrobenzen	34.820	4.220	1.550	-	0.190
Klorobenzen	5.708	1.690	1.523	1.106	0.049
İzopropilbenzen	2.383	0.326	1.491	0.862	-
Pentan-1-ol	13.90	1.630	1.408	0.815	-
n-oktanol	10.30	1.600	1.427	0.587	0.096
n-dekanol	8.100	1.630	1.408	0.830	0.008
Sikloheksanol	15.00	1.920	-	0.942	3.600

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

Sıvı membran proseslerinde kullanılan organik çözücülerin fizikokimyasal özelliklerinden biri olan çözünürlük parametresinin (δ), çözücünün yüzey gerilimi (γ), molekül ağırlığı (M) ve yoğunluğa (D) bağlı olduğu saptanmış olup eşitlik, (2.30)'da verilmiştir (Ritcey and Ashbrook, 1979; Bailey and Mahi, 1986).

$$\delta = 3.75 \left[\frac{\gamma}{(M/D)^{1/3}} \right]^{0.5} \quad (2.30)$$

Bu eşitlikte, γ yüzey gerilimi (dyn/cm), M çözücünün molekül ağırlığı (g) ve D ise çözücünün yoğunluğu (g/cm^3)'dur. Bazı araştırmacılar ise, eşitlik (2.31)'de verildiği üzere, çözünürlük parametresinin dağılım kuvveti (δ_d), polarlık (δ_p) ve hidrojen bağı (δ_h) etkileri ile ilişkili olduğunu belirtmişlerdir (Hansen, 1979).

$$\delta_h^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (2.31)$$

2.5.6.Sıvı Membran Teknolojisinin Endüstriyel Uygulamaları

Sıvı membran teknolojisinin endüstriyel proseslerde uygulanması son 15 yıl içerisinde ağırlık kazanmıştır. Başlangıçta birkaç endüstriyel proste pilot tesis çalışmaları yapılmıştır. Özellikle endüstriyel proses atıklarının temizlenmesi ve bu atıklardan değerli bileşiklerin geri kazanımının gün geçtikçe öneminin artması, artımda sıvı membran teknolojisinin gelecekte uygulanabilirliğini kolaylaştırmaktadır.

Konu ile ilgili literatür çalışmalarının bazıları şunlardır:

- Yaş fosforik asit prosesinden, di-2-etilhekzil fosforik asit (DEHPA) ve trioktil fosfin oksit (TOPO) gibi taşıyıcıların karışımı, parafin-aromatik hidrokarbon tipindeki organik çözücüler kullanılarak, emülsiyon sıvı membran teknolojisi ile uranyum geri kazanılmıştır. İşletme maliyeti çözücü ekstraksiyonu için 55.20-56 \$/kg U_3O_8 iken bu sistem için 40.20 \$/kg U_3O_8 olarak hesaplanmıştır (Bock et al., 1981; Hayworth et al., 1983).
- ELM teknolojisi ile bakır geri kazanımı amacıyla taşıyıcı olarak % 2.5 'lik *p*-hidroxime, % 2 'lik iyonik olmayan bir surfaktan ve organik çözücü olarak hidrokarbonlar kullanılmıştır. Proste iç fazda % 20 'lik H_2SO_4 çözeltisi

kullanılarak tesisten yılda 2.7×10^7 kgCu²⁺/yıl geri kazanılmış, işletmede %40 oranında tasarruf sağlanmıştır (Frankenfeld et al., 1981).

- Avusturya Lenzing 'de tekstil fabrikası atıksularından düşük konsantrasyonlardaki çinkonun giderilmesi amacıyla emülsiyon sıvı membran teknolojisi kullanılmış, pilot tesisin altı ay süreyle işletilmesi sonucu $1000 \text{ m}^3/\text{yıl}$ atıksuyun çözücü ekstraksiyonuna göre sıvı membran tekniği ile çok daha ekonomik bir şekilde arıtılabileceği sonucuna varılmıştır. Tesiste özel ters akım kolonları kullanılmış, emülsiyonlar elektrostatik olarak ayırıldıktan sonra organik fazdan geri devir ile çinko kazanılmıştır (Marr, 1984). Aynı bölgede 1986 yılında ilk ticari tesis kurularak işletmeye alınmıştır. Atıksuyun ekstraksiyon kolonunda kalış süresi 20 dakikadan daha az olması halinde çinko 1 g/l 'nin altına düşürülebilmektedir. Beslemenin $75-100 \text{ m}^3/\text{saat}$ olduğu ters akımlı ekstraksiyon kolonlarındaki (10 m yüksekliğinde ve 1.5 m iç çapında) emülsiyonların içinde 50 g/l saptanmıştır (Draxler et al., 1988).
- Destekli sıvı membranlar kullanarak sulu çözeltilerden ticari olarak ters osmoz hollow fiber modülleri kullanarak gümüş iyonları geri kazanılmıştır. Pilot tesiste besleme basınçları $414-824 \text{ kPa}$, besleme akış hızları $1.42-4.25 \text{ m}^3/\text{saat}$ ve sürüklenme hızları $0.114 \text{ m}^3/\text{saat}$ olarak saptanmıştır (Hughes et al., 1986).
- Havadan oksijen üretmek için spiral şeklindeki modüllerden oluşan destekli sıvı membran prosesi ile kobalt-tipi taşıyıcı moleküller ve düşük uçuculuğa sahip organik çözücüler kullanarak havanın modüllerden bir kez geçişi sonucunda oksijenin % 80-90' ını kazanılmıştır (Babcock, 1984).
- Ticari olarak yaygın bir şekilde kullanılan tersiyer aminler gazyağında çözülerek polisülfo desteklerden oluşan hollow fiber membranlardan ibaret bir pilot tesis ile atıksulardan uranyum ve krom geri kazanılma yoluna gidilmiştir. Ekstraksiyon sonucunda $3.8 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{gün}$ uranyumun geri kazanıldığı ve işletme maliyetinin $0.80 \text{ \$/kg}$ uranyum olduğu belirlenmiştir. Sonuçta bu değerlerin, çözücü ekstraksiyonu ve iyon değiştirme proseslerine göre maliyet açısından daha ekonomik olduğu saptanmıştır (Babcock et al., 1983).

Yapılan çalışmalardan da anlaşılacağı üzere, membran teknolojisinin bir çok sahada önemi artmaktadır ve prosesin gelecekte daha fazla uygulama alanı bulacağı aşıkardır. Yapılan laboratuvar ve pilot tesis denemeleri bu durumu doğrular niteliktedir.



3.MATERYAL ve METOD

3.1.Materyal

3.1.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sıvı membran teknolojisi ile siyanür iyonunun çift yönlü taşınımında kuaterner amonyum tuzları kullanılmıştır. Bu bileşiklerin markaları, açık formülleri de dahil olmak üzere kimyasal formülleri ve saflık dereceleri Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kimyasal Taşıyıcılar ve Özellikleri

Kimyasal Taşıyıcı	Marka	Formül (Açık Formül)	Saflık (%)
HDTMABr	Fluka	$C_{19}H_{42}BrN$ ($CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3$)	>99
TBABr	Fluka	$C_{16}H_{36}BrN$ ($[CH_3CH_2CH_2CH_2]_4N(Br)$)	>99
TOABr	Fluka	$C_{32}H_{68}BrN$ ($[CH_3(CH_2)_6CH_2]_4N(Br)$)	>99
TBACl	Fluka	$C_{16}H_{36}ClN$ ($[CH_3CH_2CH_2CH_2]_4N(Cl)$)	>97
TOACl	Fluka	$C_{32}H_{68}ClN$ ($[CH_3(CH_2)_6CH_2]_4N(Cl)$)	>97

Siyanür ve diğer çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddelerin markaları, kimyasal formülleri, mol ağırlıkları ve saflık dereceleri Çizelge 3.2' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Kimyasal Maddeler ve Özellikleri

Kimyasal Madde	Marka	Formül	Mol Ağırlık (g/mol)	Saflık (%)
Sodyum Siyanür	Merck	NaCN	49.01	>95
Sodyum Klorür	Merck	NaCl	58.44	>99.5

Siyanür iyonunun çift yönlü taşınımı için kullanılan organik çözücülerin markaları, bazı fiziksel özellikleri, açık formülleri de dahil olmak üzere kimyasal formülleri ve saflık dereceleri ise Çizelge 3.3' te verilmiştir.

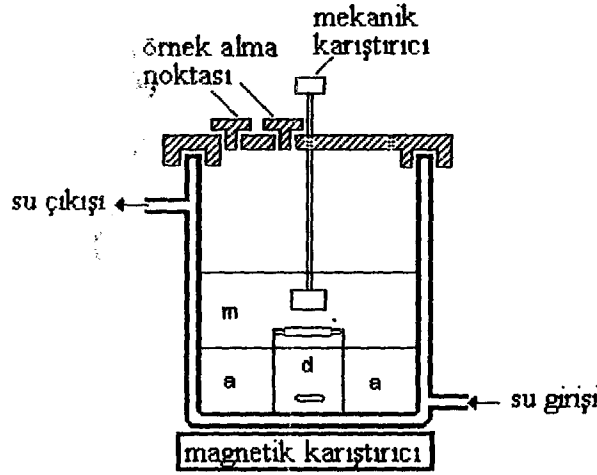
Çizelge 3.3. Organik Çözücüler ve Özellikleri

Organik Çözücü	Marka	Yoğunluk (d, (g/cm ³))	Formül (Açık Formül)	Saflık (%)
Hekzan	Carlo Erba	0.662	C ₆ H ₁₄ (CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃)	>99
Kerosen (Gaz Yağı)	J.T.Baker	0.79	—	—
Toluen	Merck	0.87	C ₇ H ₈	>99.8
Diklorometan	J.T.Baker	1.32	CH ₂ Cl ₂	>99.5
Kloroform (Triklorometan)	Merck	1.47	CHCl ₃	>99.8

3.1.2.Deneysel Sistem

Siyanür iyonlarının çift yönlü taşınımı için en iyi artma veriminin elde edileceği organik çözücü türünün belirlenmesi amacıyla iki farklı reaktör düzeneği hazırlanmıştır. Bu amaçla, ilk olarak hazırlanmış ve yoğunluğu 1' den küçük ($d < 1$) olan çözücüler için kullanılabilen reaktör düzeneği Şekil 3.1' de gösterilmiştir.

Reaktörde m, d ve a ile gösterilen üç faz sırasıyla membran, verici (donör) ve yakalayıcı (akseptör) fazı ifade etmektedir. Reaktör sistemi yoğunluğu 1' den küçük organik çözücüler için tasarlanmış olduğundan organik faz reaktörün en üst kısmında yer almaktadır. İç içe geçmiş iki silindirik reaktörden; içteki reaktöre 100 ml siyanür çözeltisi (verici faz), bu reaktörün hemen dışındaki kısma ise 100 ml NaCl çözeltisi (yakalayıcı faz) ilave edilmiştir. Reaktörün en üst kısmına ise taşıyıcı içeren organik fazdan 150 ml konmuş ve üç fazın birbirine karışmaması sağlanmıştır. Sistemde organik membran faz, verici ve yakalayıcı faz ile sürekli temas halindedir. Fazların her ikisi de membran fazın 1 cm altından bir cam bariyer ile birbirinden ayrılmış olup karıştırma hızının kontrol edilmesi suretiyle fazların birbirine karışması önlenmiştir.



Şekil 3.1. Yoğunluğu 1'den Küçük Olan Organik Çözücüler İçin Deney Düzenegi

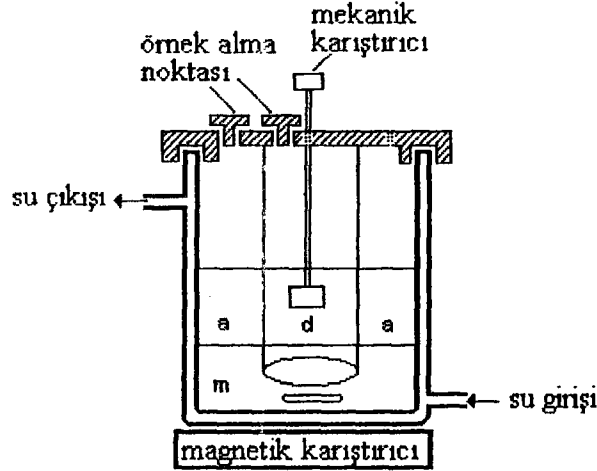
Düzenekte; dıştaki reaktör, JULABO 13 marka bir sabit sıcaklık sirkülatörü ile istenilen sıcaklıkta tutulmuştur. Ayrıca HEIDOLPH marka (MR 3001 K model) magnetik karıştırıcı ile hem reaktör alttan ısıtılmış hem de verici fazın karıştırılması sağlanmıştır. Membran faz ise HEIDOLPH marka (RZR 2021 model) mekanik karıştırıcı ile karıştırma hızının dijital hız göstergesinden sürekli izlenmesi suretiyle karıştırma işlemine tabi tutulmuştur.

Deneyler sırasında verici faza, her deney başlangıcında 10 mg/l' lik siyanür çözeltisi konmuş ve deney süresince sistemden alınan numunelerde siyanür analizi yapılmıştır. Verici ve yakalayıcı fazların her birinden, deney başlangıcından itibaren her 60 dakikada bir 1 ml numune alınmıştır. Taşınım olayında toplam reaksiyon süresi 300 dakika olup bu süre içerisinde siyanür iyonunun çift yönlü taşınımı gözlenmiştir.

Siyanür iyonlarının çift yönlü taşınımında, yoğunluğu 1'den büyük ($d > 1$) olan çözücüler için tasarlanmış reaktör düzenegi ise Şekil 3.2' de gösterilmiştir.

Reaktörde m, d ve a ile gösterilen üç faz sırasıyla membran, verici (donör) ve yakalayıcı (akseptör) fazı ifade etmektedir. Reaktör sistemi yoğunluğu 1'den büyük organik çözücüler için tasarlanmış olduğundan organik faz reaktörün en alt kısmında yer almaktadır. İç içe geçmiş iki silindirik reaktörden; içteki reaktöre 150 ml siyanür çözeltisi (verici faz), bu reaktörün hemen dışındaki kısma ise 150 ml NaCl çözeltisi (yakalayıcı faz) ilave edilmiştir. Reaktörün en alt kısmına ise taşıyıcı içeren organik fazdan 200 ml konmuş ve üç fazın birbirine karışmaması sağlanmıştır. Sistemde organik membran faz, verici ve yakalayıcı faz ile sürekli temas halindedir. Fazların her

ikisi de membran fazdan 1 cm yükseklikte bir cam bariyer ile birbirinden ayrılmış olup karıştırma hızının kontrol edilmesi suretiyle fazların birbirine karışması önlenmiştir.



Şekil 3.2. Yoğunluğu 1'den Büyük Olan Organik Çözücüler İçin Deney Düzenneği

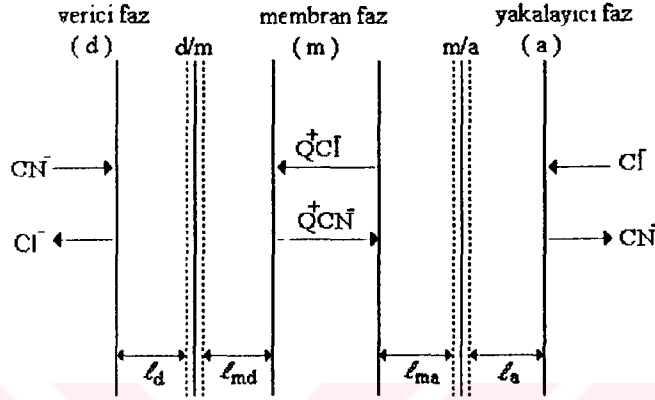
Düzenekte; dıştaki reaktör, JUL ABO 13 marka bir sabit sıcaklık sirkülatörü ile istenilen sıcaklıkta tutulmuştur. Ayrıca HEIDOLPH marka (MR 3001 K model) magnetik karıştırıcı ile hem reaktör alttan ısıtılmış hem de membran fazın karıştırılması sağlanmıştır. Verici faz ise HEIDOLPH marka (RZR 2021 model) mekanik karıştırıcı ile karıştırma hızının dijital hız göstergesinden sürekli izlenmesi suretiyle karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. pH ölçümleri ise HACH marka pH/ISE METER cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Deneyler sırasında verici faza, her deney başlangıcında 10 mg/l' lik siyanür çözeltisi konmuş ve deney süresince sistemden alınan numunelerde siyanür analizi yapılmıştır. Verici ve yakalayıcı fazların her birinden, deney başlangıcından itibaren ilk 60 dakika süresince 20 dakikada bir sonrasında ise her 60 dakikada bir 1 ml numune alınmıştır. Başlangıçta daha sık numune alınmasının sebebi, siyanür iyonunun büyük bir kısmının bu zaman içerisinde membran faza taşınmış olmasıdır. Taşınım olayında toplam reaksiyon süresi 360 dakika olup bu süre zarfında siyanür iyonunun çift yönlü taşınımı gözlenmiştir. Taşınım deneyleri süresince verici ve yakalayıcı fazlardan alınan numunelerde yapılan siyanür analizleri, siyanür iyonlarının geriye doğru yani tekrar verici faza taşınmadığını göstermiştir.

3.2. Metod

3.2.1. Sıvı Membran Sistemi İle Siyanür İyonunun Çift Yönlü Taşınım Kinetiği

Şekil 3.3' te şematik olarak gösterilen yığın sıvı membran sistemi ile siyanür iyonlarının çift yönlü taşınımının aşağıdaki adımlara göre gerçekleştiği kabul edilmiştir.



Şekil 3.3. Siyanür İyonunun Çift Yönlü Taşınımının Şematik Görünüşü

- Ana verici fazdan, l_d mesafesinden taşıyıcı moleküllerin membran-verici faz (m/d) ara yüzeyine difüzyonu,
- Organik membran fazdan, l_{md} mesafesinden taşıyıcı moleküllerin membran-verici faz (m/d) ara yüzeyine difüzyonu,
- Taşıyıcı moleküllerin membran-verici faz (m/d) ara yüzeyinden geriye doğru difüzyon olmaksızın adsorpsiyonu,
- Siyanür iyonu ile taşıyıcı moleküllerin verici-membran faz (d/m) ara yüzeyinde kompleks oluşturması,
- Verici-membran faz (d/m) ara yüzeyinden anyon-taşıyıcı kompleksin membran faza doğru hareketi,
- Anyon-taşıyıcı kompleksin l_{md} mesafesinden geçerek membran faz içerisine difüzyonu,
- Anyon taşıyıcı kompleksin karışım yardımıyla membran fazdan hızlı bir şekilde taşınımı,
- Anyon-taşıyıcı kompleksin l_{ma} mesafesine difüzyonu,

- i- Anyon-taşıyıcı kompleksin uygun bir şekilde geriye doğru hareketi sonucu membran-yakalayıcı faz (m/a) ara yüzeyine adsorpsiyonu,
- j- Anyon-taşıyıcı kompleksinin bozunması,
- k- Taşıyıcı moleküllerin ayrılması,
- l- Membran fazdaki serbest taşıyıcı moleküllerin l_{ma} mesafesinden membranın diğer tarafına difüzyonu,
- m- Anyonun l_a mesafesinden membranın diğer tarafındaki yakalayıcı faza taşınımı söz konusudur.

Serbest taşıyıcı moleküller, karıştırma ile ekstraksiyon bölgesinden hızlı bir şekilde geriye taşınmakta ve tümü tekrar başlangıç durumlarına dönmektedir. Ekstraksiyon kinetik deneylerinden elde edilen sonuçlardan, difüzyon adımlarının uygun bir şekilde gerçekleştirilebilmesi amacıyla fazların yeterli seviyelerde karıştırılması gerektiği saptanmıştır (Frost and Pearson, 1953; Danesi et al., 1980; Fyles et al., 1981).

