# ÖZET


**Yüksek Lisans Tezi**

**AYIRMADA KOMPOZİT MEMBRANLARIN KULLANILMASI**

**Ahmet ÇELİKTAŞ**

**Selçuk Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU**

**2007, 105 sayfa**

Jüri: Doç. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU Doç. Dr. Ali TOR Yrd. Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL

Bu çalışmada, membran üzerine sabitlenmiş di-(2-etil-hekzil) fosforik asit (DEHPA) taşıyıcı grup içeren aktifleştirilmiş kompozit membran kullanılarak, iyonların birlikte ve ayrı ayrı su ortamından uzaklaştırılması araştırılmıştır. ACM membranlar, hollytex destek üzerine spin coating prosesi kullanılarak kaplanmış polisülfon tabakasına taşıyıcı içeren poliamid tabakasının ara yüzey polimerizasyonu ile tutturularak hazırlanmış ve Cu (II) ve Ni (II) taşıma özellikleri deneysel olarak tayin edilmiştir. Bunun için, iki hücreli donnan dializ sistemi kullanılarak her metal iyonu için; besleme ve alıcı çözeltisinin iyonik gücü, alıcı çözeltideki hidroklorik asit konsantrasyonu (pH etkisi) ve ACM de bulunan DEHPA konsantrasyonu gibi kimyasal parametrelerin etkisi incelenmiştir. Donnan dializ analizleri sonucunda ContrAA ile yapılan ölçümlerden, Cu (II) ve Ni (II) geri kazanım değerleri *(RF)* hesaplanmış ve en yüksek RF değerlerinin Cu(II) iyonları için elde edildiği görülmüştür. Ayrıca, donnan dializ çalışmaları için, Cu (II) ve Ni (II)'nın iyon değiştirici membranlardan taşınması ile akış değerleri *(J)* de ilişkilendirilmiştir.


**Anahtar Kelimeler :** bakır ve nikel giderimi, kompozit membran, DEHPA, geri kazanım faktörü, donnan dializ.

# ABSTRACT

**M. Sc. Thesis**

**USING OF COMPOSİTE MEMBRANES FOR SEPARATİON**

**Ahmet ÇELİKTAŞ**

**Selcuk University**

**Gtaduate School of Natural and Applied Science**

**Depertmant of Chemistry**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU**

**2007, 105 Pages**

Jury: : Assoc. Prof. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU Assoc. Prof. Dr. Ali TOR Assis. Prof.Dr. Zafer YAZICIGİL

In this study, the simultaneous and separate removal of ions was investigated by activated composite membrane (ACM) containing immobilised di-(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid (DEHPA) as a carrier. ACMs have been prepared based on a polysulfone layer over a hollytex support by spin coating proccess with a dense layer of polyamide which contains carrier and deposited on the polysulfone by interfacial polymerization and their transport behaviour for Cu (II) and Ni (II) was determined experimentally. For that, the influence of chemical parameters such as the feed solution composition, the concentration of hydrochloric acid in the stripping solution, the ionic strength of the feed and stripping aqueous solutions and DEHPA concentration on the ACM were investigated for each metal ion by handling of two cells donnan dialysis system. As a result the datas were obtained from donnan dialysis works by ContrAA technique, recovery factor (RF) values of Cu (II) and Ni (II) were calculated and the highest RF values were obtained for Cu(II). Moreover, for donnan dialysis experiments, the transport of Cu (II) and Ni (II) through membranes was also correlated with the flux *(J)* data.

**Key words :** copper and nickel removal, composite membrane, DEHPA, recovery factor, donnan dialysis,

# ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden sayın Doç. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU yönetiminde hazırlanarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bu tezin seçilmesinde, teorik olarak planlanmasında ve deneysel bölümlerin hazırlanmasında büyük katkıları olan ve bilgileri ile daima çalışmalarımı yönlendiren hocam sayın Doç. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU'na sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca destek ve bilgilerini benden esirgemeyen Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Mustafa Ersöz, Yard. Doç. Dr. Gülşin ARSLAN ve Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Ali TOR'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Yoğun çalışmalarımda maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman benim yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**Ahmet ÇELİKTAŞ**
**Ağustos 2007**
**KONYA**

# İÇİNDEKİLER

**ÖZET** ..... **I**
**ABSTRACT** ..... **II**
**ÖNSÖZ** ..... **III**
**İÇİNDEKİLER** ..... **IV**
**TABLOLAR LİSTESİ** ..... **VI**
**ŞEKİLLER LİSTESİ** ..... **VII**
**1 GİRİŞ** ..... **1**
1.1 Çalışmanın Amacı ..... 2
**2 KAYNAK ARAŞTIRMASI** ..... **3**
2.1 Su Kirliliğinin Sebepleri ..... 3
2.1.1 Kirletici Kaynaklar ..... 4
2.1.2 Kirleticilerin Sınıflandırılması ..... 7
2.1.3 Su Kirliliğinin Çevreye Etkileri ..... 7
2.2 Ağır Metaller ..... 9
2.2.1 Nikel (Ni) ..... 15
2.2.2 Bakır (Cu) ..... 18
2.3 Membran Malzemeleri ..... 21
2.3.1 İzomerizm ve Zincir Esnekliği ..... 24
Zincir Uzunluğu ve Zincir Etkileşimleri ..... 27
2.4 Membran Prosesleri ..... 40
2.5 Donnan dializ mekanizması ..... 44
2.5.1 İyon Değiştirici Membranlar ..... 45
2.6 Membran Malzemesinin Seçilmesi ..... 47
2.6.1 pH ve Sıcaklık Direnci ..... 48
2.6.2 Kompozit Membranlar ve Yükseltgeyici Ortamlar ..... 49
2.7 Sentetik Membranların Hazırlanması ..... 50
2.7.1 . Kompozit Membranlar ..... 50
2.8 Kompozit Membran Hazırlama Teknikleri ..... 51
2.8.1 Ara yüzey polimerizasyon ..... 53
2.8.2 Daldırarak kaplama ..... 54
2.8.3 Plazma Polimerizasyon ..... 55
2.8.4 Homojen yoğun membranların modifikasyonu ..... 56
2.9 . Membran Yapısını Etkileyen Faktörler ..... 58
2.9.1 Polimer konsantrasyonu ..... 58
2.9.2 Koagülasyon banyosunun bileşimi ..... 58
2.9.3 Polimer çözeltisinin bileşimi ..... 59

2.9.4 Çözücü / Taşıyıcı sistemi seçimi ..... 59
2.10 Literatür Özetleri ..... 61
**3 MATERYAL METOT ..... 73**
3.1 Kullanılan Maddeler ..... 73
3.1.1 Aktifleştirilmiş kompozit membranların hazırlanması ..... 73
3.1.2 Kullanılan Aletler ..... 73
3.1.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler ..... 73
3.2 Deney düzeneği (Donnan dializ ünitesi) ..... 74
**4 DENEYSEL BÖLÜM ..... 75**
4.1 Membranların Hazırlanması ..... 75
4.2 Donnan Dializ Deneyleri ..... 77
**5 SONUÇLAR VE TARTIŞMA ..... 78**
5.1 DEHPA Konsantrasyonunun Etkisi ..... 78
5.2 Donnan Dializ Metodu ile Cu (II) ve Ni (II) Taşıma Deneyleri ..... 79
5.3 Genel Sonuç ..... 93
**6 KAYNAKLAR ..... 95**

# TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2-1 Temel endüstrilerden atılan metal türleri ..... 13
Tablo 2-2 Polietilen özellikleri ..... 22
Tablo 2-3 Vinil Polimerler ..... 23
Tablo 2-4 Moleküler kuvvetler ve bağ gücü ..... 27
Tablo 2-5 Camsı Geçiş Sıcaklıkları ..... 30
Tablo 2-6 Membran prosesleri ..... 40
Tablo 2-7 Çeşitli membran malzemelerinin kimyasal direnci ..... 47
Tablo 2-8 Çözücü / Taşıyıcı Çiftlerin Sınıflandırılması ..... 60
Tablo 5-1 Besleme çözeltisi türlerine göre Cu (II) ve Ni (II) iyonları için elde edilen akış değerleri (Donnan dializ metodu) ..... 81
Tablo 5-2 Besleme çözeltisi türlerine göre Cu (II) ve Ni (II) iyonları için elde edilen geçirgenlik (P) değerleri (Donnan dializ metodu) ..... 82
Tablo 5-3 Geçirgenlik değerlerine göre elde edilen S değerleri ..... 82
Tablo 5-4 Akış değerlerine göre elde edilen S değerleri ..... 82

# ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2-1 Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları ..... 14
Şekil 2-2 İzomerizm Tipleri ..... 23
Şekil 2-3 Cis-1,4-poliisopiren ..... 25
Şekil 2-4 Karışık polimer yapılar ..... 26
Şekil 2-5 Hidrofilik ve hidrofobik yüzeyler ..... 33
Şekil 2-6 Selüloz triasetat ..... 35
Şekil 2-7 Polisülfon (UDEL) ..... 36
Şekil 2-8 Polietersülfon ..... 36
Şekil 2-9 Poliakrilonitril ..... 37
Şekil 2-10 Polikarbonat ..... 37
Şekil 2-11 Poliimid ..... 38
Şekil 2-12 Polivinilidendiflorür (PVDF) ..... 39
Şekil 2-13 PTFE (Politetrafloretilen) ..... 39
Şekil 2-14 Gözenek boyutu, membran ayırma işlemi ve geçen maddeler arasındaki ..... 41
Şekil 2-15 En çok kullanılan katyon ve anyon değiştiriciler ..... 46
Şekil 2-16 Ara yüzey polimerizasyonu ile membran hazırlanması ..... 53
Şekil 2-17 Daldırarak kaplama ile membran hazırlanması ..... 54
Şekil 2-18 Daldırarak kaplamadan sonra elde edilen membran yapısı ..... 55
Şekil 2-19 Homojen yoğun membranların modifikasyonu ..... 57
Şekil 3-1 ACM membran ile Transport İşleminin gerçekleştirildiği deney düzeneği ..... 74
Şekil 4-1 ACM Laboratuvar üretim prosesinin şematik gösterimi ..... 76
Şekil 5-1 ACM Membrandan geçen Cu(II) iyonlarının Zamana karşı grafiği Besleme çözeltisi: 0,05 M $CuCl_2.2H_2O$ Alıcı çözelti: HCl ..... 83
Şekil 5-2 ACM Membrandan geçen Cu(II) iyonlarının Zamana karşı grafiği Besleme çözeltisi : 0,1 M $CuCl_2.2H_2O$ Alıcı çözelti: HCl ..... 83
Şekil 5-3 ACM Membrandan geçen Cu(II) iyonlarının zamana karşı grafiği Besleme çözeltisi: 0,1 M $CuCl_2.2H_2O$ Alıcı çözelti: HCl ..... 83
Şekil 5-4 ACM Membrandan geçen Ni(II) iyonlarının Zamana karşı grafiği Besleme çözeltisi : 0,05 M $NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti: HCl ..... 83
Şekil 5-5 ACM Membrandan geçen Cu(II) iyonlarının Zamana karşı grafiği Besleme çözeltisi: 0,1 M $CuCl_2.2H_2O$+$NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti: HCl ..... 84
Şekil 5-6 ACM Membrandan geçen Ni(II) iyonlarının Zamana karşı grafiği Besleme çözeltisi : 0,1 M $NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti: HCl ..... 84
Şekil 5-7 ACM Membrandan geçen Ni(II) iyonlarının Zamana karşı grafiği Besleme çözeltisi : 0,5 M $NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti: HCl ..... 84
Şekil 5-8 ACM Membrandan geçen Ni(II) iyonlarının zamana karşı grafiği Besleme çözeltisi : 0,1 M $CuCl_2.2H_2O$ +$NiCl_2.2H_2O$ Alıcı çözelti: HCl ..... 84

Şekil 5-9 ACM Membrandan geçen Cu(II) iyonlarının zamana karşı RF değerleri Besleme çözeltisi: 0,05 M $CuCl_2.H_2O$ Alıcı çözelti : HCl ..... 85
Şekil 5-10 ACM Membrandan geçen Ni(II) iyonlarının zamana karşı RF değerleri Besleme çözeltisi: 0,5 M $NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl ..... 85
Şekil 5-11 ACM Membrandan geçen Cu(II) iyonlarının zamana karşı RF değerleri Besleme çözeltisi: 0,1 M $CuCl_2.H_2O$ Alıcı çözelti : HCl ..... 85
Şekil 5-12 ACM Membrandan geçen Cu(II) iyonlarının zamana karşı RF değerleri Besleme çözeltisi: 0,1 M $CuCl_2.H_2O$ +$NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl ..... 85
Şekil 5-13 ACM Membrandan geçen Ni(II) iyonlarının zamana karşı RF değerleri Besleme çözeltisi: 0,05 M $NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl ..... 86
Şekil 5-14 ACM Membrandan geçen Ni(II) iyonlarının zamana karşı RF değerleri Besleme çözeltisi: 0,5 M $NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl ..... 86
Şekil 5-15 ACM Membrandan geçen Ni(II) iyonlarının zamana karşı RF değerleri Besleme çözeltisi: 0,1 M $NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl ..... 86
Şekil 5-16 ACM Membrandan geçen Ni(II) iyonlarının zamana karşı RF değerleri Besleme çözeltisi: 0,1 M $CuCl_2.H_2O$ +$NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl ..... 86
Şekil 5-17ACM besleme fazında Cu(II) iyonu konsantrasyonu zamana karşı değişimi Besleme çözeltisi: 0,05 M $CuCl_2.2H_2O$ Alıcı çözelti : HCl ..... 88
Şekil 5-18ACM besleme fazında Cu(II) iyonu konsantrasyonu zamana karşı değişimi Besleme çözeltisi: 0,1 M $CuCl_2.2H_2O$ Alıcı çözelti : HCl ..... 88
Şekil 5-19ACM besleme fazında Cu(II) iyonu konsantrasyonu zamana karşı değişimi Besleme çözeltisi: 0,1 M $CuCl_2.2H_2O$ Alıcı çözelti : HCl ..... 88
Şekil 5-20ACM besleme fazında Cu(II) iyonu konsantrasyonu zamana karşı değişimi Besleme çözeltisi: 0,1 M $CuCl_2.2H_2O$ +$NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl ..... 88
Şekil 5-21 ACM besleme fazında Ni(II) iyonu konsantrasyonu zamana karşı değişimi Besleme çözeltisi: 0,05 M $NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl ..... 89
Şekil 5-22 ACM besleme fazında Ni(II) iyonu konsantrasyonu zamana karşı değişimi Besleme çözeltisi: 0,5 M $NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl ..... 89
Şekil 5-23 ACM besleme fazında Ni(II) iyonu konsantrasyonu zamana karşı değişimi Besleme çözeltisi: 0,1 M $NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl ..... 89
Şekil 5-24 ACM besleme fazında başlangıç Ni(II) iyonu konsantrasyonu zaman değişimi Besleme çözeltisi: 0,5 M $CuCl_2.H_2O$ +$NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl ..... 89

# 1 GİRİŞ

Farklı fazların birbirinden ayrılması amacıyla değişik filtrasyon teknikleri sıklıkla kullanılmaktadır. Filtrasyon bir akışkan sistemden boyut farkına dayanarak iki veya daha fazla bileşenin ayrılması olarak tanımlanır. Geleneksel olarak filtrasyon sıvı ve gaz akışkan içinde karışmayan katı parçacıkların ayrılması amacıyla kullanılır. Membran filtrasyon ise bu uygulamayı sıvı içinde çözünen katıların ve gaz karışımlarının ayrılmasını da kapsayan daha ileri bir aşamaya taşır.

Bir membranın öncelikli rolü seçici bir bariyer gibi davranmasıdır. Membranlar bir karışımın belirli bileşenlerinin geçişine izin verirken diğer bileşenleri alıkoyar. Böylelikle ya süzüntü yada tutulan faz bir veya birkaç bileşence zenginleştirilmiş olur. En genel anlamıyla membran iki faz arasındaki devamsızlık rejimi veya yığın hareketine karşı bariyer gibi davranan fakat bir veya daha fazla türün kısıtlı ve/veya düzenli geçişine izin veren fazdır. Bu tanımlara göre bir membran gaz, sıvı, katı veya bunların kombinasyonlarından oluşabilir.

Membran teknolojisini kullanan ayırma prosesleri kimyasal çöktürme, adsorpsiyon vb. klasik ayırma proseslerine kıyasla yeni olmalarına karşın her geçen gün daha çok endüstriyel kullanım alanı bulmakta ve hızla yayılmaktadır. Etkin enerji kullanımı ve basitliği nedeniyle membran prosesleri akışkan fazda ayırma problemlerinin çözümünde cazip bir alternatif olarak ortaya çıkmaktadır.

Doğal kaynakların ve çevrenin korunması, ulusal ve uluslararası seviyelerde çok önemli bir konu haline gelmiştir. Endüstriyel ülkeler başta olmak üzere ülkelerin çözümlemeye çalıştığı en önemli konulardan biri tehlikeli atıkların en iyi şekilde zararsız olarak veya mümkün olabilecek en az zararla nasıl bertaraf edileceğidir.

Tehlikeli atıkların oluşumunun sebep olduğu çevresel kötüleşmenin nasıl önleneceği, uygunsuz yönetimlerin geçmiş örneklerinin sebep olduğu problemlerinin fiili olarak nasıl çözümleneceği, tehlikeli atıkların oluşumunun nasıl azaltılacağı ve son olarak kaynakların korunması için içerdikleri kıymetli malzemelerin nasıl geri kazanılabileceği, üzerinde durulması gereken konulardır.

## 1.1 Çalışmanın Amacı

İyon değiştirici membranları kullanan temiz teknoloji kimya ensüstrisinde giderek artan bir önem kazanmaktadır. İyon değiştrici membran dializi, donnan membran denge potansiyeline göre membrandan iyonların taşınmasına dayanan kullanışlı bir iyon ayırma yöntemidir (Wang, Hsieh 2007). İyon giderimi ve konsantre edilmesinde çok çeşitli teknikler olmakla birlikte Donnan dializ düşük iyon konsantrasyonlarında seçici ayırma yapabilmesi nedeni ile endüstriyel atıkların ön muamelesinde kullanılan etkili bir metottur. Bu çalışmanın amacı; anyon ve katyonların uzaklaştırılmasında geleneksel yöntemler yerine membran ayırma tekniğini kullanmak ve ayırmada kullanılacak membranların laboratuar şartlarında hazırlanarak ayırma çalışmalarının yapılmasıdır. Aktifleştirilmiş kompozit membranlar (ACM) laboratuar şartlarında hazırlanırken hollytex membran (polyester) üzerine gözenekli polisülfon destek maddesinin spin coater (döner kaplayıcı) ile kaplanması düşünülmüştür. Daha sonra bu gözenekli destek üzerine, taşıyıcı olarak DEHPA [bis(2-etil hekzil) fosfork asit] içeren trimezoil klorür (TMC)' ün hekzandaki çözeltisi ve sulu poliamid çözeltisinin ara yüzey polimerizasyonu sonucu tututurularak aktif ince film tabaka elde edilmeye çalışılmıştır. Hazırlanan ACMlerin ağır metallerden Cu(II) ve Ni(II)' in geri kazanılması ve ayrılmasında kullanılarak geri kazanımı ve ayırma etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Çalışmalarımızda sulu ortamdan Cu ve Ni in birlikte ve ayrı ayrı uzaklaştırılması için Donnan Diyaliz metodu kullanılmış ve sulu ortamdan ayrılan katyonların ContrAA ile tayin edilmiştir.

# 2 KAYNAK ARAŞTIRMASI

## 2.1 Su Kirliliğinin Sebepleri

1. Tarımsal faaliyetlerin sonucu

2. Toprak erezyonu

3. Bitkilerin çürümesi

4. Hayvansak atıklar

5. Tarımsal mücadele ilaçları

6. Endüstriden kaynaklana kirlenmeler

7. Kimyasal kirlilikler

8. Fizyolojik kirlilikler

9. Biyolojik kirlilikler

10. Atmosferik kirlilikler

11. Zehirli varil veya tehlikeli atıkların gizli gizli gömülmesi veya atılmasından kaynaklana kirlenmeler

12. Yerleşim alanlarından gelen kirlenmeler

13. Rüzgarın etkisiyle taşınanlar

14. Ulaşım ile taşınanlar

15. Endüstri ve evsel atıkların ( lağım ), dere, göl, gölet ve yüzey sularına direkt bırakılmasıyla oluşan kirlenmeler

16. Bulaşıcı hastalıklı medikal malzemelerin sulara atılması ile uzak mesafelere kirliliğin taşınma olayı

17. Katı çöplerin ham sulara bırakılması

Su içinde tek hücrelinin yaşaması için 1lt. Su içi eriyik oksijenin 1 ½ miligram olması gerekir ve 4.5-5 cm. Boyunda bir balığı yaşaması için 1 lt.de en azında 5 ½ miligram eriyik oksijen bulunma şartı vardır. Ancak kıyılarda bir enerji reaktörü faaliyet halinde ise kondansatörlerde dolaşan suyun ısısının 7 dereceye indirilmeden hamsuya bırakılması WHO ( Dünya sağlık Örgütü ) standartlarına ve 1380 sayılı Su Ürünleri Kanunu'na ve Anayasa'nın 56. maddesine ters düşmektedir. Şayet kondansatörlerden çıkan su 7 derece üzerinde hamsuya bırakılırsa su içi canlıları şok tesiri görerek ölmekte ve su içi beslenme zincirinin ekolojik halkası bozulmaktadır.

Su kirliliği denince sadece su üzerinde görülen katı parçalar veya suların içine atılan, bırakılan organik madde miktarları ile su içinden çekilen oksijen miktarları da gözardı edilemez. Organik maddelerin su içindeki artışlarından dolayı otrifikasyon hızlanır ve oksijen aylığı $H_2S$ oluşumunu da zamanla hızlandırır. Özellikle sıcak aylarda çıkan gazlar esen rüzgarın yönü ve pis kokunun çevreye dağılması ile burnumuzun alt mukozalarını da etkiler. Yol temizleyicileri ile pis kokulu yerlerde çalışan veya çöplüklerde çöplerin ayrımını yapan şahıslarda belirgin bir şekilde koklama kaybı görülür. Su içindeki aşırı bulanıklık da ışığın derinlere kadar inmesine mani olduğu için fitaplankontlar, yeşil algler gibi bitkisel ve bunlarla geçinen birçok hayvansal organizmaların yaşaması aşırı derecede sınırlanmaktadır.

### 2.1.1 Kirletici Kaynaklar

Kirletici aynaklar 4 ana başlık altında toplanabilir**.**

**Kentsel kirletici kaynaklar**: Kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen kaynaklar olarak 2'ye ayrılmaktadır.

**— Kontrol edilebilen kaynak:** Bu kaynaktan gelen kirleticiler, alıcı su Ortamına, pis su toplama şebekesi yoluyla ulaşan kirleticilerdir. Bu kirleticiler alıcı ortama karışmadan önce temizleme sistemlerinden geçirilebilir. Temizleme sistemlerinin verimliliği ölçüsünde bu kaynaktan gelen kirleticilerin kontrolü artar.

**— Kontrol edilemeyen kaynak:** Alıcı su ortamına pis su toplama şebekesi ve atık toplama sistemlerinden geçmeden ulaşan tüm kentsel atıklar bu kaynağı oluştururlar.

Kontrol edilemeyen kaynaktan alıcı su ortamına kirletici taşınması genellikle değişiktir. Bu taşıma yağmur ve kentte oluşan diğer yüzeysel akışlarla olur.

Bugün tarımsal kirleticilerin kontroluna yönelik, erezyonu önleme ve toprak korunması çalışmalarının dışında çalışmalar yapılmamaktadır. Tarımsal kirleticilerin tamamen kontrol altına alınmasına olanak bulunmadığından, bunların büyük kısmı akarsulara ve göllere ulaşır.

**Endüstriyel Kirletici Kaynaklar:** Nitelik ve nicelik yönlerinden değişiklik göstermelerine karşın endüstriyel atıkların kontrol edilebilme olanakları daha fazladır. Bazı endüstriyel atıklar doğrudan, o endüstriye ait atık temizleme sistemlerinde temizlenir. Bazı durumlarda ise endüstriyel atıklar kentin pis su toplama şebekesine verilebilir. Böylece bir tek atık su toplama sisteminde hem kentsel hem de endüstriyel atıklar temizlenebilir. Ancak kentin pis su toplama sistemine bağlanacak endüstriyel atıkların, atık temizleme sisteminde sorun yaratmayacak nitelikte ve nicelikte olması gereklidir.

Endüstri faaliyeti yapan kuruluşların çoğu, faaliyet sonucu atıklarını ya ham sulara ya da bizzat topraklara bırakmaktadırlar. Bugünr kadar herhangi bir atık suyun arıtılması konusunda suyun bünyesine uyan reçete şeklinde bir çözüm yolu tam olarak gerçekleşmemiştir. Bu nedenle çok çeşitli kirliliklerin temizlenmesi için, endüstri sularının çok iyi etüd edilmesi gerekir. Kirli suyun içinde ne gibi kirlilik parametreleri olduğu önceden tespit edilmelidir. Örneğin; nehirlerin üzerine kurulmuş olan çok çeşitli fabrikalar atık sularını meyil yönünde akıtınca deniz, göl gibi bir su çanağını kirletmektedirler. Çanağın kirlenmesi ile su altı yaşamı büyük zarar görmektedir.

**Tarımsal Kirletici Kaynaklar:** Günümüzde tarımda kullanılan kimyasal gübreler, zararlı ot ve böcek ilaçları kirlenme kaynağı olarak gittikçe artan bir önem kazanmaktadırlar. Hayvan gübreleri de uzun süre toprakta bırakıldığında, bunların içindeki maddelerin çoğu yağışlarla topraktan ayrılarak su kaynağına taşınır. Kirleticiler tarım alanlarından su kaynaklarına 2 şekilde ulaşır. Bunlardan biri drenaj sistemleri, diğeri de yağmur suları ile taşınma ve erezyondur.

Drenaj sistemleri tarımda kullanılan kimyasal madde kalıntılarını da içeren sızıntı suları toplar ve bu sular hiçbir temizleme işleminden geçmeden su kaynaklarına karışırlar. Kullanılan yapay gübredeki azotun yaklaşık %70'inin drenaj sistemleri ile akarsulara taşınmasına karşılık, fosfor ile ot ve böcek ilaçlarının çoğu toprakla tutulur ve akarsulara taşınmasına karşılık, fosfor ile ot ve böcek ilaçlarının çoğu toprakla tutulur ve akarsulara ancak erezyon yolu ile ulaşır.

Bugün tarımsal kirleticilerin kontroluna yönelik, erezyonu önleme ve toprak korunması çalışmalarının dışında çalışmalar yapılmamaktadır. Tarımsal kirleticilerin kontrol altına alınmasına olanak bulunmadığından, bunların büyük bir kısmı akarsulara ve göllere ulaşır.

**Doğal Kirletici Kaynaklar:** Her akarsu, çevresinde insan olmasa bile bir miktar kirlenmiştir. Bu kirlenme, yağmur sularından ve bataklıklardan sızmalar ile sudaki yaşamdan doğmaktadır.

Yağmur suları, akarsulara, çürüyen bitki ve hayvanlardan çok miktarda organik madde, toprak erezyonu ve kıyı aşınmalarından inorganik madde taşırlar. Yeraltından sızan sular ise bu kaynaklara ulaşıncaya kadar geçtiği topraklardan çözdüğü çeşitli kimyasal bileşikleri su kaynağına taşır. Bataklık sızıntılarından gelen sular da bir miktar bulanıklık ve renkl maddeler ile organik ve inorganik bileşenler içerir. Bu suların genellikle pH'ı ve çözünmüş oksijen miktarı düşüktür. Sudaki yaşam da bir kirletici kaynağıdır. Sudaki bitki ve hayvan yaşamı su kaynağına ulaşan besleyicilere bağlıdır. Ölen ve bozulan canlıların atıkları ise organik kirletici yükünü artırır ve özellikle eğer sakin akarsu uzantılarında ve göllerde birikiyorlarsa çözünmüş oksijeni azaltırlar. Doğal kirleticilerin tümü, bütün su kaynaklarında bir dereceye kadar kalite bozulmasına neden olurlar ve bunların ortadan kaldırılmasına olanak yok gibidir. (www.kimyamuhendisi.com)

### 2.1.2 Kirleticilerin Sınıflandırılması

Bir su kaynağına boşaldıktan sonra kentsel, endüstriyel, tarımsal ve doğal kirleticiler büyük ölçülerde özelliklerini kaybeder ve heterojen bir karışım oluştururlar. Akarsuda, doğal temizlenme sürecinde kirleticiler 5 tip olarak sınıflandırılabilirler.

1. Organik

2. Mikrobiyolik

3. Radyoaktif

4. İnorganik

5. Isısal kirleticiler

### 2.1.3 Su Kirliliğinin Çevreye Etkileri

Su kirlenmesinin çevreye etkilerini, insan sağlığına olan etkileri ve ekonomik etkileri olarak 2 grupta toplayabiliriz. Ancak bu etkilerin birbirinden ayrı düşünülmesi imkansızdır. İnsan sağlığının etkilenmesi, sonuçta ekonomik kayıplara neden olabileceği gibi, ekonomik kayıplar da beslenme ve giderek sağlık üzerinde etkili olabilir. Su kirlenmesi, insan sağlığını, içme veya çeşitli amaçlarla kullanma sonucu etkiler. İnsan sağlığı, zehirli maddeler veya hastalık taşıyan mikroorganizmalarla kirlenmiş sulardan, bir defa kullanma sonucu zarar görebilir. Bunun yanısıra, biyolojik birikime yolaçan kalıcı kirleticilerin etkileri uzun süre kullanım sonucu görülür. Bazen birden fazla maddeninbirarada buluması, bu maddelerin sağlık üzerindeki etkilerinin artışına yol açar. Bileşik etki adı verilen bu olguya örnek olarak kadminyum ve siyanürün su ortamında birarada bulunduklarında zehirli etkilerinin artışı verilebilir.

Nüfus arttıkça, teknoloji ilerledikçe suyun daha fazla tüketilmesi doğladır. 20. yüzyılın başlarında, batıda kişi başına su tüketimi günde 15lt'den 60 lt'ye yükseldi. Bir yandan dünya nüfusu hızla artarken diğer yandan otomotik yıkayıcılar ve pekçok

yeni cihazların kullanılmasıyla su giderek yetmez oldu. Tarımda, üstün nitelikli bol ürün alınması, sulamada daha fazla suyun kullanılmasını gerektirdi. Endüstrinin gelişmesine bağlı olarak su gereksinimi de arttı. Özellikle günümüzde çevre kirlenmesinin artmasıyla canlıların yaşamında önemli rol oynayan suyun temini ve temizlenmesi de önemli bir çevre sorunu olarak karşımız çıkmaktadır. Su canlıların yaşamı için vazgeçilmezdir. Canlı organizmaların % 60-90'ı sudan oluşmaktadır. Canlılar için bu kadar önemli olantatlı su doğada çok kısıtlı olarak bulunmaktadır. Yeryüzü su kaynaklarının yalnızca % 1,5'i canlı organizmaların kullanabileceği tatlı sudur. Bukadar kısıtlı olan su kaynaklarının kirletilmeden korunabilmesi canlılığın sürebilmesi için çok gereklidir. Su ancak temiz vesağlıklı olduğu durumda yararlı olabilir. Değişik doğal kaynaklardan (yağmur, kar ve dolu gibi meteor suları, yeryüzü ve yeraltı suları) elde edilebilen su, havzalarda depolandıktan sonra arıtılarak şebeke aracılığıyla kullanıcıya ulaştırılır. Su farklı biçimlerde kirlenir ve kirli su, sağlığını değişik biçimlerde etkileyip yaşam tehlikeye sokabilmektedir. (www.kimyamuhendisi.com)

## 2.2 Ağır Metaller

Bulunduğumuz teknoloji çağı; nüfusun hızla artması, tüketim alışkanlıklarının değişmesi sonucu toplumların yaşama düzeyi yükseldiğinden kişisel ihtiyaçların da çok değişken ve fazla olduğu bir dönemdir. İnsan ihtiyaçlarını karşılamak için çeşitli tarım ve endüstriyel ürün üretiminin baş döndürücü hızla artması ekolojik dengenin bozulmasına yol açabilecek çevre sorunlarını karşımıza çıkarmıştır. Özellikle nüfus ve endüstri tesislerinin yoğun olduğu bölgelerde hava kirlenmesi, su kirlenmesi ve toprak kirlenmesi olarak adlandırılan ve genelde çevre kirlenmesi denilen bir olgu ile karşı karşıya bulunuyoruz. Çevre kirlenmesine neden olan atıklar içinde organik menşeli kirleticiler bulunduğu gibi inorganik menşeli kirleticiler de bulunmaktadır. İnorganik kirleticilerden ağır metaller (Cu, Cd, Cr, Pb, Hg, Ni, Zn gibi) ortamda düşük miktarda bulunsalar bile canlılar üzerine olumsuz tesirlere sahiptirler ve belli bir değerin üzerinde bulunurlarsa toksik etki gösterirler (Sigwordve Smith 1972; Çokadar ve ark. 2001).

