TC
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİYANÜR VE METAL-SİYANÜR (ME-CN) KOMPLEKSLERİNİN FOTOLİTİK OKSİDASYON-ALG REAKTÖRÜ KOMBİNASYONUNDA ARITILABİLİRLİĞİ VE SİSTEM KİNETİKLERİ

Zehra GÖK
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KONYA, 2010

TC
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİYANÜR VE METAL-SİYANÜR (ME-CN) KOMPLEKSLERİNİN FOTOLİTİK OKSİDASYON-ALG REAKTÖRÜ KOMBİNASYONUNDA ARITILABİLİRLİĞİ VE SİSTEM KİNETİKLERİ

Zehra GÖK

DOKTORA TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KONYA, 2010

Bu tez 30/03/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Y.Doç.Dr. Esra YEL	Prof.Dr. Ülkü YETİŞ	Doç.Dr. Mehmet Faik SEVİMLİ
(Danışman)	(Üye)	(Üye)

Doç.Dr. Salih AYDOĞAN	Y.Doç.Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ
(Üye)	(Üye)

ÖZET

DOKTORA TEZİ

SİYANÜR VE METAL-SİYANÜR (ME-CN) KOMPLEKSLERİNİN FOTOLİTİK OKSİDASYON-ALG REAKTÖRÜ KOMBİNASYONUNDA ARITILABİLİRLİĞİ VE SİSTEM KİNETİKLERİ

Zehra GÖK

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Y.Doç.Dr. Esra YEL
2010, 204 Sayfa

Siyanür (CN^-) ve Me-CN komplekslerinin alg reaktöründe biyolojik arıtımını kolaylaştırmak ve verimli hale getirebilmek için alg reaktörü uygulamasını fotolitik oksidasyon ile kombine etmek ve kombine sistemin kinetik modellemesinin yapılması amaçlanan bu çalışma kapsamında $Zn(CN)_4^{2-}$, $Cu(CN)_3^{2-}$ ve $Fe(CN)_6^{4-}$'nin fotolitik oksidasyonu, $Zn(CN)_4^{2-}$, $Cu(CN)_3^{2-}$ ve $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksleri ve bunların ayrışması sonucu ortamda açığa çıkacak olan Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+} ve CN^- iyonlarının herbirinin alg reaktöründeki davranışı ve komplekslerin direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon sonrası alg reaktörüne beslenerek kombine sistemde arıtılabilirliği incelenmiştir. pH, alkalinite, toplam ve serbest CN^-, $[Fe(CN)_6^{4-}]$, kalıntı H_2O_2, klorofil-*a*, TIC, TKN, NH_3-N, NO_3-N, TP parametrelerinin takibi yapılmıştır.

Me-CN kompleksleri sadece fotolitik oksidasyon ile CN^- ve metale parçalanabilmekte ancak açığa çıkan CN^- zararsız son ürünlere dönüşümü ve metal giderimi tümüyle sağlanamamaktadır. Me-CN kompleksleri ön işlemden geçirilmeden alg reaktörlerine verildiğinde alg biyokütlesinin Me-CN komplekslerinin gideriminde umut verici davranmasına rağmen hem CN^- hem de metal gideriminde yüksek performans gösteremediği belirlenmiştir. Me-CN komplekslerine fotolitik oksidasyon ön işleminin alg reaktörlerine kombinasyonunda

fotolitik peroksidasyon ön işlemi, giderim performansı, arıtım süresi ve CN^-'ün zararsız son ürünlere dönüşebilmesi açısından daha avantajlıdır. 5-7 gün bekleme süresinde $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ve $[Cu(CN)_3]^{2-}$ için %99,9'un üzerinde, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ için %94 CN^-, tüm deney süresinde %99,9'un üzerinde Zn^{2+} ve Cu^+ ve %90 Fe^{2+} giderimi sağlanmıştır.

Komplekslerin yapısında bulunan CN^- ve metal iyonlarının alg reaktörlerinde giderimi görünür birinci derece (pseudo-first order) reaksiyon kinetiğine uymaktadır. Ön işlemden geçmemiş Me-CN kompleksleriyle kıyaslandığında fotolitik oksidasyon ön işlemi sonrasında, CN^- giderim hız sabiti $[Zn(CN)_4]^{2-}$ için 0,428 $gün^{-1}$'den 2,286 $gün^{-1}$'e, $[Cu(CN)_3]^{2-}$ için 0,501 $gün^{-1}$'den 1,610 $gün^{-1}$'e, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ için 0,596 $gün^{-1}$'den 1,344 $gün^{-1}$'e yükseltilmiştir. Benzer şekilde Zn^{2+} giderim hız sabiti 0,314 $gün^{-1}$'den 1,390 $gün^{-1}$'e, Cu^+ giderim hız sabiti 0,190 $gün^{-1}$'den 1,040 $gün^{-1}$'e ve Fe^{2+} giderim hız sabiti 0,150 $gün^{-1}$'den 0,963 $gün^{-1}$'e çıkarılabilmiştir.

Direkt fotolizde $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ve $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin, fotolitik peroksidasyonda $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin parçalanması için LED lambaların kullanıldığı UVA ışığın daha etkili olduğu bulunmuştur. UVA ışığın enerji gereksiniminin düşük, kullanım ömrünün uzun olması sebebiyle de bu uygulamalarda UVA ışığın kullanılması önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Siyanür, metal-siyanür kompleksi, UVA, UVC, fotolitik oksidasyon, fotolitik peroksidasyon, alg, kombine arıtım sistemi.

ABSTRACT

PhD THESIS

TREATABILITY OF CYANIDE AND METAL-CYANIDE (ME-CN) COMPLEXES IN PHOTOLYTIC OXIDATION-ALGAL REACTOR COMBINATION AND SYSTEM KINETICS

Zehra GÖK

Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Environmental Engineering Branch
Supervisor: Asst.Prof.Dr. Esra YEL
2010, 204 Pages

The purpose of this study is to degrade cyanide (CN^-) and Me-CN complexes in a bio-reactor containing algae; to improve this degradation by combining the algal treatment to photolytic oxidation. The study also includes kinetic modelling of both algal treatment and combined photolytic oxidation-algal treatment applications. For these purposes, first photolytic oxidation of $Zn(CN)_4^{2-}$, $Cu(CN)_3^{2-}$ and $Fe(CN)_6^{4-}$ complexes were studied. The behavior of each complex and Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+} and CN^- ions which are generated as a result of decomposition in algal reactor was investigated. Then, the treatability of the complexes in combination with photolytic oxidation (direct photolysis or photolytic peroxidation) followed by algal reactor system was established. pH, alkalinity, total and free CN^-, $Fe(CN)_6^{4-}$, residual H_2O_2, chlorophyll-*a*, TIC, TKN, NH_3-N, NO_3-N, TP parameters were analyzed.

Me-CN complexes are decomposed to CN^- and metal ions via photolytic oxidation but CN^- transformation into harmless end products and metal removal can not be completely achieved. In the case where Me-CN complexes were fed to algal reactor without pre-processing, algal biomass did not perform as well as separate feeding of CN^- and metal. In the combined process, photolytic peroxidation pre-

process was more successful than direct photolysis. This combined process was more advantageous in terms of treatment performance, retention time and transformation of CN^- to harmless end products. In 5-7 days of retention time, over 99.9% over CN^- removal for $[Zn(CN)_4]^{2-}$ and $[Cu(CN)_3]^{2-}$ complexes and 94% CN^- removal for $[Fe(CN)_6]^{4-}$ were achieved. Further retention resulted in over 99.9% Zn^{2+} and Cu^+ and 90% Fe^{2+} removals.

CN^- and metal ions removal in algal reactors fitted pseudo-first order reaction kinetics. Compared to the absence of pre-treatment, after photolytic pre-oxidation, CN^- removal rate constant increased from 0,428 d^{-1} to 2,286 d^{-1} for $[Zn(CN)_4]^{2-}$, from 0,501 d^{-1} to 1,610 d^{-1} for $[Cu(CN)_3]^{2-}$ and from 0,596 d^{-1} to 1,344 d^{-1} for $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Similarly, removal rate constants increased, from 0,314 d^{-1} to 1,390 d^{-1} for Zn^{2+}, from 0,190 d^{-1} to 1,040 d^{-1} for Cu^+ and from 0,150 d^{-1} to 0,963 d^{-1} for Fe^{2+}.

For the decomposition of $[Zn(CN)_4]^{2-}$ and $[Cu(CN)_3]^{2-}$ complexes with direct photolysis and $[Zn(CN)_4]^{2-}$ complex with photolytic peroxidation UVA light using LED lamps was more effective. It is therefore recommended according to the findings of this study due to it is low energy requirements and long-life.

Key Words: cyanide, metal-cyanide complex, UVA, UVC, photolytic oxidation, photolytic peroxidation, algae, combined treatment system.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının yürütülmesinde tüm katkıları, yakın ilgi ve desteğinden dolayı değerli hocam Y.Doç.Dr. Esra YEL'e, çalışmam sırasında katkı, destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof.Dr. Ülkü YETİŞ, Doç.Dr. Salih AYDOĞAN ve Doç.Dr. Mehmet Faik SEVİMLİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasına ÇAYDAG 106Y224 numaralı Kariyer Projesi ile finansal destek sağlayan TÜBİTAK'a ve 07101014 numaralı Tez Projesi ile finansal destek sağlayan Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmaları esnasında oksidasyon düzeneklerinin temini ve bakımı ve diğer teknik desteklerinden dolayı ARVESİS LTD. ŞTİ. sahibi Hakan YEL'e ve başta Furkan YÜCE ile ARVESİS LTD. ŞTİ.'nin diğer çalışanlarına; ışık şiddeti ölçümlerindeki yardımlarından dolayı ODTÜ Fizik Bölümü Öğretim Elemanı Dr. Murat KALELİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince gerek analizler konusundaki yardımlarından gerek arkadaşça desteklerinden dolayı değerli arkadaşlarım Arş.Gör.Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR ve Çevre Yüksek Mühendisi Ercan ÖZCAN'a şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam boyunca hiçbir zaman destek ve yardımlarını esirgemeyen sevgili aileme ve gösterdiği destek, sabır ve anlayıştan dolayı sevgili eşim Resül Aydın GÖK'e sonsuz teşekkürler…

Zehra GÖK

Mart, 2010

KISALTMALAR VE SİMGELER

Chl-*a*	: Klorofil-*a*
CN	: Siyanür
cm	: Santimetre
Cu	: Bakır
$Cu(CN)_3^{2-}$	: Bakır siyanür kompleksi
dk	: Dakika
Fe	: Demir
$Fe(CN)_6^{4-}$	: Demir süyanür kompleksi
g	: Gram
H^+	: Hidrojen
H_2O_2	: Hidrojen peroksit
UV/H_2O_2	: Fotolitik peroksidasyon
H_2SO_4	: Sülfürik asit
k	: Reaksiyon hız sabiti
kg	: Kilogram
KCN	: Potasyum siyanür
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
$K_2Zn(CN)_4$	: Potasyum tetracyanozincate
LED	: UVA ışık
L	: Litre
m	: Metre
Me-CN	: Metal-siyanür kompleksi
meq	: Milieşdeğer gram
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mM	: Milimolar
N	: Normal
NaOH	: Sodyum hidroksit
NH_3	: Amonyak
NH_4^+	: Amonyum
nm	: Nanometre
NO_3^-	: Nitrat
OCN^-	: Siyanat
$OH^\bullet$	: Hidroksil radikali
OH^-	: Hidroksit iyonu
O_2	: Oksijen
$^\bullet O$	: Tek oksijen radikali
s	: Saniye
sa	: Saat
SAD	: Kuvvetli asitte parçalanabilen metal-siyanür kompleksi
UV	: Ultraviyole ışın
UVA	: 395 nm ultraviyole ışın
UVC	: 254 nm ultraviyole ışın

t	: Zaman
TIC	: Toplam inorganik karbon
TKN	: Toplam kjeldahl azotu
TP	: Toplam fosfor
V	: Hacim
W	: Watt
WAD	: Zayıf asitte parçalanabilen metal-siyanür kompleksi
Zn	: Çinko
$Zn(CN)_4^{2-}$	: Çinko siyanür kompleksi

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET…….....	i
ABSTRACT……	iii
ÖNSÖZ……	v
KISALTMA VE SEMBOLLER ……..	vi
İÇİNDEKİLER …….....	viii
ŞEKİL LİSTESİ…….....	x
ÇİZELGE LİSTESİ…….....	xvi
1. GİRİŞ…….....	1
1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı……...	3
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI……...	4
2.1. Siyanür ve Metal-Siyanür Kompleksleri (Me-CN)…….	4
2.2. Siyanürlerin Asidik ve Bazik Ortamda Davranışı……...	8
2.3. Siyanürün Çevre ve İnsan Sağlığına Etkisi…….	9
2.4. Siyanürün Arıtılması……...	11
2.4.1. Fiziksel metodlar……	12
2.4.2. Kompleksleştirme metodları……..	12
2.4.3. Adsorpsiyon metodları……...	13
2.4.4. Oksidasyon metodları…….	13
2.4.4.1. Kataliz……...	13
2.4.4.2. Elektroliz……...	14
2.4.4.3. Kimyasal Oksidasyon……	14
2.5. Siyanür'ün H_2O_2, Direkt Fotoliz ve Fotolitik Peroksidasyonda Gerçekleşen Reaksiyonları……..	25
2.6. Algler ve Genel Özellikleri…….	28
3. MATERYAL VE METOT…….....	32
3.1. Materyaller……..	32
3.1.1. CN^- ve Me-CN Kompleksleri…….	32
3.1.2. Fotolitik Oksidasyon Düzeneği……..	33
3.1.3. Alg Biyokütlesi Stok ve Deney Düzenekleri…….	34
3.1.4. Besin Çözeltisi……	36
3.2. Metotlar……...	37
3.2.1. Deneysel Yöntem……...	37
3.2.1.1. CN^- ve $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Cu(CN)_3]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ komplekslerinin fotolitik oksidasyonu……...	37
3.2.1.2. CN^- ve $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Cu(CN)_3]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ komplekslerinin ve bu komplekslerin yapısında bulunan Zn^{2+}, Cu^+ ve Fe^{2+} metallerinin alg reaktöründeki davranışının incelenmesi…….	39
3.2.1.3. Fotolitik Oksidasyon Ön İşleminin Alg Reaktörleriyle Kombine Edilmesi …….	42
3.3. Analiz Yöntemleri……..	43
3.4. Kinetik Hesaplamalar…….	47

3.4.1. Konsantrasyon değişiminin belirlenmesi…….. 47
3.4.2. Giderim ve oluşum düzeylerinin belirlenmesi…….. 47
3.4.3. Reaksiyon kinetiği……. 47
3.4.4. Kütle dengesi…….. 49
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA...…… 51
4.1. KCN'ün Fotolitik Oksidasyonu…….. 51
4.1.1. KCN'ün Direkt Fotolizi……. 51
4.1.2. KCN'ün Fotolitik Peroksidasyonu……. 55
4.2. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin Fotolitik Oksidasyonu…….. 59
4.2.1. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin Direkt Fotolizi……. 59
4.2.2. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin Fotolitik Peroksidasyonu……. 65
4.3. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin Fotolitik Oksidasyonu…….. 76
4.3.1. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin Direkt Fotolizi……. 76
4.3.2. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin Fotolitik Peroksidasyonu…… 81
4.4. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin Fotolitik Oksidasyonu…….. 88
4.4.1. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin Direkt Fotolizi…….. 88
4.4.2. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin Fotolitik Peroksidasyonu……. 95
4.5. Siyanür Eşik Seviyesinin Belirlenmesi……... 105
4.6. Alg Biyokütlesinin Siyanür (CN^-) Giderimi ve Kinetiği…… 108
4.7. Metal Eşik Seviyesinin Belirlenmesi…….. 113
4.8. Alg Biyokütlesinin Metal Giderimi ve Kinetiği ……. 116
4.9. Me-CN Kompleksleri Eşik Seviyesinin Belirlenmesi……. 122
4.9.1. Kesikli Olarak $[Zn(CN)_4]^{2-}$ Beslenen Reaktörlerde Eşik Seviyesinin Belirlenmesi…….. 123
4.9.2. Kesikli Olarak $[Cu(CN)_3]^{2-}$ Beslenen Reaktörlerde Eşik Seviyesinin Belirlenmesi…….. 132
4.9.3. Kesikli Olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$ Beslenen Reaktörlerde Eşik Seviyesinin Belirlenmesi…….. 140
4.9.4. Sürekli Sistemle Beslenen Me-CN Komplekslerinin Alg Reaktöründeki Davranışının Belirlenmesi……... 149
4.10. Fotolitik Oksidasyon Ön İşleminin Alg Reaktörleriyle Kombine Edilmesi……. 161
4.10.1. Fotolitik Oksidasyon Ön İşleminden Geçirilen $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin Kesikli Sistemle Çalıştırılan Alg Reaktörlerinde Arıtılması…….. 161
4.10.2. Fotolitik Oksidasyon Ön İşleminden Geçirilen $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin Kesikli Sistemle Çalıştırılan Alg Reaktörlerinde Arıtılması…….. 167
4.10.3. Fotolitik Oksidasyon Ön İşleminden Geçirilen $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin Kesikli Sistemle Çalıştırılan Alg Reaktörlerinde Arıtılması…….. 172
4.10.4. Me-CN Kompleksi Beslenen Alg Reaktörlerinde Giderim Kinetiği……. 178
4.10.5. Fotolitik Oksidasyon Ön İşleminden Geçirilen Me-CN Komplekslerinin Sürekli Sistemle Çalıştırılan Alg Reaktörlerinde Arıtılması…….. 181
5. SONUÇ VE ÖNERİLER……... 193
6. KAYNAKLAR…… 197

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Siyanür molekülünün kimyasal yapısı…… 4
Şekil 2.2. pH'a bağlı olarak HCN-CN^- değişimi……. 9
Şekil 2.3. Siyanür ve siyanürlü bileşikleri bozundurma yöntemleri…….. 12
Şekil 2.4. NO_3^- ve NH_4^+'un alg hücresi tarafından alınımı…… 29
Şekil 3.1. UVC lambalı (Fluoresan) fotolitik oksidasyon düzeneği…… 34
Şekil 3.2. UVA lambalı (LED) fotolitik oksidasyon düzeneği…….. 34
Şekil 3.3. Stok tankı……. 35
Şekil 3.4. Deneylerinin gerçekleştirildiği reaktörler…….. 35
Şekil 3.5. Doğrusallaştırılmış 0., 1. ve 2. dereceden hız eşitliklerinin grafiksel ifadesi…….. 49
Şekil 4.1. KCN'ün direkt fotolizinde toplam CN^-'ün zamanla değişimi…….. 52
Şekil 4.2. KCN'ün direkt fotolizinde serbest CN^-'ün zamanla değişimi… 53
Şekil 4.3. KCN'ün direkt fotolizinde pH değişimleri…….. 54
Şekil 4.4. KCN'ün fotolitik peroksidasyonunda toplam CN^-'ün zamanla değişimi…….. 56
Şekil 4.5. KCN'ün fotolitik peroksidasyonunda serbest CN^-'ün zamanla değişimi…….. 57
Şekil 4.6. KCN'ün fotolitik peroksidasyonunda kalıntı H_2O_2'in zamanla değişimi…….. 58
Şekil 4.7. KCN'ün fotolitik peroksidasyonunda pH değişimleri…… 59
Şekil 4.8. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin direkt fotolizinde toplam CN^-'ün zamana göre değişimi……..... 61
Şekil 4.9. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin direkt fotolizinde toplam CN^- artışı. 62
Şekil 4.10. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin direkt fotolizinde serbest CN^-'ün zamana göre değişimi…….. 63
Şekil 4.11. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin direkt fotolizinde Zn^{2+}'nin zamanla değişimi... 64
Şekil 4.12. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin direkt fotolizinde pH değişimleri……. 65
Şekil 4.13. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda toplam CN^-'ün zamana göre değişimi……..... 66
Şekil 4.14. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda toplam CN^- giderimi…….. 68
Şekil 4.15. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda serbest CN^- konsantrasyonlarının zamana göre değişimi…….. 69
Şekil 4.16. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda Zn^{2+}'nin zamana göre değişimi…….. 70
Şekil 4.17. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda kalıntı H_2O_2'in zamana göre değişimi……. 71
Şekil 4.18. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda pH değişimleri…. 73
Şekil 4.19. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda toplam CN^-'ün zamana göre değişimi……. 74

Şekil 4.20.	$[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda serbest CN^- konsantrasyonlarının zamana göre değişimi……..	74
Şekil 4.21.	$[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda kalıntı H_2O_2'in zamana göre değişimi…….....	75
Şekil 4.22.	$[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda pH değişimleri…	75
Şekil 4.23.	$[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin direkt fotolizinde toplam CN^-'ün zamana göre değişimi……..	77
Şekil 4.24.	$[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin direkt fotolizinde toplam CN^- artışı…….	78
Şekil 4.25.	$[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin direkt fotolizinde serbest CN^-'ün zamana göre değişimi……..	79
Şekil 4.26.	$[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin direkt fotolizinde Cu^+'nun zamana göre değişimi…….…….	80
Şekil 4.27.	$[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin direkt pH değişimleri……...	81
Şekil 4.28.	$[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda toplam CN^-'ün zamana göre değişimi…….	83
Şekil 4.29.	$[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda serbest CN^-'ün zamana göre değişimi…….	85
Şekil 4.30.	$[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda Cu^+'nun zamana göre değişimi……..	86
Şekil 4.31.	$[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda kalıntı H_2O_2'in zamana göre değişimi…….	87
Şekil 4.32.	$[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda pH değişimleri…	88
Şekil 4.33.	$[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin direkt fotolizinde toplam CN^-'ün zamana göre değişimi……..	90
Şekil 4.34.	$[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin direkt fotolizinde toplam CN^- artışı……..	91
Şekil 4.35.	$[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin direkt fotolizinde serbest CN^-'ün zamana göre değişimi……..	92
Şekil 4.36.	$[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin direkt fotolizinde $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin zamana göre değişimi……..	93
Şekil 4.37.	$[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin direkt fotolizinde Fe^{2+}'nin zamana göre değişimi…….…….	94
Şekil 4.38.	$[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin direkt fotolizinde pH değişimleri……..	95
Şekil 4.39.	$[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda toplam CN^-'ün zamana göre değişimi…….	96
Şekil 4.40.	$[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda toplam CN^- artışı.	97
Şekil 4.41.	$[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin zamana göre değişimi…….	99
Şekil 4.42.	$[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda Fe^{2+}'nin zamana göre değişimi……..	100
Şekil 4.43.	$[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda kalıntı H_2O_2'in zamana göre değişimi…….	102
Şekil 4.44.	$[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda pH değişimleri…	103
Şekil 4.45.	Eşik seviyesinin belirlendiği reaktörlerde klorofil-a, alkalinite ve CN^-'ün zamana göre değişimi……..……..	106
Şekil 4.46.	Eşik seviyesinin belirlendiği reaktörlerde klorofil-a, ve TIC'un zamana göre değişimi…….....…..	107
Şekil 4.47.	Eşik seviyesinin belirlendiği reaktörlerde klorofil-a, TKN, NH_3-N, NO_3-N ve TP'un zamana göre değişimi……	107

Şekil 4.48.	Klorofil-a, alkalinite ve CN^-'ün zamana göre değişimi……..	109
Şekil 4.49.	(A) Siyanüre adapte stok alg kültürü, (B) CN^- giderimi sağlanan reaktörden alınan alg kültürü……	110
Şekil 4.50.	Klorofil-a, ve TIC'un zamana göre değişimi……..	110
Şekil 4.51.	Klorofil-a, TKN, NH_3-N, NO_3-N ve TP'un zamana göre değişimi……...	112
Şekil 4.52.	Eşik seviyesinin belirlendiği reaktörlerde klorofil-a ve Zn'nin zamana göre değişimi……..	114
Şekil 4.53.	Eşik seviyesinin belirlendiği reaktörlerde klorofil-a ve Cu'nun zamana göre değişimi……..	115
Şekil 4.54.	Eşik seviyesinin belirlendiği reaktörlerde klorofil-a ve Fe'nin zamana göre değişimi……..	115
Şekil 4.55.	Klorofil-a, Zn^{2+} ve pH'ın zamana göre değişimi……	117
Şekil 4.56.	Klorofil-a, Cu ve pH'ın zamana göre değişimi……...	118
Şekil 4.57.	Klorofil-a, Fe^{2+} ve pH'ın zamana göre değişimi…….	119
Şekil 4.58.	(A) Stok tankından alınan alg kültürü, (B) Zn^{2+}, (C) Cu^{2+}, (D) Fe^{2+} giderim reaktöründen alınan alg kültürü…….	120
Şekil 4.59.	Kesikli olarak $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-a ve NH_3-N'nun değişimi……..……	124
Şekil 4.60.	Kesikli olarak $[Zn(CN)_4{}^{2-}]$ beslenen reaktörlerde deney başlangıcı (A) ve sonunda (B) reaktörden alınan alg kültürleri..	125
Şekil 4.61.	Kesikli olarak $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-a ve TKN'nun değişimi……..	125
Şekil 4.62.	Kesikli olarak $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-a ve NO_3-N'nun değişimi……...	126
Şekil 4.63.	Kesikli olarak $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-a ve TP'un değişimi…….……...	127
Şekil 4.64.	Kesikli olarak $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen reaktörlerde toplam CN^- ve serbest CN^-'ün değişimi…….	128
Şekil 4.65.	Kesikli olarak $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen reaktörlerde TIC'un değişimi……...	130
Şekil 4.66.	Kesikli olarak $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen reaktörlerde alkalinite ve pH'ın değişimi…….	131
Şekil 4.67.	Kesikli olarak $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-a ve Zn'nin değişimi…….....	132
Şekil 4.68.	Kesikli olarak $[Cu(CN)_3]^{2-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-a ve NH_3-N'nun değişimi……..……	133
Şekil 4.69.	Kesikli olarak $[Cu(CN)_3{}^{2-}]$ beslenen reaktörlerde deney başlangıcı (A) ve sonunda (B) reaktörden alınan alg kültürleri..	134
Şekil 4.70.	Kesikli olarak $[Cu(CN)_3]^{2-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-a ve TKN konsantrasyonlarının değişimi……...	135
Şekil 4.71.	Kesikli olarak $[Cu(CN)_3]^{2-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-a ve NO_3-N'nun değişimi……..……	135
Şekil 4.72.	Kesikli olarak $[Cu(CN)_3]^{2-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-a ve TP'un değişimi…….……...	136
Şekil 4.73.	Kesikli olarak $[Cu(CN)_3]^{2-}$ beslenen reaktörlerde toplam CN^- ve serbest CN^-'ün değişimi…….……	137

Şekil 4.74.	Kesikli olarak $[Cu(CN)_3]^{2-}$ beslenen reaktörlerde TIC'un değişimi……...	138
Şekil 4.75.	Kesikli olarak $[Cu(CN)_3]^{2-}$ beslenen reaktörlerde alkalinite ve pH'ın değişimi…….	139
Şekil 4.76.	Kesikli olarak $[Cu(CN)_3]^{2-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-a ve Cu^{+}'nun değişimi…….	139
Şekil 4.77.	Kesikli olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-a ve NH_3-N'nun değişimi……...	141
Şekil 4.78.	Kesikli olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-a ve TKN'nun değişimi…….....	141
Şekil 4.79.	Kesikli olarak $[Fe(CN)_6^{4-}]$ beslenen reaktörlerde deney başlangıcı (A) ve sonunda (B) reaktörden alınan alg kültürleri..	142
Şekil 4.80.	Kesikli olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-a ve NO_3-N'nun değişimi……...……	143
Şekil 4.81.	Kesikli olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-a ve TP'un değişimi…….……...	144
Şekil 4.82.	Kesikli olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-a ve $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin değişimi…….	145
Şekil 4.83.	Kesikli olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen reaktörlerde toplam CN^- ve serbest CN^-'ün değişimi…….……	146
Şekil 4.84.	Kesikli olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen reaktörlerde TIC'un değişimi……...	147
Şekil 4.85.	Kesikli olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen reaktörlerde alkalinite ve pH'ın değişimi…….	147
Şekil 4.86.	Kesikli olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-a ve Fe^{2+}'nin değişimi…….	148
Şekil 4.87.	Sürekli sistemle Me-CN kompleksi beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a ve NH_3-N'nun değişimi…….....	150
Şekil 4.88.	Reaktörlerde başlangıçtaki alg kültürü……	151
Şekil 4.89.	Sürekli olarak Me-CN beslenen reaktörlerde deney sonunda reaktörlerden alınan alg kültürleri……...	152
Şekil 4.90.	Sürekli sistemle Me-CN kompleksi beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a ve TKN'nun değişimi……..	153
Şekil 4.91.	Sürekli sistemle Me-CN kompleksi beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a ve NO_3-N'nun değişimi…….....	154
Şekil 4.92.	Sürekli sistemle Me-CN kompleksi beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a ve TP'un değişimi…….……..	155
Şekil 4.93.	Sürekli sistemle Me-CN kompleksi beslenen alg reaktörlerinde toplam CN^- ve serbest CN^- konsantrasyonlarının değişimi…….	156
Şekil 4.94.	Sürekli sistemle $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen alg reaktörlerinde $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin değişimi…….	156
Şekil 4.95.	Sürekli sistemle Me-CN kompleksi beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a ve TIC'un değişimi…….……	157
Şekil 4.96.	Sürekli sistemle Me-CN kompleksi beslenen alg reaktörlerinde alkalinite ve pH'ın değişimi……	158
Şekil 4.97.	Sürekli sistemle Me-CN kompleksi beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a ve metallerin değişimi…….	160

Şekil 4.98.	$[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a ve N formlarının değişimi……..	162
Şekil 4.99.	$[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a ve TP'un değişimi……..	163
Şekil 4.100.	$[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a, toplam CN^- ve serbest CN^-'ün değişimi……...	164
Şekil 4.101.	$[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a, TIC ve alkalinitenin değişimi…..	165
Şekil 4.102.	$[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin direkt fotolizi sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a, Zn^{2+}'nin değişimi.....	166
Şekil 4.103.	Fotolitik oksidasyondan geçirilen $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen alg reaktörlerinde deney sonunda alg biyokütlesinin mikroskop altında görünüşü……..	166
Şekil 4.104.	$[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a ve N formlarının değişimi……..	168
Şekil 4.105.	$[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a ve TP'un değişimi……...	169
Şekil 4.106.	$[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a, toplam CN^- ve serbest CN^-'ün değişimi……...	170
Şekil 4.107.	$[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a, TIC ve alkalinitenin değişimi…..	170
Şekil 4.108.	$[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a ve Cu^+'nun değişimi……..	171
Şekil 4.109.	Fotolitik oksidasyondan geçirilen $[Cu(CN)_3]^{2-}$ beslenen alg reaktörlerinde deney sonunda alg biyokütlesinin mikroskop altında görünüşü……..	172
Şekil 4.110.	$[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik peroksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a ve N formlarının değişimi……...	173
Şekil 4.111.	$[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a ve TP'un değişimi……..	174
Şekil 4.112.	$[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a, toplam CN^- ve serbest CN^-'ün değişimi……...	174
Şekil 4.113.	$[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a ve $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin değişimi……...	175
Şekil 4.114.	$[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a, TIC ve alkalinitenin değişimi…..	176
Şekil 4.115.	$[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a ve Fe^{2+}'nin değişimi……...	177
Şekil 4.116.	Fotolitik oksidasyondan geçirilen $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen alg reaktörlerinde deney sonunda alg biyokütlesinin mikroskop altında görünüşü……..	178
Şekil 4.117.	Fotolitik oksidasyon sonrası sürekli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a ve N formlarının değişimi……...	183

Şekil 4.118. Fotolitik oksidasyon sonrası sürekli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a ve TP'un değişimi……... 184
Şekil 4.119. Fotolitik oksidasyon sonrası sürekli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a, toplam CN^- ve serbest CN^-'ün değişimi……..……... 185
Şekil 4.120. Fotolitik oksidasyon sonrası sürekli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a ve $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin değişimi……..... 188
Şekil 4.121. Fotolitik oksidasyon sonrası sürekli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a, TIC ve alkalinitenin değişimi…..... 189
Şekil 4.122. Fotolitik oksidasyon sonrası sürekli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-a ve ağır metallerin değişimi……..... 191
Şekil 4.123. Fotolitik oksidasyon sonrası sürekli beslenen alg reaktörlerinde deney sonunda alg biyokütlesinin mikroskop altında görünüşü. 192

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 2.1.	Bazı Me-CN Kompleksleri Ayrışma Hızları……..	7
Çizelge 2.2	Fotokimyasal Spektral Sınırlar……	19
Çizelge 2.3.	Alg Biyokütlesi tarafından Kullanılan Elementler ve Fonksiyonları……...	30
Çizelge 3.1.	Alg Biyokütlesinin Besin Çözeltisi Bileşimi……..	36
Çizelge 3.2.	Reaksiyon Derecelerinin Düzey Eşitlikleri…….	48
Çizelge 4.1.	Metal-siyanür Komplekslerinin Direkt Fotolizinde Seçilen Koşullar……...	103
Çizelge 4.2.	Metal-siyanür Komplekslerinin Fotolitik Peroksidasyonunda Seçilen Koşullar……..	104
Çizelge 4.3.	Siyanür Giderimi ve Kinetiği Reaktöründe İzlenen Parametrelerin Kinetik Analizi……	113
Çizelge 4.4.	Klorofil-a Artış ve Metal Tüketim Kinetikleri……	121
Çizelge 4.5.	Lineer Klorofil-a Artış Hızları ve Zn^{2+}, Cu^{+} ve Fe^{2+} Tüketim Hızları……..	122
Çizelge 4.6.	Me-CN Kompleksi Beslenen Alg Reaktörlerinde Giderim Hız Sabitlerinin Kıyaslanması……...	178

1. GİRİŞ

Madencilik, mineral endüstrisi ve elektrokimya endüsrisi atıksuları, siyanür ve siyanür komplekslerini en fazla taşıyan atık grubudur ve üretim proseslerinin yapısı gereği oldukça yüksek debilere ve kirletici kompozisyonlarına sahiptirler. Bu tür endüstrilerden gelen ve gerek atık barajlarından sızarak yeraltı sularına karışan, gerekse drenaj sırasında doğal su kaynaklarına karışan atıksularda çözünmeyen formda bile olsa siyanürlü kirleticilerin bulunması istenen bir durum değildir. Sulu ortamlarda bulunan siyanür bileşiklerini; serbest siyanürler (CN^-, HCN), metal siyanür (Me-CN) kompleksleri ve siyanür tepkimesinden oluşan diğer bileşikler (CNS, CNO^-) şeklinde sınıflandırmak mümkündür. Me-CN komplekslerinin ayrışabilme özellikleri farklılık gösterir. Zayıf asitte ayrışabilen zayıf ve orta kuvvetli Me-CN kompleksleri WAD (weak acid dissociable), kuvvetli asitte ayrışabilen Me-CN kompleksleri ise SAD (strong acid dissociable) olarak adlandırılır ve ortam koşullarına bağlı olarak değişen hızlarda ayrışıp metal ve serbest siyanüre dönüşebilirler. Kompleksin çözünürlüğünün az olması suda bulunmasının bir sorun teşkil etmeyeceği anlamına gelmediğinden, siyanür ve Me-CN kompleksleri güvenli bir ortamda, ucuz ve verimli yöntemlerle arıtılmalıdır. Siyanürün yanısıra Me-CN komplekslerinin yapısında bulunan ve ortam koşullarına bağlı olarak ayrışan metal katyonları da çevresel açıdan aynı ölçüde sorun teşkil etmektedir.

Siyanür ve Me-CN komplekslerinin arıtımında çok çeşitli oksidasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit, oksijen, ozon, klor, hipoklorit ve sülfürdioksit en yaygın olarak kullanılan oksidan maddelerdir. H_2O_2, siyanür ve Me-CN kompleksleri üzerinde etkili oksitleyicilerden biridir ve kompleksi önce siyanata, sonra da nitrata kadar oksitleyebilmektedir.

Fotoliz, elektromanyetik radyasyonun katalizlemesiyle elektron transferinin olduğu bir indirgenme/yükseltgenme reaksiyonudur. Direkt fotolizin yanısıra, serbest siyanürün başarıyla zararsız son ürünlere dönüşümünü sağlayan H_2O_2 ve O_3 oksidanlarıyla kombine alternatifleri geliştirilmiştir. Direkt fotoliz serbest siyanüre uygulanamaz, ancak bazı WAD Me-CN komplekslerine ve SAD Me-CN komplekslerine (demir siyanür kompleksi) uygulanabilmektedir. Fotolitik

peroksidasyonla serbest siyanür, tiyosiyanat, WAD ve SAD Me-CN kompleksleri oksitlenebilmektedir. Direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon işlemleriyle Me-CN kompleksleri siyanür ve metal iyonlarına ayrıştırılabilmektedir.

Siyanür ve siyanürlü bileşiklerin arıtımında biyo-oksidasyonun uygulanabilmesi uygun mikroorganizmanın bulunmasıyla mümkün olmakta ve uzun proses süreleri gerektirmektedir. Siyanürlü bileşiklerin biyo-oksidasyonunda mikroorganizmalar siyanürleri çeşitli enzimler ve amino asitler yardımıyla bozundurmakta ve bozunma ürünlerini metabolik faaliyetlerinde azot ve/veya karbon kaynağı olarak kullanmaktadırlar.

Me-CN komplekslerinin mikroorganizmalar tarafından giderimine yönelik çalışmaların çoğunda çalışılan mikroorganizma türleri bakteriler ve bunu takip eden mantarlar (fungus) gibi aerobik mikroorganizma gruplarıdır. Fotosentetik canlılar olarak bitkilerden de söz edilmesine karşın algler, Me-CN kompleksleri ile ilgili çalışmalarda fazla denenmemiştir. Ayrıca, bakteri ve mantar ile yapılan çalışmalarda bakır (Cu) ve çinko (Zn) siyanür komplekslerinin üzerinde yeterince durulmamış, daha çok demir (Fe) ve nikel (Ni) siyanür kompleksleri ile çalışılmıştır. Alglerin Me-CN kompleksleri giderimde kullanılması bilimsel açıdan henüz çalışılmamış uygulamalardır.

Heterotrof canlıların organik karbon ihtiyacına karşın algler, organik karbon kullanmaksızın inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkindirler. Fotosentez sırasında inorganik karbonu ve farklı azot formlarını da tüketirler, ayrıca çeşitli metalleri metabolik olarak bünyelerine alırlar. Algler, siyanür ve siyanatı, karbon, azot formlarını ve ayrıca metalleri sudan giderebilecek potansiyele sahiptir. Daha da ötesi, kimyasal oksidasyon proseslerinde Me-CN kompleksi önce yapısında bulunan metale ve siyanüre ayrışırken, siyanür de önce siyanata (CNO^-), daha sonra da ilave oksidan ile NH_3, NO_3^-, CO_3^{2-} gibi son ürünlere dönüşmektedir. Özellikle *Chlorella* gibi bazı yeşil alg türleri başta olmak üzere, alglerin enerji üretimi ve hücre sentezi gibi fotosentetik metabolik faaliyetleri sırasında NH_3, NO_3^-, CO_3^{2-} gibi son ürünleri kolaylıkla gidermesi mümkün olduğu gibi, siyanatın metabolik olarak alg tarafından NH_4^+ ve HCO_3^- iyonlarına dönüştürülmesi ve bunların da oksitlenmesi söz konusu olabilmektedir.

Me-CN komplekslerinin oksidasyonu ile açığa çıkan metal iyonlarının alg hücreleri üzerine muhtemel toksik etkilerinin yanısıra çevresel koşullara bağlı olarak metabolik alımı (uptake) ve bağlanabilmeleri de söz konusudur.

1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

CN^- ile WAD ve SAD Me-CN komplekslerinin arıtımını sağlayan çeşitli prosesler mevcut ve kullanılmaktadır. Ancak uygulama zorluğundan, yüksek kimyasal tüketimi ve maliyetine kadar çeşitli dezavantajları da rapor edilmiştir. Oksidasyon reaksiyonları incelendiğinde birçoğundaki ara ürünün (CNO^-, NH_3 gibi) alglerin metabolik faaliyetini kolaylaştırıcı nitelikte olduğu da anlaşılmaktadır. Bu durumda hem siyanür hem de Me-CN kompleksleri için oksidasyonun son ürüne kadar sürdürülmeyip ara ürün aşamasında, daha düşük dozda bırakılabileceği ve bu aşamadaki suyun alg reaktöründe son ürüne dönüştürülmesinin mümkün olabildiği gözlenmiş ve bu çalışmanın amacı olarak belirlenmiştir.

Ardışık iki veya daha fazla prosesin aynı amaçla uygulanmasıyla gerçekleştirilen kombine arıtımda her bir prosesin arıtıma ne ölçüde etki ettiğinin bilinmesi gereklidir. Bu gerçekten hareketle çalışma kapsamında öncelikle fotolitik oksidasyonun CN^- ve Me-CN oksitlemedeki etkinliği, pH'ın, H_2O_2 varlığının ve UV ışığın dalga boyunun (254 ve 395 nm) etkileri ortaya konmuştur.

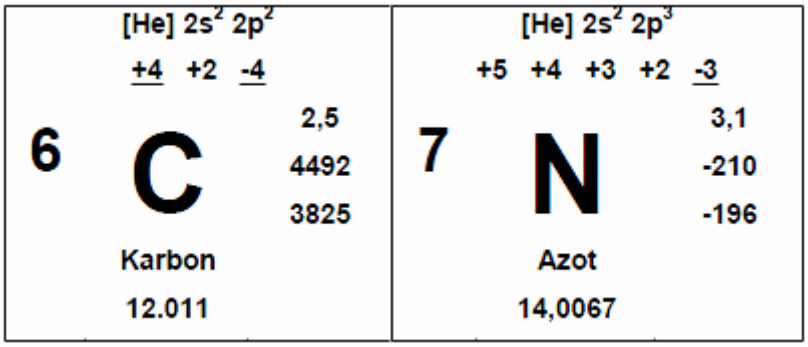
Önerilen kombine arıtımın ikinci kısmını oluşturan alglerle arıtımda, alglerin Me-CN komplekslerine, bunların yapısındaki metallere ve siyanüre karşı nasıl tepki verdikleri belirlenmiştir.

Çalışmanın ana amacını oluşturan kombine arıtım uygulaması ise seçilen koşullarda fotolitik oksidasyon ön işlemine tabi tutulan Me-CN komplekslerinin alg reaktöründe davranışının ve iki işlemin kombinasyonu sonucu ne ölçüde arıtılabilirlik sağlandığının ortaya konması çalışmalarını kapsamaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Siyanür ve Metal-Siyanür Kompleksleri (Me-CN)

Siyanür çok sayıda kimyasal ile bileşik oluşturması ve toksik özelliği ile önemli bir potansiyel kirlilik parametresidir. Siyanür iyonu sulu çözeltilerde eksi yüklüdür ve karbon ile azot arasında kuvvetli bir bağ (C≡N) içermektedir. Doğada gaz, sıvı ve kristal formlarda bulunmaktadır (Young ve Jordan, 1995; Aydıner ve Kobya, 1999). CN^-, ağır metallerle kuvvetli bağ oluşturma eğilimindedir. Oluşan bu komplekse ise metal-siyanür (Me-CN) kompleksi adı verilmektedir (Young ve Jordan, 1995). Siyanür molekülünün genel kimyasal yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Siyanür molekülünün kimyasal yapısı.

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

Siyanür içeren atıkları oluşturan endüstrilerin sayıları ve ürettikleri atıklar gün geçtikçe artmaktadır (Roques, 1996). Bu endüstriler; siyanür içeren atıksuların büyük miktarlarını deşarj etmekte ve bu atıklar ağır metallerin (bakır, nikel, çinko, gümüş, demir) önemli miktarlarını içermektedir. Siyanür iyonlarının yüksek reaktifliği nedeniyle değişken, stabil ve toksik metal kompleksler kendiliğinden oluşmaktadır (Patil ve Paknikar, 2000). Siyanür içeren atıksuları olan endüstriler ve bu

endüstrilerde siyanürün kullanım alanları aşağıda verilmektedir (Köse, 1997; Young, 2001; Akçil, 2002; Akçil ve ark., 2003; Gürbüz ve ark., 2004; Larsen ve ark., 2004; Kitiş ve ark., 2005)

- Petrol rafinerilerinde petroldeki hidrokarbon moleküllerinin parçalanması işlemi ile oluşan ve soğutma suları ile ortama verilen serbest, basit ve kompleks siyanürler;
- Kok ve havagazı fabrikalarında, koklaşma fırınlarında oluşan ve ortama verilen her tür siyanür bileşikleri;
- Maden işletmelerinde, cevher zenginleştirme ve geliştirme amacıyla kompleks siyanür bileşiklerinin kullanılması ve yıkama sularıyla ortama verilmesi;
- Metal sanayiinde; metal kaplama, maden işleme, eritme fırınlarında, kompleks siyanür bileşikleri nedeniyle ortama verilen siyanür bileşikleri;
- Tekstil sanayiinde boya maddesi olarak kullanılan kompleks siyanür bileşikleri nedeniyle ortama verilen siyanür bileşikleri;
- Renkli fotoğraf ve film banyosu yapan laboratuarlarda renk geliştirme ve sabitleştirme işlemleri için kullanılan kompleks siyanür bileşiklerinin yıkama sularıyla birlikte alıcı ortama verilmesiyle oluşanlar;
- Kaplama sanayiinde üretilen basit ve organik siyanür bileşiklerinin pestisit, insektisit hatta kemirgenlere karşı kullanılması, hastanelerde cerrahi aletlerin dezenfeksiyonunda kullanılan inorganik basit siyanürlerin alıcı ortama verilmesi ile oluşan siyanürlü atıklar;
- Meyve ve tohum işleyen tesislerde oluşan serbest siyanürler (Şengül, Küçükgül, 1997).

Siyanürleri ve bileşiklerini doğada bulunuşları açısından üç ayrı başlık halinde incelemek mümkündür.

i. Doğal ortamlarda bulunan siyanür bileşikleri,

ii. Reaksiyon sırasında yan ürün olarak oluşan siyanür bileşikleri,

iii. Endüstriyel işlemler sonucu ortaya çıkan siyanür bileşikleri.

Siyanür bileşiklerini serbest siyanürler, Me-CN kompleksleri ve siyanür tepkimesinden oluşan diğer bileşikler olmak üzere dört ana grupta sınıflandırmak mümkündür.

1. Serbest siyanür: CN^-, HCN

   Siyanür türlerinde genellikle stabilite arttıkça, toksisite azalır. En toksik türler en az stabil olan serbest siyanür (CN^-, HCN) türleridir. Basit siyanür bileşikleri olarak da bilinen NaCN, KCN, $Ca(CN)_2$, $Hg(CN)_2$ kolayca ayrışarak ortama serbest siyanür sağlayan bileşiklerdir.

2. Me-CN kompleksleri

   Me-CN kompleksleri CN^- anyonunun metale bağlanma eğiliminden kaynaklanmaktadır. Pozitif değerlikli ağır metal ile CN^- anyonu birleşerek çoğunlukla negatif değerlikli bir kompleks oluşturmaktadır. Bu kompleksin değerliği, ağır metal ile siyanürün birleşme oranına göre değişiklik göstermektedir.