Yukarıdaki adımlar ışığında çift yönlü taşınımında, [(a), (b), (f), (h), (l) ve (m)] adımları, taşınım kinetikleri üzerinde bir etkiye sahip değildir. Farklı difüzyon adımlarında membran içinde [(b), (f), (h) ile (l)], oluşan ve metal-taşıyıcı kompleksin difüzyonu [(f) ve (h)] adımları çok yavaş olmaktadır. Adsorbsiyon ve kompleksliğin bozulmadığı adım ara yüzeylerinde [(c), (e), (i) ve (k)], kompleks oluşumu ve bozulmasını içeren reaksiyonlar çok hızlı gerçekleşmektedir.

Bu çalışmada, siyanür iyonlarının sıvı membran sistemi ile kolaylaştırılmış çift yönlü taşınımında birbirini takip eden reaksiyonların oluştuğu göz önüne alınarak, kinetik eşitlikler çıkarılmıştır. Çift yönlü taşınım kinetiklerinde oluşan reaksiyonların genelde birinci dereceden tersinmez olduğu daha önce yapılan birkaç çalışmada deneysel olarak ispatlanmıştır (Szpakowska and Nagy, 1991; Demircioğlu, 1996; Koby, 1996; Koby vd., 1997).



Bu genel ifadede; d, m ve a sırasıyla verici, membran ve yakalayıcı fazı ifade etmektedir. Verici, membran ve yakalayıcı fazlardaki siyanür konsantrasyonları ise sırasıyla C_d , C_m , C_a ve verici fazda başlangıç anında ($t=0$) siyanür konsantrasyonu C_{d0}

ile gösterilmiştir. Fazlardaki siyanür konsantrasyonlarındaki değişimlerin çok küçük olması nedeniyle pratik olacağı düşünülerek R notasyonu şeklinde indirgenmiş boyutsuz konsantrasyonlar kullanılmıştır.

$$R_d = \frac{C_d}{C_{do}} \quad R_m = \frac{C_m}{C_{do}} \quad R_a = \frac{C_a}{C_{do}} \quad (3.2)$$

Deneylerde verici ve yakalayıcı sulu fazlardan belli zaman aralıklarında alınan numunelerde siyanür analizi yapılmış, kütle dengesinden hareketle, organik membran fazdaki siyanür konsantrasyonu bulunmuştur. R notasyonuna göre kütle dengesi aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\frac{C_d}{C_{do}} + \frac{C_m}{C_{do}} + \frac{C_a}{C_{do}} = 1 \quad (3.3)$$

Eşitlik (2.3)' de ifade R notasyonuna göre yazılırsa (3.4) eşitliği elde edilir.

$$R_d + R_m + R_a = 1 \quad (3.4)$$

Taşıyım prosesi için indirgenmiş siyanür konsantrasyonları kullanılarak, eşitlik (3.1) 'deki kinetik düzene göre aşağıdaki hız eşitlikleri yazılabilir.

$$\frac{dR_d}{dt} = -k_1 R_d \equiv J_d \quad (3.5)$$

$$\frac{dR_m}{dt} = k_1 R_d - k_2 R_m \quad (3.6)$$

$$\frac{dR_a}{dt} = k_2 R_m \equiv J_a \quad (3.7)$$

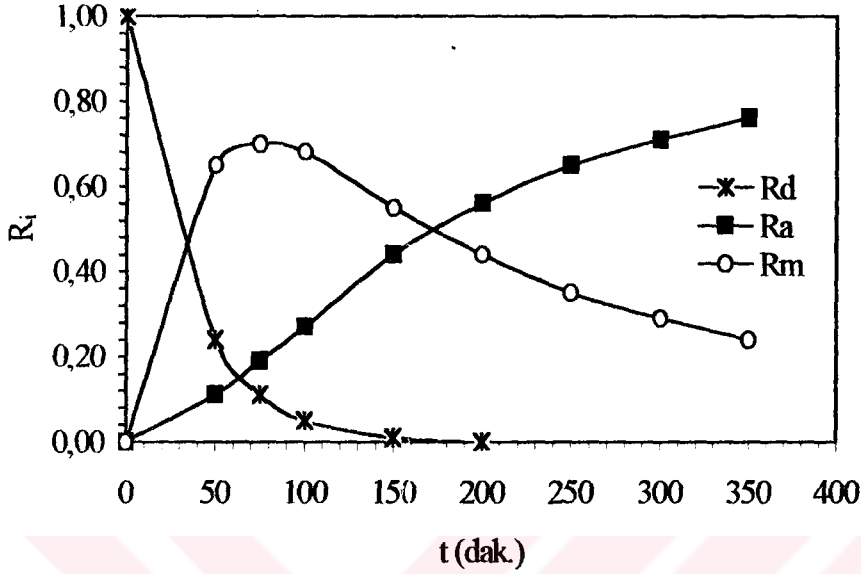
Bu taşıyım sisteminde; $k_1 \neq k_2$ olması halinde birinci dereceden olan (3.5), (3.6) ve (3.7) diferansiyel eşitlikleri zamana göre integre edilip düzenlenecek olursa aşağıdaki eşitlikler elde edilir (Szpakowska and Nagy, 1991; Demircioğlu, 1996; Koby vd., 1997).

$$R_d = \exp(-k_1 t) \quad (3.8)$$

$$R_m = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (3.9)$$

$$R_a = 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} [k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)] \quad (3.10)$$

Bu gibi reaksiyonlarda taşıma prosesi boyunca kararsız hal kinetiklerinin hüküm sürdüğü ispatlanmıştır (Szpakowska and Nagy, 1993). Bu durumda, verici, membran ve yakalayıcı fazlardaki indirgenmiş iyon konsantrasyonunun zaman ile tipik değişimi Şekil 3.4' teki gibi olacaktır.



Şekil 3.4. Kararsız Durumda R_d , R_m ve R_a 'nın Zamana Göre Değişimi

Şekilden görüleceği üzere; R_d 'nin t 'ye karşı çizilen eğrisinin tek-üstel logaritmik bir eğri (mono-exponential curve) verecek şekilde azaldığı, diğer taraftan R_m ve R_a 'nın her ikisinin t ile çift-üstel bir eğri (bi-exponential) verecek şekilde değiştiği görülmektedir. R_a , sigmoid tip eğri ifade edecek şekilde zamana bağlı olarak artmakta, belli bir süre sonra hemen hemen sabit kalmaktadır. R_m ilk önce artmakta, daha sonra bir maksimum verdikten sonra zamanla azalmaktadır ($dR_m/dt=0$). Geri dönüşümsüzlük kinetiklerine göre, R_m ve R_d değerlerinin sıfıra ulaşması halinde teorik veya deneysel olarak $R_a=1$ olacaktır.

Membran fazda siyanür konsantrasyonunun maksimum olduğu durum için (3.11) eşitliği yazılabilir.

$$R_{m,max} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_2/(k_1-k_2)} \quad (3.11)$$

(3.11) eşitliğinin logaritması alınır ve yeniden düzenlenirse, (3.12) ve (3.13) eşitlikleri elde edilir.

$$\ln(R_{m,max}) = -\left(\frac{k_2}{k_1 - k_2}\right) \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \quad (3.12)$$

$$t_{max} = \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \left(\frac{1}{k_1 - k_2}\right) \quad (3.13)$$

(3.12) eşitliği (3.13) eşitliğinde yerine yazılır ve düzenlenecek olursa (3.14) eşitliği bulunur.

$$k_2 = \frac{\ln(1/R_{m,max})}{t_{max}} \quad (3.14)$$

R_a 'nın zaman ile değişimi sigmoid eğri verecek şekilde artmaktadır. Bu eğrinin dönüm noktasında (infleksiyon noktasında) (3.10) eşitliğinin ikinci türevi sıfır olmaktadır ($d^2 R_a / dt^2 = 0$). Bu durumda, (3.10) eşitliğinin zamana göre ikinci türevi alınır ve düzenlenirse aşağıdaki eşitlikler elde edilir:

$$\frac{d^2 R_a}{dt^2} = \frac{d}{dt} \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (3.15)$$

$$\frac{d^2 R_a}{dt^2} = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} [-k_1 \exp(-k_1 t) + k_2 \exp(-k_2 t)] = 0 \quad (3.16)$$

Buradan da, $t_{max} = t_{inf}$ olduğunda, (3.17) eşitliği yazılır.

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp[(k_1 - k_2)t_{inf}] \quad (3.17)$$

Nitekim, (3.17) eşitliğinin logaritması alınır ve (3.13) eşitliği ile karşılaştırılır ise (3.18) eşitliği elde edilir.

$$t_{inf} = t_{max} \quad (3.18)$$

Buradan da, (3.18) denklemi kullanılarak (3.24)' de verilen R_a^{inf} değerine ulaşılır:

Bu amaçla, önce (3.13) eşitliği (3.10) eşitliğinde yerine yazılarak (3.19) eşitliği bulunur.

$$R_a^{inf} = 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \left[k_2 \exp\left(-k_1 \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2}\right) - k_1 \exp\left(-k_2 \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2}\right) \right] \quad (3.19)$$

Sonrasında (3.20) eşitliğinde verilen özdeşlik kullanılarak, (3.23) eşitliği elde edilir.

$$\exp[-a \ln(\chi)] \equiv \chi^{-a} \quad (3.20)$$

$$R_a^{inf} = 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_1/(k_1 - k_2)} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_2/(k_1 - k_2)} \quad (3.21)$$

$$R_a^{inf} = 1 - \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_2/(k_1 - k_2)} \left[\frac{k_2}{k_2 - k_1} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-(k_1 - k_2)/(k_1 - k_2)} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} \right] \quad (3.22)$$

$$R_a^{inf} = 1 - \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_2/(k_1 - k_2)} \left(\frac{k_2^2 - k_1^2}{k_1(k_2 - k_1)} \right) \quad (3.23)$$

(3.23) eşitliği basitleştirilerek (3.24) eşitliği türetilir.

$$R_a^{inf} = 1 - \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_2/(k_1 - k_2)} \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) \quad (3.24)$$

(3.8), (3.9) ve (3.10) birinci derece zaman diferansiyel eşitliklerine göre oluşturulan akı (J) eşitlikleri aşağıda verilmiştir.

$$\frac{dR_d}{dt} = -k_1 \exp(-k_1 t) \quad (3.25)$$

$$\frac{dR_m}{dt} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [k_2 \exp(-k_2 t) - k_1 \exp(-k_1 t)] \quad (3.26)$$

$$\frac{dR_a}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (3.27)$$

Bütün bu eşitliklerin karmaşıklığı, sıvı membranlar ile siyanür iyonlarının taşınımı için saptanan kinetik parametrelerin basit bir şekilde yorumlanmasını zorlaştırabileceğinden, deneysel koşullar için elde edilen maksimum oluşum hızlarının saptanması ve yorumlanması gerekir. t' nin maksimum değeri eşitlik (3.25), (3.26) ve (3.27) 'de yerine yazılırsa (eşitlik (3.13) ve eşitlik (3.18)' deki değerleri) maksimum akı değerleri türetilir:

Bu amaçla önce (3.30) eşitliği türetilir. Bunun için (3.13) eşitliği (3.25) eşitliğinde yerine yazılarak (3.29) eşitliği elde edilir.

$$\left. \frac{dR_d}{dt} \right|_{\max} = -k_1 \exp(-k_1 t_{\max}) \quad (3.28)$$

$$\left. \frac{dR_d}{dt} \right|_{\max} = -k_1 \exp[-k_1 \ln(k_1/k_2)/(k_1 - k_2)] \quad (3.29)$$

Burada (3.20) özdeşliği kullanılarak ($\chi=k_1/k_2$, $a=k_1/(k_1-k_2)$), (3.30) eşitliği elde edilir.

$$\left. \frac{dR_d}{dt} \right|_{\max} = -k_1 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_1/(k_1-k_2)} \equiv J_{d,\max} \quad (3.30)$$

Sonrasında (3.13) eşitliği, (3.27) eşitliğinde yerine yazılırsa (3.31) eşitliğine ulaşılır.

$$\left. \frac{dR_a}{dt} \right|_{\max} = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} \left\{ \exp \left[-k_1 \ln \left(\frac{k_1/k_2}{(k_1 - k_2)} \right) \right] - \exp \left[-k_2 \ln \left(\frac{k_1/k_2}{(k_1 - k_2)} \right) \right] \right\} \quad (3.31)$$

(3.20)' deki özdeşlik kullanılarak (3.32) eşitliği oluşturulur.

$$\left. \frac{dR_a}{dt} \right|_{\max} = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} \left[\left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_1/(k_1-k_2)} - \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_2/(k_1-k_2)} \right] \quad (3.32)$$

(3.32) eşitliğindeki köşeli parantezin içindeki ifade düzenlenirse (3.33) eşitliği elde edilir.

$$\left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{k_2/(k_1-k_2)} \left[\left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-(k_1-k_2)/(k_1-k_2)} - 1 \right] = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_2/(k_1-k_2)} \left(\frac{k_2 - k_1}{k_1} \right) \quad (3.33)$$

(3.33) eşitliği, (3.32)' de yerine yazılırsa, (3.34) eşitliği bulunur.

$$\left. \frac{dR_a}{dt} \right|_{\max} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_2/(k_1-k_2)} \equiv J_{a,\max} \quad (3.34)$$

Eşitlik (3.32)' deki köşeli parantezin içindeki ifadenin işareti değiştirilir ise (3.35) eşitliğine ulaşılır.

$$\left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{k_1/(k_1-k_2)} \left[1 - \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{(k_1-k_2)/(k_1-k_2)} \right] = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_1/(k_1-k_2)} \left(\frac{k_2 - k_1}{k_2} \right) \quad (3.35)$$

(3.35) eşitliği, (3.32) eşitliğinde tekrar yerine yazılırsa, (3.36) eşitliği elde edilir.

$$\left. \frac{dR_a}{dt} \right|_{\max} = k_1 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_1/(k_1-k_2)} \quad (3.36)$$

Membran fazdaki siyanür konsantrasyonunun zamanla değişmediği durumda sistemin kararlı halde olduğu kabul edilir ve eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$\left. \frac{dR_m}{dt} \right|_{\max} = 0 \quad (3.37)$$

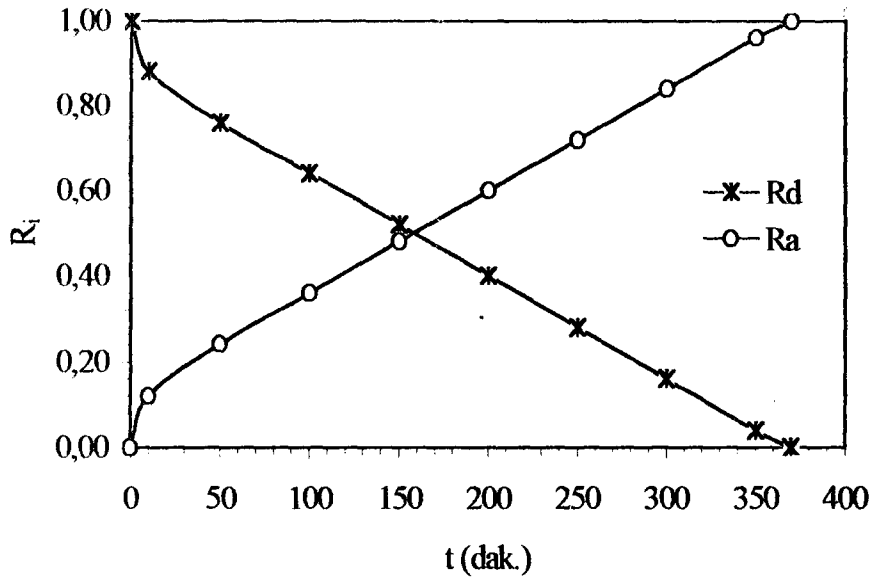
Bu durumda, $t=t_{\max}=t_{\inf}$ olduğu görülebilir. Diğer bir ifade ile membran fazda siyanür konsantrasyonu, sistemin kararlı halde olması nedeniyle sızma (penetration) J_d , ve çıkış (exit) J_a , akılarının birbirine eşit olması anlamına gelmektedir. Ancak bu akıların işareti birbirine göre zıttır. Zaten, (3.36) eşitliği ile (3.30) eşitliği karşılaştırılacak olursa (3.38) eşitliği elde edilir.

$$-J_d = +J_a \quad (3.38)$$

Aynı zamanda maksimum akılar da birbirine eşit olmaktadır.

$$-J_{d,\max} = +J_{a,\max} \quad (3.39)$$

Bazı araştırmacılar, taşınacak iyonların verici ve yakalayıcı fazlardaki indirgenmiş konsantrasyonlarının zaman ile lineer bir şekilde değiştiğini saptamışlardır (Szpakowska and Nagy, 1991; Szpakowska and Nagy, 1993). Taşınım olayında, bu tip lineer doğrular elde edilmesi halinde, sistemin kararlı durumda olduğu kabul edilmektedir. Kararlı durumda verici ve yakalayıcı fazlarda taşınacak iyon konsantrasyonlarının zamanla değişimi de Şekil 3.5' teki gibi olacaktır.



Şekil 3.5. Kararlı Durumda R_d ve R_a 'nın Zamana Göre Değişimi

Eğer indirgenmiş iyon konsantrasyonlarının zamanla değişimi lineer ise, taşınım kinetiklerinin kararlı durumun bir sonucu olarak sıfırıncı dereceden olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Yani reaksiyon hızları, iyon konsantrasyonuna bağlı olmayıp kararlı hal süresince sabit kalmaktadır. Bu durumda, (3.30), (3.37) ve (3.34) eşitliklerinin integrasyonu sonucu sırasıyla (3.41), (3.42) ve (3.43) eşitlikleri elde edilmektedir.

$$k_0 = k_1 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_1/(k_1 - k_2)} \quad (3.40)$$

$$R_d = -k_0 t + R_{d0} \quad (3.41)$$

$$R_m = \text{Sabit} = R_{m, \max} \quad (3.42)$$

$$R_a = k_0 t + R_{a0} \quad (3.43)$$

Bu durumda; verici ve yakalayıcı fazlarda ölçülen siyanür konsantrasyonlarından hesaplanan R_d ve R_a değerlerinden, sıfırıncı derece hız sabiti olan k_0 'a ulaşılır. Kararsız durum kinetiklerinde ise bu durum gerçekleşmez. Bu sebeple, taşınım sistemlerinde gerçek kinetik hız eşitlikleri analiz edilerek kinetik sabitler bulunmalıdır.

3.2.2.Deneysel Verilerin Nümerik Analizi

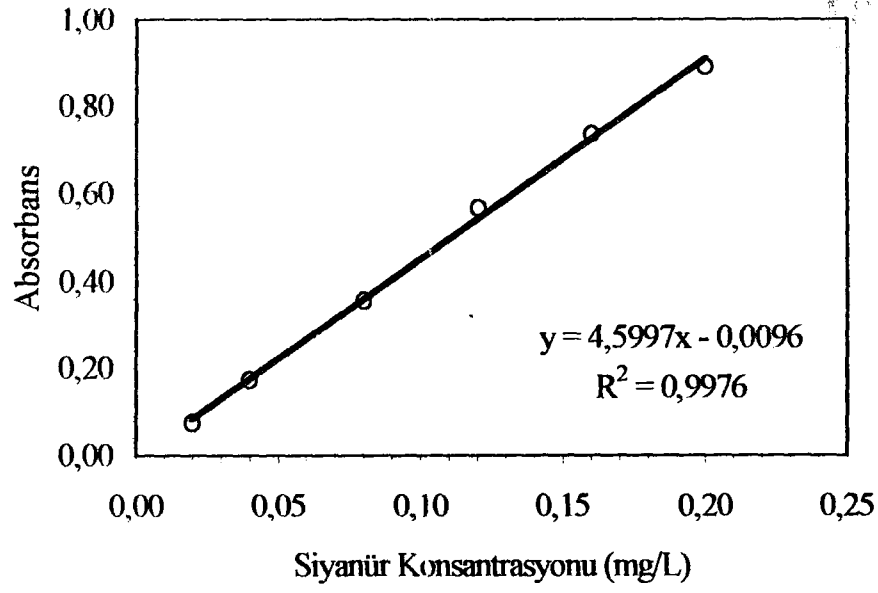
Deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin analizinde, non-lineer eğriye uyarlama hesaplama yönteminin kullanıldığı BASIC dilinde yazılmış bir iterasyon programı kullanılmıştır. Deneysel sistemden zamanla alınan örneklerden elde edilen konsantrasyonlar için indirgenmiş siyanür değerleri kullanılmış ve (3.8), (3.9) ve (3.10) denklemleri çözümlenmiştir. Membran giriş hız sabiti $k_1(k_{1d})$ ve membran çıkış hız sabiti k_2 (k_{2a} ve k_{2m}) değerleri bu denklemlerin programda çözümlenmesi sonucu hesaplanmıştır.