Antik çağlarda bu metallerin cevherleri işlenmeye başlandığından beri metaller insan faaliyetleri sonucu olarak doğal çevrimler dışında atmosfere, hidrosfere (su) ve pedosfere (toprak) yayılmaya başlamışlardır. Yüzyıllar boyunca insanlar ağır metalleri etkilerini bilmeden takı, silah, su borusu vb çeşitli amaçlar için kullanmışlardır. Sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren kömürlerin yakılmaya başlanması ile endüstri bölgelerindeki ağır metal kirliliği aşırı boyutlara ulaşmış ve ağır metal kirliliğinden kaynaklanan ilk tanımlanan zehirlenmeler Japonya'da ortaya çıkmıştır. Son zamanlarda ağır metal tanımı ile kimyasal maddelerin ekolojik sisteme verdikleri zarar genelleştirilerek gazete haberlerinde sık sık ağır metallerin, çevresel problemlere neden olduklarını yer almaya başlamıştır. Bunun nedeni çevresel problemler söz konusu olduğunda "ağır metal" tanımı sanki çok tanımlı ve kesin bir grupmuş gibi bu kavramın çok sık "nispeten yüksek yoğunluğa sahip ve düşük konsantrasyonlarda bile toksik veya zehirleyici olan metal" olarak kullanılmasıdır. Bu yaygın kanıya, ağır metallerin belirli bir zaman aralığında canlı organizmada diğer metallere kıyasla akümülasyonunun fazla olması ve bunun sonucu negatif

etkinin giderek artması yol açmaktadır. Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm$^3$ ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba Kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60 tan fazla metal dâhildir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar. Her ne kadar metallerin yoğunluk değeri üzerinden hareketle ekolojik sistem üzerindeki etkileri tanımlanmaya/gruplandırılmaya çalışılıyorsa da gerçekte metallerin yoğunluk değerleri onların biyolojik etkilerini tanımlamaktan çok uzaktır.

Bazı metallere ‘ağır metal’ denmesinin nedeni, ilk elde akla geleceği gibi, atom ağırlıklarının veya özgül ağırlıklarının yüksek olmasıdır. Ancak ‘ağır metal’ deyiminin, üzerinde anlaşılmış özgün bir bilimsel bir tanımı yoktur. Kimyada, biyolojide ve tıpta, hayli farklı tanımlar kullanılmaktadır. Örneğin kimyada kullanılan tanımlardan birine göre; ağır metaller, elementler tablosunda, bakırla civa arasında yer alan ve atom ağırlıkları 63.546 ile 200.590 arasında bulunan, özgül ağırlıkları da 4.0’dan büyük olan elementlere denilmektedir. Ancak bu tanım, örneğin bizmutu dışarıda bırakmaktadır. Bir başka kimya tanımı ise ağır metalleri; elementler tablosundaki; titanyum, hafnium, arsenik ve bizmut tarafından köşelenen, fakat selenyum ve telleryumu da içeren grup olarak tanımlamakta; bir diğeri tanım ise, periyodik cetvelin (öğeler çizelgesi), üçüncü ya da daha yüksek periyodunda bulunan metaller olarak tarif etmektedir. (www.tubitak.gov.tr)

Kimyada değişik tanımları bulunan ve dolayısıyla standartlaşmamış olan ‘ağır metal’ terimi, biyolojide, tarımda ve tıpta, daha da gevşek biçimde kullanılmaktadır. Örneğin tıpta “ağır metal zehirlenmesi;” gerçek ağır metallerin olduğu kadar; yukarıdaki kimya tanımlarına göre ağır metal olmayan manganez, alüminyum veya berilyumun aşırı miktarlarının yol açtığı sağlık sorunlarını da kapsamaktadır. Hâlbuki bir metalin ‘toksik metal’ olarak etiketlendirilmesi, pek bir anlam taşımamaktadır. Örneğin; sodyumu saf metal olarak yutmak, yaşamsal bir tehdit oluşturur. Bundan kaçınmak gerekirken, sodyum klorüre, yani tuza olan gereksinimin de, düzenli olarak karşılanması gerekmektedir. Öte yandan, canlı

organizmalar; kobalt, bakır, demir, manganez, molibdenyum, vanadyum, stronsiyum ve çinko gibi bazı ağır metallerin eser miktarlarına gereksinim duymaktadır. Fakat bu 'ağır metaller'in aşırı miktarları organizmaya zararlı olabilmektedir. Civa, kurşun ve kadmiyum gibi diğer ağır metallerin ise, organizmalara bilinen hiçbir yararı yoktur. Ancak zamanla vücutta birikmeleri, memelilerde ciddi hastalıklara yol açabilmektedir.

Dolayısıyla, en doğrusu; 'ağır metal' terimini dikkatli kullanmak ve hatta kullanmayıp, metallerin belirsiz bir kısmını bulanık bir terim altında gruplandırmak yerine, periyodik tablodaki metallerin kimyasal özellikleriyle ayrı ayrı ilgilenmek, bir metalin toksikliğinden söz etmek yerine, hangi bileşiklerinin toksik olduğuna bakmak gerekmektedir.

Son olarak, kimyadaki 'ağır metal' tanımlarına uyan metallerin hepsi toksik değildir. Örneğin gümüş, dünyadaki hiçbir denetim kurumu tarafından 'toksik' sınıfına dahil edilmemektedir. (Vural Altın 2006)

Ağır metaller yerkabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Bozulmaz ve yok edilemezler. Küçük bir miktara kadar vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girerler. İz elementler gibi bazı ağır metaller (örneğin bakır, selenyum, çinko) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için elzemdirler. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda toksik olabilirler. Örneğin kontamine olmuş içme suyundan (örneğin kurşun borular), emisyon kaynaklarına yakın ortam hava konsantrasyonun yüksek olmasından veya gıda zinciri yoluyla ağır metal zehirlenmesi oluşabilmektedir.

Ağır metaller tehlikelidir çünkü biyobirikim eğilimlidirler. Biyobirikim zamanla biyolojik bir organizmada bir kimyasal konsantrasyonun, kimyasalın doğadaki konsantrasyonuyla karşılaştırıldığında artması demektir. Bileşikler herhangi bir zamanda canlı şeylerde birikebilirler ve onların vücuda alınmaları ve depolanması metabolize edilmelerinden veya atılmalarından daha hızlıdır.

Halen daha, ağır metallerden kaynaklanan gıda zehirlenmeleri çok nadirdir ve çoğu durum sadece çevresel kirlenmeden sonra meydana gelir. Böyle bir çevresel kirlenmenin en bilinen örneği 1932-55 yılları arasında Japonya'da meydana gelenidir.

1932'den itibaren, Japonya'da Chisso's kimyasalları tarafından civa içeren lağım Minimata sahiline serbest bırakıldı. Civa deniz ürünlerinde birikti, daha sonra nüfusta civa zehirlenmeleri gözlendi. 1952'de, civa zehirlenmesinin ilk kanıtı Japonya'da Minimata nüfusunda ortaya çıkmıştır ve bunun nedeni civa ile kirlenmiş balıkların tüketimiydi. 1950'lerde toplam 500 ölüm vakası kaydedildi. Ondan sonra; Japonya, endüstri âleminin en katı çevresel kanunlarını çıkardı ve hastalık da Minimata sendromu olarak bilinir. (www.voedingscentrum.nl)

Aşağıdaki ağır metaller toksisite semptomları içermektedir:

Alüminyum, Altın, Antimon, Arsenik, Bakır, Baryum, Bizmut, Civa, Galyum, Gümüş, Hafniyum, İndiyum, İridyum, Kadmiyum, Kalay, Krom, Kurşun, Lantan, Manganez, Nikel, Niobyum, Paladyum, Platin, Rhodium, Ruthenium, Scandium, Stronsiyum, Tantalum, Talyum, Tungsten, Vanadium, Yttrium, Zirconyum

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir. Ülkemizde de başta tuz ihtiyacımızı karşıladığımız tuz gölü olmak üzere kapalı göllerimizde yeterli çevresel önlem almadığımız ve su havzalarında kontrolsüz sanayileşmeye izin verdiğimizden dolayı ağır metal konsantrasyonu sürekli yükselmektedir.(F.Olcay,1999)

Ağır metallerin ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınımı söz konusu olduğu görülmektedir. Sürekli ve kullanıma bağlı kirlenmenin yanı sıra kazalar sonucu da ağır metallerin çevreye yayınımı önemli miktarlara ulaşabilmektedir. (1979 Lengrich'te çimento tesisinden talyum kaçağı ). Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton kadmiyum, 18800 ton arsenik, 3600 ton civa 332000 ton kurşun atmosfere atılmakta iken insan faaliyetleri sonucu deşarj edilen

miktarlar dikkate alındığında ise selenyum (19 kat), kadmiyum (8 kat), civa, kurşun, kalay (6 kat), arsen, nikel ve krom (3 kat) daha fazladır.

Ağır metallerin çevreye yayınımın da etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Tablo 1 de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir. Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aeresol olarak veya toz halinde solunurlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar.

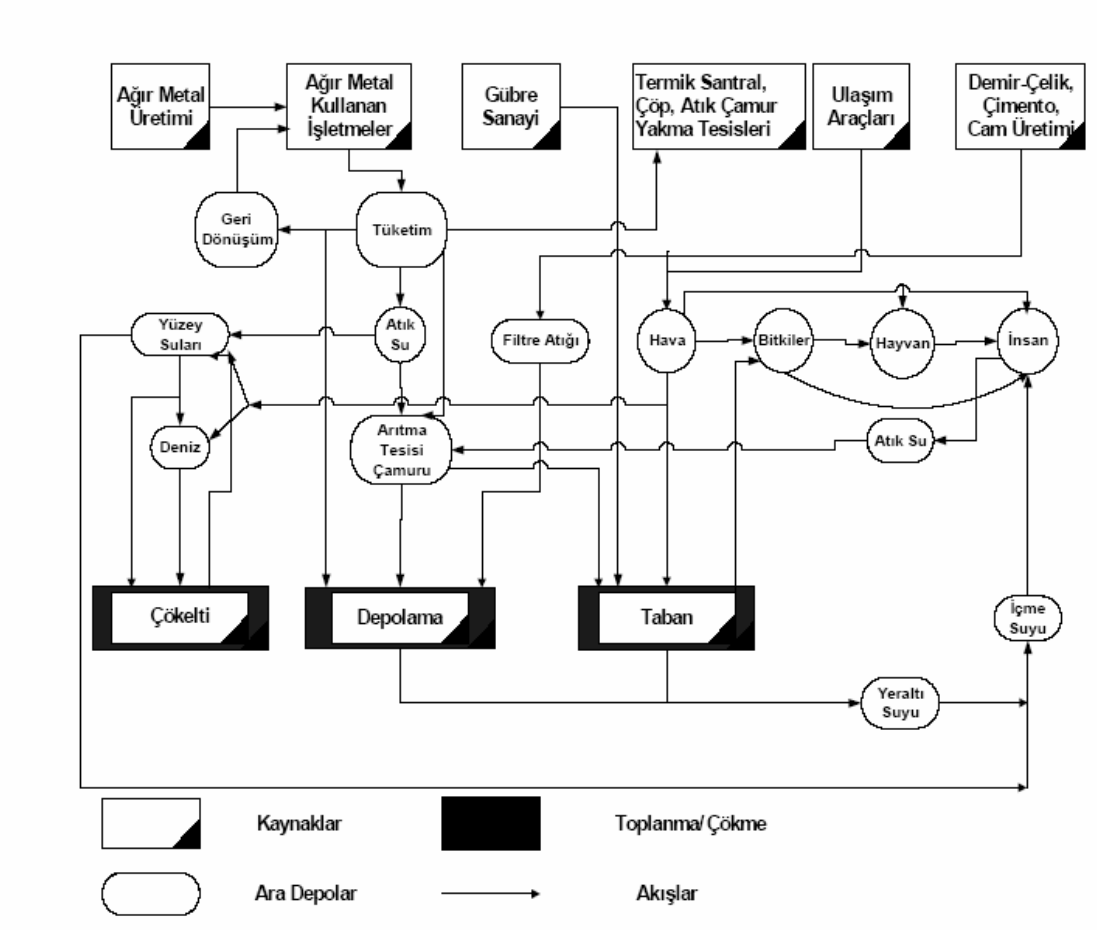
**Tablo 2-1** Temel endüstrilerden atılan metal türleri

| **Endüstri** | **Cd** | **Cr** | **Cu** | **Hg** | **Pb** | **Ni** | **Sn** | **Zn** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Kağıt endüstrisi** | - | + | + | + | + | + | - | - |
| **Petrokimya** | + | + | - | + | + | - | + | + |
| **Klor-alkali üretimi** | + | + | - | + | + | - | + | + |
| **Gübre San.** | + | + | + | + | + | + | - | + |
| **Demir-çelik San.** | + | + | + | + | + | + | + | + |
| **Enerji üretimi (Termik)** | + | + | + | + | + | + | + | + |

Ağır metallerin doğaya yayınımları dikkate alındığında çok çeşitli sektörlerden farklı işlem kademelerinden biyosfere ağır metal atılımı gerçekleştiği bilinmektedir. Şekil 1 de farklı sektörlerden biyosfere ağır metal yayınımı şematik olarak verilmiştir.

Atık suda bulunan ağır metallerin önemli bir miktarı arıtma çamurlarında bulunurlar. Çözünmüş kısımlar ise yüzey suları ve denizlere ulaşarak bu bölgelerde kalırlar. Buralardan ağır metaller tekrar mobilize olarak içme sularına ve besin zincirine ulaşabilirler. Besin zincirine ulaşan ağır metaller kimyasal veya biyolojik

olarak bünyeden atılamazlar ve akümle olurlar. Buna rağmen canlı organizmalarda her ne kadar taban, hava veya sularda rastlanılan konsantrasyonlardan çok daha yüksek oranda ağır metal konsantrasyon değerlerine ulaşılsa dahi, çok nadir olarak hayvan ve insanlarda sağlık riski doğuracak ağır metal akümülasyon sınırına ulaşılır.




**Şekil 2-1** Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları

Doğal olarak kirlenmemiş bir su ortamında bulunan canlılar, o su ortamıyla belirli bir denge içindedirler. Dıştan gelen herhangi bir olumsuz etken o ortamdaki doğal dengeyi bozabilir. En genel anlamıyla su kirlenmesi, su ortamının doğal dengesinin yani mineral oranı, tat, berraklık, asılı partüküllerin bozulması şeklinde tanımlanabilir. Ancak su kaynağındaki doğal dengenin bozulması, bazı kullanım amaçları içim önemli olmayabilir. Örneğin bir su kaynağı salt ulaşım amacıyla

kullanılıyorsa, bu su kaynağının, doğal dengenin bozulması, su ürünleri yetiştirilmesinde kullanılan bir su kaynağındaki doğal dengenin bozulması kadar önem taşımayabilir. Bu yaklaşımla su kirlenmesinin diğer bir tanımı, su kaynağının belli bir amaç için kullanılabilirliğinin azaltılması veya yok olmasıdır.

Bu kullanımlar arasında öncelik sıralaması toplumun yapısına göre değişmektedir. Toplumun yapısı değişip kentleşme ve endüstrileşme süreci geliştikçe, su kaynaklarının çok yönlü kullanımı artmakta ve karmaşık bir hal almaktadır.

Suyu ağır metaller değil, insanlar kirletir. Örneğin madencilik gibi alanlarda, eskiden ağır metallerin akarsulara karışması insanların sorumluluğudur. Ağır metaller çevre kirliliği açısından son derece ciddi kaygılar yaratmaktadır. Metallerin az miktarlarda bulunmaları büyüme açısından gereklidir, ancak artan oranlarda bulunmaları toksik sonuçlar doğurmaktadır. Örneğin askeri gemilerin su altı kesimine sürülen zehirli boyadan sürekli sızan bakırın dipteki tortulara karışması, zaman içinde bu miktarların çoğalması ciddi tehlike oluşturmaktadır. Bu konuda bataklık bitkilerinden yararlanmak üzere araştırmalar yapılmaktadır. Çünkü bu bitkiler ağır metalleri hücrelerinin içine alarak suyun temizlenmesine yardımcı olurlar. Ancak bu bitkilerin sürekli denetim altında tutulmaları ve zaman zaman biçilmeleri gerekmektedir. Zira ölüp çürümeleri sonucu bünyelerindeki ağır metallerin yeniden suya karışma tehlikesi bulunmaktadır. Dolayısıyla, kirlilik kaynakları saptanıp ortadan kaldırılsa bile, kirletenler hala sistemin içinde var olmaya devam edebilmektedir. Bu arada, bir sistem içinde bulunabilen mikro su yosunlarının da kirlilik oranıyla birlikte değişmesi ve o ortamda yaşayan hayvanların besin zincirinde değişikliğe neden olması söz konusudur. Böylece ekosistemin desteklediği hayvan türleri de değişikliğe uğrayabilecektir.

### 2.2.1 Nikel (Ni)

Demirin bazı niteliklerini taşıyan beyaz, parlak madendir. Nikel dövülebilen ve ısıtıldığı zaman kırılmadan uzayabilen bir maden olmakla birlikte kullanılan madenlerin de en sertidir. Yerin yüzeyinde pek bol değildir; göktaşlarında saf halde

bulunur. Çıkartıldığı maden ocaklarında başka madenlerle karışık haldedir. Yeni Kaledonya garnierit'inde magnezyumla karışık olarak ortalama yüzde 6 nikel vardır; Kanada pirotinleri ise demir ve bakırla karışık olarak yüzde 3 nikelden meydana gelmiştir.

Nikel, maden cevherinin zenginleştirilip kavrulmasından sonra, elektrik fırınında ergitilmesiyle elde edilir: buna ham nikel denir. Son arıtma için genellikle elektroliz denilen kimyasal yönteme başvurulur. alaşımların kralıdır.

1751'de İsveç'te keşfedilen nikel, İlkçağ'dan beri başka madenlerle alaşım halinde kullanılıyordu (Çin'de, sonra Avrupa'da). XIX. yy.da birçok ülke, bakır ve nikel alaşımından para basıyordu. Ama saf madenin kullanılmasına ancak XIX. yüzyılın sonunda, Kaledonya maden ocaklarının işletilmesiyle başlanmıştır.

Dünya nikel üretiminin yaklaşık olarak yarısı Kanada'da gerçekleştirilmektedir; Kanada'yı Rusya, Yeni Kaledonya, Küba ve Amerika Birleşik Devletleri izler. Türkiye'de bulunan nikel yatakları işletmeye elverişli zenginlikte değildir.

Saf nikel özellikle sağlamlığı nedeniyle kullanılır. Kimyasal etkenlerden (pas) etkilenmez, hava değişimlerinden bozulmaz. Bu özelliği yüzünden nikel, birçok alaşım türünün yapımında aranan bir elemandır. Bu alaşımlardan bazılarında yüksek oranda nikel bulunur (ferronikel, Nikrom): bunlar az genleşir, yüksek ısılara dayanır ve deniz suyundan etkilenmez. Bazı alaşımlar da çelik esasına dayandırılır. Nikel-kromlu çelikler, hiç oksitlenmediklerinden, sanayide pek çok yerde kullanılır.

Birçok sanayi dalında bir nikel tuzunun elektrolitik ayrışmasıyla madenî parçalar nikelle kaplanır. Nikel kaplama yöntemi 1841'de Ruolz tarafından icat edilmişti. Nikelaj özellikle otomobillerin çelik parçalarının süslenmesinde ve ev âletlerinin yapımında kullanılır. Aşındırıcı ortamlara girecek bütün eşya için, kromajdan önce de genellikle nikelaj işlemine başvurulur.

Nikel, çevrede çok düşük seviyede bulunan bir elementtir. İnsanlık, nikeli, birçok farklı uygulamalar için kullanmaktadır. Nikelin, en yaygın uygulaması, paslanmaz çelik ve diğer metal malzemelerin içeriği olarak kullanılmasıdır. Nikel, mücevherat gibi metal ürünlerde genelde bulunur. Nikel tabiatta nadiren element halde bulunur. Litosferin (yerkabuğu) % 0.01'den çoğunu oluşturur. Nikel tuzları metal kaplama işlerinde kullanılır. Yüzey ve yeraltı sularına kaplama banyolarından

yapılan deşarj, sulardaki nikel miktarını artırır. Çelik parçalarının bakır alaşımlı ve alüminyum alaşımlı parçalarının kaplanmasında elektrolit çökelti halinde kullanılır. Elektrikli ısıtıcı bobinlerin, mıknatısların, kimya sanayinde, cerrahi ve fizik aletlerinin yapımında, paranın üretiminde atık olarak çevreye nikel verilir. Nikelden yapılmış eşyalar alerjiye neden olabilirler. Alg ve balıklar için toksiktir. İnsanlara ise sulu yiyeceklerden geçer ve zamanla akciğer, bağırsak, deri gibi dokularda birikebilir. Nikel rafinasyon işçileri üzerinde yapılan bir çalışmada, mide ve akciğer kanserine yakalanma oranının yüksekliği dikkate alınması gereken bir konudur (Anonymous 1985, Cebe 1987; Çokadar ve ark. 1999).

Gıda maddeleri, doğal olarak küçük miktarlarda nikel içerir. Çikolata ve katı yağların, yüksek oranda nikel içerdiği bilinir. Kirli topraklardan elde edilen sebzelerin yüksek miktarda tüketilmesiyle nikel alımı artacaktır. Bitkilerin nikeli topladığı bilinir ve dolayısıyla sebzelerden nikel alımı yüksektir. Sigara içenler, ciğerlerine yüksek oranda nikel alırlar. Nikel deterjanlarda da bulunabilir.

İnsanlar nikele solunum yoluyla, içme suyuyla, gıdaların tüketimiyle veya sigara içilmesiyle maruz kalabilir. Nikelle kirlenen toprak veya su deriyle temas ettiğinde de nikele maruz kalınabilir. Aslında nikelin az miktarda alınması vücut için gereklidir; fakat aşırı dozda alınırsa insan sağlığı için tehlikeli olabilir.

Nikelin fazla miktarda alınması aşağıda belirtilen bozukluklara neden olabilir.

- Akciğer, burun, prostat ve gırtlak kanseri riskini artırır.
- Akciğerlerde tıkanma
- Solunum yetersizliği
- Doğum kusurları
- Astım ve kronik bronşit
- Mücevherlerden kaynaklanan deri isiliği gibi alerjik reaksiyonlar
- Kalp rahatsızlıkları
- Nikel gazına maruz kalındığında, halsizlik ve baş dönmesi

Nikel dumanı solunum yollarını tahriş edici etkiye sahiptir ve zatürreeye neden olabilir. Nikel ve bileşenlerine maruz kalınması “nikel kaşıntısı” olarak bilinen bir deri

rahatsızlığının oluşmasına da neden olabilir. Bu rahatsızlığın ilk belirtisi genellikle deride isiliklerin oluşmasından yedi gün öncesinde başlayan kaşıntı isteğidir. İlk isilikler eritamöz ya da bezelerdir, bunları deride ülserleşme takip edebilir. Bir kez kazanılan nikel hassasiyeti kalıcı olabilmektedir.

Kanserojenite- Nikel ve belirli nikel bileşenleri ciddi anlamda kanserojen olarak kabul edilen malzemeler listesinde bulunmaktadır. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) nikel bileşenlerini grup 1'de (İnsanlarda kansere yol açtığına dair yeterli kanıt bulunan), nikeli grup 2B'de (İnsanlarda kansere yol açma olasılığı bulunan) listelemiştir. (www.voedingscentrum.nl, WHO)

### 2.2.2 Bakır (Cu)

Bakır çok yaygın bir maddedir ve doğada doğal olarak bulunur ve doğal olaylar yoluyla ile doğada yayılır. İnsanlar bakırı yaygın bir şekilde kullanırlar. Örneğin endüstride ve tarımda kullanılır. Bakır üretimi son on yılda çok gelişmiştir ve buna bağlı olarak doğadaki bakır miktarı artmıştır.

Bakır insanlar ve hayvanlar için gerekli bir iz elementtir. Vücutta bakır $Cu^{1+}$ (cuprous) ve $Cu^{2+}$ (cupric) formlarında değişkenlik gösterirken, vücuttaki bakırın büyük çoğunluğu $Cu^{2+}$ formundadır. Bakırın oksidasyon ve redüksiyon tepkimelerinde kolaylıkla elektron alıp vermesi nedeniyle son derece önemli bir element olmasının yanı sıra serbest radikallerin uzaklaştırılmasında da rol oynamaktadır. Bilim adamları halen daha bakırın vücuttaki fonksiyonları ile ilgili yeni bilgiler araştırmaktadırlar.

Bakır birçok gıdalarda bulunmakta ve en çok da organ etlerinde, kabuklu deniz ürünlerinde, fındık ve tohumlarda bulunmaktadır. Buğday kepeği ve bütün tahıl ürünleri de bakır için iyi bir kaynaktır. Bitkilerin yetiştiği topraklardaki mineral miktarları değişkenlik gösterdiğinden, bitkilerdeki bakır miktarı da değişebilir.

Avrupa Birliği günlük alım miktarını 1,15 mg/gün olarak belirlemiştir. Bakır için tavsiye edilen günlük alım miktarı, bakır eksikliğini önlemek için baz alınmıştır ve bu değer boşaltım-dolum çalışmaları sonucunda bulunmuştur.

Bakır, bazı elzem enzimlerin yapısında bulunan çok kritik ve fonksiyonel bir bileşendir. Bu enzimler küproenzimler olarak bilinirler. Bakıra bağımlı bazı fizyolojik fonksiyonlar aşağıda tartışılmaktadır.

Bakıra bağımlı sitokrom *c* oksidaz enzimi hücresel enerji üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. Sitokrom *c* oksidaz enzimi, moleküler oksijenin ($O_2$) suya ($H_2O$) indirgenmesini artırarak elektriksel bir enerji üretir ve daha sonra bu enerji mitokondri tarafından ATP (hayati enerji depo molekülü) üretiminde kullanılır.

Güçlü ve esnek bağ dokuların oluşması için gerekli kollajen ve elastinin karşı karşıya bağlanmaları için diğer bir enzim olan lisil oksidaz gereklidir. Lisil oksidaz enzimi kan taşıyıcıları ve kalpteki bağ dokuları arasında bütünlük sağlanmasına yardımcı olur ve kemik oluşumunda rol oynar.

Krom içeren iki enzim olan seruloplazmin (feroksidaz I) ve feroksidaz II, $Fe^{2+}$'yi (ferrous demir) $Fe^{3+}$'e (ferric demir) yükseltgeme kapasitesine sahiptir. $Fe^{3+}$ formu da transferrin proteinine yüklenerek kırmızı kan hücreleri oluşturan bölgelere taşınır. Fizyolojik olarak bu bakır içeren enzimlerin aktivitesi kanıtlanmamış olmasına rağmen, demirin depolardan diğer bölgelere taşınımı bakır eksikliğinde bozulmaktadır. Bu da bakırın demir metabolizmasındaki etkisini destekler.

Beyin ve sinir sisteminin normal fonksiyonları için gerekli reaksiyonlar bakıra bağlı enzimler (küproenzimler) tarafından katalizlenmektedir. Dopamine-b-monooxygenas enzimi dopamin'in bir iletgeni olan norepinephrine'e (noradrenalin) dönüşmesini katalizler.

Özel bazı genlerin yazılımında bakıra bağlı yazılım faktörlerinin önemli bir rolü vardır. Böylece hücresel bakır, özel genlerin yazılımını artırarak veya engelleyerek protein sentezini etkileyebilir. Bakır/çinko superokside dismutase, katalaz ve bakırın hücre içinde depolanmasıyla ilgili proteinler gibi bakıra bağlı yazılım faktörleri sayesinde genler düzenlenir.

Klinik olarak bakır eksikliği çok yaygın değildir. Ciddi bakır eksikliklerinde, bakır serumu ve seruloplazmin değerleri %30 değerine düşebilir. Bakır eksikliğinin en bilinen klinik durumu anemidir ve bu aneminin demir eksikliğiyle bir alakası yoktur ve bakır takviyesi alınarak tedavi edilebilmektedir. Bakır eksikliği aynı zamanda nötrofil (nötropeni) olarak bilinen beyaz kan hücrelerinin sayısının çok düşük değerlere düşmesi ile de sonuçlanabilmektedir. Bu durumda vücudun hastalıklara karşı direnci düşer. Bakır alımı eksik olan erken doğan bebeklerde ve küçük çocuklarda osteoporoz ve kemik gelişiminde bazı anormallikler riski bulunmaktadır.

İnek sütü bakır açısından fakirdir ve sadece inek sütüyle beslenen bebek ve çocuklarda bakır eksikliği daha sık gözlenmektedir.

Bakır toksisitesi genelde çok nadirdir. Akut bakır zehirlenmesinin başlıca belirtileri karın ağrısı, bulantı, kusma ve ishal gibi daha fazla bakır sindirimini ve emilimini engelleyen belirtilerdir. Daha ciddi akut bakır zehirlenmeleri ciddi karaciğer hastalıklarına, böbrek rahatsızlıklarına, kusmaya ve ölüme dahi neden olabilmektedir. Bakıra uzun süreli maruz kalınması karaciğer rahatsızlıkları ile sonuçlanmaktadır.
Genellikle, sağlıklı bireylerin 10,000 μg (10 mg) kadar günlük bakır alımı karaciğere zarar vermez. Ayrıca bakır metabolizmasını etkileyen genetik bozukluklar (Wilson hastalığı, Hintli çocukluk çirozu, idiopathic bakır zehirlenmeleri), bakır az miktarlarda alınsa dahi kronik bakır zehirlenmesi olduğu için sağlığı olumsuz yönde etkiler.

Bakır vücuda bakır içeren yiyecek ve içeceklerin tüketilmesi ile girer. Aynı zamanda bakır solunan hava ve toz ile de vücuda girebilir. Bakır içeren toz ve dumana maruz kalan işçilerin akciğerlerine bakır girebilir.
Bakır, tüketildiğinde kan dolaşımına hemen geçip, vücudun diğer taraflarına da dağılır. Tüketilen gıdalarda bakırın dışındaki bazı özel maddeler, gastrointestinal sistemden kan dolaşımına bakır geçişini etkiler. Vücut kan dolaşımına yüksek miktarlarda bakır girişini son derece iyi bloke eder. Akciğerler ve deriden vücuda ne kadar bakır girdiği bilinmektedir. Bakır vücudu idrar veya dışkı yoluyla terk edebilir. Ancak genelde dışkı yoluyla terk eder. Bakırın vücuttan atılması birkaç gün sürer. Genelde vücutta kalan bakır miktarı sabittir yani vücuda giren bakır miktarı ile vücudu terk eden bakır miktarı birbirine eşittir . (www.voedingscentrum.nl, WHO)

## 2.3 Membran Malzemeleri

(R.B. Cousins, Membrane Technology, Chapter 2, 2003; Development of Supported Polymeric Liquid Membrane Technology for Aqueous MTBE Mitigation,2002)

Membran yapısına benzer bir şeyler oluşturmak için kullanılabilecek materyaller kapsamlı ve geniş miktarda bulunmaktadır. Her yıl yayınlanan membran ve polimer araştırma sonuçlarında değişik ölçülerde yarı geçirgen özellik gösteren yeni madde örneklerinin olduğu kaydedilmektedir. Bununla birlikte bu adaylardan yalnızca çok sınırlı bir kısmı kendine ticari ortamlarda yer bulabilmektedir. Çok az madde kendilerini endüstriyel ölçekteki membran prosesleri uygulamalarına elverişli kılacak gerekli doğru yapısal ve kimyasal özellik kombinasyonuna sahiptir.

Bir membran polimer sistem,

- Çok geniş bir alanda termal kararlılık göstermeli
- Geniş pH aralığında kimyasal kararlılık göstermeli
- Hollow iplikler veya ince noksan serbest filmler oluşturacak kabiliyette olmalı
- Mekanik dayanıklılığa sahip olmalı
- Film veya iplikçiklerin-liflerin içerisine kolayca aşılanabilmeli, bükülebilmeli.

Sentetik membranlar organik ve inorganik örneklerin her ikisinden de oluşturulabilmektedir. Polimerik membranlar ticari membranlar olarak hala kullanılmakta olan membran maddeleri kategorisindekilerden kat kat daha genişi olarak gösterilmektedir. İnorganik, seramik ve cam membranlar üzerine halen devam etmekte olan araştırmalardan da görebileceğimiz gibi bazı polimerik membranların kısıtlamaları vardır.

## Organik Membranlar

Kendiliğinden destekli katı organik membranların oluşumunda kullanılan maddelerin çoğunluğu membran yapımında kullanılan polimerlerden türeyen yapısal özelliklere sahiptir. Polimerler tekrarlanan alt birimlerce desteklenen makromoleküllerdir.