   Siyanürün bağlanma özellikleri kompleksin yapısını ve sistemdeki davranışını önemli ölçüde etkilemektedir. Hem C hem N elektron verici atom olarak davranabilir ancak her birinin bağ oluşturma yetenekleri farklıdır (Stasicka ve Wasielewska, 1997). Bu özellikleri ile de metale bağlanma ve bu bağın değişebilme özelliklerini etkiler. Oluşan bu komplekslerin ayrışabilme özellikleri farklılık göstermektedir. Düşük ayrışma sabitlerine sahip olan kompleksler suda kolay çözünürler. Bu nedenle, Me-CN kompleksleri ayrışma özelliklerine bağlı olarak zayıf, orta ve kuvvetli olarak gruplandırılmaktadır. Çizelge 2.1.'de Me-CN komplekslerinin ayrışma hızları yer almaktadır.

Çizelge 2.1. Bazı Me-CN Kompleksleri Ayrışma Hızları (1/sa) (İpekoğlu ve Mordoğan, 1993).

Kompleks	pH 7		pH 10.5	
	4 ^{0}C	**20 ^{0}C**	**4 ^{0}C**	**20 ^{0}C**
$Zn(CN)_4^{2-}$	$2,3x10^{-2}$	$4,9x10^{-2}$	$1x10^{-3}$	$2,2\ x10^{-3}$
$Cu(CN)_3^{2-}$	$1,8x10^{-3}$	$5,5x10^{-3}$	$7,1x10^{-5}$	$2,2x10^{-4}$
$Fe(CN)_6^{3-}$	$3,1x10^{-5}$	$9x10^{-5}$	$3x10^{-6}$	$9,7x10^{-6}$

a. Zayıf kompleksler: $Zn(CN)_4^{2-}$, $Cd(CN)^{2-}_3$, $Cd(CN)_4^{2-}$
   Ayrışma sabitleri çok yüksek olduğundan proses esnasında çözünüp ortama serbest siyanür iyonu verirler.
b. Orta kuvvetli kompleksler: $Cu(CN)_2^-$, $Cu(CN)_3^{2-}$, $Ni(CN)_4^{2-}$, $Ag(CN)_2^-$
   Ayrışma sabitleri daha düşük olan bileşiklerdir.
c. Kuvvetli kompleksler: $Fe(CN)_6^{4-}$, $Co(CN)_6^{4-}$ (Young, 2001).
   Bu türler demir hidroksit üzerine adsorbe edilebilirler ya da ayrışamayan Me-CN bileşikleri olarak çökeltilebilirler. Kuvvetli Me-CN kompleksleri, hızlı foto ayrışma özellikleriyle serbest siyanür oluşumuna yol açma potansiyeline sahiptirler (Young ve Jordan, 1995; Johnson ve ark., 2001; Matsumura ve Kojima, 2003; Kuhn ve Young, 2005).

Zayıf asitte ayrışabilen Me-CN kompleksleri (WAD) zayıf ve orta kuvvetli Me-CN komplekslerini, kuvvetli asitte ayrışabilen Me-CN kompleksleri (SAD) ise kuvvetli Me-CN komplekslerini içermektedir. SAD Me-CN komplekslerinin ayrışma sabitleri ve çözünme kinetikleri düşük olduğu için daha stabildirler ve bu özellikleriyle çevresel etkilerinin diğer Me-CN komplekslerinden az olduğu öne sürülür ve pek çok yerde bununla ilgili yasal bir düzenleme bulunmamaktadır. Ancak, bu komplekslerin güneş ışığı ve/veya kuvvetli bir oksidana maruz kalması sonucu ayrışarak serbest siyanür ve ağır metal açığa çıkarması ve bu kompleks ayrışmasa dahi potansiyel bir tehlike olarak çevreye verilmesinden dolayı uygun arıtma prosesleriyle zararsız son ürünlere dönüştürülmesi gerekmektedir.

3. Suda çözünmeyip bileşenlerine ayrışmayan siyanür formları: $Zn(CN)_2$, $Cd(CN)_2$, CuCN, $Ni(CN)_2$, AgCN gibi bileşikler toz halde bulunan ve suda çözünmeyen siyanürlü bileşiklerdir.
4. Diğer siyanür reaksiyonu ürünleri CNS, CNO^-

   Diğer minerallerle tepkimeye giren siyanür, Me-CN bileşikleri dışında da bileşikler oluşturur. Diğerlerine kıyasla daha az toksik siyanür türleri, siyanat, tiyosiyanat ve ışık bulunmayan ortamlarda kuvvetli demir siyanür kompleksleridir (Mehling, 1989).

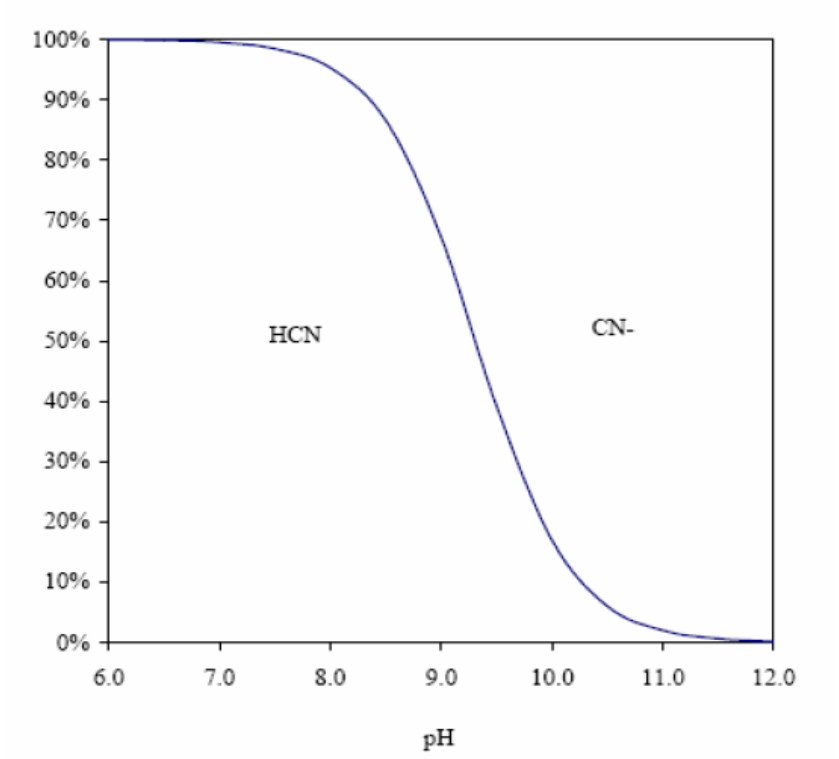
2.2. Siyanürlerin Asidik ve Bazik Ortamda Davranışı

HCN'ün sudaki ayrışmasının ortam pH'ına bağlı olduğunu gösteren 2.1 nolu denklemden ve denge sabitinin sayısal değerinden yararlanarak, ayrışmış CN^-'ün ayrışmamış HCN'e oranını bulmak için, 2.2 nolu denklem elde edilmektedir.

$$K_a = \frac{(H_3O^+)(CN^-)}{(HCN)} = 7{,}2x10^{-10} \qquad [2.1]$$

$$\frac{(CN^-)}{(HCN)} = \frac{7{,}2x10^{-10}}{(H^+)} \qquad [2.2]$$

Burada (H_3O^+) yerine (H^+) kullanılmış, diğer bir ifadeyle pH değiştikçe ayrışmışlık oranı, pH≤7 için %1, pH=8 için %6,7, pH=9 için %42, pH=10 için %82 olarak bulunmuştur (Şengül ve Müezzinoğlu, 1995). pH'a bağlı olarak serbest HCN'ün değişimi Şekil 2.2.'de verilmektedir.



Şekil 2.2. pH'a bağlı olarak HCN-CN^- değişimi.

Düşük pH değerlerinde HCN gazı açığa çıkmasını engellemek amacıyla fotolitik oksidasyon çalışmalarında 9 ve üzeri pH değerlerinde çalışılmıştır. Alg reaktörlerinde ise hem alg biyokütlesi için uygun pH aralığı hem de HCN gazı oluşmaması bakımından pH 7-9 aralığında tutulmuştur.

2.3. Siyanürün Çevre ve İnsan Sağlığına Etkisi

Siyanür suda kolayca çözünür ve canlılar üzerinde toksik etkiye sahiptir; en önemli özelliği, mevcut diğer kirleticilerin ayrışması sonucunda oluşan kirleticiler ile de etkileşmek suretiyle çevre ya da alıcı ortamın flora ve faunası üzerinde ilave olumsuz etkiler oluşturmasından ileri gelmektedir. Buradan hareketle oldukça toksik özelliğe sahip olan siyanürün, çevresel açıdan önemli bir kirletici olduğu ve endüstriyel atıksulardan giderilmesi veya alıcı ortamın kabul edebileceği seviyelere düşürülmesi gerektiği ortaya çıkmaktadır (Johnson ve ark., 2001).

Alıcı ortamlar için siyanürün etkin dozları literatürde farklı kaynaklarda farklı değerlerde verilmiştir. Bunlar şu şekilde özetlenebilir:

- Dünyada genel olarak alıcı ortamlara deşarj edilen atıksuda 0,1 mg/L (Yüce ve Önal, 1997),
- Sucul ortamda 50 ppb (Young ve Jordan, 1995),
- Sucul ortam için akut: 22 µg/L, kronik: 5,2 µg/L (Kuhn ve Young, 2005),
- Deşarj standardı 0,2 mg/L (Barriga-Ordonez ve ark., 2006),
- Atıksu deşarj standardı 5 mg/L (Han ve ark., 2005),
- Maksimum kirletici seviyesi 200 µg/L (Kuhn ve Young, 2005),
- Bazı kuş türleri için letal doz 0,12 mg/L (Donato ve ark., 2007).

Madencilik çalışmalarında büyük hacimli cevherler üzerine yapılan yoğun cevher hazırlama çalışmalarının sonucunda önemli miktarlarda sıvı atık açığa çıktığından bu atıkların nihai uzaklaştırma yöntemi atık barajlarıdır ve buraya aktarılacak olan atıkta kirletici nitelikteki bileşenin ayrışmayan formda olması esas alınmaktadır. Fakat güneş ışığı ve pH'ın bu ayrışma olayı üzerinde etkili olduğu ve kolay parçalanamayan bileşenlerin bile ayrışarak tehlikeli formlara dönüştüğü bilinmektedir. Bunun yanısıra, gerek atık barajlarından sızarak yeraltı sularına karışan atıksular, gerekse drenaj sırasında doğal su kaynaklarına karışan atıksularda zor çözünen ya da oksitlenebilen kirleticilerin bulunması istenen bir durum değildir ve çevresel boyutları bilinmektedir. Bu sebeple de bunlar için ya atık barajına bırakılmadan önce ya da baraj içerisinde arıtımın sağlanması önem taşımaktadır. Siyanür ve Me-CN kompleksleri de bu potansiyel tehlikeye sahip ve kolay uygulanabilir ve verimli arıtım yöntemleri gerektiren bileşenler arasındadır.

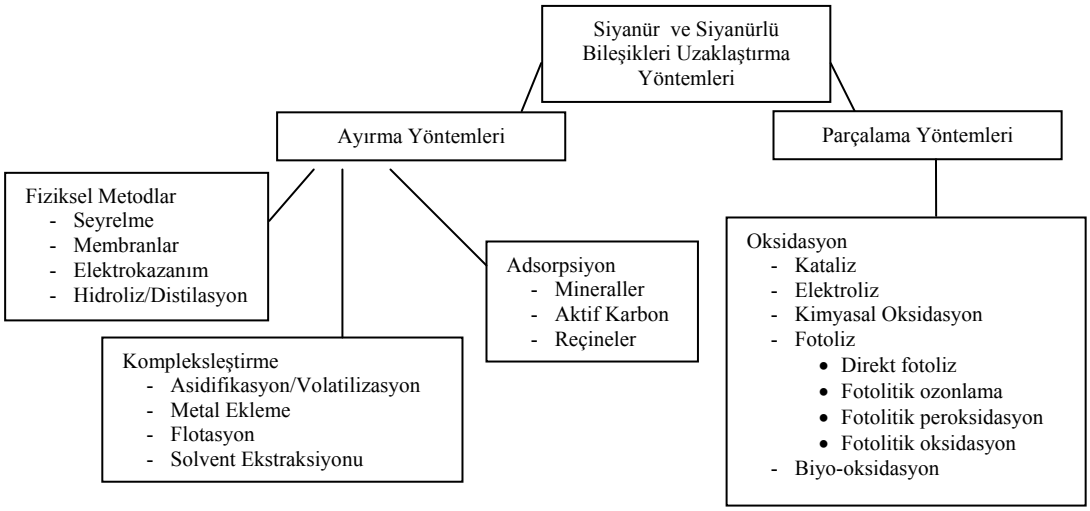
Siyanürün yanısıra Me-CN komplekslerin yapısında bulunan ve ortam koşullarına bağlı olarak ayrışan metal katyonları da çevresel açıdan aynı ölçüde sorun teşkil etmektedir. Ağır metaller sucul ortamlarda kalıcı olması ve biyo-akümüle olabilmesinden dolayı kirletici ve toksik özellik göstermektedir (Schneegurt, 2001; Dube ve ark., 2005). Sıvı çözeltide kolayca ayrışarak serbest siyanür yanısıra ağır metalleri de açığa çıkaran zayıf kompleksler hem siyanür hem de ağır metaller yüzünden yüksek toksik özelliğe sahiptir (Ni, Cd, Zn-CN kompleksi gibi). Me-CN komplekslerinin ayrışma derecesi kompleksin kararlılığına ve ortamın

pH'ına bağlıdır. Ayrıca kompleksin çözünürlüğünün az olması çevre açısından bakıldığında, suda bulunmasının bir sorun teşkil etmeyeceği anlamına gelmemektedir. Düşük çözünürlüğe sahip olması ancak ve ancak sudan uzaklaştırıldıktan sonra daha zararsız olmasını sağlamaktadır. Ancak bir doğal su ortamına veya içilebilir bir su kaynağına karışmış olması da istenen bir durum değildir. Bu sebeple Me-CN komplekslerini çözünürlüğü olmayan veya düşük olan bir formda tutmak yeterli bir çözüm değildir, kompleksi ayrıştırarak ayrışma ürünleri olan metal ve siyanürü arıtmak veya kompleks iyon halinde sudan uzaklaştırmanın yollarını bulmak gerekmektedir.

Bu sebeple siyanür komplekslerinin bulunduğu ortamlar için hem metal katyonlarının hem de siyanür anyonlarının birlikte veya ayrı ayrı giderilmesi önem taşımaktadır. Hatta, içinde siyanür komplekslerini en fazla taşıyan atık grubu olan madencilik ve mineral endüstrisi atıkları ile elektrokimya endüstrisi atıklarının miktarlarının yüksek oluşu da düşünülürse, bu atıklarda bulunan Me-CN komplekslerindeki metal ve siyanürün giderimi ya da Me-CN komplekslerinin sudan ayrıştırılması için ekonomik ve verimli yöntemlerin bulunması daha da önem kazanmaktadır.

2.4. Siyanürün Arıtılması

Siyanürü arıtmak için, güvenli bir ortamda uygulanan ayırma ve parçalama prosesleri tanımlanmıştır (BAT Reference Document, 2004). Ayırma prosesleri fiziksel, adsorpsiyon ve kompleksleştirme, parçalama prosesleri ise C ve N arasındaki üçlü bağı koparark siyanürü parçalamak ve toksik olmayan ya da daha az toksik olan türlere dönüştürmek üzere oksidasyon metotlarını içermektedir (Young ve Jordan, 1995; Young, 2001). Siyanür giderim metodunun seçiminde, suyun çeşidi, işletmeden çıkan sulu çamur ve çıkış sıklığı ile atığın boşaltılacak olduğu atık havuzu önemlidir (Scott, 1989). Siyanür bozundurma yöntemlerine Şekil 2.3'te yer verilmiştir.



Şekil 2.3. Siyanür ve siyanürlü bileşikleri bozundurma yöntemleri.

2.4.1. Fiziksel metodlar

Siyanür yönetiminde kullanılan fiziksel metodlar arasında seyrelme, membranlar, elektrokazanım ve hidroliz/distilasyon yer almaktadır. Seyrelme, toksik siyanür konsantrasyonlarını deşarj limitinin altına çekmek için; membranlar, suda bulunan siyanürü elektrodiyaliz ya da ters osmos gibi yöntemlerle ayırmak için; elektrokazanım Me-CN kompleksinde bulunan metal ile siyanürü iki elektrot yardımıyla ayırmak için; hidroliz/distilasyon ise suda serbest halde bulunan CN^-'yi ya da HCN'yi HCN gazı olarak uçurmak için uygulanmaktadır (Young ve Jordan, 1995). Uygulanan bu fiziksel metotlardan hidroliz/distilasyon metodu haricindekiler siyanürün nihai bertarafına yönelik uygulamalar değildir. Ortamda hala CN^- bulunmaktadır. Bu çalışmanın amacı ise siyanürün zararsız son ürünlere dönüştürülmesidir. Hidroliz/distilasyon metodu ile oluşan HCN gazı ise siyanürün en tehlikeli formlarından biridir ve sağlık açısından sakıncaları bulunmaktadır.

2.4.2. Kompleksleştirme metodları

Kompleksleştirme, asidifikasyon/volatilizasyon, metal ekleme, flotasyon ve solvent ekstraksiyonu yöntemleriyle gerçekleştirilmektedir. Suda bulunan basit siyanür bileşiklerindeki ve WAD Me-CN komplekslerindeki CN^-'ün düşük pH

değerlerinde (<8) HCN gazı olarak uçurulması asidifikasyon/volatilizasyon yönteminin esasını oluşturur. Metal ekleme yönteminde siyanür, eklenen metal ile ya Me-CN kompleksi oluşturur ya da çökelir. Flotasyon yöntemi SAD Me-CN komplekslerini ayırmak veya doğal yolla ya da metal ilavesiyle çöktürmek amacıyla gerçekleştirilmektedir. Solvent ekstraksiyonunun bütün CN^- türlerinin iyileştirilmesinde kullanılabilirliği literatürde henüz tam anlamıyla açıklanamamıştır. Bir organik çözücünün iyon değiştirme, kompleks bağ oluşturma veya çözünme özelliğine sahip bir maddeyi ayrıştırmak için kullanımına dayanan bu metotlar henüz sadece analitik belirleme prosedürlerinde kullanılmakta olup endüstriyel anlamda ileriye dönük adaptasyon çalışmaları sürdürülmektedir (Young ve Jordan, 1995).

2.4.3. Adsorpsiyon metodları

Mineraller, aktif karbon ve reçine sudan siyanürü adsorplamak amaçlı kullanılmaktadır. Zeolit ve killer serbest ve Me-CN komplekslerini etkili bir şekilde adsorplamaktadır. Aktif karbon genellikle paket yatak sistemlerde kullanılmaktadır. Reçineler ise içerdikleri fonksiyonel grupları ile iyon değiştirici vazifesi görmektedirler (Young ve Jordan, 1995; Tarlan ve Önen, 2005; Tarlan ve ark., 2006). Ancak bu adsorpsiyon uygulamaları sonrası kullanılan adsorban maddelerden oluşan büyük hacimli arıtma çamurları atık olarak açığa çıkmaktadır. Ayrıca BAT Referans Dökümanında adsorpsiyonun düşük CN^- konsantrasyonlarında uygulanabilir olduğu belirtilmektedir (BAT Reference Document, 2004).

2.4.4. Oksidasyon metodları

2.4.4.1. Kataliz

Aktif karbon, kuvvetli bir adsorban olmasının yanısıra, siyanürü siyanata katalitik olarak oksitleyebilme özelliğine sahiptir. Serbest siyanür ve WAD Me-CN komplekslerinin yanısıra bazı SAD Me-CN komplekslerini arıtabilse de bu yöntem iyi bir siyanür giderim prosesi olarak gelişmemiştir (Young ve Jordan, 1995).

2.4.4.2. Elektroliz

Elektroliz temelde elektrokazanım yöntemiyle aynıdır. Serbest siyanürün oksidasyonu anotta Me-CN kompleksinin giderimi ise katotta gerçekleşir. CN^- elektro-oksidasyon ve elektro-klorlama ile CNO^-'a dönüşür. Her iki yöntem de tiyosiyanat ve WAD Me-CN kompleksi gideriminde etkilidir ancak SAD Me-CN komplekslerine karşı etkili değildir (Young ve Jordan, 1995).

2.4.4.3. Kimyasal Oksidasyon

Siyanürün parçalanmasında en etkili yöntemlerden birisi de ortama oksidan madde ilavesidir. Oksidan maddelerin yüksek elektron ilgileri vardır ve oksidasyon sonucu CNO^- oluşur. Serbest siyanürün oksijen varlığında doğal bozunması Denklem 2.3 uyarınca gerçekleşir (Young ve Jordan, 1995).

$$CN^- + ½O_{2(aq)} \longrightarrow OCN^- \qquad [2.3]$$

Oksijen, ozon, hidrojen peroksit, klor, hipoklorit ve sülfürdioksit en yaygın olarak kullanılan oksidan maddelerdir.

H_2O_2 Oksidasyonu

Eckenfelder'e (1989) göre bazik ortamda (pH 9.5-10.5) H_2O_2 ile siyanür oksidasyonu Denklem 2.4 ve 2.5 uyarınca gerçekleşmektedir.

$$CN^- + H_2O_2 \longrightarrow CNO^- + H_2O \quad \text{pH: 9.5-10.5} \qquad [2.4]$$

$$CNO^- + OH^- + H_2O \longrightarrow CO_3^{2-} + NH_3 \qquad [2.5]$$

Young ve Jordan (1995) ise son ürüne kadar siyanür oksidasyonunu H_2O_2 ile tamamlamış ve sistemi Denklem 2.6, 2.7 ve 2.8'deki gibi açıklamıştır.

$$CN^- + H_2O_2 \longrightarrow OCN^- + H_2O \qquad [2.6]$$

$$OCN^- + 3H_2O_2 \longrightarrow NO_2^- + CO_3^{2-} + 2H_2O + 2H^+ \quad [2.7]$$

$$NO_2^- + H_2O_2 \longrightarrow NO_3^{2-} + H_2O \quad [2.8]$$

H_2O_2 zararsız bir kimyasaldır, su kalitesini olumsuz etkilemez ve toksik nitelikte ara ürünler vermez. Yatırım maliyeti yüksek değildir ve prosesin işletimi kolaydır. WAD komplekslerde rahatlıkla uygulanabilmektedir, SAD Me-CN komplekslerine uygulanması esnasında Cu iyonları gibi katalizör bir madde gerektirebilir (Önal ve ark., 1995; Young ve Jordan, 1995; Parga ve Cocke, 2001). Reaksiyon son ürünlerinden CO_3^{2-} ortamda alkaliniteyi arttırır, NO_3^- ise ekosistem üzerindeki etkilerinden ötürü çok yüksek seviyelerde istenmez. Ancak bunlar ortamda ayarlanması, arıtımı siyanürden çok daha kolay olan bileşenlerdir.

Yüksek metal ihtiva eden sularda, metal H_2O_2'in aşırı parçalanmasına yol açmakta bu nedenle de H_2O_2 gereksinimi arttırmaktadır (Kitiş ve ark., 2005). Arıtımda H_2O_2, UV ışığı ile kombine bir şekilde uygulandığında, daha yüksek enerjili oksidan madde oluşmasına neden olmaktadır. Bu sayede daha çok kimyasal maddenin daha yüksek reaksiyon hızıyla oksitlenmesi sağlanmaktadır (Prat ve ark., 1988).

Ozon Oksidasyonu

Atıksuların ozonlanması kompleks bir prosestir. Yüksek konsantrasyonlarda ozon sıklıkla tercih edilmez. Endüstriyel uygulamaları birçok faktöre bağlıdır. CN^- iyonunun oksidasyonu için alkali pH değeri (8-12) gereklidir. Ozon kullanılarak siyanürün oksidasyonu oldukça hızlı bir reaksiyondur (Denklem 2.9, 2.10) (Young ve Jordan, 1995).

$$CN^- + O_{3(aq)} \longrightarrow CNO^- + O_2 \quad [2.9]$$

$$2CNO^- + 3O_{3(aq)} + H_2O \longrightarrow 2HCO_3^- + N_{2(g)} + 3O_{2(aq)} \quad [2.10]$$

Ozonlama son ürünü olan HCO_3^-'ün alkalinite arttırmaktan başka etkisi

bulunmamaktadır. Ozonlamanın ardından başka bir arıtım prosesi gelmesi durumunda sadece Denklem 2.9'da verilen reaksiyonun tamamlanmasına yetecek kadar O_3 dozu yeterli olabilecek, oluşan OCN^- ise daha sonraki ünitede parçalanabilecektir. Ancak sadece ozonla CN^- arıtımı gerçekleştirilecekse Denklem 2.9 ve 2.10'daki reaksiyonların toplam reaksiyonuna göre 2 mol CN^- için 5 mol O_3 gerekecek bu nedenle de maliyet artacaktır.

Alkali Ortamda Klorlama Prosesi

Alkali ortamda klorlama, alkali çözeltiye genellikle gaz halindeki klor, sodyum veya kalsiyum hipoklorit ilavesi yapılmak suretiyle, çözelti içindeki serbest ya da kompleks siyanürlerin oksitlenmesi esasına dayanan bir yöntemdir. Çözeltideki siyanürlerin parçalanmasına ilişkin reaksiyonlar Denklem 2.11-2.13'te verilmektedir. Bu esnada pH 10,5-11 olacak şekilde ayarlanır.

$$CN^- + Cl_{2(g)} + 2OH^- \longrightarrow OCN^- + H_2O + 2Cl^- \quad [2.11]$$

$$SCN^- + 4Cl_{2(g)} + 10OH^- \longrightarrow OCN^- + SO_4^{2-} + 8Cl^- + 5\ H_2O \quad [2.12]$$

$$M(CN)_x^{y-x} + xCl_{2(g)} + (2x+y)OH^- \longrightarrow xOCN^- + 2xCl^- + M(OH)_y + xH_2O \quad [2.13]$$

Bu reaksiyonlarla siyanata dönüşen bileşikler, ikinci basamakta bikarbonat ve azotu reaksiyon ürünü olarak verirler (Denklem 2.14, 2.15).

$$2OCN^- + 3Cl_{2(g)} + 4OH^- \longrightarrow N_{2(g)} + 2CO_{2(g)} + 6Cl^- + 2H_2O \quad [2.14]$$

$$(NH_4)_2CO_3 + Na_2CO_3 + 6NaOH + 3Cl_2 \longrightarrow 2NaHCO_3 + 6NaCl + Na_2 + 6H_2O \quad [2.15]$$

Alkali ortamda klorlama yönteminde Cl_2 gazının boğucu, zehirleyici ve metal korozyonuna sebep teşkil etmesi nedeniyle Cl_2 gazı yerine bazen hipoklorit tercih edilmektedir (Denklem 2.16, 2.17).

$$CN^- + OCl^- \longrightarrow CNCl_{(aq)} + 2OH^- \quad [2.16]$$

$$CNCl_{(aq)} + 2OH^- \longrightarrow OCN^- + Cl^- + H_2O \quad [2.17]$$

Bu reaksiyonlar sonucunda ortamda bulunan klor, siyanatlar ile reaksiyona girmek sureti ile azot ve karbondioksit gibi ürünler verir.

Alkali ortamda klorlama prosesinin uygulaması kolay, proses süresi kısadır. Aynı zamanda yatırım maliyeti düşük ve yaygın bir şekilde kullanılan bir prosestir. Bu avantajlarına karşılık klor gazının zehirli bir gaz olması sistemde sürekli bir kontrol gerektirir. Ortam pH'sı 10.5'in üzerinde tutulmalıdır. Ayrıca SAD Me-CN komplekslerine karşı etkili değildir ve reaktif tüketimi oldukça yüksektir (Önal ve ark., 1995; Young ve Jordan, 1995; Parga ve Cocke, 2001; BAT Reference Document, 2004).

SO_2-Hava Prosesi

Bu metotta gaz, sülfür tuzu veya çözelti halindeki SO_2 onunla birlikte oksitleyici olarak hava ve pH'ın kontrol edilmesi için kireç kullanılır. Ortamda bakır iyonlarının bulunması da bir diğer zorunluluktur. SO_2/hava karışımı siyanürleri oksitleyerek siyanata dönüştürür. Oksitlenme reaksiyonları esnasında pH 7-10 arasında tutulur (Denklem 2.18, 2.19 ve 2.20).

$$CN^- + SO_2 + O_2 + H_2O \xrightarrow{Cu} CNO^- + H_2SO_4 \quad [2.18]$$

$$SCN + 4SO_2 + 4O_2 + 5H_2O \xrightarrow{Cu, Ca, Ni} CNO^- + 5H_2SO_4 \quad [2.19]$$

$$2CNO^- + H_2SO_4 + 4H_2O \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + 2HCO_3 \quad [2.20]$$

Reaksiyon esnasında oluşan asit, kireç ilavesiyle nötralize olur. Böylece pH kontrolü sağlanır.

Bu prosesin düşük işletme masrafı, SAD Me-CN komplekslerine karşı etkin olması, tehlikeli ara ürün vermemesi gibi avantajlarının yanısıra reaktif giderlerinin

yüksek olması, sürekli pH kontrolü gerektirmesi ve ortamda Cu iyonu varlığı gerektirmesi bulanık ve çamurlu atıklarda aşırı kimyasal tüketmesi gibi dezavantajları bulunmaktadır (Önal ve ark., 1995; Parga ve Cocke, 2001; BAT Reference Document, 2004).

Fotoliz

Fotoliz, elektromanyetik radyasyonun katalizlemesiyle elektron transferinin olduğu bir indirgenme/yükseltgenme reaksiyonudur (Young ve Jordan, 1995). Genellikle UV ışıması altında gerçekleşir. Bazı maddeler UV ışığını doğrudan absorplayabilir. Bu yüksek enerjili absorplama kimyasal bağların kırılmasına ve maddenin bozunmasına sebep olur (Schwarzenbach ve ark., 2003). Yani ışığı absorplayan bileşen e^- kaybederek oksitlenir. Açığa çıkan e^-'lar ise reaksiyon ara ve son ürünlerini oluşturacak şekilde ortam bileşenlerine dağılırlar. e^-'ların bu hareketini sağlamak için ihtiyaç duyulan enerji, UV radyasyonu tarafından yayılan enerjiye eşittir. Fotoliz, direkt fotoliz, fotolitik peroksidasyon, fotolitik ozonlama ve fotokatalitik oksidasyon yöntemleriyle gerçekleştirilebilmektedir.

- **Direkt Fotoliz:** Fotokimyadaki genel dalga boyu aralığı 100-1000 nm'dir. 1000 nm'den daha fazla dalga boyuna sahip olan fotonların enerjisi absorplandığında kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşüktür ve 100 nm'den düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi de iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar (radyasyon kimyası) yüksektir. Tüm fotonların dalga boyu sınırları Çizelge 2.2'de görüldüğü gibi spesifik olarak adlandırılan bantlara bölünmüştür (Bolton, 2001).

Çizelge 2.2'deki bantlardan, UVA ve UVC çevresel proseslerde en yaygın kullanılan bantlardır. UVA radyasyonu, uzun dalga radyasyonu, yakın-UV radyasyonu veya siyah ışık (black light) olarak da adlandırılmaktadır. Pek çok UVA lambası 365 nm pik emisyona, bazıları da 350 nm pik emisyon değerine sahiptir. UVC radyasyonu da, kısa dalga radyasyonu olarak adlandırılmakta olup su ve atıksuların dezenfeksiyonunda kullanılmaktadır. Düşük basınçlı civa buharı lambalarının spektral çıkışı, 254 nm ve %5-10'luk kısmı da 285 nm olduğundan dolayı dezenfeksiyon amacıyla kullanılmaktadırlar. Unkroth ve ark. (1997) göre,

genel olarak, civa buharlı lambaların kuantum büyümesi, pek çok fotokimyasal reaksiyon için oldukça düşüktür. Buna karşın, bazı uygulamalar için, eksimer lazeri (VUV lambası) gibi radyasyon kaynakları daha etkilidir ve eksimer lazerleri klasik UV radyasyon kaynaklarının bir alternatifi olarak geliştirilmiştir.

Çizelge 2.2 Fotokimyasal Spektral Sınırlar (Bolton, 2001)

Sınır Adı	**Dalga Boyu Sınırı(nm)**	**Dalga Sayısı Aralığı (1/cm)**	**Enerji Aralığı(kg/Einstein)**
Yakın İnfrared	700-1000	14286-10000	120-171
Görünür Işık	400-700	25000-14286	171-299
Ultraviyole UV-A UV-B UV-C	 315-400 280-315 200-280	 31746-25000 35714-31746 50000-35714	 299-380 380-427 427-598
Vakum UV(VUV)	100-200	100000-50000	598-1196

190 nm'lik dalga boyundan daha düşük UV dalga boylarındaki yüksek enerji suyu fotolize ederek ($^{\bullet}OH$) ve ($^{\bullet}H$) radikallerinin artışına neden olmaktadır (Gonzalez ve ark., 1994).

Direkt fotolizin serbest siyanüre uygulanamayacağı, ancak bazı WAD Me-CN komplekslerine ve SAD Me-CN komplekslerine özellikle de demir siyanür komplekslerine uygulanabileceği ifade edilmektedir (Denklem 2.21-2.24) (Young ve Jordan, 1995).

$$Fe(CN)_6^{3-} + H_2O \xrightarrow{h\nu} [Fe(CN)_5H_2O]^{2-} + CN^- \quad [2.21]$$

$$[Fe(CN)_5H_2O]^{2-} + 2H_2O \xrightarrow{h\nu} Fe(OH)_{3(s)} + 5CN^- + 3H^+ \quad [2.22]$$

$$Fe(CN)_6^{4-} \xrightarrow{h\nu} Fe(CN)_6^{3-} + e^- \quad [2.23]$$

$$Fe(CN)_6^{4-} + 2H_2O + O_2 \xrightarrow{h\nu} 4Fe(CN)_6^{3-} + 4OH^- \quad [2.24]$$

Direkt fotolizin WAD ve SAD Me-CN komplekslerini oksidasyonda oldukça başarılı olmasına karşın reaksiyonlar süresince serbest siyanür oluşumuna yol açması sebebiyle arıtım yöntemi olarak önerilen (tercih edilen) bir yöntem değildir. Ancak bu özelliğiyle bu çalışmanın ana amacına hizmet etmektedir. Bu prosesin yukarıdaki bölümlerde söz edilen ve serbest siyanürün başarıyla zararsız son ürünlere dönüşümünü sağlayan H_2O_2 ve O_3 oksidasyonlarıyla kombine alternatifleri geliştirilmiş ve Fotolitik Peroksidasyon ve Fotolitik Ozonlama olarak adlandırılmıştır (Young ve Jordan, 1995).

- **Fotolitik Peroksidasyon (UV /H_2O_2):** Direkt UV ışığına maruz kaldıklarında kolayca bozunamayan bazı maddelerde ortama H_2O_2 eklenerek bu peroksitin UV ışığını absorplaması, absorplama sonucunda $OH^\bullet$ oluşturması (Denklem 2.25) ve bu radikalin bozunmayı gerçekleştirmesi sağlanır (Bolton ve Cater, 1994). Serbest siyanür, tiyosiyanat, WAD ve SAD Me-CN kompleksleri fotolitik peroksidasyonla oksitlenebilmektedir.

$$H_2O_2 + h\nu \longrightarrow 2\ OH^\bullet \quad [2.25]$$

Bu tepkime pH'a, H_2O_2 konsantrasyonuna, UV ışıma süresi ve yoğunluğuna bağlıdır. Alkali koşullarda H_2O_2'nin ışıl bozunması artmakta ayrıca UV ışıma süresi ve yoğunluğun artması da oksidasyon verimini arttırmaktadır. H_2O_2 konsantrasyonu arttıkça hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek H_2O ve O_2 oluşması artmaktadır.

UV dalga boyu düştükçe H_2O_2'in UV ışığını absorplaması ve $OH^\bullet$ oluşturması güçlenmektedir (Galvez ve Rodriguez, 2003). H_2O_2 molekülündeki O-O bağının (H-O-O-H) enerjisi 213 kJ/mol'dür. Bu bağı ayrıştırabilecek foton enerjisini sağlayan maksimum dalga boyu 561,6 nm olarak hesaplanmıştır (Bolton, 1999). Buna göre 561,6 nm'den küçük dalga boyundaki fotonlar peroksiti ayrıştırabilme yeteneğine

sahiptir. Ancak peroksit 300 nm üzerindeki UV ışığını yeterince absorplayamadığından fotokimyasal reaksiyon, Fotokimyanın Birinci Kuralı uyarınca yeterince gerçekleşmeyecektir (Bolton, 1999). Galvez ve Rodriguez (2003) tarafından bu dalga boyu 365 nm olarak belirtilmiştir.

Fotolitik peroksidasyonda CN^-'nin hidroksil radikalleriyle oksidasyonu Denklem 2.26'da görülmektedir.

$$CN^- + 2\ OH^\bullet \longrightarrow OCN^- + H_2O \qquad [2.26]$$

Oluşan CNO^- ortam koşullarına bağlı olarak farklı son ürünlere dönüşebilmektedir. CNO^-, hidroksil radikalleriyle tepkimeye girerek bikarbonat ile nitrit veya nitrat oluşturur (Denklem 2.27-2.29) (Young ve Jordan, 1995).

$$OCN^- + 3\ OH^\bullet \longrightarrow HCO_3^- + \tfrac{1}{2}N_{2(g)} + H_2O \qquad [2.27]$$

$$OCN^- + 6\ OH^\bullet \longrightarrow HCO_3^- + NO_2^- + H^+ + 2H_2O \qquad [2.28]$$

$$OCN^- + 8\ OH^\bullet \longrightarrow HCO_3^- + NO_3^- + H^+ + 3H_2O \qquad [2.29]$$

Bu çalışmanın amacı doğrultusunda son ürünlere dönüşüm hedeflenmemektedir. Kompleksin CN^- veya CNO^- formuna ayrışması/dönüşmesi yeterlidir. Ancak homojen fotolizde reaksiyon hızlarının farklılığı sebebiyle sistemde ne ölçüde ara ürün, ne ölçüde son ürün dönüşümünün olduğu tam olarak ayırt edilememektedir. Bu sebeple en fazla CN^- açığa çıkaran, toplam CN^-'ün en yüksek düzeyde arttığı koşullar çalışmanın amacına uygun koşullar olarak değerlendirilmiştir.

H_2O_2'nin suda kolay çözünür olması, ısıl kararlılığı yatırım maliyetinin düşüklüğü ve kolay işletilebilir olması bu prosesin sağladığı kolaylıklardan bazılarıdır (Akyol 2004). Ancak peroksitin kullanıldığı fotolitik oksidasyonda reaksiyonun tam olarak bitmesi için peroksitin fazla verilmesi gerekebilmektedir, bu da sistemi maliyetli hale getirmektedir (Young ve Jordan, 1995).

- **Fotolitik Ozonlama (UV/O_3):** Fotoliz, reaksiyon verimliliğini arttırmak amacıyla diğer kimyasal oksidasyon metodlarıyla kombine olarak gerçekleştirilebilmektedir. Bunlardan biri de kimyasal tüketimini azaltan ve hem serbest hem de Me-CN komplekslerinin oksidasyonuna olanak sağlayan fotolitik ozonlama yöntemidir (Young ve Jordan, 1995). SAD ve WAD komplekslerinin bu yöntemle oksidasyon reaksiyonları belirtilmekle birlikte bu arıtım yöntemi üzerine yapılmış detaylı kinetik çalışma bulunmamaktadır.

Hem gaz hem de sıvı fazda ozon UV radyasyonunu adsorbe eder. UV ışığının varlığında ozonun sudaki bozunması; hidroksil radikallerinin oluşmasına yol açar.

$$H_2O + O_3 \xrightarrow{h\nu} 2\ OH^{\bullet} + O_{2(aq)} \qquad [2.30]$$

Oluşan hidroksil radikalleri CN^- ile reaksiyonu fotolitik peroksidasyonla aynıdır ve Denklem 2.26-2.29'da gösterilmektedir.

Suyun pH'ı arttıkça UV'nin etkisi azalmaktadır. Bazik şartlardaki çözeltide ozonun bozunması ise hidroksil iyonu katkısı ile olmaktadır. UV ışığının yoğunluğunun arttırılması da ozon bozulma hızını arttırır.

UV/O_3 prosesi, yüksek UV ışık şiddeti gerektirmesi ve her mol CN^- için 1 mol O_3 gerektirmesi sebebiyle yüksek maliyetlidir. UV/H_2O_2 işlemi ile 1 mol $OH^{\bullet}$ üretmek için gereken enerji 0,54 kWh iken UV/O_3 prosesinde daha fazla, O_3/H_2O_2 prosesinde ise 1,05 kWh değerine kadar ulaşmaktadır (Rosenfeldt ve ark., 2006).

- **Fotokatalitik Oksidasyon (UV + Yarı iletken):** Fotokatalitik oksidasyon, su içinde düşük konsantrasyonlarda bulunan kirletici maddeleri uzaklaştırmak için öne sürülen bir yöntemdir. Esas olarak bu yöntem, suda bulunan organik ve inorganik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışığının ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanır.

Fotokatalik oksidasyon organik moleküllerin, yarı iletkenler veya hidrojen peroksit gibi çeşitli kimyasal maddelerin, kısa dalga boylu UV radyasyonu ile okside olarak CO_2 ve H_2O'a dönüşmesi yöntemidir. Parçalanma hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelmektedir. Yani, fotokatalizörler veya hidrojen peroksit kısa

dalga boylu UV ışınlarla etkileştiğinde ışığı aktive ederek güçlü bir oksidan olan hidroksil radikallerini üretir, katalizörün yüzeyi kısmen pozitif yüklü davranır ve hidroksil radikallerinin oluşmasını sağlar (Denklem 2.31-2.33). Böylece oksidasyon gerçekleşir. Fotokatalitik oksidasyonda TiO_2, SnO_2, SnO, ZnO, ZnS... gibi çok çeşitli fotokatalizörler kullanılmaktadır.

$$\text{Yarı iletken} \xrightarrow{h\nu} (e^- h^+) \qquad [2.31]$$

$$H_2O + h^+ \xrightarrow{h\nu} OH^\bullet + H^+ \qquad [2.32]$$

$$OH^- + h^+ \longrightarrow OH^\bullet \qquad [2.33]$$

Bu reaksiyonlarla oluşan hidroksil radikalleri siyanürün oksidasyonunda kullanılır. Siyanürün indirgenmesiyle oluşan siyanil radikali (Denklem 2.34) hidroksil radikali ile tepkimeye girerek OCN^-'yi oluşturur (Denklem 2.35).

$$CN^- + h^+ \longrightarrow CN^\bullet \qquad [2.34]$$

$$CN^\bullet + OH^\bullet \longrightarrow OCN^- + H^+ \qquad [2.35]$$

Reaksiyonlar sonucunda oluşan CNO^- fotolitik ozonlamada Denklem 2.27-2.29'da gösterildiği şekilde oksitlenmektedir.

Biyo-oksidasyon

Genellikle biyolojik arıtım uygulamalarında doğal ve yapay biyolojik tesislerde kendi ağırlığı ile çökemeyen, asılı ya da kolloidal tanecikler ile çözünmüş organik maddelerin atıksulardan uzaklaştırılması işlemi mikroorganizmalar tarafından sağlanmaktadır. Mikroorganizmalar bu maddeleri aerobik koşullarda besin ve enerji kaynağı olarak kullanır.

Mikrobiyal faaliyetlerde en yoğun tüketilenin organik madde olması sebebiyle

biyo-prosesler ağırlıklı olarak organik madde arıtımına yönelik düşünülür. Ancak uygun besin ortamında mikroorganizmaların gerek hücre duvarında adsorplama ve gerekse metabolik alım yoluyla aralarında ağır metallerin de bulunduğu birçok inorganik bileşeni sulu ortamdan uzaklaştırabildikleri de bilinmektedir.

Madencilik atıksuları, evsel atıksulara oranla daha düşük olmakla birlikte organik madde içermektedir. Madencilik faaliyetlerinden çıkan atıksularda özellikle biyolojik arıtımın temelini oluşturan mikroorganizmalar için toksik özelliğe sahip ağır metal, Me-CN kompleksleri, sülfür gibi inorganik bileşenler bulunmaktadır. Bununla beraber literatürde madencilik faaliyetlerinden kaynaklanan atıksuların biyolojik yolla arıtımına yönelik çalışmalara da rastlanmaktadır (Van Hille ve ark.,1999).

Fotosentetik biyo-prosesler, uygulamasının kolay olması, maliyetinin düşük olması, zararsız son ürünler oluşturması ve yüksek verimle işletilebilmesi gibi avantajlarının yanısıra, organik içeriği yüksek olmayan atıksulardan inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında da etkin olmaları sebebiyle tercih edilen sistemler arasındadırlar. Ayrıca tüm siyanür formları bu yöntemle arıtılabilmektedir (Brinne, 2000).

Siyanürlerin uzaklaştırılması prosesinde bakteri, mantar, alg, küf ve bitkiler gibi çeşitli mikroorganizmalar (M/O) kullanılabilmektedir. Bu mikroorganizmalar siyanürleri çeşitli enzimler ve amino asitler yardımıyla bozundurmakta ve bozunma ürünlerini metabolik faaliyetlerinde azot ve/veya karbon kaynağı olarak kullanmaktadırlar. Biyo-oksidasyon ile bazı bakteri türleri tarafından sadece serbest siyanürler değil kompleks siyanürler ile tiyosiyanat ve oksitleme yan ürünü olan amonyak da oksitlenebilmektedir. Siyanürün aerobik şartlarda biyolojik indirgenmesi önemli bir mekanizmadır. Mikroorganizmalar siyanürü, serbest siyanürü tüketip siyanat oluşturarak metabolize ederler. Daha sonra da aerobik şartlar altında pH 7-8.5 arasında iken bu siyanatı, amonyak ve bikarbonata bozundururlar (Denklem 2.36, 2.37) (Mehling, 1989; Young ve Jordan, 1995). Me-CN kompleksleri oksitlendiklerinde NH_3, NO_3^{2-}, CO_3^{2-} gibi biyolojik olarak parçalanabilir ürünler oluşmaktadır (Denklem 2.38). Tiyosiyanat oksidasyonu da Denklem 2.39'da görülmektedir. Ancak oksidasyon sonucu oluşan bu maddelerin de alıcı ortama verilmeden önce arıtılması gerekmektedir. Bu ürünlerin de alglerin enerji üretimi ve

hücre sentezi gibi fotosentetik metabolik faaliyetleri sırasında atıksudan kolaylıkla giderilmesi mümkündür (Young ve Jordan, 1995; Akçil, 2003; Akçil ve ark., 2003; Gürbüz ve ark., 2004). Bu esnada metaller mikroorganizmalarca absorbe edilmekte ve çökeltilmektedir (Yüce, 1997; Yüce ve Önal, 1997; White ve ark., 2000; Akcil ve ark., 2003).

$$CN^- + \tfrac{1}{2}O_{2(aq)} \xrightarrow{M/O} OCN^- \qquad [2.36]$$

$$OCN^- + 3H_2O \xrightarrow{M/O} HCO_3^- + NH_4^+ + OH^- \quad (pH\ 7\text{-}8.5) \qquad [2.37]$$

$$[M^{y+}(CN)^-_x]^{y-x} + 3xH_2O + x/2O_{2(aq)} \xrightarrow{M/O} M^{y+} + xNH_4 + xHCO_3^- + xOH^- \qquad [2.38]$$

$$SCN^- + 3H_2O + 2O_{2(aq)} \xrightarrow{M/O} SO_4^{2-} + NH_4^+ + HCO_3^- + H^+ \qquad [2.39]$$

Biyo-oksidasyonun en büyük avantajı basit ve doğal bir proses olması, tüm siyanür türlerini uzaklaştırması, tehlikeli yan ürünler oluşturmamasının yanısıra ağır metalleri de uzaklaştırabilmesidir. Fakat bu yöntemin uygulanabilmesi uygun mikroorganizmanın bulunmasıyla mümkün olmaktadır (Önal ve ark., 1995; Parga ve Cocke, 2001; Gürbüz ve ark., 2004).