Programda ilk önce, verici faz yani R_d değerleri zaman (t) arasındaki ilişkiyi gösteren (3.8) no' lu eşitlik itere edilerek membran giriş hızı k_1 veya k_{1d} hesaplanmıştır. Daha sonra ise, hesaplanan k_1 değeri (3.9) ve (3.10) eşitliklerinde yerine yazılarak k_{2m} ve k_{2a} değerleri bulunmuştur. Sonuçta bu üç denklemin iteratif çözümünden elde edilen k_{1d} , k_{2a} ve k_{2m} değerleri diğer denklemlerde yerine yazılarak, $R_{m,max}$, t_{max} , $J_{d,max}$, $J_{a,max}$ değerleri hesaplanmıştır.

3.2.3.Siyanür Konsantrasyonunun Analizi

Siyanür konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla her bir fazdan 1' er ml' lik numuneler alınmış ve her bir numune, UV-2101 SHIMADZU marka spektrofotometre ile kolorimetrik siyanür analiz metoduna göre 578 nm dalga boyunda analiz edilmiştir. 10 mg/l' lik siyanür konsantrasyonuna kadar ki analizlerde, metoddan kaynaklanan standart sapma değeri $\pm \%4$ olarak belirlenmiştir (APHA, AWWA, WEF, 1995).

Standart doğrunun hazırlanması, değişik konsantrasyonlarda hazırlanmış siyanür çözeltilerinin 578 nm dalga boyunda absorbansları okunarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan standart doğru Şekil 3.6' da verilmiş olup deneyler süresince belli zaman aralıklarında alınan numunelerdeki siyanür konsantrasyonları, bu standart doğruya göre belirlenmiştir.



Şekil 3.6. Siyanür Konsantrasyonu-Absorbans ilişkisini Gösteren Standart Doğru

4.TARTIŞMA ve DEĞERLENDİRMELER

4.1.Siyanür İyonunun Çift Yönlü Taşınımı İçin En Uygun Kimyasal Taşıyıcının Belirlenmesi

4.1.1.Taşıyıcı Türünün Etkisi

Yüksek seçicilik, geri kazanılabilirlik ve yüksek verim sıvı membranlar ile atıksulardan anyonların giderilmesinde kullanılacak kimyasal taşıyıcıların seçimini etkileyen temel faktörlerdir. Bu faktörler ışığında, sıvı membran prosesleri için farklı kimyasal özelliklere ve gruplara sahip taşıyıcıların sentezlenmesi gün geçtikçe artmaktadır. Bu amaçla daha önce yapılmış çalışmalar, sıvı membranlar ile atıksulardan anyonların giderilmesi için en uygun taşıyıcıların, kuaterner tuzları olduğunu göstermiştir (Thonck et al., 1988).

Kuaterner bileşikler, V. grup elementlerine dayanılarak sentezlenmektedirler. Kuaterner bileşiği, merkezde V. grup elementlerden birisi, bu merkezi elemente bağlı organik gruplar ve bunların tümüne bağlı anyon gruplarından oluşmaktadır. Bir kuaterner bileşiğin formülü genel olarak aşağıda verilmiştir.



Bu formülde, M=N, P veya As, V. grup elementleridir. R₁, R₂, R₃ ve R₄ aril veya alkil karbon zincir grupları ve X⁻= Cl⁻, Br⁻, I⁻ veya (HSO₄)⁻ gibi anyon gruplarıdır (Thonck et al., 1988; Calvaarin et al., 1992).

Farklı kuaterner tuzları ile tiyosiyanat iyonlarının ekstraksiyonu üzerine yapılan bir çalışmada, çözücü olarak diklorometan kullanılmış ve tiyosiyanat iyonlarının ekstraksiyonu için taşıyıcıya bağlı en iyi giderme veriminin, HSO₄⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻ seçicilik sırasında elde edilebileceği ve dolayısıyla ticari amaçlı bir ekstraksiyon işlemi için taşıyıcı olarak HSO₄⁻ veya Cl⁻ anyonlu bir kuaterner tuzun tercih edilebileceği belirtilmiştir. Bu çalışmada ayrıca, taşıyıcıdaki karbon atomu sayısı arttıkça ekstraksiyon veriminin arttığı saptanmış ve ekstraksiyon işleminde taşıyıcı yapısındaki

anyon kadar, merkezi elementin de arıtma verimi üzerinde etkili olduğu ortaya konmuştur (Thonchk et al., 1988).

Bazı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalar neticesinde; kuaterner fosforyum ve arsenyum tuzlarının, pahalı oldukları ve ticari amaçlı kullanımlar için piyasada yaygın bir şekilde bulunmadıkları belirtilmiştir. Bu noktadan hareketle tez çalışmasında; diğer kuaterner tuzlara göre temini kolay ve daha ucuz olan ve farklı karbon atomu sayılarına sahip kuaterner amonyum tuzları kullanılmıştır.

4.1.2.Deneysel Çalışmalar

Siyanür iyonlarının birbirini takip eden geri dönüşümsüz iki reaksiyonla çift yönlü taşınımında, taşınım için en uygun nitelikteki kimyasal taşıyıcının belirlenmesi amacıyla ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde, Edmund Bühler KS-15 marka çalkalayıcı kullanılmıştır.

10^{-2} M'lık her bir taşıyıcının, içerisinde çok iyi çözünmeleri sebebiyle organik çözücü olarak kloroform kullanılmış, sulu verici fazda pH=12 ve siyanür konsantrasyonu 10 mg/l olarak alınmıştır. Membran ve verici fazlar için çözelti miktarları 50'şer ml olup 200 Mot 1/dak'lık çalkalama hızında, 30 dakika süreyle ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. En Uygun Kimyasal Taşıyıcının Belirlenmesi Amacıyla Yapılan Ekstraksiyon İşlemi Sonuçları

Kimyasal Taşıyıcı	Ekstraksiyon İşlemi Sonucu Verici Fazdaki Siyanür Konsantrasyonu (mg/l)	Arıtma Verimi (%)
HDTMBr	3.87	61.3
TOABr	3.93	60.7
TBABr	2.7	73
TOACl	0.26	97.4
TBACl	9.8	2

TBACl hariç her bir taşıyıcı ile iyi bir arıtma verimi elde edilmesine ve fazların birbirinden 1 ile 5 dakika gibi kısa sürelerde ayrılmasına karşılık, HDTMBr ile yapılan ekstraksiyon işlemi sonucunda verici ve membran fazların birbirinden ayrılması yaklaşık 6 saat sürmüştür. Sonuç olarak; en iyi arıtma verimine, TOACl ile yapılan ekstraksiyon işlemi neticesinde ulaşılmış ve ekstraksiyon işlemi sonucunda her iki fazın birbirinden ayrılması yaklaşık olarak 5 dakika sürmüş olduğundan, sıvı membran teknolojisi ile sulu ortamdaki siyanür iyonlarının taşınımı suretiyle geri kazanımına ilişkin bu çalışmada taşıyıcı olarak TOACl kullanılmıştır.

4.2.Siyanür İyonunun Çift Yönlü Taşınımı İçin En Uygun Organik Çözücünün Belirlenmesi

4.2.1.Çözücü Türünün Etkisi

Sıvı membranlar ile atıksulardan anyonların giderilmesinde; maliyet, yüzde ekstraksiyon, sudaki çözünürlük, toksisite ve uçuculuk gibi özellikler, organik çözücü seçimini etkileyen temel faktörlerdir. Bu faktörlere rağmen organik çözücüler genel ekstraksiyon verimleri bazında kimyasal gruplarına göre değerlendirilebilmektedirler. Bu değerlendirmeye göre; bazı alkoller (pentan- 1-ol, n-octanol, v.b.), ketonlar (metil etil keton, di-isobutil keton, v.b.) ve halojenli çözücüler (diklorometan, triklorometan, v.b.) ile yeterli seviyelerde taşınım verimi elde edilmesine karşılık, alkanlar (hekzan, kerosen, v.b.), aromatikler (benzen, tolüen, v.b.) ve asetat (etil asetat, amil asetat, v.b.) tipi çözücüler ile rölatif olarak daha düşük ekstraksiyon değerlerine ulaşılmaktadır (Thonck et al., 1988).

4.2.2.Deneysel Çalışmalar

Siyanür iyonlarının birbirini takip eden geri dönüşümsüz iki reaksiyonla çift yönlü taşınımında, taşınım için en uygun nitelikteki organik çözücünün belirlenmesi amacıyla ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde, Edmund Bühler KS-15 marka çalkalayıcı kullanılmıştır.

Çalışmada alkanlı çözücü olarak hekzan ve kerosen, aromatikli çözücü olarak tolüen ve halojenli çözücü olarak da diklorometan ve kloroform kullanılmıştır. Her bir

çözücü, taşıyıcı olarak 10^{-3} M TOABr içermektedir. Sulu verici fazda pH=12 ve siyanür konsantrasyonu 10 mg/l olarak alınmıştır. Membran ve verici fazlar için çözelti miktarları 50' şer ml olup 200 Mot 1/dak' lık çalkalama hızında, 200 dakika süreyle ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2' de gösterilmiştir.

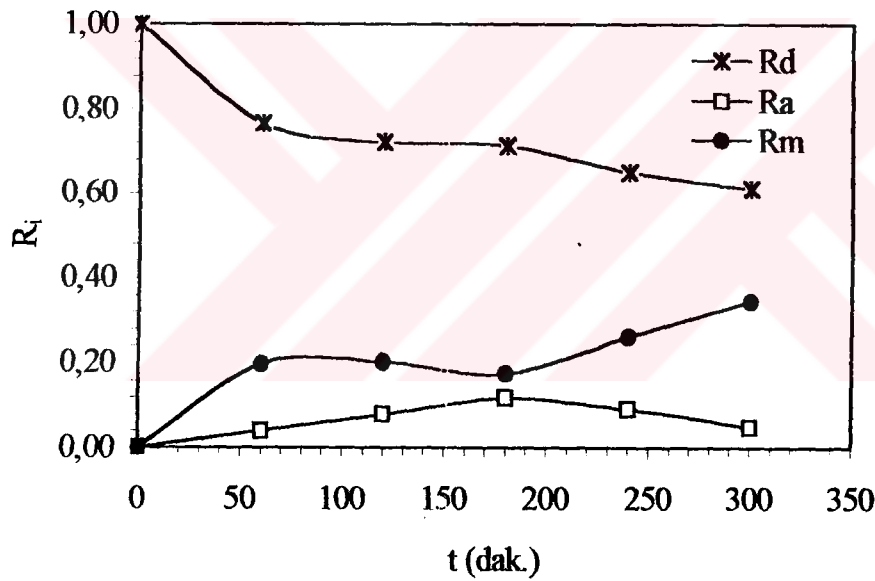
Çizelge 4.2. En Uygun Organik Çözücünün Belirlenmesi Amacıyla Yapılan Ekstraksiyon İşlemi Sonuçları

Organik Çözücü	Hacimsel Fraksiyon (%)	Çözücü Yoğunluğu, d, (g/cm ³)	Ekstraksiyon İşlemi Sonucu Verici Fazdaki Siyanür Konsantrasyonu (mg/l)	Arıtma Verimi (%)
Kerosen+Kloroform*	90+10	0.858	6.3	37
Hekzan+Kloroform*	80+20	0.824	5.6	44
Toluen	100	0.87	7.5	25
Diklorometan	100	1.32	5.2	48
Kloroform	100	1.47	5.1	49

*TOABr' nin kerosen ve hekzan içerisinde çözünmemesinden dolayı bu çözücüler, TOABr' nin içerisinde kolayca çözündüğü kloroform ile kombine halde kullanılmışlardır.

Ekstraksiyon işlemleri neticesinde Bölüm 4.2.1' de de belirtildiği üzere; halojenli çözücüler ile, alkan ve aromatik olanlara nazaran daha yüksek ekstraksiyon verimi elde edilmiştir. Nitekim ekstraksiyon ile siyanür gideriminde en iyi arıtma verimine, diklorometan ve kloroform ile yapılan ekstraksiyon işlemleri sonucunda ulaşılmıştır. Diğer taraftan bu durum, yoğunluğu 1' den büyük olan çözücülerin, ekstraksiyon ile siyanür gideriminde daha etkin ve daha başarılı olduğu gerçeğini ortaya koymaktadır. Ayrıca çözücünün tek kullanılması halinde yoğunluğun artması ile giderim verimi artmaktadır. Bu sonuçlar ışığında; sıvı membran teknolojisi ile siyanür arıtımı ve geri kazanımı amacıyla yapılan bu çalışmada, Şekil 3.2' de gösterildiği üzere yoğunluğu 1' den büyük olan organik çözücülerin kullanılabileceği reaktör sistemi tasarlanmış ve kullanılmıştır.

Ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen siyanür giderme verimi, sıvı membran teknolojisinin kullanıldığı arıtma düzeneğinde elde edilen giderme verimi ile yaklaşık olarak aynı mertebelerde seyretmektedir. Bu amaçla yapılan bir çalışmada, Şekil 3.1' de verildiği üzere yoğunluğu 1' den küçük olan çözücüler için tasarlanmış deney düzeneği ile siyanür giderimi incelenmiştir. Çalışmada, 10^{-3} M TOABr içeren %90+%10' luk hacimsel fraksiyonda kerosen+kloroform kombinasyonlu organik çözücü kullanılmıştır. Sulu verici fazda pH=12 ve siyanür konsantrasyonu 10 mg/l olup verici, membran ve yakalayıcı fazlardaki çözelti miktarları sırasıyla 100, 150 ve 100 ml olarak alınmıştır. Yakalayıcı fazda pH=7 olup bu faza 2 M NaBr çözeltisi konarak taşınım deneylerinin gerçekleştirildiği sistemde, 298°K ' de, karıştırma hızı deney süresince 150 rpm' e ayarlanmıştır. Taşınım olayı neticesinde verici, membran ve yakalayıcı fazlardaki indirgenmiş siyanür iyonu konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.1' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Siyanür İyonlarının R_d , R_m ve R_a Fazlarında Çift Yönlü Taşınımının Zamanla Değişimi ($298 \pm 0.1^{\circ}\text{K}$)

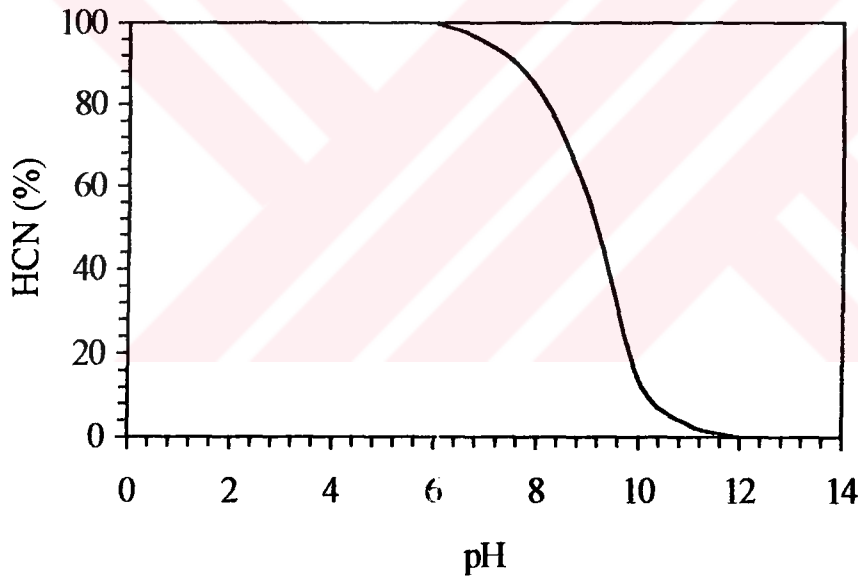
Sıvı membran teknolojisinin kullanıldığı yoğunluğu 1' den küçük olan çözücüler için siyanür taşınım veriminin incelenmesi ve değerlendirilmesi amacıyla yapılan bu çalışma sonucunda; sistemdeki siyanür taşınım veriminin, ekstraksiyon işlemi ile elde edilen giderim verimi ile yaklaşık aynı mertebelerde olduğu görülmüştür. 200 dakikalık ekstraksiyon işlemi neticesinde kerosen+kloroform çözücü kombinesi

ile siyanür % 37 oranında giderilirken aynı süre zarfında yığın sıvı membran sistemi ile giderim % 31 olarak gerçekleşmektedir. Bu da, gerek organik çözücü gerekse kimyasal taşıyıcının belirlenmesi amacıyla ekstraksiyon işleminin ön belirleyici bir çalışma olarak kullanılabileceğinin açık bir göstergesi olmaktadır.

4.3.Siyanür İyonunun Çift Yönlü Taşınımı Üzerine pH' nın Etkisi

4.3.1.pH-CN Etkileşimi

Siyanür iyonu kuvvetli bir baz olduğundan suda büyük ölçüde hidrolize olur. 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. Siyanür içeren çözeltilerde, HCN' nin pH' ya bağlı değişimi Şekil 4.2' de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. pH' ya Bağlı HCN Gazı Oluşumu



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 bağı olarak çözeltide oluşacak HCN miktarı aşağıda verilen reaksiyon denge denklemi uyarınca belirlenir:

$$\frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{7.2 \times 10^{-10}}{[\text{H}^+]} \Rightarrow \log \left(\frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} \right) = \text{p}K_a - \text{pH}$$

Burada $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ ve $\text{p}K_a = -\log [K_a]$ dır ve 25 °C’ de HCN için $\text{p}K_a$ değeri, ~9.14’ tür.

Asitli ortamda ($\text{pH} < 6$) HCN gazı, çok az da olsa aşağıda verilen reaksiyondaki gibi parçalanır.



Havada bulunan CO_2 gazı, sulu çözeltiden HCN gazı çıkmasına sebep olabilmektedir. Bu sebeple siyanür ile yapılan çalışmalarda çok dikkatli olunmalı ve HCN gazının uzaklaştırılması amacıyla çalışma ortamı yeterli miktarda havalandırılmalıdır.

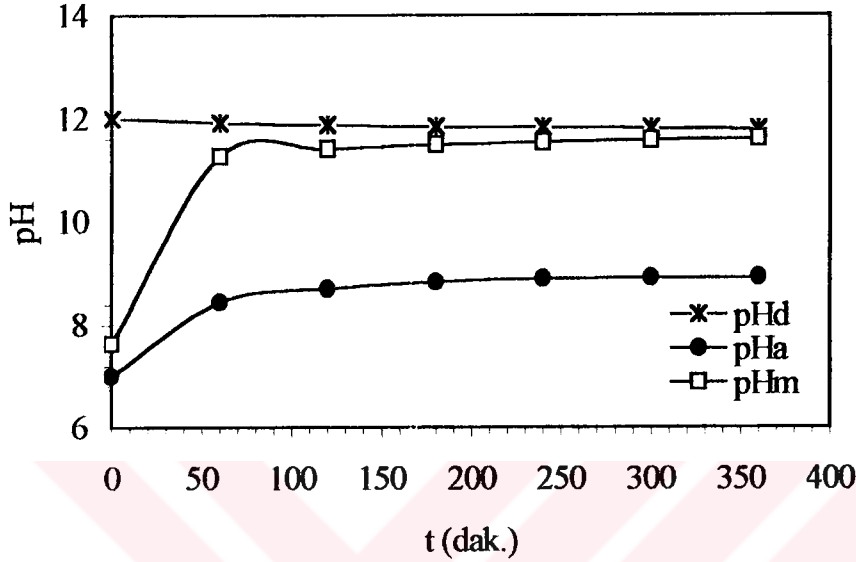
4.3.2.Deneysel Çalışmalar

4.3.2.1.Fazlar Arasındaki pH Dengesi

Yığın sıvı membran sistemi ile siyanür iyonlarının çift yönlü taşınımı üzerine pH’ nın etkisinin incelendiği bu aşamada; verici fazda $\text{pH}=8$, 10 ve 12, membran fazda $\text{pH}=7.6$ ve yakalayıcı fazda $\text{pH}=7$ olarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Fazlar arasındaki bu pH farkları, siyanür iyonlarının hem taşınım dengesi hem de geri kazanımları üzerinde farklı şekillerde etkiler göstermiştir.