En kolay polimerler alken alt birimlerden türeyenlerdir ve alken polimerlerin en basitleri de etilenden türeyenlerdir. Polimerizasyon prosesi uzun bir zincir oluşturacak şekilde iki karbon atomu arasındaki çift bağı açar. Komşu karbon atomları arasındaki bağ açısı polimer zincirinin zig zag yapıda olmasını sağlamak için yaklaşık $109^{0}$ dir. Komşu hidrojen atomlarından kaynaklanan küçük bir sterik engel vardır ve her bir karbon- karbon bağı kendi etrafında döndürülerek sonsuz sayıda konformasyon sağlanır. Polimerin ortalama uzunluğu esas maddenin bazı fiziksel özellikleri ile belirlenir. Tablo 2-2 çeşitli zincir uzunluğundaki polietilenin özelliklerini vermektedir.

**Tablo 2-2** Polietilen özellikleri

| $C_2H_4$ birim sayısı | Ortalama molekül ağırlığı | Özellik |
|---|---|---|
| 1 | 28 | Gaz |
| 6 | 170 | Sıvı |
| 200 | 5600 | Wax |
| 750 | 21000 | Plastik |
| 5000 | 140000 | Sert plastik |

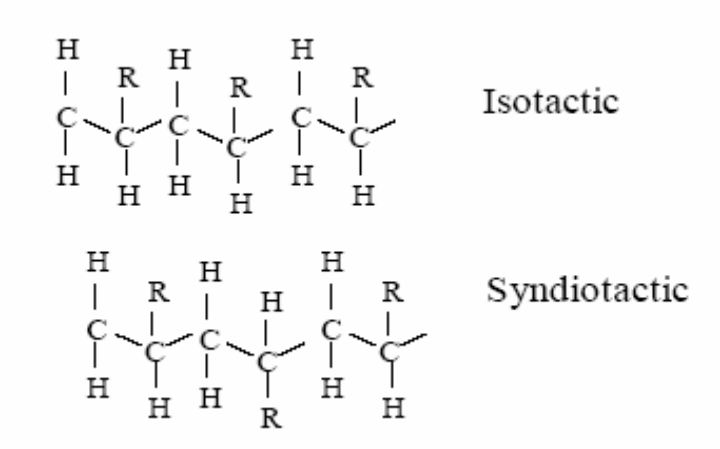
Polietilen, vinil polimerler olarak bilinen çok geniş bir polimer ailesinin ilkidir. Bir vinil polimer, R yan grup olmak üzere - $CH_2$-CHR – şeklinde tekrarlanan alt grupla karakterize edilir. R grubu çeşitli formlarda olabilmekte ve doğası sonucu polimerin fiziksel özelliklerini derinden etkilemektedir. Tablo 2-3 bazı tipik vinil polimerleri göstermektedir.

**Tablo 2-3** Vinil Polimerler

| **Polimer** | **- R** |
|---|---|
| Polipropilen | - $CH_3$ |
| Polibütilen | - $C_2H_5$ |
| Polistiren | - $C_6H_5$ |
| Poliakrilonitril | - CN |
| Polivinil alkol | - OH |
| Polivinil klorür | - Cl |

**Stereoizomerizm**

Tablo 2-2 de listelenen polimerler sadece bir tek tekrarlanan alt birimden oluştukları için homopolimerler olarak bilinirler. Bununla birlikte vinil polimerlerde sizinde görebileceğiniz gibi R grupları zincirin uzunluğu boyunca iki bağıl durumda karbon atomlarına bağlanmış olarak buluna bilmektedir. Zincir uzunluğu boyunca R grupları aynı yerde bulunabilmektedir. Bu polimer konfigürasyonu "***İzotaktik Polimer***" olarak bilinmektedir. Polimer zincirde yan gruplar diğer yerlerde bulunduklarında polimere "***Sindiyotaktik***" denir. Zincir uzunluğu boyunca gruplar rasgele konumlarda bulunurlarsa bu polimerlere " ***Ataktik***" denir.




**Şekil 2-2** İzomerizm Tipleri

Polimerler kristalize yapıda oluşabilmektedir fakat daha çok düzenli bir

yapıya dayanma eğilimi vardır. İzotaktik ve sindiyotaktik polimerler aynı polimerin gelişigüzel dizilimli ataktik yapsına göre daha fazla kristalize yapıda olma eğilimi gösterirler. Kristalize olmanın derecesi polimerin mekanik dayanıklılığını ve geçirgenliğini içeren fiziksel özelliklerinde derin bir etkiye sahiptir.

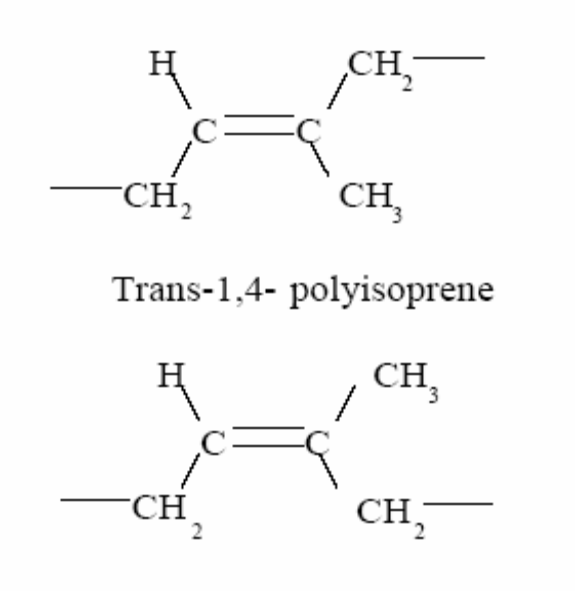
### 2.3.1 İzomerizm ve Zincir Esnekliği

Alkenlerden türeyen polimerlerin hepsi karbon-karbon atomları etrafındaki zincir esnekliğini ve yan grupların doğası ile tayin edilen tüm zincir esnekliğini sağlayan –C-C – iskeletine (omurgasına) sahiptirler. Heterosiklik yan zincirler ve aromatik yan zincirler önemli derecede sterik engele sebep olurlar.

Eğer polimer tekrarlanan dizi halinde doymamış – C ═ C – çift bağ içeriyorsa zincir katı bir hal alarak esnekliğini kaybeder ve karbon zincirinde rotasyon yani rezonans mümkün olmaz.

**Cis ve Trans İzomeri**

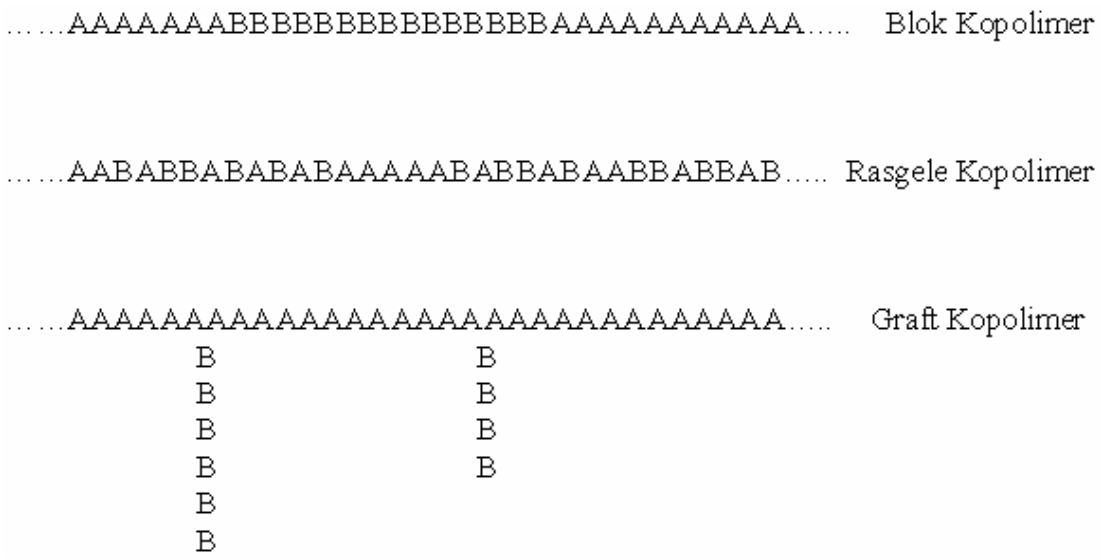
İskeletteki (omurgadaki) – C ═ C – çift bağları her bir birimin bağlantısı için iki ayrı düzenleme sağlamaktadır. Alt birimler her iki karbon atomuna bağlanacak benzer yan gruplar içermelidir. Trans izomerler bu gibi esnekliğe sahip değillerdir ve benzer ortalama molekül ağırlığında olmalarına rağmen çok daha katı maddeler üretirlerken, Cis izomerler esnekliğin bir ölçüsüdür. Bu ═ C – C – C – C ═ etrafındaki zincirde trans izomer dönüşümüne neden olur fakat zincir uzunluğunda herhangi bir değişiklik meydana gelmez.




**Şekil 2-3** Cis-1,4-poliisopiren

**Karışık Polimerler**

Polimerler bir alt birimle sınırlandırmaya gerek duymazlar. Bazı polimerler iki veya daha fazla monomer biriminden oluşa bilirler. Örneğin poliamidler bir diasit ve bir diaminin reaksiyonundan oluşmaktadır. Sonuçta oluşan polimer tek bir tekrarlanan birime sahiptir ve bundan dolayı da homopolimer olarak adlandırılır. Bununla birlikte bazı polimerler iki monomerin rasgele birleşmesinden meydana gelirler.bundan dolayı bu tip polimerler ***Rasgele Kopolimerler*** olarak adlandırılırlar ve polimerin özellikleri reaksiyon sırasındaki karışımın molar oranından etkilenir. **Blok kopolimerler** her bir polimer içerisinde iki monomerinde ayrı bölgelerde üretilerek reaksiyona girmesi ile yapılmaktadır. Hem homopolimerler hem de kopolimerlerin her ikisi de yan zincirleri değiştiren daha başka reaksiyonlarla değiştirilebilirler. Bu polimerler de **graft kopolimerler** olarak bilinirler. Polimerler aynı zamanda çapraz bağlı polimerler üretmeyi sağlayan daha başka reaksiyonlarla çapraz bağlı hale getirilebilir. Çapraz bağlanmanın etkileri polimerin fiziksel özelliklerini değiştirilebilir. Çapraz bağlanma çoğu membran işlemlerinde önemli bir faktör olabilen polimerin çözünürlüğünü azaltır.




**Şekil 2-4** Karışık polimer yapılar

**Membran Polimer Maddeleri**

Membranlar için gerekli olan özellikleri bulmak amacıyla çok daha kompleks omurgaya sahip (iskelet) polimerleri araştırdık. En önemli membran polimerlerinin bazıları zincir yapılarında oksijen, sülfür veya nitrojen gibi atomları içermektedir. Polieterler, polisülfonlar ve poliamidler gibi birkaç polimer membran malzemesi olarak kullanılanlara örnek olarak verilebilir. Ana zincire karbon dışındaki diğer moleküllerin dahil edilmesi, taşınan türler ile polimer arasındaki etkileşimlerin değiştirmesi sayesinde taşınan türlerin seçicilik ve geçirgenlik gibi özelliklerinin artması sağlanabilir. – Si – O – birimleri halinde Silikon grupları içeren diğer polimer grupları membran uygulamalarında dikkate değer bir yere sahiptir. Silikon kauçukdan oluşan bu polimerler geniş miktarda gaz ve sıvılara yüksek geçirgenlik sergilemektedir.

**Zincir Uzunluğu ve Zincir Etkileşimleri**

Bir takım polimerik madde uniform uzunlukta bir polimer zinciri yapamayacaktır. Dispersiyon (dağılma) derecesi ortalama zincir uzunluğu veya molekül ağırlığı açısından polimerin fiziksel özelliklerini etkiler. Zincir uzunluğu aynı zamanda oluşum kinetiği üzerinde de güçlü bir etkiye sahiptir. Ortalama zincir uzunluğunun artmasıyla etkileşimin derecesi de artar. Bu etkileşimler mekanik olabilir ve zincirler arasındaki karışıklıktan oluşmaktadır. Diğer etkileşimler zayıf moleküller arası kuvvetlerin veya kimyasal bağların sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Kovalent bağlar yan zincir üzerindeki diğer reaksiyonlar sonucunda meydana gelir ve polimer zincirler arasında kuvvetli etkileşimler üretir. İkincil kuvvetler Hidrojen bağları, Dipol kuvvetleri ve London kuvvetlerini içerir. Bunlarda Hidrojen bağları en kuvvetli etkileşimleri üretir. Bu oksijen gibi kuvveli elektronegatif atomlara bağlı uç hidrojenleri içeren yan grupları arttırır. Polimerde hidrojen bağlarının bulunması kristal oluşumunu arttırır ve polimerin çözünürlüğünü azaltır.

**Tablo 2-4** Moleküler kuvvetler ve bağ gücü

| **Kuvvet** | **Bağ Gücü kj / mol** |
|---|---|
| Kovalent | ≈ 400 |
| İyonik | ≈ 400 |
| Hidrojen | ≈ 40 |
| Debye | ≈ 20 |
| London | ≈ 2 |

Uzunluğa karşın, kimyasal yapı ve polimer etkileşimleri resmin tamamını sağlamasa bile polimerlerin potansiyel özellikleri hakkında genel bir rehber olmaktadır. Biz özel olarak verilen basınç ve sıcaklık şartları altında polimerin durumu ile ilgileniyoruz. Normalde maddeleri katı sıvı ve gaz olmak üzere üç gruba ayırırız. Membranların genel durumundan dolayı katı fazı daha fazla gruba ayırmamız gerekir.

Katı bir polimeri üç alt kategoride aydınlatmamız / açıklamamız mümkündür:

*Kristal faz* , oldukça düzenli ve moleküllerin düzgün bir dizilimini içeren yapıdır.

*Amorf faz,* moleküllerin kısa mesafeli etkileşimlerle birbirine bağlandığı fakat gelişi güzel bir yapı sergileyen fazdır.

*Elastomerik faz* , molekülleri kısa mesafeli kuvvetlerle tutan fakat uygulanan bir kuvvetin etkisi altında polimer zincirinin hareketine izin veren fazdır.

Bu üç hal polimer yapısı içerisinde bulunabilir ve polimer reaksiyonlarının uyguladığı uzama/ genişleme kuvvetleri katı içerisindeki bu alt fazların dağılımı ile ilgili bilgi sağlayabilmektedir. Polimerin durumu onun asıl taşıma özelliklerini etkiler ve bundan dolayı polimer seçimi direk olarak gözeneksiz membranların performansını etkiler. Polimerin durumu gözenekli membranların ayırma özelliklerinde daha az etkisi vardır. Bununla birlikte membran oluşum prosesi süresince polimerin durumu gözenek yapısı üzerinde etkiye sahip olacak ve termal, kimyasal ve mekanik özellikleri etkileyecektir. Termal kararlılık ve kimyasal kararlılık membranın dayanıklılığını ve tortu oluşumuna karşı direncini etkileyen önemli faktörlerdir.

Gözeneksiz membranlarda en çok dikkat edileceklerden bir tanesi de amorf yapıdan (camsı) elastomerik yapıya (kauçuksu) geçiştir. Amorf bir polimerin sıcaklığı arttırıldığında polimer çok küçük bir sıcaklık aralığı üzerinde camsı halden kauçuk hale geçişe dayanır. Geçiş şekil 2-3 de gösterilen gerilme modülündeki değişim olarak açıklanır. Gerilim modülünde hızlı bir değişimin meydana geldiği sıcaklık cam-geçiş sıcaklığı şeklinde bilinir.

Gerilim modulu E, biçim değişikliği yapılırken birim değişiklik yapmak için birim alana uygulanan kuvvet olarak tarif edilir.

Camsı halde polimer zincirleri kristalize halde değildir fakat kısa mesafeli moleküller arası etkileşimlerce kristal hale geçmeye zorlanmaktadır. Sıcaklık arttıkça moleküller bu kuvvetleri yenecek yeterli titreşim enerjisini kazanır ve zincir dönecek ve hareket edebilecek şekilde serbest hale gelir. Polimer iskeletindeki sertliği (rijitlik) ve geçişin gerçekleştiği yan zincirlerin boyutu ve özelliği sıcaklığı etkiler. Kauçuk (lastik elastik ) halde, yan zincirler iskelet etrafında serbestçe döner ve polimerdeki serbest hacmin artmasıyla beraber geçiş de artar. Serbest hacim kavramı polimer içerisinden geçerek taşınma analizlerinde kullanılan kullanışlı bir araçtır.

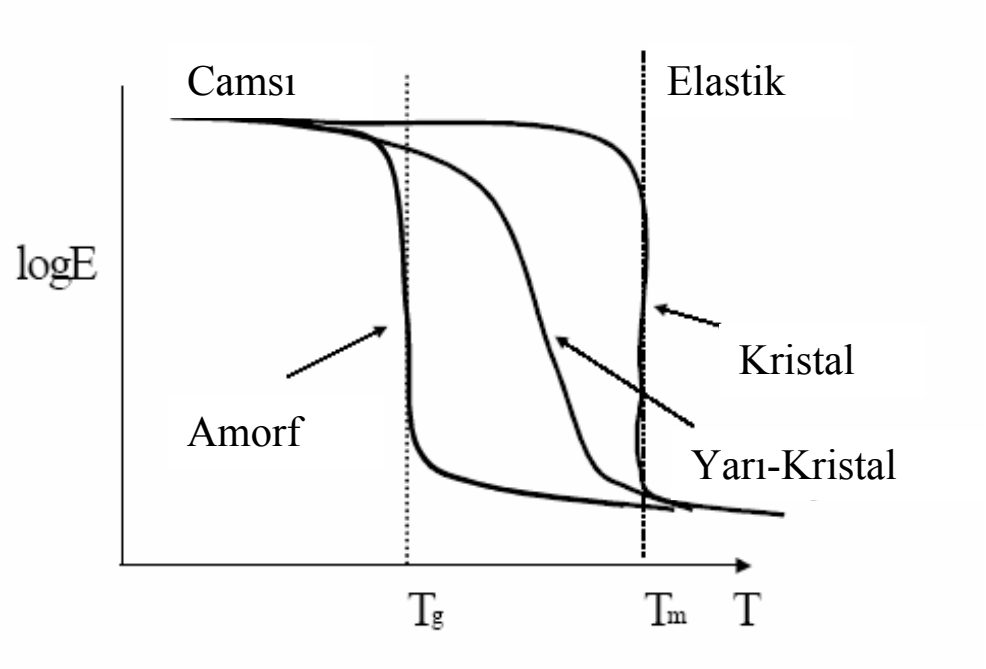
Cam –geçiş sıcaklığını zincir sertliği etkilemektedir. Daha öncede açıklandığı gibi ana zincirde bulunan aromatik ve heterosiklik gruplar zincirin setliğini daha yükse da çok arttırmaktadır. Polisülfon 190 $^{o}$ gibi çok yüksek bir cam-geçiş sıcaklığına sahiptir. Diğer taraftan – Si – O bağları içeren polimerler çok esnektir ve çok daha düşük cam-geçiş sıcaklığına sahiptir. Mesela polidimetilsiloksan (PDMS) ın cam-geçiş sıcaklığı – 123 C $^{o}$ dir.

**Tablo 2-5** Camsı Geçiş Sıcaklıkları

| **Polimer** | **$T_g$** |
|---|---|
| Polidimetilsiloksan | -123 |
| Polietilen | -120 |
| Bütil Kauçuk | 72 |
| Polivinil alkol | 85 |
| Polivinil klorür | 87 |
| Polikarbonat1 | 50 |
| Polisülfon | 190 |
| Polietersülfon | 230 |

Yan zincirler direk olarak ana zincirin esnekliğini etkilemez fakat sterik engel zincirlerin hareketini etkileyebilir. Uzun yan zincirler ana zincirden ayrı olabilir ve bu da cam geçiş sıcaklığını azalttığından zincirler arası kuvveti azaltır. Düzenli bölgeli polimerler özellikle de benzer izomerlik gösteren çift bağlı polimerler kristal yapılı bölgeler oluşturma eğilimindedir. Kopolimerizasyona dayanan polimerik maddeler kristal yapı oluşturma eğiliminde değildirler.

Kristal yapı polimerin hem mekanik hem de taşıma özelliklerini etkiler. Camsı halden kristal hale geçerken kristal yapıda meydana gelen değişimler şekil 2-4 de gösterildiği gibidir.




**Şekil 2-4** Camsı Geçiş sıcaklığına yapının etkisi

Sıcaklık ile gerilim modülünde meydana gelen değişimler spesifik değişimlere ve katı polimerin serbest hacmindeki değişimlere işaret eder.

**Termal ve Mekaniksel Kararlılık**

Organik polimerlerin temel kısıtlamalarından biri işlemlerinin sınırlı sıcaklık aralığında olmasıdır. Bazı uygulamalarda özellikle de bioteknoloji endüstrisinde ayırmalar için gerekli proses çalışma sıcaklığı düşüktür ve yalnızca çalışma şartları ile ilgilenecek olursak o zaman da çoğu organik polimerler sıcaklık kısıtlamalara ile karşılaşacaktır. Bununla birlikte çoğu bioteknoloji uygulamasında genellikle kirlilik yapan organizmaların oluşumundan sakınmak için bir proses sterilizasyonuna ihtiyaç vardır. Bu demektir ki membran malzemesi tekrarlanan kimyasal ve termal sterilizasyona dayanabilecek yeterli sağlamlıkta olmalıdır. Eğer sterilizayon işlemi

membran yapısında tersinmez değişiklikler meydana getiriyorsa (örneğin kimyasal reaksiyonun veya polimer içerisinde depolimerizasyonun sonucu olarak ) bundan dolayı membran çalışması için yerine yerleştirildiğinde aynı tarzda fonksiyon yerine getirmeyecektir.

Genellikle termal kararlılığın cam-geçiş sıcaklığının artması ile arttığı gözlenmiştir. Cam-geçiş sıcaklığındaki önemli bir faktör polimer iskeletinin sertliği (rijitlik) dir. Polimerler zincirlerinde aromatik veya heterosiklik gruplar içeriyorsa daha yüksek cam-geçiş sıcaklığına ve daha büyük sertliğe sahip olacaktır.

***Termal olarak kararlı polimerler***

**Floropolimerler** (PTFE)

**Aromatik** polisülfon, poliamid, polyester

**Heterosiklik** poliimid, polioksadiazol

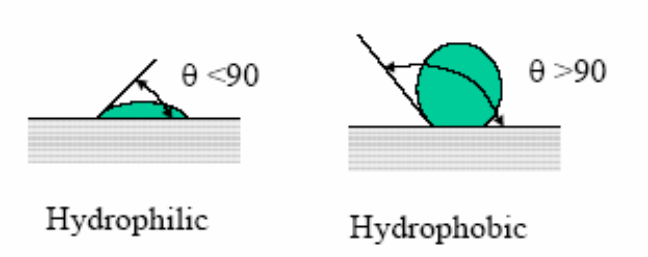
**İnorganik temelli polimerler** polisiloksanlar, polifosfazenler

**Kimyasal Kararlılık**

Kimyasal kararlılığın azalması, kimyasal olarak dayanıklı polimerlerin tanımlanan dirençlerinin çözücü tarafından kemirilmesi ve bundan dolayı da membran üretim işleminin çok daha zor ve problemli bir hale gelmesidir. Bazı floro-karbon polimerler çözücülere karşı öylesine dirençlidir ki bu malzemelerden asimetrik membran yaratmak mümkün değildir. Bu yüzden polimerin kimyasal kararlılığı ile elverişli bir membran oluşturma metodu elde etme arasında saplanarak bir denge kurulmuştur.

**Yüzey Kimyası**

Şimdiye kadar polimerlerin membranın termal, kimyasal ve mekanik bütünlüğüne katılma özelliklerinin nasıl olduğunu ve bu özelliklerin membrandan geçen kimyasal türlerin taşınmasına ne gibi etkiler yapabileceği üzerinde durduk. Bununla beraber asıl ayırma özellikleri mesela membranların seçicilik ve geçirgenliği bazı membran proseslerinde özellikle de Ultrafitrasyon ve mikrofiltrasyon da ikinci derecede yani küçük bir öneme sahiptir. MF ve UF için başlıca tasarım konuları üretim kolaylığı, gözenek boyutunun uniform olması, kimyasal aşınmaya / kemirmeye ve tortulaşmaya / kirlenmeye direncidir. UF ve MF membranların her ikisi içinde aynı zamanda membranın kirlenmesi ile de ilgili olabilecek önemli bir özellik membran yüzeyinin işleme tabi tutulan akış ile etkileşimidir. Membran ara yüzeyinde işleme tabi tutulan akışın bileşimi hacimli fazdan / ana fazdan oldukça farklı olabilir. Alı konan türlerin arayüzeydeki konsantrasyonu artar ve polimer membranla alı konana türler arasındaki etkileşim membrandan süzülen türlerin geçişini etkileyebilir.




**Şekil 2-5** Hidrofilik ve hidrofobik yüzeyler

Şekil 2-5 suyun hidrofilik ve hidrofobik yüzeyler ile etkileşimini göstermektedir. Eğer membranın yüzeyi hidrofobik ise su yüzeyi ıslatmaz. Bununla birlikte protein gibi hidrofobik moleküller yüzeye bağlanma eğilimlidir ve bu da membranın kirlenme eğilimini arttırır. Hidrofilik yüzeyler su ile ıslanacak ve

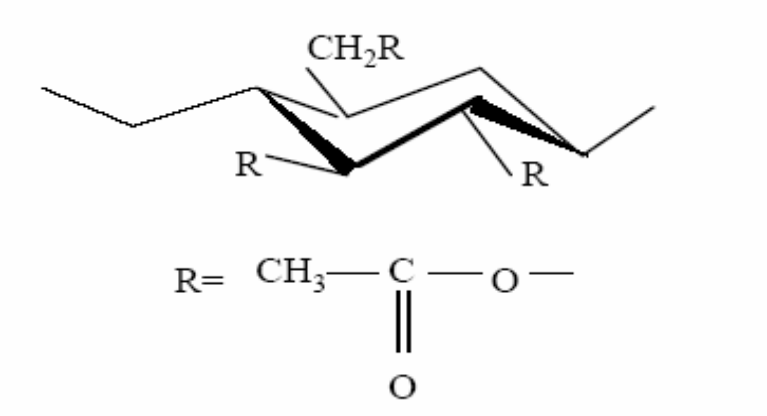
hidrofilik maddelerden yapılan membranlar bazı biyolojik maddelerden ve yağlardan meydana gelecek kirlenmelere karşı daha az eğilim sergileyecektir. Bu nedenle membranların yüzey kimyaları sıklıkla yüzeyin hidrofobikliğini azaltmak için modifiye edilir.

## Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Membran Polimerler

### Selüloz ve Selüloz asetat

Rejenere selülozlar geniş ölçüde medikal dializ modüllerine dahil etmek için membran oluşturulmasında kullanılmaktadır. Selüloz di asetat ve selüloz tri asetat karışımı / kombinasyonu ultrafitrasyon, mikrofiltrasyon ve ters osmoz membran oluşturmada kullanılır. Selüloz asetat membranlar kuvvetli hidrofiliktir ve bu nedenle de özellikle proteinler ve bazı biomateryallerden kaynaklanan kirlenmelere karşı yüksek direnç gösterirler. Selülozik membranlar sınıfı klor ve diğer dezenfektan çözeltilerin düşük seviyelerine dayanıklıdır. Bu tip membranların temel dezavantajı gerçekten de çok dar bir pH aralığında kararlı olmalarıdır. Normal çalışma aralığı 4 – 6,5 tur. Selülozik membranlar yüksek ve düşük pH larda hidrolize dayanıksızdır. Bununla beraber mikrobiyal aktivite seviyesi düşük tutulursa, membranların bütünlüğü dezenfektan maddelere dayalı düşük seviyeli klorun düzenli uygulamalar da korunabilir.

Selüloz bir polisakkarittir ve düzenli tekrarlanan bir yapıdan oluşmaktadır. Düzenlilik yüksek seviyede kristal yapıya ulaşmayı sağlar. Polimerler daha çok hidrofilik olmasına rağmen kristallenme suda çözünmesini engeller.

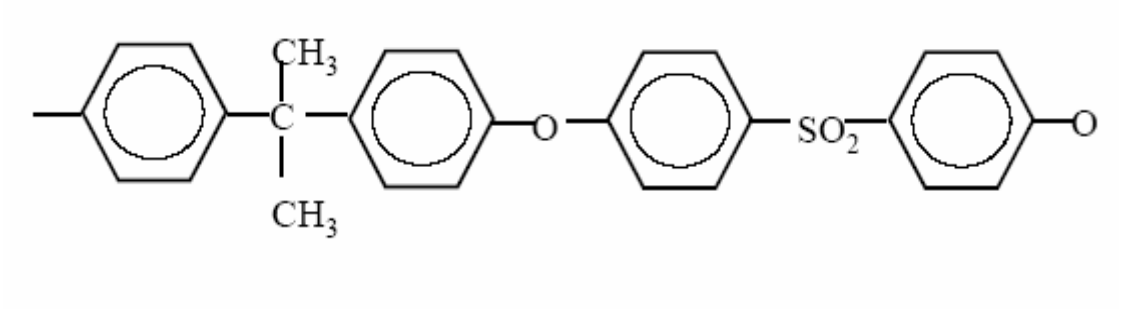



**Şekil 2-6** Selüloz triasetat

**Polisülfon (PS)**

Polisülfonlar yüksek derecede kimyasal ve termal kararlılık gösterirler. Polisülfonlar ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon membralar oluşturmada kullanılmaktadır fakat aynı zamanda bazı ters osmoz membranların gözenekli destek tabakasını oluşturmada da kullanılmaktadır. Ayrıca aşı polisülfonların gaz ayırmalarda gözeneksiz membran olarak kullanılması da mümkündür.

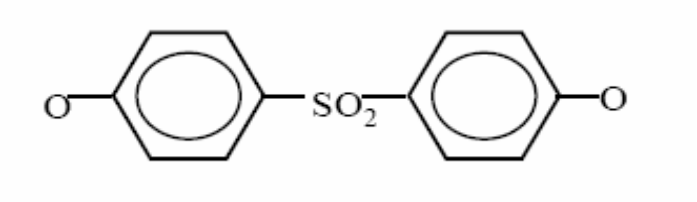
Polisülfondan aşılanan membranlar geniş bir pH aralığında dayanıklıdırlar ve acit veya alkaliler temizlik amaçlı kullanılabilirler. Polisülfon ayrıca klor ve diğer yükseltgeyici maddelere makul direnç göstermektedir fakat uzun süreli maruz bırakmak membran yüzeyinin deforme olmasına ve parçalanmasına neden olabilir. Polisülfon membranlar geniş ölçüde / yaygın olarak süt endüstrisinde kesilmiş süt proteinlerinin geri kazanılmasında kullanılmaktadır.




**Şekil 2-7** Polisülfon (UDEL)

**Polietersülfon (PES)**

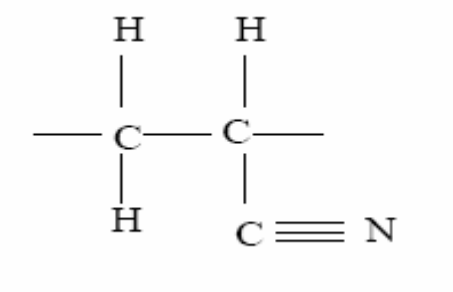
Polietersülfon membranlar 125 C $^{o}$ ye çıkan çalışma sıcaklıklarında çok yüksek termal kararlılık göstermektedir. PS ve PES membranların her ikisi de aromatik hidrokarbonlara veya ketonlara düşük kararlılık göstermesine rağmen kimyasal kararlılıkları yüksektir. PES membranlar ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon membranların her ikisinde de kullanılmaktadır.




**Şekil 2-8** Polietersülfon

**Poliakrilonitril (PAN)**

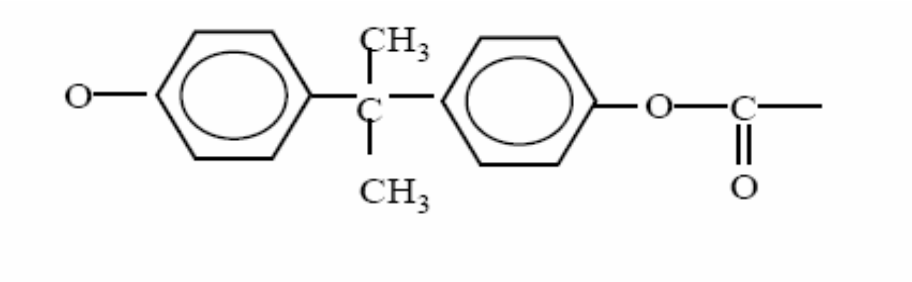
Poliakrilonitril ultrafiltrasyon membranlar oluşturmada kullanılmaktadır. Saf haldeki PAN polimerin iskeletinde polar bir grup bulunmasına rağmen hidrofobiktir. Polimerin hidrofobikliğini azaltmak için genellikle diğer monomerler eklenir.



**Şekil 2-9** Poliakrilonitril

**Polikarbonat (PC)**

Polikarbonat genellikle oyarak aşınmış (track-etched ) membran olarak adlandırılan özel tip bir membran yapımında kullanılmaktadır. Bu membran çok yüksek mekanik mukavemete sahiptir ve oyarak aşındırma metodu ile üretim gözenek yapısı iyi açıklanmış membran elde etmeyi sağlar.