2.5. Siyanür'ün H_2O_2, Direkt Fotoliz ve Fotolitik Peroksidasyonda Gerçekleşen Reaksiyonları

- **Siyanürün Hidrojen Peroksit ile Reaksiyonları:** Hidrojen peroksit, serbest siyanürü ve zayıf siyanür metal komplekslerini (nikel, bakır, kadmiyum ve çinko siyanürler) oksitleyebilir (Mudder ve ark., 2001). Siyanür, hidrojen peroksit ile siyanata oksitlenir. Oluşan siyanat ortamda bulunan fazla hidrojen peroksit katalizörlüğünde hidrolize olarak zararsız son ürün olan amonyak ve karbonata dönüşür (Denklem 2.40, 2.41). Siyanatın, oksidasyonu siyanürün oksidasyonuna göre çok yavaş ilerlemektedir.

$$CN^- + H_2O_2 \rightarrow CNO^- + H_2O \qquad [2.40]$$

$$M(CN)_4^{2-} + 4\ H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow 4CNO^- + 4H_2O + M(OH)_{2(k)} \quad [2.41]$$

Çözünmüş bakır katalizörü reaksiyon hızını arttırabilir. Bakır katalizörü cevher kaynaklı olarak atıksuda bulunabilir veya reaktif bakır olarak atıksuya eklenebilir. Peroksit, tiyosiyanat giderimi için etkili değildir. Siyanür ile metal kompleksler, ortam pH'ına bağlı olarak, optimum pH 9,0-9,5'da, metal hidroksitler olarak çökeltilmektedirler. Bununla birlikte, oksidasyon prosesi, geniş pH aralıklarında iyi bir şekilde işletilebilir. Demir siyanürlerin çökeltimi için, pH <9 optimumdur. Genel olarak, diğer metallerin uzaklaştırılması, demir siyanür uzaklaştırılmasına tercih edildiği için daha yüksek pH değerleri uygulanmaktadır (Mudder ve ark., 2001). Stabil demir siyanür kompleksleri, hidrojen peroksit ile siyanata dönüştürülemez, fakat çözünemeyen bakır-demir-siyanür kompleksleri olarak çökeltilerek çözeltiden uzaklaştırılır (Denklem 2.42) (Mudder ve ark., 2001)

$$2Cu^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Cu_2Fe(CN)_{6(k)} \quad [2.42]$$

Denklem 2.41'de üretilen siyanat, hidrolizle amonyak ve bikarbonata dönüşür, düşük pH değerlerinde hidroliz hızı daha fazla olur. Normal olarak, arıtma boyunca siyanürün %10-20'si amonyağa dönüştürülür (Denklem 2.43) (Mudder ve ark., 2001).

$$CNO^- + H^+ + 2H_2O \rightarrow HCO_3^- + NH_4^+ \quad [2.43]$$

Hidrojen peroksit prosesinin avantajları; diğer kimyasal arıtmalarla kıyaslandığında mukayese edilebilir (veya daha az) ilk yatırım maliyeti, tasarım ve işletmesinin daha basit olması, siyanürün tüm formlarının uzaklaştırılabilmesi, çökelme ile ağır metallerin önemli ölçüde azaltılabilmesi, pH kontrolünün gerekmemesi, kesikli ve sürekli akış sistemlerinde uygulanabilir olması, yüksek miktarda atık çamur ve çözünmüş katılar üretmemesi ve prosesin laboratuvar, pilot ve tam ölçekli işletmelerde etkili bir şekilde kullanılması olarak sıralanabilir. Diğer yandan dezavantajlar; prosesin düşük katı madde içerikli solüsyonlarda siyanür giderimi için etkin olmasına rağmen yüksek katı madde içerikli atık çamurların

arıtımı için genel olarak uygun olmayışı, kimyasalların maliyetlerinin yüksek olması, yüksek miktarda siyanat üretilmesi, solüsyondaki amonyak konsantrasyonunun potansiyel olarak artması, prosesin amonyak ve tiyosiyanatı uzaklaştıramaması ve siyanürün geri kazanılamaması olarak sayılabilir (Mudder ve ark., 2001).

- **Siyanürün Direkt Fotolizinde Oluşan Reaksiyonları:** Suda bulunan oksijen, yüksek enerjili UV ışınlarına maruz kaldığında tek okisjen radikalini ($^{\bullet}O$) oluşturur ve Tek oksijen radikali serbest siyanürle siyanatı oluşturur (Denklem 2.44, 2.45) (Sarla ve ark., 2004).

$$O_2 + UV \rightarrow 2^{\bullet}O \quad [2.44]$$

$$CN^- + {}^{\bullet}O \rightarrow CNO^- \quad [2.45]$$

- **Siyanürün Fotolitik Peroksidasyonda Oluşan Reaksiyonları:** Yüksek enerjili UV ışınları ilk olarak ortamda bulunan hidrojen peroksiti hidroksil radikallerine çevirir (Denklem 2.46). Oluşan hidroksil radikalleri CN^- ile reaksiyona girerek siyanata (Denklem 2.47) daha sonra siyanat da zararsız son ürün olan bikarbonat ve azot gazına dönüşür (Denklem 2.48).

$$H_2O_2 + UV \rightarrow 2^{\bullet}OH \quad [2.46]$$

$$CN^- + 2^{\bullet}OH \rightarrow CNO^- + H_2O \quad [2.47]$$

$$CNO^- + 3^{\bullet}OH \rightarrow HCO_3^- + \tfrac{1}{2} N_2 + H_2O \quad [2.48]$$

Siyanatın son ürünlere oksitlenmesi 2 farklı şekilde de olabilir;

$$CNO^- + 6^{\bullet}OH \rightarrow HCO_3^- + NO_2^- + H^+ + 2H_2O \quad [2.49]$$

$$CNO^- + 8^{\bullet}OH \rightarrow HCO_3^- + NO_3^- + H^+ + 2H_2O \quad [2.50]$$

Denklem 2.49 ve 2.50 gerçekleştiğinde açığa çıkan H^+ iyonu ortam pH'ının düşmesine neden olmaktadır. Sarla ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada siyanürün

siyanata oksitlenme hızının, siyanatın son ürünlere oksitlenme hızından daha yüksek olduğu bildirilmektedir. Bu da siyanatın son ürünlere oksitlenmesinin uzun süre aldığını ve ortamda yeteri kadar hidroksil radikalinin bulunması gerektiğini göstermektedir.

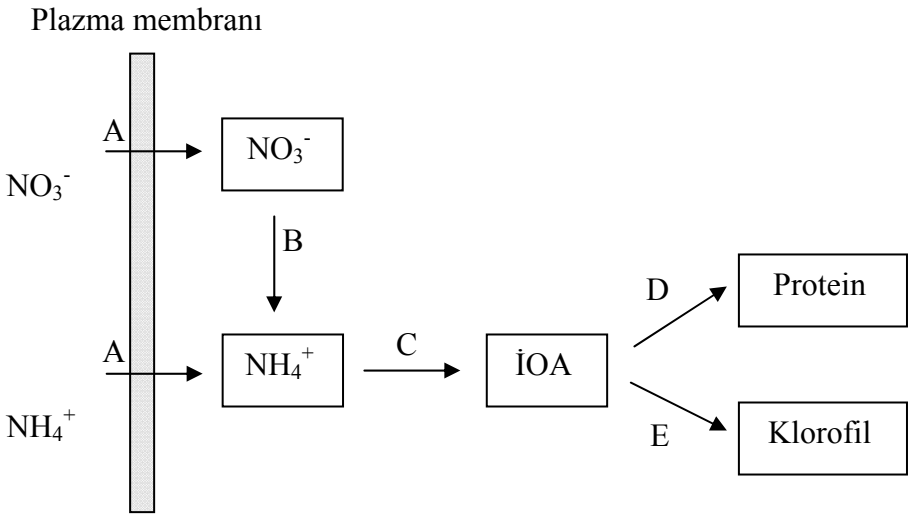
2.6. Algler ve Genel Özellikleri

Algler genellikle ototrofik olarak büyümekle birlikte hetorotrofik veya miksotrofik (ışık varlığında heterotrofik) olarak da büyüyebilirler. Ototrofik olarak büyüdüklerinde fotosentez yapan algler CO_2 ve H_2O'dan güneş ışığı yardımıyla karbonhidrat sentezleyip oksijen açığa çıkarırlar (Denklem 2.51).

$$CO_2+H_2O \xrightarrow{hv} CH_2O+ O_2 \qquad [2.51]$$

Açığa çıkan oksijen, aynı ortamda aerobik bakteri bulunması durumunda bu bakteriler tarafından kullanılarak karbonlu bileşiklerin oksitlenip karbondioksite dönüşmesinde kullanılır. Algler bu özelliklerinden dolayı bakterilerle simbiyotik olarak stabilizasyon havuzlarında kullanılırlar.

Heterotrofik şartlarda büyüyen algler, karbonlu bileşikleri parçalayarak büyürler ve azot kaynağı olarak NH_4^+, NO_3^- ya da organik azot kullanırlar. Şekil 2.4'te görüldüğü gibi NH_4^+ taşınım sistemiyle hücre içine alındıktan sonra direkt olarak indirgenmiş organik azota dönüştürülmekte, NO_3^- ise hücre içine alındıktan sonra ilave bir enzimatik reaksiyonla öncelikle NH_4^+'a dönüştürülmektedir. Oluşan indrgenmiş organik azot ise protein ve klorofil sentezinde kullanılmaktadır (Graham ve Wilcox, 2000).



Şekil 2.4. NO_3^- ve NH_4^+'un alg hücresi tarafından alınımı.(A: membran taşınım sistemi; B, C, D ve E: enzim sistemleri; İOA: indirgenmiş organik azot)

Algler büyüme ve sentez için gerekli enerjiyi, karbon kaynağı olarak CO_2'yi veya sudaki bikarbonatı kullanarak temin eder. Ayrıca içerdiği klorofil-*a* ve *b* pigmentleri katalizörlüğünde güneş enerjisinden de gerekli enerjiyi sağlar. Karanlıkta ise gerekli enerjiyi glikoz ve sakkaroz gibi organik kökenli karbon kaynaklarından temin eder. Yüksek sıcaklıkta yaşayamayan algler 20-25 ^{0}C ve pH 7 değerinde en verimli üremeyi gösterirler (Mayo, 1997; Göçhan, 1998).

Algler sıvı atıklardaki organik ve inorganik maddeleri gidermek ve asimile etmek için ekstraselüler ve intraselüler enzimlerini kullanırlar. Azot, fosfor ve iz metaller enerji tüketimi ve hücre sentezinde kullanılmak üzere giderilir veya asimile edilir. Hücre duvarında bulunan ekstraselüler enzimler kompleks molekülleri küçük ve çözünebilen yan ürünlere parçalar. Parçalanma sonucu oluşan ürünler hücre içine alınarak intraselüler enzimler tarafından enerjiye dönüştürmek üzere kullanılır (Gürbüz ve ark., 2004).

Alglerin itiyaç duyduğu elementler ve alg hücresindeki işlevleri Tablo 2.3'te yer almaktadır.

Çizelge 2.3. Alg Biyokütlesi tarafından Kullanılan Elementler ve Fonksiyonları (Graham ve Wilcox, 2000)

Element	Alg Hücresindeki Fonksiyonu/Yeri
N	Amino asitler, nukleotidler, klorofil, fikobilinler
P	ATP, DNA, fosfolipidler
Cl	Fotosentesde oksijen üretimi, trikloroetilen, perkloroetilen
S	Bazı aminoasitler, nitrogenase, thylakoid lipidler, CoA, carrageenan, agar, DMSP, biotin
Na	Nitrat reductase
Ca	Alginates, kalsiyum karbonat, calmodulin
Mg	Klorofil
Fe	Ferredoksin, cytochromes, nitrogenase, nitrat ve nitrit reductase, katalaz, glutamate synthetase
K	Agar ve carrageenan, osmotik düzenleme (iyon formunda), birçok enzim için kofaktör
Mo	Nitrat reductase, nitrogenase
Mn	Fotosistem II'nin oksijen sağlayan kompleksi
Zn	Karbonik anhydrase, Cu/Zn superoxide dismutase, alkol dehydrogenase, glutamic dehydrogenase
Cu	Plastocyanin, Cu/Zn superoxide dismutase, cytochrome oxidase
Co	Vitamin B_{12}

Arıtımlarında alg kullanılan biyolojik proseslerin önerilmesinin en önemli sebebi ise bu uygulama sırasında algin, siyanür ve Me-CN oksidasyonunda son ürün olacak olan karbon, azot formlarını ve ayrıca metalleri sudan giderebilecek potansiyelde olmasıdır. Alglerin fotosentez sırasında inorganik karbonu UV ışığı altında tüketirken farklı azot formlarını da tüketebildikleri ve ayrıca çeşitli metalleri metabolik olarak giderebildikleri literatürden bilinmektedir (Arceivala, 1970; Wilde, 1993; Vilchez, 1997; Van Hille ve ark.,1999; Skowron´ska, 2001; Akçil ve ark., 2003; Gürbüz ve ark., 2004). Algler siyanürü karbon ve azot kaynağı olarak kullanabilirler. Kimyasal oksidasyon sonrasında CN^-'ün parçalanması sonucu oluşan

NH_4^+'nın yine oksidasyonla giderilmesi için daha fazla oksidan madde kullanılması gerekmektedir. Oysa *Chlorella* ve *Scenedesmus* gibi bazı yeşil alg türlerinin amonyak kullanma yeteneğinin çok yüksek olduğu bilinmektedir (Gonzalez ve ark., 1997). Siyanürün yanısıra Me-CN komplekslerinin ayrışma reaksiyonlarının da algler tarafından gerçekleştirilebileceği bazı çalışmalarda bildirilmiştir (Young ve Jordan, 1995; White ve ark., 2000; Akçil, 2003; Akcil ve ark., 2003; Gürbüz ve ark., 2004). Ancak alglerin Me-CN giderebilme/parçalayabilme/tüketebilme özellikleri üzerine detaylı bir çalışmaya rastlanmamaktadır.

$[Zn(CN)_4]^{2-}$ ve $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin bakteriler yardımıyla %99,9 verimle biyolojik arıtımla giderilebileceği rapor edilmiştir (Patil ve Paknikar, 2000). Ancak bu çalışmalarda diğer birincil besin elementlerinin yanı sıra glikoz, molasis gibi organik karbon kaynağına ihtiyaç duyulduğu bildirilmektedir. Alg biyokütlesi ile arıtım konusunda bu tür ilave bir organik karbon kaynağına ihtiyaç duyulmamaktadır.

Cansız alg biyokütlesi üzerine biyosorpsiyonun (Figueira ve ark., 1996) yanısıra ağır metal iyonları da adsorpsiyon-absorpsiyon ve metal bağlama mekanizmalarıyla giderilebilmektedir (Ting ve ark., 1990; Holan ve ark., 1993). Metal iyonlarının alg hücreleri üzerine muhtemel toksik etkilerinin yanısıra çevresel koşullara bağlı olarak metabolik alımı (uptake) ve bağlanabilmeleri de sözkonusudur (Maeda ve Sakaguchi, 1990; Ting ve ark., 1990) ve ağır metallerin alglerle giderimine yönelik yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır (Wilde ve Benemann, 1993; Van Hille ve ark.,1999; Skowron´ska, 2001; Travieso ve ark., 2002; Akçil ve ark., 2003; Pena-Castro ve ark., 2004).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyaller

3.1.1. CN- ve Me-CN Kompleksleri

Çalışmada kullanılan CN^- ve Me-CN komplekslerini içeren su numuneleri sentetik olarak hazırlanmıştır. CN^-, $Zn(CN)_4^{2-}$, $Cu(CN)_3^{2-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$ içeren çözeltilerin hazırlanışı aşağıda yer almaktadır.

CN^- : Me-CN kompleksinin yapısında bulunan CN^-'ün ortamda tek başına davranışını belirleyebilmek amacıyla toz KCN (Merck- ≥ %96 saflıkta) 10^{-1} M stok çözelti oluşturacak şekilde hazırlanmış ve bu stoktan reaktörlere dozlama yapılmıştır.

$Zn(CN)_4^{2-}$: ProChem firmasından temin edilen, Inc markalı, toz halde bulunan ve suda çözünebilen $K_2Zn(CN)_4$ (potasyum tetracyanozincate) kullanılmıştır. 10^{-1} M stok çözeltisi hazırlanmış ve bu stok çözeltiden reaktörlere dozlama yapılmıştır.

$Cu(CN)_3^{2-}$: Toz halde bulunan KCN ve CuCN (Merck- ≥ %70 saflıkta) çözeltilerinin karışımından elde edilmiştir (Denklem 3.1, 3.2). CuCN sadece bazik ortamda çözündüğünden çözeltinin hazırlanması esnasında, çözünme gerçekleşene kadar NaOH (Merck-≥ %97 saflıkta) çözeltisi ilave edilmiştir. KCN çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra ise belirlenen hacme saf su ile tamamlanmıştır (Bose ve ark., 2002).

$$Cu^+ + 2CN^- \longrightarrow [Cu(CN)_2]^- \qquad [3.1]$$

$$[Cu(CN)_2]^- + CN^- \longrightarrow [Cu(CN)_3]^{2-} \qquad [3.2]$$

$Fe(CN)_6^{4-}$: Toz halde bulunan ve suda çözünebilen $K_4Fe(CN)_6$ (Merck- ≥ %99 saflıkta) kullanılarak hazırlanmıştır. 10^{-1} M stok çözeltiden reaktörlere dozlama yapılmıştır.

3.1.2. Fotolitik Oksidasyon Düzeneği

Direkt fotoliz çalışmaları özel olarak yaptırılan 2 ayrı fotolitik oksidasyon düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Bunlardan birinde her biri 9 watt'lık altı adet UVC lambası (254 nm), diğerinde ise her biri 3 watt'lık altı adet UVA lambası (LED: Light Emitting Diote- Işık Yayan Diyot) (395 nm) bulunmaktadır. UVC ve UVA lambalarının güçleri Research Radiometer IL1700 (International Light) dedektörü ile uzaklığa bağlı olarak ölçülmüş ve UVC lamba için ortalama $3{,}615 \times 10^{-4}$ W/cm^2, UVA lamba için ortalama $2{,}418\ 10^{-4}$ W/cm^2 olarak belirlenmiştir. Dedektör tepki aralığı 200-1600 nm'dir. Lambaların sıfırlama uzaklıkları reaktör çapından çok daha büyüktür. Deneylerde kullanılan reaktörlerin çapı 10 cm, lambaların etkin aydınlatma uzaklığı ise UVC için 35 cm, UVA için 32 cm'dir. UVC lambaları ile aydınlatma sağlanan düzenek Şekil 3.1, UVA lambaları ile aydınlatma sağlanan düzenek Şekil 3.2'de görülmektedir. Düzenekler, saniye ve dakika olarak zaman ayarı ve sıcaklık ölçümü yapılabilecek şekilde tasarlanmıştır. Düzeneklerde kullanılmak üzere yine özel olarak borosilikat cam beherler yaptırılmış ve UV lambaları beherlere tam olarak yerleşecek şekilde kesilmiş plexyglass kapağa monte edilmiştir. Lambaların etrafı quartz ceket ile kaplanmıştır. Kapak üzerinde, çözelti ekleme ve numune almayı sağlayacak küçük delikler mevcuttur. Beherler, fotolitik oksidasyon düzeneğinin altında yer alan ve karıştırma seviyesi ayarlanabilen 6'lı manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Böylece reaktörlerde tam karışım sağlanmıştır. Ayrıca UVC lambaları ısı yaydığından, reaktördeki çözeltinin sıcaklığının sabit kalmasını sağlamak amacıyla su banyosuna yerleştirilmiş ve lambalardan kaynaklanacak sıcaklık artışı önlenmiştir. UVA ışık yayan LED lambalarda ısınma sözkonusu olmadığından etrafına soğutma düzeneği kurulmamıştır. Reaktörlere dış ortamdan gelebilecek herhangi bir ışık kaynağını (gün ışığı, ortam aydınlatması vs.) ve ışık yansımasını engellemek ve reaktörlerin birbirinden etkilenmelerini önlemek amacıyla reaktörlerin dış yüzeyleri siyah kaplanmıştır.



Şekil 3.1. UVC lambalı (Fluoresan) fotolitik oksidasyon düzeneği.



Şekil 3.2. UVA lambalı (LED) fotolitik oksidasyon düzeneği.

3.1.3. Alg Biyokütlesi Stok ve Deney Düzenekleri

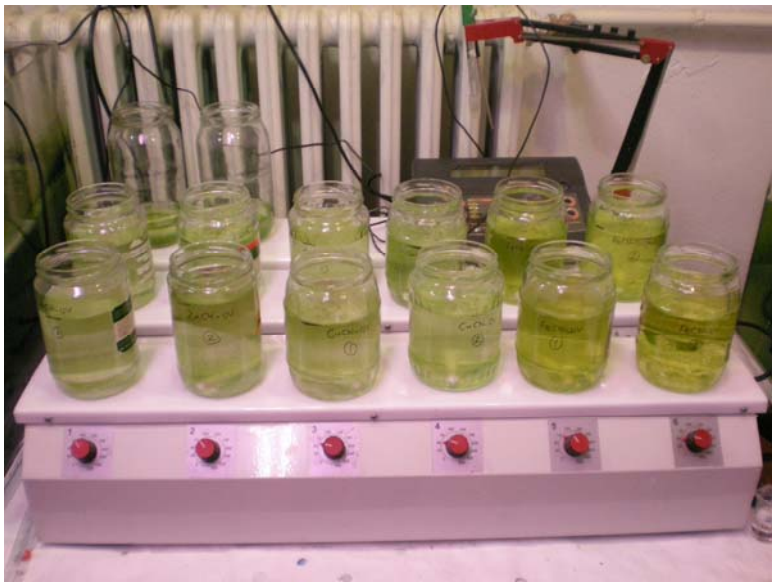
Çalışmanın alg biyokütlesiyle gerçekleştirilen kısımları, kontrollü şartların sağlandığı bir iklim odasında gerçekleştirilmiştir. Bu odanın sıcaklığı ve nemi, alglerin en uygun büyüme koşulları olan 22-25^{0}C ve %60-70 oranında sabit tutulmuştur. Odanın dışarıdan ışık alması engellenmiş, alg büyümesi için gerekli olan ışık, iki adet L 36W/77 Fluora model 1400 lumen ve dört adet 21 W/11-860 Dulux model 1155 lumen ışık yayan ve gün ışığını simüle eden lambalarla elde edilmiştir.

Bu lambalar bir zaman saatine bağlanarak, gün ışığına benzeşimi sağlayacak şekilde periyodik olarak yanıp sönmesi sağlanmıştır.

Deneylerde yeşil alg türleri ve özellikle de *Chlorella vulgaris* ağırlıklı alg biyokütlesi kullanılmıştır. İklim odasına yerleştirilmiş 50x50x40 cm boyutlarında plexyglass tanklarda alg biyokütlesi çoğaltılmış ve stoklanmıştır (Şekil 3.3). Diğer deneyler için 500 mL hacimli cam reaktörler kullanılmıştır. Bu reaktörler manyetik karıştırıcı düzeneğine yerleştirilmiş ve düşük hızda karışımla algin sıvı bileşenlerle teması sağlanmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.3. Stok tankı.



Şekil 3.4. Deneylerinin gerçekleştirildiği reaktörler.

3.1.4. Besin Çözeltisi

Alg büyümesi için gerekli besin çözeltisi bileşimi Çizelge 3.1'de verilmektedir. Stok tankında ve reaktörlerde gerekli besin konsantrasyonlarını sağlamak için her bir çözelti daha yüksek derişimlerde stok olarak hazırlanmış ve reaktörlere Çizelge 3.1'de belirtilen konsantrasyonları sağlayacak şekilde dozlama yapılmıştır.

Çizelge 3.1. Alg Biyokütlesinin Besin Çözeltisi Bileşimi (Dilek ve ark., 1999)

Çözelti Bileşimi	Konsantrasyonu, mg/L
NH_4Cl	5241,7
KH_2PO_4	4,9
K_2HPO_4	5
$MgSO_4.7H_2O$	5
$CaCl_2.H_2O$	3,357
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$	1,6
H_3BO_3	0,5
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$	0,4
$MnSO_4.H_2O$	0,2805
$ZnSO_4.7H_2O$	0,2097
$CoCl_2$	0,071
$CuSO_4.5H_2O$	0,01
Thiamine-HCl	2
Tris base	40,2

3.2. Metotlar

3.2.1. Deneysel Yöntem

Çalışma kapsamında deneyler üç ana kısımda gerçekleştirilmiştir. Bunlar;

- CN^- ve $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Cu(CN)_3]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ komplekslerinin fotolitik oksidasyonu,
- CN^- ve $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Cu(CN)_3]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ komplekslerinin ve bu komplekslerin yapısında bulunan Zn^{2+}, Cu^+ ve Fe^{2+} metallerinin alg reaktöründeki davranışının incelenmesi,
- Fotolitik oksidasyon ön işleminin alg reaktörleriyle kombine edilmesi

şeklindedir.

3.2.1.1. CN^- ve $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Cu(CN)_3]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ komplekslerinin fotolitik oksidasyonu

Fotolitik oksidasyon çalışmaları direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon olmak üzere iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Direkt fotoliz kısmında ön denemelerde öncelikle farklı başlangıç konsantrasyonlarında WAD Me-CN kompleksleri ile çalışılmıştır. 10^{-4} M, 10^{-3} M ve 10^{-2} M olmak üzere üç farklı konsantrasyonda çözeltiler hazırlanarak direkt fotoliz işlemine tabi tutulmuştur. $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ve $[Cu(CN)_3]^{2-}$ kompleksleriyle gerçekleştirilen denemelerden sonra farklı konsantrasyonlarda yapılan çalışmaların belirgin farklılıklar göstermemesi nedeniyle ortalama konsantrasyon olan 10^{-3} M seçilerek fotolitik oksidasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Direkt fotoliz çalışmalarında pH etkisini ve optimum pH şartlarını belirlemek için 4 farklı pH değerinde çalışılmıştır. CN^-, asidik koşullarda HCN gaz formuna dönüşerek çözeltiden uzaklaştığı için deneylerde alkali pH değerlerinde ve çözeltinin orijinal pH değerinde çalışılmıştır;

- KCN için çalışılan pH değerleri 9,5, 10,5, 11,5, 12,5,
- $[Zn(CN)_4]^{2-}$ kompleksi için çalışılan pH değerleri 9,3, 10, 11, 12,
- $[Cu(CN)_3]^{2-}$ kompleksi için çalışılan pH değerleri 9,5, 10,5, 11,5, 12,5,

- $[Fe(CN)_6]^{4-}$ kompleksi için çalışılan pH değerleri 9,2, 10, 11, 12'dir.

10^{-3} M Me-CN çözeltileri hazırlanmış ve orijinal pH değeri ilk reaktörün pH değeri olacak şekilde pH değerleri 0,1 veya 1 M NaOH çözeltisi ile ayarlanarak 500 mL Me-CN çözeltileri reaktörlere konulmuştur. UVA ve UVC düzeneklerinde eşit şartlar sağlamak için çözelti tek seferde hazırlanmış ve reaktörlere paylaştırılmıştır. Çözeltiler reaktörlere konulduktan sonra lambaların zaman ayarları yapılmış ve lambalar ile manyetik karıştırıcılar aynı anda çalıştırılmaya başlanmıştır. Başlangıçta ve belirli aralıklarla numuneler alınmıştır. UVC düzeneğinde yer alan reaktörleri oda sıcaklığında tutmak için su banyosundaki suyun sıcaklığı kontrol edilmiştir. UVA düzeneğindeki lambaların özelliğinden dolayı reaktörlerde sıcaklık artışı olmamıştır. Alınan numunelerde toplam CN, serbest CN, ağır metal (Zn^{2+}, Cu^{+}, Fe^{2+}) analizleri yapılmış ve reaktörlerin son pH değerlerine bakılmıştır.

Direkt fotoliz çalışmaları sonuçları esas alınarak optimum pH değeri belirlenmiş ve fotolitik peroksidasyon çalışmaları bu pH değerinde gerçekleştirilmiştir. Fotolitik peroksidasyon çalışmaları 6 farklı H_2O_2 dozunda yapılmıştır. 10^{-3} M çözelti hazırlanarak pH değeri direkt fotolizde belirlenen pH değerine ayarlanmıştır. pH'sı ayarlanan çözelti reaktörlere konulmuştur. Düzenekte yer alan zaman saatlerinin ayarlaması yapılmıştır. Literatürde H_2O_2 için geniş doz aralıkları verilmektedir. Bu dozları kapsayacak şekilde seçim yapılarak geniş aralıkta çalışılmıştır. Ayrıca H_2O_2 dozunun bir üst limiti olduğu ve bu limitin üzerinde H_2O_2'in hidroksil radikalleri ile tepkimeye girdiği, bu nedenle de giderim veriminin düştüğü rapor edilmekte ve çeşitli çalışmalarda bu dozun 80 mM olduğu görülmektedir (Sarla ve ark., 2004; Mudliar ve ark., 2009).

Reaktör içindeki H_2O_2 konsantrasyonları 1, 10, 20, 40, 60 ve 80 mM olacak şekilde daha önce hazırlanan stok H_2O_2 çözeltilerinden 10'ar mL ilave edilerek lambalar ve manyetik karıştırıcılar aynı anda çalıştırılmıştır. Başlangıçta ve belirli aralıklarla numuneler alınmıştır. Alınan bu numunelerde toplam CN, serbest CN, ağır metal (Zn^{2+}, Cu^{+}, Fe^{2+}), kalıntı H_2O_2 analizleri yapılmış ve reaktörlerin son pH değerlerine bakılmıştır.

3.2.1.2. CN^- ve $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Cu(CN)_3]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ komplekslerinin ve bu komplekslerin yapısında bulunan Zn^{2+}, Cu^+ ve Fe^{2+} metallerinin alg reaktöründeki davranışının incelenmesi

Alg Biyokütlesinin Çoğaltılması ve Stoklanması

Chlorella vulgaris ağırlıklı alg kültürü, Çizelge 3.1'de verilen besin çözeltisi yardımıyla Şekil 3.3'te görülen tanklarda kesikli sistemle beslenerek çoğaltılmış ve stok hale getirilmiştir. Bu stok tankından alınan aşı alg kültürü, siyanüre adapte alg biyokütlesi elde etmek üzere başka tanklara aşılanmış ve burada 10^4 mg/L konsantrasyonda stok KCN çözeltisi artan dozlarda kullanılarak alg biyokütlesi siyanüre adapte edilmiştir.

Siyanüre adaptasyon çalışmaları iki türlü gerçekleştirilmiştir. Bunlardan ilki Çizelge 3.1.'de belirtilen NH_4Cl çözeltisinin tanka ilave edilmediği "azotsuz siyanür tankı", diğeri ise tüm besin çözeltilerinin kullanıldığı "azotlu siyanür tankı"dır. Tanklarda siyanür konsantrasyonları 0,5 mg/L'den başlayıp kademeli olarak arttırılarak 5 mg/L seviyesine kadar çıkarılmıştır. Ancak "azotsuz siyanür tankı"nda sürekli ve kalıcı alg biyokütlesi elde edilememiştir.

Her üç stok tankında da kesikli sistemde alg biyokütlesi istenilen yoğunluğa ulaştığında katı alıkonma süresi 20 gün olacak şekilde sürekli besleme sistemine geçilmiştir. Yapılan ön denemelerde alg biyokütlesinin 20 günlük zaman diliminde ortama adapte olarak logaritmik büyüme fazına ulaştığı belirlenmiştir. Buna göre stok tankında 20 gün alıkonma süresi sağlayacak şekilde alg biyokütlesinin hızlı bir şekilde çoğalması sağlanmıştır. Bu sisteme uygun olacak şekilde tanklardan hergün belirli miktarda alg biyokütlesi atılmış ve besin çözeltisi ile besleme yapılmıştır. Ortam koşullarına adaptasyonu sağlanan ve çoğaltılan algler deneysel çalışmalar için kullanılmıştır.

Siyanür Giderimi ve Kinetiği Çalışmaları

Bu çalışma kapsamında hem azotlu hem de azotsuz siyanür tankında çoğaltılan ve 5 mg/L CN^- konsantrasyonuna adapte edilen algler kullanılmıştır. Deneyin

gerçekleştirildiği reaktör hacmi 500 mL'dir. Bu reaktöre aşı alg kültürü ve besin çözeltisi ilave edilmiştir. Reaktöre başlangıçta dozlanan CN^- konsantrasyonu ise 5 mg/L'dir. Reaktör karıştırma düzeneğine yerleştirilmiş, böylelikle reaktör içinde sürekli bir hareket sağlanmıştır. Siyanürün düşük pH değerlerinde HCN gazı oluşturmasını engellemek için günlük olarak pH ölçümü yapılmış ve pH değeri 7'nin üzerinde tutulmuştur. Reaktörden belli aralıklarla numuneler alınarak pH, alkalinite, siyanür (CN^-), klorofil-*a*, toplam inorganik karbon (TIC), toplam kjeldahl azotu (TKN), amonyak azotu (NH_3-N), nitrat azotu (NO_3-N) ve toplam fosfor (TP) analizleri yapılmıştır.

Ayrıca oluşturulan başka bir reaktörde içinde alg biyokütlesi olmaksızın CN^- değişimi izlenmiştir. Bu kontrol reaktörüne 5 mg/L CN^- konsantrasyonu oluşturacak şekilde KCN çözeltisi dozlanmış ve CN^- analizi yapılmıştır.

Siyanür Eşik Seviyesinin Belirlenmesi

Alg biyokütlesinin maksimum hangi siyanür konsantrasyonuna kadar yaşayabileceğinin belirlenmesi için siyanüre adapte azotlu ve azotsuz siyanür tankından aşı alg alınmış, besin çözeltisi ilave edilmiş ve 500 mL hacminde reaktör oluşturulmuştur. Reaktördeki siyanür konsantrasyonu 5 mg/L'den başlatılmış ve 10 gün arayla arttırılmıştır. HCN oluşturma tehlikesi gözönüne alınarak reaktördeki pH değeri günlük olarak kontrol edilmiş ve pH değerinin 7'in üzerinde kalması sağlanmıştır. Belirli aralıklarla reaktörlerden alınan numunelerde pH, alkalinite, CN^-, klorofil-*a*, TIC, TKN, NH_3-N, NO_3-N, TP analizleri yapılmıştır.

Metal Giderimi ve Kinetiği Çalışmaları

Metaller için giderim ve kinetik çalışmanın yapılabilmesi için 500 mL hacminde üç adet reaktör oluşturulmuştur. Reaktörlere stok tankından aşı alg kültürü alınmıştır. Bu reaktörlere besin çözeltisi ilave edilmiş ve birinci reaktöre 0,5 mg/L Zn^{2+}, ikinci reaktöre 0,5 mg/L Cu^+, üçüncü reaktöre ise 0,5 mg/L konsantrasyonunda Fe^{2+} ilave edilmiştir. Kesikli sistemde çalıştırılan reaktörlerde metal konsantrasyonları 10 günlük zaman aralıklarında arttırılarak 5 mg/L (alg

biyokütlesinin tolere edebildiği maksimum metal konsantrasyonu olduğu için) konsantrasyona kadar çıkarılmış ve son dozlamanın yapıldığı günden itibaren reaktörden numuneler alınarak sistem takip edilmeye başlanmıştır. Alınan numunelerde pH, klorofil-*a* ve ağır metal (Zn^{2+}, Cu^{+}, Fe^{2+}) analizleri yapılmıştır.

Metal Eşik Seviyesinin Belirlenmesi

Çalışmanın bu bölümünde, çalışılacak her üç metale adapte alg biyokütlesi bulunmadığı için ilk olarak adaptasyon çalışması yapılmış ve bu alg biyokütlesinin hangi metal konsantrasyonlarına kadar yaşayabildiğinin belirlenmesine çalışılmıştır. Bu amaçla 500 mL hacminde üç adet reaktör oluşturulmuştur. Reaktörlere stok tankından aşı alg kültürü alınmıştır. Bu reaktörlere Çizelge 3.1.'de verilen konsantrasyonlarda besin çözeltisi ilave edilmiş ve birinci reaktöre 0,5 mg/L Zn^{2+}, ikinci reaktöre 0,5 mg/L Cu^{+}, üçüncü reaktöre ise 0,5 mg/L konsantrasyonunda Fe^{2+} ilave edilmiştir. Kesikli sistemde çalıştırılan reaktörlerde metal konsantrasyonları 10 günlük zaman aralıklarında arttırılarak alg biyokütlesinin ölüm fazına kadar deneye devam edilmiştir. Alınan numunelerde pH, klorofil-*a* ve ağır metal (Zn^{2+}, Cu^{+}, Fe^{2+}) analizleri yapılmıştır.

Me-CN Kompleksleri Eşik Seviyesinin Belirlenmesi

$[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Cu(CN)_3]^{2-}$, $[Zn(CN)_4]^{2-}$ kompleksleri fotolitik oksidasyon ön işleminden geçirildikten sonra alg reaktörlerine besleneceğinden, alglerin yaklaşık olarak hangi konsantrasyonlarda Me-CN kompleksine kadar yaşayabileceğinin belirlenmesi için her üç Me-CN kompleksi için altı adet kesikli, altı adet de sürekli sistemle çalışan reaktör oluşturulmuştur. Reaktörler, hacim ve çalışma koşulları/ortamı bakımından öncekilerle özdeştir. Reaktörlere, aşı alg kültürü ve besin çözeltisine ilave olarak belirli aralıklarla artan dozlarda Me-CN kompleksi eklenmiştir. Her bir Me-CN kompleksi için iki paralel reaktör kullanılmıştır. Reaktörlerden alınan numunelerde klorofil-*a*, NH_3-N, TKN, NO_3-N, TP, toplam ve serbest CN^{-}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (sadece $[Fe(CN)_6]^{4-}$ için oluşturulan reaktörlerden alınan numunelerde), alkalinite, pH ve ağır metal (Fe^{2+}, Cu^{+}, Zn^{2+}) analizleri yapılmıştır.

Kesikli sistemle gerçekleştirilen çalışmanın ardından her bir Me-CN kompleksi için sürekli sistemle çalışan alg reaktörleri oluşturulmuştur. Bu çalışmayla, kesikli sistemle elde edilen bulgularla sürekli sistemle elde edilen bulguların kıyaslamasını yapmak amaçlanmıştır. Her gün reaktörden 20 mL karışık sıvı atılıp aynı hacimde, Çizelge 3.1'de belirtilen konsantrasyonları sağlayacak şekilde besin çözeltisi ve Me-CN kompleksi beslenmiştir. Me-CN kompleksi çözeltilerinin konsantrasyonları 1,06 mg/L $[Fe(CN)_6]^{4-}$, 0,71 mg/L $[Cu(CN)_3]^{2-}$, 0,85 mg/L $[Zn(CN)_4]^{2-}$'dir.

Kesikli sistemle oluşturulan alg reaktörlerinden numuneler alınırken Me-CN beslemesinin yapılan günlerde hem besleme öncesinde hem de besleme sonrasında numune alınmıştır. Bu şekilde kesikli sistemde iki besleme arasında geçen bir hafta sürede ne kadar giderim gerçekleştiğini belirlemek mümkün olmuştur. Yani besleme sonrasında reaktördeki siyanür ve metal konsantrasyonlarıyla bir sonraki besleme gününde besleme öncesinde reaktördeki siyanür ve metal konsantrasyonları belirlendiğinden, giderim hızlarının hesaplanmasına olanak sağlamıştır.

3.2.1.3. Fotolitik Oksidasyon Ön İşleminin Alg Reaktörleriyle Kombine Edilmesi

3.2.1.1. bölümünde açıklanan $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Cu(CN)_3]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ komplekslerinin fotolitik oksidasyonunda (direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon) optimum pH, aydınlanma süresi, H_2O_2 dozu seçilerek, her bir Me-CN kompleksi seçilen bu koşullarda direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon ön işlemlerine maruz bırakılmıştır. Daha önce belirtildiği gibi fotolitik oksidasyon işlemlerinde amaç me-CN komplekslerinin tamamen arıtmını sağlamak değil Me ve CN formlarına ayrıştırmaktır. Bu ön işlemlerden geçirilen Me-CN kompleksleri iklim odasında 3.1.3. bölümünde açıklanan ve içinde alg biyokütlesi ve besin çözeltisi bulunan reaktör düzeneklerine eklenmiş ve arıtımın ikinci kısmı gerçekleştirilmiştir. Alg reaktörlerinden belirli zaman aralıklarında numuneler alınarak klorofil-*a*, NH_3-N, TKN, NO_3-N, TP, toplam ve serbest CN^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (sadece $[Fe(CN)_6]^{4-}$ için oluşturulan reaktörlerden alınan numunelerde), alkalinite, pH ve ağır metal (Fe^{2+}, Cu^+, Zn^{2+}) analizleri yapılmıştır.

3.3. Analiz Yöntemleri

pH: SELECTA marka pH metre ile ölçülmüştür (4500 H^+) (APHA/AWWA/WEF, 2005) . Oksidasyon prosesleri sırasında pH kontrolü oldukça önemlidir. CN^-, pH değerleri değiştikçe değişik formlara dönüştüğünden bunun kontrolünün yapılması çalışma bütününde önemlidir.

Ağır Metaller: GBC marka SensAA model atomik absorpsiyon spektrometresinde Ekstraksiyon/Hava-Asetilen Alev Metodu (3111 C) ile ölçülmüştür (APHA/AWWA/WEF, 2005). Çalışma kapsamındaki Me-CN komplekslerinin oksidasyon prosesleriyle parçalanmasından açığa çıkan Zn^{2+}, Cu^+ ve Fe^{2+} metallerinin konsantrasyon değişimlerini belirleyebilmek amacıyla ağır metal analizleri yapılmıştır.

CN^- Analizi: Skalar marka SAN^{++} model analizör ile Low Power UV Digestion Metoduyla (TCN-LPUD) ölçülmüştür (EPA Metod 335.3, 1983). Me-CN komplekslerinin yapısında bulunan CN^- konsantrasyonunu belirlemek amacıyla toplam ve serbest CN^- analizleri yapılmaktadır. Çalışmanın ana unsurunu oluşturan CN^- analizinin güvenilir bir yöntemle gerçekleştirilmesi önem taşımaktadır. Belirtilen bu metot serbest siyanür ile WAD Me-CN ($Zn(CN)_4^{2-}$, $Cu(CN)_3^{2-}$) komplekslerinin analizi için EPA tarafından geliştirilip önerilmiş olan ve literatürde yapılmış kıyaslama çalışmalarında (Zheng ve ark., 2003) da doğruluğu ve güvenilirliği rapor edilmiş olan bir yöntemdir.

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ kompleksi: Low Power UV Digestion Metoduyla SAD (kuvvetli asitte parçalanabilen) Me-CN kompleksleri $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ölçülememektedir. Bu sebeple çalışma kapsamında yer alan $[Fe(CN)_6]^{4-}$ kompleksi sağlıklı bir yöntem olarak önerilen spektrofotometrik yöntemiyle ölçülmüştür (Snell ve Snell, 1949). Bu yöntemde, 2 mL numuneye (en az 0,2 mg CN^- içeren) %0,5'lik $FeSO_4$ çözeltisinden 0,5 mL eklenir ve 10 dakika karıştırılır. Karıştırılan numune 60-80 ^oC'deki su banyosunda 2-3 dakika ısıtılır. Su banyosundan alınan numuneler oda sıcaklığında

soğutulduktan sonra %0,1'lik $FeCl_3$ çözeltisinden 0,15 mL eklenir ve numune pH'ı 7'nin altına düşünceye kadar HCl eklenir (1/4 HCl çözeltisinden, 1 mL). Numuneler renksizleşene kadar su banyosunda ısıtılır ve oda sıcaklığında soğutulur. Numunelerin 520 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunur ve kalibrasyonla konsantrasyona çevrilir. Bu çalışmada kalibrasyon eşitliği y=0,0058x (R^2: 0,9955) olarak bulunmuştur.

Kalıntı Hidrojen Peroksit Tayini: Fotolitik peroksidasyon deneylerinde, dozlanan peroksitin reaktör içinde ne kadar bakiye bıraktığını belirlemek amacıyla kalıntı peroksit tayini yapılmıştır. Kalıntı H_2O_2 konsantrasyonu Çözelti A (5 g potasyum hidrojen ftalat tartılarak 250 mL saf suda çözülür) ve Çözelti B (16,5 g KI, 0,5 g NaOH, 0,05 g amonyum molibdat tetrahidrat tartılarak 250 mL safsuda çözülür) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Mahiroğlu ve ark., 2009). 10 mL'lik tüpe 2,5 mL Çözelti A ve 2,5 mL Çözelti B eklenmiş numedeki peroksit konsantrasyonuna bağlı olarak 1-5 mL arasında numune ilave edilmiş ve 10 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır. Bekletmeden 352 nm dalga boyunda absorbans değeri okunmuştur. Bu çalışmada absorbansın konsantrasyona dönüştürülmesi için yapılan kalibrasyon deneylerinden eğrinin denklemi y= 0,00955x (R^2: 0,9996) olarak bulunmuştur.

Toplam Kjeldahl Azotu (TKN) Tayini: Besin çözeltisi bileşiminde (NH_4Cl) ve CN'ün yapısında bulunan azotun deneyler sırasında TKN formundaki konsantrasyonunu belirlemek amacıyla Kjeldahl Azot Tayin Cihazında, 4500-N_{org} Makro Kjeldahl metoduyla ölçülmüştür (APHA/AWWA/WEF, 2005). Numune K_2SO_4 ve $CuSO_4$ içeren parçalama çözeltisi eklenerek digestion işlemi uygulanmış ve daha sonra alkali ortamda fenol ftalein indikatörü eşliğinde distile edilmiş ve distilat H_3BO_3 içinde toplanmıştır. Toplanan distilata metilen mavisi ve metil kırmızısı indikatörü eklenerek 0,02 N H_2SO_4 ile titre edilmiştir.

NH_3-N Tayini: Alg biyokütlesi için en önemli besin kaynağından biri olan NH_3-N Kjeldahl Azot Tayin Cihazında 4500-NH_3 E titrimetrik metoduyla ölçülmüştür (APHA/AWWA/WEF, 2005). Numuneye borat tamponu ve numunede

besin çözeltisi bileşimine bulunan NH_4Cl'den kaynaklanan klor bulunduğu için girişimi engelleyici sodyum tiyosülfat çözeltisi eklenmiş ve alkali ortamda distilasyon yapılmıştır. Elde edilen distilat H_3BO_3 çözeltisi içinde toplandıktan sonra metilen mavisi ve metil kırmızısı indikatörü eklenerek 0,02 N H_2SO_4 çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.

NO_3^--N Tayini: Alg biyokütlesi için diğer bir inorganik azot kaynağı olan NO_3-N'nun analizleri 352.1 No'lu kolorimetrik brusin metodu kullanılarak tayin edilmiştir (EPA, 1971). Numuneye H_2SO_4 çözeltisi ve Brusin-Sülfanilik asit çözeltisi ilave edildikten sonra 100 ^{0}C'de su banyosunda kaynatılmış ve absorbans değerleri okunmuştur. Bu yöntemde doğal bir madde olan brusin nitrat ile sarı renkli bir çökelek oluşturduğundan oluşan sarı rengin koyuluğu nitrat miktarını göstermektedir. Numunenin 410 nm'de absorbans değeri okunmuştur. Konsantrasyonları hesaplamak için elde edilen kalibrasyon eğrisinin denklemi y=0,5068x (R^2:0,9944) olarak bulunmuştur.