$\text{pH} < 12$ değerlerinde, sulu ortamla bulunan siyanür iyonları HCN’ e dönüşmek suretiyle ortamdan uzaklaşmaktadır. Bu dönüşüm sırasında, (4.2) denklemi için verilen reaksiyon denge denkleminde hareketle 1 ppm siyanür iyonundan; $\text{pH}=7$ ’ de 138 ppm; $\text{pH}=8$ ’ de 13.8 ppm HCN, $\text{pH}=10$ ’ da ise 0.138 ppm HCN gazı oluşmaktadır. Verici fazda $\text{pH}=12$ ’ lik deney koşulunda; verici faz ile yakalayıcı faz arasındaki pH dengesi incelendiğinde, fazlar arasındaki pH farkının, $[\text{OH}]^-$ iyonlarının verici fazdan

yakalayıcı faza taşınımına sebep olduğu görülmektedir. $[\text{OH}]^-$ iyonlarının bu şekil taşınımının izlenmesi ve siyanür taşınımı esnasında pH değişimlerinin belirlenmesi amacıyla çalışma sırasında her iki fazdaki pH değerleri ölçülmüştür. Kütle dengesinden hareketle membran faz için pH değerleri de belirlenerek her bir fazdaki pH'ın zamana bağlı değişimi Şekil 4.3' te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Verici Fazda pH=12 Deney Koşulu İçin Verici, Yakalayıcı ve Membran Fazlardaki pH'ların Zamana Bağlı Değişimi

Şekil 4.3' ten görüleceği üzere sistem, fazlar arasında bir pH dengesine doğru hareket etmektedir. Bu dengenin kurulması aşamasında kimyasal taşıyıcı aktif olarak rol almamaktadır. Çünkü başlangıçta, verici fazdaki $[\text{OH}]^-$ iyonu miktarı 10^{-2} M olup siyanür iyonu miktarının (3.84×10^{-4} M) ~26 katı olmasına rağmen siyanür iyonlarının ancak %72.4' ü, $[\text{OH}]^-$ iyonlarının ise ~%0.21' i yakalayıcı faza taşınabilmektedir. Bu sebeple fazlar arasında $[\text{OH}]^-$ iyonu taşınımının, esasen, konsantrasyon farkından ileri gelen difüzyona bağlı taşınım olduğu kabul edilebilir.

$[\text{OH}]^-$ iyonlarının verici fazdan membran ve yakalayıcı faza taşınımı incelendiğinde, 360 dakikalık deney süresi sonunda, verici fazdaki $[\text{OH}]^-$ iyonlarının %40' ının membran ve yakalayıcı faza taşındığı görülmektedir. Taşınan $[\text{OH}]^-$ iyonlarının ~%0.21' i (verici fazda başlangıçtaki $[\text{OH}]^-$ iyonlarının ~%0.083' ü) yakalayıcı faza geçmekte, ~%99.79' u ise membran fazda kalmaktadır. $[\text{OH}]^-$

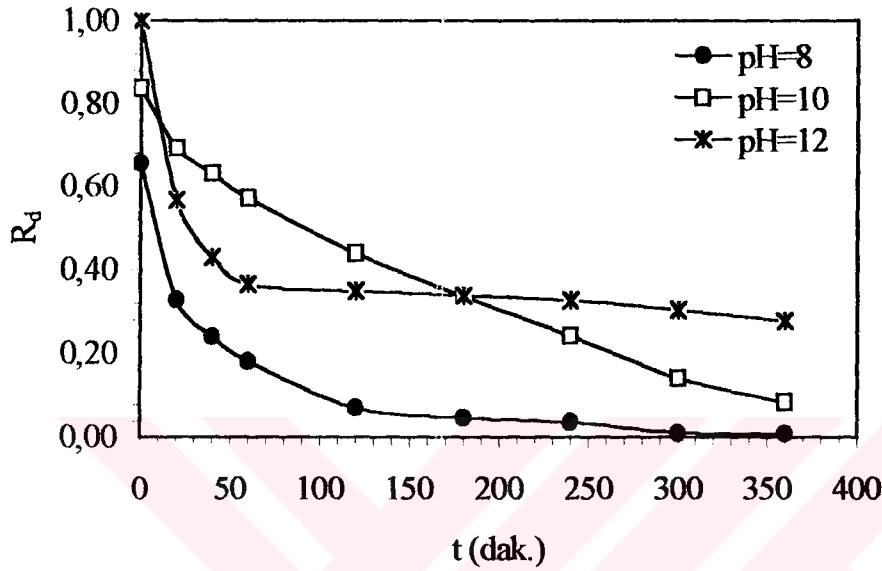
iyonlarının yakalayıcı faza bu derece düşük miktarda taşınımı da klorür iyonlarının, sıvı membran sistemi ile siyanür iyonlarının taşınımı işleminde aktif rejenere iyon rolü oynadığını ispatlamaktadır. Bu sebeple de $[OH]^-$ iyonlarının fazlar arasındaki taşınımı esasen potansiyel konsantrasyon farkı sebebiyle olmaktadır.

Çalışmada, siyanürün HCN ' e dönüşüm hızı bilinmemektedir. Dönüşüm hızının belirlenmesi, $pH < 12$ değerleri için sıvı membran sistemi ile taşınım kinetiklerinin saptanmasında yardımcı olacaktır. Bu amaçla sıvı membran sisteminde, siyanür iyonlarının taşınım işlemi gerçekleştirilmeksizin HCN ' e dönüşüm hızı zamana bağlı olarak ifade edilebilir. Ancak söz konusu sistemdeki siyanür iyonlarının her üç faz arasındaki taşınım dinamiğine nazaran bu şekilde saptanacak dönüşüm hızı gerçek hali yansıtmaz. Diğer taraftan da özellikle verici fazdaki siyanür iyonu miktarı hem HCN oluşumu hem de taşınım sebebiyle azaldıkça yakalayıcı fazdaki siyanür iyonları verici faza geri taşınma eğilimi gösterirler. İllintili bir yapıda gerçekleşen bu olaylar, gerek laboratuvar gerekse arazi ölçekli uygulamalarda HCN ' e dönüşüm hızının belirlenememesine ve dolayısıyla da verici ve yakalayıcı fazlarda $pH < 12$ değerleri için sıvı membran sistemi ile siyanür iyonlarının taşınım kinetiklerinin saptanamamasına neden olmaktadır.

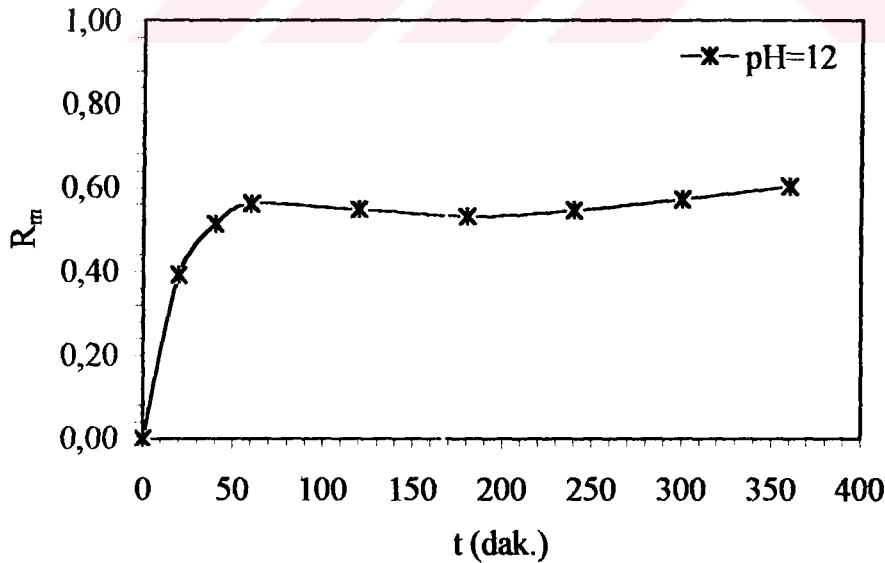
4.3.2.2.Siyanür İyonunun Çift Yönlü Taşınımı Üzerine pH' nın Etkisi

Siyanür iyonlarının birbirini izleyen geri dönüşümsüz iki reaksiyonla, çift yönlü taşınımı üzerine pH' nın etkisi incelenmiştir. Bu amaçla taşıyıcı olarak 10^{-3} M TOACI ve organik çözücü olarak ise kloroformdan oluşan yığın sıvı membran sistemi kullanılmıştır. Sistemde sulu verici fazın pH' sı 12 ve siyanür konsantrasyonu 10 mg/l (3.84×10^{-4} M) olup verici, membran ve yakalayıcı fazlardaki çözelti miktarları sırasıyla 150, 200 ve 150 ml olarak alınmıştır. Yakalayıcı fazın pH' sı 7 olup bu faza 2 M NaCl çözeltisi konarak taşınım deneylerinin gerçekleştirildiği sistemde, deney süresince, verici ve membran fazların karıştırma hızları 150 rpm' de tutulmuş, sistemin sıcaklığı $298^{\circ}K$ ' ye ayarlanmıştır.

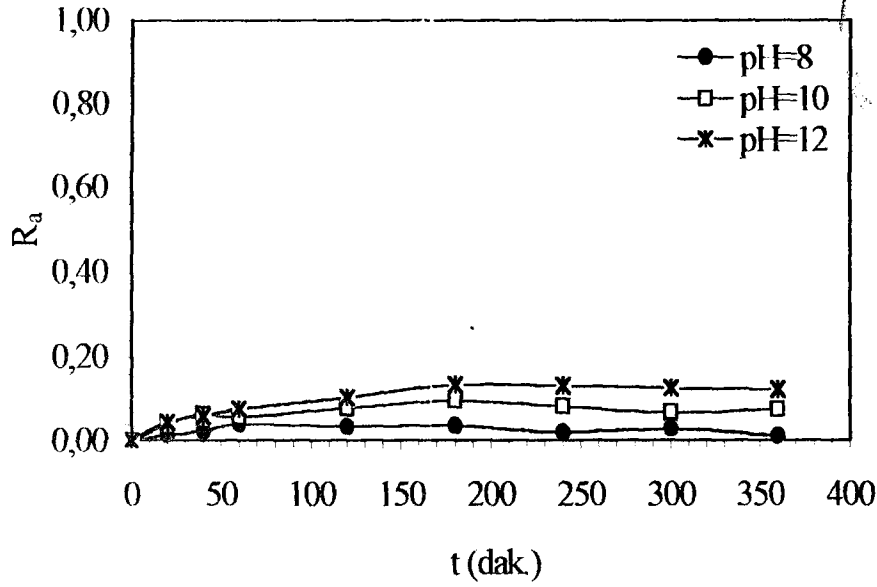
Siyanür iyonlarının çift yönlü taşınımı üzerine pH' nın etkisi; verici faz için 8, 10 ve 12' lik pH değerlerinde incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda her bir fazdaki siyanür iyonlarının değişimi saptanmış ve siyanür taşınım verimi incelenmiştir. Bu doğrultuda, siyanür iyonlarının yığın sıvı membran sistemi ile taşınımının pH' ya bağlı olarak R_d , R_m ve R_a fazlarındaki değişimi sırasıyla Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6' da gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Farklı pH' larda Verici Fazdaki (R_d) Siyanür İyonlarının Zamanla Değişimi



Şekil 4.5. pH=12' de Membran Fazdaki (R_m) Siyanür İyonlarının Zamanla Değişimi



Şekil 4.6. Farklı pH' larda Yakalayıcı Fazdaki (R_a) Siyanür İyonlarının Zamanla Değişimi

Siyanür iyonlarının taşınımında, verici faz için farklı pH değerleri ile yapılan deneylere ilişkin yukarıda verilmiş üç şekilden hareketle şu önemli sonuç ve değerlendirmelere ulaşılmaktadır.

➤ HCN oluşumu sebebiyle; pH<12 değerlerindeki çalışmalarda (pH=8 ve pH=10) verici fazdaki siyanür iyonu taşınım verimi, pH=12 değerindeki taşınım verimine kıyasla daha yüksek olmaktadır.

Çünkü pH<12 değerlerinde, sulu ortamdaki siyanür iyonu konsantrasyonundaki azalma hem sistemdeki taşınım hem de HCN' e dönüşüm dolayısıyla olmaktadır. Zira 360 dakikalık deney süresi sonunda verici fazdaki siyanürün yakalayıcı faza taşınım verimi pH=12 için %72.4 olarak gerçekleşmektedir. Ancak pH=8 ve pH=10 değerlerinde ise siyanür giderim verimleri sırasıyla ~%98.9 ve ~%90 olup giderim esasen taşınım ve HCN' e dönüşüm suretiyle ortamdan uzaklaşmak şeklinde olmaktadır.

➤ Her ne kadar siyanür iyonları; sıvı membran sistemi ile taşınım prosesinin incelendiği her bir pH değeri için yakalayıcı faza istenen seviyelerde taşınmıyor olsa da, verici fazdaki siyanür iyonlarının HCN gazına dönüşerek ortamdan uzaklaşmaları sebebiyle yakalayıcı faza taşınım verimi, HCN gazına dönüşümün olmadığı şarta (verici fazda pH=12) nazaran daha düşük kalmaktadır.

360 dakikalık taşınım süresi sonunda verici fazdaki siyanür iyonlarının, pH=8 için ~%1,5' ü, pH=10 için ~%8,8' i ve pH=12 için ise ~%12,2' si yakalayıcı faza taşınabilmektedir. Yalnız burada, yakalayıcı fazdaki pH değerinin 12' den küçük olması (pH=7) sebebiyle bu fazdaki siyanür iyonlarının da HCN gazına dönüşerek ortamdan uzaklaştığı göz ardı edilmemeli, gerçekte, yakalayıcı faza taşınan siyanür iyonları konsantrasyonlarının saptanan değerlerden daha yüksek olduğu hatırdan çıkarılmamalıdır. Bu durum ise genel itibariyle, hem sistemdeki siyanür taşınım dengesi üzerine etki etmekte hem de siyanür geri kazanımını engellemektedir.

- Verici ve yakalayıcı fazların her ikisi için pH<12' lik çalışma şartlarında, membran fazdaki siyanür iyonu konsantrasyonu belirlenememektedir.
- Verici fazdaki pH=8 ve pH=10 değerlerine kıyasla pH=12 değerinde siyanür iyonları taşınım veriminin düşük olmasında; HCN' e dönüşüm olmamasının yanısıra hem membran fazdaki taşıyıcı konsantrasyonun az olması hem de yakalayıcı fazdaki klorür tuzu konsantrasyonunun az olması veya klorür tuzu türünün siyanür taşınımı için uygun olmaması temel sebepler olarak görülmektedir.

Yukarıda verilen sonuç ve değerlendirmeler ışığında; sıvı membran sistemi ile siyanür iyonlarının taşınımı amacıyla optimum giderme şartlarının araştırıldığı bu çalışmanın diğer adımlarında verici fazdaki pH değeri 12, yakalayıcı fazdaki pH değeri ise 11' in üzerinde tutulacaktır. Böylece hem fazlar arası pH dengesi kurulmuş olacak hem de yakalayıcı faza siyanür taşınımı istenen seviyelerde gerçekleştirilerek geri kazanım verimi arttırılacaktır. Diğer taraftan siyanür iyonlarının taşınımı üzerine sıcaklığın etkisinin araştırılacağı çalışmanın ikinci aşamasında ise membran fazdaki taşıyıcı konsantrasyonu ile yakalayıcı fazdaki klorür tuzu konsantrasyonu arttırılarak siyanür taşınım verimindeki değişim incelenecektir.

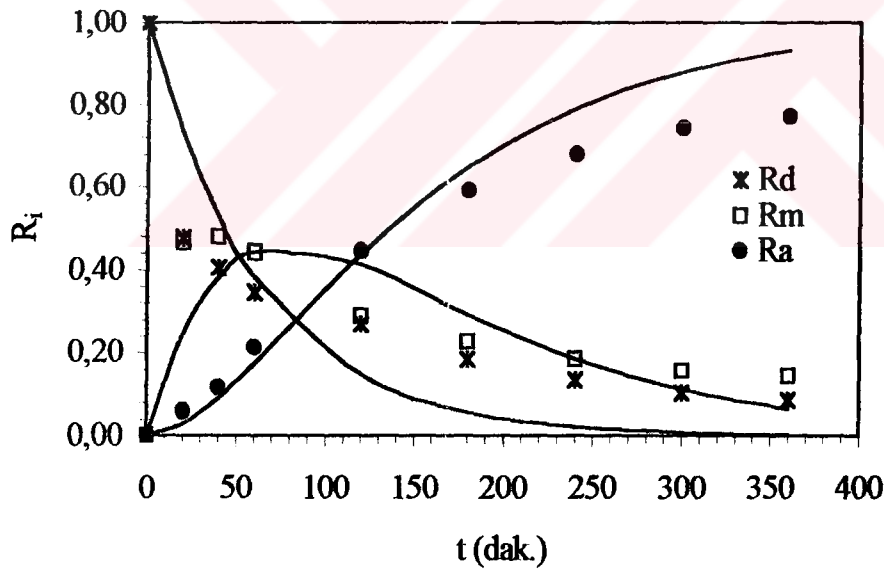
4.4.Siyanür İyonunun Çift Yönlü Taşınımı Üzerine Sıcaklığın Etkisi

4.4.1.Deneysel Çalışmalar

Siyanür iyonlarının birbirini izleyen geri dönüşümsüz iki reaksiyonla, çift yönlü taşınımı üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Bu amaçla taşıyıcı olarak 5×10^{-3} M

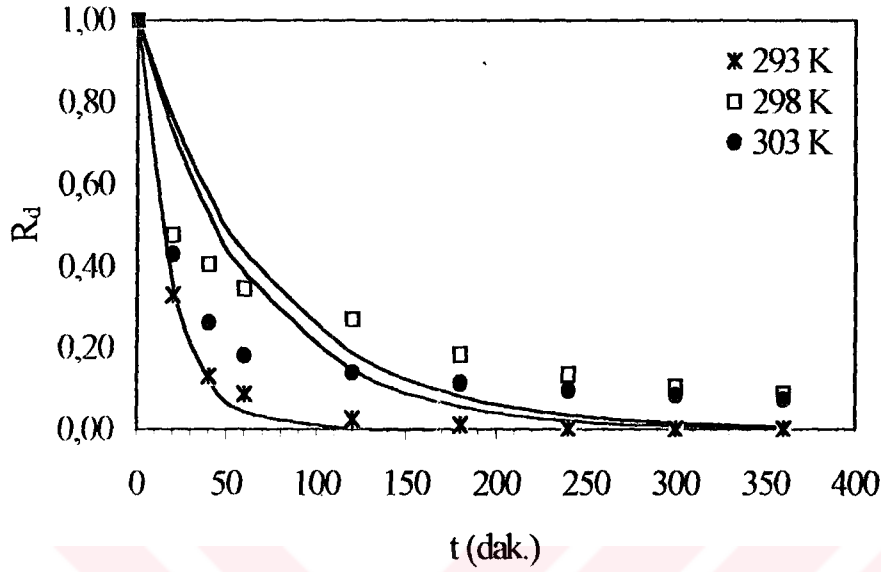
TOACI, çözücü olarak ise kloroformdan oluşan yağın sıvı membran sistemi kullanılmıştır. Sistemde sulu verici fazın pH' sı 12 ve siyanür konsantrasyonu 10 mg/l (3.84×10^{-4} M) olup verici, membran ve yakalayıcı fazlardaki çözelti miktarları sırasıyla 150, 200 ve 150 ml olarak alınmıştır. Yakalayıcı fazın pH' sı ~11.5 olup bu faza 5 M NaCl çözeltisi konarak taşınım deneylerinin gerçekleştirildiği sistemde, deney süresince, verici ve membran fazların karıştırma hızları 150 rpm' de tutulmuştur.