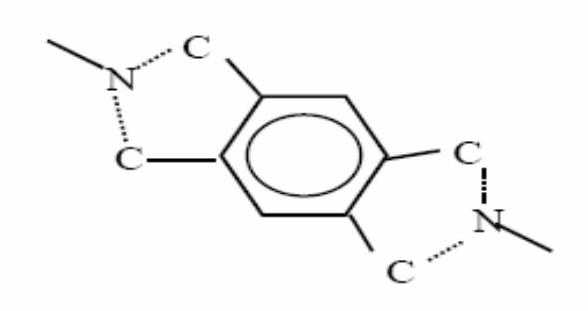
**Şekil 2-10** Polikarbonat

**Poliamid**

Poliamid membranlar selülozik membranların bazı pH sınırlamalarının üstesinden gelmesine rağmen klorür dayanıklılığı selüloz esaslı membranlardan düşüktür. Bu sınıf ( - CONH - ) grubu bulundurması ile karakterize edilir. Poliamid ultrafiltrasyon membranlardaki gibi aşılanabilir fakat daha çok, ters osmoz ve nanofiltrasyon kompozit membranların ince yoğun tabakaları olarak kullanılmaktadır.

**Poliimid**

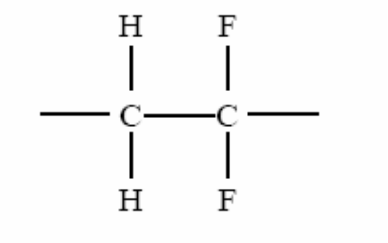
Poliimid membranlar yüksek sıcaklık ve kimyasal kararlılık gösterir. Poliimid membranların asıl seçiciliği gaz ayırmalarında olmasına rağmen geçirgenlikleri düşüktür.




**Şekil 2-11** Poliimid

**Poliviniliden diflorür (PVDF)**

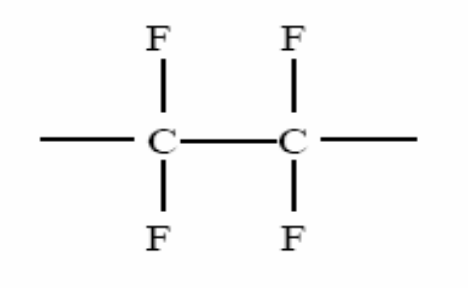
PVDF faz inversiyon (ters çevirme) ile aşılanabilir ve yüksek kimyasal termal kararlılık gösterir. Mikrofiltrasyon membranlarda kullanılır.




**Şekil 2-12** Polivinilidendiflorür (PVDF)

**Politetrafloretilen PTFE**

PTFE kimyasal aşınmalara karşı yüksek direnç sergilemektedir. Faz inversiyon teknikleri ile oluşturulamaz. PTFE gerilme parçalanmayı takip eden erime çıkarma ile oluşturulur. Bu membranlar hidrofobiktir ve bu nedenle kullanmadan önce polar olmayan bir çözücü ile ön ıslatma yapılması gerekir.




**Şekil 2-13** PTFE (Politetrafloretilen)

## 2.4 Membran Prosesleri

**Tablo 2-6** Membran prosesleri

| Proses | İtici güç | Süzüntü | Tutulan |
|---|---|---|---|
| **Osmoz** | Kimyasal potansiyel | Çözünenler, su | Su |
| **Dializ** | Konsantrasyon farkı | Büyük moleküller, su | Küçük moleküller, su |
| **Mikrofiltrasyon** | Basınç | Asılı parçacıklar, su | Çözünmüş sıvılar, su |
| **Ultrafiltrasyon** | Basınç | Büyük moleküller, su | Küçük moleküller, su |
| **Nanofiltrasyon** | Basınç | Küçük moleküller, Divalent tuzlar, Çözünmüş asitler, su | Monovalent iyonlar, Çözünmemiş asitler, su |
| **Ters osmoz** | Basınç | Tüm çözünenler, su | Su |
| **Elektrodializ** | Voltaj/akım | İyonik olmayan çözünenler, su | İyonik çözünenler, su |
| **Pervaporasyon** | Basınç | Uçucu olmayan moleküller, su | Uçucu küçük Moleküller, su |

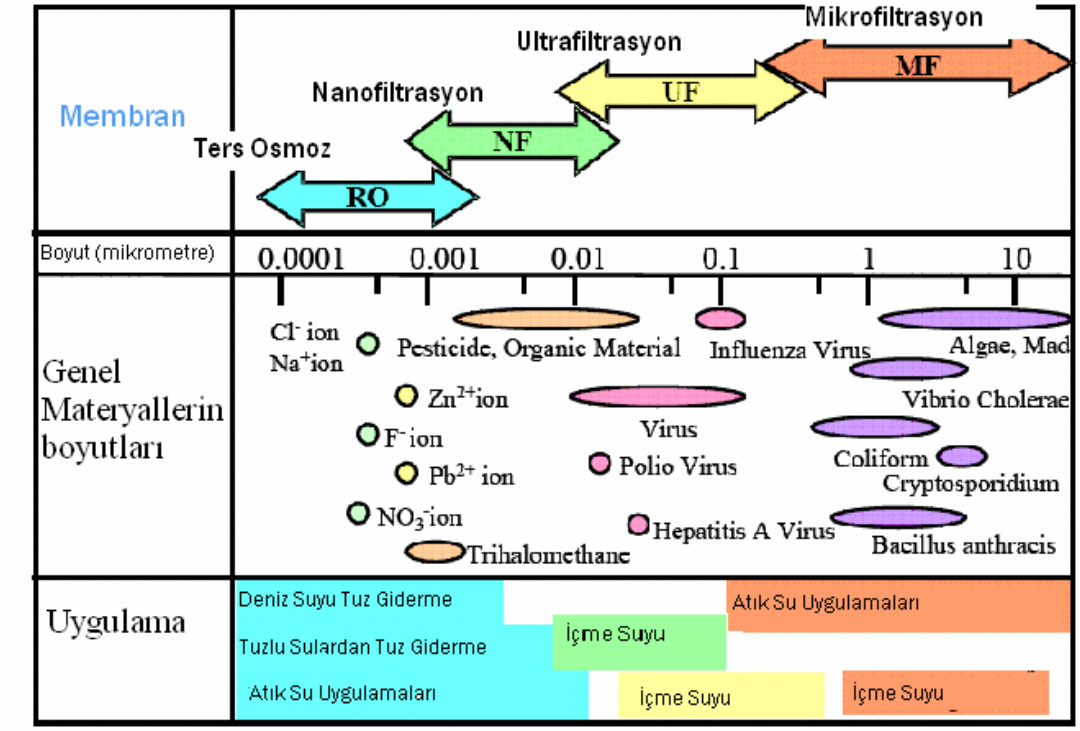
Osmoz bir çözeltide çözünen maddenin çok yoğun olan fazdan az yoğun olan faza yarı geçirgen bir membrandan geçişidir. Burada itici güç her iki taraftaki çözelti arasındaki kimyasal potansiyel farkıdır.

Basınç etkili membran prosesleri olan mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrayon (NF) ve ters osmoz (TO) uygulamalarındaki fark, taşınımı hızlandırmak için uygulanan hidrolik basınçtır. Bununla birlikte membranın yapısı da hangi bileşenin geçip hangisinin tutulacağında etkilidir.

İdeal olan TO tüm bileşenleri tutarken UF sadece makromolekülleri veya 10-200 Å (yaklaşık 0.001-0.02 μm) den daha büyük molekülleri ayırabilir. Diğer taraftan MF mikron boyutundaki yani 0.10 μm ile 5 μm boyutlarındaki asılı parçacıkları tutabilmesi için tasarlanmıştır. Yani en geniş anlatımıyla ters osmozun bir konsantre etme tekniği olduğu söylenebilirken UF aynı zamanda saflaştırma,

konsantre etme, ve makromolekülleri veya çok küçük kolloidal süspansiyonları fraksiyonlarına ayırma yöntemi olarak görülebilir. MF asıl olarak bir filtrasyon temizleme yöntemi olarak kullanılırken, süspansiyonlarda asılı halde bulunan yeterli boyuttaki partiküller de mikrofiltrasyon membranlarında alıkonulur.

NF, TO membranlarına göre daha büyük porlardan oluşan fakat şeker gibi birçok organik bileşenin geçişine izin vermeyen diğerlerine göre daha yeni bir prosestir. Ancak çözünmüş bir bileşeni çözünmeyen formlarından ayırmakta da oldukça kullanışlıdır. Yani laktik, sitrik, asetik asit gibi organik asitleri düşük pH'larda kolaylıkla geçirirken yüksek pH'larda bunların tuz formlarını tutar.




**Şekil 2-14** Gözenek boyutu, membran ayırma işlemi ve geçen maddeler arasındaki ilişki

Kullanışlılık yönünden membran teknolojisiyle karşılaştırılabilecek tek yöntem santrifüjlemedir. Ancak santrifüjlemede iki faz arasında uygun bir yoğunluk farkının olması ve bileşenlerin birbiri içinde çözünmemiş olması şarttır. Membran ayırmada böyle bir gereklilik yoktur. Gerçektende uygun membran kullanıldığında çözünmüş moleküllerin iyonik yüklerine göre ayrılabilmesi membran filtrasyonun en büyük avantajıdır.

Osmoz bir çözeltide çözünen maddenin çok yoğun olan fazdan az yoğun olan faza yarı geçirgen bir membrandan geçişidir. Burada itici güç her iki taraftaki çözelti arasındaki kimyasal potansiyel farkıdır.

Dializ, membran ile birbirinden ayrılmış çözeltilerde çözünen maddelerin aktivitelerindeki farklılığın etkisi ile, membran içinden geçmesi şeklinde ifade edilebilir. Dializ işleminde ayırma, çözünen maddelerin, membran yapısı içindeki difüzyon farklılığından dolayı gerçekleşir. Membrandan küçük moleküller difüzlenir ve difüzlenmeyen büyük moleküller çözeltiden ayrılmış olur. Madde transferi, çözelti ve membran fazları arasındaki kimyasal potansiyel farkından kaynaklanır. Bu potansiyel ise, membranın her iki yüzeyinin temas ettiği sıvılardaki konsantrasyon farklılığından meydana gelir.

Difüzyon dializi, membranın bir çözeltideki belli bir kimyasal bileşiği öteki yüzeyine geçirerek, diğerlerinden ayırmasıdır. Bunu sağlayan güç, membranın kesiti boyunca oluşan kimyasal potansiyel farkıdır. Dializ, normal dializ ve donnan dializ olmak üzere iki ana gruba ayrılabilir.

Normal dializde, konsantrasyon farkı nedeni ile çok küçük boyutlu çözünen maddeler non-iyonik membranın öteki tarafına geçerler. Donnan dializde ise iyon değiştirici membranlar kullanılır. Dışarıdan bir elektrik akımı uygulanmadığı halde, membrana takılı iyon değiştirici grupların oluşturduğu Donnan potansiyeli, konsantre çözeltideki belli iyonların öteki yüzeye taşınmasını sağlar. Donnan dializ sistemine dışarıdan akım uygulanması halinde ise elektrodializ sistemleri elde edilmiş olur.

Donnan dializ sistemine dışarıdan bir akım uygulamak sureti ile ayırma işleminin gerçekleştirilmesi, elektrodializ olarak ifade edilebilir. Bu tür ayırma işleminde uygulanan potansiyel, iyonların ayrılmasında yürütücü kuvvet olarak önemli göreve sahiptir.

Anot ve katot kutupları arasına anyon değiştirici ve katyon değiştirici membranlar yerleştirilerek elektrodializ düzeneği elde edilir. Kutuplar arasına belli bir potansiyel uygulanması halinde, besleme çözeltisindeki katyonlar katoda doğru, anyonlar ise anoda doğru hareket ederler. Anyon değiştirici membranlar anyonların, katyon değiştirici membranlar ise katyonların geçmesine izin vererek, besleme çözeltisindeki anyon ve katyonlar birbirinden ayrılmış yani çözelti temizlenmiş olur.

Buna ilave olarak, ayrılmak istenen katyon ve anyon bakımından daha konsantre olan bir çözelti de elektrodializ işlemi sonunda elde edilmektedir. Bu şekilde geri kazanılmak istenilen iyonlar (özellikle değerli metallerin iyonları) daha konsantre halde ayrılırken besleme çözeltisinin arıtımı da gerçekleştirilmiş olmaktadır. (Kır 2002)

## 2.5 Donnan dializ mekanizması

Mekanizma oldukça basittir. Bir donnan dializ ünitesinde ara bölmeye iyon geçirgen bir membran olarak katyon ya da anyon değiştirici membran yerleştirilmiştir.

Membran sabit bir yüke ve hareketli bir karşıt yüke sahiptir. Membranın sol tarafında besleme çözeltisi dediğimiz ayırmak istenilen iyonlardan oluşan bir çözelti, sağ tarafında da alıcı çözelti dediğimiz ayırmak istediğimiz iyonların geçtiği bir çözelti bulunmaktadır. Bir katyon ayırdığımızı düşünürsek besleme çözeltisindeki katyon, sabit negatif yük ile birleştirilmiş hareketli membran katyonu ile yarışır. Önce katyon membrana bağlanır, sonra donnan potansiyel etkisi ile membrandan geçerek alıcı tarafa taşınır. Böylece membran içindeki hareketli iyonların toplam sayısı her zaman sınırlıdır. Burada membran yüzeyi ve çözelti arasında hem farklı eğerlikteki iyonlar hem de konsantrasyon etkisinden dolayı bir potansiyel farkı luşmaktadır. Donnan denge şartları sağlanana kadar bu transport ve potansiyel arklılık devam etmektedir.

Besleme ve alıcı çözeltiler arasında ayırma, kayıp olmadan yani çevreden alıtılmış kapalı bir sistemde yapılmaktadır. Bu proseste, katyonlar negatif yüklü atyon değiştirici membran içinden, anyonlarda pozitif yüklü anyon değiştirici embran içinden kolaylıkla taşınırlar. (Kır 2002)

### 2.5.1 İyon Değiştirici Membranlar

İyon değiştiriciler, değişim süresince çözeltilerden iyonları alıp aynı miktarda başka iyonları çözeltiye veren sistem parçalarıdır. Bu değişim, sadece aynı yüklü iyonlar arasında gerçekleşebilir. Bu sebeple katyon değiştiriciler sadece katyon, anyon değiştiriciler sadece anyon değiştirebilirler.

İyonların transport işleminde potansiyel etkisinden başka konsantrasyon, pH, çözelti yapısı, iyon difüzyonu, membran yapısı (homojen yada heterojen) gibi etkenler etkilidir. Membran yükü, taşınma işlemlerinde önemli bir rol oynamakta ve yüklü moleküller için membranın seçiciliğini etkilemektedir.

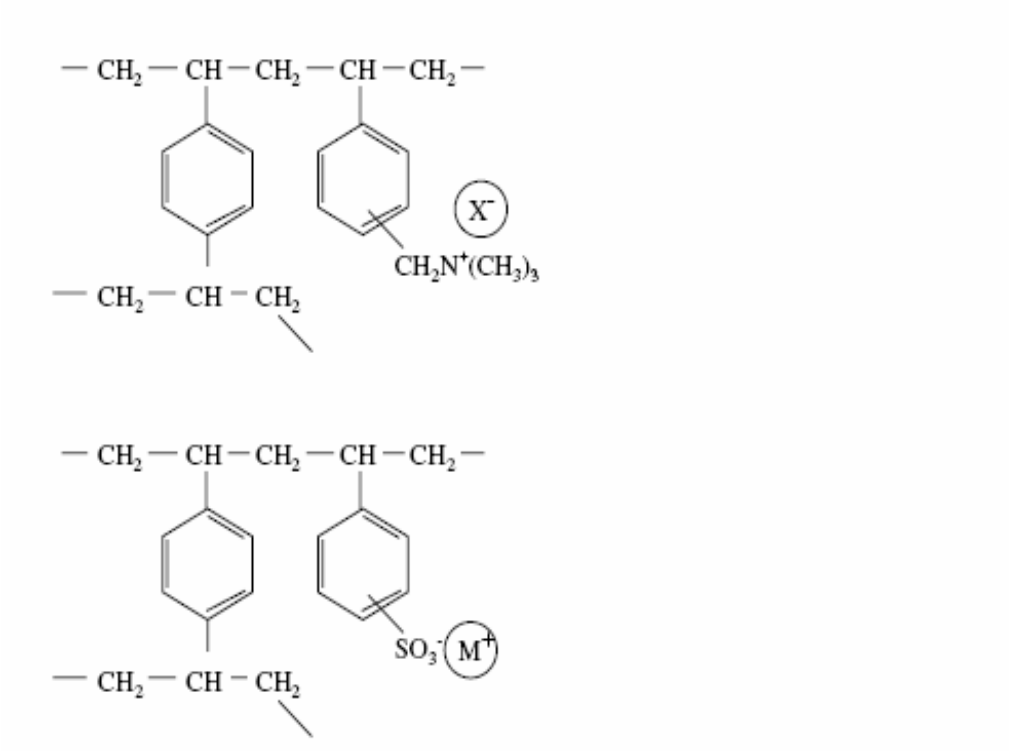
Son zamanlarda, iyon değiştirici membran proseslerinin birçok uygulamaları donnan membran denge prensibine dayanmaktadır. Bu denge sayesinde değerli elementlerin zenginleştirmesi ya da geri kazanımı ve atık sulardan istenmeyen iyonların (toksik metal iyonların) uzaklaştırılması mümkün olmaktadır.

Metal iyonlarının geri kazanılması ile ilgili çok sayıdaki donnan dializ uygulamalarında hidrojen iyonları "pompalayıcı iyon" olarak kullanılmıştır. Bu durum hidrojen iyonlarının mobilite hızının fazla olmasından kaynaklanmaktadır. $H^+$ iyonunun mobilite hızı $1.33.10^{-7} m^2V^{-1}s^{-1}$ dir.

İyon değiştirici membranlar kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerine göre iki çözelti arasında ayırmayı sağlayan bir faz olarak hareket etmektedir. Membran bir elektrolit çözelti ile temas halinde olduğu zaman; membran karşıt iyonların büyük bir miktarını ihtiva etmekte bunun aksine daha az ko-iyonları (benzer iyon) içermektedir. Karşıt iyonlar membrandan geçerken zorluk çekmezler. Ko-iyonlar (aynı yükteki iyonlar) etkili bir biçimde membran tarafından dışlanır ve geçmeleri zorlaşır. Buna 'donnan dışlaması' adı verilir. Böyle bir membran karşıt iyonlar için seçimlilik gösterir. Seçimlilik sadece geçirgenlikteki farklılıklara değil aynı zamanda iki çözelti arasında oluşan elektriksel potansiyel farklılığına da etki etmektedir. Bununla birlikte çözeltinin konsantrasyonu arttığı zaman donnan dışlaması daha az etkili olur ve sonuç olarak ta seçimlilik azalır.

İyon değiştirici membranların katyon ve anyon değiştirici olarak iki sınıfa ayrıldığı daha önce belirtilmişti. Bu tip membranlar polimer matriksinde sabit yüklü fonksiyonel gruba sahip olup, katyon değiştirici olarak; sülfonik (-SO3-), karboksilik (-COO-) gibi ve anyon değiştirici olarak; fosfonyum, sülfonyum veya quaterner amonyum fonksiyonel grup içerirler.

İyon değiştirici membranların homojen ve heterojen olmak üzere de iki farklı tipi kullanılmaktadır. Heterojen membranların mekaniksel dayanıklılığı daha fazla olmasına rağmen elektrokimyasal özellik, iletkenlik ve bariyer hareketi gibi özellikleri homojen membranlarınki kadar iyi değildir. Homojen membranlarda da mekaniksel özelliklerin geliştirilmesi yönünde çalışmalar yapılmaktadır.




**Şekil 2-15** En çok kullanılan katyon ve anyon değiştiriciler

## 2.6 Membran Malzemesinin Seçilmesi

Ticari olarak çeşitli firmalarca sunulan membranların seçiminde, membran yapımında çok değişik malzemelerin kullanılmasından ve bunların bir dizi ticari isim altında sunulmasından kaynaklanan karışıklıklar olabilir. Aslında kullanılan malzemenin miktarı gerçekten çok az olup, satılmakta ve kullanılmakta olan membranların çoğu sadece birkaç temel membran tipinden oluşmaktadır.

Verilen bir proses için doğru membranın ve membran malzemesini seçilmesi zor olabilir ve uygun seçimi yapabilmek için proses hakkında bazı genel bilgilerin mevcut olması gereklidir. İlk adım önerilen membran prosesini tespit etmek ( RO, UF, MF veya NF ) ve mevcut membran materyallerini gözden geçirmektir. Bundan sonra prosese dayalı en uygun membran malzemesinin seçimi yapılabilir.

Saptanan uygulamalar hariç, membran malzemesinin seçimi zor olabilir ve çoğunlukla birden fazla membran malzemesi sorun olur. Genel kural, verilen proses için ancak iyi planlamış ve iyi uygulanmış pilot çalışmaların membran malzemesi seçimindeki sorulara iyi cevaplar sağlayabileceği şeklindedir.

**Tablo 2-7** Çeşitli membran malzemelerinin kimyasal direnci

| | **Kompozit** | **CA** | **PSO** | **PVDF** | **PAN** | **$SiO_2$** | **Selüloz** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **3 < pH < 8** | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| **pH<3 or pH>8** | ✓ | × | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| **Sıcaklık >35 $^{o}$C** | ✓ | × | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| **Humik asit** | (✓) | ✓ | × | × | (✓) | × | ✓ |
| **Proteinler** | ✓ | (✓) | ✓ | (✓) | (✓) | ✓ | ✓ |
| **Polisakkaritler** | (✓) | × | ✓ | × | (✓) | ✓ | × |
| **Tekstil atıkları** | ✓ | × | ✓ | (✓) | ✓ | × | × |
| **Alifatik hidrokarbon** | × | × | × | (✓) | ✓ | ✓ | ✓ |
| **Aromatik hidrokarbon** | × | × | × | ✓ | × | ✓ | (✓) |
| **Yükseltgeyiciler** | × | (✓) | ✓ | ✓ | (✓) | ✓ | (✓) |
| **Keton, Ester** | × | × | × | ✓ | × | ✓ | (✓) |
| **Alkol** | ✓ | × | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

✓ Yüksek direnç (✓) Teori veya pratikte elde edilen sonuçlara dayalı bilgilerin güvenilirliğinin ispatlanması gerekli × Yüksek direnç

### 2.6.1 pH ve Sıcaklık Direnci

Membran malzemeleri bölümünde çeşitli malzemelerin pH dirençleri gösterilmişti. Bir membran prosesine karar verirken membran malzemesine bakmak yeterli değildir. Membranlar çeşitli konfigürasyonlardadır (düz ve çerçeve, tubuler – boru şeklinde-, spiral vb.) ve membran prosesi pH dayanıklılığı ile ilgili bazı kısıtlamaları da kapsayan diğer bazı bileşenleri ihtiva edebilir. Membran üreticilerinin pek çoğu tarafından belirlenmiş olan pH sınırlamaları gerçekte membran malzemesinin kendisinden ziyade tüm membran konfigürasyonları veya membran sistemince belirlenmektedir ve tüm sistemdeki en güçsüz materyal sınırı tayin etmektedir. Hakim-üstün olan membran konfigürasyonu spiral sarılmış eleman ise de belirtilen gözlemler tüm membran prosesleri için geçerlidir, spiral sarılmış eleman sadece örnek olarak seçilmiştir.

Membranlar çoğunlukla sınırlayıcı faktör olan destek malzemesi üzerine aşılanırlar. En yaygın kullanılan destek maddesi mükemmel ısı direnci olan fakat yüksek pH lı ortamlara dayanıklılığı sınırlı polyester (PE) dir. Sonuç olarak çoğu membran için belirlenen maksimum pH sınırı 11,5 tur. Yinede çoğu membran, membran üretiminde problemlere neden olabilen mükemmel pH direnci fakat sınırlı sıcaklık dayanıklılığına sahip polipropilen (PP) destek maddesi üzerine aşılanabilmektedir. Ana mesele uygun-elverişli bir membran malzemesi tespit edildiğinde ve bir membran konfigürasyonu seçildiğinde, bu kombinasyonun prosesin çalışma ortamına dayanabilecek yapıda bulunduğunun doğrulanmış olması gerektiğidir.

Spiral sarılmış elemanlar çok farklı polimerler içerdiğinden, PE destek maddesi için saptananlardan başka diğer sınırlayıcı faktörler olabilir. Düşük pH genellikle yüksek pH kadar sorun olmamaktadır. Yükselen sıcaklıklarla aşılan pH sınırları, problem çıkmasını neredeyse garanti etmektedir.

### 2.6.2 Kompozit Membranlar ve Yükseltgeyici Ortamlar

Dünya hala örneğin 20 ppm NaHCl e dayanabilen RO ve NF işlemleri için iyi bir kompozit membran beklemektedir. Bazı kolayca elde edilen kompozit RO membranlar klor dayanıklılıkları vardır fakat günümüzün genel performans taleplerini karşılayamamaktadır. Buna karşın çoğu TMF ler (thin film membran) oldukça iyi hidrojen peroksit dayanıklılığında, en düşük sınır konsantrasyonda, düşük sıcaklıklarda ve kısa zaman aralıklarındadır. [1]

---

[1] S. P. Nunes and K.-V. Peinemann, "Membrane Technology in the Chemical Industry Membrane Technology in the Chemical Industry", 2001

[2] Jørgen Wagner, B. Sc., *"Membrane Filtration Handbook Practical Tips and Hints by Chem. Eng"*, Second Edition, Printed by Osmonics, Inc 2001.

[3] Simon Judd and Bruce Jefferson, *"Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use"*, Elsevier Ltd., 2003.

## 2.7 Sentetik Membranların Hazırlanması

(Marcel Mulder, *"Basic Principles of Membrane Technology"*)

### 2.7.1 . Kompozit Membranlar

Kullanılan membranlar ele alındığında çok sayıda ürün bulunmakla beraber sulardaki tuzların giderilmesi için kullanılanlar piyasada satılanların %80 ininden fazlasını oluşturmaktadır. Geriye kalan %20 nin önemli bir kısmı mandıralardaki (süt işleyen tesislerde) işlemlerde ve kalan kısımda çok farklı sıvılarda kullanılmak üzere satılmaktadır. Bazı sıvılar atık ürünler olup içlerinde çok pahalı ilaç ürünlerine ait olanlar da bulunmaktadır.

Aynı zamanda ince-film kompozit membranlar olarak da adlandırılırlar ve TFC – TFM gibi çeşitli kısaltmalar altında gösterilirler ve selüloz asetat RO membranların yerini almak için üretilmişlerdir. Temel avantajı diğerlerine göre yüksek akış ve çok yüksek tuz giderme oranıdır, genellikle kompozit RO membranlar ile %99,5 oranında NaCl giderilmesi sağlanmaktadır. Aynı zamanda sıcaklık ve pH a karşı iyi dirence sahiptirler fakat yükseltgeyici ortamlara dayanıklılıkları yoktur.

Kompozit membranlar iki tabakalı ve üç tabakalı dizaynlar şeklinde yapılmakta olup kesin bileşimleri patentlidir. İnce film kompozit membranlar, doğal olarak polimerleşmiş çok ince kabuk tabaka için PSO membranın destek maddesi olarak kullanıldığı PSO UF membranlardan meydana gelmektedir. Üç tabakalı dizaynda PSO destek membranın en üstünde iki ince film membran bulunmaktadır.

1980 lerde Film Tech firması sulardan tuz giderilmesi işlemlerinde hemen hemen endüstriyel bir standart haline gelen iki tabakalı dizaynı pazarlamaya başlamış ve o tarihten itibaren bu tip membran sulardan tuz giderilmesi pazarına hakim olmuştur. Geçen yıllarla birlikte membran da geliştirilmesine rağmen ana dizayn değişmeden kalmıştır ve günümüzde bu tip membranı üreten çeşitli firmalar mevcuttur.

1980 lerin ortasında Desalination Systems Inc (Tuz Giderme Sistemleri Şirketi) üç tabakalı kompozit membran üretimine başlamıştır. Bu membranlar sulardan tuz giderilmesinde iki tabakalı olanlar ile karşılaştırıldığında zorluklara – problemlere sahiptiler ama daha fazla kararlılık ve akışa karşı daha çok dayanıklılık gerektiren endüstriyel işlemlerde daha iyi çalıştığını ispatlamıştır. Üç tabakalı dizayn RO ve NF için mevcut olup pek çok zorlu işlemlerin olduğu kimyasal uygulamalarda hala en iyi tercih durumundadır.

Membranların tüm dünya çapındaki tüketimi membran yüzey alanına dayanır ve yaklaşık olarak aşağıdaki şekildedir :

| | | |
|---|---|---|
| Kompozit RO membranlar | : | % 85 |
| Kompozit NF membranlar | : | % 3 – 5 |
| Polisulfon UF ve MF membranlar | : | % 5 – 7 |
| Diğer membranlar | : | % 3 – 5 |

Poliakrilonitril (PAN), seramik malzemeler ($SiO_2$) ve seluloz (hidrolize seluloz asetat ) gibi malzemeler diğer membranlar grubunda yer almaktadır.

## 2.8 Kompozit Membran Hazırlama Teknikleri

Yoğun homojen polimer filmler gaz veya sıvı karışımları etkili bir şekilde ayırmakla birlikte normal kalınlıklar (20-200 μm) düşük geçiş hızına neden olmaktadır. Bazı membranlar tutulmaları çok zor olduğundan (mekanik dayanıklılıkları yok) ve aynı zamanda bazı ince tabakalar destek gerektirdiğinden geçirgenliği arttıracak kadar ince membranlar yapılamaya bilmektedir ( 0,1-1 μm ).

Membran teknolojisinin geçmişindeki temel ilerlemelerden biri, aynı maddenin gözenekli alt tabakası ile desteklenen çok ince seçici tabakadan(0,1-1 μm ) meydana gelen “asimetrik membranların” geliştirilmesi olmuştur. Bu asimetrik membranlar faz değişim tekniğine göre hazırlanmaktadır. Diğer bir önemli ilerleme ise, gözenekli alt tabaka ile desteklenmiş ince yoğun üst tabakadan oluşan ve

asimetrik yapıda olan kompozit membranların gelişimi olmuştur. Bu durumda iki tabaka farklı polimerik maddelerden meydana gelmektedir. Kompozit membranların avantajı her tabakanın kimyasal ve termal dayanıklılığa, geçirgenlik oranına, seçiciliğe cevap verecek en uygun membran prosesinin seçimi için birbirinden bağımsız olarak optimize edilebilmesidir. Genel olarak gözenekli destek tabaka yine faz dönüşüm tekniği ile elde edilir. Ayrıca kompozit membranlardaki üst tabaka faz değişim tekniklerinde kullanımı zor olan elastomer vb. maddeler örneğin daldırma ile hazırlama ile de yapılabilmektedir. İlk tip kompozit membran çok seyreltik bir polimer çözeltisinin ince tabakasının bir sıvı üzerine (su, civa) üzerine yayılarak (serilerek) yapılmıştır. Çözelti buharlaşmaya izin verir ve çok ince polimerik bir film elde edilir. Gözenekli bir substrat (alt tabaka) daha sonra bu ince polimerik filmin altına destek olarak yerleştirilir. Böyle kompozit membranların mekanik dayanıklılığı zayıftır ve bu teknik geniş çaplı üretim için elverişli değildir.

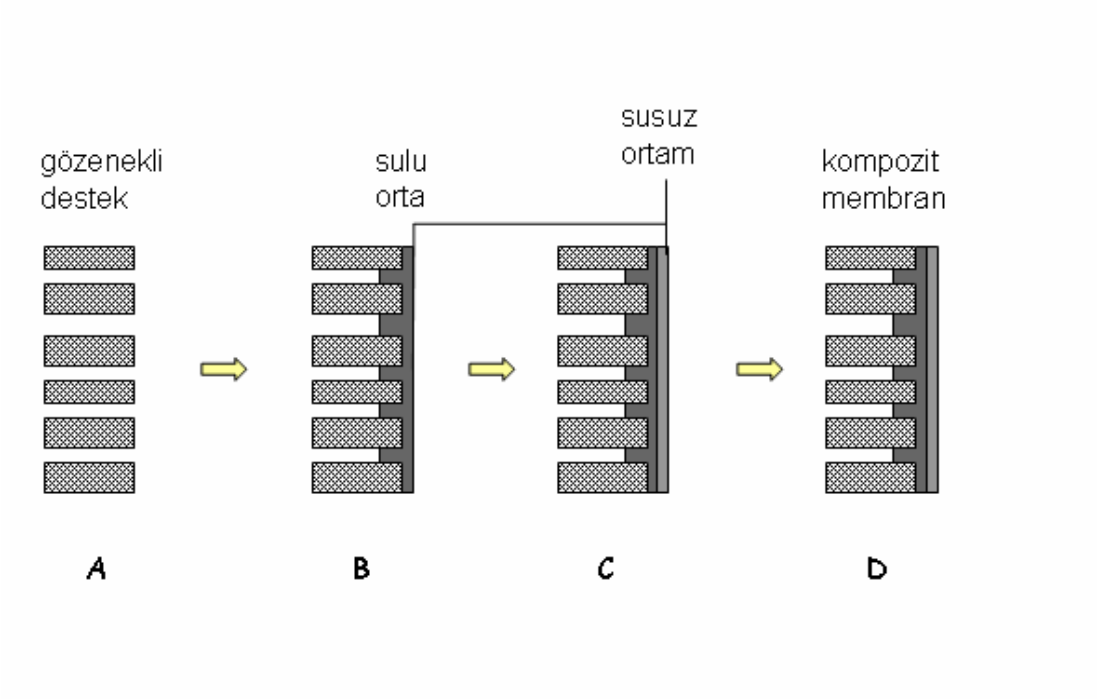
Bir destek üzerine (ultra)ince üst tabaka uygulanmasında çeşitli teknikler kullanılabilmektedir.