Toplam Fosfor (TP) Tayini: Alg biyokütles için önemli besin elementlerinden biri olan fosfor, Sülfürik asit- nitrik asit digestion metodu (4500-P D) ile ölçülmüştür (APHA/AWWA/WEF, 2005). Numunelere derişik sülfürik asit ve nitrik asit ilave edilmiş ve ısıtılmıştır. Daha sonra numunelere amonyum molibdat ve kalay klorür eklenmiş ve 10 dk'dan az 12 dk'dan fazla beklemeden 690 nm'de absorbans değerleri okunmuştur. Konsantrasyonları hesaplamak için kalibrasyon eğrisi denklemi y=0,4348x (R^2:0,9912) olarak bulunmuştur.

Toplam İnorganik Karbon (TIC) Tayini: CN^-'ün yapısında bulunan karbon ve CN^-'ün alg reaktörlerinde parçalanması sonucu açığa çıkan HCO_3^- inorganik karbon ve CO_2 kaynağıdır. Bunlardan kaynaklanan TIC'un alg reaktörlerindeki değişimini belirlemek amacıyla TIC analizi yapılmıştır. Numunelerin TIC analizleri Shimadzu TOC-V_{CPH} Model TOC analizöründe yüksek sıcaklıkta yakma metodu (5310-B) ile yapılmıştır (APHA/AWWA/WEF, 2005).

Klorofil-*a* (Chl-*a*) Tayini: Reaktörlerde bulunan alg biyokütlesinin konsantrasyonunu belirlemek amacıyla yapılmıştır. Numunelerin klorofil-*a* konsantrasyonları aseton ekstraksiyon yöntemi (10200-H) kullanılarak belirlenmiştir (APHA/AWWA/WEF, 2005). Numune cam elyaf filtre kağıdından (Adventec marka, Katalog no: GC5050MM) süzülmüş ve filtre kağıdı vesine kabına koyularak üzerine aseton ve $MgCO_3$ çözeltisi eklenmiştir. Cam elyaf filtre kağıdı cam bagetle parçalandıktan sonra içi su dolu bir kapta en az iki saat +4 ^{0}C'de bekletilmiştir. 2 saat sonunda numune filtre kağıdından süzülerek 664 ve 750, 0.1 N HCl ile asitlendikten sonra da 750 ve 665 nm dalga boyunda absorbansları okunmuş ve Denklem [3.3]'e göre klorofil-*a* konsantrasyonu hesaplanmıştır.

$$Chl-a = \frac{26.7 * (b-a) * L_{ekstrakt}}{(m^3\ numune) * (cm\ ışık\ yolu)} \qquad [3.3]$$

a: 665 nm'deki absorbans değeri – 750 nm'deki absorbans değeri

b: 664 nm'deki absorbans değeri – 750 nm'deki absorbans değeri

Alkalinite Tayini: CN^-'ün parçalanmasından açığa çıkan HCO_3^- alkaliniteye neden olmaktadır. Mikrobiyal aktivite nedeniyle gerçekleşen alkalinite miktarındaki değişimi belirlemek amacıyla yapılmıştır. Numunelerin alkalinite değerleri Titrasyon Metoduna (2320 B) göre mg $CaCO_3$/L cinsinden bulunmuştur (APHA/AWWA/WEF, 2005). Bu metot fenol ftalein ve metil oranj indikatörü varlığında 0,02 N H_2SO_4 çözeltisi ile titrasyon esasına dayanmaktadır.

Alg Görüntüleme: Alg reaktörlerinde deney başlangıcında ve sonunda alg biyokütlesinde meydana gelen değişimi belirlemek amacıyla Olympus marka BX51T-32P01 model dijital kamera ataşmanlı trinoküler araştırma mikroskobu ile görüntüleme işlemi yapılmıştır.

3.4. Kinetik Hesaplamalar

3.4.1. Konsantrasyon değişiminin belirlenmesi

Deneyler esnasında reaktörlerde izlenen parametrelerin konsantrasyonlarının zamana karşı grafiği çizilerek, ilgili parametrenin reaktördeki değişimi belirlenmiştir.

3.4.2. Giderim ve oluşum düzeylerinin belirlenmesi

Konsantrasyon-zaman değişim grafiği ve datalardan faydalanarak, reaktörde izlenen parametrelerin birim zamanda oluşum veya giderim miktarları belirlenmiştir. Parametrelerin giderim veya oluşum düzeyleri kütle/hacim.zaman biriminden ifade edilmektedir.

3.4.3. Reaksiyon kinetiği

Reaksiyonda belli bir verimi sağlamak için gereken süreyi (bekleme süresi) ve bu süreye bağlı olarak reaktör hacmini belirlemek için reaksiyon hızının formüle edilmiş şeklinden yararlanılır. Bu matematiksel ifadeyi elde etme ve çözme ile ilgili işlemlerin bütünü reaksiyon kinetiği olarak tanımlanır. Kinetik, hareketle ilgili bir çalışmadır. Özellikle, kimyasal reaksiyonların hızının ölçümüyle ve yorumlanmasıyla ilgilidir. Reaksiyon, bir ürünün başka bir ürüne dönüşmesidir ve bu dönüşüm esnasında gerçekleşen olayların nasıl, ne hızda gerçekleştiği ve hangi maddeye dönüştüğü, kimyasal kinetiğin konusudur.

Hız ve düzey kavramları, birim reaktör hacminde, reaksiyon yoluyla ortaya çıkan ve ortadan kaybolan maddenin molar dönüşme hızını ifade eder. Maddenin korunumu ve kütle dengesi prensiplerinden hareketle herhangi bir maddenin bir ortamda zamana bağlı olarak kütlesinde veya hacminde meydana gelen değişiklik reaksiyon düzey eşitliği Denklem 3.4 ile ifade edilir (Metcalf&Eddy 2003).

$r = dc/dt = k.C^n$ (Metcalf&Eddy 2003) [3.4]

r: reaksiyon düzeyi, k: Reaksiyon hız sabiti, C: Konsantrasyon, n: Reaksiyon derecesi

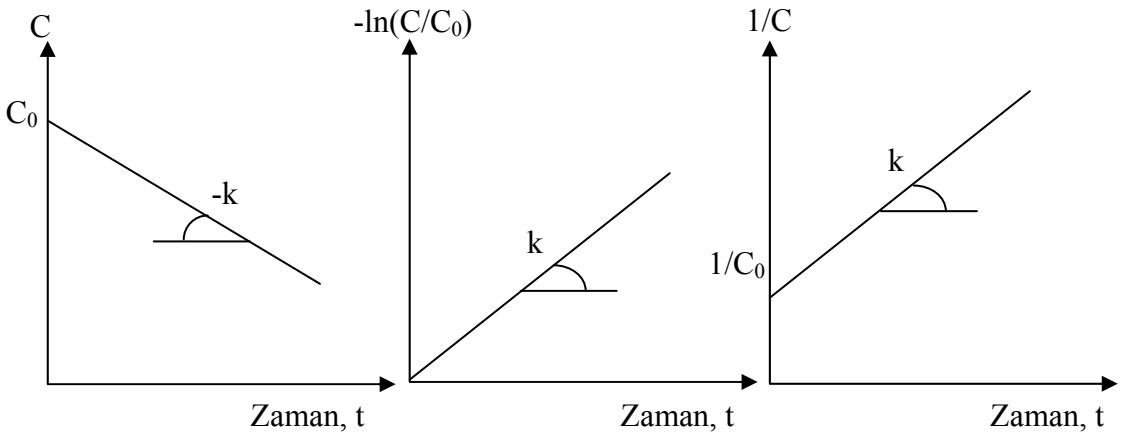
Reaksiyonlar genelde sıfırıncı, birinci veya ikinci derece olmak üzere üç düzeyde gerçekleşebilmektedir. Eğer herhangi bir reaktif maddenin derişimi ile reaksiyon hızı arasında bir bağıntı yoksa reaksiyon sıfırıncı derecedendir. Birim zamandaki değişim miktarı hep aynıdır. Bir bileşende zaman içinde meydana gelen artma ya da azalma şeklindeki değişimin o bileşenin ortamda bulunduğu miktarla doğru orantılı olması birinci dereceden reaksiyon olarak tanımlanmaktadır. Zamana bağlı olarak meydana gelen değişimin, bileşenin ortamdaki miktarının karesiyle doğru orantılı olduğu yani reaksiyon hızının önemli ölçüde ortamdaki madde miktarına bağlı olduğu reaksiyonlar ikinci dereceden reaksiyonlar olarak tanımlanmaktadır (Metcalf&Eddy 2003).

Reaksiyonun kaçıncı dereceden olduğu korelasyon katsayısına (R^2) göre belirlenmektedir. Reaksiyon kinetiği çalışmalarında derece ve hız sabitinin belirlenebilmesi amacıyla sıfırıncı, birinci ve ikinci derece için doğrusallaştırılmış eşitliklerden yararlanılarak grafikler çizilip R^2 değerinin 1'e yakın olduğu reaksiyon derecesi kabul edilmektedir. Reaksiyon derecesine göre reaksiyonun düzey eşitliği ve reaksiyon hız sabitinin birimi değişiklik göstermektedir (Çizelge 3.2). Bu üç reaksiyon türüne ait grafik gösterimi Şekil 3.5'te yer almaktadır.

Çizelge 3.2. Reaksiyon Derecelerinin Düzey Eşitlikleri

Reaksiyon derecesi	Reaksiyon eşitliği	Doğrusallaştırılmış reaksiyon eşitliği	Hız sabiti (k) birimi
0.	$r = dC/dt = k$	$C-C_0 = -kt$	kütle/hacim.zaman
1.	$r = dC/dt = kC$	$\ln (C/C_0) = -kt$	1/zaman
2.	$r = dC/dt = kC^2$	$(1/C)-(1/C_0) = kt$	hacim/kütle.zaman

r : Reaksiyon düzeyi, C: Konsantrasyon, C_0: Başlangıç konsantrasyonu, t : Zaman, k: Hız sabiti



Şekil 3.5. Doğrusallaştırılmış 0., 1. ve 2. derece hız eşitliklerinin grafiksel ifadesi.

Birinci derece reaksiyonlar tek bileşenli sistemlerde görülürken ikinci derece reaksiyonlar iki bileşenli sistemlerin kinetiğini belirler. Bu çalışmanın alg biyokütlesi ile gerçekleştirilen bölümlerinde 0., 1., 2. derece reaksiyon eşitlikleri hesaplanarak parametrelerin giderim ya da olşum kinetiğinin kaçıncı dereceden olduğu belirlenmiştir. Ayrıca görünür birinci derece (pseudo-first order) reaksiyon kinetiğinin geçerli olduğu çalışmalar da yer aldığından Travieso ve ark. (2002) önerdiği yöntemle görünür birinci derece reaksiyon eşitliği de hesaplanmıştır. Bu yönteme göre görünür birinci derece kinetik modeli $C=C_{max}(1 - e^{-k't})$ eşitliğinden yararlanarak oluşturulmaktadır. Bu modelde C_{max} maksimum metal tüketimini, k′ ise görünür birinci derece hız sabitini ifade etmektedir.

3.4.4. Kütle dengesi

Sürekli akımlı olarak işletilen alg reaktörlerinde sisteme giren, sistemden çıkan ve deney sonunda sistemde biriken madde miktarına göre sistemde tüketilen madde miktarını belirlemek amacıyla kütle dengesi kurulmuştur (Denklem 3.5).

$$\text{Sistemdeki birikim} = \text{Sisteme giren madde miktarı} - \text{Sistemden çıkan madde miktarı} - \text{Maddenin biyolojik faaliyet ile bozunan miktarı} \quad [3.5]$$

Sisteme giren madde miktarı her gün yapılan besleme ile deney süresi boyunca reaktöre verilen madde miktarını, sistemden çıkan madde miktarı ise hergün sistemden atılan madde miktarının toplamını ifade etmektedir. Sisteme giren madde miktarı sisteme dozlanan çözeltinin teorik konsantrasyonundan hesaplanmaktadır. Deney süresi boyunca reaktörde ölçülen madde miktarının "doldur-boşalt sistemiyle reaktörden atılan hacim/toplam reaktör hacmi" kadarı sistemden atıldığından bunların toplamı alınarak sistemden çıkan madde miktarı hesaplanmaktadır. Sistemdeki birikim ise deney sonunda reaktörde ölçülen madde miktarını ifade etmektedir. Tüm bu bilinenler yardımıyla Denklem 3.5'te yer alan eşitlikle maddenin biyolojik faaliyeti ile bozunan miktarı hasaplanmaktadır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. KCN'ün Fotolitik Oksidasyonu

4.1.1. KCN'ün Direkt Fotolizi

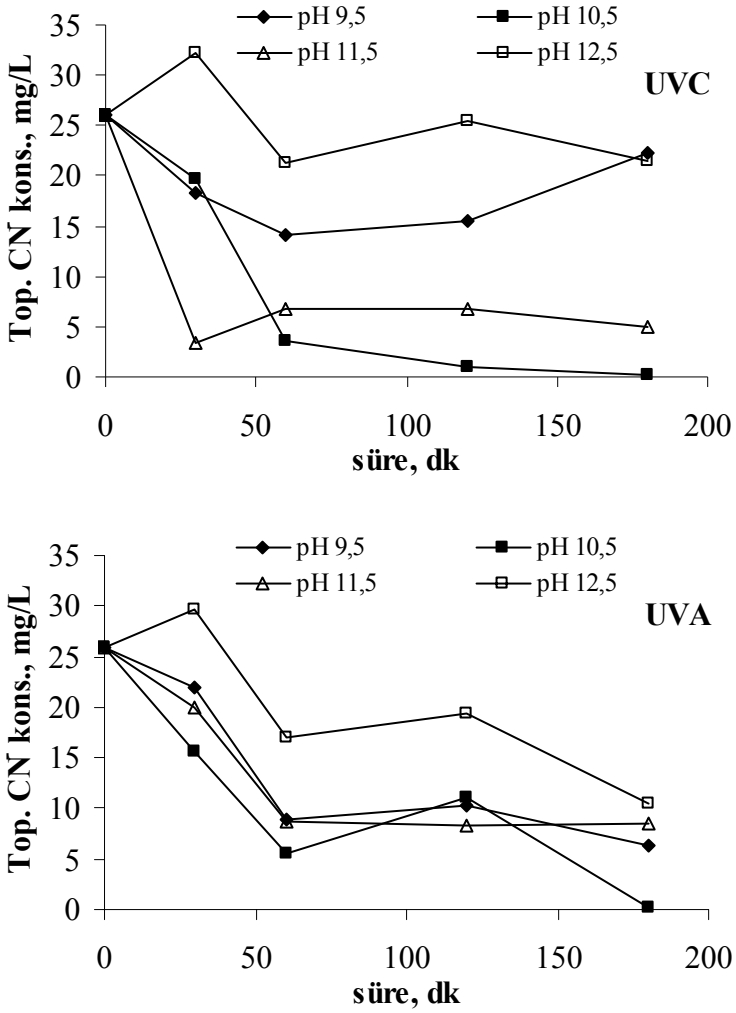
9,5, 10,5, 11,5, 12,5 olmak üzere dört farklı pH değerinde hazırlanan KCN çözeltisi UVC ve UVA ışığı altında direkt fotoliz işlemine maruz bırakılmış, toplam ve serbest CN^- konsantrasyonları ile sonuç pH değerleri takip edilmiştir. Toplam 540 dk sürdürülen deneysel çalışmanın 180. dk sonrasında dikkate değer bir giderim sağlanamadığı için 180 dk'lık bölümü Şekil 4.1'de verilmektedir. Tüm pH değerlerinde UVA reaktörlerinde gerçekleşen toplam CN^- giderimi UVC reaktörlerine oranla daha yüksektir. Hem UVC hem de UVA reaktörlerinde en fazla toplam CN^- gideriminin ise pH 10,5'te olduğu görülmektedir (Şekil 4.1). pH 10,5 değerinde her iki reaktörde elde edilen giderim oranları %99 olarak bulunmaktadır. Young ve Jordan (1995) direkt fotolizin serbest siyanüre uygulanamayacağını, ancak bazı WAD Me-CN komplekslerine ve SAD Me-CN komplekslerine özellikle de demir siyanür komplekslerine uygulanabileceği ifade etmiş ancak yapılan deneysel çalışma sonucunda uygun pH değerinde yüksek giderim verimlerinin elde edilebileceği bulunmuştur.

pH 12,5 değerinde ise her iki rektörde toplam CN^- konsantrasyonlarının ilk 30 dk sonunda başlangıç değerlerinin üzerine çıktığı görülmektedir (Şekil 4.1). Siyanür (CN^-) direkt fotoliz uygulamasında oluşan tek oksijen radikali ($^{\bullet}O$) tarafından oksitlenerek siyanata dönüşmektedir (Denklem 4.1).

$$CN^- + {}^{\bullet}O \rightarrow CNO^- \qquad [4.1]$$

Siyanürün siyanata oksitlenme hızı, siyanatın son ürünlere oksitlenme hızından çok hızlı olmaktadır. Bu sebeple ortamdaki siyanür başlangıç konsantrasyonun daha yüksek değerlerde görülebilmektedir (Sarla ve ark., 2004). Siyanatın son ürünlere

oksitlenmesi ve ortamda yeteri kadar hidroksil radikali olması için uzun süre UV ışığına maruz bırakılması gerekmektedir.

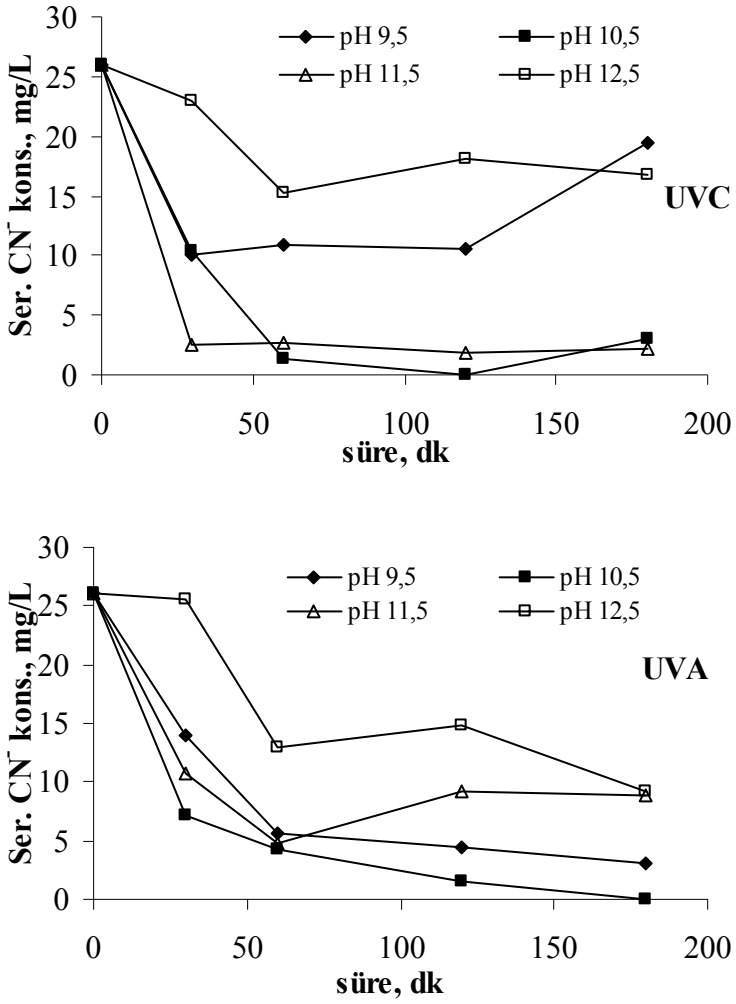


Şekil 4.1. KCN'ün direkt fotolizinde toplam CN^-'ün zamanla değişimi (Başlangıç KCN=10^{-3} M).

Toplam CN^- konsantrasyonlarının zamanla değişimine paralel olarak serbest CN^- konsantrasyonlarında da pH 10,5 değerinde en fazla giderim elde edilmektedir (Şekil 4.2). Bu pH değerinde UVC reaktöründe %88, UVA reaktöründe ise %100 CN^- giderimi gerçekleşmektedir.

Bu çalışmanın amacı Me-CN komplekslerinin direkt fotoliz ve/veya fotolitik peroksidasyon işlemleriyle siyanür ve metal iyonlarına parçalamak, ancak bu ön oksidasyon işlemlerinde siyanür veya metal giderimini gerçekleştirmek değildir. KCN'ün oksidasyon işlemine maruz bırakılmasının nedeni komplekslerin

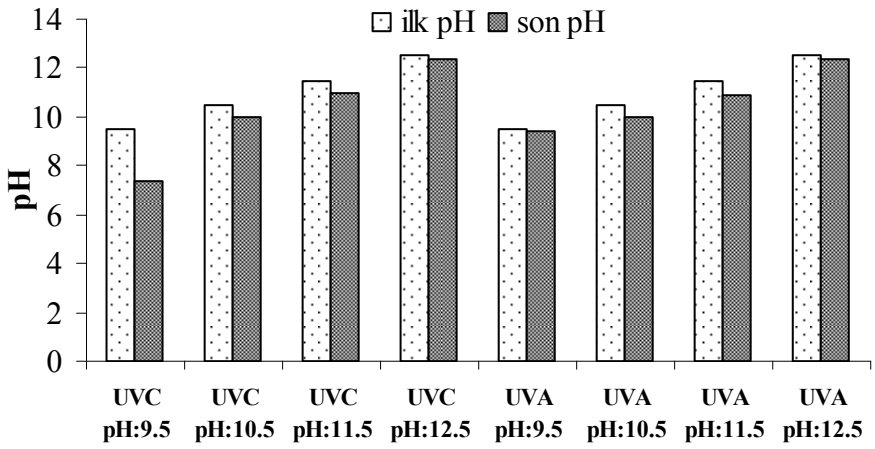
parçalanmasından açığa çıkacak olan CN^-'ün davranışını belirleyebilmektir. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'deki grafiklerden de görüldüğü üzere komplekslerin parçalanmasından açığa çıkabilecek CN^- iyonları yukarıda belirtilen dört farklı pH değerinde yüksek oranda giderim sağlansa da bu giderim 180 dk gibi oksidasyon açısından uzun sayılabilecek bir sürede gerçekleşmektedir.



Şekil 4.2. KCN'ün direkt fotolizinde serbest CN^-'ün zamanla değişimi (Başlangıç KCN=10^{-3} M).

Reaktörlerdeki çözeltilerin oksidasyon öncesi ve sonrası pH değerleri kıyaslandığında tüm reaktörlerde son pH değerlerlerinin başlangıç pH değerlerine göre düşüş gösterdiği görülmektedir (Şekil 4.3). Yukarıda belirtilen Denklem 4.3 veya 4.4 uyarınca gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda ortama H^+ iyonu verildiği

görülmektedir. Açığa çıkan H^+ iyonları ortamın pH değerinin düşmesine neden olmaktadır.



Şekil 4.3. KCN'ün direkt fotolizinde pH değişimleri.

KCN çözeltisinin direkt fotolizinden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde bütün pH değerlerinde toplam ve serbest CN^- konsantrasyonlarında benzer değişimlerin olduğu gözlenmektedir. İlk 60 dk'da gerçekleşen giderim daha hızlı olduğu için 60 dk sonunda toplam ve serbest CN^- giderim hızları UVC reaktörlerinde toplam CN^- için pH 9,5, 10,5, 11,5 ve 12,5 için sırasıyla 0,199 mg/L.dk, 0,374 mg/L.dk, 0,322 mg/L.dk ve 0,078 mg/L.dk olarak hesaplanmıştır. UVA reaktörlerinde pH 9,5, 10,5, 11,5 ve 12,5 için hesaplanan giderim hızları ise sırasıyla 0,285 mg/L.dk, 0,342 mg/L.dk, 0,288 mg/L.dk ve 0,150 mg/L.dk'dır. Serbest CN^- giderim hızları ise yine aynı sırayla UVC reaktörleri için 0,253 mg/L.dk, 0,411 mg/L.dk, 0,388 mg/L.dk ve 0,179 mg/L.dk, UVA reaktörleri için ise 0,340 mg/L.dk, 0,363 mg/L.dk, 0,355 mg/L.dk ve 0,217 mg/L.dk olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre hem toplam hem de serbest CN^- için UVC ve UVA reaktörlerinde 10,5 pH değerinde diğer pH değerlerine göre giderimin daha hızlı olduğu görülmektedir.

En fazla CN^- giderimi pH 10,5 olarak görüldüğünden bir sonraki aşama olan fotolitik peroksidasyon işlemi için pH değeri 10,5 olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu değer KCN çözeltisinin orijinal pH değeri olduğundan pH ayarlaması için ilave kimyasal kullanımına gerek duyulmayacağından avantaj sağlamaktadır.

4.1.2. KCN'ün Fotolitik Peroksidasyonu

KCN'ün fotolitik peroksidasyonu, direkt fotoliz sonucunda seçilen pH 10,5 değerinde ve altı farklı H_2O_2 dozunda (1, 10, 20, 40, 60, 80 mM) gerçekleştirilmiştir. Direkt fotolizde olduğu gibi, hem UVC hem de UVA ışık altında toplam CN^- konsantrasyonlarının zamanla azaldığı görülmektedir (Şekil 4.4). Direkt fotolizde 3 saat sonunda yüksek giderim verimine ulaşılmışken bu süre UVC ve UVA reaktörlerinde oldukça kısalmaktadır. Bu süreler, UVC reaktörlerinde 1, 20, 60 ve 80 mM peroksit dozlarında 10 dk, 10 ve 40 mM peroksit dozlarında ise 20 dk civarında görülmektedir. 20 dk sonunda tüm peroksit dozlarında elde edilen giderim verimleri %100'dür. UVA reaktörlerinde ise 60 ve 80 mM peroksit dozlarında 10 dk sonunda toplam CN^-'ün %100 giderildiği, diğer peroksit dozlarında ise 30 dk sonunda %75 - %85 oranlarında giderim verimi elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.4). Her iki lamba ile aydınlatılan reaktörler dikkate alındığında uygulanan en düşük doz olan 1mM peroksit dozunda 10 dk gibi kısa bir sürede toplam CN^- giderimi gerçekleştirilmektedir.

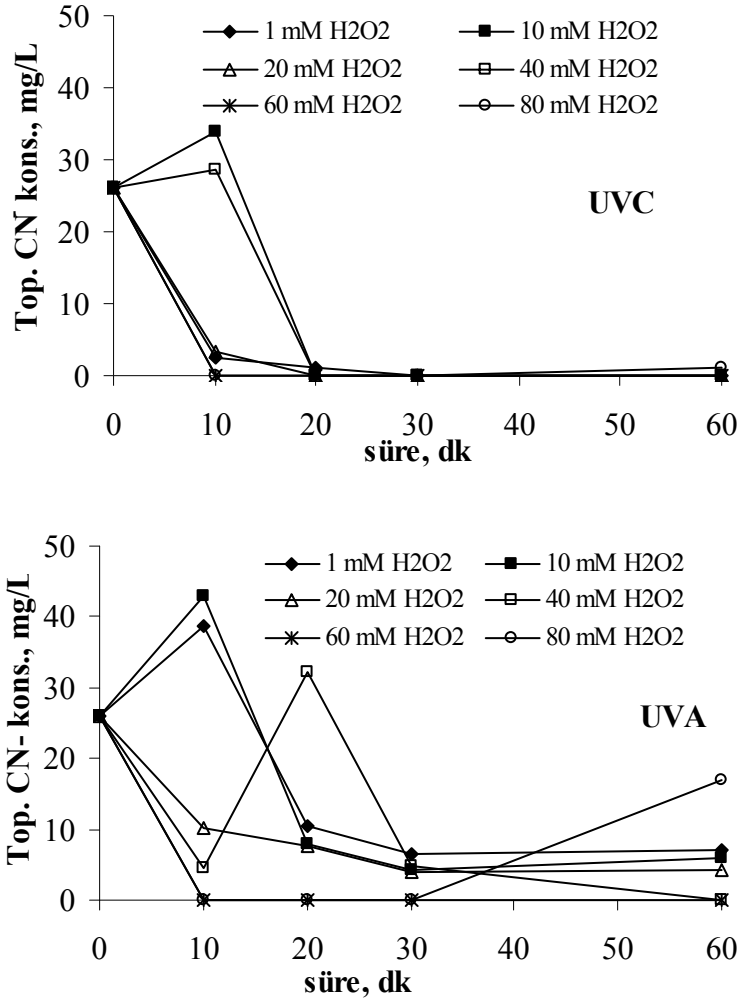
Siyanür fotolitik peroksidasyon uygulamasında peroksitin UV ışığı altında oluşan hidroksil radikali ($OH^\bullet$) tarafından oksitlenerek siyanata dönüşmektedir (Denklem 4.2). Oluşan siyanat, ortamda fazla hidroksil radikali bulunması durumunda bununla tekrar reaksiyona girerek bikarbonat, nitrit veya nitrata dönüşmektedir (Denklem 4.3 ve 4.4).

$$CN^- + OH^\bullet \rightarrow CNO^- \qquad [4.2]$$

$$CNO^- + 6OH^\bullet \rightarrow HCO_3^- + NO_2^- + 2H_2O + H^+ \qquad [4.3]$$

veya

$$CNO^- + 8OH^\bullet \rightarrow HCO_3^- + NO_3^- + 2H_2O + H^+ \qquad [4.4]$$

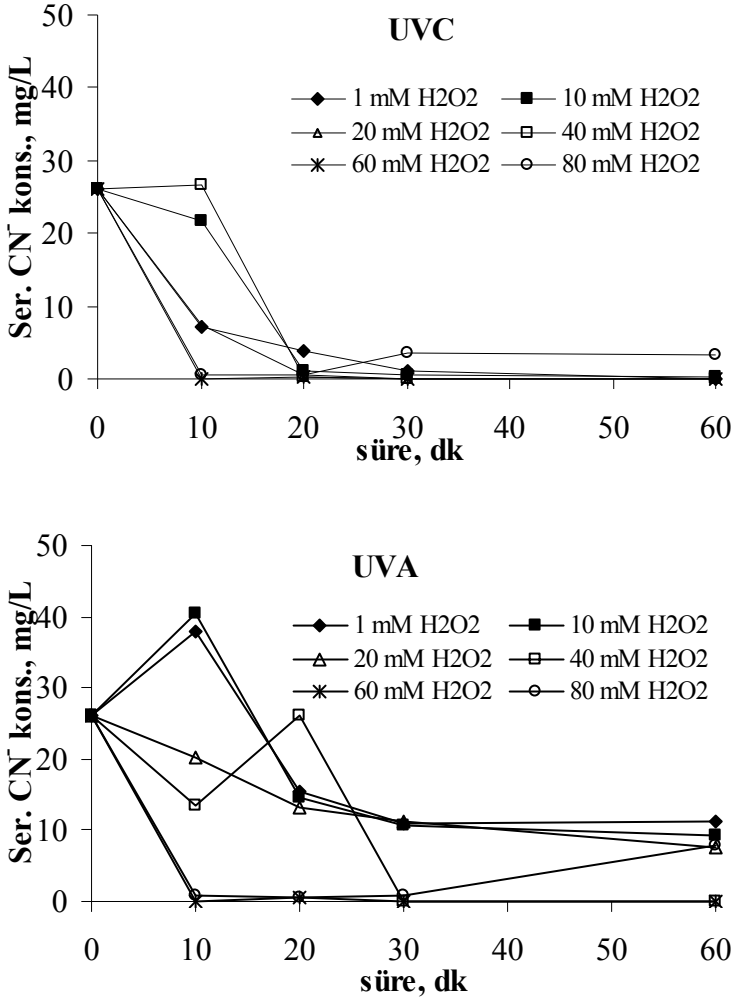


Şekil 4.4. KCN'ün fotolitik peroksidasyonunda toplam CN^-'ün zamanla değişimi (Başlangıç KCN=10^{-3} M, pH=10,5).

UVC reaktörlerinde serbest CN^-'ün toplam CN^-'de olduğu gibi ilk 20 dk'da %100'e yakın verimle giderildiği görülmektedir. UVA reaktörlerinde ise 40, 60 ve 80 mM peroksit dozlarında ilk 10 dk'da %100 giderim verimi sağlanırken 30 dk sonunda 1, 10 ve 20 mM peroksit dozlarında %58 -%59 oranlarında giderim verimi elde edilmektedir (Şekil 4.5).

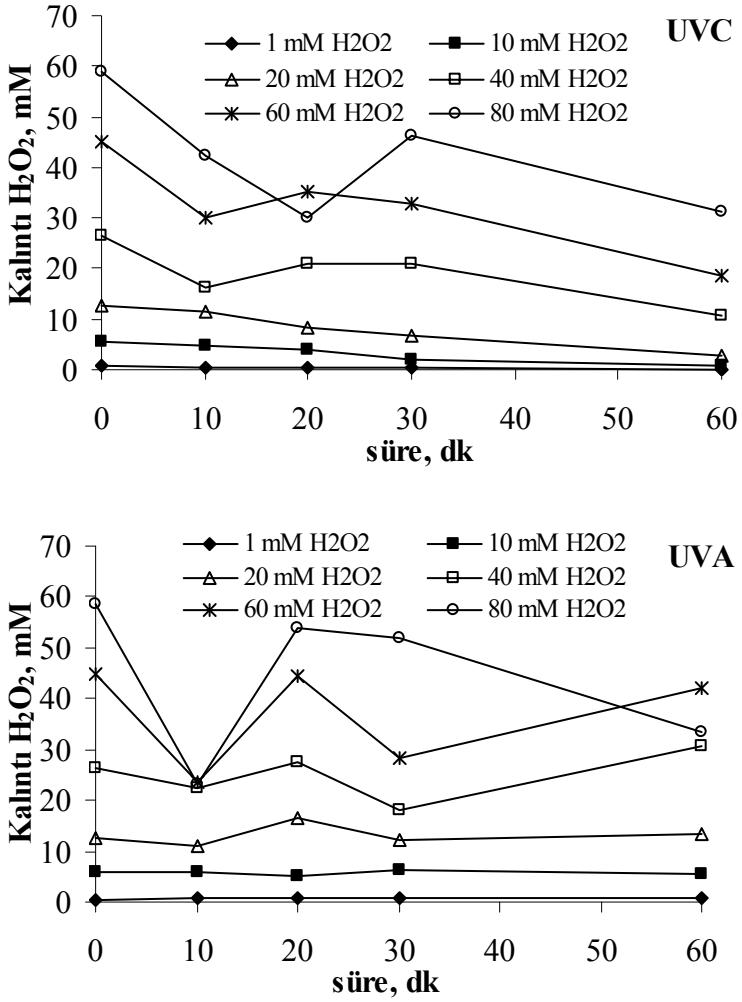
H_2O_2 alkali ortamda iyonlaşarak oksijen atomuna koordine bağlı su molekülü şeklinde davranabilir. Diğer koşullara da bağlı olan bu özellik sonucunda alkali ortamda perhidroksil (HOO^-) iyonu daha az bulunur ve ancak H_2O_2 dozu yükselirse bu iyon miktarı artacaktır. CN^- oksidasyonunun hızını da HOO^- arttırmaktadır. Yüksek dozlarda hızlı CN^- gideriminin sebebi budur (Sarla ve ark., 2004). HOO^-

siyanür iyonundaki üçlü bağı kırarak bir oksijeni bağlar ve CNO^- oluşturur.



Şekil 4.5. KCN'ün fotolitik peroksidasyonunda serbest CN^-'ün zamanla değişimi (Başlangıç KCN=10^{-3} M, pH=10,5).

Kalıntı H_2O_2 konsantrasyonlarının zamanla değişimine bakıldığında H_2O_2 dozlarında bir miktar düşüş olduğu ancak reaktörlerde özellikle yüksek H_2O_2 dozlarında kalıntı H_2O_2 olduğu görülmektedir (Şekil 4.6). Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te görüldüğü gibi bütün H_2O_2 dozlarında yüksek giderim verimi elde edildiğinden dolayı ortamda oksitlenecek CN^- kalmadığı için aşırı H_2O_2 reaktör içinde kalmaktadır.



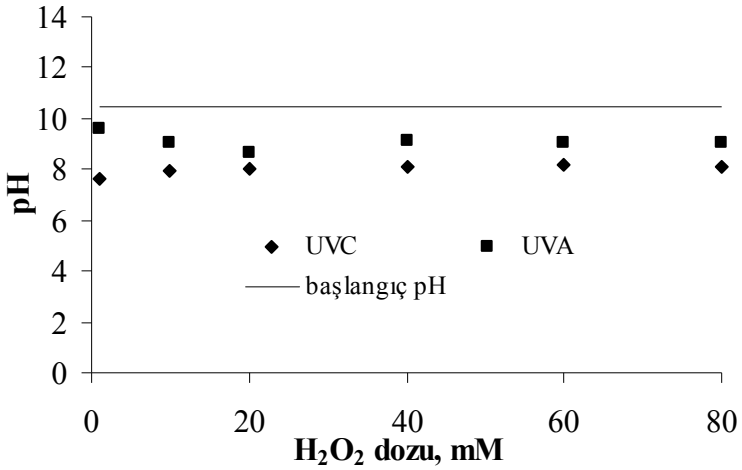
Şekil 4.6. KCN'ün fotolitik peroksidasyonunda kalıntı H_2O_2'in zamanla değişimi (Başlangıç pH=10,5).

Şekil 4.7'de reaktörde ulaşılan son pH değerleri başlangıç pH değeri ile kıyaslamalı olarak verilmiştir. Buna göre başlangıçta 10,5 olan pH değerinin oksidasyon işlemi sonunda UVC reaktörlerinde 8, UVA reaktörlerinde ise 9 değerlerine kadar düştüğü görülmektedir. CN^- iyonu H_2O_2 ile reaksiyona girdiğinde aşağıda yer alan reaksiyonlar gereği önce siyanata oksitlenmekte, oluşan siyanat da H_2O_2 ile reaksiyona girerek NO_2^-, CO_3^{2-}, H_2O ve H^+ iyonları oluşturmaktadır (Reaksiyon 4.5, 4.6, 4.7) (Young ve Jordan, 1995). Oluşan H^+ iyonlarından dolayı reaktördeki pH değerinde düşüş gözlenmektedir. Toplam ve serbest CN^-, UVC reaktörlerinde UVA reaktörlerine oranla daha fazla giderildiğinden, UVC reaktörlerinde ulaşılan nihai pH değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 4.7).

$$CN^- + H_2O_2 \longrightarrow OCN^- + H_2O \quad [4.5]$$

$$OCN^- + 3H_2O_2 \longrightarrow NO_2^- + CO_3^{2-} + 2H_2O + 2H^+ \quad [4.6]$$

$$NO_2^- + H_2O_2 \longrightarrow NO_3^{2-} + H_2O \quad [4.7]$$



Şekil 4.7. KCN'ün fotolitik peroksidasyonunda pH değişimleri.

Şekil 4.7'deki pH düşüşü dikkate alındığında sitokiyometrik olarak CN^- gideriminin sadece Denklem 4.5 ve 4.6'daki reaksiyonlar gereği olmadığı görülmektedir. Ortamdaki CNO^- aynı zamanda hidroliz olarak NH_4^+ ve HCO_3^-'a parçalanabilmektedir (Denklem 4.8) (Young ve Jordan, 1995).

$$OCN^- + 3H_2O \longrightarrow NH_4^+ + HCO_3^- + OH^- \quad [4.8]$$

4.2. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin Fotolitik Oksidasyonu

4.2.1. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin Direkt Fotolizi

$[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin 4 farklı pH (9,3, 10, 11, 12) değerinde 1080 dk (18 saat) aydınlatma süresinde gerçekleştirilen direkt fotolizinde UVC ve UVA reaktörlerinde CN^- artışı

görülmektedir (Şekil 4.8). Bu artış, $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin parçalanarak ortama CN^- iyonu vermesinden kaynaklanmaktadır. Dört farklı pH değeri kıyaslandığında her iki reaktörde de en fazla toplam CN^- artışı pH 12 değerinde görülmektedir. pH 9,3, pH 10 ve pH 11 değerlerinde toplam CN^- konsantrasyonları UVC ve UVA reaktörlerinde ilk 300 dakikaya kadar hızlı bir artış göstermekte, daha sonra UVC reaktörlerinde 900 dk, UVA reaktörlerinde ise 1080 dk'ya kadar daha yavaş bir şekilde artmaya devam etmektedir. pH 12 değerinde, her iki reaktörde de toplam CN^- konsantrasyonları 420 dk'ya kadar hızlı bir şekilde artmakta, daha sonra artış hızı yavaşlayarak 900 dk'ya kadar devam etmektedir (Şekil 4.8).

Toplam CN^- artış hızları;

UVC reaktörlerinde:

pH 9,3: **0,17 mg/L.dk** (0-300 dk) ve **$1{,}1 \times 10^{-3}$ mg/L.dk** (300-900 dk)

pH 10: **0,17 mg/L.dk** (0-300 dk) ve **$0{,}4 \times 10^{-3}$ mg/L.dk** (300-900 dk)

pH 11: **0,15 mg/L.dk** (0-300 dk) ve **$2{,}7 \times 10^{-2}$ mg/L.dk** (300-900 dk)

pH 12: **0,13 mg/L.dk** (0-420 dk) ve **$4{,}7 \times 10^{-2}$ mg/L.dk** (420-900 dk)

UVA reaktörlerinde:

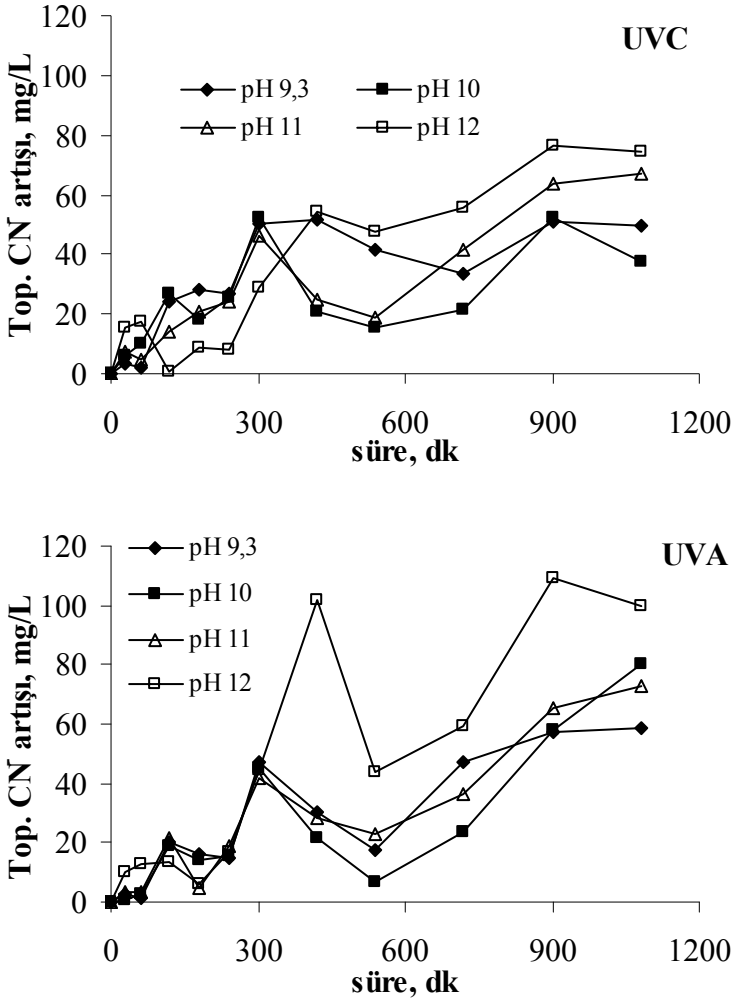
pH 9,3: **0,16 mg/L.dk** (0-300 dk) ve **$1{,}5 \times 10^{-2}$ mg/L.dk** (300-900 dk)

pH 10: **0,15 mg/L.dk** (0-300 dk) ve **$4{,}5 \times 10^{-2}$ mg/L.dk** (300-900 dk)

pH 11: **0,14 mg/L.dk** (0-300 dk) ve **$4{,}0 \times 10^{-2}$ mg/L.dk** (300-900 dk)

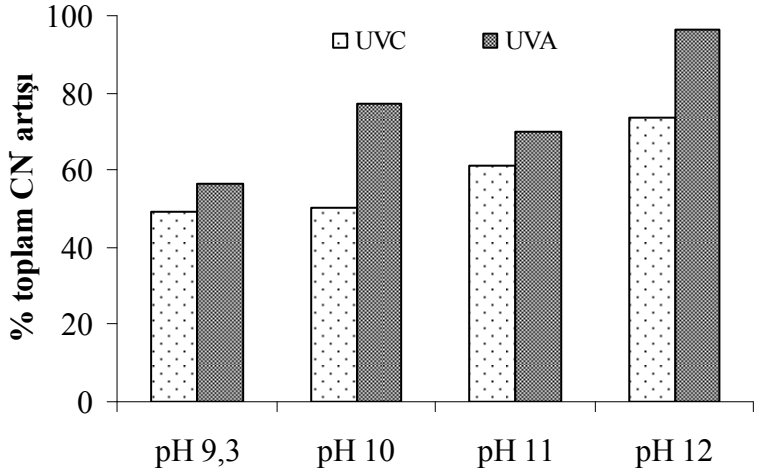
pH 12: **0,24 mg/L.dk** (0-420 dk) ve **$1{,}5 \times 10^{-2}$ mg/L.dk** (420-900 dk)

olarak hesaplanmaktadır. Bu değerlere göre tüm pH değerlerinde belirli bir süreye kadar $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin hızlı bir şekilde parçalanarak ortama CN^- verdiği, süre ilerledikçe de parçalanmanın devam ettiği ancak parçalanma hızının yavaşladığı görülmektedir.



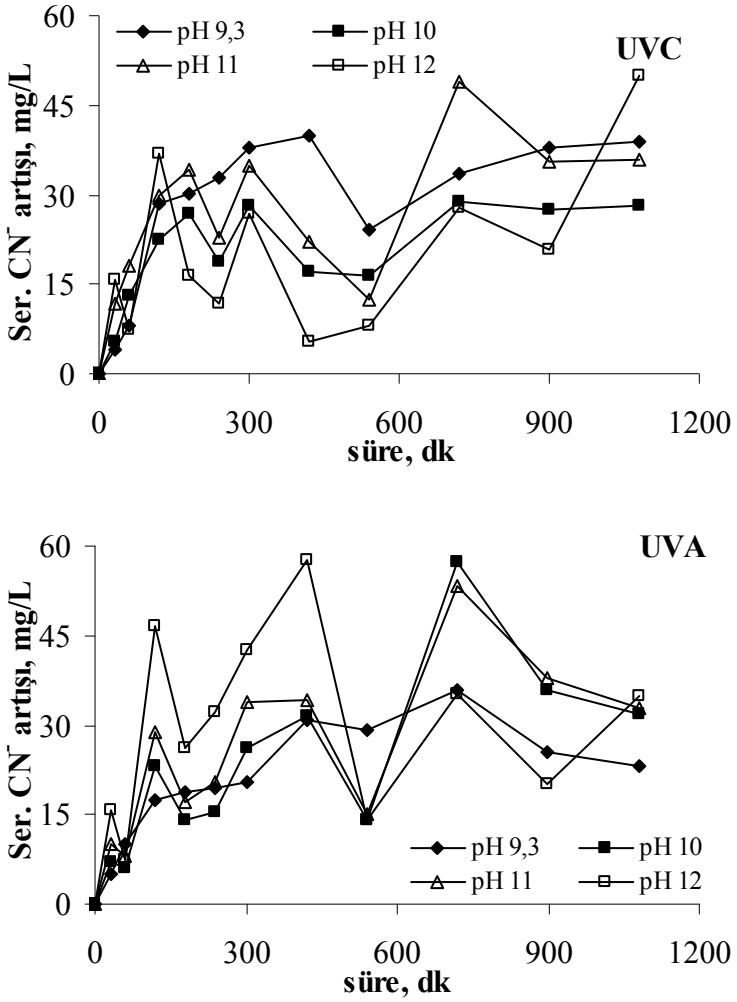
Şekil 4.8. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin direkt fotolizinde toplam CN^-'ün zamana göre değişimi (Başlangıç $[Zn(CN)_4]^{2-}=10^{-3}$ M).