Siyanür iyonlarının çift yönlü taşınımı üzerine sıcaklığın etkisi; 293, 298 ve 303 $^{\circ}$ K sıcaklık değerlerinde incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda her bir fazdaki siyanür iyonlarının değişimi saptanmış, taşınım deneyleri boyunca geri dönüşümsüz kararsız durum kinetikleri belirlenmiştir. Çift yönlü taşınım kinetiğinin anlatıldığı bölümde de belirtildiği üzere taşınım deneyleri süresince; R_d ' nin zamanla logaritmik olarak azaldığı, R_a ' nın ise çift üstel olarak arttığı görülmüştür. R_m ' nin ise zamanla belli bir süre arttığı ve daha sonra azaldığı gözlenmiştir. Taşınım olayı neticesinde, 298 $^{\circ}$ K' de, elde edilen zamana bağlı R_d , R_m ve R_a eğrileri Şekil 4.7' de gösterilmiştir.

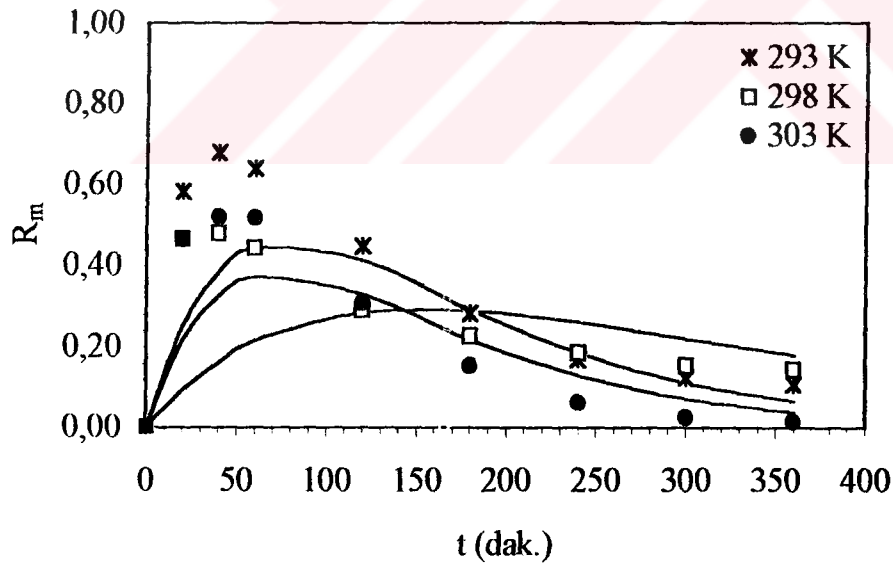


Şekil 4.7. 298 $^{\circ}$ K' de, Siyanür İyonlarının R_d , R_m ve R_a Fazlarında Çift Yönlü Taşınımının Zamanla Değişimi

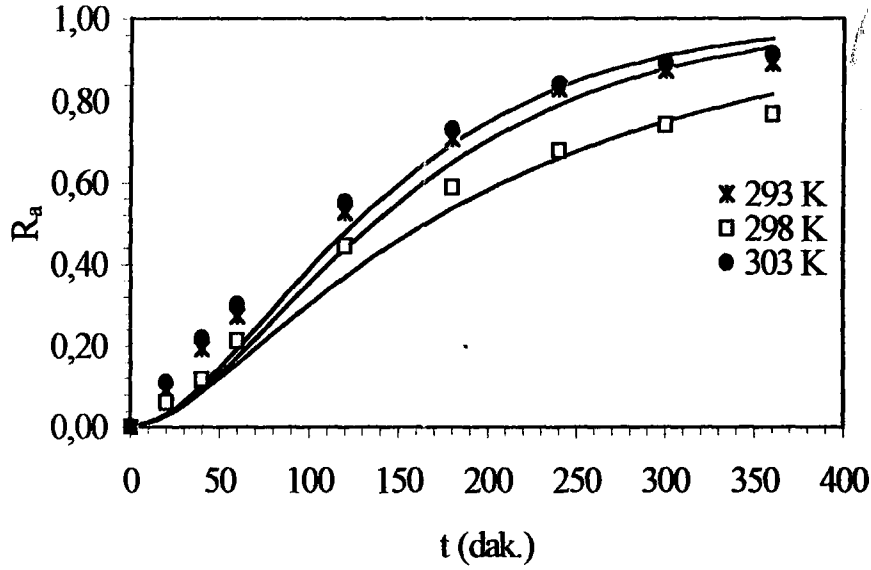
Deneysel çalışmalar neticesinde, siyanür iyonlarının yığın sıvı membran sistemi ile taşınımının sıcaklığa bağlı olarak R_d , R_m ve R_a fazlarındaki değişimi sırasıyla Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’ da gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Farklı Sıcaklıklarda Verici Fazdaki (R_d) Siyanür İyonlarının Zamanla Değişimi



Şekil 4.9. Farklı Sıcaklıklarda Membran Fazdaki (R_m) Siyanür İyonlarının Zamanla Değişimi



Şekil 4.10. Farklı Sıcaklıklarda Yakalayıcı Fazdaki (R_a) Siyanür İyonlarının Zamanla Değişimi

Yukarıda verilen eğriler beraberce değerlendirildiklerinde; deneysel çalışmalar neticesinde, 360 dakikalık reaksiyon süresi sonunda siyanür iyonlarının taşınım ve geri kazanım verimleri: 293 °K' lik sıcaklıkta % 99.99 ve % 89.3, 298 °K' lik sıcaklıkta % 91.4 ve % 77 ve 303 °K' lik sıcaklıkta ise % 92.8 ve % 91.4 olarak gerçekleşmiştir. Bu sonuçlardan sıcaklık parametresinin sistem üzerinde etkili olduğu açıkça görülmektedir. Ne var ki, elde edilen deneysel verilerden, sıcaklık ile taşınım ve geri kazanım verimi arasında tam anlamı ile bir ilişki kurulamamıştır. Ancak, bilgisayar programı ile elde edilmiş değerlere bakıldığında, sıcaklığın azalması ile taşınım veriminin arttığı fakat geri kazanım veriminin ise azaldığı görülmektedir. Gerçekte olması gereken de bilgisayar programı ile ulaşılmış olan sonuçtur.

293 °K sıcaklığın altında çalışılmamasının başlıca nedeni organik membran içindeki taşıyıcıların düşük sıcaklıklarda çözünürlüklerinin azalmasıdır. Membran içinde çözünmeyen taşıyıcı madde ise taşınım verimini azaltmaktadır. Taşıyıcıların toksik ve kaynama noktalarının düşük olması sebebiyle de sıvı membran sistemleri için yüksek sıcaklıklar tercih edilmemektedir. Bununla beraber literatürde sıcaklık ile ilgili çok az çalışma olup taşınım deneyleri genellikle 298 °K sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Kolaylaştırılmış taşınım üzerine yapılan araştırmalar incelendiğinde, sıcaklığın taşınım verimini arttırmasının yanısıra bazı sistemlerde

düşürdüğü de görülmektedir (Kemp and Noble, 1983; Lazarova and Boyadzhiev, 1993).

Reaktörde verici-membran ve membran-yakalayıcı fazlar arasındaki temas yüzeyleri eşit alanlarda değildir. Reaktörün toplam yüzey alanı $\sim 67.9 \text{ cm}^2$ olup bunun $\sim 39.6 \text{ cm}^2$ ' si membran faz-yakalayıcı faz, $\sim 28.3 \text{ cm}^2$ si ise membran faz-verici faz ara yüzey alanıdır. Membran-yakalayıcı fazlar arası temas yüzeyi alanı, verici-membran fazlar arası temas yüzeyi alanına kıyasla $\sim 40\%$ daha büyüktür. Bu fark sebebiyle membran fazdan yakalayıcı faza siyanür iyonu taşınımı, verici fazdan membran faza taşınımına göre daha hızlı olmakta siyanür iyonları membran fazda daha kısa süre kalmaktadır. Alan farkları ayrıca, reaktör tasarımının sıvı membran sistemi ile taşınım üzerindeki etkisi bakımından da önem arz etmektedir.

Bu noktaya kadar yapılmış olan, yığın sıvı membran sistemi ile siyanür iyonlarının çift yönlü taşınımı üzerine pH ve sıcaklık etkilerinin incelendiği deneyler beraberce değerlendirildiklerinde şu önemli sonuçların dikkat çekici olduğu görülmektedir:

➤ pH ile yapılan deneylere kıyasla sıcaklık üzerine gerçekleştirilen deneylerde taşıyıcı konsantrasyonunun artırılmış olması sebebiyle siyanür iyonlarının verici fazdan her iki faza taşınımının daha yüksek seviyelerde gerçekleştiği görülmektedir.

Literatürü incelediğimizde; sıvı membran sistemi ile yapılan çalışmalarda taşıyıcı konsantrasyonunun genellikle küçük tutulduğu görülmektedir. Ancak organik membran faz içerisinde taşınması düşünülen iyonlarının etkili bir şekilde taşınımının sağlanması açısından, ortamda yeterli miktarda taşıyıcı molekül bulunması gerekmektedir. Buna karşın, yüksek miktarlardaki taşıyıcı konsantrasyonlarından da kaçınılmaktadır. Çünkü bu durum organik membran fazın viskozitesini arttırmakta ve membran fazın şişmesine neden olmaktadır. Viskozitesi artan membran fazdan, iyonların taşınımı ise güçleşmektedir (Frost and Pearson, 1953).

➤ Sıcaklıkla ilgili deneysel çalışmalar neticesinde, yakalayıcı faza taşınımının yüksek seviyelerde olması dolayısıyla siyanür iyonlarının geri kazanımı mümkün olmaktadır. Bu da, pH ile yapılan deneylere nazaran yakalayıcı fazdaki klorür tuzu konsantrasyonunun artırılmış olmasından ileri gelmektedir. Sonuç olarak; yakalayıcı

faza siyanür iyonlarının taşınım veriminin, yakalayıcı fazdaki tuz konsantrasyonu ile arttığı görülmektedir. Uygulamada, optimum tuz konsantrasyonunun saptanmasına ilave olarak uygun tuz türünün saptanması yoluna da gidilebilir.

➤ Sıvı membran sistemi siyanür iyonlarının taşınımı üzerinde sıcaklık önemli bir parametredir. Ancak elde edilen deneysel verilerden, sıcaklık ile taşınım ve geri kazanım verimi arasında tam anlamı ile bir ilişki kurulamamaktadır. Ancak, bilgisayar programı ile elde edilmiş değerlere bakıldığında, sıcaklığın azalması ile taşınım veriminin arttığı fakat geri kazanım veriminin ise azaldığı görülmektedir. Bu sebeple de deneysel çalışmalardan elde edilen verilerle bilgisayar programı ile hesaplanmış olan değerler arasında bazı farklılıklar olduğu açıktır. Bu durum, esas itibariyle, çalışma sırasında her bir fazda istenen sıcaklık değerlerinin sağlanamamış olmasından ileri gelmektedir. Çalışmada, reaktör sistemi bir ısı sirkülatörü vasıtasıyla dış kısımdan sabit sıcaklıkta su geçirilerek ısıtılmaktadır. Ancak çalışma sırasında ortam sıcaklığının çalışılan sıcaklıklardan farklı değerlerde olması (20 ve 30 °C' lik çalışma sıcaklıklarında ortam havası sıcaklığı 19-23 °C; 25 °C' lik çalışma sıcaklığında ise ortam havası sıcaklığı 14-16 °C arasında değişmektedir) sebebiyle reaktör ile ortam havası arasında bir ısı alışverişi meydana gelmekte ve dolayısıyla her bir fazda istenen sabit sıcaklık değerlerine ulaşamamaktadır. Diğer taraftan da, çalışılan sabit sıcaklık değerleri için her üç fazda farklı sıcaklık değerleri söz konusu olmaktadır. Bu noktada; kontrollü bir çalışmanın gerçekleştirilebilmesi ve sistemin sıcaklık stabilitesinin sağlanması suretiyle istenen taşıma verimlerine ulaşılabilmesi amacıyla, gerek laboratuvar çalışmalarında gerekse uygulamalarda daha hassas bir reaktör sisteminin tasarlanması gerekmektedir. Bu amaçla da, her bir fazda istenen sabit sıcaklık değerlerinin sağlanabilmesi amacıyla reaktör düzeneği sıcaklık sensörleri ile desteklenmelidir.

Bu husus dikkate alınarak; karıştırma hızının etkisinin araştırılacağı çalışmanın üçüncü aşamasında konu ile ilgili ölçümler, ortam havası sıcaklığının, çalışmanın her bir adımı için yaklaşık olarak aynı değerlerde seyredeceği zamanlarda gerçekleştirilecektir.

4.4.2.Kinetik Parametrelerin Analizi

Yığın sıvı membran sistemi ile siyanür iyonlarının çift yönlü taşınımı üzerine, sıcaklığın etkisinin araştırıldığı bu aşamada; çalışma süresince elde edilen deneysel sonuçlardan hareketle her bir fazdaki siyanür iyonlarının değişimi saptanmış, bu verilerin iterasyon programında çözümlenmesi suretiyle de taşınım deneyleri boyunca geri dönüşümsüz kararsız durum kinetikleri analiz edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.3' te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı Sıcaklıklarda Siyanür İyonlarının Çift Yönlü Taşınımı İçin

Kinetik Parametreler

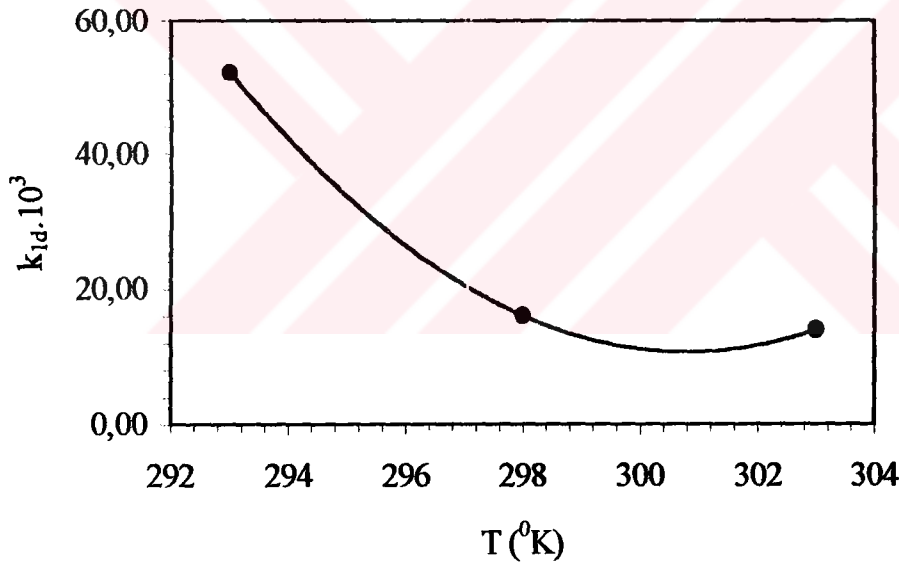
T (°K)	$k_{1d} \cdot 10^3$ (dak ⁻¹)	$k_{2m} \cdot 10^3$ (dak ⁻¹)	$k_{2a} \cdot 10^3$ (dak ⁻¹)	$R_{m,max}$	t_{max} (dak.)	k_{1d}/k_{2m}
293	52.21±0.021	8.074±0.325	33.000±0.136	0.711	42.293	6.466
298	16.00±0.141	9.106±0.11	9.900±0.095	0.475	81.760	1.757
303	13.90±0.202	13.200±0.138	13.000±0.077	0.377	73.817	1.053

Farklı sıcaklıklarda yapılan taşınım deneyleri sonucunda siyanür iyonlarının membran faz içine sızma hız sabiti k_{1d} değerinin sıcaklık azaldıkça arttığı, membran çıkış hız sabitlerinden k_{2m} ' in azaldığı, k_{2a} ' nin ise önce azaldığı sonrasında arttığı görülmektedir. Membran giriş hızı ile membran çıkış hızları arasındaki farkın çok büyük olması sebebiyle k_{1d}/k_{2m} oranı sıcaklık azaldıkça artmaktadır. Diğer taraftan $R_{m,max}$ ' in sıcaklık azaldıkça arttığı, t_{max} ' in ise önce arttığı sonrasında ise azaldığı görülmektedir.

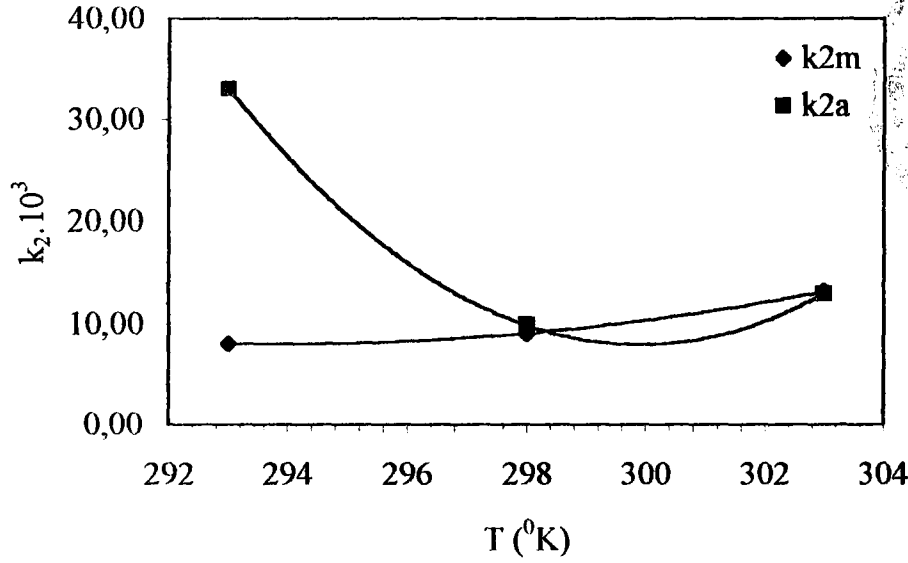
8 adet ölçüm değerinden hareketle hesaplanmış olan giriş ve çıkış hız sabitleri beraberce değerlendirildiklerinde, membran çıkış hız sabitinin (k_{2m}) yani taşıyıcı-siyanür kompleksinin membran faz içerisinden yakalayıcı faza doğru olan hareketinin taşınım ve dolayısıyla da geri kazanım işlemi için sınırlayıcı faktör olduğu görülmektedir. Özellikle 293 ve 298 °K için bu durum söz konusudur. 303 °K' de sınırlayıcı faktör olarak zayıfta olsa yakalayıcı faza siyanür geçişini simgeleyen membran çıkış hız sabiti olmaktadır. Diğer taraftan verici fazdan yakalayıcı faza en fazla iyon taşınımı 293 °K' de gerçekleşmektedir ki, bu sıcaklıkta k_{1d} ile k_{2m} ve k_{2a} arasında belirgin fark görülmektedir.

Sıcaklık azaldıkça taşınım veriminin artması ve geri kazanım veriminin azalması ile $R_{m,max}$ değerinin de arttığı görülmekte, bu da siyanür iyonlarının membran fazda birikimine sebep olmaktadır. Aynı şekilde bu durum k_{1d}/k_{2m} oranını da arttırmaktadır. Yani sıcaklığın azalması ile membran içerisine siyanür iyonu sızma hızı, membran içerisinde siyanür iyonlarının taşınım hızından daha fazla olmaktadır ki, bu da sıcaklığın azalması ile membran fazda siyanür iyonu birikiminin diğer sıcaklık değerlerinden daha fazla olduğunu ispatlamaktadır.