- Daldırma kaplama
- Sprey kaplama (püskürterek)
- Spin (dönme) kaplama
- Arayüzey polimerizasyon
- Doğal durumunda – yerinde kaplama
- Plazma polimerizasyon
- Aşılama

Kaplama çözümü hariç (daldırma kaplama, spin kaplama ve sprey kaplama) diğer tüm bu teknikler çok ince tabakalar üreten polimerizasyon reaksiyonları içerir.

### 2.8.1 Ara yüzey polimerizasyon

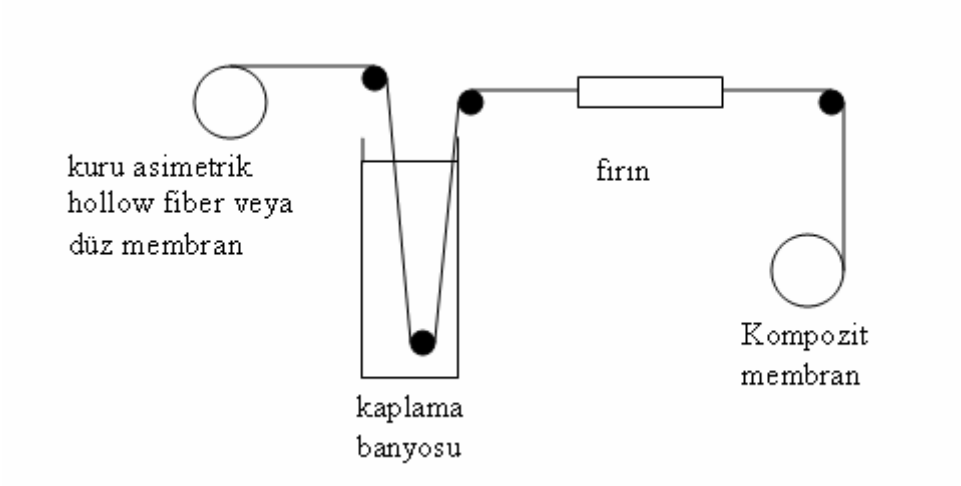
Ara yüzey polimerizasyon gözenekli destek üzerine ince bir tabaka kaplamayı sağlayan diğer bir tekniktir. Bu durumda aşağıda şematik olarak da gösterildiği şekilde, iki karışmayan çözücünün ara yüzeyinde iki çok reaktif monomer arasında (veya biri ön polimer) bir polimerizasyon reaksiyonu meydana gelir. Genellikle ultrafiltrasyon veya mikrofiltrasyon membran olan destek tabakası (a) reaktif bir monomer yada genellikle amin tipi ön polimer ihtiva eden sulu bir çözelti içerisine daldırılır (b). Film (yada fiber) daha sonra çoğunlukla asit klorürden oluşan su ile karışmayan diğer reaktif monomerin bulunduğu ikinci banyoya daldırılarak çözülür (c). Bu iki reaktif monomer (örneğin acid klorür ve amin) yoğun bir üst tabaka oluşturmak üzere birbirleri ile reaksiyona girerler (d). Çoğunlukla ara yüzey reaksiyonunun tamamlanması ve suda çözünen monomer yada ön polimerin çapraz bağlanması için ısı uygulanır. Ara yüzey polimerizasyonun avantajı reaksiyonun 50 nm oranında bir kalınlığa sahip son derece ince film oluşturacak şekilde kendiliğinden engellenmesidir. Asit klorür veya izosiyanat organik fazda iken amin sulu fazdadır.




**Şekil 2-16** Ara yüzey polimerizasyonu ile membran hazırlanması

### 2.8.2 Daldırarak kaplama

Çok ince fakat yoğun üst tabakalı membranların hazırlanmasında daldırma aşılama tekniği çok elverişli ve kolay bir tekniktir. Bu metotla hazırlanan membranlar ters osmoz, gaz ayırma ve pervoparasyon da kullanılmaktadır. Bu tekniğin prensibi şematik olarak aşağıda gösterilmiştir.



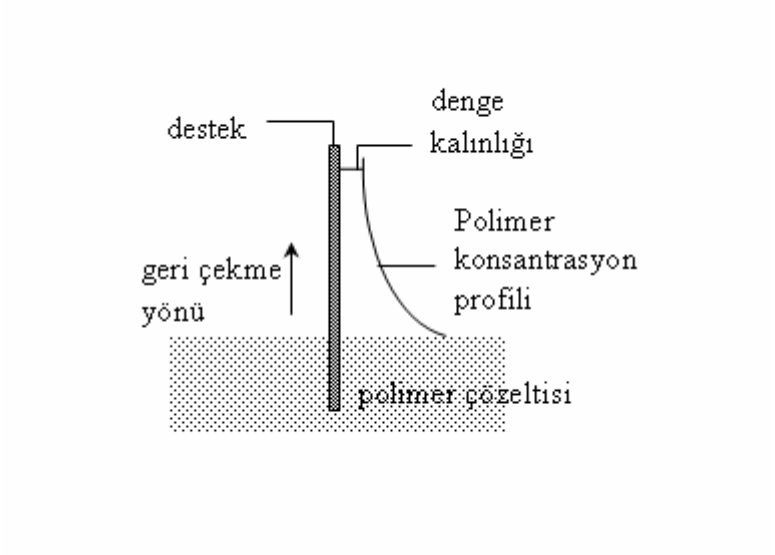

**Şekil 2-17** Daldırarak kaplama ile membran hazırlanması

Bu durumda çoğunlukla ultrafiltrasyon tipi bir asimetrik membran (düz levha yada hollow fiber)polimer, ön polimer veya monomer içeren kaplama çözeltisine daldırılır, çözünenin çözeltideki konsantrasyonu azalmaya başlar (genellikle %1 den daha az). Asimetrik membran kaplama maddesi ve çözücüyü içeren banyodan çıkarılınca ince bir çözelti tabakası membranın üzerine yapışır-bağlanır. Bu ince film daha sonra çözücünün buharlaştığı ve çapraz bağlanmanın meydana geldiği bir fırına konulur. Çapraz bağlanma sonucu ince tabaka gözenekli alt tabakaya sabitlenir. Çapraz bağlanma çoğunlukla kaplanan tabakanın tek başına kimyasal yada mekaniksel dayanıklılığı olmaması veya çapraz bağlanmanın olmadığı durumda ayırma performansının yeteri kadar etkili olmamasından dolayı gerekmektedir. Aşağıdaki şekilden de görülebileceği gibi yerçekimi kuvveti ve sürükleyici kuvvetin dengede olduğu çözeltiden fiber veya yaprağın geri çekilmesinden sonra kaplama

kalınlığının ulaşılan son kalınlığı elde edilir. Son kalınlık viskozluk kuvveti, kapiler kuvvet ve eylemsizlik kuvveti gibi çeşitli kuvvetlerin etkisinde doğmaktadır-ortaya çıkmaktadır. Kaplama tabakasının son kalınlığını veren Navier-Stokes eşitliği ile kaplama prosesi ifade edilebilir.

$$h_\infty = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{\eta v}{\rho g}}$$

$h_\infty$ : denge kalınlığı, v : kaplama hızı, ρ : viskozite




**Şekil 2-18** Daldırarak kaplamadan sonra elde edilen membran yapısı

Çözücünün buharlaştırılmasından sonra yüzeyde çözeltideki polimer hacmi fraksiyonu ile orantılı kalınlığa sahip bir ince polimer film oluşur

### 2.8.3 Plazma Polimerizasyon

Gözenekli taban üzerine çok ince yoğun bir tabaka uygulama metotlarından bir diğeri de plazma polimerizasyondur. Plazma 10 Mhz e kadar yüksek frekanslarda elektriksel yük uygulanarak bir gazın iyonlaştırılması ile elde edilir. İki tip plazma reaktörü kullanılmaktadır: i) elektrotların reaktörün içine yerleştirildiği ii) sargının reaktörün dışına yerleştirildiği. Reaktördeki basınç temel olarak 10 – $10^3$ Pascal (0,1 – 10 mbar) arasındadır. Gaz reaktör girişinde iyonlaştırılır ve reaktöre ayrılmış olarak girmeleri sağlanarak her çeşit radikal birbiri ile reaksiyona girme yeteneğine sahip iyonlaşmış gazların çarpıştırılması yolu ile oluşturulur. Sonuçta oluşan ürün molekül

ağırlığı yeteri kadar arttığında örneğin bir membran üzerine çöktürülür. Plazma polimerizasyonunda monomer kadar hayati öneme sahip gaz akışının kontrolü şekilde gösterilen aparatlarla sağlanır. Çok ince tabaka 50 nm kalınlığa kadar elde edilebilir ve bu kalınlık reaktördeki monomerin konsantrasyonu kısmen de basınç dikkatli bir şekilde kontrol edilerek sağlanabilir. Tabaka kalınlığını kontrol eden diğer önemli faktörler polimerizasyon süresi, vakum basıncı, gaz akışı, gaz basıncı ve frekanstır. Sonunda oluşan polimerin yapısını kontrol etmek genellikle zordur ve çoğunlukla yüksek oranda çapraz bağlıdır.

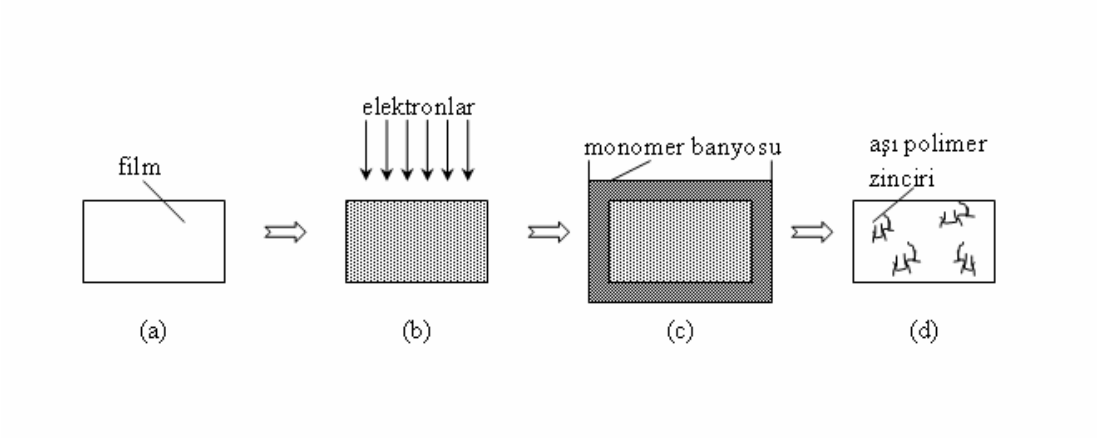
### 2.8.4 Homojen yoğun membranların modifikasyonu

Homojen membranların fiziksel yada kimyasal modifikasyonları özellikle iyonik grupların varlığında onların yapısını yoğun bir şekilde değiştirebilmektedir. Bazı yüklü membranlar iyonik grupların gerekli olduğu elektrodializ işlemlerinde kullanılabilirler. İyonik membranlar aynı zamanda diğer proseslerde de dikkate değer sonuçlar göstermektedir.

Biz burada homojen yoğun membranların modifikasyonunda biri kimyasal diğeri fiziksel olmak üzere iki örnek üzerinde duracağız. Birinci örnek çok önemli hacimli bir plastik olmasına rağmen membran maddesi olarak sınırlı bir kullanıma sahip olan polietilendir. Şekilde de görüleceği gibi anyon değiştirici gruplar kadar katyon değiştirici gruplar da bu maddeye oldukça kolay girebilmektedir. Bazı iyonik gruplar polimerin hidrofobik davranıştan hidrofilik davranışa değişim göstermesine neden olabilir. Polietilene ilave olarak aynı zamanda bu polimeri politetrafloretilen veya polisülfon gibi diğer polimerlere modifiye etmek mümkündür ve bir kere membran performansı değiştimi kimyasal ve termal kararlılığı aynı kalır. Kimyasal modifikasyon tüm hacimli polimerlerin esas özelliklerini değiştirmeyi mümkün kılmaktadır.

Yoğun membranları modifiye etmenin diğer bir yolu aşılamadır. Bu metot membranın tamamen değişik özellikte olmasına neden değişik sayıda farklı grupların polimerin yapısına girmesine imkan verir.

Polimer bir film (a) radikal oluşumunu sağlayan elektronlarla (≈ 200 keV) ışınlanır (b). Film daha sonra monomerlerin filme difüzlendiği bir monomer banyosuna daldırılır(c). Polimerik tabanın radikal kısımlarında polimerizasyon başlar ve aşı polimer ana polimer kovalent olarak bağlanır. Örneğin doymamış grup RHC═ $CH_2$ bulunması gerektiğinden her düşük molekül ağırlıklı monomer bu polimerizasyonlarda kullanılamaz. Bununla birlikte bu metot iyonik (hem asidik hem de bazik)ve nötral grupların polimere girişine izin vermektedir.




**Şekil 2-19** Homojen yoğun membranların modifikasyonu

## 2.9 . Membran Yapısını Etkileyen Faktörler

(Basic Principles of Membrane Technology, Marcel Mulder)

### 2.9.1 Polimer konsantrasyonu

Aşılama çözeltisinde başlangıç polimer konsantrasyonunun artması ara yüzeyde çok daha yüksek polimer konsantrasyonuna neden olur. Bu da polimer hacim kesrinin artması ve daha düşük gözeneklilik elde edilmesi anlamına gelir. Yani aşılama çözeltisinde yüksek başlangıç polimer konsantrasyonu film ara yüzünde de daha yüksek polimer konsantrasyonuna oda üst tabakanın daha az gözenekli olmasına ve akışın daha düşük olmasına neden olur.

Gözeneksiz membranlarda (çözücü/taşıyıcı çifti karışımından elde edilen) polimer konsantrasyonunun etkisi daha açık görülür. Sıvı-sıvı karışımlarında gecikme süresi arttığından aynı zamanda filmdeki film/banyo ara yüzey mesafesi de artar (film üzerindeki mesafe seyreltik olandan daha büyük) ve bundan dolayı yoğun üst tabakanın kalınlığı da polimer konsantrasyonu arttıkça artar.

### 2.9.2 Koagülasyon banyosunun bileşimi

Membran yapısını etkileyen başlıca parametrelerden biri koagülasyon banyosuna eklenen çözücüdür. İlave edilen çözücü miktarı yüksek olduğunda sıvı-sıvı karışımının başlaması gecikir. Diğer bir dikkate değer nokta da koagülasyon banyosundaki çözücü miktarının artması film ara yüzeyinde polimer konsantrasyonunun azalmasına neden olmaktadır. Çözücünün fazla olması karşısında iki etki görülür: Karışmanın başlamasının gecikmesi kalın ve yoğun üst tabakaya sahip gözeneksiz membran oluşumuna neden olurken düşük ara yüzey polimer konsantrasyonu daha açık üst tabaka oluşturma eğiliminde olur.

### 2.9.3 Polimer çözeltisinin bileşimi

Polimer çözeltisinde yalnızca polimer ve çözücü üzerinde durulmasına rağmen taşıyıcının eklenmesi membran yapısı üzerinde dikkate değer bir etkiye sahiptir. Polimer çözeltisine eklenen maksimum taşıyıcı miktarı, maksimum çözücü miktarı ile aynıdır. Önemli olan herhangi bir karışmama durumunun olmaması yani bileşimin tek faz olarak hareket edeceği şekilde bileşimdeki bileşenlerin birbiri ile tamamen karışmasıdır.

Gözenekli membran hazırlamak için dikkat edilecek belli başlı noktalar;

- Düşük polimer konsantrasyonu
- Çözücü ve taşıyıcı arasında yüksek ortak ilgi
- Polimer çözeltisine taşıyıcının ilave edilmesi
- Taşıyıcının aktivitesinin düşük olması
- Polimer çözeltisine polivinilpirolidon gibi ikinci bir polimerin eklenmesi

### 2.9.4 Çözücü / Taşıyıcı sistemi seçimi

Membran yapısının nasıl olacağını (gözenekli-gözeneksiz) etkileyen diğer parametreler olsa da çözücü/taşıyıcı seçimi en önemli olanıdır. Faz dönüşüm metoduna göre bir polimerden membran hazırlanmasında gerekli olan polimerin çözünebilir olmasıdır. Seçilen polimer için uygun bir çok çözücü bulunabilmesine rağmen çözücü ve taşıyıcının tamamen karışması gerekir. Çoğunlukla kullanılan taşıyıcı sudur ve suyun yerine başka taşıyıcılarda kullanılabilmektedir. Su yerine başka taşıyıcılar kullanıldığında, örneğin alkol, karışımların termodinamik özellikleri tamamen değiştiğinden tamamen farklı membran yapıları ve tamamen farklı membran özellikleri elde edilir.

**Tablo 2-8** Çözücü / Taşıyıcı Çiftlerin Sınıflandırılması

| **Çözücü** | **Taşıyıcı** | **Membran tipi** |
|---|---|---|
| Dimetilsulfoksit(DMSO) | su | gözenekli |
| Dimetilformamid (DMF) | su | gözenekli |
| Dimetilasetamid (DMAc) | su | gözenekli |
| N-metilpirolidin (NMP) | su | gözenekli |
| Dimetilasetamid (DMAc) | n-propanol | gözeneksiz |
| Dimetilasetamid (DMAc) | i-propanol | gözeneksiz |
| Dimetilasetamid (DMAc) | n-bütanol | gözeneksiz |
| trikloretilen | metanol/etanol/propanol | gözeneksiz |
| kloroform | metanol/etanol/propanol | gözeneksiz |
| diklormetan | metanol/etanol/propanol | gözeneksiz |

## 2.10 Literatür Özetleri

Taşıyıcı ortamlı taşınımın en önemli özelliği kompleksleşme reaksiyonun geri dönüşümlü olmasıdır. Aksi halde taşınan madde, taşıyıcının tamamı ile kompleks oluşturduktan sonra taşınım durur. Taşınımı etkileyen diğer bir etken de, taşınan madde ve taşıyıcı tarafından oluşturulan kompleksin gücüdür. Madde ile taşıyıcı arasındaki ilgi yüksek ise güçlü kompleks, düşük ise zayıf kompleks oluşur. Güçlü kompleks membran faz içerisinde oldukça yavaş dağılabilir. Kompleksin zayıf olması halinde ise çok sınırlı bir faaliyet meydana gelir. Bu yüzden optimum özellikte bir kompleks oluşması esastır. Ayrıca oluşan kompleksin iki ara yüzeydeki kompleks faaliyetlerinin (kompleksleşme ve dekompleksleşme) oranı ve kompleksin membrandaki dağılma hızı, maddenin taşınımı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Tom Pankratzl). Taşıyıcı ortamlı taşınımın diğer bir özelliği ise, hem kimyasal reaksiyon (kompleksleşme ve dekompleksleşme) hem de kütle transferi proseslerinin aynı anda gerçekleşmesidir. Taşıyıcı ortamlı taşınımda, taşıyıcı molekül sadece istenilen tek bir iyonun taşınmasını sağlayacak şekilde, taşıyıcı madde içerisinde değişik iyonofor grupların kullanılarak ekstraksiyon ve ayırma veriminin artırılması çalışmaları büyük önem kazanmıştır ve bu şekilde oluşturulacak yeni membranlar aktiflenmiş kompozit membranlar (activated composite membrane, ACM) olarak adlandırılmıştır. Bu amaçla, sentezlenen makrosiklik bileşiklerin ACM yapımında kullanılabilirliğinin belirlenmesi, bu bileşiklerin ticari kullanımına da imkan sağlaması açısından faydalıdır (Gede ve ark 2003)

Destekli sıvı membranların avantajları; düşük işletme maliyeti, tek adımda gerçekleşmesi, sistemin seçiciliği ve esnekliğidir. Dezavantajları arasında ise, (çözücü) solvent kaybı meydana gelebilmesi, basınç farkıyla desteğin boşluk yapısının bozulması, yine basınçtan dolayı taşıyıcının boşluklu yapıdan geçebilmesi, geri dönüşümsüz ara yüzey reaksiyonlarıyla taşıyıcının kaybı olarak sıralanabilir (R. Cacciapaglia 1992, W.F. Nifenhuis 1991). Sıvı membran sistemlerinde, sistemin bütün bileşenlerinin (alıcı ve verici faz türleri ve derişimleri, sıcaklık, taşıyıcı türü ve derişimi, pH gibi) verimli bir taşınımı sağlayacak (optimal) duruma getirilmesi, madde taşınımında istenilen seçicilik seviyesine ulaşılmasını kolaylaştırır. Membran sistemlerinde varolan ara yüzey bölgelerinde; membran faz ve sulu fazlar arasında,

yeterli ayırmanın sağlanabilmesi tercihli ayırmayı (ekstraksiyonu) içerir (Wang, Y 1992).

Taşıyıcı ortamlı taşınımda taşınımı istenilen bir A maddesinin taşınımını kolaylaştırmak için bu maddeyle tepkimeye girerek uygun kararlılıkta kompleks oluşturan bir madde eklenir. Bu kimyasal maddeye taşıyıcı denir. Taşıyıcı molekül, taşınmak istenen madde ile seçici ve aynı zamanda da hem madde akışını, hem de seçiciliği iyileştirmek için geri dönebilir bir reaksiyon verir(N. Ramachandran 2000).

Colzado ve ark. tarafından bis-(2-etil-heksil)fosforik asidin (DEHPA), taşıyıcı tabaka olarak kullanıldığı kompozit membranlar ile amino asit taşınımı incelenmiştir. $Zn^{2+}$, $Al^{3+}$, $Ca^{2+}$,$Mg^{2+}$, $Mn^{2+}$ ve $Ni^{2+}$ içeren çözelti ortamından $Zn^{2+}$'nin seçimli taşınımı Olenikova ve ark. tarafından incelenmiştir. Bunun için poliamid destek maddesi üzerine yüzeysel polimerizasyon tekniği ile organik çözücüde çözülmüş di (2-etil-heksil) ditiofosforik asit (DTPA) taşıyıcı tabaka olarak kaplanmış ve bu şekilde elde edilen ACM'nin $Zn^{2+}$'yi seçimli taşıma özellikleri incelenmiştir. Draxler ve ark., DTPA'nın çeşitli metal iyonlarını ekstrakte edebilme kapasitesini incelemişler ve çeşitli metaller için ekstraksiyon sabiti hesaplanmıştır. Bu şekilde elde edilen DTPA-metal iyonu ekstraksiyon sabitleri için Ag > Cu > Pb > Cd > In > Fe (III) > Ni > Ca sıralamasını elde etmişlerdir (Colzado 2001).

Gumi ve ark. DEHPA ile aktive edilmis polimerik yapının Pb (II) ve Cd (II) iyonlarını taşıma özelliklerini incelemişlerdir. Bu araştırma da, taşıyıcı tabaka olarak kullanılan DEHPA'nın, besleme ve alıcı çözelti konsantrasyonlarının, alıcı ve taşıyıcı çözelti iyonik şiddetlerinin ve pH değerlerinin optimum değerleri tespit edilerek taşıma deneyleri gerçekleştirilmiştir (Gumi 2000). Neplenbroek ve ark. polimer destek yüzeyine kuaterner amonyum tuzlarını taşıyıcı tabaka olarak eklemişler ve nitratın su ortamından uzaklaştırılmasını çalışmışlardır (Neplenbroek 1992).

SLM'lerin en önemli dezavantajı olan membranın kullanım süresine bağlı olarak kararlılığının azalmasını önlemek için, membran yüzeyinin PVC-jel oluşturma tekniği ile kaplanması ve böylece membran kararlılığının artırılması Kemperman ve ark. tarafından incelenmiştir. Bunun yanında membran kararlılığının artırılması için katyonik ve anyonik grupların kovalent bağ ile polimerik destek maddesinin yapısına

eklenmesi, yüzey polimerizasyon tekniği ile ince poliamidin destek maddesi üzerine emdirilmesi gibi çalışmalar yapılmıştır.

Destekli sıvı membranların avantajları; düşük işletme maliyeti, tek adımda gerçekleşmesi, sistemin seçiciliği ve esnekliğidir. Dezavantajları arasında ise, (çözücü) solvent kaybı meydana gelebilmesi, basınç farkıyla desteğin boşluk yapısının bozulması, yine basınçtan dolayı taşıyıcının boşluklu yapıdan geçebilmesi, geri dönüşümsüz ara yüzey reaksiyonlarıyla taşıyıcının kaybı olarak sıralanabilir (Cacciapaglia 1992, Nifenhuis 1991).

Sıvı membran sistemlerinde, sistemin bütün bileşenlerinin (alıcı ve verici faz türleri ve derişimleri, sıcaklık, taşıyıcı türü ve derişimi, pH gibi) verimli bir taşınımı sağlayacak (optimal) duruma getirilmesi, madde taşınımında istenilen seçicilik seviyesine ulaşılmasını kolaylaştırır. Membran sistemlerinde varolan ara yüzey bölgelerinde; membran faz ve sulu fazlar arasında, yeterli ayırmanın sağlanabilmesi tercihli ayırmayı (ekstraksiyonu) içerir (Wang Y 1992).

DEHPA taşıyıcı kullanılarak gerçekleştirilen Ni(II) işlemlerini yönlendiren temel faktörler sulu çözeltinin pH' ı ve katyon-ekstraktant konsantrasyonlarıdır. Deney sonuçları membrandan Ni taşınmasının farklı kimyasal konsantrasyonları ve ortamın pH' ı gibi farklı olaylar tarafından sınırlandırılabildiğini göstermiştir. Özellikle besleme çözeltisinin pH ında meydana gelen değişimler taşımayı sınırlandıran başlıca etken olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada klasik taşıma deneylerinde olduğu gibi difüzyon ve ara yüzeyde gerçekleştirilen iyon değişimi reaksiyonu ile taşımanın gerçekleştiği kabul edilmiştir (Julia 1997)

ACM ler metal iyonlarının ve diğer kimyasal türlerin kolay ve etkili bir şekilde ayrılmalarının sağlanması için SLM ve kompozit membran prensiplerine göre ayırma yapmak üzere son zamanlarda tasarlanan ve geliştirilen araçlardır. SLM ler ile karşılaştırıldığında daha üstün olan tarafı taşıyıcı kısımın katı formda olmasıdır. Bu katı form, emülsiyon oluşumu ve sonuç olarak çevre düşmanı organik çözücülerin kullanılmasını engeller. Yakın gelecekte çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanım için uygulanbilirlik açısından ümit vermekte ve tekrarlanabilirliklerini arttırmaktadır (Hernandez 2004).

Destekli sıvı membranlar (SLM) çözücü ekstraksiyonu gibi klasik ayırma metotları ile karşılaştırıldığında; tek bir teknolojik adımda ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon işlemlerinin her ikisinin birlikte yapılabilmesini sağlaması, membran birim hacmi başına oldukça yüksek yüzey alanına sahip olması, organik faz hacminin az olması ve düşük organik madde (çözücü veya ekstraktant) kullanımı gibi oldukça önemli avantajlara sahiptir. Son yapılan çalışmalar SLM lerin metal iyonlarının geri alınması, eczacılık ürünlerinin geri kazanılması, kiral ayırmalar, organiklerin uzaklaştırılması, deniz suyu tuzunun giderilmesi, analitik enstrumentasyon gibi alanlarda etkili bir araç olabileceğini göstermektedir. Sulu çözeltilerden bakır ayrılmasında SLM lerin kullanılabilirliği çalışmaları dünya çapında sürdürülmektedir. Bu çalışmalar çok miktarda atık su üreten ve yüksek bakır içerikli asit çözeltisi harcayan mikroelektronik endüstrisi için prosesin kolaylığı ve potansiyel pratikliği nedeni ile önemlidir(Kocherginsky 2007).

Bakır giderimi için literatürde ve patentlerde belirtilen kimyasal çöktürme, yüzdürme, adsorpsiyon, evaporasyon, iyon değiştirme, elektroliz, elektrodiyaliz, çözücü ekstraksiyonu, membran filtrasyon, membran bioreaktörler gibi pek çok metot mevcuttur. Bu metotların pratik uygulamalarını, bakıra karşı düşük veya hiç seçiciliğe sahip olmamaları, yüksek yatırım ve/veya işletim maliyeti, membran kirliliği gibi dezavantajlar engellemektedir. SLM ile sulu çözeltilerden bakır ayırma ve konsantresi sözü geçen klasik metotlara göre dikkate değer bir öneme sahiptir (Yang 2006)

Ara yüzey polimerizasyonlu kompozit membran üretirken dikkat edilmesi gereken birçok parametre söz konusudur. Ara yüzey polimerizasyon (IP) metodu ile hazırlanan kompozit membranların bileşimi ve yapısı; tepkimeye giren maddelerin konsantrasyonu, kimyasalların dağılma katsayısı, karışımda kullanılan kimyasalların reaktiflik oranları, çözücü fazında gelişmeye oluşmaya başlayan polimerin çözünürlüğü, yan ürünlerin varlığı, hidroliz, çapraz bağlanma ve ön muamale gibi çok sayıda değişkene bağlıdır. Buna rağmen çoğu patentte bu teknikler etraflıca anlatılmakla birlikte pek çok makalede bu parametrelere nadiren açıklık getirilmiştir. Membran üretim parametreleri arasında pH kontrolü araştırmacıların en az önem verdiği parametrelerden biridir. Özellikle bir ters osmoz membran gerekli olduğunda

membrandan daha iyi giderme ve tekrar edilebilirlik sağlamak için alıcı faz olarak genel olarak sulu asit çözeltisi kullanılır. Bununla birlikte nanofiltrasyonda bu olay ana kural değildir. Nanofiltrasyon membranlarda en düşük çalışma basıncında bile yüksek su akışı sağlamak mümkündür ve iki değerlikli iyonlara tek değerlikli olanlara göre daha fazla seçicilik gösterilir. Literatürde membran performansını kontrol etmede alıcı olarak asit kullanılması iyi açıklanmıştır. Bilindiği üzere reaksiyon başlangıcında pH, sulu fazda diamin bulunana oranla daha yüksektir. Bununla birlikte reaksiyon devam ettikçe diamin tükenir ve pH azalmasına neden olur. Aynı zamanda pH da meydana gelen azalış polikondensasyon reaksiyonu süresince oluşan HCl nin serbest kalmasındandır. Alıcı olarak asit olmaması durumunda diaminin kendisi alıcı durumuna geçerek polimer oluşumunda bir azalmaya neden olur. Kim ve arkadaşları polihidrik fenol sulu çözeltisi ile organik çözücü içerisinde çözünmüş aromatik amin ile aromatik açil halid karışımından ara yüzey polimerizasyonu ile aktif bir tabaka hazırlamışlardır. Sulu çözelti karışımının pH sı optimum membran performansı elde edilen 8-13 e ayarlanmıştır. Temel katkıların oynadığı rol hidroklorik asitin elimine edilmesine herhangi bir sınırlama getirmez. Gerçekte diamin ayrışma durumunu kontrol ederek polikondensasyon oranına etki edebilir. Diamine ayrışması organik faz içerisine reaktant taşınmasını etkileyeceğinden reaksiyonun hız sabiti kontrol adımı haline gelir.

Kemperman ve arkadaşları membran fazından taşıyıcı maddenin kaybını engelleyen destek maddesi üzerine aşılanmış ince poliamid film uygulamalrının optimizasyonu için araştırmalar yapmışlardır. Bu metoda göre di-(2-etilhekzil)fosforik asit (DEHPA) taşıyıcı olarak kullanılmış ve aktifleştirilmiş kompozit membran geliştirilmesinde farklı konsantrasyonlarda bileşimleri denenmiştir. Bu membranlar toprak metallerin taşınmasında yüksek oran ve kararlılık göstermiştir (Kemperman 1997).