Tüm pH değerlerinde UVC ve UVA reaktörlerinde meydana gelen toplam CN^- artışını kıyaslamak amacıyla, ulaşılan maksimum konsantrasyonlar dikkate alınarak toplam CN^- artış yüzdeleri hesaplanmıştır. Tüm pH değerlerinde UVA reaktörlerinde UVC reaktörlerine göre daha yüksek oranda artış meydana gelmektedir. pH değerleri kıyaslandığında ise en fazla artış pH 12'de (Şekil 4.9), UVC reaktöründe %74, UVA reaktöründe %96 olarak görülmektedir. Buna göre, fotolitik peroksidasyon işlemi için optimum pH koşulu, hem UVC hem de UVA reaktörleri için pH 12 olarak seçilmiştir ve UVC reaktöründe 900 dk'da, UVA reaktöründe ise 420 dk'da maksimum parçalanma elde edilmektedir (Şekil 4.8).



Şekil 4.9. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin direkt fotolizinde toplam CN^- artışı.

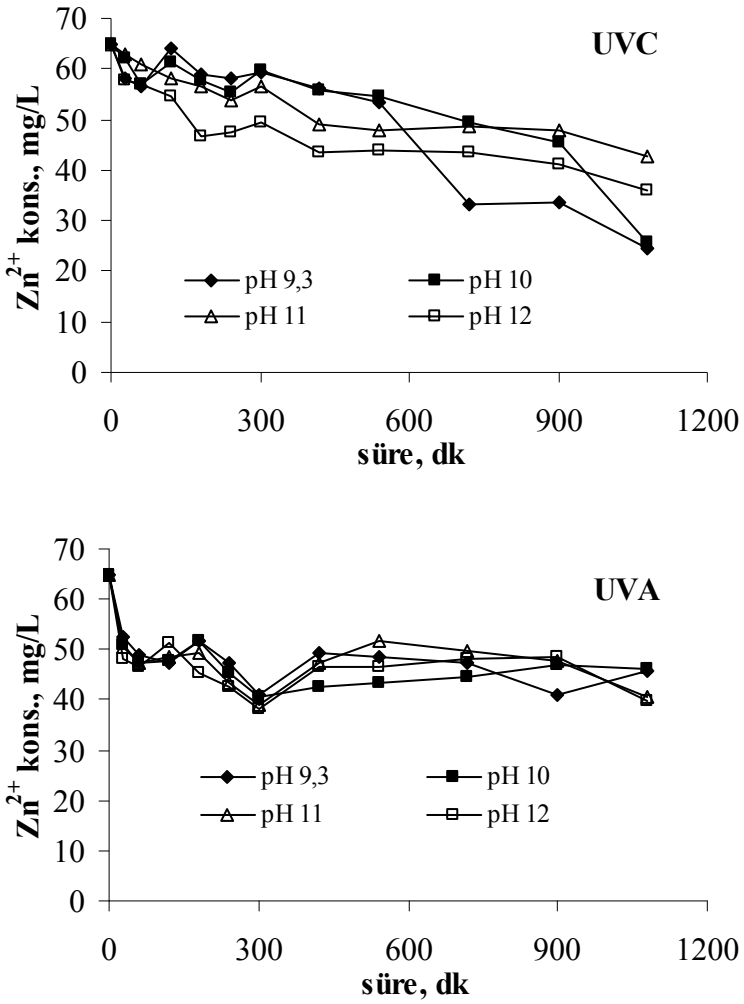
Serbest CN^- konsantrasyonlarının zamanla değişimi incelendiğinde toplam CN^- konsantrasyonlarının değişiminde olduğu gibi artış gözlenmektedir (Şekil 4.10). UVC reaktörlerinde çalışılan dört farklı pH değeri kıyaslandığında serbest CN^- artış seviyeleri arasında belirgin bir farklılık görülmemektedir. UVA reaktörlerinde ise pH 12 değerinde diğer pH koşullarına göre daha fazla parçalanma gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 4.10). Serbest CN^- konsantrasyonları tüm reaktörlerde ilk 120 dakikaya kadar hızlı bir artış göstermekte, UVA reaktöründe pH 12 değeri için 360 dk'ya kadar devam etmektedir. Bu sürenin toplam CN^- konsantrasyonlarının artışında seçilen süreden daha kısa olduğu görülmektedir. CN analizörü okumalarında toplam CN^- konsantrasyonlarına CNO^- dahil, serbest CN^- okumalarına ise dahil değildir. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin parçalanmasından açığa çıkan CN^- oksidasyon işlemi devam ettikçe CNO^-'a dönüşmekte, ortamda serbest CN^- azalsa bile CNO^- bulunduğu için toplam CN^- okumaları serbest CN^- okumalarından daha yüksek konsantrasyonda olmaktadır. Bu nedenle optimum oksidasyon süreleri belirlenirken serbest CN^- konsantrasyonlarının değişiminden ziyade toplam CN^- konsantrasyonlarının değişimine dikkat edilmektedir. Serbest CN konsantrasyonlarının değişimi göz önüne alındığında $[Zn(CN)_4]^{2-}$ kompleksinin parçalanması için 360 dakikanın önemli miktarda parçalanmaya yeterli olduğu görünse de direkt fotoliz uygulamasında UVC reaktörleri için 900 dk, UVA reaktörleri için ise 420 dk oksidasyon süresinin daha uygun olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.10. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin direkt fotolizinde serbest CN^-'ün zamana göre değişimi (Başlangıç $[Zn(CN)_4]^{2-}=10^{-3}$ M).

$[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin parçalanmasından açığa çıkan Zn^{2+}, UVC ve UVA reaktörlerinde zamanla azalma göstermektedir (Şekil 4.11). Başlangıç konsantrasyonu 65 mg/L olan Zn^{2+} konsantrasyonları UVC reaktörlerinde %34-62 oranlarında azalmakta, bu azalma tüm deney süresi boyunca devam etmektedir. UVA reaktörlerinde ise ilk 300 dk'da hızlı bir giderim gerçekleşmekte, sonrasında Zn^{2+} konsantrasyonlarında önemli bir değişim gözlenmemektedir. UVA reaktörlerinde de %29-39 oranında giderim görülmektedir. Deney esnasında reaktörlerdeki çözeltilerin bulanık hale geldiği gözlenmiştir ve meydana gelen bu konsantrasyon azalması Zn çökeleğinden kaynaklanmaktadır. Çözeltide bulunan serbest haldeki Zn^{2+} iyonları 10-12 gibi yüksek pH değerlerinde öncelikli olarak

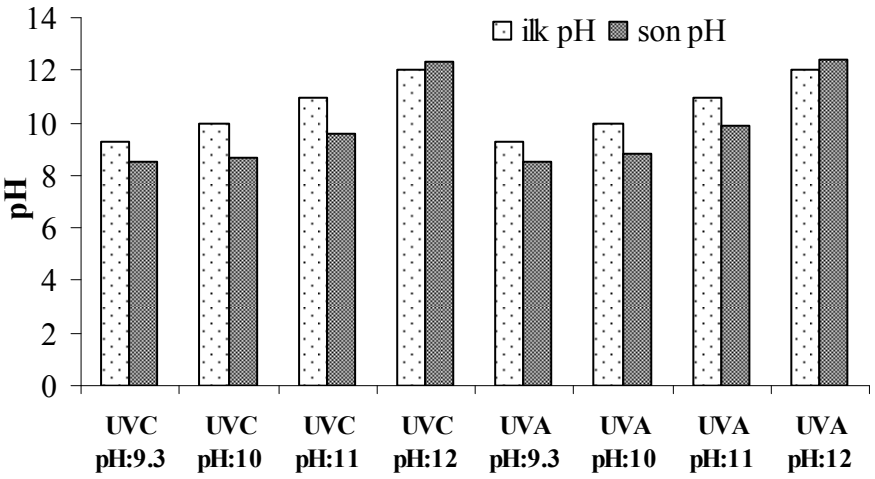
kolayca çökebilen $Zn(OH)_2$ çökeleği oluşturmaktadır (Bose ve ark., 2002). Bu çökeleğin oluşması da kompleksin iyonlarına ayrıştığının göstergesidir. En fazla $Zn(OH)_2$ çökeleği oluşturan koşul, direkt fotolizde kompleksi en fazla parçalayabilen koşul olarak kabul edilmektedir.



Şekil 4.11. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin direkt fotolizinde Zn^{2+}'nin zamanla değişimi (Başlangıç $[Zn(CN)_4]^{2-}=10^{-3}$ M).

Şekil 4.12'de görüldüğü gibi pH 9,3, pH 10 ve pH 11 değerlerinde UVC ve UVA reaktörlerinde başlangıç pH değerlerinin deney süresi sonunda düştüğü gözlenmektedir. pH 12 değerinde ise her iki reaktörde de çok küçük oranda yükselme meydana gelmektedir. Zn^{2+} konsantrasyonlarındaki azalma ve reaktörlerde gözlenen çökelek dikkate alınırsa oluşan bu çökeleğin $Zn(OH)_2$ çökeleği olduğu ve bu çökeleği oluşturma için ortamda bulunan OH^- iyonları alınacağından pH

değerinin bir miktar düşmesi beklenen bir durumdur. Ancak pH 12 değerinde son pH değerlerinin başlangıç pH değerinin üzerine çıktığı görülmektedir. pH 8'in üzerinde $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ortamda $Zn(CN)_3^-$, $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_2(s)$ formlarında bulunabilir (Bose ve ark., 2002). pH 10-12 aralığında ise ortamda $Zn^{2+}/CN^-/OH^-$ sistemleri oluşturması söz konusudur. Bunlar arasında $Zn(CN)_4^{2-}$, $Zn(CN)_3^-$, $Zn(CN)_2OH^-$ ve $Zn(CN)_3OH^-$ yer almaktadır (Osathaphan ve ark., 2008). Bu bileşiklerin oksidasyon süresince davranışları ve birbirine göre fraksiyonları değişkenlik göstermektedir. Bu nedenle de ortam pH'ı değişkenlik gösterebilmektedir.

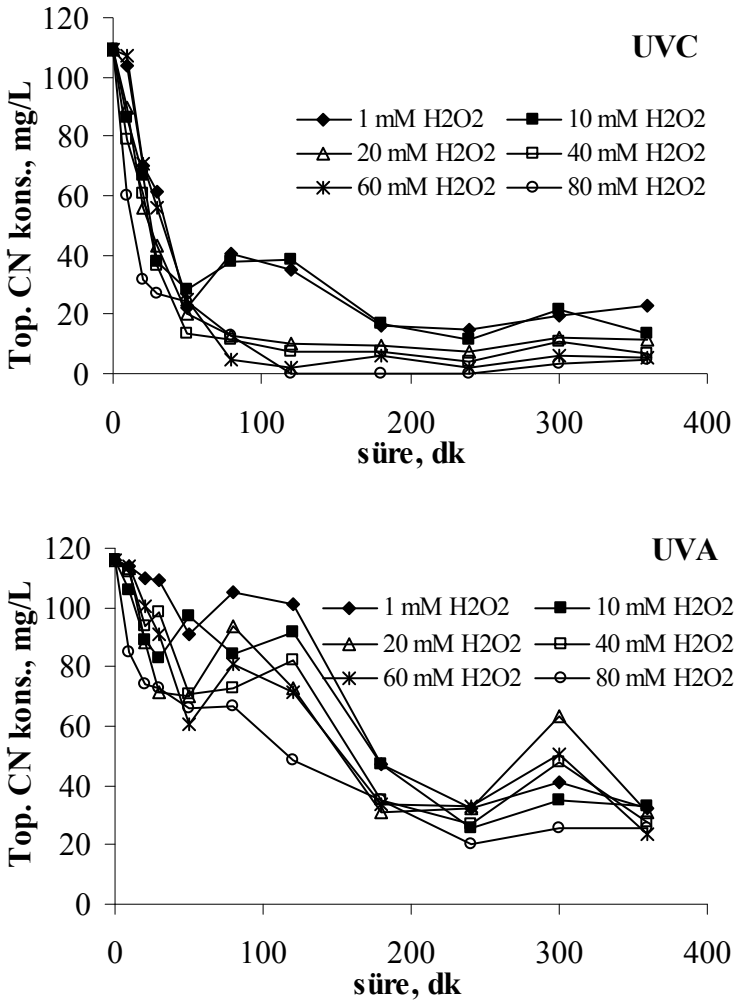


Şekil 4.12. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin direkt fotolizinde pH değişimleri.

4.2.2. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin Fotolitik Peroksidasyonu

$[Zn(CN)_4]^{2-}$ kompleksinin direkt fotolizinde seçilen pH 12 değerinde gerçekleştirilen fotolitik peroksidasyon uygulaması sonucunda hem UVC hem de UVA reaktörlerinde uygulanan tüm peroksit dozlarında (1, 10, 20, 40, 60 ve 80 mM) toplam CN^- konsantrasyonlarının azaldığı görülmektedir (Şekil 4.13). Bu çalışmada direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon uygulamalarında amaç Me-CN komplekslerini CN^- ve metal iyonlarına parçalamak ve bu ön işlemden geçen kompleksleri alg reaktörlerine vererek iyonların arıtımını alg reaktörlerinde gerçekleştirmektir. Ancak buradaki denemelerde reaktörlerde toplam CN^- konsantrasyonunun azalması $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin parçalanarak ve/veya parçalanmadan

kompleks halinde giderildiğini göstermektedir. Amaç, $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik oksidasyonla arıtımı olmamasına rağmen burada arıtım gerçekleşmiştir. UVC reaktörlerinde 50 dk sonunda %70-88 giderime, 180 dk sonunda maksimum giderim verimine ulaşılmıştır (%85-100). Peroksit dozu arttıkça giderim oranının daha fazla olduğu belirlenmiştir. UVC reaktörlerinde 180 dk sonunda elde edilen giderim verimleri 1,10, 20, 40, 60 ve 80 mM H_2O_2 için sırasıyla %85, %85, %91, %94, %95 ve %100'dur. UVA reaktörlerinde ise 240 dk sonunda maksimum giderim verimine ulaşılmış ve peroksit dozunun giderim oranlarına etkisinin UVC'dekine benzer olduğu belirlenmiştir. Bu reaktörlerde %72-%82 oranlarında giderim elde edilmiştir.



Şekil 4.13. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda toplam CN^-'ün zamana göre değişimi (Başlangıç $[Zn(CN)_4]^{2-}=10^{-3}$ M, pH=12).

Toplam CN^- konsantrasyonları UVC reaktörlerinde 50 dk'ya kadar hızlı bir şekilde giderilmekte, 180 dk'ya kadar daha yavaş bir hızla giderilmeye devam etmektedir. UVA reaktörlerinde düşük peroksit dozlarında (1, 10 mm) ise tersi bir durum olarak ilk 120 dk'da daha yavaş bir giderim gerçekleşirken sonrasında 240 dk'ya kadar daha hızlı bir giderimin gerçekleştiği belirlenmektedir (Şekil 4.13).

Toplam CN^- giderim hızları;

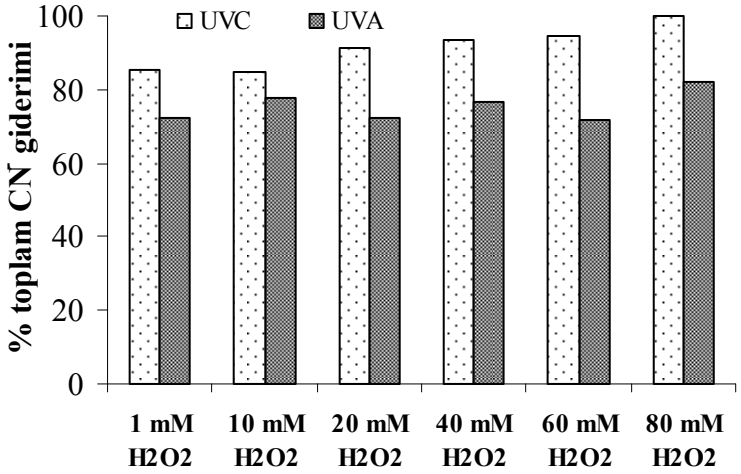
UVC reaktörlerinde:
1 mM H_2O_2: **1,74 mg/L.dk** (50 dk) ve **0,05 mg/L.dk** (180 dk)
10 mM H_2O_2: **1,62 mg/L.dk** (50 dk) ve **0,09 mg/L.dk** (180 dk)
20 mM H_2O_2: **1,78 mg/L.dk** (50 dk) ve **0,08 mg/L.dk** (180 dk)
40 mM H_2O_2: **1,91 mg/L.dk** (50 dk) ve **0,05 mg/L.dk** (180 dk)
60 mM H_2O_2: **1,68 mg/L.dk** (50 dk) ve **0,15 mg/L.dk** (180 dk)
80 mM H_2O_2: **1,69 mg/L.dk** (50 dk) ve **0,19 mg/L.dk** (180 dk)

UVA reaktörlerinde:

1 mM H_2O_2: **0,12 mg/L.dk** (120 dk) ve **0,57 mg/L.dk** (240 dk)
10 mM H_2O_2: **0,20 mg/L.dk** (120 dk) ve **0,55 mg/L.dk** (240 dk)
20 mM H_2O_2: **0,34 mg/L.dk** (240 dk)
40 mM H_2O_2: **0,46 mg/L.dk** (240 dk)
60 mM H_2O_2: **0,32 mg/L.dk** (240 dk)
80 mM H_2O_2: **0,23 mg/L.dk** (240 dk)

olarak hesaplanmaktadır. UVC ve UVA reaktörlerinde elde edilen maksimum toplam CN^- giderim hızları kıyaslandığında UVC reaktörlerinde çok daha yüksek bir hızla giderim gerçekleştiği görülmektedir. Örneğin 40 mM peroksit dozunda toplam CN^- giderim hızı UVC reaktörde 1,91 mg/L.dk iken UVA reaktörde 0,46 mM olarak gerçekleşmektedir. Buna bağlı olarak tüm peroksit dozlarında UVC reaktörlerindeki toplam CN^- giderim oranlarının UVA reaktörlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 4.14). Amacın kompleksi oksitleyerek gidermek olması

durumunda 20 mM H_2O_2 dozuyla UVC oksidasyonu tercih edilen bir yöntem olacaktır.

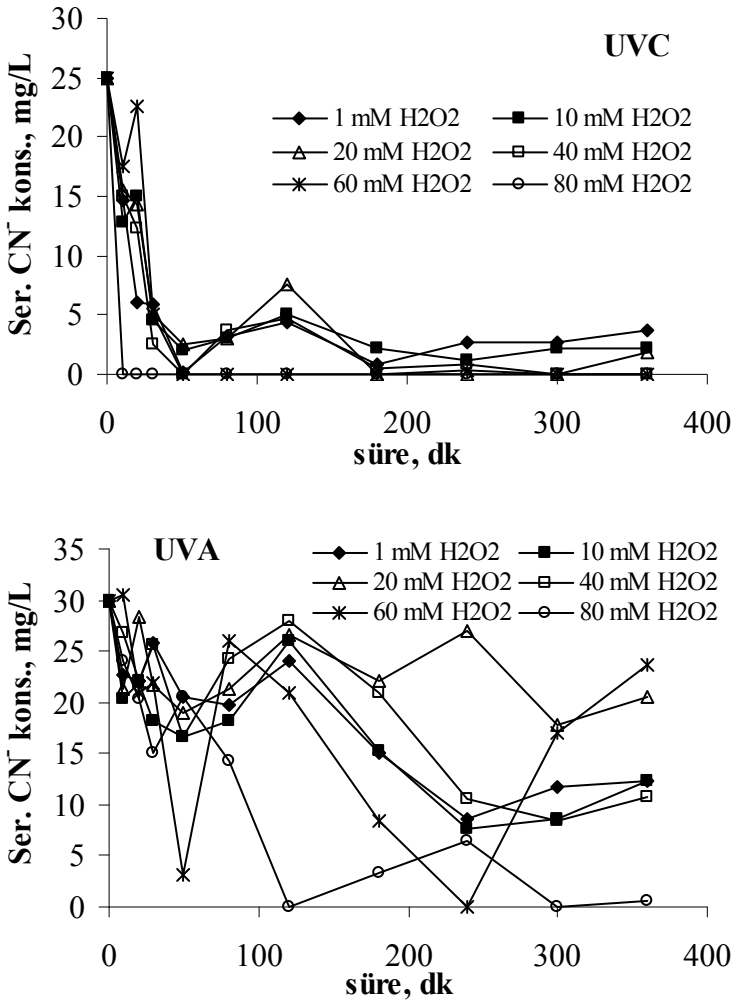


Şekil 4.14. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda toplam CN^- giderimi.

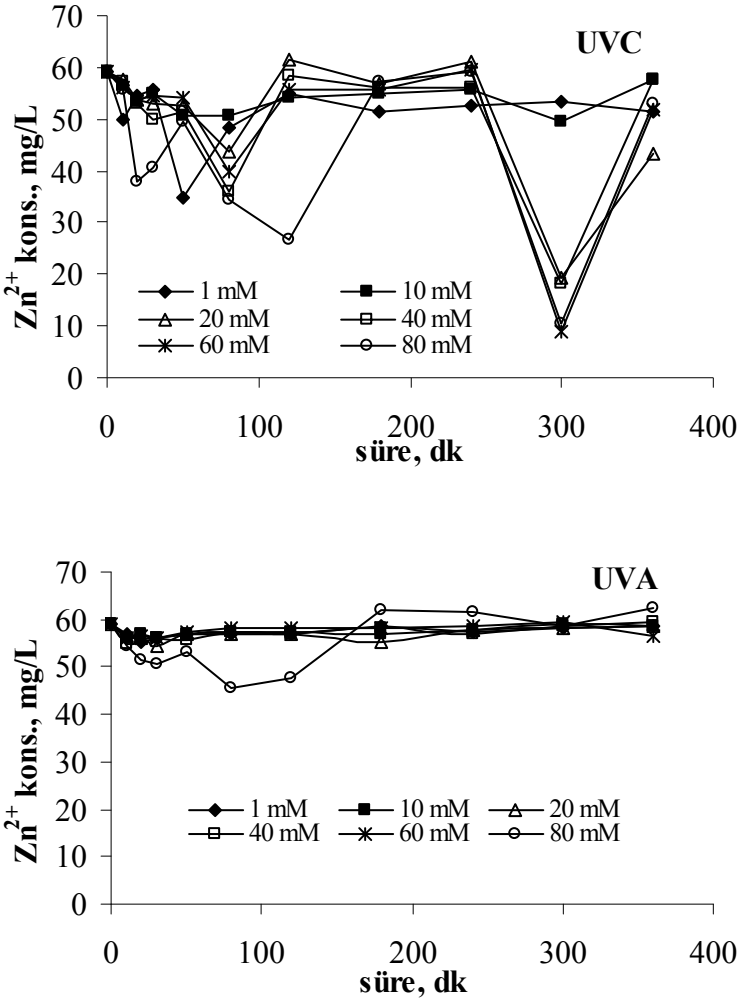
Şekil 4.15'te serbest CN^-'ün zamana karşılık değişimine bakıldığında toplam CN^- de olduğu gibi bir eğilim olduğu görülmektedir. UVC reaktörlerinde UVA reaktörlerine göre daha fazla giderim sağlanmaktadır. UVC reaktörlerinde 180 dk (UVC reaktöründe toplam CN^- gideriminde seçilen süre) sonunda %91-100 arasında değişen oranlarda giderim elde edilmektedir. UVA reaktörlerinde 50 dk sonunda serbest CN^- konsantrasyonlarında salınım gerçekleştiği görülmektedir. Bu nedenle UVA reaktörlerinde çok geniş bir aralıkta giderim verimi sağlanmaktadır (%10-%100). Örneğin maksimum toplam CN^- gideriminin gerçekleştiği 240 dk sonunda 20 mM peroksit dozunda %10 giderim sağlanırken 60 mM peroksit dozunda %100 giderim verimi elde edilmektedir.

Şekil 4.16'da Zn^{2+} konsantrasyonlarının zamana göre değişimine bakıldığında UVC reaktörlerinde bir miktar salınım olsa da seçilen sürede (180 dk) başlangıç konsantrasyonuyla yaklaşık olarak aynı değerlerde olduğu görülmektedir. Başlangıçta 59 mg/L olan Zn^{2+} konsantrasyonunun 180 dk sonunda farklı peroksit dozlarında 52-57 mg/L seviyelerinde olduğu belirlenmektedir. 300. dakikada 20, 40, 60 ve 80 mM peroksit dozunda Zn^{2+} konsantrasyonlarında geçici bir azalma olduğu, 360. dakikada alınan numunelerde değerlerin yeniden yükseldiği gözlenmektedir. Direkt fotolizde reaktörlerde bir miktar bulanıklık gözlenmiş ve bunun $Zn(OH)_2$ çökeleği olduğu yorumu yapılmıştı. Peroksitin varlığında reaktörlerde aynı türden bir

bulanıklığın gözlenmemiştir. Bu durumda peroksidasyon işlemi sırasında gözlenen geçici salnımların kompleksin farklı geçiş formlarına dönüşmesiyle ilişkili olduğu düşünülmektedir (Osathaphan ve ark., 2008).



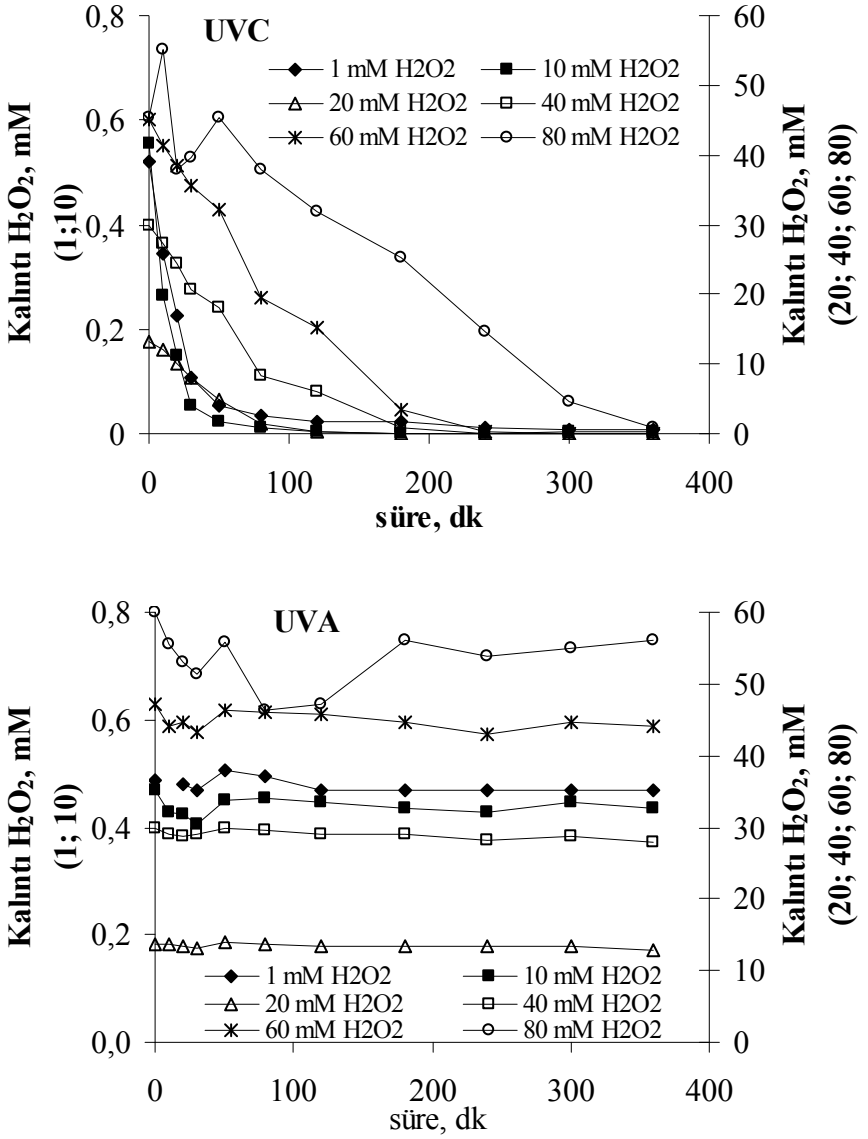
Şekil 4.15. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda serbest CN^-'ün zamana göre değişimi (Başlangıç $[Zn(CN)_4]^{2-}=10^{-3}$ M, pH=12).



Şekil 4.16. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda Zn^{2+}'nin zamana göre değişimi (Başlangıç $[Zn(CN)_4]^{2-}=10^{-3}$ M, pH=12).

UVC ve UVA reaktörlerinde uygulanan altı farklı peroksit dozlaması sonucunda reaktörlerdeki kalıntı H_2O_2 konsantrasyonları Şekil 4.17'de görülmektedir. Buna göre UVC reaktörlerinde ilk dakikalarda başlayan toplam ve serbest CN^- azalmalarına paralel olarak kalıntı H_2O_2 konsantrasyonlarının da düştüğü gözlenmektedir. Peroksit dozu arttıkça, reaktörde bulunan peroksitin tükenme süresi de uzamaktadır. Peroksit 1 ve 10 mM dozlarında 50 dk'da tükenirken 20 mM'da 180 dk, 40 mM'da 240 dk, 60 mM'da 300 dk ve 80 mM'da 360 dk'da tükenmektedir. UVC reaktörlerinde peroksit dozlamasının yapılmasıyla toplam ve serbest CN^- konsantrasyonlarının azalması ve reaktörlerdeki kalıntı H_2O_2 konsantrasyonlarının zamanla tükenmesi $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin gideriminde peroksitin oldukça etkin olduğunu

göstermektedir. Çalışmanın amacı $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin bu yolla giderimi olsaydı 1 mM peroksit dozunun bile yeterli olacağı toplam ve serbest CN^- giderim oranlarından görülmektedir. UVA reaktörlerinde ise kalıntı H_2O_2 konsantrasyonlarında ilk 50 dk'da bir miktar azalma görülmekte, CN^- konsantrasyonları azalmaya devam etmesine karşılık 50 dk'dan sonra ise azalma görülmemektedir (Şekil 4.17).

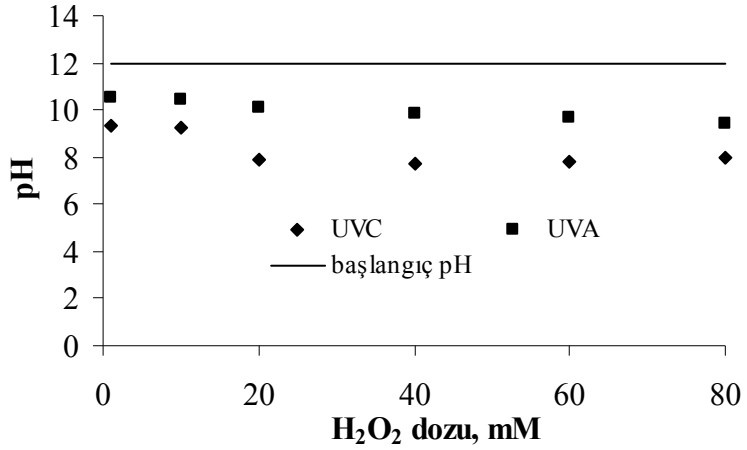


Şekil 4.17. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda kalıntı H_2O_2'in zamana göre değişimi (Başlangıç $[Zn(CN)_4]^{2-}=10^{-3}$ M, pH=12).

Ortamdaki peroksitin farklı UV ışık altında farklı değişim göstermesi ve tüketim hızlarının farklılığı peroksitli çözeltinin maruz kaldığı UV ışığını absorplayabilme özelliği ile yakından ilgilidir. Peroksit 300 nm'nin üzerindeki UV

ışığını yeterince absorplayamadığı için UVA reaktörlerinde peroksitin hidroksil radikeli oluşturma potansiyeli UVC reaktörlerindeki kadar yüksek olmamaktadır (Bolton, 1999). Kullanılan UV lambaların 254 ve 395 nm dalga boyunda ışık yaymasının absorbansı ne ölçüde eklediğini gözlemek amacıyla çözeltilere peroksit dozlamaksızın, 1 ve 80 mM peroksit dozlanarak absorbans ölçümleri yapılmıştır. Absorbans okumaları sonucunda $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin 254 nm'de peroksit dozlanmadan ve 1 mM peroksit dozlaması sonrasında absorbans değerlerinin sırasıyla 0,038 ve 0,058 olduğu fakat 80 mM proksit dozlandığında absorbans değerinin 1,61'e çıktığı görülmüştür. Bu da peroksitin 254 nm'deki UV ışığını yüksek oranda absorbe ettiğini göstermektedir. 395 nm'de ise peroksit dozlamaksızın, 1 mM peroksit ve 80 mM peroksit dozlarındaki absorbans değerlerinin sırasıyla 0,014, 0,013 ve 0,014 yani aynı değerlerde olduğu görülmektedir. Peroksit 395 nm'deki UV ışığını yeterinde absorbe edememektedir. Bu nedenle de UVA reaktörlerindeki peroksit konsantrasyonları, UVC reaktörlerine kıyasla çok çok az oranda azalmakta, bundan dolayı da UVC reaktörlerindeki giderim verimleri UVA reaktörlerine oranla daha düşük olmaktadır.

UVC ve UVA reaktörlerinde başlangıç ve sonuç pH'larına bakıldığında başlangıçta 12 olan pH değerinin UVC reaktörlerinde 8'e kadar düştüğü, UVA reaktörlerinde ise bu düşüşün ortalama pH 10 civarında olduğu görülmektedir (Şekil 4.18). Denklem 4.5 ve 4.6'da açıklandığı gibi CN^-, H_2O_2 varlığında oksitlendiğinde H^+ iyonu konsantrasyonu artış göstermekte, bu artışa bağlı olarak da pH değerinde düşüş gözlenmektedir. Şekil 4.13 ve Şekil 4.15'te toplam ve serbest CN^- konsantrasyonlarının zamanla azaldığı belirlendiğinden pH değerlerinin düşmesi beklenen bir durumdur. UVC reaktörlerinde UVA reaktörlerine oranla daha fazla giderim gözlendiğinden UVC reaktörlerinde ulaşılan sonuç pH değerlerinin, UVA reaktörlerine oranla daha düşük olduğu belirlenmektedir (Şekil 4.18).



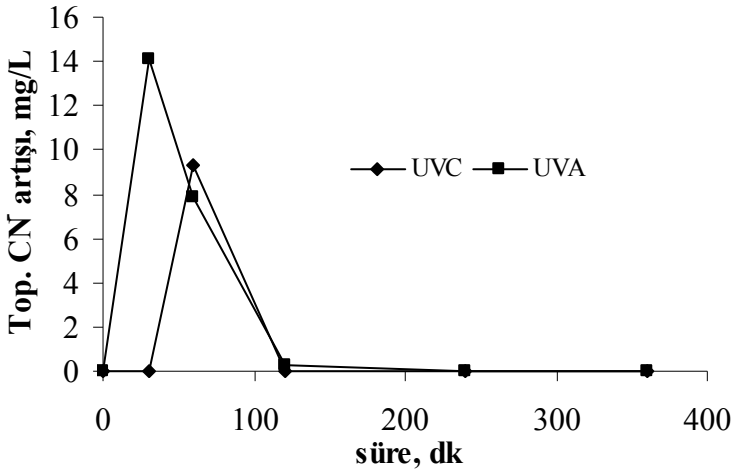
Şekil 4.18. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda pH değişimleri.

Çalışmanın amacı metal-siyanür komplekslerini ön oksidasyon işleminde arıtmak değil CN^- ve Me iyonlarına parçalamak olduğundan $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda çalışılan peroksit dozlarında amaca ulaşılamamış bütün peroksit dozlarında arıtım sağlanmıştır. Bu nedenle uygulanan en düşük peroksit dozu olan 1 mM'dan daha düşük olacak şekilde yeniden çalışılmıştır. Uygulanan H_2O_2 dozu 0,25 mM'dır. Şekil 4.19'da görüldüğü gibi reaktöre 0,25 mM peroksit uygulandığında hem UVC hem de UVA reaktörlerinde $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin parçalanarak ortama UVC reaktöründe 60 dk, UVA reaktöründe ise 30 dk sonunda %9 ve %14 CN^- verdiği ve daha sonra bu siyanürün giderildiği gözlenmektedir. Bu nedenle alg reaktörlerine besleme yapılmadan önce $[Zn(CN)_4]^{2-}$'ne uygulanacak fotolitik peroksidasyon işleminde optimum süre 30 dk ve optimum peroksit dozu 0,25 mM olarak belirlenmiştir.

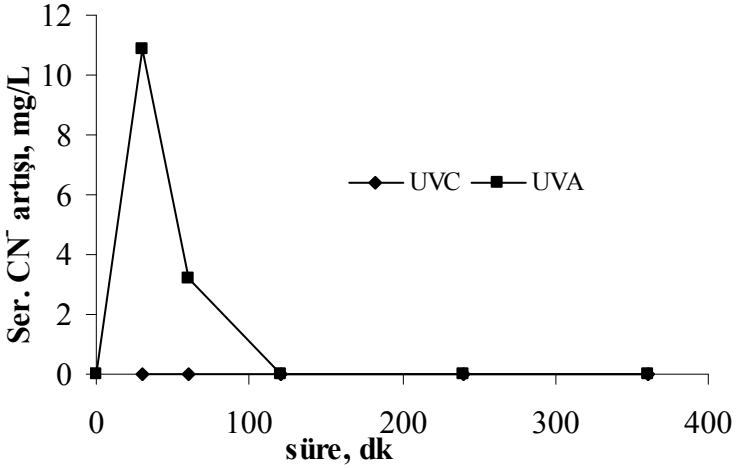
UVC reaktöründe az miktarda da olsa toplam CN^- artışına karşılık serbest CN^- artışı gözlenmemektedir. UVA reaktöründe ise ilk 30 dk'da %11 oranında artış gerçekleşmekte ve bu süreden sonra tekrar azalma görülmektedir (Şekil 4.20).

UVC ve UVA reaktörlerinde 0,25 mM peroksit dozunda $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin parçalanmasına bağlı olarak toplam CN^- konsantrasyonlarının başlangıçta artış gösterdiği oksidasyon işlemine devam edildiğinde ise giderim gerçekleştiği belirlenmişti (Şekil 4.19). Bu değişime bağlı olarak UVC reaktöründeki kalıntı H_2O_2 konsantrasyonlarının zamanla azaldığı ve 240 dk sonunda tamamen tükendiği görülmektedir. UVA reaktöründe ise 360 dk sonunda hala 0,18 mM kalıntı H_2O_2

bulunduğu görülmektedir (Şekil 4.21). Daha yüksek H_2O_2 dozlarında elde edilen bulgulara paralel bir sonuçtur.



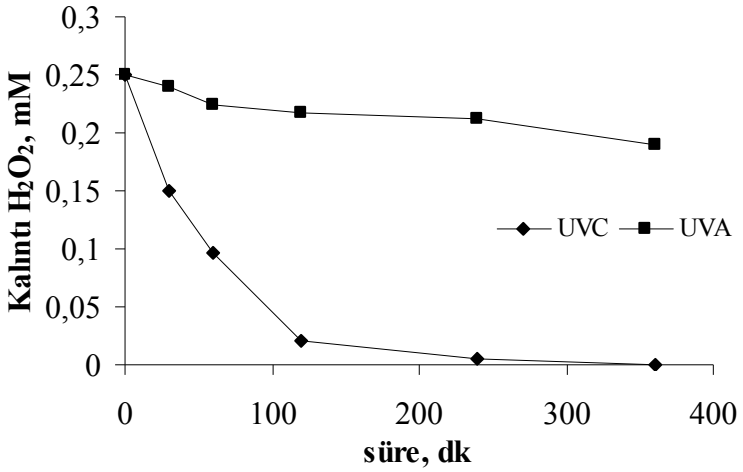
Şekil 4.19. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda toplam CN^-'ün zamana göre değişimi (H_2O_2 dozu= 0,25 mM, pH=12).



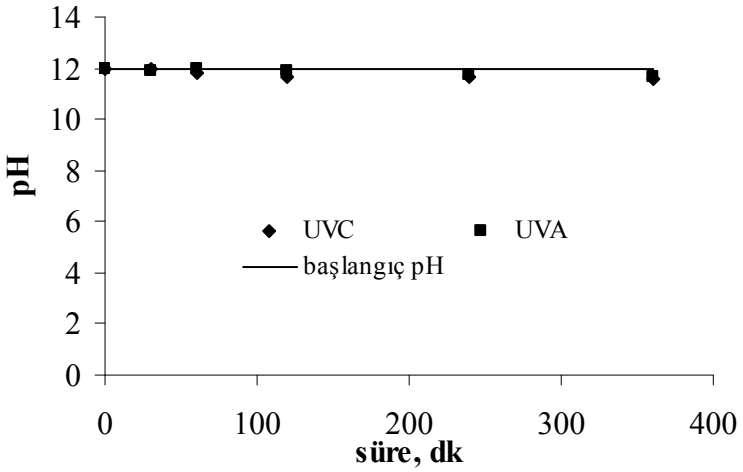
Şekil 4.20. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda serbest CN^-'ün zamana göre değişimi (H_2O_2 dozu= 0,25 mM, pH=12).

Başlangıç pH'ı 12 olan reaktörlerde sonuç pH değerlerinde önemli bir değişim meydana gelmediği, UVC reaktöründe sonuç pH değerinin 11,6, UVA reaktöründe ise 11,7 olduğu görülmektedir (Şekil 4.22). UVC ve UVA reaktörlerinde meydana gelen %9 ve %14 oranlarındaki toplam CN^- artışı çok yüksek oranlarda görünmese de Denklem 4.5 ve 4.6'daki reaksiyonlar gereği bir taraftan da CN^- giderimi söz

konusudur. Aynı zamanda Denklem 4.8'de belirtilen reaksiyon gereği de başka mekanizmalarla CN^- giderimi gerçekleşebilmektedir. Her iki mekanizmanın birlikte gerçekleşmesi hem de yüksek pH değerlerinde $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin değişik fraksiyonlarda bulunması ve bunun pH dengesini etkilemesi sebebiyle pH değeri fazla değişmemiştir. Çünkü gerçekleşen reaksiyonların bir kısmı pH'ın düşmesine neden olurken bir kısmı da yükselmesine neden olmaktadır.



Şekil 4.21. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda kalıntı H_2O_2'in zamana göre değişimi (H_2O_2 dozu= 0,25 mM, pH=12).



Şekil 4.22. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda pH değişimleri (0,25 mM H_2O_2 dozunda).

4.3. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin Fotolitik Oksidasyonu

4.3.1. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin Direkt Fotolizi

$[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin direkt fotolizinde dört farklı pH (9, 10, 11, 12) değerinde çalışılmıştır. UVC reaktörlerinde 900 dk oksidasyon süresince yalnızca pH 12 değerinde $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin parçalanmasından açığa çıkan toplam CN^- artışı görülmekte diğer pH değerlerinde ise toplam CN^- konsantrasyonlarının zamanla azaldığı görülmektedir. Bu nedenle UVC reaktörlerinde toplam CN^- konsantrasyonlarının değişimi iki ayrı grafik olarak verilmektedir. Toplam CN^- ilk 240 dk salınım göstermekte, 240 dk sonunda yaklaşık 20 mg/L toplam CN^- açığa çıkararak maksimum değerine ulaşmakta, 540 dk sonunda ise sabit seviyede kalmaktadır. pH 9, 10 ve 11 değerlerinde ise reaktörlerde sırasıyla %49, %60 ve %12 oranlarında giderim verimi elde edilmektedir. Giderim 300 dk'ya kadar yavaş, 300-720 dk arasında ise daha hızlı gerçekleşmektedir (Şekil 4.23).

UVC reaktörlerde toplam CN^- giderim hızları;

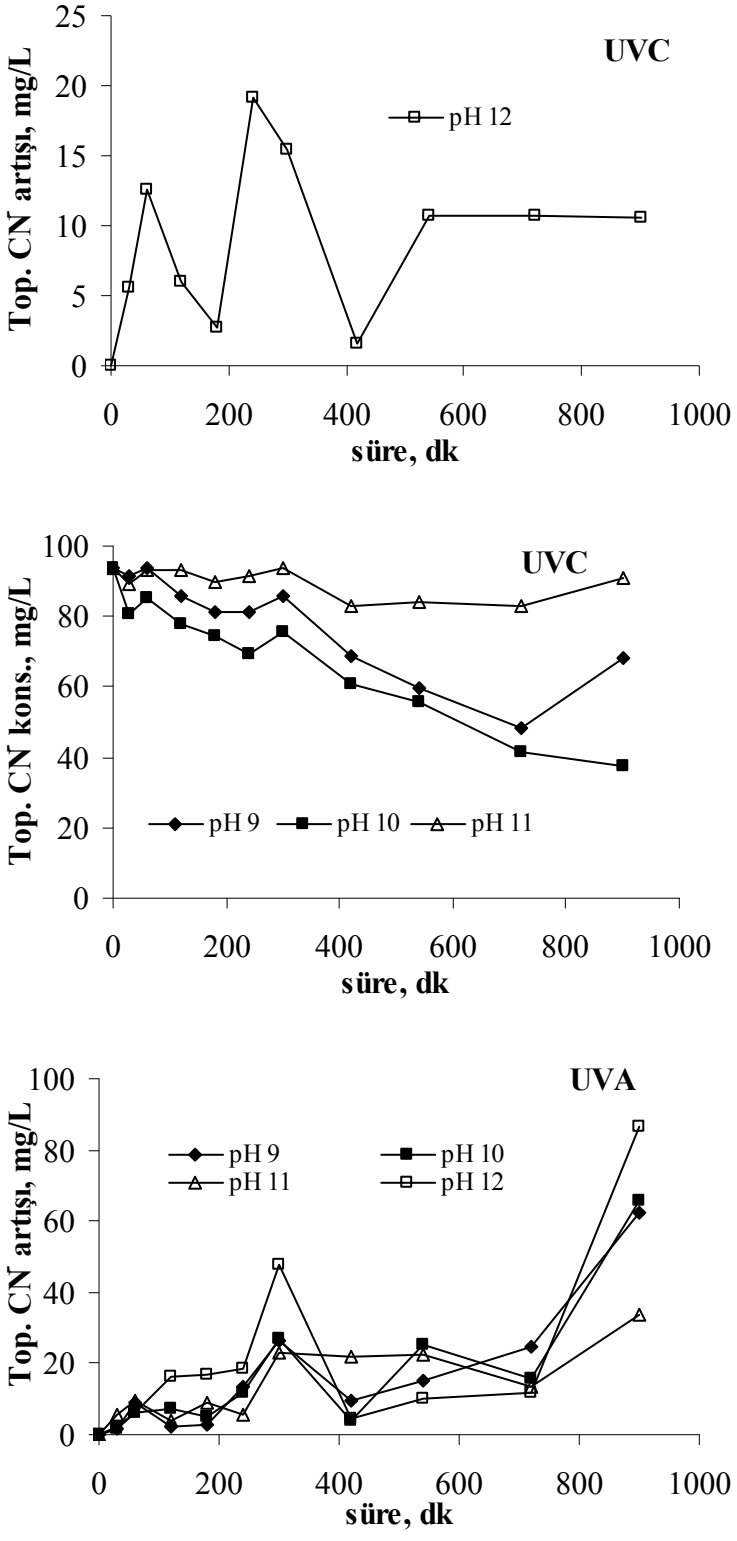
pH 9: **0,03 mg/L.dk** (300 dk) ve **0,09 mg/L.dk** (720 dk)

pH 10: **0,06 mg/L.dk** (300 dk) ve **0,08 mg/L.dk** (720 dk)

pH 11: **0,001 mg/L.dk** (300 dk) ve **0,03 mg/L.dk** (720 dk)

olarak gerçekleşmektedir.