Şekil 4.11' de, membran giriş hızı sabiti k_{1d} ' nin; Şekil 4.12' de ise membran çıkış hız sabitleri k_{2m} ve k_{2a} ' nin sıcaklık ile değişimi gösterilmiştir. Elde edilen verilerin değerlendirilmesi neticesinde, her bir hız sabiti ile sıcaklık arasında istatistiki açıdan polinomal yapıda bir ilişki olduğu saptanmıştır. Bu ilişki, regresyon katsayısı ile istatistiki kuvvet derecesi belirlenmek suretiyle matematiksel olarak formüle edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.4' te verilmiştir.



Şekil 4.11. Membran Giriş Hız Sabiti k_{1d} ' nin Sıcaklık ile Değişimi



Şekil 4.12. Membran Çıkış Hız Sabitleri k_{2m} ve k_{2a} 'nın Sıcaklık ile Değişimi

Çizelge 4.4. Kinetik Parametreler ile Sıcaklık Arasındaki Matematiksel Bağlılıklar

	T	R ²
k_{1d}	$y = 0,6822x^2 - 410,42x + 61740$	1.0
k_{2m}	$y = 0,0612x^2 - 35,986x + 5294,7$	1.0
k_{2a}	$y = 0,524x^2 - 314,3x + 47139$	1.0

Deneysel verilerden elde edilmiş ve Çizelge 4.3' te verilmiş olan kinetik parametrelerden hareketle, taşınım deneyleri sonucunda elde edilen membran giriş ve çıkış akı ($J_{d,max}$ ve $J_{a,max}$) değerleri ile reaksiyon süresi sonunda ulaşılan R_d , R_m ve R_a değerleri Çizelge 4.5' te gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Taşınım Deneyleri Sonucunda Membran Giriş ve Çıkış Akı Değerleri ile Reaksiyon Süresi Sonunda R_d , R_m ve R_a Değerleri

T (°K)	$-J_{d,max} \cdot 10^3$ (dak ⁻¹)	$J_{a,max} \cdot 10^3$ (dak ⁻¹)	R_d	R_m	R_a
293	5.740	15.005	0.003	0.179	0.818
298	4.330	4.542	0.005	0.064	0.931
303	4.980	4.943	0.007	0.038	0.955

Membran giriş ve çıkış hız sabitlerine göre hesaplanan membran giriş ve çıkış maksimum akı değerleri 293 °K hariç birbirlerine çok yakın değerlerde olup sıcaklık azaldıkça önce azalmakta sonrasında ise artmaktadır. Bu durum, sıcaklık azaldıkça hem verici fazdan membran faza hem de membran fazdan yakalayıcı faza siyanür iyonu taşınım veriminin artması demektir. Ancak, daha önce belirtildiği üzere siyanür iyonlarının membran içerisinde taşınımının kısıtlanması sebebiyle 293 °K' de en iyi taşınım verimi elde edilmesine karşılık membran faza geçen bu iyonlar yakalayıcı faza aynı oranda taşınmamaktadır. Bu sebeple en iyi taşınım verimine ulaşılan 293 °K' de en az geri kazanım verimine ulaşılmaktadır. Zira R_d , R_m ve R_a değerlerinin sıcaklık ile değişimleri, bu durumu açıkça desteklemektedir.

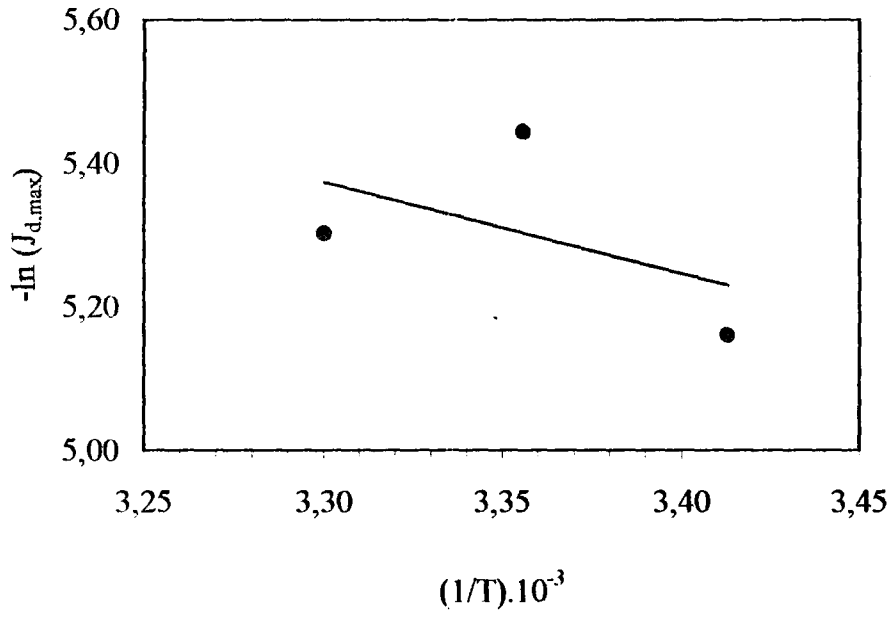
4.4.3. Aktivasyon Enerjisi

Membran giriş ve çıkış akılarının maksimum değerleri, membran giriş ve çıkış hız sabitlerine bağlı olup sıcaklığın fonksiyonudur. Aktivasyon enerjisi (E_a), (3.4) bağıntısına göre, $\ln(J)$ ' nin $(1/T)$ ' ye karşı çizilen doğru denkleminde hesaplabilir:

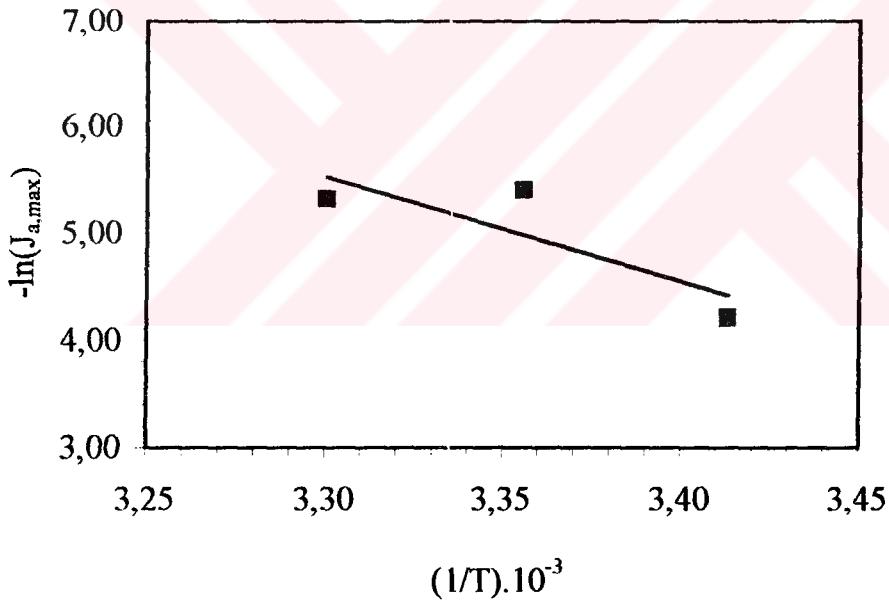
$$\ln(J) = \ln(B) - \frac{E_a}{R_g} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4.4)$$

Çalışılan üç sıcaklık değerinin her biri dikkate alınarak giriş ve çıkış akı değerleri için aktivasyon enerjileri saptanmıştır. Buna göre, membran giriş ve çıkış maksimum akı değerleri için aktivasyon enerji değerleri, sırasıyla ~10.5 kcal/mol (~2.51 kJ/mol) ve sırasıyla ~81.4 kcal/mol (~19.5 kJ/mol) olarak bulunmuştur.

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14' de $\ln(J_{d,max})$ ve $\ln(J_{a,max})$ ' ın $(1/T)$ ' ye karşı çizilen grafiğinden de anlaşılaacağı üzere hesaplanan aktivasyon enerji değerinden hareketle sıcaklığın, siyanür iyonlarının taşınım hız sabitleri üzerine etkisi olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13. Siyanür İyonunun Taşınımı için Membran Giriş Akısına Göre Arrenhius Eğrisi



Şekil 4.14. Siyanür İyonunun Taşınımı için Membran Çıkış Akısına Göre Arrenhius Eğrisi

E_a değeri, difüzyon veya reaksiyon kontrol adımlarında bir indikatör olarak kullanılmaktadır. Kimyasal reaksiyonla kontrol edilen proseslerde gerçek hız sabitleri üzerine sıcaklığın etkisi sebebiyle E_a değeri yüksek, difüzyon kontrollü proseslerde ise

E_a değeri oldukça düşük olmaktadır. Difüzyon kontrollü prosesler için E_a değeri 5 kcal/mol' ün altında, kimyasal reaksiyon kontrollü proseslerde ise 10 kcal/mol' ün üzerindedir (Draxler, 1983; Ihm et al., 1988). Elde edilen aktivasyon enerji değerleri, Bölüm 2.5.4.1' de verilen Şekil 2.11' e göre değerlendirildiğinde, sistemin kimyasal kompleksleşme reaksiyonu kontrollü olduğu görülür. Ancak membran giriş maksimum akı değeri göz önüne alındığında, farklı çalışma şartları için siyanür iyonlarının verici fazdan membran faza taşınımının difüzyon kontrollü olabileceği hususu da dikkatten kaçırılmamalıdır.

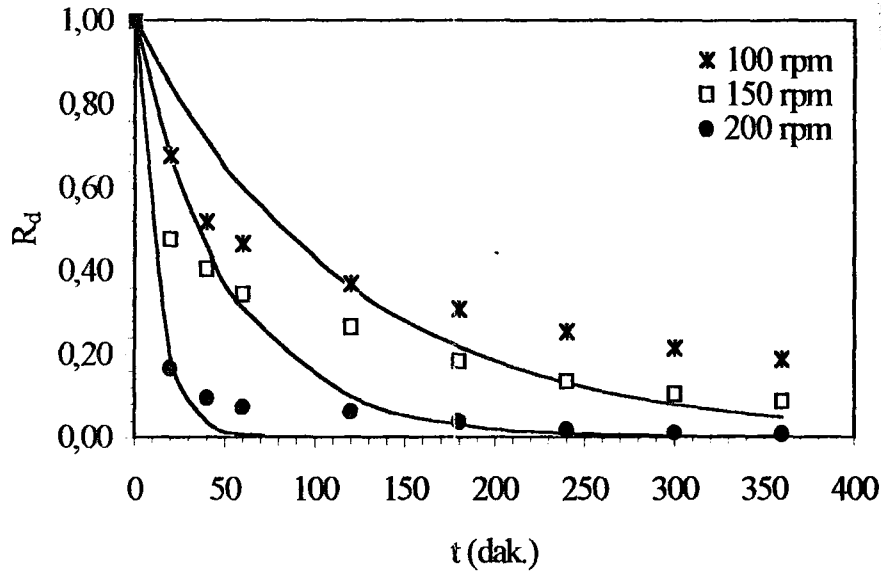
4.5.Siyanür İyonunun Çift Yönlü Taşınımı Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi

4.5.1.Deneysel Çalışmalar

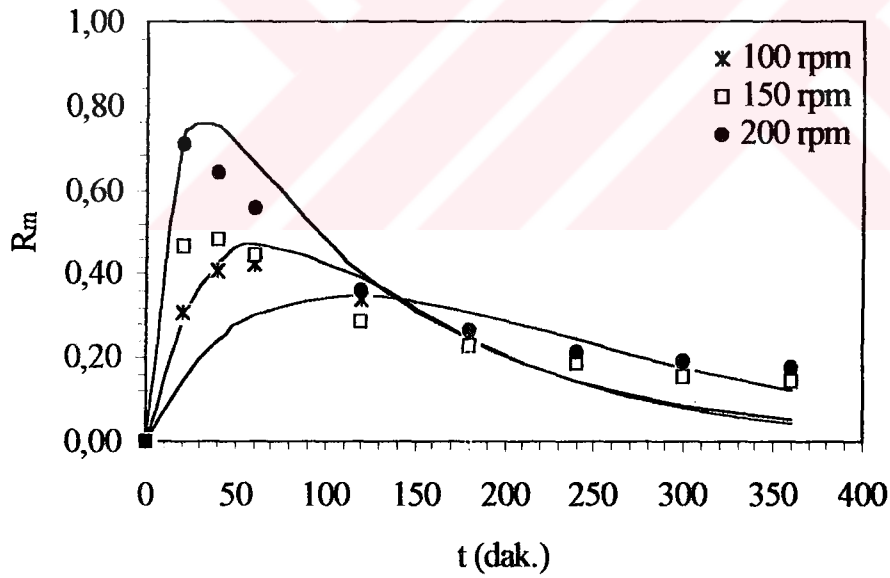
Siyanür iyonlarının birbirini izleyen geri dönüşümsüz iki reaksiyonla, çift yönlü taşınımı üzerine karıştırma hızının etkisi incelenmiştir. Bu amaçla taşıyıcı olarak 5×10^{-3} M TOACl, çözücü olarak ise kloroformdan oluşan yığın sıvı membran sistemi kullanılmıştır. Sistemde sulu verici fazın pH' sı 12 ve siyanür konsantrasyonu 10 mg/l (3.84×10^{-4} M) olup verici, membran ve yakalayıcı fazlardaki çözelti miktarları sırasıyla 150, 200 ve 150 ml olarak alınmıştır. Yakalayıcı fazın pH' sı ~ 11.5 olup bu faza 5 M NaCl çözeltisi konarak taşınım deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Siyanür iyonlarının çift yönlü taşınımı üzerine karıştırma hızının etkisi; 100, 150 ve 200 rpm değerlerinde incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda her bir fazdaki siyanür iyonlarının değişimi saptanmış, taşınım deneyleri boyunca geri dönüşümsüz kararsız durum kinetikleri belirlenmiştir.

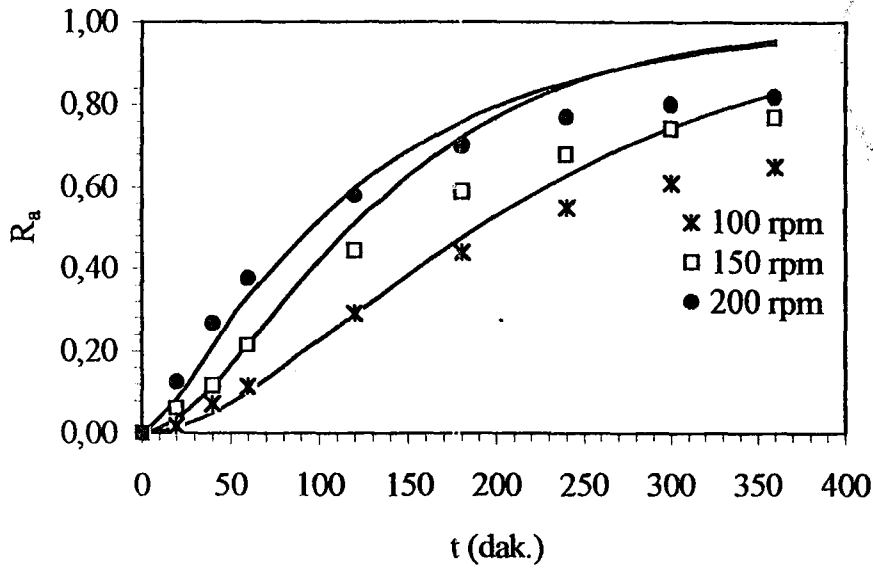
Deneysel çalışmalar neticesinde, siyanür iyonlarının yığın sıvı membran sistemi ile taşınımının karıştırma hızına bağlı olarak R_d , R_m ve R_a fazlarındaki değişimi sırasıyla Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17' de gösterilmiştir.



Şekil 4.15. Farklı Karıştırma Hızlarında Verici Fazdaki (R_d) Siyanür İyonlarının Zamanla Değişimi



Şekil 4.16. Farklı Karıştırma Hızlarında Membran Fazdaki (R_m) Siyanür İyonlarının Zamanla Değişimi



Şekil 4.17. Farklı Karıştırma Hızlarında Yakalayıcı Fazdaki (R_a) Siyanür İyonlarının Zamanla Değişimi

Yukarıda verilen eğriler beraberce değerlendirildiklerinde, karıştırma hızı arttıkça siyanür iyonlarının taşınım ve geri kazanım verimlerinin arttığı görülür. 360 dakikalık reaksiyon süresi sonunda siyanür iyonlarının taşınım ve geri kazanım verimleri; 100 rpm' lik karıştırma hızında % 81.4 ve % 65, 150 rpm' lik karıştırma hızında % 91.4 ve % 77 ve 200 rpm' lik karıştırma hızında ise % 99.35 ve % 82 olarak gerçekleşmiş olup elde edilen sonuçlar literatürde verilen sonuçlarla uyum içerisinde bulunmaktadır (Cahn et al., 1978; Danesi et al., 1980; Lazarova and Boyadzhiev, 1993; Szpakowska, 1994; Kobya vd., 1998).

Sıvı membran sistemi ile iyonların taşınımı işleminde, fazlar arasındaki difüzyon etkilerinin minimuma indirgenmesi önemlidir. Çift yönlü taşınım sisteminde fazlar arasındaki mevcut ara yüzeylerde yüksek karıştırma hızlarından dolayı deformasyonlar meydana gelmekte olup taşınım sistemlerinde karıştırma hızının optimize edilmesi gerekmektedir. Bu noktada, membran fazın iki sıvı faz ile teması söz konusu olduğundan yüksek karıştırma hızlarında fazların birbirine karışması olasılığı mutlaka göz önünde bulundurulmalıdır. Fazların karışması olayı, organik membran fazdan emülsiyon damlacıkları şeklinde kayıplar olması ve bu damlacıkların diğer iki faza geçmesi diye tanımlanır. Bu durum taşınım verimini düşürmesinin yanı sıra sistemin kontrolünü de zorlaştırmaktadır. Bu çalışmada, fazların 300 rpm' lik bir karıştırma hızı seviyesinde birbirine karışabileceği görülmüş, 350 rpm seviyesinde karışma işleminin

meydana geldiği saptanmıştır. Sistem 100-200 rpm' lik karıştırma hızı aralığında çalıştırıldığından, çalışma sırasında fazların karışımından ileri gelen bir problem ile karşılaşılmamıştır.

Sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmanın ikinci aşamasından elde edilen verilerden hareketle; reaktör sistemi ile ortam havası arasındaki ısı alışverişi sebebiyle ısı kaybı meydana gelmesi ve bu sebeple de her bir fazda istenen sıcaklık değerlerinin sağlanamaması hususu dikkate alınarak karıştırma hızının etkisinin incelendiği bu aşamadaki deneysel çalışmalar, eşit ortam sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Zira karıştırma hızı etkisi üzerine elde edilen sonuçların literatürle uyum içerisinde bulunması, sıcaklığın sistem üzerinde etkili bir parametre olduğunu ve sistemin kontrol edilebilmesi için bu parametrenin kontrol altında tutulması gerektiğini ortaya koymaktadır.

Karıştırma hızı üzerine yapılan deneysel çalışmalardan açıkça anlaşılmaktadır ki, uygulamalarda verici ve membran fazla birlikte yakalayıcı fazın da mutlaka karıştırma işlemine tabi tutulması gerektiğidir. Nitekim, bazı literatür çalışmalarında da bu durum desteklenmektedir. Yakalayıcı fazdaki iyonlar, verici fazdaki iyonlara kıyasla çok daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Yakalayıcı fazdaki iyonların karıştırma işlemine tabi tutulması da ekstraksiyon işleminde olduğu gibi bu fazdaki iyonların taşıma işlemine katılımında uyarıcı bir etki ortaya koymaktadır. Bu işlem neticesinde; membran fazdan yakalayıcı faza iyon geçişi hızlanmakta, bu da, membran fazdaki taşınacak iyon miktarının azalmasına ve dolayısıyla verici fazdan membran faza daha çok miktarda iyon geçmesine imkan vermektedir. Sonuç olarak yakalayıcı fazın karıştırma işlemine tabi tutulması, reaksiyon süresini azaltmakta veya aynı reaksiyon süresi için taşınım ve geri kazanım verimlerini arttırmaktadır.