Bu yeni ACM lerin hazırlanmasında ve çalışılmasında karşılaşılan problemlerden biri membrandaki taşıyıcının karakterizasyonu ve aşılama çözeltisinde bulunan aktif madde ile bu maddenin membrandaki dağılımıdır. ICP, X-ray enerji dağılım spektroskopi (EDS) ve tarayıcı elektron elektron spektroskopisi (SEM) gibi farklı

yıkıcı ve yıkıcı olmayan teknikler bu amaçla kullanılabilir. Farklı çalışma şartları altında aktifleştirilmiş kompozit membranların karakterizasyonu verilen membranın elektriksel direnci ölçülerek de gerçekleştirilebilir. Impedans spektroskopi (IS) membran elektrolit sistemler gibi heterojen sistemlerin elektriksel potansiyellerinin tayininde başarı ile kullanılan yıkıcı olmayan bir sistem olup membran ve elektrolitte elektriksel direnci ayrı ayrı hesaplamaya imkan tanır. Mevcut çalışmanın ana amacı membran heterojenliğini ve aktif bileşenin dağılımını tespit ederek ACM nin fizkokimyasal karakterizasyonunu yapmaya odaklanmıştır, ayrıca bazı taşıma özelliklerinin karakterizasyonu ve membran yeteneklerinin geliştirilerek bir metodoloji oluşturmaktır. (Benavente 1998)

Günümüzde kullanılan metotlar genellikle çözeltilerden ağır metallerin çöktürülmesinde (örneğin, çözünebilen metalleri alkali ortamda çözünemeyen hidroksit formalarına dönüştürmek için kireç kullanılması) kimyasal madde kullanımını gerektirmektedir. (Barnes ve ark. ,1986). Diğer metotlar ise koagülasyon-flokülasyon, elektrokoagülasyon, sedimantasyon, membran ayırmalar, membran filtrasyon, çözücü ekstraksiyonu, iyon değişimi, adsorpsiyon ve biosorpsiyon olarak sıralanabilir(Meunier ve ark, 2006; Kurniawan ve ark. , 2006). Bununla birlikte söz konusu metotlar yüksek yatırım maliyeti gerektirmelerinin yanı sıra beraberlerinde çamur tahliye problemini de getirmektedirler. Söz konusu prosesler 0,1 ve 3 mg/L metal konsantrasyonu standart tahliye limitlerini sağlamakta yetersizdirler (Sanchez and Ayuso, 2002).

Asit maden drenaj işlemlerinde kireç taşı kullanımı çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir (Cravotta and Trahan, 1999; Watten et al., 2003; Sasowsky et al., 2002; Hedin et al., 1994; Ziemkiewicz et al., 1997). Literatürlerde biyolojik absorbanlarla; sıralı kesikli reaktör (SBR) kullanılarak $Zn^{+2}$ ve $Cu^{+2}$ giderimi (Sirianuntapiboon and Hongsrisuwan, 2007) ve Avustralya deniz yosunlarının ön muameleden geçirildikten sonra sulu çözeltilerden kurşun (II) ve bakır (II) uzaklaştırılmasında uygulanması (Matheickal and Yu, 1999) gibi çalışmalar da mevcuttur

Yüksek saflıkta ürün talebindeki artış ve çevresel endişelerden dolayı ham madde kazanımı kadar endüstriyel atıklardan metallerin ayrılması ve geri kazanımı da giderek artan bir önem kazanmıştır. Ağır metal içeren atık suların işlenmesi geleneksel yöntemlerden daha çok sıvı-sıvı ekstraksiyonu, çöktürme, adsorpsiyon, iyon değişimi vb. ile gerçekleştirilmektedir. Söz konusu teknikler heterojen reaksiyonlarla (örneğin uzun işlem süresi) ilgili bir takım dezavantajlarının yanı sıra temelde metallerin geri kazanımından çok giderilmesini amaçlamaktadır. Ters osmoz veya elektrodiyaliz gibi membran prosesleri birkaç on yıl boyunca uygulandı fakat seçicilikte yeterli değillerdi. Bu nedenle destekli sıvı membranlar (SLM) gibi yeni metotlar geliştirildi. SLM ler genellikle hidrofobik mikrofiltrasyon membran gözenekleri üzerine sabitlenmiş organik çözücülerden oluşmaktadır. Sıvı membran faz besleme fazındaki maddeye veya bir grup maddeye bağlanarak membrandan geçmesini ve alıcı aza taşınmasını sağlayan taşıyıcı gruplar içerir. Çözünmüş maddenin süzülmesi membranın her iki tarafında var olan kimyasal potansiyel farkı ile gerçekleştirilir (Molinari 2006)

Nikel ve bakır çoğu endüstri alanında yaygın olarak kullanılan ağır metallerdir. Nikel ve bakırın her ikisinin de küçük miktarlarda bile olsa çoğu canlı formlarında birikebildiği ve toksik etkilerinin olduğu tespit edilmiştir. Nikel ve bileşiklerine maruz kalmak insan sağlığına istenmeyen etkiler yapabilir. Akut nikel zehirlenmeleribaş ağrısı, baş dönmesi, mide bulantısı ve kusma, göğüs ağrısı, kuru öksürük, nefes darlığı, hızlı solunum, siyanoz ve aşırı kilo kaybına neden olur. Bakır mide ve bağırsak sorunlarına, karaciğer ve böbrek hasarına ve kansızlığa neden olabilir.

Bu çalışmada ağır metallerden bakır ve nikelin giderilmesinde pahalı adsorban maddeler yerine kömürde bulunan leonardite kullanılmış, ve adsorpsiyon verimine temas süresi, pH ve metallerin başlangıç konsantrasyonlarının etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda en iyi tutulmanın pH 5-6 aralığında gerçekleştiği ve leonarditenin metal iyonu uzaklaştırılmasında etkili şekilde kullanımının mümkün olduğu görülmüştür. Maddenin bol olarak bulunması ve ucuzluğundan dolayı herhangi bir pahalı rejenerasyona gerek bırakmadan diğer metotların yerini alabileceği görülmüştür (Zeledo 2005).

Elektrokaplama atıklarından Fe(III) hidroksit adsorban olarak kullanılarak Cr, Ni, Cu, Cd ve Zn gibi ağır metaller giderilmesi çalışılmıştır. Bu metallerin maksimum giderimi (>%90) pH 8-9 da gerçekleştirilmiştir. Anyonların adsorpsiyon olayında negatif rol oynadıkları tespit edilmiştir. Anyon konsantrasyonu arttıkça metal sorpsiyonu azalmıştır. Metot elektro kaplama atıklarından toksik metal iyonlarının gideriminde ucuz ve ekonomik bir prosedür olabilir.

Jung ve ark. sulu ortamda bakır iyonlarını iyi adsorpladıkları bilinen hematit (kan taşı), gotit ve kaolinit (alüminyum silikat içeren bir mineral) in Cu (II) adsorpsiyonunu karşılaştırmışlardır. Mukherjee ve ark. ucuz bir adsorban olan laterite kullanarak Ni iyonu giderilmesi için çalışmış ve 10 mg/L başlangıç konsantrasyonunda bulunan Ni(II) metal iyonlarını pH 7 ve 30 $^{o}$C sıcaklıkta 15 mg/L laterite kullanarak yaklaşık olarak %90 oranında uzaklaştırmayı başarmışlardır. Maksimum giderim ise 210 μ boyutunda adsorban kullanarak %98 oranında gerçekleştirilmiştir(Ajmal 2002).

Atık sulardan nikel uzaklaştırılmasında iyon değiştirici reçine üzerine adsorpsiyon prosesi uygulanmıştır. Nikel uzaklaştırma yüzdesi temas süresi, pH ve adsorban miktarına bağlıdır. Adsorpsiyona pH etkisi araştırılmış ve maksimum adsorpsiyonun pH 2-8 arasında olduğu sonuçlarda görülmüştür (Rengaraj 2002)

Yuyu ve ark. ICP-AES kullanarak yüksek saflıkta demir oksit pigmenti içerisinde bulunan kurşun, arsenik, nikel ve kobaltı tayin etmişlerdir. Numuneleri hidroklorik asit ve hidrojen peroksit içerisinde çözmüş daha sonra nötral organofosforlu ekstraktant (tri-n-bütilfosfat) içeren polimer reçineli kolona göndermişlerdir. Analizler sonucunda pigment içerisinde kurşun, arsenik, kobalt ve nikel tayin sınırları sırasıyla 0.2, 0.8, 0.14 ve 1.0 mk.kg$^{-1}$ olarak bulunmuştur (Yuyu 2007).

Molinari ve ark. destekli sıvı membranların (SLM) ve sandviç Likit Membran (SSwLM) olarak adlandırılan akmaz ince sıvı filmlerin akış ve kararlılık bakımından performansını araştırmışlardır. Her iki membran konfigürasyonu ile $Cu^{+2}$ iyonlarının, n-dekan organik çözücüsü içerisinde çözünmüş taşıyıcı D2EHPA kullanılarak sulu fazdan taşınması test edilmiştir. LM ile çalışma şartları, bakır hidroksit oluşumu ve

çöktürmenin özel bir öneme sahip olduğu sıvı sıvı ekstraksiyon testlerine göre optimize edilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen veriler; % 0,3 den 30 (v/v) artan taşıyıcı konsantrasyonları denenerek düşük pH larda $Cu^{+2}$-D2EHPA komplekleşmesi denge eğrisinde meydana gelen değişimden taşıyıcı konsantrasyonunun hidroksit oluşumunun engellenmesinde kuvvetli bir etkisinin olduğunu göstermiştir. Yine yapılan çalışmalar sonucunda SSwLM membranların SLM lere göre daha yüksek bakır akış oranına (83,26 mmol'e karşılık 57,4 mmol) ve daha uzun ömüre (100 saat-15 saat) sahip olduğu görülmüştür (Molinari 2006).

SLM ler temel olarak atık sulardan katyonik metallerin (Cd, Cu, Zn, Ni vb) ve anyonların (nitrat, kromat vb) geri kazanımında kullanılmaktadır. Aynı zamanda amino asitler, organik asitler ve penisilin gibi biyokimyasal bileşiklerin biyolojik işlemlerden konsantre edilmesinde ve ayrılmasında da kullanılmaktadır.

SLM ler klasik ayırma teknikleri ile karşılaştırıldığında potansiyel avantajları şu şekilde sıralanabilir: yüksek ayırma faktörü, çok yüksek seçicilik, pahalı ekstraktantların çok az kullanılması, düşük yatırım ve işletme maliyeti, artan ayırma ve konsantrasyon, yüksek esneklik ve kolay ölçeklendirilebilme. Bu avantajlarına rağmen membran kararlılığı veya ömrü, ticari uygulanabilirliğini temin edemediğinden SLM' ler sanayi de yaygın olarak kullanılmamaktadır. (Molinari 2005)

Wilf ve Alt kentsel atıkların geri dönüşümünde TO kullanmışlar ve ikincil atık suların işlenmesinde TO un uygulanabilir olduğunu tespit etmişlerdir. Ujang ve Anderson, düşük basınçlı TO sisteminde taşıyıcı olarak EDTA kullanarak atık sulardan $Cu^{+2}$ ve $Zn^{+2}$ uzaklaştırılmasının uygulanabilirliğini göstermişlerdir. Steenkamp ve ark. boru alümina/sitosan kompozit membran üretmişler ve $Cu^{+2}$ uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Aldıkları atık sudaki $Cu^{+2}$ iyonlarını 1 mg/L nin altına düşürmeyi başarmışlardır. Durham ve ark. kentsel atıkların işlenmesi amacıyla TO yerine mikrofiltrasyon tekniğini kullanmışlar ve daha az yatırım ve işletim maliyeti sağlamışlardır. Redondo düşük kaliteli besleme suyunun işlenmesi için TO sistemini kullanmış ve elde ettiği sonuçlardan atık su arıtımında TO kullanımı ile ilgili faydalar ve problemler hakkında düşüncelerini belirtmiştir. Padilla ve Tavani

TO sistemini kullanarak tabakalama sularından üç değerlikli krom uzaklaştırılmasını çalışmışlar ve etkin bir ayırma gerçekleştirmişlerdir. Ozaki ve ark. mikrofiltrasyon sistemi ile TO birleştirerek atık sulardan kadmiyum uzaklaştırılmasını çalışmışlar ve tayin edilebilir sınırın altında ayırma yapmayı başarmışlardır (< 0,01 mg/L). Tang ve Chen tekstil atık sularının işlenmesinde NF kullanmışlardır. Araştırma sonucunda 500 kPa basınçta %98 boya uzaklaştırılması başarılmıştır. Del Re ve Giacomo NF ve süper kritik su oksidasyonu birleştirerek atık sularda bulunan toksik mikro kirliliklerin uzaklaştırılmasını ve yok edilmesinde kullanmışlardır. Çalışmada, bu iki tekniği birleştirerek atık sulardan toksik ve tehlikeli mikro kirliliklerin uzaklaştırılmasında yatırım ve işletim maliyetlerini azalttıklarını ve yüksek saflıkta su elde ettiklerini iddia etmişlerdir.

Membran ayırma prosesi geleneksel endüstriyel atık su artım tekniklerine alternatif olarak giderek önem kazanmaktadır. Suların tekrar kullanımı iş dünyası açısından özellikle de çok miktarda su kullanan endüstriyel alanlarda suların tekrar kullanımı ayrı bir öneme sahiptir. Bu amaç endüstriyel atıkların giderilmesinde membran proseslerin kullanılması ile başarılabilir. Membran prosesleri kullanılarak hem endüstriyel amaçlar sağlanmış hem de çevre açısından belirli sınırların altında olması gereken değerler ayarlanmış olacaktır.

Atık suların işlenmesinde en çok kullanılan metot kimyasal çöktürme metodudur. Bununla birlikte proses ağır metallerin izin verilen sınırların altına çekilmesi için büyük miktarlarda kimyasal kullanımı gerektirmektedir. Ayrıca çöktürme sonucu oluşsan çamurdan suyun alınması ve araziye bırakılması konularını da beraberinde getirmektedir ki bunlarda işlem maliyetini arttırmaktadır (Qdaisa 2003)

Gherrou ve ark. D2EHPA [di(2-etil hekzil)fosforik asit] taşıyıcılı kompozit membran kullanarak asidik tioüre çözeltilerden bakır ve gümüş iyonu ayırma çalışmaları gerçekleştirmişler, bakır ve gümüş taşınmasına etki eden temel parametreleri incelemişlerdir: Besleme fazındaki tioüre konsantrasyonu, alıcı çözeltinin pH' ı, membran fazında bulunan D2EHPA konsantrasyonu, besleme fazında bulunan bakır va gümüş konsantrasyonu, besleme çözeltisi pH' ı, destek

membran karakteristik özellikleri ve kullanılan asit türü. Besleme çözeltisinden, farklı anyonik bileşimlerde gümüş ve bakır iyonlarının taşınması tioüre varlığında ve tioüresiz şu şekilde bulunmuştur: $NO_3^-$ – $Cl^-$ – $SO_4^{-2}$ – $PO_4^{-3}$. Buradan SLM membran kullanılarak gerçekleştirilen taşımalarda metal cevherlerinin sıyırma çözeltisi olarak nitrik asit tercih edilebileceği sonucu çıkarılmıştır (Gherrou 2002).

Ahmad ve Ooi, diamin ve tri mezoil korür karışımlarının ara yüzey polimerizasyonu sonucu oluşan poliamid membranların Nernst-Planck eşitliğine göre karakterizasyonunu çalışmışlardır. Membrandan difüziv ve konvektif iyon akışına TMC içeriğinin ve reaksiyon süresinin etkisini araştırmışlardır. Bu parametreler dolaylı olarak etkin kabuk kalınlığı, gözenek boyutu ve membran yapısal bütünlüğü gibi yapısal özellikleri de etkilemektedir. Test çözeltileri olarak NaCl ve $CuSO_4$ kullanılarak, TMC içeriği ve reaksiyon süresinin membran akışı ve uzaklaştırmaya etkisi çalışılmıştır. Difüziv ve konvektif taşıma deneysel verileri modelde yerine konularak $f$ ve $R$ değerleri başarılı bir şekilde tespit edilmiştir. TMC içeriğinin arttırılması difüziv taşımadan çok konvektif taşımanın artmasına katkı sağlar bunuda membran etkin kalınlığını artırarak gerçekleşir. Bununla birlikte $Na^+$ gibi difüziv çözeltilerde difüziv akış TMC içeriğinin ve reaksiyon süresinin arttırılması ile artmaktadır. Bakır iyonu uzaklaştırılması için optimum membran akışı ve en yüksek bakır iyonu giderimi %0,1 (w/v) TMC çözeltisinin 5 saniye süre ile polimerizasyon reaksiyonuna tabi tutulması ile elde edilmiştir (Ahmad 2006).

Araştırma çalışmaları optimize edilmiş ve yüksek performanslı membran elde etmek için gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar hazırlama koşulları, materyal seçimi ve kinetik kontrol olmak üzere üç temel alanda kategorize edilmiştir. Hazırlama koşullarının membran performansına etkisini bulabilmek için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu parametreler ara yüzey polimerizasyonu ile oluşan ince filmin tayininde ve dolayısı ile membran performansının tayininde önemli rol oynamaktadır. Rao ve ark. ATR-IR spektroskopi metodunu kullanarak poliamid ince film kompozit membranların yapısal performansını araştırmışlar ve sonuç olarak ince film kaplama için şu kritik parametreleri bulmuşlardır: reaksiyon süresi, bağıl nemlilik, kaplama sıcaklığı. Membran akışı, ayırt edici tabakalar arasındaki temas süresi, temas sıcaklığı ve amin çözeltisinin pH' ı optimize edilerek arttırılabilir.

Malzeme seçiminde monomer boyutu, çözünürlüğü, şekli ve reaktifliği gibi çeşitli faktörlerin poliamid film kalınlığını etkilediği düşünülmektedir.

# 3 MATERYAL METOT

## 3.1 Kullanılan Maddeler

### 3.1.1 Aktifleştirilmiş kompozit membranların hazırlanması

Deneylerde kullanılan ACM ler, laboratuar şartlarında hazırlanmıştır. Bu amaçla hollytex polyester destek üzerine (non-woven polyester) gözenekli polisülfon destek maddesi olarak tutturulmuştur. Daha sonra bu destek üzerine de taşıyıcı grup olarak DEHPA içeren trimezoil klorürlü hekzan çözeltisi (organik faz) ve poliamid çözeltisi (sulu faz) arayüzey polimerizasyonu ile tutturularak aktif ince film tabakası elde edilmiş ve 2 saat süre ile etüvde kurutularak ACM ler hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm membranlar saf su içerisinde muhafaza edilmiştir.

### 3.1.2 Kullanılan Aletler

1) Jenway 3010 pH metre:
2) Laurell WS-400B-6NPP LITE Spin coater
3) Analytikjena ContrAA 300 AAS
4) Magnetik Karıştırıcı
5) Donnan Dializ Ünitesi
6) Etüv
7) AND GR-200 Analitik Terazi

### 3.1.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde membranların hazırlanması ve ayırma çalışmalarının gerçekleştirilmesi sırasında kullanılan kimyasallar şunlardır:

Hollytex 3329 Destek Membran (non-woven fabric)

1,3,5trikarbonilbenzenklorür (trimezoilklorür, TMC), Merck

Di (2-etil hekzil)fosforikasit (DEHPA), Merck

1,3 fenilendiamin (PDA), Merck

Polisülfon (PSf), Aldrich

n-Hekzan , Merck

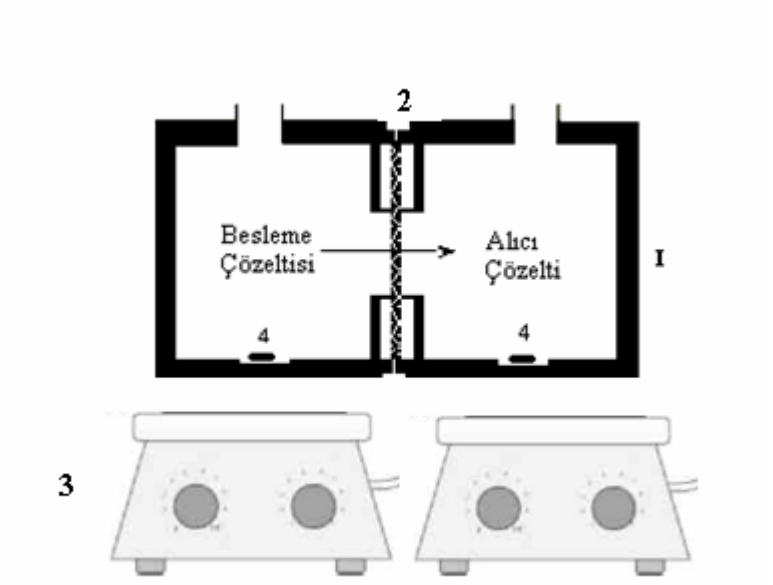
*N,N* Dimetilformamid (DMF), Merck

Bakır(II)klorür dihidrat ($CuCl_2.2H_2O$), Merck

Nikel (II)klorür hekzahidrat ($NiCl_2.6H_2O$), Merck

## 3.2 Deney düzeneği (Donnan dializ ünitesi)

Donnan dializ ünitesi özel olarak tasarlanarak teflondan yapılmış iki bölmeli bir düzenektir. Her bölüm 40 ml'lik bir kapasiteye sahiptir. Bölümler arasına membranları yerleştirmek için özel plastik contalar ve halkalar kullanılmıştır. Besleme ve alıcı bölmeler arası boşluğa özel contalar yardımı ile yerleştirilmiş membranların etkin alanı 7,07 $cm^2$ olup Şekil 3.1. de düzeneğin şekli verilmiştir.




**Şekil 3-1 ACM membran ile Transport İşleminin gerçekleştirildiği deney düzeneği**

# 4 DENEYSEL BÖLÜM

## 4.1 Membranların Hazırlanması

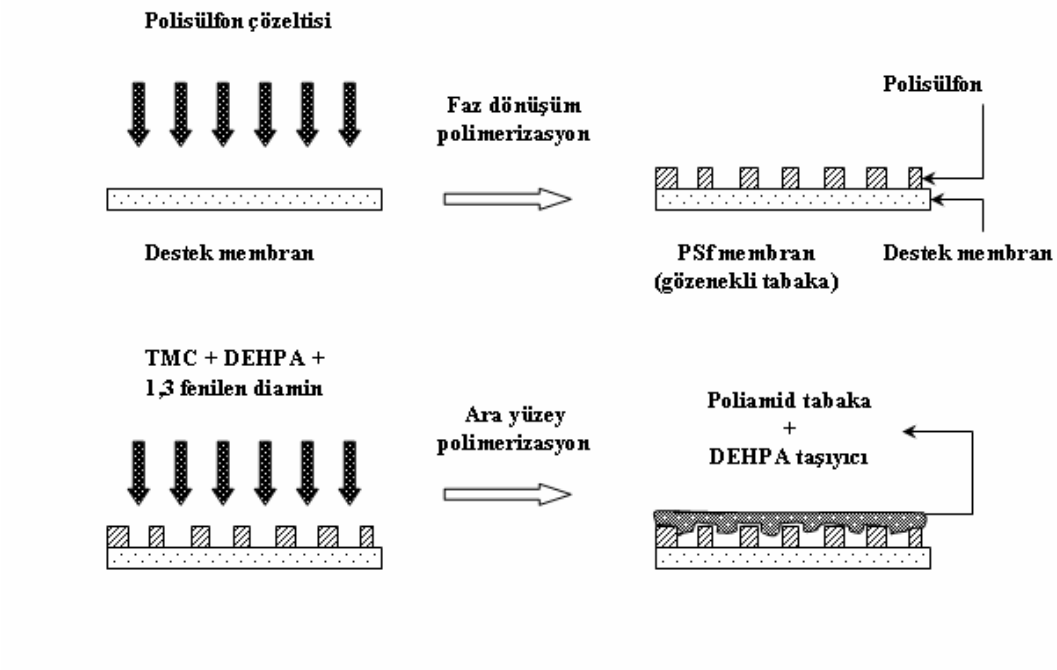
Membranların hazırlanmasında ilk adım polisülfonun (PSf) organik çözeltisinin hazırlanmasıdır. Bu amaçla %15 (A/A) PSf alınarak DMF içerinde tam olarak çözünmesi için 12 saat süre ile karıştırılmıştır. Bu çözelti spin coater yardımı ile hollytex destek üzerine tutturulur, daha sonra faz dönüşümünün tamalanması için saf su içerisine daldırılarak 5 dk süre ile bekletilir. (Garcia-Valls ve ark 2004, Kozlowski 2006, Hernandez 2004, Gumi ve ark 1999, Macanas ve ark 2006, Muraviev ve ark 2006, Ariza ve ark 2000, Benavente ve ark 1998, Ahmad ve ark, 2005, Sing ve ark 2005, Rao ve ark 1996, Rao ve ark 2002, ). Değişik konsantrasyonlarda PSf çözeltisi ile çalışmalar yapılmış olmakla birlikte, en iyi sonuçlar bu konsantrasyonda elde edildiğinden PSf çözeltisi konsantrasyonca %15 (A/A)lik hazırlanmıştır. (Zhou ve ark 2004, Zhen Ye ve ark 2005, Ulbricht 2006, Pitol-Vilho ve ark 2006, Roh 2001, Oleinikova ve ark 1999, Ariza ve ark 2002,Kharul 2004, Zheng 2006)

İkinci polimer tabakası biri sulu diğeri organik iki farklı fazın ara yüzey polimerizasyonu ile Psf tabakası üzerine tutturulması sonucunda elde edilmiştir. Bu yoğun tabaka taşıyıcı grubu da içermektedir. Sulu faz içerisinde 1,3 fenilendiamin, hekzan organik çözücü içerisinde de 1,3,5 trikarbonilklorür (TMC) ve di (2-etilhekzil)fosforik asit (DEHPA) çözülür. PSf kaplanmış destek membran öncelikle su fazında bulunan PDA çözeltisine daldırılmıştır. Daha sonra bunun üzerine de DEHPA içeren TMC eklenerek ara yüzeypolimerizasyonu ile ince bir film tabakası oluşturulmuştur. Membran üzerinde kalan çözeltinin fazlası saf su ile durulandıktan sonra 60 $^{o}$C ye kadar ısıtılmış etüv içerisinde 30 dk kurutulur ve daha sonra hazır hale gelen ACM ler saf su içerisinde muhafaza edilir.

DEHPA ile gerçekleştirilen konsantrasyon çalışmalarında 25-500 mM, TMC ile %0,01- %0,15 (A/A) aralığı çalışılmış ve optimum değerler olarak DEHPA için 500 mM TMC için %0,15 (A/A) ve PDA için de %3 (A/A) değerleri tespit edilmiş;

membranların hazırlanmasında da yine bu konsantrasyon değerleri uygulanmıştır. (Garcia-Valls ve ark 2004, Kozlowski 2006, Hernandez 2004, Gumi ve ark 1999, Macanas ve ark 2006, Muraviev ve ark 2006, Ariza ve ark 2000, Benavente ve ark 1998)

Aynı işlemler taşıyıcı DEHPA içermeyen blank membran hazırlanarak kontrol deneyleri olarak da tekrarlanmıştır. Membranların hazırlanmasında her aşamada kullanılan çözeltilerin fazlası saf su ile yıkama yapılarak membran yüzeyinden uzaklaştırılmış ve en son aşamada da membranlar 60 $^{o}$C de etüvde 30 dakika süre ile kurutularak çapraz bağlanmaların gerçekleşmesi sağlanmaya çalışılmıştır. (Munoz ve ark. 2004, Hernandez ve ark. 2004, Resina ve ark. 2005, Oleinikova ve ark. 2000 ve Kozlowski 2006, Garcia-Valls ve ark 2004, Kozlowski 2006, Hernandez 2004, Gumi ve ark 1999, Macanas ve ark 2006, Muraviev ve ark 2006, Ariza ve ark 2000, Benavente ve ark 1998, Zhou ve ark 2004, Zhen Ye ve ark 2005, Ulbricht 2006, Pitol-Vilho ve ark 2006, Roh 2001, Oleinikova ve ark 1999, Ariza ve ark 2002,Kharul 2004, Zheng 2006)




**Şekil 4-1** ACM Laboratuvar üretim prosesinin şematik gösterimi

## 4.2 Donnan Dializ Deneyleri

Donnan dializ deneylerinde Cu (II) ve Ni (II)'nın geri kazanım verimlerinin incelenebilmesi için yapılan deneysel çalışmalar, besleme fazı ve alıcı faz çözeltilerinin özelliklerine göre aşağıdaki şekilde sıralanabilir; (Alıcı faz olarak, katyonların taşındığı bölmede 0,01 – 0,1 – 1,0 M HCl kullanılmıştır.)

1) Donnan dializ şartlarında, besleme çözeltisinde yalnızca $10^{-2}$ M Cu (II), $10^{-1}$ M Cu (II) ve yalnızca 1,0 M Cu (II) bulunması hali,

2) Donnan dializ şartlarında, besleme çözeltisinde $10^{-2}$ M Ni (II), $10^{-1}$ M Ni (II) ve yalnızca 1,0 M Ni (II) bulunması hali,

3) Donnan dializ şartlarında, besleme çözeltisinde ve $10^{-1}$ M [Cu (II) + Ni (II) ] karışımı bulunması hali,

Deney düzeneğinde, Cu (II) ve Ni (II) içeren besleme çözeltisi "*Cu(II) ve Ni (II)'nin yalnız, karışımı hali*" ve alıcı faz çözeltileri aynı hızda 600 rpm de karıştırılmıştır. Sistem 240 dk. çalıştırılmış ve her 15 dakikada bir alıcı faz bölmelerinden belirli miktarlarda numuneler alınmıştır. Ayrıca, aynı zaman dilimlerinde besleme çözeltisinden de aynı miktarda numune alınarak Cu (II) ve Ni (II) için kütle denkliği kontrol edilmiştir.

Besleme çözeltisinden alıcı fazlara taşınan Cu (II) ve Ni (II) miktarları, ContrAA cihazında tayin edilerek bakır ve nikel iyonlarına ait *RF* ve *J* değerleri hesaplanmıştır. ContrAA cihazı ile bakır ölçümlerinde, absorpsiyon dalga boyu olarak 324 nm, nikel ölçümlerinde, absorpsiyon dalga boyu olarak 232 nm yanıcı/yakıcı gaz karışımı olarak asetilen/hava kullanılmıştır.

# 5 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

## 5.1 DEHPA Konsantrasyonunun Etkisi

DEHPA birçok metal iyonu ile kuvvetli kompleks oluşturan bir maddedir. Metal iyonu taşınımı besleme çözeltisi ile membran yüzeyi arasında aşağıdaki ligand değişim reaksiyonuna göre gerçekleşir (Macanas 2006). HL, DEHPA molekülünü temsil etmektedir.

$$M[Cl]_n + n\,HL \rightleftharpoons M[L]_n + n\,HCl$$

Garcia-Valls ve ark. aşılama çözeltisindeki taşıyıcı grubun konsantrasyonun tespit amacı çalışmalar yapmışlar ve 0 – 700 mM taşıyıcı konsantrasyon aralığında iki farklı alıcı faz konsantrasyonunda taşıma denemelerini gerçekleştirmişlerdir. 0-200 mM konsantrasyon aralığında 0,1 M HCl pH=3 ve 200-700 mM konsantrasyon aralığında 2,2 M HCl pH=3 de denemeler tamamlanarak geçirgenlik değerlerini hesaplamışlardır.

DEHPA konsantrasyonu artışı ile geçirgenlik değerlerinde de lineer bir artış tespit edilmiştir. 0 mM DEHPA konsantrasyonda herhangi bir geçiş gözlenmemiş ve ilk set deneylerde 200 mM konsantrasyona kadar geçirgenliğin lineer olarak arttığı gözlenmiş, grafikde bir plato elde edilemediğinden son set deneylere devam edilmiştir. 500 mM a kadar lineer artışın devam ettiği 700 mM da geçirgenlikte herhangi bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. SLM hazırlanması ile ilgili literatürlerde optimum DEHPA konsantrasyonu olarak 100 mM olarak verilmekte olup ACM ler ile karşılaştırıldığında çok küçüktür (Dolezal 2000, Benavente 1998). Bu fark, katı polimer ile oluşan kompleksin hareketli olamamasından kaynaklanmaktadır, buna mukabil SLM de organik bileşik destekli sıvı membranda bir taraftan diğer tarafa hareket etmektedir.

Ariza ve ark. bu tip membranların karakterizasyonu için çalışmışlar ve immobilizasyon ile ilgili iki farklı ihtimal üzerinde durmuşlardır. Buna göre birinci kabul taşıyıcının kovalent bağla bağlanması diğeri ise sadece polimerik yapı tarafından

tutularak kafeslenmiş olmasıdır. SLM lere benzeyen ve kimyasal potansiyel farkından dolayı polimer içerisindeki kompleksin göçüne dayanan davranış oldukça imkansız görünmektedir. Diğeri ise oldukça mantıklı ve muhtemel bağlanan faz yolu ile geçekleşmesidir. Bu durumda atlama mekanizması aktifleşmiş olacaktır. İkinci durum deneylerde gözlenen taşıyıcı konsantrasyon artışı ile aktif taşımanın artışı ile de çok kuvvetli bir şekilde desteklenmektedir (Ariza 2002).