UVA reaktörlerinde ise tüm pH değerlerinde toplam CN^- konsantrasyonlarının artış gösterdiği görülmekte ve bu artış 900 dk sonunda maksimum seviyeye ulaşmaktadır. En fazla artışın ise pH 12 değerinde olduğu görülmektedir. 720 dk'ya kadar yavaş bir artış hızı gösteren toplam CN^- konsantrasyonları 720-900 dk arasında hızlı bir artış sergilemektedir.



Şekil 4.23. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin direkt fotolizinde toplam CN^-'ün zamana göre değişimi (Başlangıç $[Cu(CN)_3]^{2-}=10^{-3}$ M).

Toplam CN^- artış hızları;

UVC reaktörde:

pH 12: **0,08 mg/L.dk** (240 dk)

UVA reaktörlerinde:

pH 9: **0,03 mg/L.dk** (720 dk) ve **0,21 mg/L.dk** (900 dk)

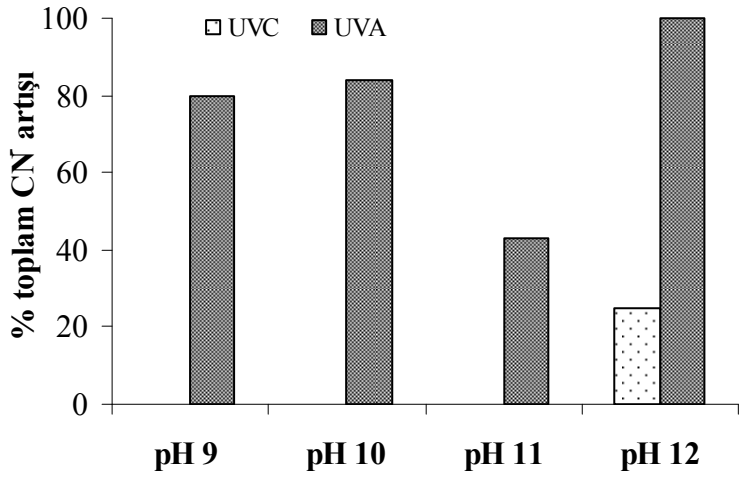
pH 10: **0,02 mg/L.dk** (720 dk) ve **0,28 mg/L.dk** (900 dk)

pH 11: **0,02 mg/L.dk** (720 dk) ve **0,11 mg/L.dk** (900 dk)

pH 12: **0,02 mg/L.dk** (720 dk) ve **0,42 mg/L.dk** (900 dk)

olarak hesaplanmaktadır.

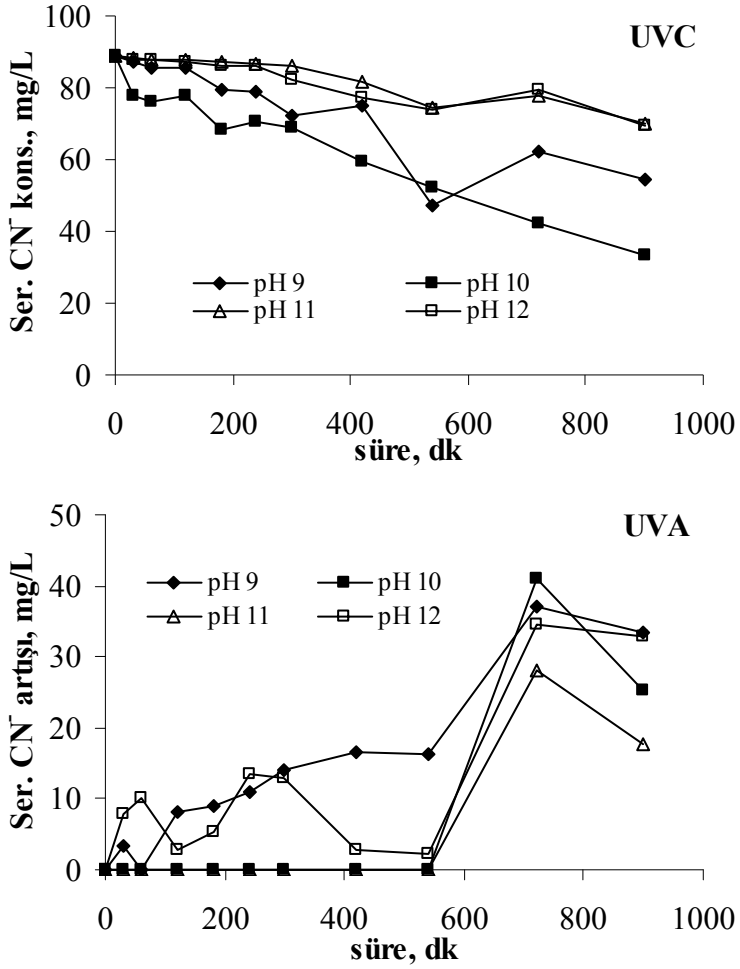
$[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin direkt fotolizinde UVC reaktörlerinde sadece pH 12 değerinde CN^- oluşumu diğer pH değerlerinde ise giderim görülmüştür. Hem UVC hem de UVA reaktörlerinde toplam CN^- artışının en fazla pH 12'de olması sebebiyle (Şekil 4.24) $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonu için çalışılacak pH değeri 12 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.24. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin direkt fotolizinde toplam CN^- artışı.

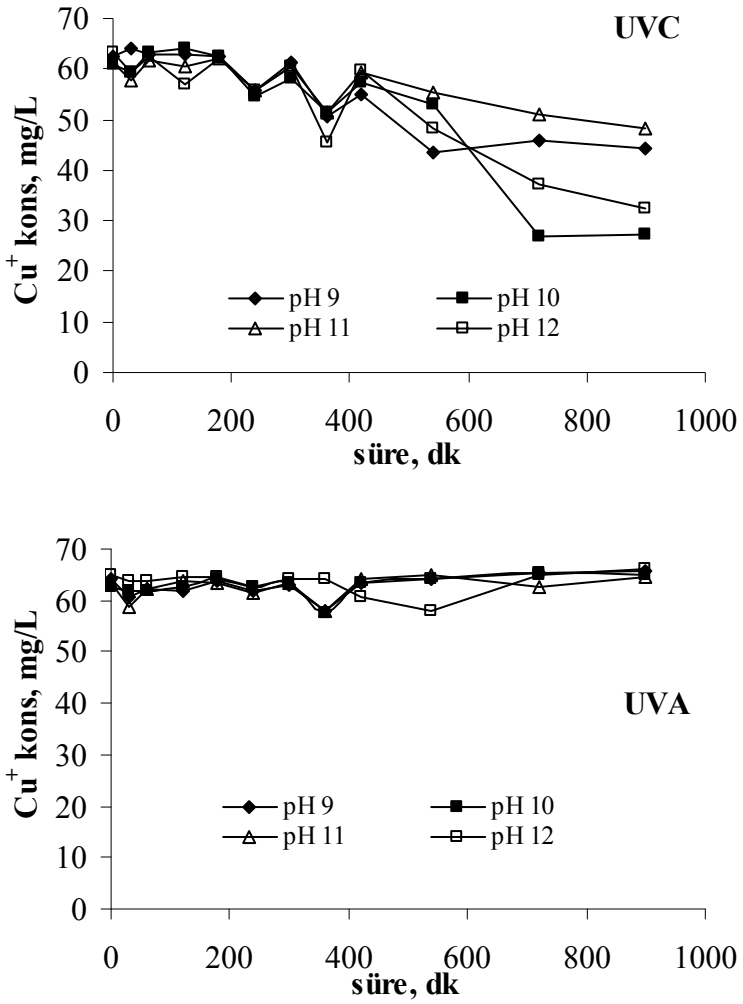
Şekil 4.25'te serbest CN^- değişimlerine bakıldığında UVC reaktörlerinde giderim, UVA reaktörlerinde ise artış olduğu görülmektedir. UVC reaktörlerinde toplam CN^- konsantrasyonu pH 12'de 20 mg/L'lik artış göstermesine rağmen serbest CN^- konsantrasyonunda herhangi bir artış gözlenmemektedir. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin

parçalanmasından açığa çıkan CN^-'ün siyanata dönüşmesi ve CN^- analizörünün siyanatı serbest CN^- olarak okumaması sonucunda serbest CN^- azalma yönünde eğilim göstermektedir. pH 9, 10, 11 ve 12 değerlerinde sırasıyla %39, %62, %21 ve %22 oranlarında giderim olduğu hesaplanmaktadır. UVA reaktörlerinde ise toplam CN^- değişimine paralel olarak tüm pH değerlerinde serbest CN^- konsantrasyonlarında artış olduğu görülmektedir. Serbest CN^- konsantrasyonlarının 540 dk'ya kadar yavaş bir hızla arttığı, 720 dk'ya kadar hızın arttığı, 720 dk sonunda ise serbest CN^- konsantrasyonlarının azalmaya başladığı görülmektedir (Şekil 4.25). pH 9, 10, 11 ve 12'de 540 dk'ya kadar serbest CN^- artış hızları sırasıyla 0,03 mg/L.dk, $1x10^{-4}$ mg/L.dk, $1x10^{-4}$ mg/L.dk ve $4x10^{-3}$ mg/L.dk olarak görülürken 540-720 dk arasında 0,12 mg/L.dk, 0,23 mg/L.dk, 0,16 mg/L.dk ve 0,18 mg/L.dk olarak görülmektedir.



Şekil 4.25. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin direkt fotolizinde serbest CN^-'ün zamana göre değişimi (Başlangıç $[Cu(CN)_3]^{2-}=10^{-3}$ M).

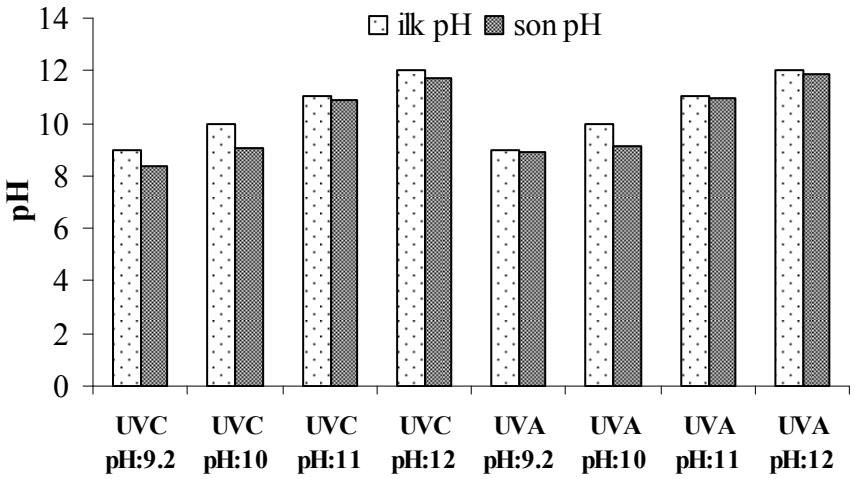
Şekil 4.26'da Cu^{+} konsantrasyonlarının zamanla değişimi yer almakta ve UVC reaktörlerinde çalışılan tüm pH değerlerinde Cu^{+} konsantrasyonlarının azaldığı görülmektedir. Deney esnasında UVC reaktörlerinde mavi reankli çökelek oluşumu gözlendiğinden bu çökeleğin Cu^{+} çökeleği olduğu, bu nedenle de Cu^{+} konsantrasyonlarının zamanla azaldığı görülmektedir. UVA reaktörlerinde ise UVC reaktörleri ile kıyaslandığında çökelek oluşmadığı ancak bir miktar renk oluştuğu tespit edilmiştir. Ölçülen Cu^{+} konsantrasyonlarına göre de UVA reaktörlerinde çok düşük oranlarda Cu^{+} giderimi olduğu görülmektedir.



Şekil 4.26. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin direkt fotolizinde Cu^{+}'nun zamana göre değişimi (Başlangıç $[Cu(CN)_3]^{2-}=10^{-3}$ M).

Cu^{+} ve CN^{-} azalma miktarları stokiyometrik olarak incelendiğinde UVC reaktörlerinde giderilen Cu^{+} ve CN^{-} miktarları tutarlılık göstermektedir. Her 1 mol Cu (63,5 g) giderimi karşılığında yaklaşık 3 mol (78 g) CN^{-} giderimi gözlenmektedir. Bu açıdan değerlendirildiğinde UVC reaktörlerinde bu kompleksin ayrışmaksızın, kompleks iyon olarak giderilmesi söz konusudur. UVA reaktörlerinde ise CN^{-} artışına karşılık Cu^{+} konsantrasyonunda azalma olmaması, kompleksin parçalanmasının göstergesi olarak düşünülmüştür.

Şekil 4.27'de de görüldüğü gibi pH değerlerinin başlangıç pH değerlerine oranla bir miktar düştüğü ancak özellikle UVA reaktörlerinde bu düşüşün çok daha az olduğu görülmektedir. Gözlenen düşüşün sebebi ise ortamda Cu^{+} çökeleği oluşmasından dolayı OH^{-} iyonlarının azalmasıdır.



Şekil 4.27. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin direkt pH değişimleri.

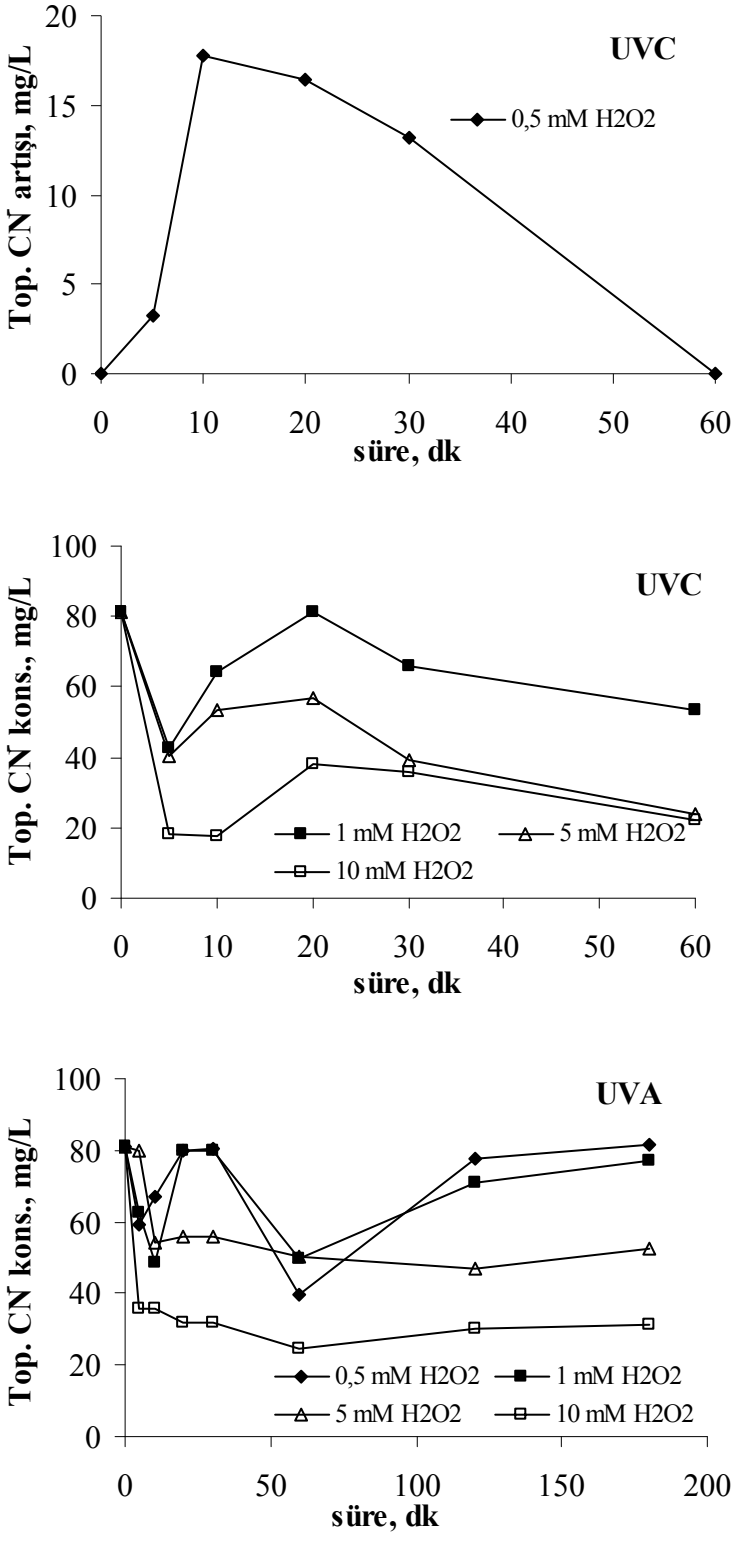
4.3.2. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin Fotolitik Peroksidasyonu

$[Cu(CN)_3]^{2-}$, direkt fotoliz işleminde seçilen pH 12 değerinde fotolitik peroksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. Siyanürün pH 8,3-11 aralığında H_2O_2 ile oksidasyonunda Cu katalizörünün kullanılabildiği belirtilmektedir (US Patent, 2006). Cu iyonunun katalitik etkisi öncelikle pH'a bağlı olduğundan pH>11 durumunda davranışı farklı olacaktır. UV oksidasyonu ile siyanürlü bileşiklerin buzundurulmasında 11-12 pH değerinin UV performansını arttırdığı rapor edilmiştir (US Patent, 2006).

$[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda yüksek molaritede peroksit kullanılmamış, 0,5, 1, 5 ve 10 mM H_2O_2 dozları uygulanmıştır. Çünkü $[Zn(CN)_4]^{2-}$ kompleksinin fotolitik peroksidasyonu bölümünde de anlatıldığı gibi yüksek molaritede peroksit uygulaması sonucunda CN^- artışı sağlanamamış 1 mM'dan yüksek peroksit dozları giderime neden olmuştu. Bu nedenle düşük molaritede peroksit ile çalışma tekrarlanmıştı.

UVC reaktörlerinde sadece 0,5 mM peroksit dozunda toplam CN^- konsantrasyonunda artış gözlenmekte, uygulanan 0,5 mM'dan yüksek peroksit dozlarının hepsinde giderim elde edilmektedir (Şekil 4.28). Uygulanan 0,5 mM peroksit dozunda açığa çıkan toplam CN^-'ün maksimum konsantrasyonu 18 mg/L'dir ve bu değere 10 dk gibi kısa bir sürede ulaşılmaktadır. Açığa çıkan toplam CN^- oranı %23 olarak belirlenmektedir. Direkt fotoliz ile kıyaslandığında açığa çıkan CN^- konsantrasyonu daha az gibi görünmekte ancak ortamda peroksit olduğu için açığa çıkan CN^- iyonlarının bir kısmının giderimi gerçekleştiğinden açığa çıkan CN^- konsantrasyonu görünenden daha fazladır. 10 dk'dan sonra ise toplam CN^- konsantrasyonları azalmaya başlamaktadır. 1, 5 ve 10 mM peroksit dozlarında ilk 5 dk'daki düşüşün ardından bir miktar yükselme görülse de 20 dk'dan sonra tekrar giderim gözlenmektedir. UV ışık altında öncelikle CN^- iyonlarının teker teker su molekülü veya OH^- ile yer değiştirmesi söz konusudur. Bu şekilde oluşan ara kompleksler (Me-CN-OH) oksidan maddelerin ve hidroksil radikallerinin ataklarına daha elverişli (hassas) duruma dönüşmektedir. Ortamda H_2O_2 olduğu ve UV devam ettiği sürece oluşan hidroksil radikalleri kompleks ara ürünleri parçalamaya devam etmektedir (US Patent, 2006). 5 dk'da UVC reaktörlerinde 1, 5 ve 10 mM peroksit dozlarında sırasıyla %47, %51 ve %78 oranlarında giderim verimi elde edilmektedir (Şekil 4.28).

UVA reaktörlerinde ise uygulanan peroksit dozlarının hepsinde toplam CN^- konsantrasyonlarının azaldığı, bu nedenle çalışmanın amacına yönelik olarak $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin parçalanmasından CN^- açığa çıkışı gözlenmemektedir. İlk 5 dk'da hızlı bir giderim sağlanmakta, maksimum giderime ise 60 dk'da ulaşılmaktadır. UVA reaktörlerinde 0,5, 1, 5 ve 10 mM peroksit dozlarında elde edilen giderim verimleri sırasıyla %51, %38, %38 ve %70 olarak elde edilmektedir (Şekil 4.28).

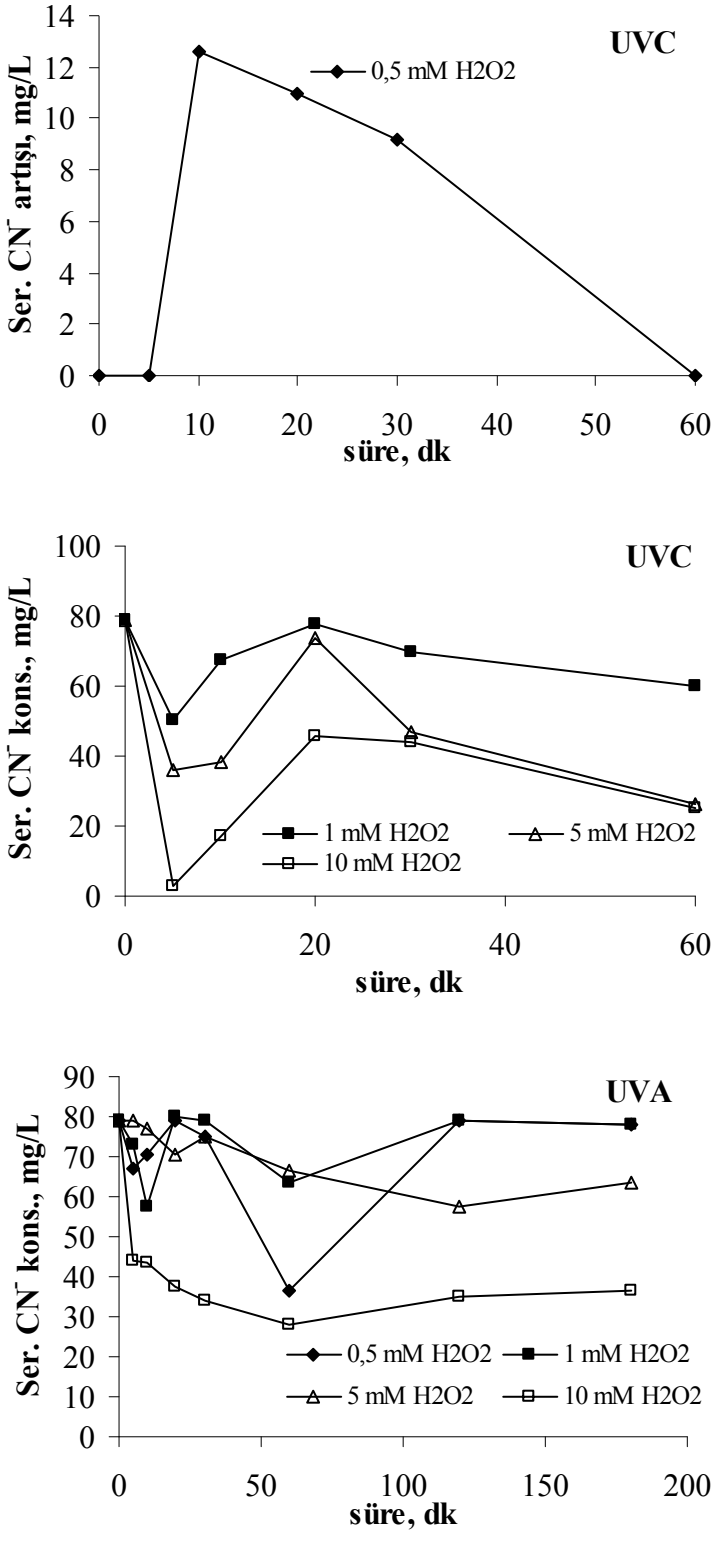


Şekil 4.28. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda toplam CN^-'ün zamana göre değişimi (Başlangıç $[Cu(CN)_3]^{2-}=10^{-3}$ M, pH=12).

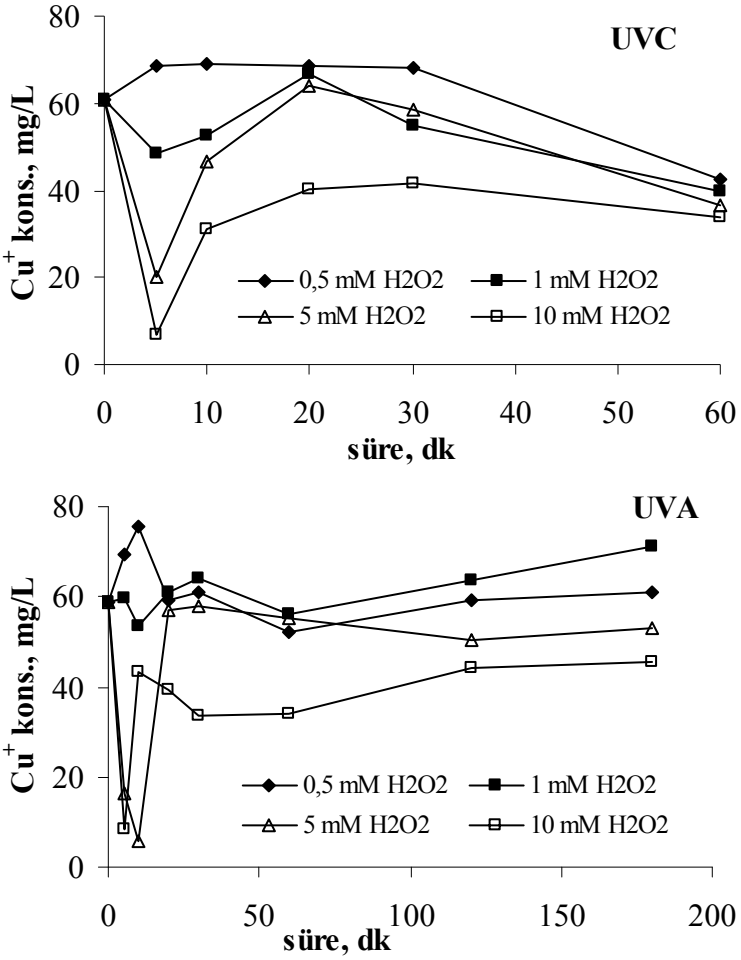
Serbest CN^- konsantrasyonlarının zamanla değişimi toplam CN^- konsantrasyonlarının değişimiyle paralellik göstermektedir. Sadece UVC reaktörlerinde 0,5 mM peroksit dozunda serbest CN^- konsantrasyonu artışı saptanmakta, diğer tüm reaktörlerde giderim gözlenmektedir (Şekil 4.29).

Şekil 4.30'da Cu^+ konsantrasyonlarının zamana karşı değişimleri görülmektedir. UVC reaktörlerinde 0,5 mM peroksit dozu haricinde diğer peroksit dozlarında ilk 5 dk'lık sürede Cu^+ konsantrasyonlarının hızlı bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu sürede 1, 5 ve 10 mM peroksit dozlarında toplam ve serbest CN^- konsantrasyonlarının da hızlı bir şekilde azaldığı görülmektedir. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin parçalanmasından açığa çıkan Cu^+ çökelek oluşturmaktadır. Deney sırasında da bu esnada siyah-kahverengi-yeşil karışımı renklerde çökelek oluştuğu gözlenmiştir. Sistemdeki CN^- iyonunun bağlı bulunduğu katyona göre oksidasyon hızı önemli ölçüde etkilenmektedir. CN^- eğer Na^+, K^+ gibi alkali metale bağlıysa hız nisbeten yavaş, Zn ve Cd komplekslerinde daha hızlı, Cu komplekslerinde en hızlıdır. Cu varlığında en hızlı olma sebebi metalin katalizör etkisidir (Sarla ve ark., 2004). İnce taneli, $Cu(OH)_2$ çökelekleri fazla peroksitin tüketilmesi için heterojen katalist olarak davranırlar ve siyahımsı-kahverengi çökeleğin oluşumu reaksiyonun tamamlandığını gösterir.

5 dk'dan sonra ise Cu^+ konsantrasyonlarının bir miktar yükseldiği 30 dk'dan sonra tekrar azalmaya başladığı görülmektedir. Cu^+ konsantrasyonlarında görülen bu salınımlar toplam ve serbest CN^- konsantrasyonlarında görülen salınımlarla benzerlik göstermektedir. pH 8'in üzerinde $[Cu(CN)_3]^{2-}$, $Cu(CN)_2^-$ ve $Cu(CN)_3^{2-}$ formlarında, Cu ise çözünmüş halde +1 değerlikte bulunur (Bose ve ark., 2002). Kompleksin farklı formlarda bulunması sebebiyle bu salınımların meydana geldiği düşünülmektedir. UVA reaktörlerinde de ilk 5 dk'da Cu^+ konsantrasyonlarının hızlı bir şekilde azaldığı sonra tekrar yükselerek sabitlendiği görülmektedir (Şekil 4.30). UVA reaktörlerinde toplam ve serbest CN^- konsantrasyonları da ilk 5 dk'da hızlı azalma göstermekte ve bu durum Cu^+ konsantrasyonlarının değişimiyle paralellik göstermektedir. UVC reaktörlerinde de olduğu gibi deney esnesında yeşil renkli çökelek oluşumu olduğu gözlenmiştir.

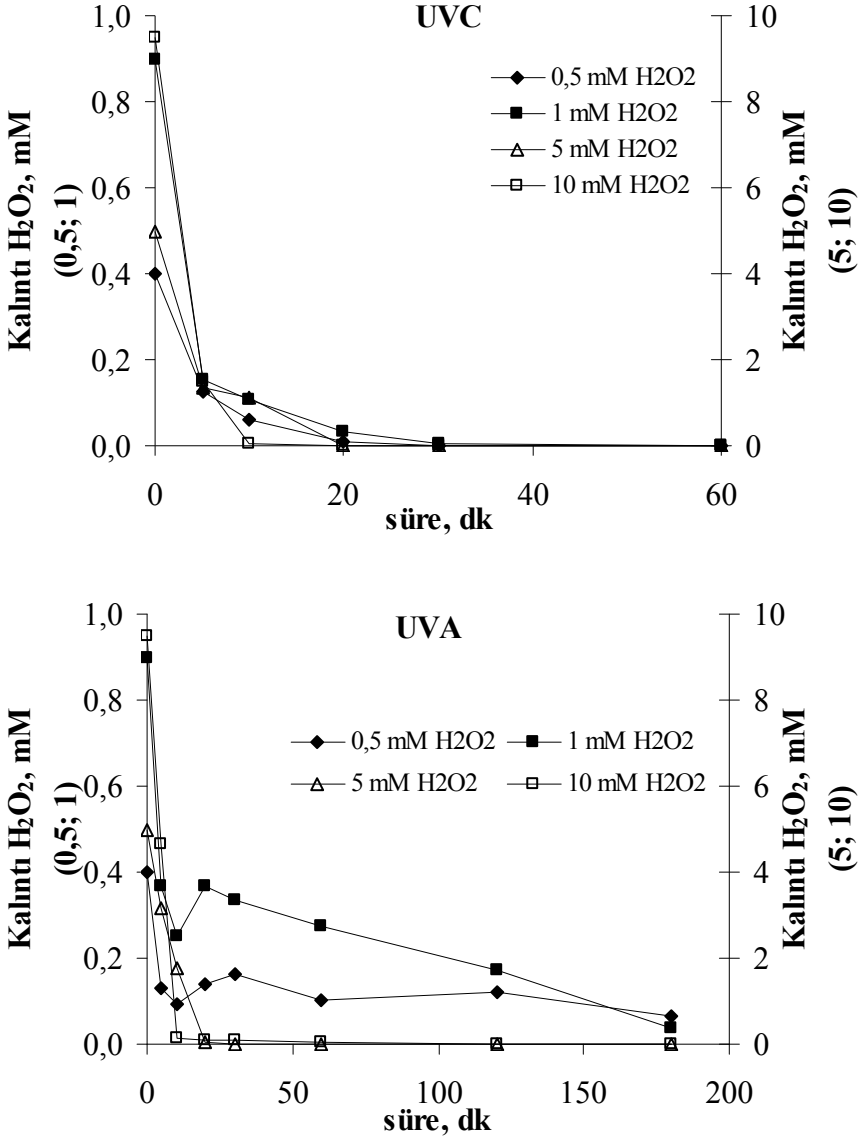


Şekil 4.29. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda serbest CN^-'ün zamana göre değişimi (Başlangıç $[Cu(CN)_3]^{2-}=10^{-3}$ M, pH=12).



Şekil 4.30. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda Cu^{+}'nun zamana göre değişimi (Başlangıç $[Cu(CN)_3]^{2-}=10^{-3}$ M, pH=12).

Şekil 4.31'de UVC ve UVA reaktörlerinde Kalıntı H_2O_2 konsantrasyonlarının zamanla değişimine bakıldığında UVC reaktörlerinde tüm peroksit dozlarında ilk 5 dk'da çok hızlı bir şekilde azalmakta, 30 dk'da ise peroksitin tamamen tüketildiği görülmektedir. Reaktör içinde CN^- konsantrasyonlarının azalması $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin kompleks ve/veya parçalanarak CN^- olarak giderildiğinin göstergesidir. Kompleks ister iyon halinde ister CN^- olarak giderilsin her iki durumda da ortamda bulunan H_2O_2 konsantrasyonu azalır. Ortamda bulunan H_2O_2, Denklem 2.25'te verilen reaksiyon gereği hν ile etkileşerek $OH^{\bullet}$ oluşturduğundan H_2O_2 konsantrasyonu zamanla azalmaktadır. UVA reaktöründe de benzer durum söz konusudur. Peroksit ilk 5dk'da hızlı bir şekilde azalmakta ancak deney süresi olan 180 dk sonunda peroksitin tamamının tüketilmediği reaktörlerde hala kalıntı H_2O_2 bulunduğu görülmektedir.

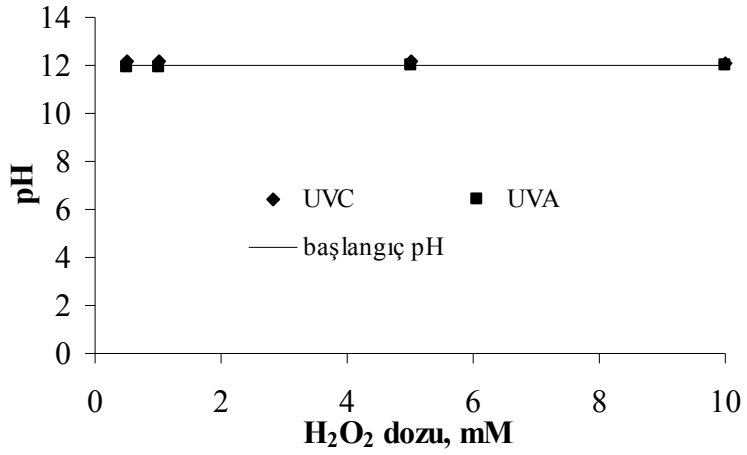


Şekil 4.31. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda kalıntı H_2O_2'in zamana göre değişimi (Başlangıç $[Cu(CN)_3]^{2-}=10^{-3}$ M, pH=12).

$[Zn(CN)_4]^{2-}$'nde olduğu gibi $[Cu(CN)_3]^{2-}$ için de peroksit dozlamaksızın, 1 mM peroksit dozu ve 80 mM peroksit dozunda 254 nm ve 395 nm'de absorbans değerleri okunmuştur. Burada $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nde olduğu gibi 254 nm'de 80 mM peroksit dozunda absorbans değerinin yükseldiği 0 ve 1 mM peroksit dozunda 2,086 ve 1,980 absorbans değerleri okunurken 80 mM peroksit dozunda absorbans değerinin 3,412'ye yükseldiği görülmektedir. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nden farklı olarak ise 80 mM peroksit dozunda 395nm'de de absorbans değerinin artış gösterdiği görülmektedir. 0 ve 1 mM peroksit dozunda 0,014 olarak okunan absorbans değeri 80 mM dozda

1,938 olarak okunmuştur. $[Cu(CN)_3]^{2-}$ çözeltisine peroksit dozlandığı anda çözeltinin renginin siyahımsı kahverengi rengine dönüştüğü, bu renk dönüşümü sebebiyle absorbans değerinin yükseldiği düşünülmektedir. Bu renk dönüşümü peroksitin reaksiyona girdiğinin göstergesidir ve reaktörlerde siyanür konsantrasyonu azalırken (Şekil 4.28) kalıntı peroksit konsantrasyonları da azalmaktadır (Şekil 4.31). Bakırın katalizör etkisinden dolayı ise Cu^{+}'ın deney sonunda aynı konsantrasyonda reaktörden çıktığı görülmektedir (şekil 4.30).

UVC ve UVA reaktörlerinde başlangıç pH değerine göre önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonu kısmında açıklandığı gibi CN^{-}'ün farklı mekanizmalarla giderilmesi pH değişimlerini etkilemekte Denklem 4.6'daki reaksiyon gereği pH düşerken Denklem 4.8'deki reaksiyon gereği ise pH yükselmektedir. Bu nedenle de pH'ın önemli ölçüde değişmediği görülmektedir.



Şekil 4.32. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda pH değişimleri.

4.4. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin Fotolitik Oksidasyonu

4.4.1. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin Direkt Fotolizi

$[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin direkt fotolizinde UVC reaktörlerinde çalışılan tüm pH değerlerinde (9,2, 10, 11, 12) toplam CN^{-} konsantrasyonlarının arttığı görülmektedir.

Toplam CN^- ilk 120 dk'ya kadar hızlı bir şekilde artmış, devamında 480 dk artış az da olsa devam etmiştir. Özellikle pH 12 değerinde daha belirgin artış olduğu gözlenmektedir. Ancak bu artışı sağlamak için deney süresinin 3 kat arttırılması gerekmektedir. Bu nedenle 120 dk sonunda açığa çıkan 30 mg/L CN^- miktarı yeterli görülmüştür. 120 dk sonunda toplam CN^- artışı pH 9,2, 10, 11 ve 12'de sırasıyla 30 mg/L, 30 mg/L, 25 mg/L ve 31 mg/L olarak gözlenmiştir (Şekil 4.33). $[Fe(CN)_6]^{4-}$, Denklem (4.9-4.12)'de yer alan reaksiyonlar gereği parçalanarak CN^- açığa çıkarmakta ve Fe^{2+} da ortamda bulunan OH^- iyonları ile birleşerek $Fe(OH)_3$ çökeleği oluşturmaktadır (Young ve Jordan, 1995). Bu nedenle reaktör içinde toplam CN^- konsantrasyonları artış göstermektedir. Deney esnasında UVC reaktörlerinde turuncu-kahverengi renkli $Fe(OH)_3$ çökelek oluştuğu gözlenmiştir.

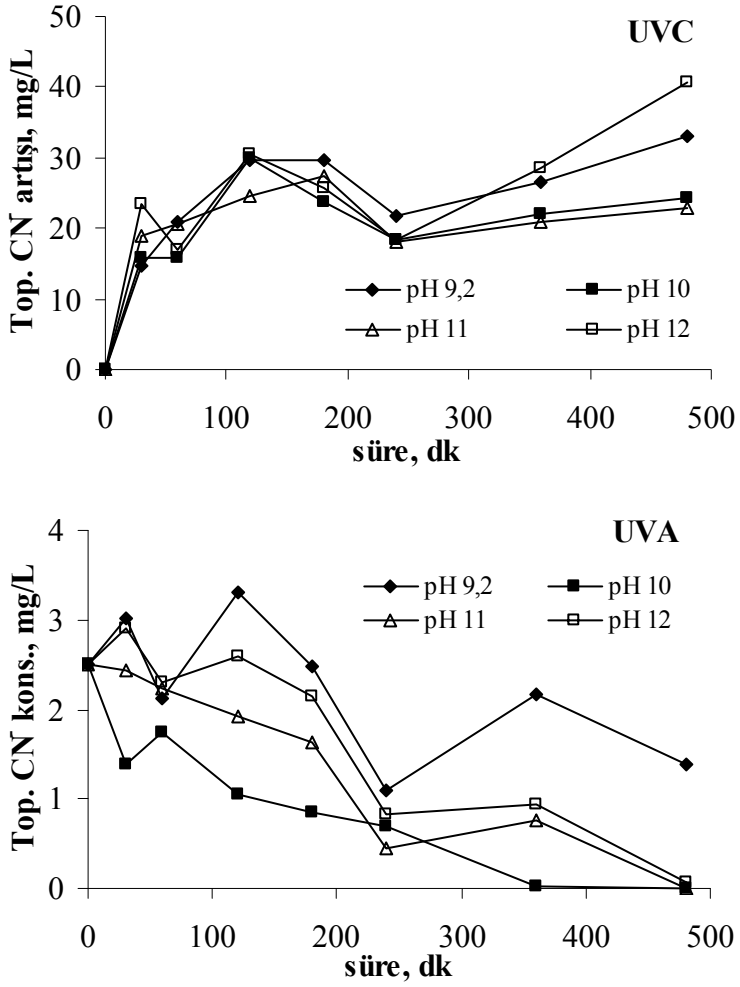
$$Fe(CN)_6^{4-} \xrightarrow{h\nu} Fe(CN)_6^{3-} + e^- \qquad [4.9]$$

$$Fe(CN)_6^{4-} + 2H_2O + O_2 \xrightarrow{h\nu} 4Fe(CN)_6^{3-} + 4OH^- \qquad [4.10]$$

$$Fe(CN)_6^{3-} + H_2O \xrightarrow{h\nu} [Fe(CN)_5H_2O]^{2-} + CN^- \qquad [4.11]$$

$$[Fe(CN)_5H_2O]^{2-} + 2H_2O \xrightarrow{h\nu} Fe(OH)_{3(s)} + 5CN^- + 3H^+ \qquad [4.12]$$

UVA reaktörlerinde ise toplam CN^- konsantrasyonlarının zamanla azaldığı görülmektedir. CN^- analizörünün $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin yapısında bulunan CN^-'ü okuyabilmesi için kompleksin parçalanarak CN^- açığa çıkarması gerekmektedir. Şekil 4.33'te görüldüğü gibi okunan toplam CN^- konsantrasyonları çok düşük olduğu için $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nde önemli bir parçalanmanın gerçekleşmediği görülmektedir. pH 9,2 değerinde 120 dk sonunda bir miktar toplam CN^- artışı görünse de UVC reaktörlerinde görülen artış yanında bu oran çok küçük kalmaktadır.



Şekil 4.33. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin direkt fotolizinde toplam CN^-'ün zamana göre değişimi (Başlangıç $[Fe(CN)_6]^{4-}=10^{-3}$ M).

UVC reaktörlerinde görülen artış hızları:

pH 9,2: **0,25 mg/L.dk** (120 dk)

pH 10: **0,25 mg/L.dk** (120 dk)

pH 11: **0,20 mg/L.dk** (120 dk)

pH 12: **0,26 mg/L.dk** (120 dk)

UVA reaktörlerinde görülen giderim hızları.

pH 9,2: **0,006 mg/L.dk** (240 dk)

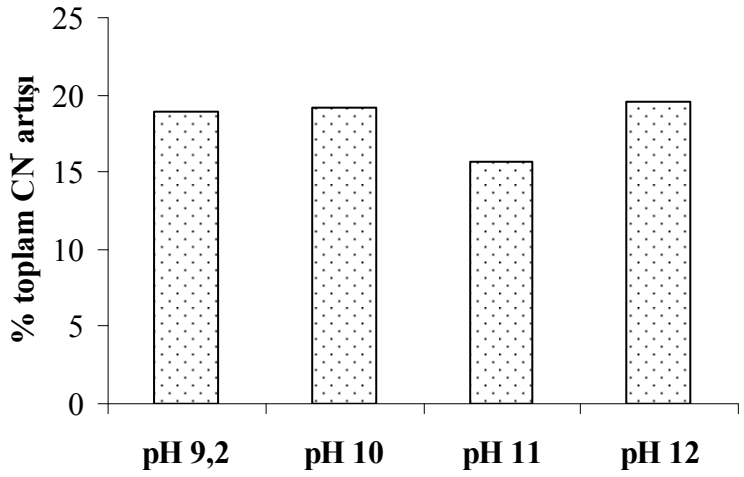
pH 10: **0,008 mg/L.dk** (240 dk)

pH 11: **0,009 mg/L.dk** (240 dk)

pH 12: **0,007 mg/L.dk** (240 dk)

olarak gerçekleşmektedir. Hem artış hızları hem de giderim hızları birbirinden çok farklı değildir. Bu nedenle $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik peroksidasyonu için pH değeri 9,2 olarak seçilmiştir. Bu değer $[Fe(CN)_6]^{4-}$ çözeltisinin orijinal pH değeri olduğu için pH ayarlama konusunda ilave kimyasal kullanımına gerek olmayacaktır.

Şekil 4.34'te UVC reaktörlerinde % toplam CN^- artışına bakıldığında da pH değerleri arasında önemli bir fark olmadığı, reaktörlerde %15-20 arasında toplam CN^- açığa çıktığı görülmektedir. Bu da çözeltinin orijinal pH'ının yeterli olacağı çıkarımını desteklemektedir. UVA reaktörlerinde herhangi bir artış olmadığı için grafikte yer almamaktadır.



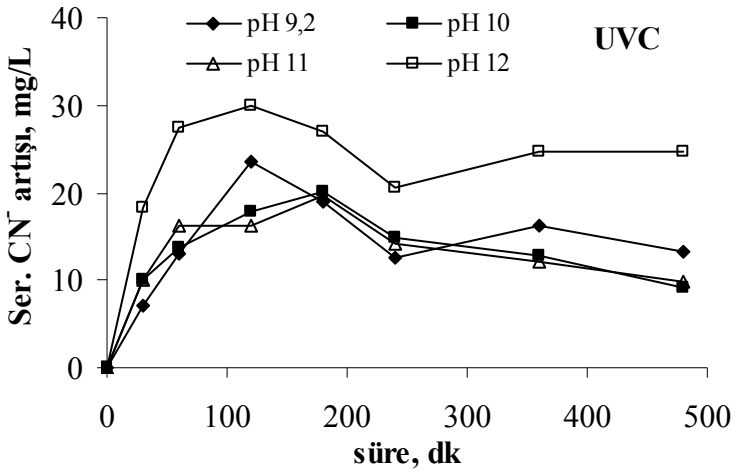
Şekil 4.34. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin direkt fotolizinde toplam CN^- artışı.