4.5.2. Kinetik Parametrelerin Analizi

Yığın sıvı membran sistemi ile siyanür iyonlarının çift yönlü taşınımı üzerine karıştırma hızının etkisinin araştırıldığı bu aşamada; çalışma süresince elde edilen deneysel sonuçlardan hareketle her bir fazdaki siyanür iyonlarının değişimi saptanmış, bu verilerin iterasyon programında çözümlenmesi suretiyle de taşınım deneyleri

boyunca geri dönüşümsüz kararsız durum kinetikleri analiz edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı Karıştırma Hızlarında Siyanür İyonlarının Çift Yönlü Taşınımı İçin Kinetik Parametreler

ω (rpm)	$k_{1d} \cdot 10^3$ (dak ⁻¹)	$k_{2m} \cdot 10^3$ (dak ⁻¹)	$k_{2a} \cdot 10^3$ (dak ⁻¹)	$R_{m,max}$	t_{max} (dak.)	k_{1d}/k_{2m}
100	8.50±0.144	9.320±0.106	9.320±0.055	0.351	112.313	0.912
150	19.40±0.136	11.100±0.096	11.000±0.129	0.474	67.268	1.748
200	81.80±0.044	8.500±0.090	8.500±0.082	0.769	30.890	9.624

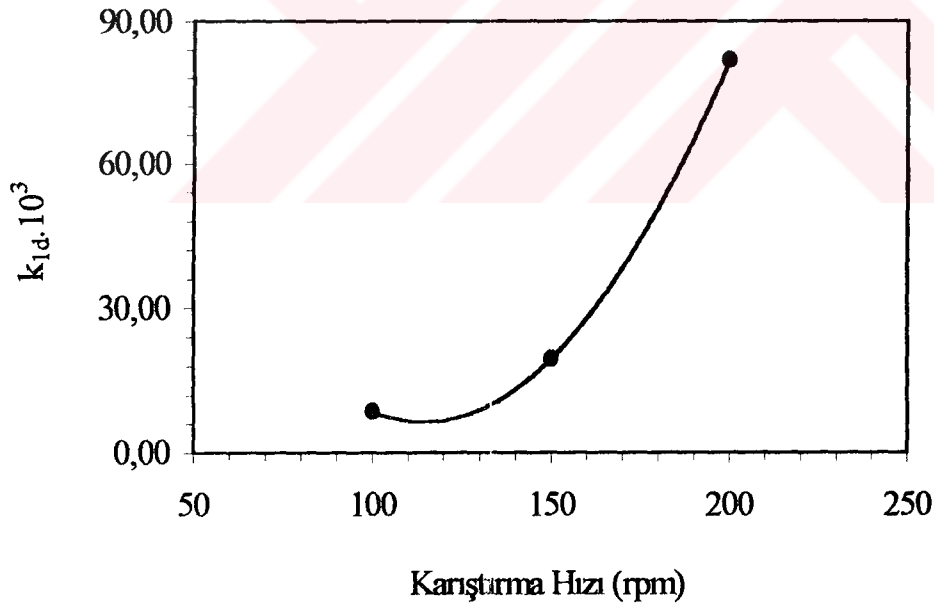
Farklı karıştırma hızlarında yapılan taşınım deneyleri süresince siyanür iyonlarının membran faz içine sızma hız sabiti k_{1d} değerlerinin karıştırma hızı ile arttığı, membran çıkış hız sabitleri k_{2m} ve k_{2a} değerlerinin ise önce arttığı sonrasında ise azaldığı; özellikle 200 rpm karıştırma hızında, diğerlerine kıyasla en yüksek taşınım ve ayırım verimine ulaşıldığı görülmektedir.

8 adet ölçüm değerlerinden hareketle hesaplanmış olan giriş ve çıkış hız sabitleri beraberce değerlendirildiklerinde; 100 rpm karıştırma hızında membran giriş hız sabiti k_{1d} ' nin, 150 ve 200 rpm' lik karıştırma hızlarında ise membran çıkış hız sabitleri k_{2m} ve k_{2a} ' nin taşınım ve dolayısıyla da geri kazanım işlemi için sınırlayıcı faktör olduğu görülmektedir. Bu da, karıştırma hızının artması ile taşıyıcı siyanür kompleksinin, hem karıştırma işlemine tabi tutulmasına rağmen membran faz içerisindeki taşınımının hem de karıştırma işleminin yapılmadığı yakalayıcı faza membran fazdan taşınımının sınırlayıcı etki yaptığını ortaya koymaktadır. Buradan hareketle; yakalayıcı fazın da diğer iki faz gibi karıştırma işlemine tabi tutulması sonucunda, sistemdeki taşınımın daha kontrollü bir şekilde gerçekleştirilebileceği açıkça görülmektedir. Diğer taraftan her bir karıştırma hızı değerinde; membran çıkış hız sabitleri birbirlerine çok yakın değerlerde bulunmasına rağmen, membran giriş hız sabitinin artan karıştırma hızı ile artması verici fazdan membran faza ve membran fazdan yakalayıcı faza siyanür iyonları taşınım verimini arttırmaktadır. Ancak membran fazda artan karıştırma hızı ile birikim de artmaktadır.

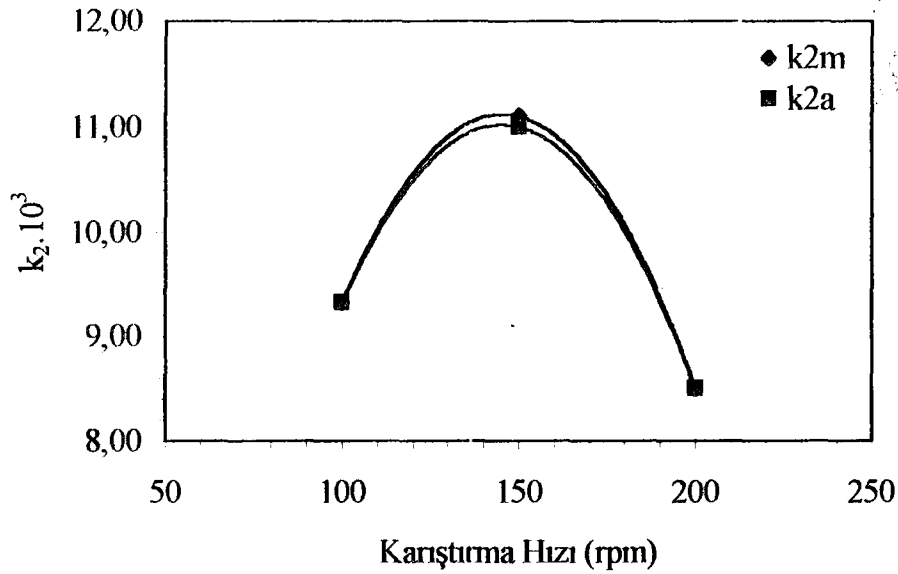
Karıştırma hızı arttıkça hem taşınım hem de geri kazanım veriminin artması ile $R_{m,max}$ değerinin arttığı ki bu membran fazda birikimin artması sebebiyledir, t_{max} değerinin ise azaldığı görülmektedir. Ayrıca k_{1d}/k_{2m} oranı, taşınım ve geri kazanım verimine ilave olarak membrandaki siyanür iyonu birikiminin de artması sebebiyle karıştırma hızı ile artmaktadır.

Sonuç olarak, taşınım ve geri kazanım işlemleri üzerine karıştırma hızının oldukça etkili bir parametre olduğu, bu amaçla sistemin stabil bir durumda kontrol altında tutabilmesi için kinetik açıdan bir denge oluşturulması ve öncelikle her üç fazın karıştırma işlemine tabi tutulması gerektiği belirlenmiştir.

Şekil 4.18' de, membran giriş hızı sabiti k_{1d} ' nin; Şekil 4.19' da ise membran çıkış hız sabitleri k_{2m} ve k_{2a} ' nin karıştırma hızı ile değişimi gösterilmiştir. Elde edilen verilerin değerlendirilmesi neticesinde, her bir hız sabiti ile karıştırma hızı arasında istatistiki açıdan polinomal yapıda bir ilişki olduğu saptanmıştır. Bu ilişki, regresyon katsayısı ile istatistiki kuvvet derecesi belirlenmek suretiyle matematiksel olarak formüle edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.7' de verilmiştir.



Şekil 4.18. Membran Giriş Hız Sabiti, k_{1d} ' nin Karıştırma Hızı İle Değişimi



Şekil 4.19. Membran Çıkış Hız Sabitleri, k_{2m} ve k_{2a} 'nın Karıştırma Hızı İle Değişimi

Çizelge 4.7. Kinetik Parametreler ile Karıştırma Hızı Arasındaki Matematiksel

Bağıntılar

	ω	R^2
k_{1d}	$y = 0,0103x^2 - 2,357x + 141,2$	1.0
k_{2m}	$y = -0,0009x^2 + 0,2546x - 7,38$	1.0
k_{2a}	$y = -0,0008x^2 + 0,2426x - 6,58$	1.0

Deneyisel verilerden elde edilmiş ve Çizelge 3.6' da verilmiş olan kinetik parametrelerden hareketle, taşınım deneyleri sonucunda elde edilen membran giriş ve çıkış akı ($J_{d,max}$ ve $J_{a,max}$) değerleri ile reaksiyon süresi sonunda ulaşılan R_d , R_m ve R_a değerleri Çizelge 4.8' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. Taşınım Deneyleri Sonucunda Membran Giriş ve Çıkış Akı Değerleri ile Reaksiyon Süresi Sonucunda R_d , R_m ve R_a Değerleri

ω (rpm)	$-J_{d,max} \cdot 10^3$ (dak ⁻¹)	$J_{a,max} \cdot 10^3$ (dak ⁻¹)	R_d	R_m	R_a
100	3.27	3.272	0.047	0.124	0.829
150	5.26	5.233	0.001	0.041	0.957
200	6.54	6.537	0.000	0.052	0.948

Membran giriş ve çıkış hız sabitlerinden hesaplanan membran giriş ve çıkış maksimum akı değerleri, çalışılan her bir karıştırma hızı değeri için birbirlerine çok yakın değerlerde olup karıştırma hızı ile artmaktadır. Bu durum karıştırma hızı arttıkça, hem verici fazdan membran faza hem de membran fazdan yakalayıcı faza siyanür iyonu taşınım veriminin artması demektir. Nitekim, R_d , R_m ve R_a değerlerinin karıştırma hızı ile değişimleri, bu durumu açıkça desteklemektedir.

3.6.Değerlendirmeler

Sulu ortamdan siyanür iyonlarının sıvı membran prosesi ile taşınımının incelendiği bu çalışmanın ilk aşamasında, taşınım prosesi için sıvı membran sisteminde kullanılacak taşıyıcı ve çözücü türünün belirlenmesi amacıyla ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir:

Bu deneylerin ilk adımını oluşturan ve en uygun taşıyıcı türünün belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiş olan ekstraksiyon işlemlerinde, farklı karbon atom sayılarına veya anyonlara sahip kuaterner amonyum tuzları kullanılmıştır. Kullanılan taşıyıcılar içerisinde özellikle tetra oktil amonyum klorür (TOACl) ve tetra butil amonyum bromür (TBABr) tuzlarının, siyanür iyonlarının taşınımında çok etkili olduğu gözlenmiş ve en iyi ekstraksiyon verimine TOACl ile ulaşılmıştır. Genel anlamda bakıldığında; kuaterner bileşiklerin seçiminde, karbon zincir uzunluğu veya karbon atom sayısının yanı sıra merkez atomunun, karbon zincirindeki fonksiyonel grupların ve bağlı bulunan anyonların da etkili olabildiği görülmektedir. Bu çok yönlü etki potansiyeline rağmen kuaterner amonyum tuzları, hem ucuz hem de kolay rejenere edilebilmeleri sebebiyle sıvı membran sistemleri için uygun taşıyıcılar olarak tercih edilmektedir.

Deneylerin ikinci adımını oluşturan ve en uygun çözücü türünün belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiş olan ekstraksiyon işlemlerinde, halojenli çözücüler ile alkan ve aromatik tipi çözücüler kullanılmıştır. Halojenli çözücü olarak diklorometan ve kloroform, alkan tipi çözücü olarak hekzan ve kerosen, aromatik tipi çözücü olarak ise toluenin kullanıldığı sistemde halojenli çözücüler ile alkan ve aromatik olanlara kıyasla daha yüksek ekstraksiyon verimi elde edilmiş ve en iyi arıtma verimine kloroform ve diklorometan ile yapılan ekstraksiyon işlemleri neticesinde ulaşılmıştır.

Elde edilen deneysel verilerden hareketle; yoğunluğu 1' den büyük olan ($d > 1$) çözücülerin, ekstraksiyon ile siyanür gideriminde daha etkili olduğu ve bu tip çözücüler ile daha iyi sonuçlara ulaşıldığı saptanmış ve çözücü yoğunluğu arttıkça siyanür giderim veriminin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, yoğunluğu 1' den küçük olan çözücüler için tasarlanmış olan sıvı membran sistemi ile bir çalışma yapılarak gerek organik çözücü gerekse kimyasal taşıyıcının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiş olan ekstraksiyon deneylerinin, sıvı membran sistemi için ön belirleyici bir çalışma olarak kullanılabileceğı ortaya konmuştur.

Sulu ortamdan siyanür iyonlarının sıvı membran prosesi ile taşınımının incelendiğı bu çalışmanın ikinci aşamasında, sıvı membran proses olarak yığın sıvı membran sistemi kullanılmış ve taşınım prosesi üzerine pH, sıcaklık ve karıştırma hızı parametrelerinin etkisi incelenmiştir:

Siyanür iyonlarının çift yönlü taşınımı üzerine pH' nın etkisinin araştırıldığı birinci adımda, ilk olarak pH' ya bağılı siyanür iyonunun değışimi incelenmiştir. Bu amaçla yapılan literatür taraması neticesinde sulu ortamdaki serbest siyanür iyonlarının; pH=6-12 aralığında HCN' e dönüştüğü, 12' den büyük pH değerlerinde dönüşüm olmadığı ve $pH \leq 6$ ' da ise sulu ortamdaki serbest siyanür iyonlarının %100' ünün HCN' e dönüşerek ortamdan uzaklaştığı belirlenmiştir. Bu sebeple sistemde $pH < 12$ ' lik çalışma şartlarında, siyanür iyonlarının hem taşınım hem de HCN' e dönüşüm suretiyle ortamdan uzaklaşmaları sebebiyle pH azaldıkça, verici fazdaki siyanür giderim veriminin arttığı, yakalayıcı fazdaki siyanür geri kazanımının ise azaldığı tespit edilmiştir. Ancak, hem sistemdeki giderimin sadece taşınım ile gerçekleşmiyor olması hem de kütle dengesinden hesaplanan membran fazdaki siyanür iyonu konsantrasyonunun saptanamaması sebebiyle taşınım prosesi için kinetik parametreler belirlenememiştir. Bu husus gereğı, gerek sistemdeki siyanür geri kazanımını arttırmak gerekse kinetik parametreleri belirleyebilmek amacıyla verici fazda $pH = 12$ ve yakalayıcı fazda $pH \approx 11.5$ olacak şekilde sıcaklık ve karıştırma hızı deneyleri gerçekleştirilmiştir. Fazlar arasındaki pH farklarının da, bir taraftan sistemi bir pH dengesine doğru götürürken diğer taraftan sistemdeki taşınım ve geri kazanım dengesini etkilediğı saptanmıştır. Sistemde fazlar arasındaki pH dengesinin kurulmasını sağlayan $[OH]^-$ iyonlarının taşınımı işleminde taşıyıcıların aktif olarak rol almadıkları

belirlenmiş ve bu sebeple de $[OH]^-$ iyonları taşınımının esasen difüzyona bağlı taşınım olduğu kabul edilmiştir. Diğer taraftan taşınım deneyleri sonucunda; membran fazdaki taşıyıcı konsantrasyonu ile yakalayıcı fazdaki klorür tuzu konsantrasyonunun düşük değerlerde kaldığı saptanmıştır. Bu noktadan hareketle; sistem üzerine sıcaklık parametresinin etkisinin inceleneceği bu aşamanın ikinci adımında, yüksek seviyelerde bir taşınım verimi elde edebilmek amacıyla hem taşıyıcı hem de klorür tuzu konsantrasyonu arttırılmıştır.

Siyanür iyonlarının çift yönlü taşınımı üzerine sıcaklığın etkisinin araştırıldığı ikinci adımda, pH ile yapılan deneylere kıyasla taşıyıcı ve klorür tuzu konsantrasyonlarının arttırılmış olması sebebiyle siyanür iyonlarının verici fazdan her iki faza yüksek seviyelerde taşınımı gerçekleştirilmiştir. Bu husus; siyanür iyonunun verici fazdan membran faza taşınımında membran fazdaki taşıyıcı konsantrasyonunun, siyanür iyonunun membran fazdan yakalayıcı faza taşınarak geri kazanımın da ise yakalayıcı fazdaki klorür tuzu konsantrasyonunun etkili bir parametre olduğunu ortaya koymaktadır. Deneysel çalışmalar neticesinde taşınım prosesi üzerine sıcaklığın etkili bir parametre olduğu ve sıcaklık azaldıkça siyanür iyonu taşınım ve geri kazanım verimlerinin arttığı gözlenmiştir. Ancak çalışılan sıcaklık değerleri ile ortam sıcaklık değerlerinin farklı olmasından kaynaklanan reaktör sistemi ile ortam havası arasındaki ısı alışverişi sebebiyle deneysel çalışmalar neticesinde saptanmış değerler ile modelden elde edilen değerlerin çakışmadığı görülmüş ve mevcut reaktör tasarımı kapsamında her iki sonuçlar arasında tam anlamıyla bir ilişkinin kurulamayacağı, yani sonuçların birbirinden farklılık göstereceği saptanmıştır. Bu sebeple, sistemdeki her bir fazın sıcaklık sensörleri ile desteklenmiş olarak reaktör düzeneğinin daha hassas bir yapıda tasarlanması ve uygulamaya konması gerektiği tespit edilmiştir. Diğer taraftan; reaktörde verici-membran ve membran-yakalayıcı fazlar arasındaki temas yüzeylerinin eşit alanlarda olmamasının sistemin taşınım ve geri kazanım dengesini etkilemesi sebebiyle reaktör tasarımının sıvı membran sistemi için önemli bir husus olduğu da ortaya konmuştur. Sistemde, sıcaklık azaldıkça membran giriş hız sabiti k_{1d} 'nin arttığı, membran çıkış hız sabitlerinden k_{2m} 'in azaldığı k_{2a} 'nin ise önce azaldığı sonrasında ise arttığı saptanmış; $R_{m,max}$ artar iken t_{max} 'in önce arttığı sonrasında ise azaldığı belirlenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilmiş verilerin değerlendirilmesi neticesinde, siyanür iyonlarının membran faza hızlı bir şekilde taşındığı ve membran

fazda birikimin az olduğu sonucuna varılmıştır. Membran giriş ve çıkış maksimum akı ($J_{d,max}$ ve $J_{a,max}$) değerlerinin sıcaklık azaldıkça arttığı gözlenmiş olup aktivasyon enerji değerleri sırasıyla, ~ 10.5 kcal/mol (~ 2.51 kJ/mol) ve ~ 81.4 kcal/mol (~ 19.5 kJ/mol) olarak hesaplanmıştır. Sıvı membran sistemlerinde, 10-50 kJ/mol arasında bir aktivasyon enerji değerinin gözlemlendiği taşınım sistemlerinin kimyasal kompleksleşme reaksiyonu kontrollü olduğu belirtildiğinden, yığın sıvı membran sistemi ile çift yönlü siyanür iyonu taşınım prosesinin kimyasal kompleksleşme reaksiyonu kontrollü olduğu belirlenmiştir.