## 5.2 Donnan Dializ Metodu ile Cu (II) ve Ni (II) Taşıma Deneyleri

Cu (II) ve Ni (II) akış değerleri *(J)*, alıcı fazdaki metal iyonu konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişimini ifade eden grafiğin eğiminden hareketle, Eşitlik 5.1.'e göre hesaplanmıştır (Çengeloğlu ve ark., 2001).

$$J = [V/A] \cdot [dC/dt]t\text{-}0 \quad .....(5.1.)$$

Bu eşitlikte *V*, alıcı çözeltinin hacmi, *A* ise membranın etkin alanıdır. Donnan dializ metoduna göre, Cu (II) ve Ni (II) iyonları için elde edilen akış değerleri Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Besleme çözeltisi türlerine bağlı olarak, Cu (II) ve Ni (II) için geri kazanım faktörü (RF), Eşitlik 4.2.'ye göre hesaplanmıştır (Sionkowsky 1995).

$$RF = (1 - Co/Ct) \times 100 \quad .....(5.2)$$

Bu eşitlikte, *Ct*, herhangi bir *t* anında besleme çözeltisinde bulunan Cu (II) ve Ni (II) konsantrasyonunu; *Co*, besleme çözeltisinde bulunan Cu (II) ve Ni (II)'nın başlangıç konsantrasyonunu ifade etmektedir (Kır 2002).

Taşımaya etki eden besleme çözeltisinin konsantrasyonu, alıcı çözelti konsantrasyonu sistematik olarak çalışılmış ve sonuç olarak membranın kararlılığı araştırılarak P (geçirgenlik) Eşitlik 5.3ve S (seçicilik katsayısı) değerleri Eşitlik 5.4 e göre hesaplanmıştır.

$$P = - (dC / C) (1/dt) (V/A) \qquad (5.3)$$

$$- ln (C_f / C_{fo}) = (A/V) Pt \qquad (5.4)$$

$$P = (V / A). k \qquad (5.5)$$

P, geçirgenlik ($cm.dk^{-1}$), C molar konsantrasyon, f besleme çözeltisi, A membran alanı, V besleme çözeltisi hacmi ve t zaman (dk). -ln $C/C_o$ – t grafiğinin eğiminden P değeri hesaplanır. k, grafiğin eğiminden bulunan değeri göstermektedir (Garcia-Valls 2004, Kozlowski 2006, Macanas 2006, Gumi 2000)

$$S = J_{i,M1} / J_{i,M2} \qquad (5.6)$$

S seçicilik katsayısı olup $M_1$ ve $M_2$ metal iyonlarının başlangıç J (akış) değerlerinin oranı olarak tanımlanmaktadır. (Kozloswki 2000, Dingsheng 2005))

$$S = P_{M1} / P_{M2} \qquad (5.7)$$

Sulu standart çözeltisinden metal iyonlarını [Cu(II), Ni(II)] donnan dializ işlemi ile geri kazanmak için ilk grup deneylerde**;** sulu çözeltinin konsantrasyonu değiştirilerek taşınmaya; konsantrasyon etkisinin, alıcı fazın HCl konsantrasyonu değiştirilerek pH'in metallerin taşınmasına etkisi incelenmiştir. Her metal için akış (*J*) ve geri kazanma faktörü (*RF*) hesaplanarak gerekli grafikler çizilmiştir. Ayrıca geçirgenlik katsayısı, P ve Seçicilik, S değerleri de yukarıda verilen eşitliklere gore hesaplanmıştır. Konsantrasyon artışının ve alıcı faz pH' ının düşmesinin metal iyonlarının akışını artırdığı tespit edilmiştir. Kısaca metallerin etkili bir şekilde ayrılmasında ve konsantre edilmesinde hidrojen iyonu konsantrasyonu prosesde yürütücü kuvvettir

**Tablo 5-1** Besleme çözeltisi türlerine göre Cu (II) ve Ni (II) iyonları için elde edilen akış değerleri (Donnan dializ metodu).

| **Alıcı Faz** / **Besleme Fazı** | | **J x $10^8$ (mol.$cm^{-2}s^{-1}$)** | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 0,01 M HCl | 0,1 M HCl | 1,0 M HCl |
| Cu (II) | 0,05 M | 5,3 | 17,7 | 35,6 |
| | 0,1 M | 3,02 | 15,9 | 51,6 |
| | 0,5 M | 5,3 | 21,1 | 40,6 |
| Ni (II) | 0,05 M | 92,4 | 124 | 367 |
| | 0,1 M | 61,1 | 192 | 350 |
| | 0,5 M | 44,5 | 121 | 406 |
| Cu(II)+Ni(II) | 0,1 M Cu | 4,1 | 19,9 | 56,4 |
| | 0,1 M Ni | 5,3 | 13,9 | 84,3 |

Yukarıda ifade edilen Cu (II) ve Ni (II)'nın besleme çözeltisinde yalnız olması, birlikte olması durumunda, zamanın fonksiyonu olarak elde edilen RF değerleri Şekil 4.1. a-b'de verilmiştir. Şekil 4.1-a.'dan da görüleceği üzere, besleme çözeltisinde yalnızca Cu (II)'nin bulunması durumunda elde edilen RF değerleri ile, Cu (II) ve Ni (II) nin besleme çözeltisinde birlikte bulunması durumunda elde edilen RF değerleri arasında fazla bir fark olmadığı ifade edilebilir.

**Tablo 5-2** Besleme çözeltisi türlerine göre Cu (II) ve Ni (II) iyonları için elde edilen geçirgenlik (P) değerleri (Donnan dializ metodu).

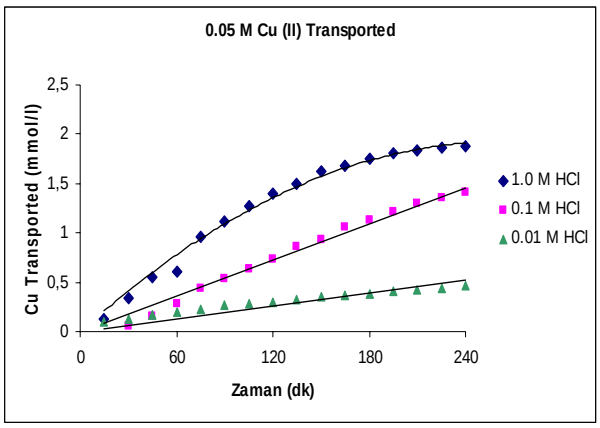
| Alıcı Faz / Besleme Fazı | | $P \times 10^6$ (cm.dk$^{-1}$) | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 0,01 M HCl | 0,1 M HCl | 1,0 M HCl |
| Cu (II) | 0,05 M | 14,1 | 70,7 | 70,7 |
| | 0,1 M | 14,1 | 35,4 | 106 |
| | 0,5 M | 14,1 | 35,4 | 14,1 |
| Ni (II) | 0,05 M | 24,8 | 31,8 | 70,7 |
| | 0,1 M | 10,6 | 31,8 | 70,7 |
| | 0,5 M | 35,4 | 0,18 | 35,4 |
| Cu(II)+Ni(II) | 0,1 M Cu | 10,6 | 35,4 | 106 |
| | 0,1 M Ni | 1,06 | 24,8 | 17,7 |

**Tablo 5-3** Geçirgenlik değerlerine göre elde edilen S değerleri

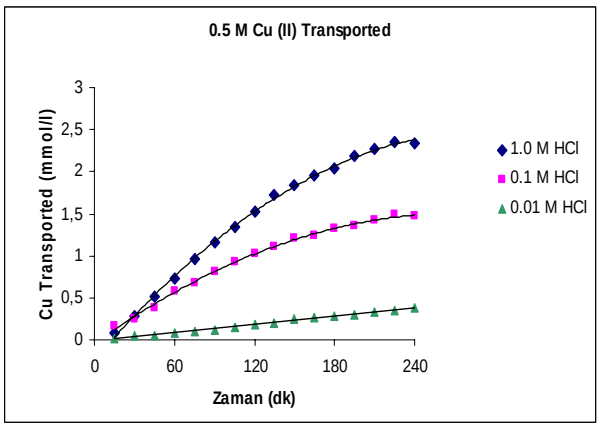
| Alıcı Faz / Besleme Fazı | | $S = P_{i,Cu} / P_{i,Ni}$ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 0,01 M HCl | 0,1 M HCl | 1,0 M HCl |
| Cu (II)/ Ni (II) | 0,05 M | 14,1 | 70,7 | 70,7 |
| | 0,1 M | 14,1 | 35,4 | 106 |
| | 0,5 M | 14,1 | 35,4 | 14,1 |
| Cu (II) + Ni (II) | 0,05 M | 24,8 | 31,8 | 70,7 |

**Tablo 5-4** Akış değerlerine göre elde edilen S değerleri

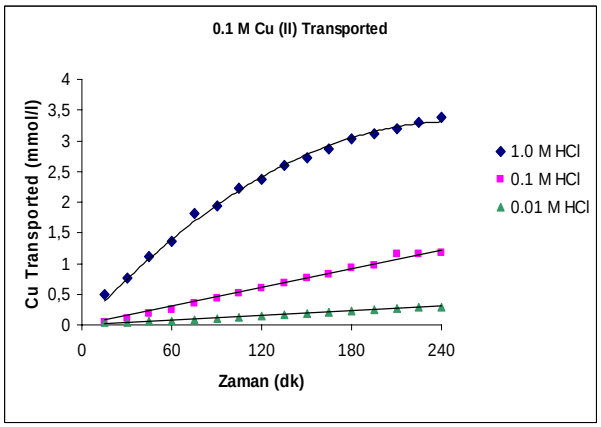
| Alıcı Faz / Besleme Fazı | | $S = J_{i,Cu} / J_{i,Ni}$ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 0,01 M HCl | 0,1 M HCl | 1,0 M HCl |
| Cu (II) / Ni (II) | 0,05 M | 0,0574 | 0,1427 | 0,097 |
| | 0,1 M | 0,0494 | 0,0828 | 0,1474 |
| | 0,5 M | 0,1191 | 0,1744 | 0,1 |
| Cu (II) +Ni (II) | 0,05 M | 0,7736 | 0,1432 | 0,6690 |



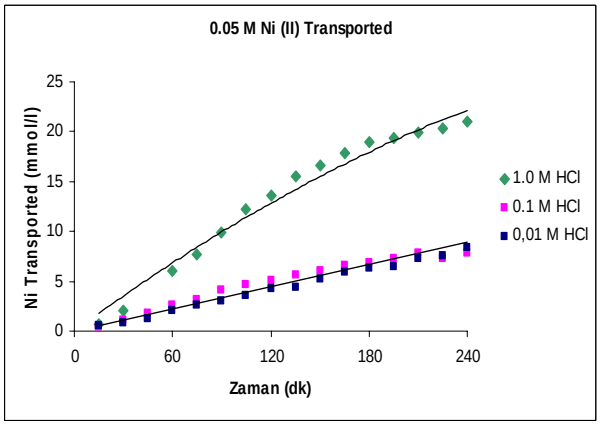

**Şekil 5-1** ACM Membrandan geçen Cu(II) iyonlarının Zamana karşı grafiği Besleme çözeltisi: 0,05 M $CuCl_2.2H_2O$ Alıcı çözelti: HCl



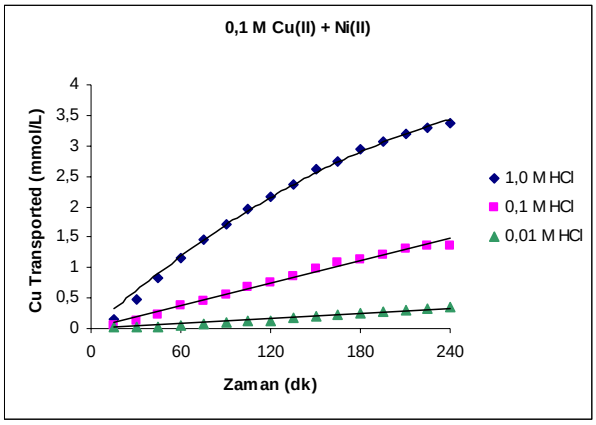

**Şekil 5-3** ACM Membrandan geçen Cu(II) iyonlarının zamana karşı grafiği Besleme çözeltisi: 0,1 M $CuCl_2.2H_2O$ Alıcı çözelti: HCl



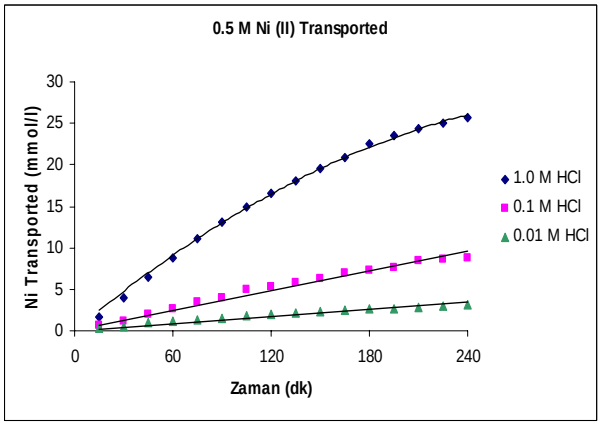

**Şekil 5-2** ACM Membrandan geçen Cu(II) iyonlarının Zamana karşı grafiği Besleme çözeltisi : 0,1 M $CuCl_2.2H_2O$ Alıcı çözelti: HCl



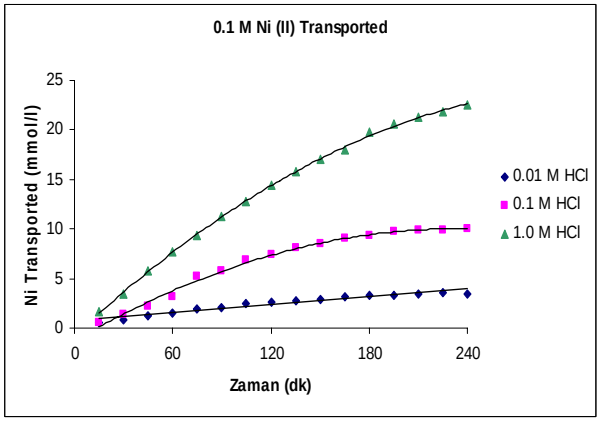

**Şekil 5-4** ACM Membrandan geçen Ni(II) iyonlarının Zamana karşı grafiği Besleme çözeltisi : 0,05 M $NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti: HCl



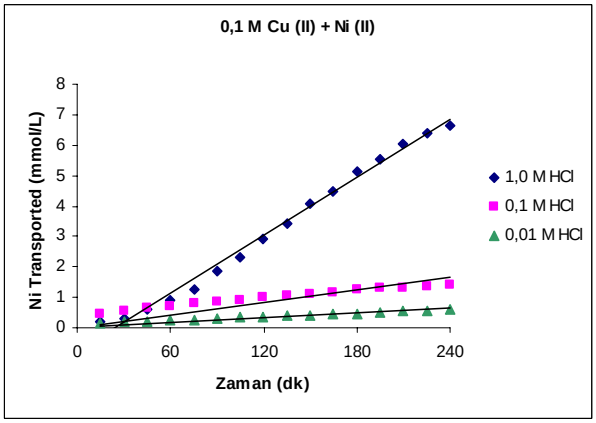

**Şekil 5-5** ACM Membrandan geçen Cu(II) iyonlarının Zamana karşı grafiği Besleme çözeltisi: 0,1 M $CuCl_2.2H_2O$+$NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti: HCl




**Şekil 5-7** ACM Membrandan geçen Ni(II) iyonlarının Zamana karşı grafiği Besleme çözeltisi : 0,5 M $NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti: HCl

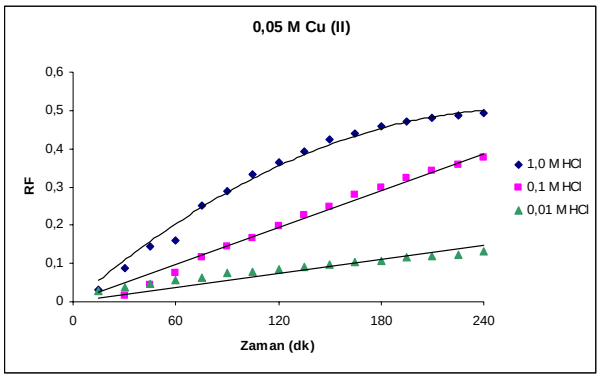



**Şekil 5-6** ACM Membrandan geçen Ni(II) iyonlarının Zamana karşı grafiği Besleme çözeltisi : 0,1 M $NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti: HCl

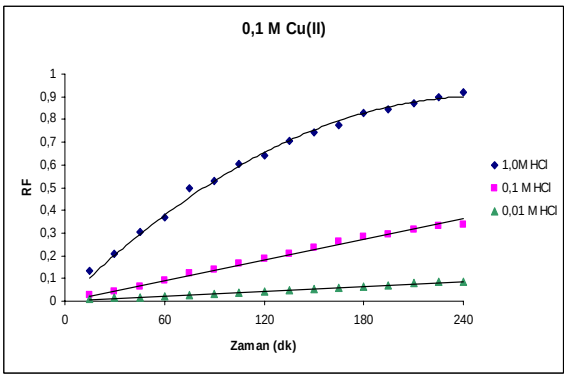



**Şekil 5-8** ACM Membrandan geçen Ni(II) iyonlarının zamana karşı grafiği Besleme çözeltisi : 0,1 M $CuCl_2.2H_2O$ +$NiCl_2.2H_2O$ Alıcı çözelti: HCl

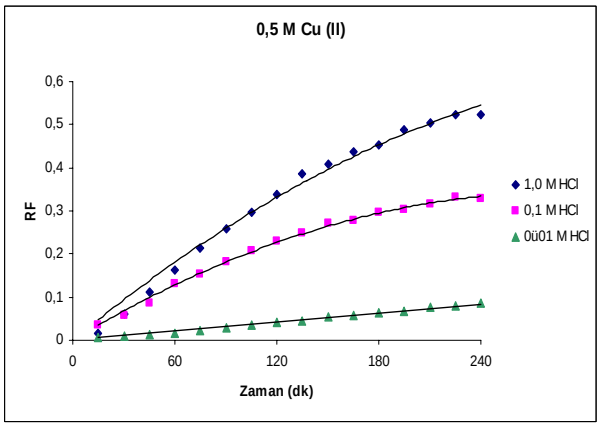
Buna karşılık, besleme çözeltisinde Ni (II)'nin yalnız olması durumunda elde edilen RF değerlerinin, Cu (II) ve Ni (II) nin birlikte olması haline göre elde edilen RF değerlerinden daha büyük olduğu Şekil 4.1-b.'den de görülmektedir. Cu (II) ve Ni (II) nin akış (*J*) ve geçirgenlik *(P)* değerleri tüm deneysel şartlarda incelendiği zaman, Cu (II) akış değerinin Ni (II) akış değerinden daha büyük olduğu görülmektedir. (Jau Kai Wang 2007)



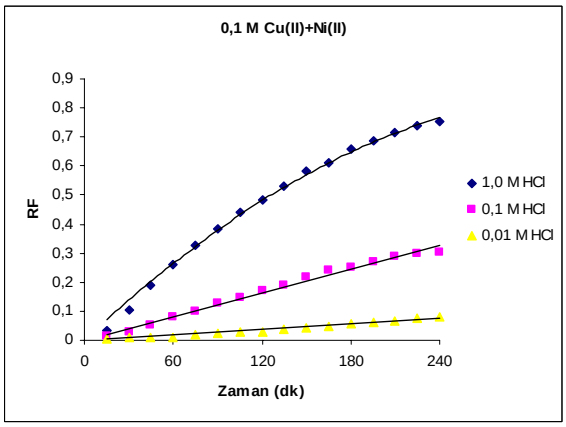

**Şekil 5-9** ACM Membrandan geçen Cu(II) iyonlarının zamana karşı RF değerleri Besleme çözeltisi: 0,05 M $CuCl_2.H_2O$ Alıcı çözelti : HCl



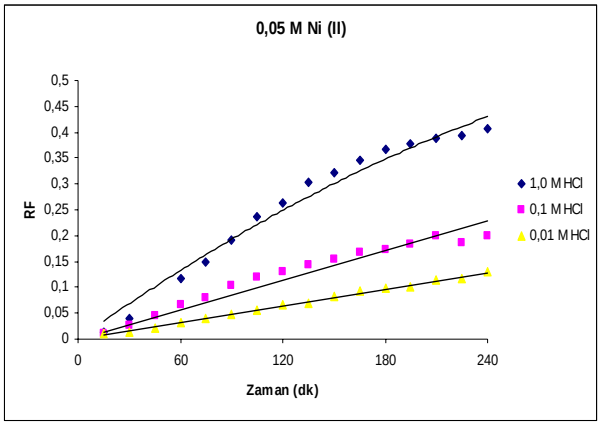

**Şekil 5-11** ACM Membrandan geçen Cu(II) iyonlarının zamana karşı RF değerleri Besleme çözeltisi: 0,1 M $CuCl_2.H_2O$ Alıcı çözelti : HCl



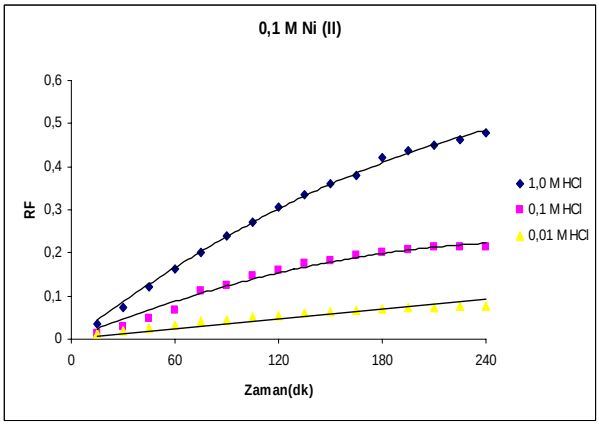

**Şekil 5-10** ACM Membrandan geçen Ni(II) iyonlarının zamana karşı RF değerleri Besleme çözeltisi: 0,5 M $NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl



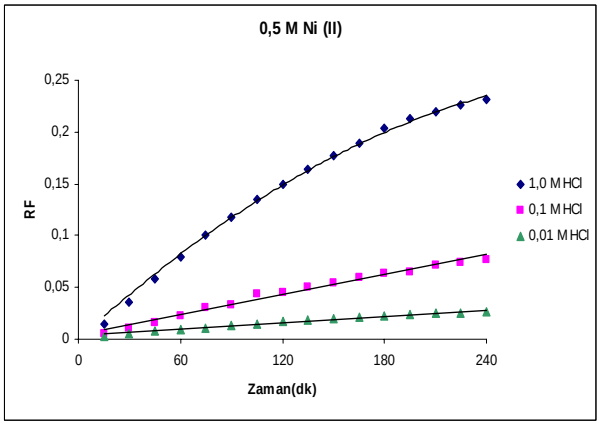

**Şekil 5-12** ACM Membrandan geçen Cu(II) iyonlarının zamana karşı RF değerleri Besleme çözeltisi: 0,1 M $CuCl_2.H_2O$ +$NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl



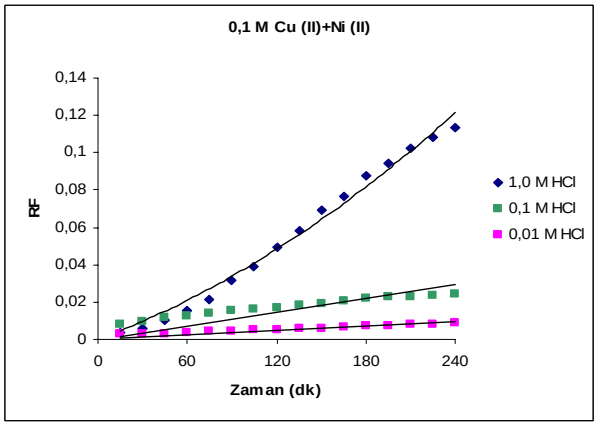

**Şekil 5-13** ACM Membrandan geçen Ni(II) iyonlarının zamana karşı RF değerleri Besleme çözeltisi: 0,05 M $NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl




**Şekil 5-15** ACM Membrandan geçen Ni(II) iyonlarının zamana karşı RF değerleri Besleme çözeltisi: 0,1 M $NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl




**Şekil 5-14** ACM Membrandan geçen Ni(II) iyonlarının zamana karşı RF değerleri Besleme çözeltisi: 0,5 M $NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl




**Şekil 5-16** ACM Membrandan geçen Ni(II) iyonlarının zamana karşı RF değerleri Besleme çözeltisi: 0,1 M $CuCl_2.H_2O$ +$NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl

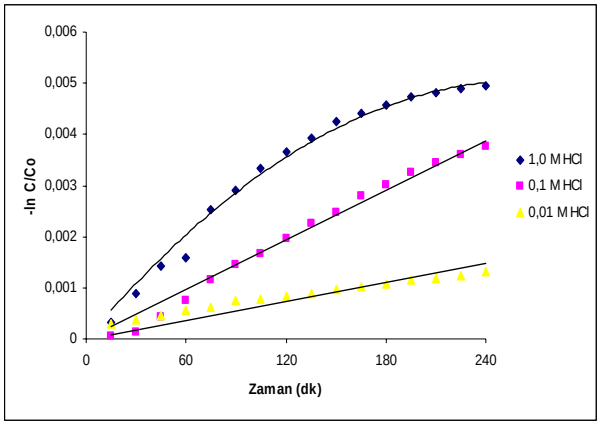
Resina ve ark. sulu çözeltiden DEHPA taşıyıcı grup içeren membranlar kullanarak Zn(II), Cd (II) ve Cu (II) nin uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Zn-Cu ve Zn-Cd ikili çalışmalar sonucunda DEHPA mebranın Zn (II) a daha fazla seçicilik gösterdiğini ve çalışılan pH değerlerinde Zn(II) nin %43 civarında geri kazanımı sağlanırken Cu (II) nin çok küçük miktarının alıcı faza geçtiğini tespit etmişlerdir. Üç bileşenli sistem ile çalıştıkların da Cu ekstrakte etmeyi başarmışlar fakat geri kazanımının taşıyıcı ile kompleks yapmasından dolayı dikkate değer şekilde az olduğunu tespit etmişlerdir. (Resina 2006)

Bakır, çinko, kobalt, nikel ve kadmiyum gibi çeşitli metallerin SLM den (taşıyıcı grup LIX984) taşınması deneyleri yapılmıştır. Besleme çözeltisi pH'ı, seyreltme ve destek maddesi konsantrasyonunun metal taşınımı üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen verilerden bakır iyonlarının besleme çözeltisinden SLM ile taşındığı tespit edilmiştir. pH 1-5 aralığında yapılan çalışmalarda $Cd^{+2}$, $Co^{+2}$, $Zn^{+2}$ ve $Ni^{+2}$ iyonlarının membrandan taşınmadığı tespit edilmiştir. Organik faz çözücüsü olarak n-heptan, n-oktan ve kerosen kullanılmış ve en iyi bakır ayrılması n-hekzan çözeltisinde gerçekleştirilmiş olup elde edilen değerler sırası ile %85,3, %77,8 ve %75,8 dir. (Ata 2005)

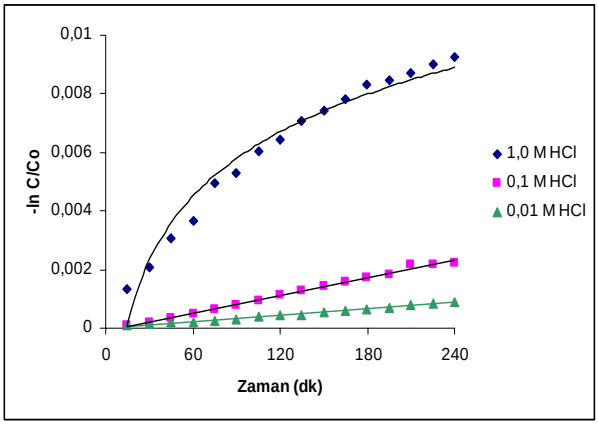
Cu(II) ve Ag(I)' ün taşıyıcı grup olarak DEHPA içeren SLM lerden taşınması deneyleri gerçekleştirilmiş ve DEHPA konsantrasyonunun (0,001-0,1 M aralığı) artması ile taşımanın da arttığı ve belli bir konsantrasyondan sonra DEHPA konsantrasyonu artsa da taşıma miktarının değişmediği yani DEHPA açısından bir plato değerine ulaşıldığı tespit edilmiştir. 0,1 M DEHPA konsantrasyonunda ve pH=1 de (alıcı faz $HNO_3$) en iyi ayırma gerçekleştirilmiş ve Cu(II) için J=4,12 ($10^{10}$ $mol.cm^{-2}s^{-1}$ ), Ag(I) için J=4,12 ($10^{10}$ $mol.cm^{-2}s^{-1}$) olarak bulunmuştur (Gherrou 2002)

DEHPA taşıyıcı kullanılarak gerçekleştirilen Ni(II) işlemlerini yönlendiren temel faktörler sulu çözeltinin pH' ı ve katyon-ekstraktant konsantrasyonlarıdır. Deney sonuçları membrandan Ni taşınmasının farklı kimyasal konsantrasyonları ve ortamın pH' ı gibi farklı olaylar tarafından sınırlandırılabildiğini göstermiştir.