UVC reaktörlerinde serbest CN^- konsantrasyonlarında da toplam CN^-'de olduğu gibi artış gözlenmektedir. pH 12 değerinde diğer pH'lara oranla daha fazla artış elde edilmesine karşın pH 9,2'de elde edilen serbest CN^- artışıyla arasındaki fark sadece 5 mg/L'dir. Fotolitik peroksidasyon için seçimlerin toplam CN^- konsantrasyonuna göre yapılması ve 9,2 pH değeri çözeltinin kendi pH'ı olması sebebiyle pH değerinin 9,2 seçilmesi maliyet açısından da uygun olacaktır.

CN^- analizörü ile serbest CN^- konsantrasyonlarının sıfır civarında (limitlerin altında) okunması sebebiyle UVA reaktörleri için serbest CN^- değişim grafiği verilememektedir.

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ ayrı bir parametre olarak ölçülebilmektedir. Sadece bu komplekste kompleksin kendisi (iyonlarına ayrışmamış hali) ayrı okunmuştur. UVC

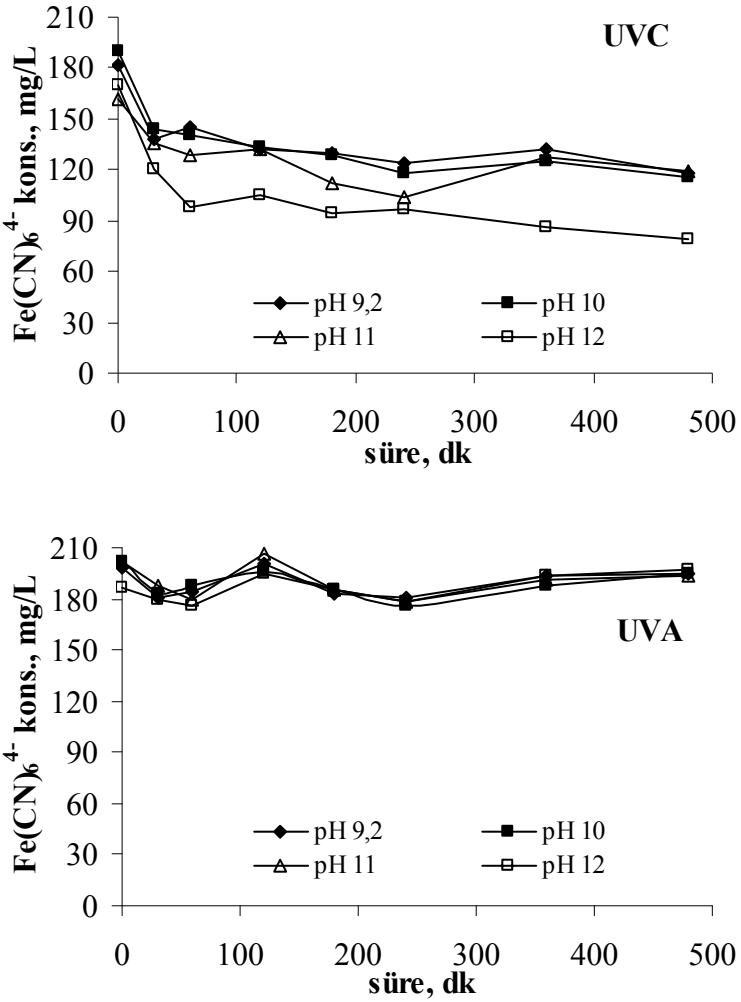
reaktörlerinde $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin değişimine bakıldığında tüm pH değerlerinde giderim sağlandığı görülmektedir. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin ilk 30 dk'da hızlı bir şekilde azaldığı daha sonra da azalmaya devam ettiği ancak hızın yavaşladığı görülmektedir. Toplam CN^- artışına göre seçilen 120 dk sürede pH 9,2 değerinde %27 oranında giderim verimi elde edilmektedir. Bu sürede giderilen $[Fe(CN)_6]^{4-}$ miktarı 50 mg/L'dir. Giderilen kompleksin içinde teorik olarak 36 mg/L toplam CN^- bulunmaktadır (Şekil 4.36). UVC reaktöründe 120 dk sonunda açığa çıkan toplam CN^- konsantrasyonu 30 mg/L (Şekil 4.33) olduğuna göre giderilen $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nden hesaplanan teorik CN^- konsantrasyonuyla yakın olduğu, kalan kısmın da giderildiği görülmüştür.



Şekil 4.35. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin direkt fotolizinde serbest CN^-'ün zamana göre değişimi (Başlangıç $[Fe(CN)_6]^{4-}=10^{-3}$ M).

UVA reaktörlerinde ise 240 dk'ya kadar az da olsa giderim olduğu görülmektedir. 240 dk sonunda elde edilen giderim oranları %8 - %12 arasında değişmektedir (Şekil 4.36). $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin azalmasına karşılık toplam CN^- konsantrasyonlarında artış görülememesinin bunun yerine giderim görülmesinin nedeni, kompleksin parçalanmasından açığa çıkan düşük konsantrasyonda CN^-'ün UV ile oksidasyonundan kaynaklanmaktadır. Şekil 4.1'de yer alan KCN çözeltisindeki toplam CN^- konsantrasyonlarının zamanla değişimi grafiğinde özellikle pH 9,5 değerinde UVA reaktörlerinde elde edilen CN^- gideriminin UVC reaktörlerine oranla çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle UVC reaktörlerinde $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin parçalanmasından açığa çıkan CN^- reaktör içinde

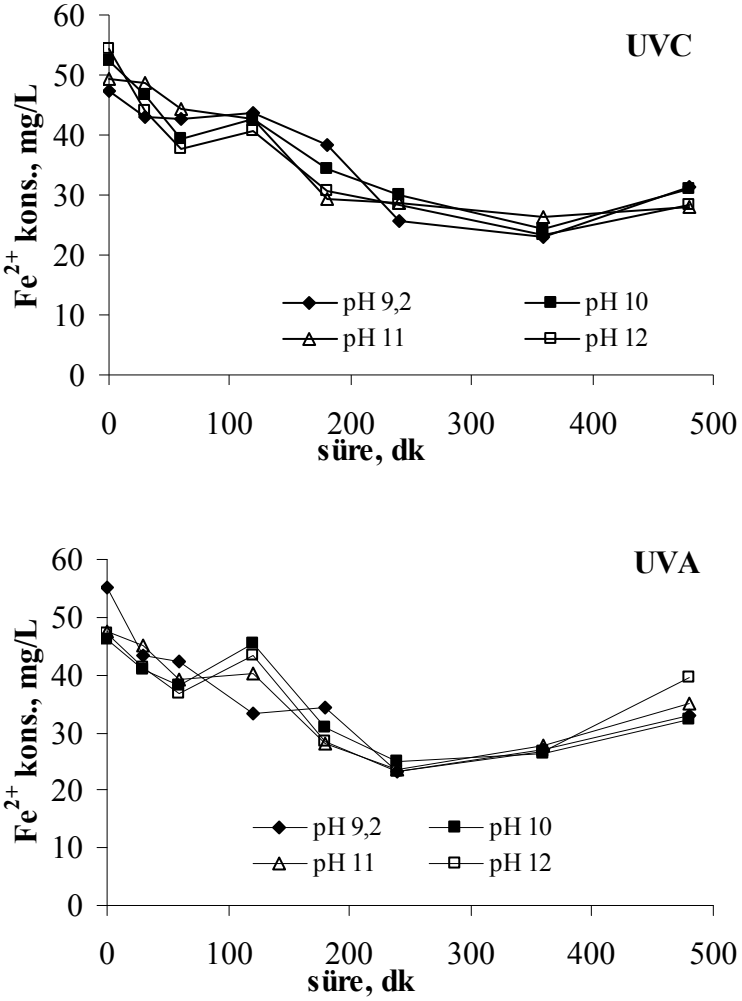
toplam CN^- konsantrasyonunun artmasına neden olmakta, UVA reaktörlerinde ise açığa çıkan CN^- de arıtıldığından giderim olarak görülmektedir.



Şekil 4.36. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin direkt fotolizinde $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin zamana göre değişimi (Başlangıç $[Fe(CN)_6]^{4-}=10^{-3}$ M).

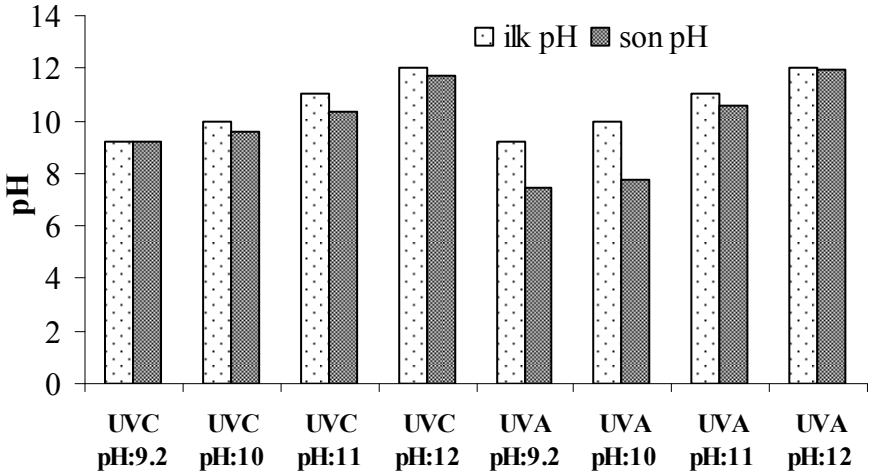
UVC ve UVA reaktörlerinde Fe^{2+} konsantrasyonlarının zamanla azaldığı görülmektedir. (4.8- 4.11) reaksiyonları uyarınca $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin parçalanmasından açığa çıkan Fe^{2+} iyonları OH^- ile $Fe(OH)_3$ çökeleği oluşturmaktadır. Fe^{2+}'nın bu şekilde çökelmesi sebebiyle de reaktör içinde Fe^{2+} konsantrasyonları azalmaktadır. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin azalmaya başladığı 30 dk'dan itibaren Fe^{2+} iyonlarının da azaldığı görülmekte ve kompleks parçalanmasının devam ettiği 240 dk'ya kadar Fe^{2+} konsantrasyonları azalmaktadır. UVC reaktörlerinde %42-48 oranlarında giderim

gözlenirken, UVA reaktörlerinde %50-58 oranlarında giderim gözlenmektedir (Şekil 4.37).



Şekil 4.37. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin direkt fotolizinde Fe^{2+}'nin zamana göre değişimi (Başlangıç $[Fe(CN)_6]^{4-}=10^{-3}$ M).

$[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin yapısında bulunan Fe^{2+}'nin OH^- iyonları ile çökelek oluşturmasından dolayı son pH değerlerinin başlangıç pH'larına göre düşmesi gerekmektedir. Şekil 4.38'de görüldüğü gibi reaktörlerdeki son pH değerleri başlangıç değerlerine oranla daha düşüktür.

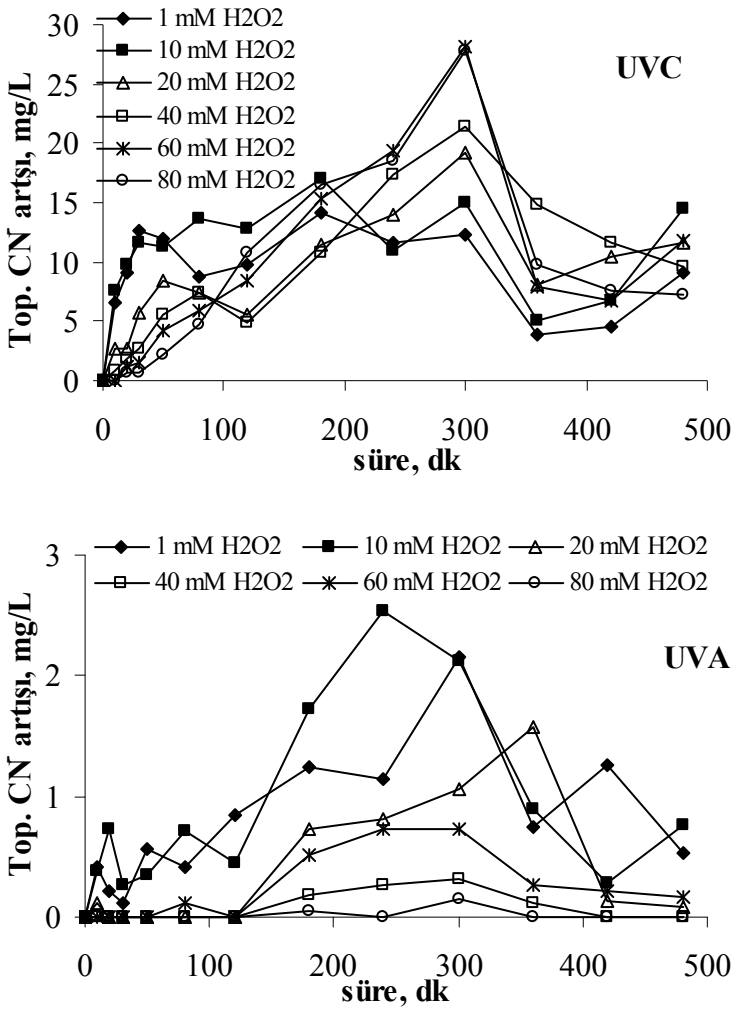


Şekil 4.38. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin direkt fotolizinde pH değişimleri.

4.4.2. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin Fotolitik Peroksidasyonu

Fotolitik peroksidasyon uygulaması 9,2 başlangıç pH değerinde ve 1, 10, 20, 40, 60 ve 80 mM H_2O_2 dozlarında gerçekleştirilmiştir. UVC reaktörlerinde tüm peroksit dozlarında toplam CN^- konsantrasyonlarının arttığı görülmektedir. İlk 30 dk'da toplam CN^- konsantrasyonu artışı peroksit dozuyla ters orantılı olarak gerçekleşmekte, peroksit dozu arttıkça kompleks bozunmasından açığa çıkan toplam CN^- miktarının daha az olduğu görülmektedir. Toplam CN^- miktarının maksimum değerde olduğu 300 dk'da ise durum tersine dönerek en fazla peroksit dozunda en fazla toplam CN^- artışı ve sonrasında toplam CN^-'ün azalmaya başladığı gözlenmektedir (Şekil 4.39).

UVA reaktörlerinde toplam CN^- artışı UVC reaktörlerinde olduğu kadar yüksek değerlerde olmasa da tüm peroksit dozlarında bir miktar artış gözlenmekte, 240 dk'da maksimum değerlerine ulaşmakta en fazla artışın ise 1 ve 10 mM peroksit dozlarında olduğu görülmektedir. Peroksit dozu arttıkça açığa çıkan toplam CN^- konsantrasyonu azalmaktadır (Şekil 4.39).



Şekil 4.39. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda toplam CN^-'ün zamana göre değişimi (Başlangıç $[Fe(CN)_6]^{4-}=10^{-3}$ M, pH=9,2).

Toplam CN^- artış hızları;

UVC reaktörlerinde:

1 mM H_2O_2: **0,04 mg/L.dk** (300 dk)

10 mM H_2O_2: **0,05 mg/L.dk** (300 dk)

20 mM H_2O_2: **0,06 mg/L.dk** (300 dk)

40 mM H_2O_2: **0,07 mg/L.dk** (300 dk)

60 mM H_2O_2: **0,09 mg/L.dk** (300 dk)

80 mM H_2O_2: **0,09 mg/L.dk** (300 dk)

UVA reaktörlerinde:

1mM H_2O_2: **4,8x10^{-3} mg/L.dk** (240 dk)

10 mM H_2O_2: **11x10^{-3} mg/L.dk** (240 dk)

20 mM H_2O_2: **3,4x10^{-3} mg/L.dk** (240 dk)

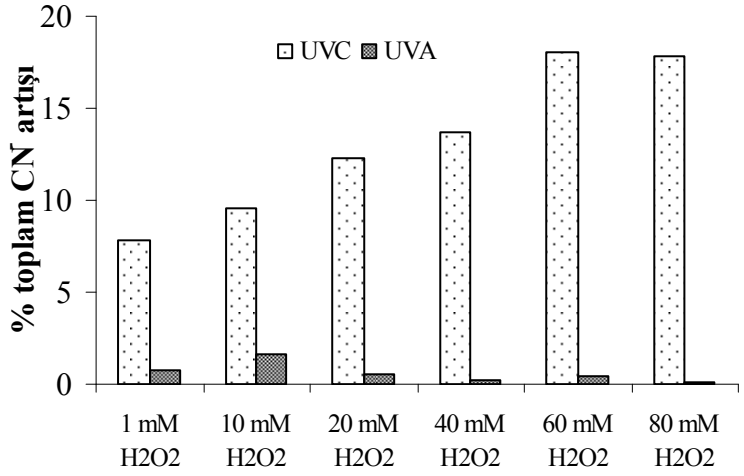
40 mM H_2O_2: **1,1x10^{-3} mg/L.dk** (240 dk)

60 mM H_2O_2: **3,1x10^{-3} mg/L.dk** (240 dk)

80 mM H_2O_2: **1,8x10^{-5} mg/L.dk** (240 dk)

olarak elde edilmektedir. UVC reaktörlerinde elde edilen toplam CN^- artış hızları UVA reaktörlerine oranla oldukça yüksektir. Ulaşılan maksimum toplam CN^- konsantrasyonları ve artış hızları birlikte değerlendirildiğinde UVC lambanın UVA lambaya oranla çok daha verimli olduğu görülmektedir. Şekil 4.40'da görüldüğü gibi UVC reaktörlerinde 60 ve 80 mM peroksit dozlarında %18 oranlarında artış elde edilirken UVA lambada 10 mM peroksit dozunda sadece %1,5 oranında artış sağlanmaktadır.

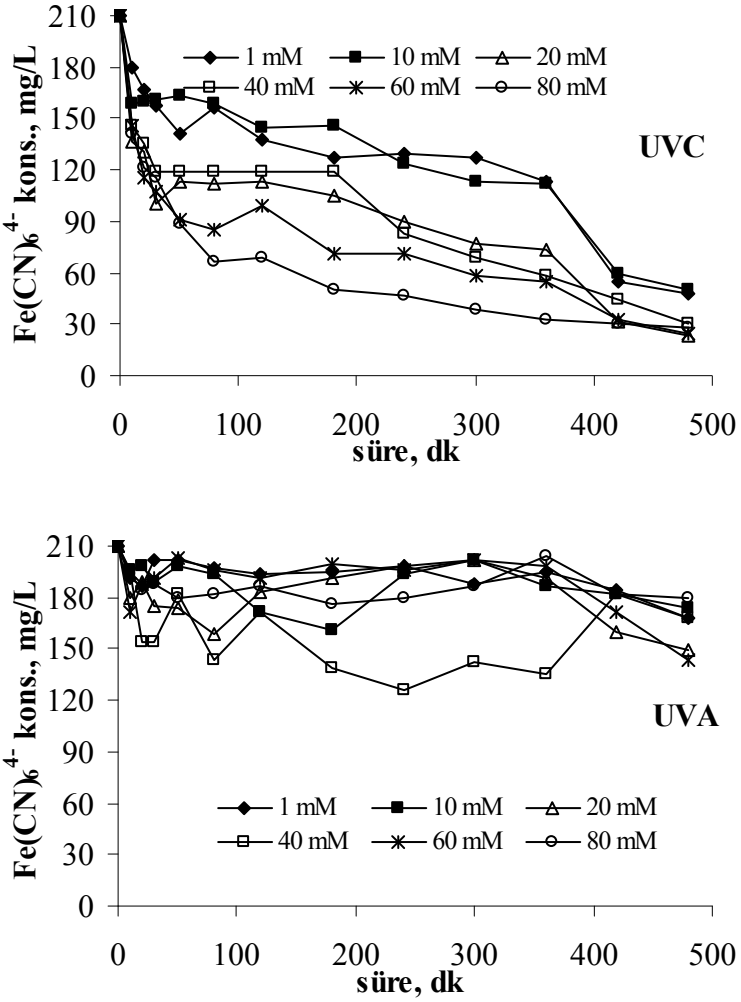
UVC reaktörlerinde fotolitik peroksidasyonda elde edilen artış hızları, direkt fotolizdeki artış hızları ile kıyaslandığında ise çok düşüktür. Her iki oksidasyon işlemiyle oluşan maksimum toplam CN^- konsantrasyonları yaklaşık olarak aynı değerlerdedir (30 mg/L). Bu değere ulaşmak için direkt fotoliz işleminde 120 dk yeterli olurken fotolitik peroksidasyonda bu süre 300 dk'ya çıkmaktadır. Bu nedenle de birim zamanda oluşan CN^- miktarı direkt fotolize göre daha düşüktür.



Şekil 4.40. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda toplam CN^- artışı.

Şekil 4.41'de de görüldüğü gibi, UVC reaktörlerinde $[Fe(CN)_6]^{4-}$ konsantrasyonları zamanla azalmaktadır. Uygulanan peroksit dozu arttıkça giderilen kompleks miktarında da artış gözlenmektedir ve bütün peroksit dozlarında ilk dakikalardan itibaren giderim başlamaktadır. Maksimum toplam CN^- artışının oluştuğu 300 dk'da 1, 10, 20, 40, 60 ve 80 mM peroksit dozlarında elde edilen $[Fe(CN)_6]^{4-}$ giderim oranları sırasıyla %40, %46, %63, %67, %72 ve %82 oranlarındadır. Ancak 300 dk'dan 420 dk'ya kadar giderim devam etmekte ve 420 dk sonunda yine aynı peroksit dozlarında %77, %76, %89, %86, %88 ve %87 oranlarında giderim elde edilmektedir. En fazla toplam CN^- artışının görüldüğü 60 ve 80 mM peroksit dozlarında 300 dk'da giderilen $[Fe(CN)_6]^{4-}$'ne göre teorik olarak 121 mg/L ve 125 mg/L toplam CN^- artışı olması gerekir (Şekil 4.41). Ancak 300 dk sonunda 60 ve 80 mM peroksit dozlarında 30 mg/L civarında toplam CN^- artışı gözlenmektedir (Şekil 4.39). Arada görülen fark, açığa çıkan toplam CN^-'ün giderildiğini göstermektedir.

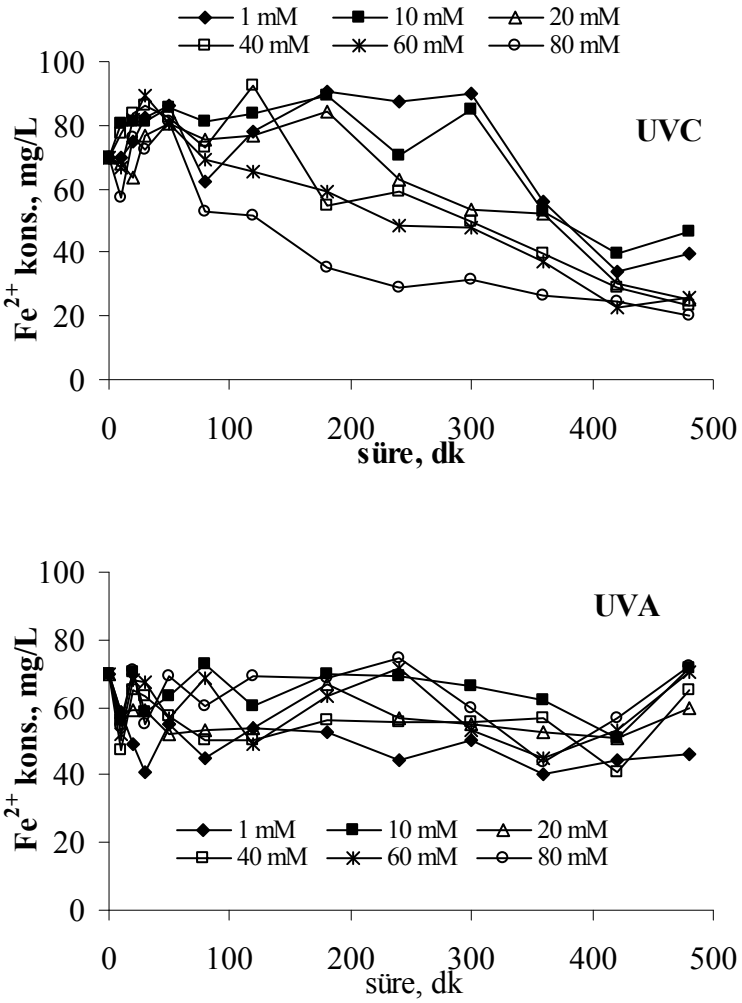
UVA reaktörlerinde de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ giderimi gözlenmesine karşılık giderim oranlarının UVC reaktörlerine oranla çok düşük olduğu görülmektedir. Maksimum toplam CN^- artışının görüldüğü 240 dk'da 1, 10, 20, 40, 60 ve 80 mM peroksit dozlarında sırasıyla %5, %8, %5, %40, %7 ve %15 oranlarında giderim elde edildiği görülmektedir. 420 dk'ya kadar $[Fe(CN)_6]^{4-}$ giderimi düşük miktarda da olsa devam ettiğinden giderim oranları sırasıyla %20, %17, %29, %20, %32 ve %15 olarak hesaplanmıştır. Bu giderim oranlarına göre peroksit dozunun giderim verimi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. 240 dk'da maksimum toplam CN^- artışının gözlendiği 10 mM peroksit dozunda teorik olarak 12 mg/L toplam CN^- artışı (Şekil 4.41) olması gerekirken 3,5 mg/L artış (Şekil 4.39) görülmekte, aradaki fark ise yine açığa çıkan CN^-'ün giderilmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.41. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin zamana göre değişimi (Başlangıç $[Fe(CN)_6]^{4-}=10^{-3}$ M, pH=9,2).

UVC ve UVA reaktörlerinde $[Fe(CN)_6]^{4-}$ giderimine paralel olarak Fe^{2+} konsantrasyonlarında da azalma görülmektedir. UVC reaktörlerinde $[Fe(CN)_6]^{4-}$ gideriminde olduğu gibi uygulanan peroksit dozu arttıkça Fe^{2+} giderim oranlarında da artış gözlenmektedir. Denklem 4.9- 4.12'deki reaksiyonlarda açıklandığı gibi $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin parçalanmasından açığa çıkan Fe^{2+} iyonları OH^- ile $Fe(OH)_3$ çökeleği oluşturmaktadır. Bu nedenle de Fe^{2+} konsantrasyonları azalmaktadır. En fazla Fe^{2+} giderimi 420 dk'da sağlanmaktadır. Bu süre $[Fe(CN)_6]^{4-}$ konsantrasyonlarında maksimum giderimin sağlandığı süredir. Bu sürede artan peroksit dozlarında sırasıyla %51, %43, %57, %58, %68 ve %65 oranlarında giderim elde edilmektedir. UVA reaktörlerinde de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ giderimine benzer bir

grafik oluşmakta, Fe^{2+} konsantrasyonlarında 360 dk'ya kadar önemli bir değişiklik olmamakta ve 420 dk sonunda en fazla Fe^{2+} giderimine ulaşılmaktadır. Bu süre sonunda artan peroksit dozlarında elde edilen Fe^{2+} giderim verimlerinin sırasıyla %36, %27, %27, %41, %24 ve %19 oranlarında olduğu görülmektedir (Şekil 4.42).



Şekil 4.42. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda Fe^{2+}'nin zamana göre değişimi (Başlangıç $[Fe(CN)_6]^{4-}=10^{-3}$ M, pH=9,2).

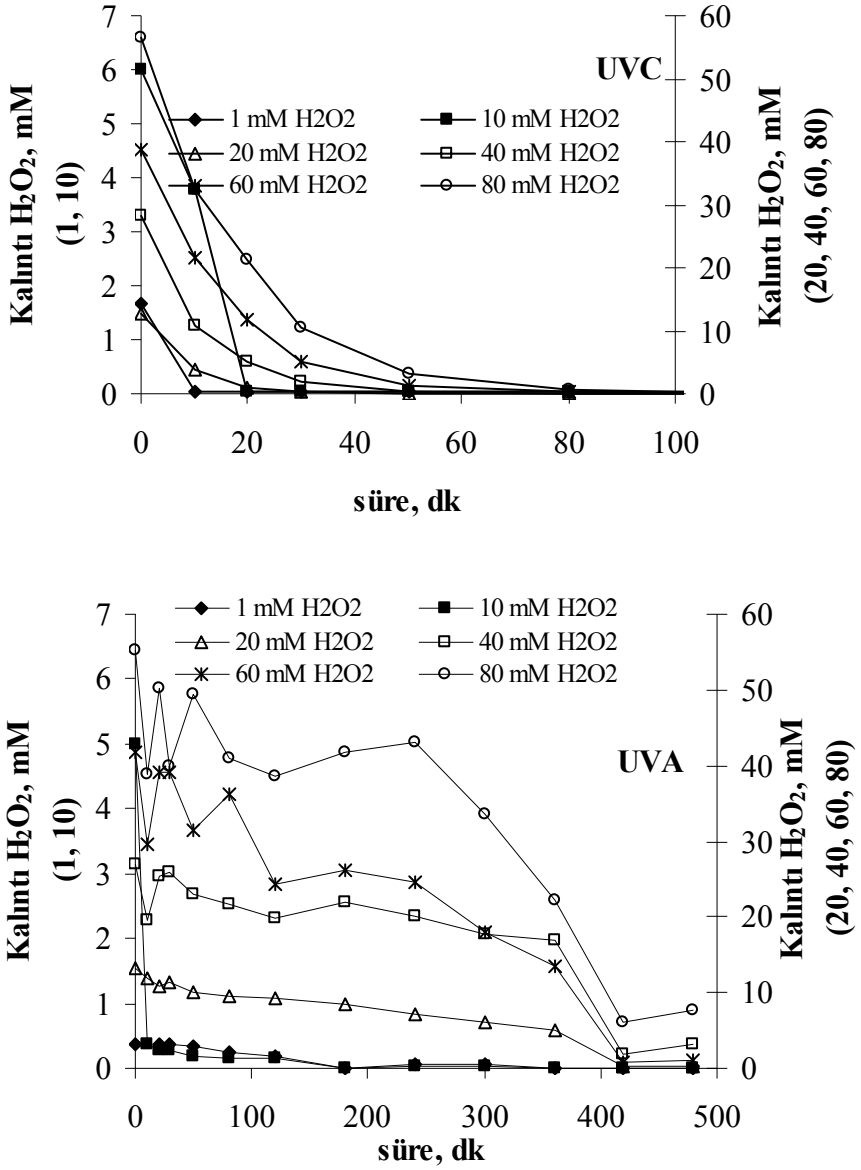
UVC ve UVA reaktörlerinde uygulanan altı farklı peroksit dozlaması sonucunda reaktörlerdeki kalıntı H_2O_2 konsantrasyonları Şekil 4.43'te görülmektedir. Buna göre UVC reaktöründe ilk dakikalarda başlayan $[Fe(CN)_6]^{4-}$ azalmasına paralel olarak kalıntı H_2O_2 konsantrasyonlarında da düşüş gözlenmektedir. Özellikle 30 dakikadan sonra meydana gelen azalma sonucu belirlenen H_2O_2 konsantrasyonlarının

0,1 mM'ın altına düştüğü ve yaklaşık 300-400 dakika sonra sıfırlandığı görülmektedir. UVC reaktörlerinde H_2O_2 dozlamasının yapılmasıyla kompleksin daha yüksek oranlarda giderilmesi ve de H_2O_2'in zamanla tükenmesi $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin parçalanmasında peroksitin etkin şekilde tüketildiğini göstermektedir.

UVA reaktörlerinde ise kalıntı H_2O_2 konsantrasyonları UVC reaktörlerine oranla daha uzun sürede azalma göstermektedir. Özellikle 40, 60 ve 80 mM gibi yüksek peroksit dozlarında ilk 240 dakikada kalıntı H_2O_2'in yavaş yavaş azaldığı görülmektedir. 420 dk sonunda ise tüm peroksit dozlarında kalıntı H_2O_2 konsantrasyonlarının önemli ölçüde azaldığı, 1 ve 10 mM peroksit dozunda tamamen tükendiği en yüksek peroksit dozu olan 80 mM'da ise reaktörde yaklaşık 6 mM kalıntı H_2O_2 bulunduğu görülmektedir (Şekil 4.43).

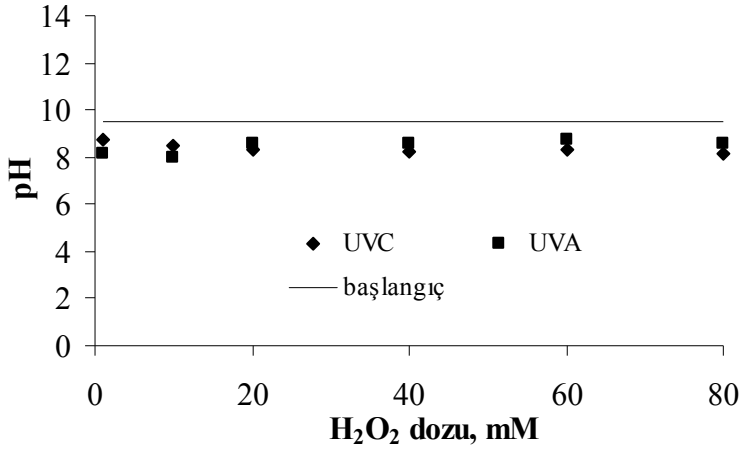
Fe-CN kompleksinde peroksitin UV absorbansını ne ölçüde etkilediğini belirlemek için yapılan ölçümlerde 254 ve 395 nm'de farklı sonuçlar elde edilmiştir. 254 nm'de absorbans değeri peroksit dozunun artışıyla yükselmektedir. 395 nm'de Zn ve Cu komplekslerinde peroksit dozunun UV absorbansa önemli bir etkisi olmazken burada peroksit dozlamaksızın ve 1 mM peroksit dozunda sırasıyla 0,029 ve 0,039 olan absorbans değeri 80 mM dozda 0,149 olarak okunmuştur. Bu da yüksek peroksit dozunda 395 nm'de bir miktar UV ışığının absorbe edilebildiğini göstermektedir. Ancak Şekil 4.43'te de görüldüğü gibi bu etkinin yavaş olması sebebiyle kalıntı peroksit miktarı UVA reaktörde ancak 300 dk'dan sonra düşebilmiş ve UVA reaktörde $[Fe(CN)_6]^{4-}$ giderimi 420 dk'dan sonra artmıştır (Şekil 4.41).

UVC ve UVA reaktörlerinde başlangıç pH'ı 9,2 iken Şekil 4.44'te görüldüğü gibi 1 mM peroksit dozunda sonuç pH'ı 8,76 olarak gözlenmekte, doz arttıkça Fe^{2+} iyonlarının giderimine bağlı olarak sonuç pH'ları düşüş göstermektedir. 10, 20, 40, 60 ve 80 mM peroksit dozlarında pH değerleri sırasıyla 8,5, 8,33, 8,23, 8,29 ve 8,15 olarak ölçülmektedir. UVA reaktörlerinde ise 9,2 olan başlangıç pH değerleri 1, 10, 20, 40, 60 ve 80 mM peroksit dozlarında sırasıyla 8,17, 7,99, 8,61, 8,56, 8,72 ve 8,59 olarak ölçülmektedir. Fe^{2+} giderim oranları UVC reaktörlerindekine oranla daha düşük olduğu için $Fe(OH)_3$ çökeleği oluşturmak için gereken OH^- iyonu daha az olduğundan sonuç pH değerlerinin UVC reaktörlerine oranla biraz daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 4.44).



Şekil 4.43. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda kalıntı H_2O_2'in zamana göre değişimi (Başlangıç $[Fe(CN)_6]^{4-}=10^{-3}$ M, pH=9,2).

Gerçekleştirilen tüm ön oksidasyon işlemleri sonucunda yukarıdaki bölümlerde sunulan bulgulara göre seçilmiş koşullarda direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon işlemlerinden geçmiş Me-CN kompleksleri alg reaktörlerine verilerek arıtımları gerçekleştirilecektir. Alg reaktörüne beslenmek üzere Me-CN komplekslerine uygulanacak ön oksidasyon koşulları Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.



Şekil 4.44. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda pH değişimleri.

Çizelge 4.1. Metal-siyanür Komplekslerinin Direkt Fotolizinde Seçilen Koşullar

Kompleks	**Lamba Türü**	**pH**	**Süre (dk)**
$[Zn(CN)_4]^{2-}$	UVA	12	420
$[Cu(CN)_3]^{2-}$	UVA	12	900
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	UVC	9	120

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi $[Fe(CN)_6]^{4-}$ için uygun lamba UVC olarak belirlenirken $[Cu(CN)_3]^{2-}$ ve $[Zn(CN)_4]^{2-}$ için UVA lamba seçilmiştir. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ kompleksi için pH ayarlaması gerekmemekte, direkt fotoliz işlemi uygulanmaktadır. Diğer iki komplekste ise uygun pH değeri 12 olarak bulunmuştur. Fotolitik peroksidasyon çalışmaları bu pH değerinde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.2'de direkt fotoliz işlemlerinde belirlenen optimum pH değerlerine göre fotolitik peroksidasyonda belirlenen uygun lamba, H_2O_2 dozu ve süre yer almaktadır. $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ve $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonla parçalanması için gereken süre, direkt fotolize göre çok daha kısadır. Uygulanan peroksit dozu ise oldukça düşüktür. Fakat $[Fe(CN)_6]^{4-}$ için aynı durum geçerli değildir. Fotolitik peroksidasyon için gereken süre iki kat artış göstermektedir. Buna ilave olarak yüksek dozda peroksit uygulanmaktadır.

Zayıf kompleksten kuvvetli komplekse doğru gereken peroksit dozunun artış gösterdiği görülmektedir. $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ve $[Cu(CN)_3]^{2-}$ için çok düşük dozda peroksit

gerekirken, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ için diğer komplekslere göre daha yüksek dozda peroksit uygulamak gerekmektedir.

Çizelge 4.2. Metal-siyanür Komplekslerinin Fotolitik Peroksidasyonunda Seçilen Koşullar

Kompleks	**Lamba Türü**	**pH**	**H_2O_2 Dozu (mM)**	**Süre (dk)**
$[Zn(CN)_4]^{2-}$	UVA	12	0,25	30
$[Cu(CN)_3]^{2-}$	UVC	12	0,5	10
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	UVC	9	60	300

Direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon işlemlerinde seçilen koşullara göre ön oksidasyon işlemlerinden geçirilen Me-CN kompleksleri alg reaktörüne verilerek fotolitik oksidasyon-alg reaktörü kombinasyonunda arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Research Radiometer IL1700 (International Light) dedektörü ile ölçülen lamba güçlerine göre Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de yer alan sürelerde enerji gereksinimi $[Zn(CN)_4]^{2-}$ için direkt fotolizde 6,09 mJ/cm^2, fotolitik peroksidasyonda 0,44 mJ/cm^2, $[Cu(CN)_3]^{2-}$ için direkt fotolizde 13,1 mJ/cm^2, fotolitik peroksidasyonda 0,22 mJ/cm^2, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ için ise UV dozu direkt fotolizde 2,6 mJ/cm^2, fotolitik peroksidasyonda 6,5 mJ/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Buna göre $[Fe(CN)_6]^{4-}$ için direkt fotoliz uygulaması, $[Cu(CN)_3]^{2-}$ ve $[Zn(CN)_4]^{2-}$ için ise fotolitik peroksidasyon uygulaması enerji gereksinimi bakımından daha ekonomiktir.

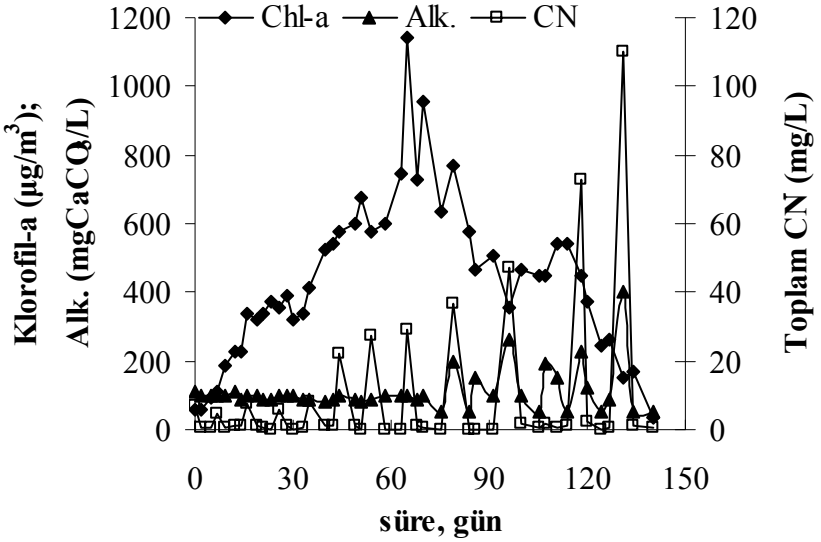
Bir Me-CN kompleksi için her iki fotolitik oksidasyonda uygulanan pH aynı olduğu için pH ayarlama için gereken kimyasal madde masrafı aynı olacaktır. Kompleksler pH ayarı açısından birbiriyle kıyaslandığında $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ve $[Cu(CN)_3]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$'ne göre daha maliyetlidir. Çünkü $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik oksidasyonunda çözeltinin orijinal pH'ında çalışılmıştır. Diğer iki kompleks için ise pH ayarlaması için gereken kimyasal madde miktarı yaklaşık olarak eşittir. Başlangıç pH değerleri birbirine yakın olan $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ve $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin ayarlanacağı pH değeri de aynı olduğu (pH 12) için maliyetleri aynı olacaktır. H_2O_2 maliyetleri ise zayıf kompleksten kuvvetliye göre artış göstermektedir. $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ve $[Cu(CN)_3]^{2-}$

için düşük dozlarda peroksit gerekirken $[Fe(CN)_6]^{4-}$ için gereken doz çok daha fazladır.

$[Zn(CN)_4]^{2-}$ ve $[Cu(CN)_3]^{2-}$ için fotolitik peroksidasyon işlemi sonucunda oksidasyon süresinin büyük oranda kısaldığı görülmektedir. Bu kompleksler için fotolitik peroksidasyonda gereken peroksit dozları da çok düşük olduğu için fotolitik peroksidasyon işleminin daha avantajlı olduğu görülmektedir. Fakat $[Fe(CN)_6]^{4-}$ için durum daha farklıdır. Direkt fotoliz işlemi ile kompleksin parçalanması 120 dk süre alırken fotolitik perksidasyon işlemi ile bu süre artmaktadır. Bunun yanı sıra 60 mM dozda peroksit kullanılması da maliyetin artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle $[Fe(CN)_6]^{4-}$ için direkt fotoliz uygulaması daha uygun olacaktır.

4.5. Siyanür Eşik Seviyesinin Belirlenmesi

Alg biyokütlesinin CN^-'e olan eşik seviyesinin belirlenmesi için kurulan reaktörden alınan numunelerin klorofil-*a*, alkalinite ve CN^- konsantrasyonlarının değişimi Şekil 4.45'de veilmektedir. Bu reaktörde CN^- konsantrasyonu yaklaşık 10'ar gün arayla arttırılmıştır. Deneyin 65. gününde ölçülen 29 mg/L CN^- konsantrasyonuna kadar klorofil-*a* konsantrasyonunun artış gösterdiği ancak bu değerden itibaren azalmaya başladığı görülmektedir. Şekil 4.45'de klorofil-*a* konsantrasyonlarına bakılarak alg biyokütlelerinin yaşam döngüsünü tamamladığı görülmektedir. Bu esnada reaktörde ölçülen maksimum CN^- konsantrasyonu 110 mg/L'dir. Ancak alg biyokütlesinin azalmaya başladığı 29 mg/L CN^- konsantrasyonuna dayanarak eşik seviyesinin yaklaşık 30 mg/L olduğu belirlenmiştir. Alkalinite miktarları ilk 100 gün 100 $mgCaCO_3/L$ civarında seyretmiş CN^- konsantrasyonu arttırılmaya devam ettikçe, CN^-'ün bozunarak NH_4^+ ve HCO_3^- oluşturma potansiyeli bilindiğinden -siyanür giderimi ve kinetiği çalışmaları bölümünde bahsedilmişti- HCO_3^- değeri 190 gün sonunda 400 $mgCaCO_3/L$ değerine kadar yükselmiştir.

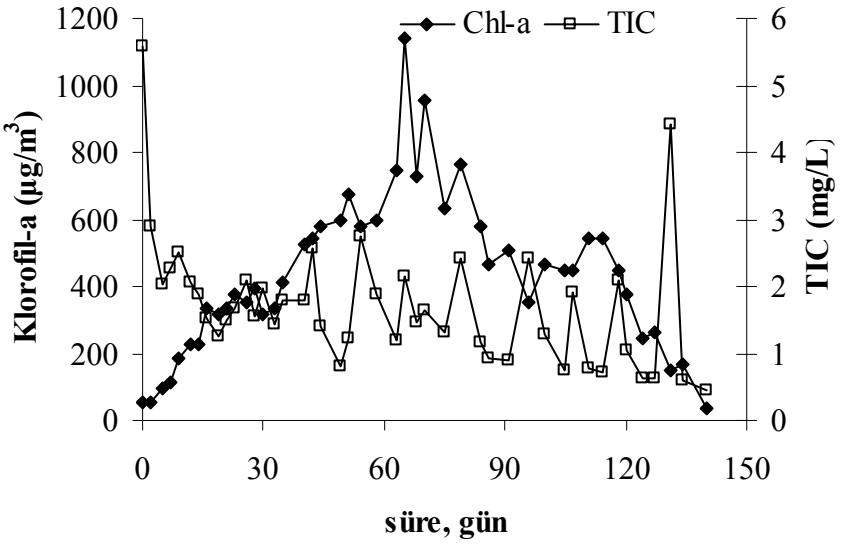


Şekil 4.45. Eşik seviyesinin belirlendiği reaktörlerde klorofil-*a*, alkalinite ve CN^-'ün zamana göre değişimi.

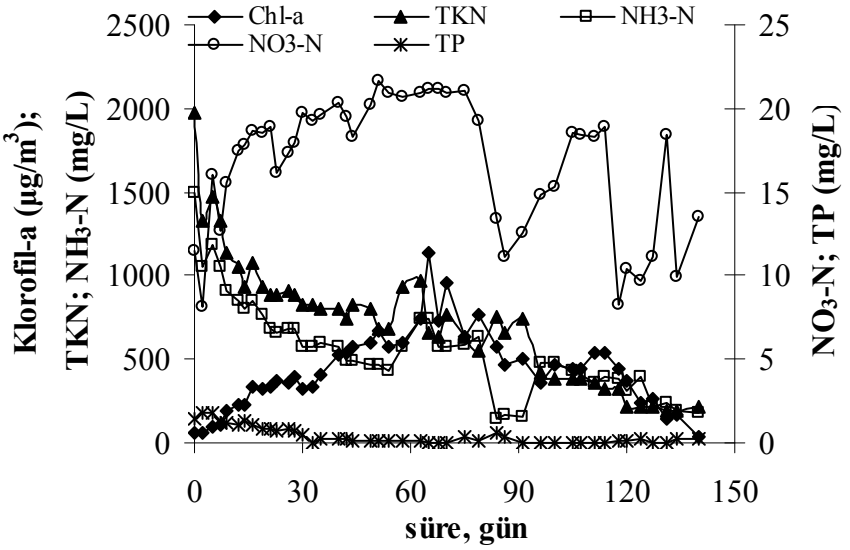
Şekil 4.46'da de görüldüğü gibi reaktördeki TIC değişimi zamanla azalma eğilimindedir. Özellikle klorofil-*a* konsantrasyonunun daha hızlı artış gösterdiği ilk 30 günde bu azalma daha hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Ancak belirli bir zaman sonra özellikle 40 günden sonra TIC değişiminde salınımların arttığı görülmektedir. CN^- konsantrasyonunun artışına bağlı olarak karbon konsantrasyonu da artmakta, daha sonra ise metabolik olarak alım olduğu için TIC konsantrasyonu azalma göstermektedir. Bu da reaktör içinde salınımlara neden olmaktadır. CN^- konsantrasyonunda artışa devam edildiğinde bile CN^-'ün nereyse tamamının giderildiği görülmektedir (Şekil 4.45). CN^- konsantrasyonlarında görülen bu değişime paralel olarak TIC konsantrasyonlarının da CN^- konsantrasyonlarının arttırıldığı günlerde arttığı, diğer günlerde ise arttırım yapılmadan önceki seviyesine geldiği görülmektedir (Şekil 4.46).