Siyanür iyonlarının çift yönlü taşınımı üzerine karıştırma hızının etkisinin araştırıldığı üçüncü adımda, karıştırma hızının taşınım prosesi üzerinde etkili bir parametre olduğu belirlenmiş ve karıştırma hızı ile taşınım ve geri kazanım verimlerinin arttığı saptanmıştır. Membran giriş hız sabiti k_{1d} 'nin karıştırma hızı ile arttığı membran çıkış hız sabitleri k_{2m} ve k_{2a} 'nin ise önce azaldığı sonrasında ise arttığı gözlenmiştir. Sonuçta, $R_{m,max}$ ile membran giriş ve çıkış maksimum akı ($J_{d,max}$ ve $J_{a,max}$) değerleri karıştırma hızı ile artarken t_{max} 'ın azaldığı tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilmiş verilerin değerlendirilmesi neticesinde, siyanür iyonlarının membran faza hızlı bir şekilde taşındığı ve membran fazda birikimin az olduğu sonucuna varılmıştır. Diğer karıştırma hızı değerlerine kıyasla 200 rpm' de, verici fazdan membran faza yüksek bir sızma derecesi belirlenmiş olup 300 rpm' lik karıştırma hızı seviyesinde fazların birbirine karışabileceği görülmüş, 350 rpm seviyesinde karışma işleminin meydana geldiği saptanmıştır. Bu durumda, organik membran fazdan emülsiyon zerrecikleri şeklinde kayıpların oluştuğu ve bu sebeple de sistemin stabilitesinin bozulduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan yapılan deneysel çalışmalar neticesinde, verici ve membran fazla birlikte yakalayıcı fazın da karıştırma işlemine tabi tutulması gerektiği saptanmıştır. Böylece, sistemin toplam reaksiyon süresinin azalacağı veya aynı reaksiyon süresi için taşınım ve geri kazanım verimlerinin artacağı belirlenmiştir.

5.SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Hem mevcut siyanür arıtım teknolojilerinin bazı dezavantajlarının bulunması hem de sıvı membran teknolojisi ile atıksulardan siyanür iyonlarının giderilmesi konusunun daha önce araştırılmamış olması dikkate alınarak gerçekleştirilmiş olan bu çalışmada, endüstriyel proseslerden kaynaklanan bir kirletici olan siyanür iyonlarının sıvı membran sistemi ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada bir yandan siyanürün optimum giderimi amaçlanırken, diğer taraftan da kinetik model çerçevesinde, sıvı membranlar ile sulu ortamdaki siyanür iyonlarının taşınım kinetiklerinin belirlenmesi yoluna gidilmiştir. Bu amaçla sıvı membran sisteminde, taşınım ve geri kazanımdan oluşan siyanür giderim prosesi deneysel olarak izlenmiş ve elde edilen veriler bilgisayar programı ile çözümlenerek deneysel çalışmaların kinetik modele uygunluğu ortaya konmuştur.

Deneysel çalışmalar itibarıyla bu tez çalışmasında esasen iki aşama bulunmaktadır. Birinci aşama ekstraksiyon işlemlerinin gerçekleştirildiği aşama olup bu aşamada, sıvı membran sistemi için en uygun kimyasal taşıyıcı ve organik çözücünün belirlenmesi amaçlanmıştır. İkinci aşamada ise laboratuvar ölçeğinde kurulmuş bir deney düzeneğinde sıvı membran sistemi ile sulu ortamdaki siyanür iyonlarının yeterli seviyelerde giderimi ve geri kazanımı için uygun çalışma koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Buradan hareketle, sistem üzerine pH, sıcaklık ve karıştırma hızı parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Bu parametrelerin sistem üzerinde oldukça etkili olduğu saptanmış ve elde edilen deneysel verilerden kinetik model değerleri belirlenmiştir. Böylece taşınım işlemi üzerine etki eden kinetik parametreler yorumlanarak siyanür iyonları taşınımının model ile uyum içerisinde bulunduğu belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalar neticesinde, mevcut şartlar için siyanür iyonlarının sıvı membran sistemi ile optimum taşınımının; organik çözücü olarak klorofom, kimyasal taşıyıcı olarak 5×10^{-3} M tetra oktil amonyum klorür (TOACl) ve kimyasal yakalayıcı olarak ise 5 M sodyum klorür (NaCl) kullanılarak gerçekleştirilebileceği saptanmıştır. Hem pH' nın HCN' e dönüşümünü engellemek hem de siyanür iyonu geri kazanımını arttırmak amacıyla verici fazda 12 ve yakalayıcı fazda ~11.5 pH değerlerinde

alışılması gerektiği ortaya konmuştur. Diğer taraftan; siyanür iyonlarının optimum taşınımı için 293 °K’ de, optimum geri kazanımı için ise 303 °K’ de çalışılması gerektiği belirlenmiştir. Karıştırma hızı açısından ise optimum verim 200 rpm değeriinde elde edilmiştir. Tüm bu veriler ışığında, sıvı membran sistemi ile sulu ortamdan siyanür iyonlarının % 99.99 verimle taşınabileceği ve % 91.4 verimle geri kazanılabileceği saptanmıştır.

Sıvı membranlar ile sulu ortamdan siyanür iyonlarının taşınım kinetiklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada, siyanür iyonlarının yanı sıra atıksuda bulunan diğer anyonlar ve katyonlar göz önüne alınmamıştır. Bu husus dikkate alınarak uygulamalarda, atıksuların gerçek bileşimlerinin dikkate alındığı bir pilot tesis çalışması yapılarak teknolojinin uygulanabilirliğinin tam anlamıyla araştırılması gerekmektedir. Bu tür bir çalışmada ise pH, sıcaklık ve karıştırma hızının yanı sıra taşıyıcı konsantrasyonu, yakalayıcı faz türü ve konsantrasyonu, reaktör düzeneği tipi, fazlar arası yüzey alanları, faz hacim oranları, organik çözücü karışımları, organik çözücülerin fizikokimyasal özellikleri (polarite, yüzey gerilimi, viskozite v.b.) parametrelerinin etkilerinin de incelenmesinin yararlı olacağı kanısına varılmıştır.

Çalışmanın tümü itibariyle baktığımızda, siyanür gibi ileri arıtma gerektiren toksik bileşiklerin, sıvı membran prosesi ile etkili bir şekilde giderilebileceği hatta geri kazanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

Alomar, A. et al., *Occupational Dermatoses from Cutting Oils*, Contact Derm., Vol:12, pp:129-140, 1985.

American Water Works Association, *Water Quality and Treatment – A Handbook of Community Water Supplies*, Fourth Edition, McGraw-Hill Inc., 1990.

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.

APHA, AWWA, WEF, *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.

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 785,475, 07.Apr.1977, 25 pp., 1979

Babcock, W.C., Chapella, E.D. and Kelly, D.J., *Coupled Transport Membranes for Heavy Metal Recovery*, AIChE Meeting, Denver, pp:320-327, 1983.

Babcock, W.C., *Liquid Membranes for the Production of Oxygen Enriched Air*, Presented at the DoE Membrane Technol. Res. and Dev., Workshop, Clemson Univ., Clemson, SC, 1984.

Bailey, N.T. and Mahi, P., *Solvent Extraction of Aluminum from Chloride and Chloride-Fluoride Solutions with Organophosphorus Compounds (in particular, mono-nonyl phosphoric acid)* Trans.-Int. Min. Metall., Sect. C, 95 (June), C70- 8, 1986.

Beevers, M., *Chlorine and Sulfur Dioxide in the Treatment of Cyanide and Chromium Wastes*, Metal Fin. J., Vol:18, pp:232-235, 1972.

- Beyckok, M.R., *Aqueous Waste from Petroleum and Petrochemistry Plant*, Wiley and Sons Ltd., Chichester, U.K., 1967.
- Bock, J., Klein, R.R., Valint, P.L. and Ho, W.S., *Liquid Membrane Extraction of Uranium from Wet Process Phosphoric Acid-Field Process Demonstration*, AIChE Meeting, New Orleans, USA, 1981.
- Bürger, H.M. and Seebach, D., *Cation Transport Across Bulk Liquid Organic Membranes with Oligomers of (R)-3-Hydroxybutanoic Acid*, Helvetica Chim. Act., Vol:76, pp:2571-2580, 1993.
- Cahn, R.P., Li, N.N. and Midday, R.M., *Removal of Ammonium Sulfite from Wastewater by Liquid Membrane Process*, Envir. Sci. Tech., Vol:12(9), pp:1051-1056, 1978.
- 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, pp:519-527 (Eng.), 1984.
- 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.
- Cheremisinoff, P.N., *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technology*, Marcel Dekker Inc., New York, 1995.
- Chinnaswamy, R.V. and Hovey, M.H., *Kinetics of Biological Cyanide and Thiocyanate Removal*, Proc. Ind. Waste Conf., 47th, pp:369-375 (Eng.), 1992 (Pub. 1993).
- Clennel, J.E., *The Chemistry of Cyanide Solutions Resulting from the Treatment of Ores*, McGraw-Hill, New York, 1910.
- 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.

Danesi, P.R., Chiarizia, R. And Vandegrift, G.F., *Kinetics and Mechanism of the Complex Formation Reactions Between Cu(II) and Cu (III) Aqueous Species and a p-hydroxy oxime in Toluene*, J. Phys. Chem., Vol:84, pp:3455-3462, 1980.

Demircioğlu, N., *Sıvı Membran Teknolojisi ile Sulu Ortamdan Nitrat ve Nitrit Taşınım Kinetiği*, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi-Çevre Mühendisliği Bölümü, Erzurum, 1996,

Dequidt, J. et al., *Acetonitrile Poisoning Report of a Fatal Case*, Europ. J. Toxicol., Vol:7, pp:91-100, 1974.

Draxler, J. and Marr, R.J., *Emulsion Liquid Membranes: Part I. Phenomenon and Industrial Application*, Chem. Eng. Process., Vol:20, pp:319-329, 1986.

Draxler, J., *Die Flessing-Membran-Permeation in der Hydromethurgie*, Thesis, TU Graz, pp:143, 1983.

Draxler, J., Fürst, W. and Marr, R.J., *Separation of Metal Species by Emulsion Liquid Membranes*, J. Mem. Sci., Vol:38, pp:281-293, 1988.

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.

Eroğlu, V., *Su Tasfiyesi*, İ.T.Ü., İnşaat Fakültesi, Ders Notları, Sayı:1338, İkinci Baskı, İstanbul, s.314, 1987.

Frankenfeld, J.W., Chan, R.P. and Li, N.N., *Extraction of Copper by Liquid Membranes*, Sep. Sci. Tech., Vol:16(4), pp:385-402, 1981.

Frost, A.A. and Pearson, R.G., *Kinetics and Mechanism*, Wiley, New York, pp:1-166, 1953.

Fyles, T.M., Malik-Diemer, V.A. and Whitfield, D.M., *Membrane Transport Systems II- Transport of Alkali Metal Ions Against Their Concentration Gradients*, Can. J. Chem., Vol:59, pp:1734-1743, 1981.

- 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.
- Graham, D.L. et al., *Acute Cyanide Poisoning Complicated by Lactic Acidosis and Pulmonary Edema*, Arc. Intern., Med., Vol:137, pp:1051-1059, 1977.
- Green, J. and Smith, D.H., *Processes for the Detoxification of Waste Cyanides*, Metal Fin. J., Vol:18, pp:221-232, 1972.
- Gregor, K.H., *Cyanide Detoxification with Peroxygens*, Chemical Oxidation Technomic Publs., Company Inc., USA, pp:96-103, 1992.
- Gurnham, J.F., *Industrial Wastewater Control-A Textbook and Reference Work*, Academic Press, 1965.
- Gündüz, T., *Yarı-Mikro Kalitatif Analiz*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, s.114-116, 1973.
- Hansen, C.M., *The Three- Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficients: Dissertation*, Danish Tech. Press., Copenhag, 1967.
- 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.
- Ho, W.S., *Emulsion Liquid Membranes: A Review*, IN Proc. 1990 Int. Congress on Membranes and Membrane Processes. Chicago, IL, Vol:I, pp:692-694, 1990.
- Ho, W.S., Hatton, T.A., Lightfoot, E.N. and Li, N.N., *Batch Extraction with Liquid Surfactant Membranes: A Diffusion Controlled Model*, AIChE J., Vol:28(4), pp:662-670, 1982.
- Hughes, R.D., Mahoney, J.A. and Steigelmann, E.J., *In Recent Developments in Separation Science*, CRC Press, Boca Raton, Vol:IX, pp:173-195, 1986.

- Ihm, S.K., Lee, H.Y. and Lee, D.H., *Kinetic Study of the Extraction of Copper (II) by Di(2-Ethyl-Hexyl)Phosphoric Acid in A Lewis-Type Cell*, J. Membr. Sci., Vol:37, pp:181-194, 1988.
- Izatt, R.M., Clark, G.A., Bradshaw, J.S., Lamb, J.D. and Christensen, J.J., *Macrocyclic-Facilitated Transport of Ions in Liquid Membrane Systems*, Sep. and Purif. Meth., Vol:15(1), pp:21-72, 1986.
- Jorgensen, S.E., *Industrial Wastewater Management*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1979.
- 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.
- 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.
- Keskinler, B., *Çevre Teknolojilerinde Yeni Yaklaşımlar*, Türkiye' de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu II, 22-23 Mayıs 1997, s.697-706., 1997.
- King, C.J., *Handbook of Separation Processes*, Rousseau, R., ed., Chapter 15, Wiley, New York, pp:188-390, 1988.
- Kobyas, M., *Sıvı Membranlar İle Sulu Ortamdan Siyanür İyonlarının Taşınım Kinetiği*, Atatürk Üniversitesi-Çevre Mühendisliği Bölümü, Erzurum, 1996.
- Kobyas, M., Topçu, N. and Demircioğlu, N., *Kinetic Analysis of Coupled Transport of Thiocyanate Ions Through Liquid Membranes at Different Temperatures*, J. Membrane Sci., Vol:130, pp:7-15, 1997.
- Kobyas, M., Demircioğlu, N., Topçu, N. and Yıldırım, Y., *Coupled Thiocyanate Ions Transport Through Trichloromethane Liquid Membrane*, Chimica Acta Turcica, Vol:26, pp:7-12, 1998.

- Koyuncu, İ., *Endüstriyel Kirlenme Kontrolünde Membran Teknolojisinin Öncelikli Kullanım Nedenleri, Türkiye’ de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu II*, I.Cilt, 22-23 Mayıs 1997, Gebze, s.:161-173, 1997.
- 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.
- Kutliev, D., *Role of Microorganisms in Removal of Vyanides from Wastewater*, Dokl. Akad. Nauk Resp. Uzb., (6-7/67-68), (Ross.), 1992.
- Lamb, J.D., Christensen, J.J., Izatt, S.R., Bedke, K., Astin, M.S. and Izatt, R.M., *Effects of Salts Concentration and Anion on the Rate of Carrier-Facilitated Transport of Metal Cations Through Bulk Liquid Membranes Containing Crown Ethers*, J. Amer. Chem. Soc., Vol:102, pp:3399-3403, 1980.
- Lazarova, Z. and Boyadzhiev, L., *Kinetics Aspects of Copper (II) Transport Across Liquid Membrane Containing LIX-860 as a Carrier*, J. Mem. Sci., Vol:78, pp:239-245, 1993.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.

- Marchese, J. and Quinn, J.A., *Interfacial Transfer Kinetics Studied with Immobilized Liquid Membranes*, Rev. Latinoam. Transf. Cal. Mat., Vol:9, pp:167-183, 1985.
- Marr, R. And Kopp, A., *Liquid Membrane Technology-A Survey of Phenomena Mechanisms and Models*, Int. Chem. Eng., Vol:22(1), pp:44-60, 1982.
- Marr, R., *Pilot Plant Studies of Liquid Membrane Separations*, Presented at Eng. Found. Conf. on New Directions in Separation Technol., Davos, Switzerland, 1984.
- Mudder, T.I., Whitlock, J.L., *Biological Treatment of Cyanidation Wastewaters*, Miner. Metall. Process., Vol:1(2), pp:161-165 (Eng.), 1984.
- Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publ., Netherland, pp:244-259, 1991.
- Noble, R.D. and Koval, C.A., *Facilitated Transport Membrane Systems*, Chem. Eng. Prog., Vol:21, pp:58-70, 1989.
- Noble, R.D. and Way, J.D., *Liquid Membrane Technology an Overview-In Liquid Membranes Theory and Applications*, ACS Symp. Ser. No:347, Washington, DC:American Chemical Society, pp:1-189, 1989.
- 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.
- 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.
- 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.

- 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.
- Paruchuri, Y.L., Shivaraman, N. And Kumaran, P., *Microbial Transformation of Thiocyanate, Environmental Pollution*, Vol:68, pp:15-28, 1980.
- Patterson, J.W., *Industrial Wastewater Treatment Technology*, Second Edition, Butterworth Publishers, London, pp:115-134, 1985.
- Plunkett, E.R., *Handbook of Industrial Toxicology*, Third Edition, Edward Arnold Publis. Ltd., London, pp:158-181, 1987.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E., *The Properties of Gases and Liquids*, Fourth Edition, Mc-Graw Hill Inc., New York, pp:388-485, 1987.
- Ritcey, G.M. and Ashbrook, A.W., *Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy*, Part-I, Elsevier Publ., Amsterdam, 1979.
- 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.
- 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.
- Schulz, G., *Separation Techniques with Supported Liquid Membranes, Desalination*, Vol:68, pp:191-202, 1988.
- Snoeyink, V.L. and Jenkins, D., *Water Chemistry*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1980.
- 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.

- Szpakowska, M., and Nagy, O.B., *Membrane Material Effect on Copper Coupled Transport Through Liquid Membranes*, J. Mem. Sci., Vol:64, pp:129-143, 1991.
- Szpakowska, M., and Nagy, O.B., *Non-Steady State vs. Steady State Kinetic Analysis of Coupled Ion Transport Through Binary Liquid Membranes*, J. Mem. Sci., Vol:76, pp:27-38, 1993.
- Szpakowska, M., *Investigation of the Rate-Limiting Step of Coupled Copper Ion Transport Through Liquid Membranes by Means of Variable Speed Experiments*, J. Membr. Sci., Vol:90, pp:101-108, 1994.
- Şengül, F., *Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması*, D.E.Ü.-Mühendislik Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir, 1991.
- 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.
- Thonchik, N.K., Jones, S.D., Reuben, B.G. and Mahi, P., *Extraction of Thiocyanate Ions From Coal Gasification Effluents: Part I-Ion Pair Extraction System*, Chem. Eng. Res. Des., Vol:66, pp:503-509, 1988.
- Thonchik, N.K., Jones, S.D., Reuben, B.G. and Mahi, P., *Extraction of Thiocyanate Ions From Coal Gasification Effluents: Part II-Ion Exchange Extraction System*, Chem. Eng. Res. Des., Vol:66, pp:510-517, 1988.
- Way, J.D., Noble, R.D., Flynn, T.M. and Sloan, E.D., *Liquid Membrane Transport: A Survey*, J. Mem. Sci. Vol:12, pp:239-259, 1982.
- Weast, C.R., *CRC Handbokk of Chemistry and Physics*, Weast, R.C., ed., 65th Edition, CRC Press, Inc., Florida, pp:C65-158/E58-60, 1985.
- Winston, W.S. And Sirkkar, K.K., *Membrane Handbook*, Chapman-Hall, New York, pp:1-3 / 725-885, 1992.

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Trabzon' un Of ilçesinde doğan Coşkun Aydınar, ilk, orta ve lise tahsilini Gebze' de tamamladı. 1991 yılında başladığı İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü' nden, 1995 yılında mezun oldu. 1996 yılında, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü' nde yüksek lisans eğitimine ve araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Halen bu görevini sürdürmektedir.



T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