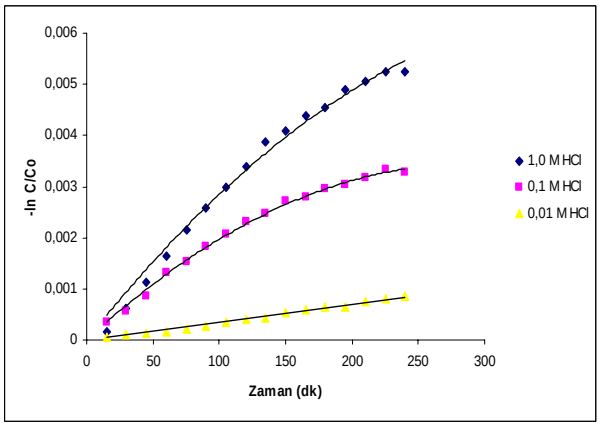
Özellikle besleme çözeltisinin pH ında meydana gelen değişimler taşımayı sınırlandıran başlıca etken olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada klasik taşıma deneylerinde olduğu gibi difüzyon ve ara yüzeyde gerçekleştirilen iyon değişimi reaksiyonu ile taşımanın gerçekleştiği kabul edilmiştir. (Marty 1997)



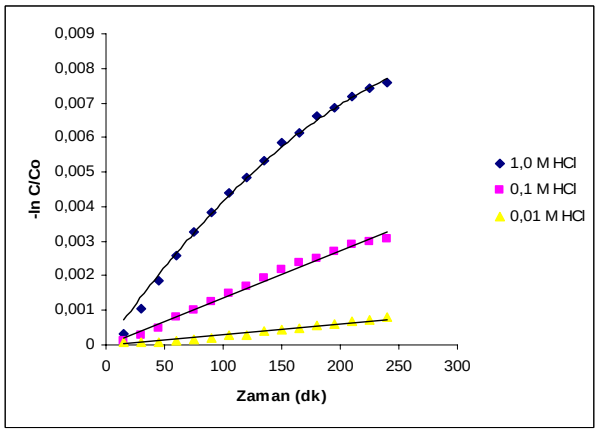

**Şekil 5-17**ACM besleme fazında Cu(II) iyonu konsantrasyonu zamana karşı değişimi Besleme çözeltisi: 0,05 M $CuCl_2.2H_2O$ Alıcı çözelti : HCl



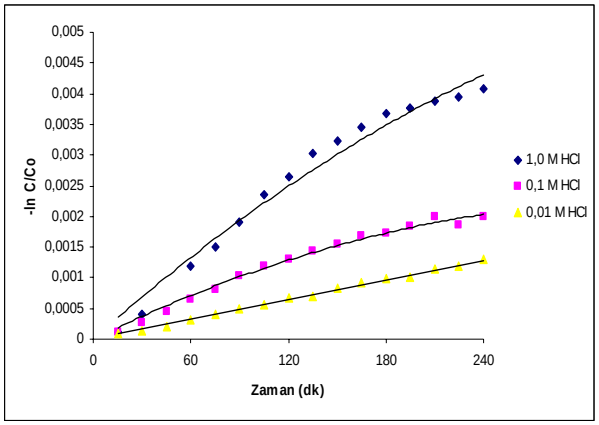

**Şekil 5-19**ACM besleme fazında Cu(II) iyonu konsantrasyonu zamana karşı değişimi Besleme çözeltisi: 0,1 M $CuCl_2.2H_2O$ Alıcı çözelti : HCl



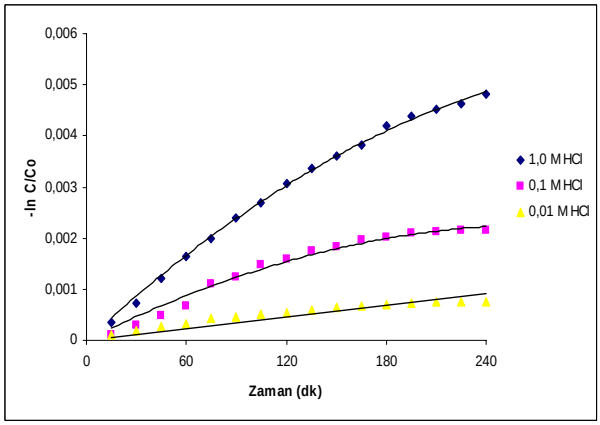

**Şekil 5-18**ACM besleme fazında Cu(II) iyonu konsantrasyonu zamana karşı değişimi Besleme çözeltisi: 0,1 M $CuCl_2.2H_2O$ Alıcı çözelti : HCl



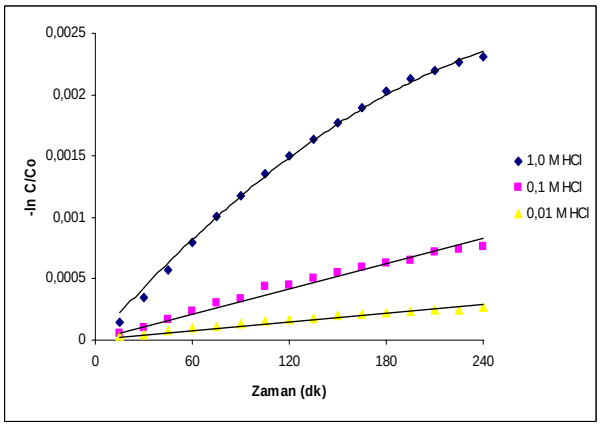

**Şekil 5-20**ACM besleme fazında Cu(II) iyonu konsantrasyonu zamana karşı değişimi Besleme çözeltisi: 0,1 M $CuCl_2.2H_2O$ +$NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl



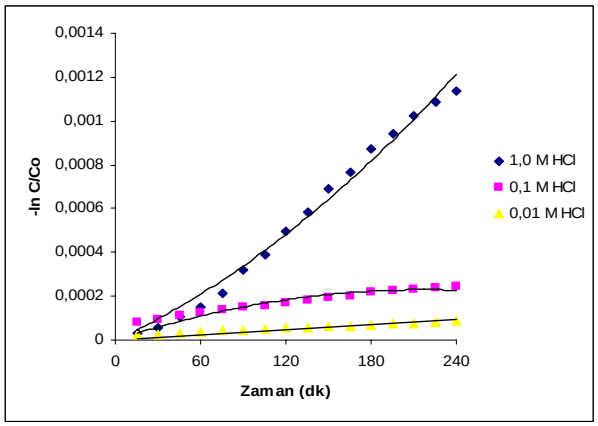

**Şekil 5-21** ACM besleme fazında Ni(II) iyonu konsantrasyonu zamana karşı değişimi Besleme çözeltisi: 0,05 M $NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl




**Şekil 5-23** ACM besleme fazında Ni(II) iyonu konsantrasyonu zamana karşı değişimi Besleme çözeltisi: 0,1 M $NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl




**Şekil 5-22** ACM besleme fazında Ni(II) iyonu konsantrasyonu zamana karşı değişimi Besleme çözeltisi: 0,5 M $NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl




**Şekil 5-24** ACM besleme fazında başlangıç Ni(II) iyonu konsantrasyonu zaman değişimi Besleme çözeltisi: 0,5 M $CuCl_2.H_2O$ +$NiCl_2.6H_2O$ Alıcı çözelti : HCl

Oleinikova ve ark DTPA taşıyıcı grup içeren membranlar ile metal iyonu giderimi çalışmaları sonucunda şu verileri elde etmişlerdir: 1. DTPA içeren aktifleştirilmiş kompozit membranlar denge ve dengesizlik faktörlerinin baskılayıcı rolü ile Zn iyonlarının Cu iyonlarına göre seçici şekilde taşınmasını sağlamaktadır. 2. Zn iyonlarının yüksek seçicilikte taşınması DTPA-Cu ve DTPA-Zn komplekslerinin (denge faktörü) kararlılığının birbirinden çok farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Cu taşıyıcı grup ile tersinmez bir şekilde bağ yapmakta bunun sonucunda da iyonik türler membrandan geri ekstrakte edilememektedir. Ni ve Zn iyonlarının (dengesizlik faktörü) sıyrılma kinetiklerinin çok farklı olmasına ve ACM membrandan seçici olarak taşınmasına neden olmaktadır. 3. Ni ve ya Ni-Zn içeren besleme çözeltisine Zn ve Fe eklenmesi ile Ni yada Ni ve Zn (akış durdurucu etki) metal iyonlarının ACM den sıyrılması (Ni-Zn sistemi) veya taşıyıcının Fe iyonlarını ile kısmi oksidasyonu sonucundan iyon akışı tamamen durur. 4. Yüksek saflıkta çinko, ekumolar Zn, Al, Ca, Mg, Mn ve Ni karışımından DTPA-ACM kullanılarak elde edilebilir. (Oleinokova 1999)

Cu (II), Cd(II), Ni(II), Pb(II)ve Zn(II) gibi bazı serbest metal iyonlarının toprak numunelerinden Donnan membran tekniğine göre ayrılması ve daha sonra ICP-MS tekniği ile tayini metoduna dayalı olarak gerçekleştirilen çalışmalarda alıcı çözeltiye iyon kompleksleştirici ligandların eklenmesi durumunda, serbest metal iyonu tayin sınırının daha da düşürülebileceği bulunmuştur. Yapılan çalışmada iyon değiştirici membranlar kullanılarak Donnan dializ sistemi ile metal iyonlarının basit ve etkili bir şekilde ayrılarak tayin edilebildiği görülmüştür (Weng 2005).

Hazırlanan ACM membranların ömrü immobilize DEHPA muhtemelen kaybı ölçülerek hesaplanmaktadır. Uzun süreli taşıma deneylerinden sonra (4 gün) ACM membranda DEHPA konsantrasyonunda bir azalma olup olmadığı yeni bir ACM ile X-ray mikroanalizi yapılarak kontrol edilmiş ve azalma söz konusu olduğu tespit edilmiştir. Kaybolan DEHPA'nın immbolizasyondan sonra ACM'den besleme çözeltisine dağıldığı tespit edilmiştir. En iyi ayırmalar 2 M alıcı çözelti

konsantrasyonunda ve 0,5 M DEHPA içeren ACM membranlarla elde edilmiştir. (Gumi 2000)

Son yıllarda çoğu çalışma iyon değiştirici membranlar kullanarak Donnan dializ sistemi ile metal iyonlarının uzaklaştırılması ve ayırma verimini arttırmak üzere membran yapısında değişiklikler yapılması üzerine yoğunlaşmıştır. Co(II), Ni(II), Mg(II), ve Fe(III) iyonlarının sülfolanmış stiren veya akrilik asit aşılanmış membranlarla taşınma çalışmalarında membran iyon değiştirme kapasitesi arttıkça taşınım miktarı da artmaktadır. Membran bileşiminin metal taşınım oranında önemli derecede etki ettiği saptanmıştır. Yapılan çalışmalarda Co(II) ve Ni(II) iyonlarının polisülfon katyon değiştirici membranlardan Donnan dializ prosesi ile taşınması hidronyum iyonları ile gerçekleşmektedir. Deneyler sonucunda en yüksek metal iyonu akışı 0,1 M konsantrasyonda elde edilmiştir. Çözeltiye elektrik alan uygulanarak akış oranının daha çok arttırılabileceği düşünülmektedir.(Ersoz 2000) Görüldüğü gibi membran yapısının değiştirilmesi ile metal iyonlarının akış oranı artırılabilmekte ve Donnan dializ sistemi ile etkili ve kolay bir şekilde taşıma işlemi gerçekleştirilebilmektedir.

İyon değiştirici membranların yapılarında bir çok iyon ya da iyonize olabilen grupların bulunduğu, bu yüklü gruplar sayesinde taşıma işleminin gerçekleştiği pek çok araştırmacı tarafından belirtilmektedir (Çengeloğlu ve ark., 2003). Farklı yüklerdeki iyonların membran içinden geçişi, membran yapısındaki yüklü gruplar tarafından farklı şekillerde etkilenmelerinden dolayı, değişik hızlarda olmaktadır. Miyoshi (1999), tek değerlikli ve çift değerlikli iyonların, iyon değiştirici membranlar içinden hareketini incelemiş ve geçiş mekanizmasını açıklamıştır. Miyoshi (1999)'ye göre, tek değerlikli iyonlar, membran yapısındaki bir adet sabit iyon/yüklü gruplar ile bir iyon çifti oluşturmaktadır ve bu iyon çifti oluşumu diğer komşu sabit yüklü guplar ile de teker teker oluşturularak, iyonun membran içinden hareketi sağlanmaktadır. İki değerlikli iyonlar ise, membran yapısındaki yüklü gruplardan ikisini kullanarak bir iyon çifti oluşturmaktadır ve bu iyon çifti oluşumu diğer komşu iki yüklü grup ile de yapılarak, iyon, membran içinden taşınmaktadır. Başka bir deyişle, x miktar tek değerlikli iyonun membran içinde hareketi için ihtiyaç

duyulan yüklü grup sayısı ile iki değerlikli iyonlardan x/2 kadarı taşınabilmektedir. Pratikte, tek değerlikli ve çift değerlikli iyonların aynı ortamda bulunması halinde, tek değerlikli iyonlar kolayca hareket ederken, çift değerlikli iyonların hareketi hem iyon çifti oluşturmaları sırasında membrandaki iki yüklü grup tarafından bağlanması sebebiyle hem de tek değerlikli iyonların ortak varlığı sebebiyle daha da zorlaşmaktadır.

Donnan dializ işlemlerinin temel mekanizması giriş kısmında açıklanmıştı. İyonların iyon değiştirici membranlardan taşınmasında besleme fazının konsantrasyonu, membran sabit yükü, membran yapısı ve alıcı fazın kompozisyonu etkilidir. Tek bileşenli sistemlerde taşıma eşitlikleri türetilmiştir. Çoklu sistemlerde ise bu tip eşitliklerin verilmesi mümkün olmamıştır(Scatchard 1954). Hidrojen iyonu burada yürütücü etki görevi yaptığından, alıcı fazın hidrojen iyonu konsantrasyonunun artışı, akışı artırmıştır. Bu durumda $[H^+]$ karşılıklı dengeyi hareketi ile (mobilite hızı) sağladığından dolayı, hidrojen iyonuna "pompalayıcı iyon" da diyebiliriz. $H^+$ nin mobilite hızı diğer metallerden daha yüksek ve 1,33.10-7m2.V-1.s-1 değerindedir. Mesela $Fe^{3+}$'ün mobilite hızı 5,3.10-9 m2.V-1.s-1 dir(Okada ve ark. 1999).

Çift tabaka oluşumunu önlemek için her iki çözeltide manyetik karıştırıcıda aynı sabit hızda karıştırılmıştır. Ve böylece her iki çözeltideki metallerin konsantrasyonu uniform bir yapıda olmuştur. Membran içindeki sabit iyonik gruplara ($-SO_3$ gibi) hidrojen ve metal iyonları bağlandığı için membranın su tutma kapasitesi ve iyonların hidratasyonu metallerin akış hızının etkilenmesinde önemli bir faktör olarak karşımıza çıkar. Yapılan tüm donnan dializ deneyleri multi-iyonik sistemlerde donnan dializ olarak adlandırılmaktadır.

Membranın karşı tarafına geçen iyonların mol fraksiyonundaki farklılıklar, iyonların karışmasıyla farklı potansiyel gradientine yol açar ve bu iyonların polimer içindeki hareketliliği membrandan hangi metalin taşınacağında rol oynayan önemli bir faktördür. $Cu^{2+}$ iyonunun öncelikle sülfone olmuş (poly(styrene)/divinylbenzene) polimerler tarafından adsorbe olduğu ve $[H^+]/[M^+]$ iyonlarının yüksek

konsantrasyonunun $Cu^{2+}$' nın akış hızını artırdığı tespit edilmiştir(Miyoshi 1992, Chapotat 1994, Miyoshi 1994, ).

Membranlardan iyonların taşınmasında düşük değerlikli ve düşük hidratlaşmış çapa sahip olan iyonlar diğer yüksek değerlikli iyonlara nazaran daha fazla taşınmaktadır (Miyoshi 1998).

Sulu çözeltilerden metallerin ayrılmasında; metallerin değerliğinin, hidratlaşma çapının, iyonların mobilite hızının, çözelti bileşiminin, polimer konsantrasyonunun ve membran yapısının etkili olduğu tespit edilmiştir.(Kır 2002)

## 5.3 Genel Sonuç

Sulu standart çözeltilerinden metal iyonlarını (Cu(II), ve Ni(II)) donnan dializ işlemi ile geri kazanmak için taşıyıcı grup olarak DEHPA içeren aktifleştirilmiş kompozit membranlar hazırlanmış (ACM); besleme çözeltisinin konsantrasyonu değiştirilerek taşınmaya; konsantrasyon etkisi, alıcı fazın HCl konsantrasyonu değiştirilerek pH etkisi incelenmiştir. Her metal için akış (*J*) ve geri kazanma faktörü (*RF*) hesaplanarak gerekli grafikler çizilmiştir. DEHPA taşıyıcı kullanılarak gerçekleştirilen Cu(II) ve Ni(II) taşıma işlemlerinde konsantrasyon artışının ve alıcı faz pH'ının düşmesinin metal iyonlarının akışını artırdığı tespit edilmiştir. Özellikle besleme çözeltisinin pH ında meydana gelen değişimler taşımayı sınırlandıran başlıca etken olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada klasik taşıma deneylerinde olduğu gibi difüzyon ve ara yüzeyde gerçekleştirilen iyon değişimi reaksiyonu ile taşımanın gerçekleştiği kabul edilmiştir. Kısaca metallerin etkili bir şekilde ayrılmasında ve konsantre edilmesinde hidrojen iyonu konsantrasyonu prosesde yürütücü kuvvettir.

Son yıllarda çoğu çalışma iyon değiştirici membranlar kullanarak Donnan dializ sistemi ile metal iyonlarının uzaklaştırılması ve ayırma verimini arttırmak üzere membran yapısında değişiklikler yapılması üzerine yoğunlaşmıştır. ACM ler metal iyonlarının ve diğer kimyasal türlerin kolay ve etkili bir şekilde ayrılmalarının sağlanması için kompozit membran prensiplerine göre ayırma yapmak üzere son zamanlarda tasarlanan ve geliştirilen araçlardır. Bu nedenle çalışmada kullanımı

kolay aktifleştirilmiş kompozit membranların DEHPA taşıyıcı olarak kullanılarak üretiminin başarılarak, bakır ve nikel metal iyonlarının çevre için güvenli ve tekrarlanabilir bir metotla giderilmesi sağlanmaya çalışılmıştır.

Yapılacak daha kapsamlı çalışmalarda, membran yapısını oluşturan ve iyon taşınmasında son derece önemli; farklı taşıyıcı grupların, bu grupları destek membrana bağlamayı sağlayan farklı çözücülerin ve farklı destek membranlarının denenerek ACM ların hazırlanması, hazırlanan membranların diğer metal iyonları ve iyonların (anyon ve katyonlar) taşınmasında kullanılabilirliğinin araştırılması için faydalı bir alt yapı sağlayacaktır.

# 6 KAYNAKLAR

A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, E. Drioli,2002, *"Removal of silver and copper ions from acidic thiourea solutions with a supported liquid membrane containing D2EHPA as carrier"*, Separation and Purification Technology 28 (2002) 235–244.

Akçin Göksel, 1999,*"Ağır Metal İyonlarının Biyokütle ile Giderilmesi"*, Turk J Engin Environ Sci 25 (2001) , 143 - 152.

A.L. Ahmad, B.S. Ooi,2005, *"Characterization of composite nanofiltration membrane using two-parameters model of Extended Nernst–Planck Equation"*, Separation and Purification Technology 50 (2006) 300–309.

A. Prakash Rao, N.V. Desai, R. Rangarajan, 1996, *"Interfacially synthesized thin film composite RO membranes for seawater desalination"*, Journal of Membrane Science 124 (1997) 263-272.

A. Prakash Rao, S.V. Joshi, J.J. Trivedi, C.V. Devmurari, V.J. Shah, 2002, *"Structure–performance correlation of polyamide thin film composite membranes: effect of coating conditions on film formation"* , Journal of Membrane Science 211 (2003) 13–24

Beata Po´spiech, Władysław Walkowiak, 2007, *"Separation of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions by polymer inclusion membranes"*, Separation and Purification Technology (2006).

Boyadzhiev, L. ve Lazarova, Z., 1995, *"Liquid Membranes (Liquid Pertraction), Membrane Separations Technology, Principles and Applications"*, Edited by R.D. Noble and S.A. Stern, Elsevier Science, s. 283-352

California Energy Commission,*"Development of Supported Polymeric Liquid Membrane Technology for Aqueous MTBE Mitigation"* Marwan Masri, Steve Larson 2002

Calzado, J.A., Palet, C. ve Valiente, M., 2001, *"Metal Affinity Liquid Membrane, Part (III): Characterization of Transport Selectivity"*, Journal Separation Science, Vol. 24, s. 533-543.

Calzado, J. A., Palet, C.,Valiente, M., *"Facilitated transport and separation of aromatic amino acids through activated composite membrane"*, Anal. Chim. Acta, 431, 59-67, 2001.

Cezary A. Kozlowski, 2006, *"Facilitated transport of metal ions through composite and polymer inclusion membranes"*, Desalination 198 (2006) 132–140.

Çengeloğlu, Y., Kır, E., Ersöz, M., 2002, *"Removal of Fluoride from Aqeuous Solution by Using Red Mud"*, Sep. Purif. Techn., 28(1), 81-86.

Dingsheng He, Xiaojian Luo, Chunming Yang, Ming Ma, Yan Wan, 2005, *"Study of transport and separation of Zn(II) by a combined supported liquid membrane/strip dispersion process containing D2EHPA in kerosene as the carrier"*, Desalination 194 (2006) 40–51.

Dr. U. K. Kharul, 2004, *"Surface Modification Of Pan Based Membrane For Drinking Water Purification"*, Chemical Engineering Division, National Chemical Laboratory,Pune – 411 008.

Erwin J.M. Temminghoff _, Alexandra C.C. Plette1, Rein Van Eck, Willem H. Van Riemsdijk, 2000, *"Determination of the chemical speciation of trace metals in aqueous systems by the Wageningen Donnan Membrane Technique"*, Analytica Chimica Acta 417 (2000) 149–157.

Esengül Kır, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, *"Kırmızı Çamurdan Metallerin Geri Kazanılması Ve Değerlendirilme Yollarının Araştırılması"*, Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Konya, 2002

F. Olcay Kocaer, Hüseyin S. Başkaya*, 2003, "Metallerle Kirlenmiş Toprakların Temizlenmesinde Uygulanan Teknolojiler"*, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 8, Sayı 1, 2003.

Gumi, T., Oleinikova, M., Palet, C., Valiente, M., Munoz, M., *"Facilitated transport of lead (II) and cadmium (II) through novel activated composite membranes containing di(2-etil-heksil) phosphoric acid as a carrier",* Anal. Chim. Acta, 408, 65-74, 2000.

Hamidi A. Aziz , Mohd. N. Adlan, Kamar S. Arifin, 2007, *"Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone"*, Bioresource Technology, Article in Press.

Hulusi Çokadar, Recep İleri, Asude Ateş, Belgin İzgi, 2003, *"Nikel(II) İyonunun Sulu Ortamdan Granül Aktif Karbon (GAK) ile Giderilmesi"*, Çev-Kor, Cilt:12 Sayý:46(2003), 38-42.

I Gede Wenten Ph.D. (Chemical Engineering), Assoc. Prof, *"Recent development in membrane science and its industrial applications".,* Department of Chemical Engineering, Institut Teknologi Bandung Jl. Ganesha 10 Bandung, Indonesia Corresponding, 1 May 2003.

Il Juhn Roh, Alan R. Greenberg, Vivek P. Khare, 2006, *"Synthesis and characterization of interfacially polymerized polyamide thin films"*, Desalination 191 (2006) 279–290.

Il Juhn Roh, 2001, *"Influence of rupture strength of interfacially polymerized thin-film structure on the performance of polyamide composite membranes"*, Journal of Membrane Science 198 (2002) 63–74.

Inc. Dr. Masaru Kurihara, *"Focus on Membrane Technology for Water Treatment",* Water Treatment Toray Industries, September 2003.

J. Benavente , M.I. Vázquez, R. de Lara, 2005, *" Modification of active and porous sublayers of aged polyamide/polysulfone composite membranes due to HNO3 treatment: Effect of treatment time"*, Journal of Colloid and Interface Science 297 (2006) 226–234.

J. Macan´As, L. Palacio, P. Pr´Adanos, A. Hern´Andez, M. Mu˜Noz, 2006, *"Atomic force microscopy as a suitable technique for surface characterization of activated composite membranes for metal ion facilitated transport"*, Appl. Phys. A 84, 277–284.

Jørgen Wagner, B. Sc., *"Membrane Filtration Handbook Practical Tips and Hints by Chem. Eng"*, Second Edition, Revision 2.November 2001 © 2000, Printed by Osmonics, Inc 2001.

Jorge Macan´as, Maria Mu˜noz, 2004 *"Mass transfer determining parameter in facilitated transport through di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid activated composite membranes"*, Analytica Chimica Acta 534 (2005) 101–108.

Jorge Macana´s and Dmitri N. Muraviev, Maria Oleinikova, Maria Mun˜oz, 2006, *"Separation of Zinc and Bismuth by Facilitated Transport through Activated Composite Membranes"*, Solvent Extraction and Ion Exchange, 24: 565–587.

Juana Benavente , Maria Oleinikova , Maria Mun˜oz , Manuel Valiente, 1998, *"Characterization of novel activated composite membranes by impedance spectroscopy"*, Journal of Electroanalytical Chemistry 451 (1998) 173–180.

Julie Marty, Michel Persin, Jean Sarrazin, 1997, *"Study of the mechanism of Ni(II) dialysis, by extraction with D2EHPA, through an ultrafiltration membrane"*, Journal of Membrane Science 137 (1997) 211-218.

Kir, E., Tor, A., Çengeloğlu, Y., Ersoz, M., *"The Effect Of Accompanying Anion And The Competitive Transport Of Ni(II) And Fe(III) Through Polysulfone Membranes"*, Sep. Sci. & Tech. 38 (11), 2503 - 2514, 2003.

Krystyna Pyrzynska, 2006, *"Preconcentration and Recovery of Metal Ions by Donnan Dialysis"*, Microchim Acta 153, 117–126 (2006)

K-V Peinemann; K Ebert; H-G Hicke; N Scharnagl, 2001,*"Polymeric composite ultrafiltration membranes for non-aqueous applications"*, Environmental Progress; Apr 2001; 20, 1; ProQuest Science Journals pg. 17.

Lamb, J.D., Christensen, J.J. ve Izatt, R.M., 1980, *"Experimenting with Liquid Membranes"*, Journal of Chemical Education, Vol. 57, s. 227-229

L. Herna´ndez-Cruz, G.T. Lapidus , F. Carrillo-Romo, 1998, *"Modelling of nickel permeation through a supported liquid membrane"*, Hydrometallurgy 48_1998.265–276.

Lucia Brinchi, Raimondo Germani, Maria Vincenza Mancini,[Gianfranco Savelli,and Nicoletta Spreti, 2004, *"Carrier-Mediated Transport of Toxic Heavy Metal Ions in Bulk Liquid Membranes"*, Eur. J. Org. Chem., 1330_1335.

Luizildo Pitol-Filho, Carles Torras, Josep Bonet-Avalos, Ricard Garcia-Valls, 2006, *"Modelling of polysulfone membrane formation byimmersion precipitation"*, Desalination 200 (2006) 427–428 Presented at EUROMEMBRANE 2006, 24–28 September 2006, Giardini Naxos, Italy.

M. Ersoz and H. Kara, 2000, *"Cobalt(II) and Nickel(II) Transfer through Charged Polysulfonated Cation Exchange Membranes"*, Journal of Colloid and Interface Science 232, 344–349.

M.E. Paez-Hernandez, K. Aguilar-Arteaga, M. Valiente, M.T. Ramirez-Silva, M.Romero-Romo, M.Palomar-Pardave, 2004, *"Facilitated Transport of Hg(II) through novel activated composite membranes"*, Anal. Bioanal. Chem. 380:690-697

M. J. Ariza, E. Rodrı´guez-Castello´ n, M. Mun˜oz and J. Benavente, 2002, *"Surface chemical and electrokinetic characterizations of membranes containing different carriers by x-ray photoelectron spectroscopy and streaming potential measurements: study of the effect of pH"*, Surf. Interface Anal. 2002; 34: 637–641.

M. Resina, J. Macan´as, J. de Gyves, M. Mu˜noz, 2006, *"Zn(II), Cd(II) and Cu(II) separation through organic–inorganic Hybrid Membranes containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid or di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid as a carrier"*, Journal of Membrane Science 268 (2006) 57–64.

Mar´ıa Jes´us Ariza, Enrique Rodr´ıguez-Castell´on,*y;* Rodrigo Rico, Juana Benavente, Mar´ıa Mu˜noz, and Maria Oleinikova, *"X-Ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Di-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid Activated Membranes"*, Journal of Colloid and Interface Science **226,** 151–158 (2000)

Maria Oleinikova, Carlos Gonza´lez, Manuel Valiente1, Maria Mun˜oz, 1999, *"Selective transport of zinc through activated composite membranes containing di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid as a carrier"* , Polyhedron 18 (1999) 3353–3359.

Mehmet Emin Argun, 2007, *"Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics"*, Journal of Hazardous Materials PII:
DOI: doi:10.1016/j.jhazmat.2007.05.008.

Michael E. Williams, Ph.D., P.E,A *"Brief Review of Reverse Osmosis Membrane Technology"* Copyright © EET Corporation and Williams Engineering Services Company, Inc., Page 1 All Rights Reserved. 2003.

Mulder, M., 1991, *"Basic Principles of Membrane Technology"*, Kluwer Academic Publisher, Netherlands, s. 357

N.M. Kocherginsky, Qian Yang, 2006, *"Big Carrousel mechanism of copper removal from ammoniacal wastewater through supported liquid membrane"*, Separation and Purification Technology 54 (2007) 104–116.

Noble R.D. ve Koval, C.A., 1989, *"Facilitated Transport Membrane Systems"*, Chemical Engineering Progress, Vol. 85, No. 3, s. 58-70.

Osman Nuri Ata, 2004, *"Modelling of copper ion transport through supported liquid membrane containing LIX 984"* , Technical note, Hydrometallurgy 77 (2005) 269–277.

Özge Kahvecioğlu, Güldem Kartal, Aybars Güven, Servet Timur, *"Metallerin Çevresel Etkileri –I"* İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.

Qing-Zhu Zheng, Peng Wang, Ya-Nan Yang, De-Jie Cui, 2006, *"The relationship between porosity and kinetics parameter of membrane formation in PSF ultrafiltration membrane"*, Rapid communication, Journal of Membrane Science 286 (2006) 7–11.

Pratik M. Choksi, Vishal Y. Joshi, 2006, *"Adsorption kinetic study for the removal of nickel (II) and aluminum (III) from an aqueous solution by natural adsorbents"*, Desalination, 208 (2007) 216–231.

Prof. Dr. Mathias Ulbricht Universität Essen, *"Fachbereich Chemie,Polymer materials and membrane technology Research group of Lehrstuhl für Technische Chemie"* II, D-45117 Essen.

Puyam S. Singh, S.V. Joshi, J.J. Trivedi, C.V. Devmurari, A. Prakash Rao, P.K. Ghosh, 2005, *"Probing the structural variations of thin film composite RO membranes obtained by coating polyamide over polysulfone membranes of different pore dimensions"*, Journal of Membrane Science 278 (2006) 19–25i

Raffaele Molinari, Teresa Poerio, Pietro Argurio, 2006, *"Selective removal of Cu2+ versus Ni2+, Zn2+ and Mn2+ by using a new carrier in a supported liquid membrane"*, Journal of Membrane Science 280 (2006) 470–477.

Raffaele Molinari, Teresa Poerio, Pietro Argurio, 2006, *"Selective removal of $Cu^{2+}$ versus $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$ and $Mn^{2+}$ by using a new carrier in a supported liquid membrane"* , Journal of Membrane Science 280 (2006) 470–477.

Raffaele Molinari, Teresa Poerio, Pietro Argurio, 2007, *"Selective removal of $Cu^{2+}$ versus $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$ and $Mn^{2+}$ by using a new carrier in a supported liquid membrane",* Chemical Engineering Journal (2007), doi:10.1016/j.cej.2007.05.053.

R.B.Cousins, *"Membrane Technology"*, M.Eng, 2003-4.

R. W. Baker, *"Overvıew Of Membrane Scıence And Technology, Membrane Technology and Applications"*, John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 0-470-85445-6, 2004.

Ricard Garcia –Valls, Manuel Valiente, Maria Munoz,2004, *"Active Composite Polymeric Membranes for the Separation of Nd (III)"*, Separation Science and Technology Vol.39, No. 6, 1279-1293.

S. P. Nunes and K.-V. Peinemann, *"Membrane Technology in the Chemical Industry Membrane Technology in the Chemical Industry"*. Copyright © 2001 Wiley-VCH

Verlag GmbH ISBNs: 3-527-28485-0 (Hardcover); 3-527-60038-8 (Electronic) S. P. Nunes and K.-V. Peinemann (Eds.).

S. Rengaraj, Kyeong-Ho Yeon, Seung-Hyeon Moon, 2001, *"Removal of nickel from water and synthetic nuclear power plant coolant water by ion exchange resins"*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 253, No. 2 (2002) 241–245.
Simon Judd and Bruce Jefferson, *"Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use"*, Elsevier Ltd., 2003.

Süreyya Altın, İbrahim Peker, *"Sıvı Membran Sistemlerinin Genel Özellikleri Ve Çevre Mühendisliğindeki Yeri"*, Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Cumhuriyet Üniversitesi, 2004.

Tània Gum´ı, Maria Oleinikova, Cristina Palet, Manuel Valientea, Maria Muñoz, 1999,*"Facilitated transport of lead(II) and cadmium(II) through novel activated composite membranes containing di-(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid as carrier"*, Analytica Chimica Acta 408 (2000) 65–74.

Takafumi Sasaki, Shoji Nagaoka, Teppei Tezuka, Yoshiaki Suzuki, Masaya Iwaki and Hiroyoshi Kawakami, *"Preparation of novel organic-inorganic nanoporous membranes"*, Polym. Adv. Technol. 2005; 16: 698–701.

Theodore T. Moore (Second Edition) Georgia Institute of Technology, Shilpa Damle (Second Edition) Georgia Institute of Technology, David Wallace (Second Edition) Georgia Institute of Technology, William J. Koros (First Edition) Georgia Institute of Technology, Membrane Separation by ©CRC Press LLC, 2005.

Tom Pankratz1, *"Desalination Technology Trends"*, CH2M Hill, Inc.

Tor, A., Büyükerkek, T., Çengeloğlu, Y., Ersöz, M., *"Simultaneous recovery of Cr(III) and Cr(VI) from aqueous phase with ion exchange membranes"*, Desalination, 171 ( 3), 233 - 241, 2004.

Ursel, A. : *"Natural care – Vitamins & Minerals Handbook"*. Dorling Kindersley, London, 2001. ISBN 80-89179-01-0

Wang, Y., Thio, Y. S. and Doyle, F. M., *"Formation of semi-permeable polyamide skin layers on the surface of supported liquid membranes"*, J. Membr. Sci. 147 (1): 109-116, 1992.

W.E. Price, CO. Too, G.G. Wallace and D. Zhou, "*Development of membrane systems based on conducting polymers Intelligent Polymer Research Institute"*, University of Wollongong, NSW 2522, Australia, Synthetic Metals 10'2 (1999) 1338-1341.

W.S. Winston Ho, Bing Wang,, Travis E. Neumuller, and Justin Roller, 2001, *"Supported Liquid Membranes for Removal and Recovery of Metals from Waste Waters and Process Streams"*, Commodore Separation Technologies, Inc, Environmental Progress (Vol.20, No.2)

www.kimyamuhendisi.com

www.ndwc.wvu.edu. "Tech Briefs".

www.voedingscentrum.nl/

www.tubitak.gov.tr

Yujun Song, Fuan Liu, Benhui Sun, 2004, *"Preparation, Characterization, and Application of Thin Film Composite Nanofiltration Membranes"*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 95, 1251–1261 (2005).

Yujun Songa, Patricia Suna, Laurence L. Henryb, Benhui Suna, 2005, *"Mechanisms of structure and performance controlled thin film composite membrane formation via interfacial polymerization process"*, Journal of Membrane Science 251 (2005) 67–79.

Yuyu Xu, Jianfeng Zhou, Guoxin Wang , Jinfan Zhou, Guanhong Tao, 2006, *"Determination of trace amounts of lead, arsenic, nickel and cobalt in high-purity iron oxide pigment by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after iron matrix removal with extractant-contained resin",* Analytica Chimica Acta 584 (2007) 204–209

Zhen Ye, Yong Chen, Hui Li, Gaohong He, Maicun Deng, 2005, *"Preparation of a novel polysulfone/polyethylene oxide/silicone rubber multilayer composite membrane for hydrogen–nitrogen separation"*, Materials Chemistry and Physics 94 (2005) 288–291

Zoraida Zeledo´ n-Torun˜ o, Conxita Lao-Luque and Montserrat Sole´ -Sardans, 2005, *"Nickel and copper removal from aqueous solution by an immature coal (leonardite):effect of pH, contact time and water hardness"*, J Chem Technol Biotechnol 80:649–656 (2005) DOI: 10.1002/jctb.1243.