Şekil 4.47'de, klorofil-*a*, N formları ve TP'nin zamana bağlı olarak değişimine bakıldığında TKN ve NH_3-N konsantrasyonları zaman içinde azalırken, NO_3-N konsantrasyonları başlangıçta bir miktar artış göstermekte daha sonraki zamanlarda ise salınım gösterdiği görülmektedir. Klorofil-*a* konsantrasyonunun artış hızı diğer kesikli reaktörde ilk 20 günde hızlı bir artış göstermiş ancak 65. gün sonrasında azalmaya başlamıştır. TKN ve NH_3-N giderim oranlarının giderim hızı ilk 20 günden

daha kısa bir sürede gerçekleşmiştir. Bununla beraber 65. günden itibaren NH_3-N ve TP konsantrasyonlarının azalmasında düşüş gözlenmiştir. Neticede eşik seviyesinin belirlendiği reaktörde TKN'de %89, NH_3-N'de %88, TP'de %80 oranında giderim verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.46. Eşik seviyesinin belirlendiği reaktörlerde klorofil-*a*, ve TIC'nun zamana göre değişimi.



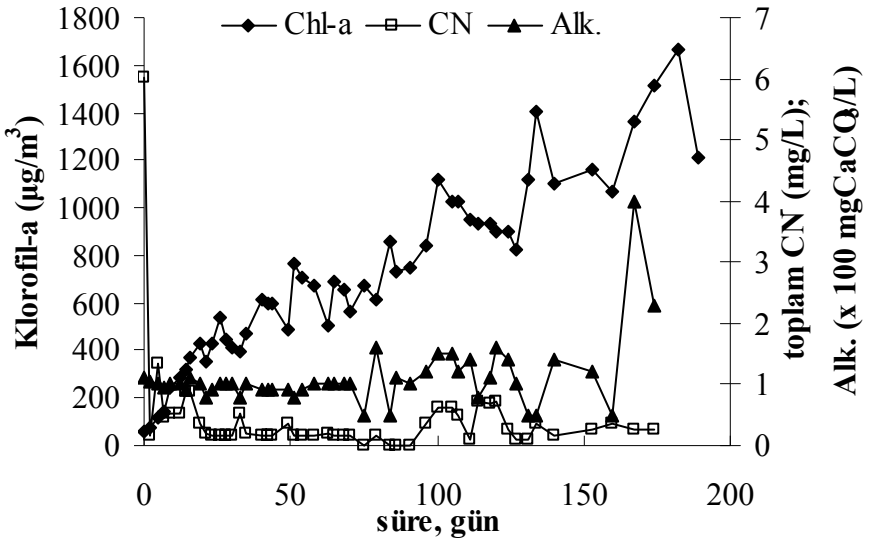
Şekil 4.47. Eşik seviyesinin belirlendiği reaktörlerde klorofil-*a*, TKN, NH_3-N, NO_3-N ve TP'un zamana göre değişimi.

4.6. Alg Biyokütlesinin Siyanür (CN^-) Giderimi ve Kinetiği

Siyanür giderimi ve kinetiği çalışmaları kapsamında yapılan tüm analizler klorofil-*a* konsantrasyonları ile kıyaslamalı verilmektedir. Böylece, alglerin belirlenen parametreleri giderme potansiyellerine karşılık büyüme eğrileri oluşturulmaya çalışılmıştır.

Şekil 4.48'de, zamana karşılık klorofil-*a*, alkalinite ve CN^- konsantrasyonlarının değişim grafiğinde görüldüğü gibi CN^- konsantrasyonu zamanla azalmaktadır. CN^-'ün deney süresince ufak salınımlar göstererek 190 gün sonunda %95 verimle giderildiği görülmektedir. Ancak bu giderimin neredeyse tamamı ilk üç günlük zaman diliminde gerçekleşmektedir. Bu nedenle deneyde asıl kritik olan süre üç gündür denilebilir. CN^- konsantrasyonlarındaki bu azalmaya karşılık ise klorofil-*a* konsantrasyonlarının artış gösterdiği Şekil 4.48'de görülmektedir. Yaklaşık 100. güne kadar klorofil-*a* konsantrasyonlarındaki artış sürekli olmakla beraber bu süreden sonra azalma ve yeniden artış şeklinde olduğu, dolayısıyla düzenli bir artış olmadığı görülmektedir. Bunun da reaktörde başlangıçtaki alg kültürünün değişim göstermesi olarak düşünüldüğü için reaktörden alınan alg kültürü mikroskop altında incelenmiştir. Siyanürlü bileşiklerin biyo-oksidasyonunda mikroorganizmalar siyanürleri çeşitli enzimler ve amino asitler yardımıyla bozundurmakta ve bozunma ürünlerini metabolik faaliyetlerinde azot ve/veya karbon kaynağı olarak kullanmaktadırlar. Bu enzimatik reaksiyonlar hidrolitik, oksidasyon ve giderim reaksiyonları olabilmektedir. (Knowles ve Bunch, 1986; Raybuck, 1992). CN^-'ün algler tarafından tüketiminde CN^- iyonu öncelikle siyanata daha sonra da amonyum (NH_4^+) ve HCO_3^-'a dönüşür (Mehling, 1989; Young ve Jordan, 1995). Bu nedenle ortamda bulunan alkalinitenin HCO_3^- alkalinitesi olması beklenen bir durumdur. Alkalinite analizlerinde, numunelerin fenol ftalein alkalinitesi genellikle sıfır veya toplam alkaliniteye oranla çok düşük olarak ölçülmüştür. Bu da numunelerin alkalinite konsantrasyonlarının bikarbonat (HCO_3^-) alkalinitesi olduğunu gösterir (APHA/AWWA/WEF, 2005). Oluşan HCO_3^- alg biyokütlesi için karbon kaynağı olarak kullanılmaktadır. Ortamda bulunan alkalinite başlangıçta küçük salınımlar göstermekte, alg biyokütlesinin artmaya

devam etmesiyle salınım miktarı da artış göstermektedir. CN^-'ün bozunmasından açığa çıkan HCO_3^- sebebiyle alkalinite artmakta, algin HCO_3^-'ı tüketmesi sebebiyle de tekrar azalmaktadır. Bu artma ve azalma sebebiyle de salımınlar meydana gelmektedir.

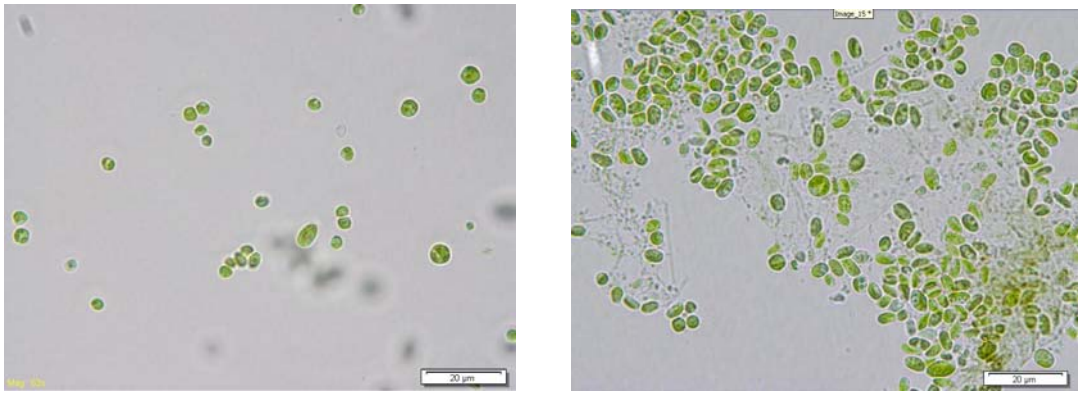


Şekil 4.48. Klorofil-*a*, alkalinite ve CN^-'ün zamana göre değişimi.

NH_4^+ ise nitrifikasyon prosesleriyle ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Çalışmanın bu bölümünde CN^-'ün düşük pH değerlerinde HCN gazı oluşturma potansiyeli göz önüne alınarak pH değerleri günlük olarak takip edilmiş ve 7-7,5 arasında tutulmuştur.

Bu bulgulara ilave olarak içinde alg biyokütlesi olmaksızın yaklaşık bir hafta süresince işletilen reaktörde yapılan analizlerde CN^- konsantrasyonlarında kayda değer bir değişim göstermediği gözlenmiş, böylece alg biyokütlesinin CN^- giderimindeki etkinliği belirlenmiştir.

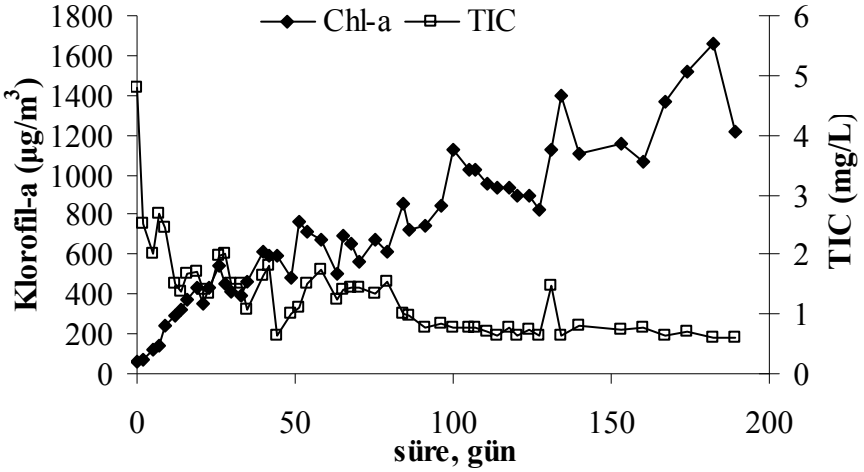
Gerçekleştirilen mikroskop incelemelerinde alg kültüründe değişim olduğu gözlemektedir (Şekil 4.49). Reaktöre aşı alg kültürünün sağlandığı siyanüre adapte stok alg tankından alınan numunenin mikroskop görüntülerinde alg biyokütlerinin daha yuvarlak şekilde hücreler olduğu (Şekil 4.49-A), CN^- arıtımının sağlandığı reaktörün içinden alınan numunedeki alg biyokütlesinin ise şekil değişikliğine uğrayarak oval şekilli alg hücrelerine dönüştüğü görülmektedir (Şekil 4.49-B).



(A) (B)

Şekil 4.49. (A) Siyanüre adapte stok alg kültürü, (B) CN^- giderimi sağlanan reaktörden alınan alg kültürü.

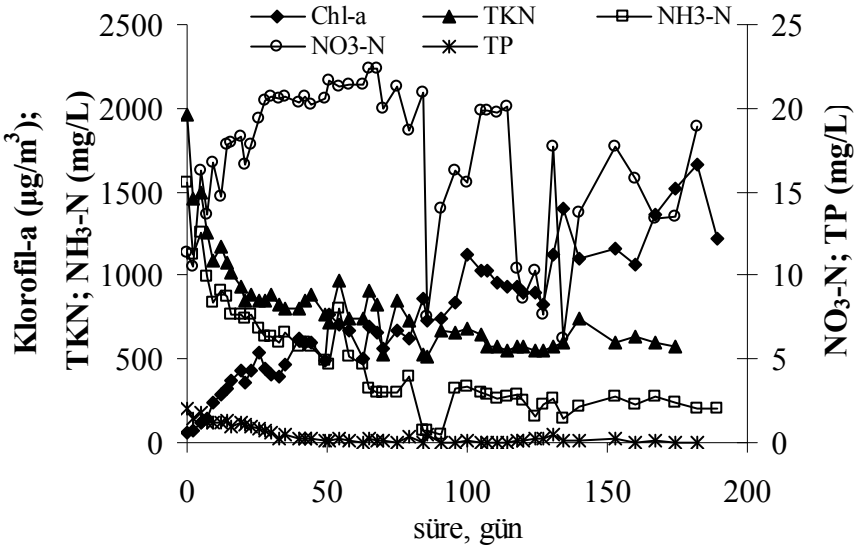
Işık altında fotosentezle büyüyen ototrof algler, karbonu inorganik karbon olarak tüketirler. Reaktörde inorganik karbon kontrolünü sağlamak amacıyla reaktörden alınan numunelerde TIC analizleri yapılmıştır. Ortamda bulunan inorganik karbon HCO_3^- alkalinitesinde bulunan karbon, CO_2 ve reaktöre eklenen siyanürden gelen karbondur. Ölçülen TIC değerleri göz önüne alındığında giderim veriminin %88 oranında olduğu görülmektedir (Şekil 4.50).



Şekil 4.50. Klorofil-*a*, ve TIC'nun zamana göre değişimi.

Şekil 4.51'de klorofil-*a*, azot formları (TKN, NH_3-N ve NO_3-N) ve TP konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi görülmektedir. Alg biyokütlesi N ve P'u etkili bir şekilde sudan uzaklaştırabilmektedir (Megharaj ve ark., 1992; Martínez ve ark., 2000; Aslan ve Kapdan, 2006). Şekil 4.51'de görüldüğü gibi klorofil-*a* konsantrasyonu zamanla artarken TKN ve NH_3-N konsantrasyonları azalmaktadır. Reaktörde bulunan NH_3 nitrifikasyon sonucu ortamdan uzaklaştırılabilmektedir. Alg biyokütlesi ihityaç duyduğu N'u hem NH_3 hem de NO_3^- şeklinde almaktadır (Graham ve Wilcox, 2000). N protein ve klorofil oluşturmak için önemlidir. Amino asitleri oluşturmak için NH_3 direkt kullanılmakta, NO_3^- ise NH_3'a dönüştürüldükten sonra kullanılmakta bunun için de enrjiye gereksinim duyulmaktadır. NO_3^- ise NH_3'a dönüşmesi için nitrat reductase ve nitrit reductase enzimlerine ihtiyaç duyarlar (Graham ve Wilcox, 2000; Barsanti ve Gualtieri, 2005). Bu yüzden NH_3, NO_3^-'a göre öncelikli olarak tercih edilir (Graham ve Wilcox, 2000). Bu tercihten dolayı NH_3-N ve dolayısıyla TKN konsantrasyonlarının NO_3^-'a göre daha kısa sürede tüketildiği görülmektedir (Şekil 4.51). Bunun yanı sıra suda bulunan nitrifikasyon bakterileri NH_3'ı kolaylıkla NO_3^-'a dönüştürebilmektedir (Graham ve Wilcox, 2000; Barsanti ve Gualtieri, 2005). NO_3-N başlangıç konsantrasyonuna göre bir miktar artış gösterdiği görülmekle birlikte yaklaşık 10 mg/L civarındaki bu artışın NH_3 ve TKN konsantrasyonları yanında önemsenmeyecek kadar düşük olduğu görülmektedir (Şekil 4.51). NH_3-N konsantrasyonlarının başlangıç konsantrasyonuna oranla azalmasıyla birlikte NO_3-N'unda da giderim görülmeye başlamaktadır. TKN'un ortamdan uzaklaştırılmasının ilk 20 günde daha hızlı olduğu görülmektedir. İlk 20 günlük sürede TKN giderim hızı 52,6 mg/L.gün'dür. Bu süreden sonra da TKN konsantrasyonları 1,8 mg/L.gün hızla azalmaya devam etmekte ve yaklaşık %71 oranında giderim verimi gözlenmektedir. Benzer durum NH_3-N için de geçerli olmakla beraber %87'lik bir giderim verimi elde edilmektedir. NH_3-N ilk 20 günde 38,7 mg/L.gün hızla tüketilirken 20 günden sonra 3,2 mg/L.gün hızla giderilmeye devam etmektedir. N formlarındaki bu azalmaya karşılık klorofil-*a* konsantrasyonlarındaki artış N'un algler için önemli bir besin kaynağı olarak tüketildiğini göstermektedir. Ortamda bulunan P konsantrasyonları N konsantrasyonlarına oranla çok düşük olsa da yaklaşık %99 oranında bir giderim söz konusudur. P'un da alglerin gelişiminde

önemli bir rol oynadığı ve alglerin, fosforu direkt olarak hücre içine absorbe etmesinin (Robinson ve ark., 1989; González ve ark., 1997; Aslan ve Kapdan, 2006) yanısıra hücre yüzeyine adsorpsiyon yoluyla (Martínez ve ark., 2000) da uzaklaştırılabildiği belirtilmiştir.



Şekil 4.51 Klorofil-*a*, TKN, NH_3-N, NO_3-N ve TP'un zamana göre değişimi.

Çalışma kapsamında değişimleri izlenen parametrelerin kaçıncı dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğunu belirlemek amacıyla kinetik analizi yapılmıştır. Her bir parametre için deneylerde elde edilen zamana karşılık konsantrasyon değerlerinden yararlanarak 0., 1. ve 2. derece reaksiyonlar için grafikler çizilmiş ve korelasyon katsayıları (R^2) belirlenmiştir. Korelasyon katsayısı büyük olan değere göre reaksiyon derecesi belirlenmiş ve regresyon denkleminden yararlanılarak reaksiyon hız sabitleri (k) bulunmuştur. Elde edilen değerler Çizelge 4.3'te yer almaktadır. Buna göre klorofil-*a*, CN^- ve NO_3-N 0. dereceden reaksiyon kinetiğine uygun iken tabloda belirtilen diğer parametreler 2. dereceden reaksiyon kinetiğine uygunluk göstermektedir. Numunelerin alındığı reaktörler sıcaklığın yaklaşık 25 ^{0}C'de sabit tutulduğu bir iklim odasında işletilmiştir. Bu nedenle reaksiyonların gerçekleşmesi esnasında sıcaklık değişimi gerçekleşmemektedir. Reaksiyonun 0. derece olması reaksiyon hızının doğrudan parametreye bağlı olmadığını gösterir. Siyanür ve nitrat hücre içine alınırken direkt olarak alınmamakta dönüşüm ya da

parçalanma reaksiyonları gerektirmektedir. Bu denenle de reaksiyon kinetiği CN^- konsantrasyonuyla doğrudan ilişkili değildir. Diğer parametreler ise alg için doğrudan kullanılan besin elementleridir. Reaksiyon kinetiğinin 2. dereceden olması hızın konsantrasyona daha çok bağlı olması demektir.

Çizelge 4.3. Siyanür Giderimi ve Kinetiği Reaktöründe İzlenen Parametrelerin Kinetik Analizi

Parametre	Reaksiyon derecesi	Reaksiyon Hız Sabiti, k	R^2
Klorofil-*a*	**0**	**20,773**	**0,98**
CN^-	**Görünür 1. derece**	**0,560**	**0,999**
TIC	**2**	**0,031**	**0,77**
TKN	**2**	**$3x10^{-5}$**	**0,93**
NH_3-N	**2**	**$2x10^{-5}$**	**0,94**
NO_3-N	**0**	**0,388**	**0,73**
TP	**2**	**0,029**	**0,85**

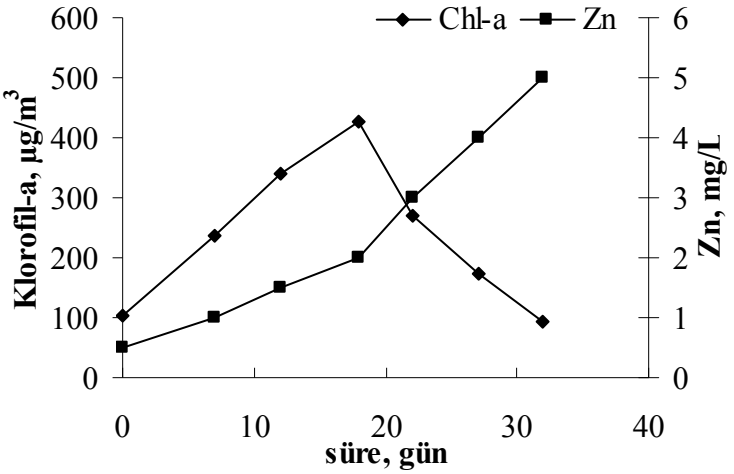
Sıfırıncı derece için k: mg/L.gün, µg/m^3.gün (Klorofil-*a*); ikinci derece için k: L/mg.gün
Görünür birinci derece için k´: 1/gün

Şekil 4.48'de yer alan grafikte lineer fazda klorofil-*a* artış hızı 0,02 µg/L.gün, CN^- tüketim hızı ise 0,03 meq/L.gün olarak bulunmuştur.

4.7. Metal Eşik Seviyesinin Belirlenmesi

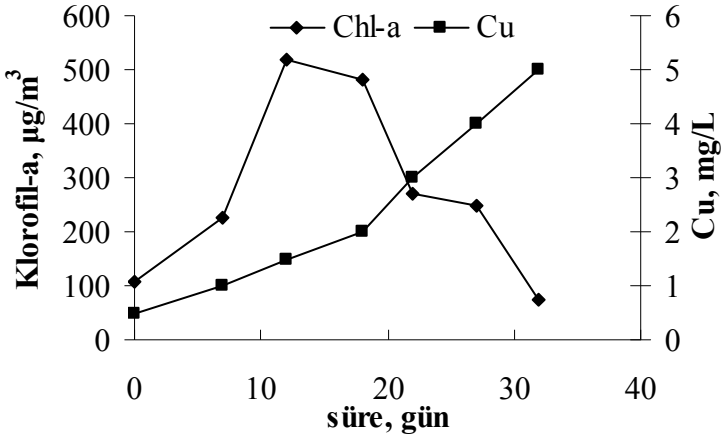
Alg biyokütlesinin hangi metal konsantrasyonlarına kadar yaşayabildiğini belirlemek için yapılan çalışmada, çalışılan her bir metal için ayrı ayrı grafik oluşturulmuştur. Bunlardan Zn için oluşturulan klorofil-*a* ve Zn'nin zamana göre değişimi grafiği Şekil 4.52'de görülmektedir. Reaktöre, başlangıçta 0,5 mg/L Zn

olacak şekilde Zn çözeltisi dozlanmıştır. Besin çözeltisinde bulunan ağır metallerin konsantrasyonları çok düşük olduğu için ihmal edilmiştir. 10 günlük süre dilimlerinde bu konsantrasyon arttırılarak klorofil-*a* ve Zn konsantrasyonları değişimi gözlenmiştir. Başlangıçta Zn konsantrasyonu artarken klorofil-*a* konsantrasyonu da artış göstermektedir. Ancak Zn dozu daha da arttırıldıkça durum tersine dönerek, klorofil-*a* konsantrasyonları azalmaya başlamaktadır. Bu durum reaktörde de yeşil alg biyokütlesinin sarı-kahverengi bir renge dönüşmesi olarak da gözlemlenmiştir. Reaktörde Zn konsantrasyonu 5 mg/L'ye kadar alg biyokütlesinin yaşayabildiği görülmektedir.



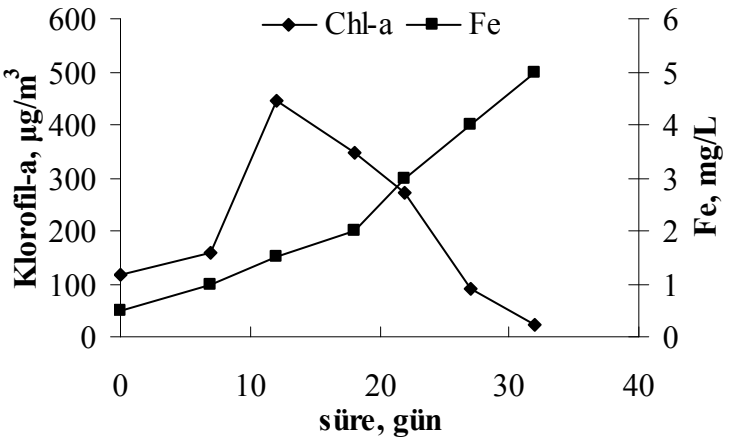
Şekil 4.52. Eşik seviyesinin belirlendiği reaktörlerde klorofil-*a* ve Zn'nin zamana göre değişimi.

Zn bulunan reaktörlere yapılan işlemler Cu bulunan reaktörler için de uygulanmış ve elde edilen bulgular neticesinde Cu ve klorofil-*a* konsantrasyonlarının değişimini içeren grafik Şekil 4.53'de gösterilmiştir. Zn bulunan reaktörde olduğu gibi Cu reaktöründe de metal konsantrasyonu arttıkça klorofil-*a* konsantrasyonu başlangıçta artmış ancak Cu konsantrasyonunun daha da arttırılmasına bağlı olarak düşüşe geçmiştir. Cu reaktöründe klorofil-*a* konsantrasyonundaki azalma görülse de alg biyokütlesinin 5 mg/L seviyesine kadar yaşamını sürdürebildiği görülmektedir.



Şekil 4.53. Eşik seviyesinin belirlendiği reaktörlerde klorofil-*a* ve Cu'nun zamana göre değişimi.

Diğer iki reaktörde olduğu gibi Fe reaktöründe de başlangıçta Fe konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak klorofil-*a* konsantrasyonu artış göstermiş, ancak Fe konsantrasyonun yaklaşık 3 mg/L olduğu noktada klorofil-*a* konsantrasyonunda düşüş gözlenmiştir. Şekil 4.54'de de görüldüğü gibi klorofil-*a* konsantrasyonu zaman içinde bilinen büyüme grafiğini göstermiş, yaklaşık 8 günlük bir adaptasyon sürecinden sonra hızlı bir şekilde büyümüştür. Alg biyokütlesinin reaktöre eklenen Fe'yi yaklaşık 5 mg/L konsantrasyona kadar tolere edebildiği gözlenmiş ve bu değer eşik seviyesi olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.54. Eşik seviyesinin belirlendiği reaktörlerde klorofil-*a* ve Fe'nin zamana göre değişimi.

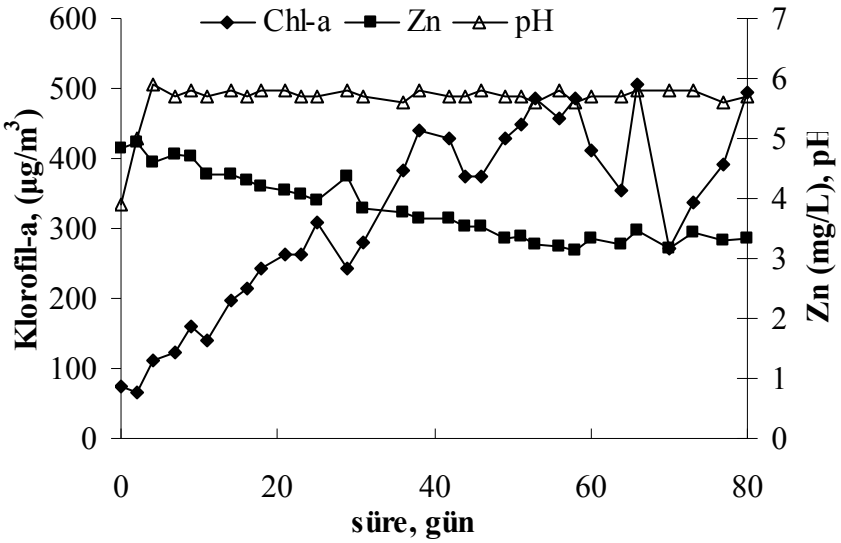
Tüm reaktörlerde alg biyokütlesinin yaklaşık 1 ay süresince dayanım gösterdiği görülmektedir. Bütün reaktörlere dozlanan metal iyonu konsantrasyonları aynı olduğu için kıyaslama yapabilmek amacıyla alg biyokütlesinin maksimum büyüme gösterdiği 12 gün için büyüme hızları hesaplanmıştır. Buna göre Zn, Cu ve Fe reaktörleri için elde edilen alg biyokütlesi büyüme hızları sırasıyla 0,020 µg/L.gün, 0,034 µg/L.gün ve 0,027 µg/L.gün'dür. Bu değerler birbirinden çok farklı olmamakla birlikte en hızlı büyümenin Cu, en yavaş büyümenin ise Zn reaktöründe olduğu görülmektedir (Gök ve Yel, 2009).

4.8. Alg Biyokütlesinin Metal Giderimi ve Kinetiği

Her bir metal için ayrı ayrı oluşturulan reaktörlerden alınan numunelerin analiz sonuçları doğrultusunda Şekil 4.55'de klorofil-*a*, Zn konsantrasyonları ile pH değerlerinin değişimi görülmektedir. Literatürde metallerin alg biyokütlesi tarafından etkin bir şekilde giderilebildiği yer almaktadır (Travieso ve ark., 2002; Pena-Castro ve ark., 2004; Tüzün ve ark., 2005; Munoz ve Guieysse, 2006; Perales-Vela ve ark., 2006). Klorofil-*a* konsantrasyonlarında ilk 40 günde hızlı bir artış meydana gelmekte 53. güne kadar artış devam etmekte ancak bu süreden itibaren alg biyokütlesinin durgun faza geçtiği gözlenmektedir. 40 günlük sürede meydana gelen klorofil-*a* konsantrasyonu artış hızı 10 µg/m^3.gün'dür. Klorofil-*a* konsantrasyonundaki bu artışa karşılık Zn^{2+} konsantrasyonlarında zamanla azalma olduğu Şekil 4.55'de görülmektedir. Bu azalma yaklaşık 40. güne kadar hızlı (0,0011 meq/L.gün) bir şekilde devam etmekte 50. güne kadar sürdükten sonra ise sabit bir değere ulaşmaktadır. Bu da alg biyokütlesinin aktivitelerinin azaldığı durgun faz dönemine rastlamaktadır. Neticede reaktörde %40 civarında bir giderim verimi elde edilmekte, böylece alg biyokütlesinin Zn^{2+} giderimindeki etkinliği kanıtlanmış olmaktadır. Literatürde alg biyokütlesiyle metal giderimine yönelik Zn'nin de içinde bulunduğu çalışmalarda yeşil alglerin hücre duvarında bulunan polisakkaritlerin sağladıkları amino, karboksil, fosfat ve sülfat gruplarının metal bağlama özelliklerinin olduğu ve bu sayede metal gideriminde rol oynadıkları yer

almaktadır (Żbikowski ve ark., 2007). Fotosentetik mikroorganizmalar ağır metalleri fiziksel adsorpsiyon, iyon değiştirme, kemisorpsiyon ve hücre yüzeyine adsorpsiyon gibi yollarla biriktirebilmektedir. Bunun yanısıra ağır metaller hücre içine taşınma yoluyla aktif olarak alınabilmektedir. Algler ayrıca metal bağlanma sağlayabilen hücre dışı (extracellular) metabolitler açığa çıkarırlar (Munoz ve Guieysse, 2006). Zn^{2+} enzimlerin sentezi için gereklidir. Zn^{2+}'nin azalması durumunda bazı enzimlerin sentezinin azaldığı bildirilmektedir (Muyssen ve Janssen, 2001).

Reaktörde pH değerlerinin ise 4'ten 6 civarına çıktığı ve bu değerde sabit bir şekilde kaldığı görülmektedir.

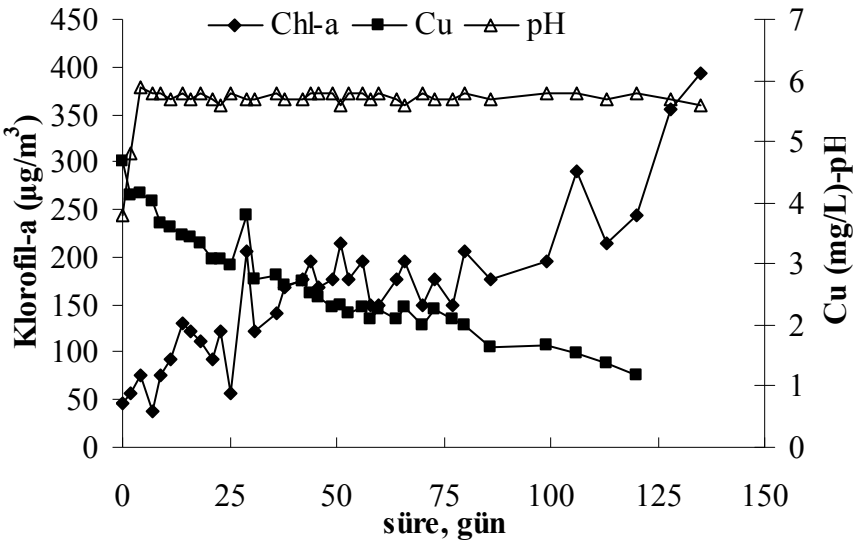


Şekil 4.55. Klorofil-*a*, Zn^{2+} ve pH'ın zamana göre değişimi.

Zn ile benzer bir durum sergileyen Cu reaktöründe, klorofil-*a* konsantrasyonunun yükselme eğilimine karşılık Cu konsantrasyonlarında azalma meydana geldiği görülmektedir (Şekil 4.56). Klorofil-*a* konsantrasyonu 44. güne kadar artış göstermekte, bu süreden sonra durgun bir dönem geçirerek tekrar artmaya başlamaktadır. Cu konsantrasyonunun değişimi de 44. güne kadar daha hızlı bir azalma göstermekte, klorofil-*a* konsantrasyonunun durgun olduğu dönemde Cu^{+} konsantrasyonu yaklaşık aynı değerde sabitlenmekte ve yine klorofil-*a* konsantrasyonunun artışıyla azalmaya başlamaktadır. 44. güne kadar klorofil-*a* konsantrasyonunda görülen artış 3,4 µg/m^3.gün, Cu^{+} giderim hızı ise 0,0016 meq/L.gün'dür. Alg biyokütlesinin artış hızı Zn giderimi sağlanan reaktördeki artış

hızından (10 μg/m^3.gün) daha düşük olmasına karşılık Cu^{+}'nun giderim hızı Zn^{2+}'nin giderim hızıyla (0,0011 meq/L.gün) yaklaşık olarak aynıdır. Bu nedenle Cu^{+} iyonlarının Zn^{2+}'ya göre daha hızlı giderilebildiği görülmektedir. Lo´pez-Sua´rez ve ark. (2000) yaptıkları çalışmada birçok metalin yeşil algler tarafından giderilebildiğini, alg biyokütlesinin çapraz bağlı polimerlerle özellikle Cu'ın kuvvetli bağlar oluşturarak sudan uzaklaştırıldığını belirtmişlerdir. Bu da mikroorganizma-besin arasındaki ilişkiyi tam olarak açıklamakta ve Cu'ın alg biyokütlesi tarafından tüketildiğini göstermektedir. Cu fotosentez için dikkate değer bir fonksiyon sergilemese de solunum için temel teşkil etmektedir (Munoz ve Guieysse, 2006).

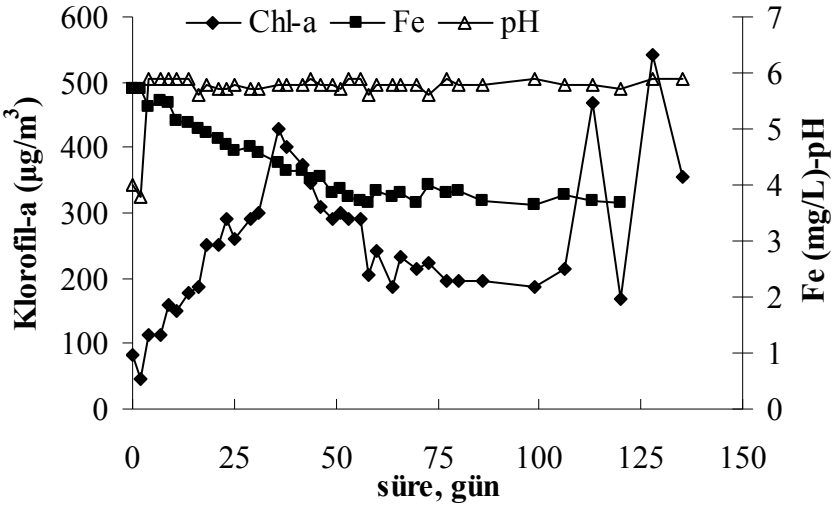
Neticede reaktörde %80 civarında bir giderim gözlenmektedir. pH değeri de Zn reaktöründe olduğu gibi yaklaşık 4'ten 6'ya kadar yükselmekte ve bu değerde sabit kalmaktadır.



Şekil 4.56. Klorofil-*a*, Cu ve pH'ın zamana göre değişimi.

Zn ve Cu reaktörlerinde olduğu gibi Fe reaktöründe de Fe^{2+} konsantrasyonlarında zamanla azalma meydana geldiği görülmektedir (Şekil 4.57). Bu azalma yaklaşık 50. güne kadar devam etmekte bu günden sonra çok fazla değişmemektedir. Klorofil-*a* konsantrasyonları da ilk 36 gün artış göstermiş, sonra azalma eğilimine girmiştir. Klorofil-*a* konsantrasyonunda azalmanın gözlendiği bu zaman dilimi Fe^{2+} konsantrasyonunun hızlı bir şekilde giderildiği zamana denk

düşmektedir. Bu da Fe^{2+}'nin alg biyokütlesi için besin niteliği taşıdığını göstermektedir. 36. günde klorofil-*a* artış hızı 9,6 µg/m^3.gün, Fe^{2+} giderim hızı ise 0,0013 meq/L.gün olarak belirlenmiştir. Ayrıca Cu ve Fe'in fotosentetik elektron transferiyle algal büyüme için mikronütrient sağlamaya yardımcı olduğu bilinmektedir (Stengel ve ark., 2005). Fe^{2+} mikroalglerin gelişimi için temel metallerden biridir. Alg metabolizmasında Fe^{2+}'nin fonksiyonu peroxidase, catalase, cytochrome *c*, cytochrome oxidase, cytochrome *f*, cytochrome *b6* ve photosynthetic pyridine nucleotide reductase gibi çok sayıda demir içeren enzimle ilgilidir (Munoz ve Guieysse, 2006). pH değerleri diğer iki reaktörde olduğu gibi 4'ten 6'ya doğru bir değişim sergilemektedir.

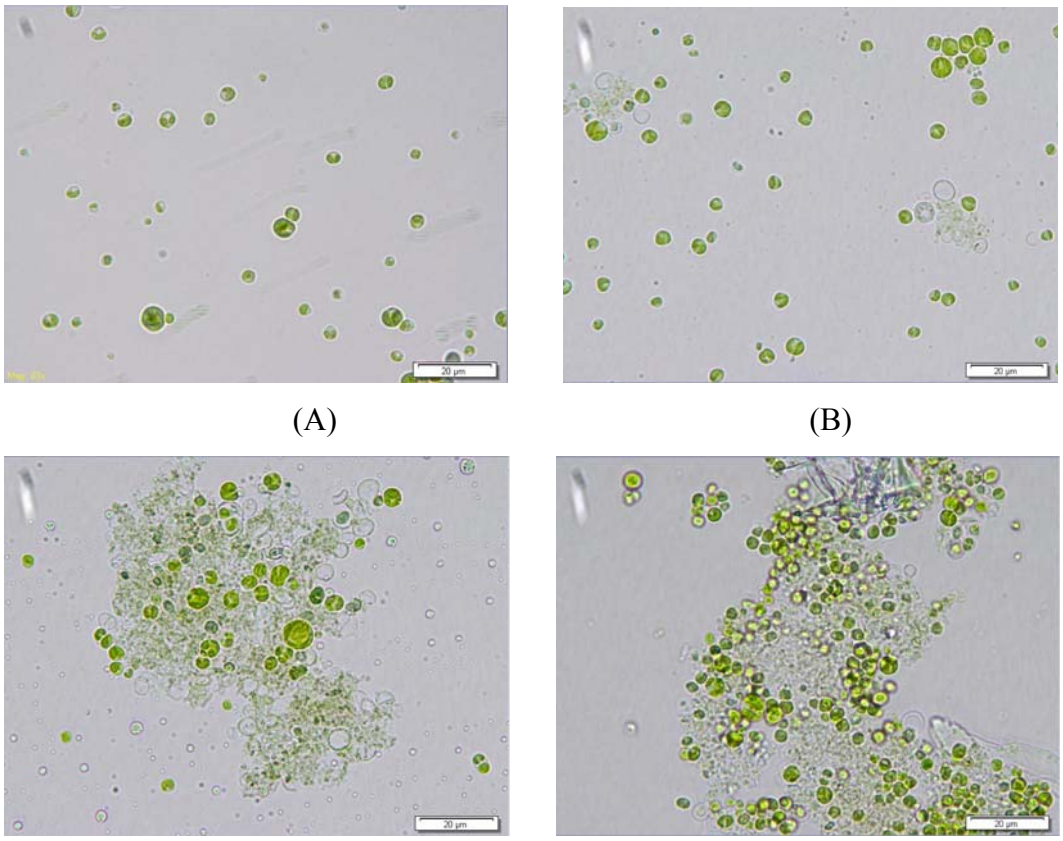


Şekil 4.57. Klorofil-*a*, Fe^{2+} ve pH'ın zamana göre değişimi.

Fe^{2+} giderimi sağlanan reaktörlerde klorofil-*a* artış hızı, Zn^{2+} reaktörüyle yaklaşık olarak aynı değerde fakat Cu^{+} reaktörüne göre daha yüksektir (Cu<Fe≤Zn). Metal giderim hızlarının ise klorofil-*a* artış hızıyla paralellik göstermediği belirlenmiştir. Klorofil-*a* artış hızları birbirinden farklı olmasına karşılık metal giderim hızları birbirine yakın değerdedir. Giderim hızları Zn, Cu ve Fe için sırasıyla 0,0011 meq/L, 0,0016 meq/L ve 0,0013 meq/L'dir. Buna göre klorofil-*a* artış hızıyla metal giderim hızlarının birbiriyle ters orantılı olduğu, metal gideriminde sıralamanın Cu>Fe>Zn şeklinde olduğu görülmektedir.

Şekil 4.58'de stok alg kültüründen ve Zn, Cu ve Fe giderimi ve kinetiği

çalışmalarının yapıldığı reaktörlerden alınan alg biyokütlesinin mikroskop altındaki görüntüleri yer almaktadır. Her üç metal reaktörü için de alg kültürleri stok alg tankından sağlanmıştır. Dolayısıyla Şekil 4.58 (a). reaktörler için arıtım öncesi görüntü niteliği taşımaktadır. Şekil 4.58 (b), (c) ve (d) görüntüleri ise arıtım sonunu temsil etmektedir. Stok tankındaki alg biyokütlesinin yuvarlak şekilli, hücrelerin birbirinden bağımsız olarak tank içinde dağılış gösterdiği görülmektedir. Ancak diğer reaktörlerde alg biyokütlesi kümeleşmiş halde bulunmakta ve özellikle Fe reaktöründe nadir de olsa tür farklılaşması olduğu görülmektedir. Bu kümeleşmenin ve alg biyokütlesi arsındaki şeffaf yapının müsilaj enziminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bilindiği gibi alg biyokütlesi müsilaj adı verilen bir enzim salgılar. Bu enzim daha çok ötrofik göllerde görülür. Müsilaj, yapısında metal bağlamak için büyük miktarlarda fonksiyonel grup içerebilen polisakkaritler barındırmaktadır (Tien, 2002).



(A) (B)

(C) (D)

Şekil 4.58. (A) Stok tankından alınan alg kültürü, (B) Zn^{2+}, (C) Cu^{+}, (D) Fe^{2+} giderim reaktöründen alınan alg kültürü.

Şekil 4.55, 4.56 ve 4.57'de yer alan grafiklerden yararlanarak lineer regrasyon analizi yapılarak 0., 1. ve 2. dereceden reaksiyon kinetiği hesaplanmıştır. Ayrıca Travieso ve ark. (2002) tarafından önerilen görünür birinci derece kinetik modeli de değerlendirilmiştir. Reaksiyon dereceleri ve hesaplanan hız sabitleri Çizelge 4.4'te yer almaktadır.

Çizelge 4.4. Klorofil-*a* Artış ve Metal Tüketim Kinetikleri

	Reaksiyon Derecesi	**0., 1. veya 2. Derece reaksiyon Hız Sabiti, k**		**Görünür Birinci Derece Reaksiyon Hız Sabiti, k´, 1/gün**
Klorofil *a*	0	9,3876		
Zn^{2+}	1-2	0,0075	0,0019	0,0290
Klorofil *a*	0	3,0199		
Cu^{+}	1-2	0,0122	0,0039	0,0284
Klorofil *a*	0	9,5102		
Fe^{2+}	1-2	0,0073	0,0016	0,0275

k: μg/m^3.gün (0. derece için); 1/gün (1. derece için) ve L/mg.gün (2. derece için).

Çizelge 4.4'te görüldüğü gibi tüm metaller için klorofil-a için 0. derece reaksiyon kinetiği, metaller için ise 1. ve 2. derece reaksiyon kinetiği geçerli olmaktadır. Tüm parametreler için lineer regrasyonda korelasyon katsayısı (R^2) değeri 0,92'nin üzerindedir. Bir çalışmada metal tüketimi 2. derece reaksiyon kinetiği ile (Nyholm, 1978), diğer bir çalışmada ise görünür 1. derece kinetik modeli ile açıklanmıştır (Travieso ve ark., 2002). Bu çalışmada 1. 2. ve görünür 1. derece kinetik modeli yaklaşık aynı korelasyonda olsa da görünür 1. derece kinetik modeli R^2 değeri biraz daha yüksek (0,97) olduğundan daha uygundur.

Alg biyokütlesinin lineer büyüme hızı ve metal tüketim hızları Şekil 4.55, 4.56 ve 4.57'de yer alan klorofil-*a* ve metallerin zamanla değişim grafiklerinde lineer fazdan yararlanarak bulunmuştur. Reaksiyon hızları alg biyokütlesi için μg/L.gün, metaller için meq/L.gün olarak ifade edilmiştir. Metal konsantrasyonlarının meq olarak verilmesi metallerin birbiriyle kıyaslanmasına olanak sağlamaktadır. Metal

giderim hızları Fe^{2+}>Zn^{2+}>Cu^{+} olarak elde edilmiştir. Alg biyokütlesinin büyüme hızları da Fe^{2+}, Zn^{2+} ve Cu^{+} için sırasıyla 0,01127, 0,00983 ve 0,00548 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.5). Metal tüketim hızları ve alg büyüme hızları arasında paralellik mevcuttur.

Çizelge 4.5. Lineer Klorofil-*a* Artış Hızları ve Zn^{2+}, Cu^{+} ve Fe^{2+} Tüketim Hızları

Metal	**Klorofil-*a* Artış Hızı (µg/L.gün)**	**Metal Giderim Hızı (meq/L.gün)**
Zn^{2+}	0,0098	0,0011
Cu^{+}	0,0055	0,0010
Fe^{2+}	0,0113	0,0014

Çizelge 4.5'te yer alan maksimum klorofil-*a* artış hızının 0,0113 µg/L.gün olduğu görülmektedir. CN^{-} gideriminin gerçekleştirildiği reaktörde ise klorofil-*a* artış hızı 0,020 µg/L.gün olarak hesaplanmıştı. Bu değere göre alg biyokütlesi CN^{-} bulunan reaktörde metal reaktörlerine göre daha hızlı bir şekilde gelişim göstermektedir. Metal ve CN^{-} tüketim hızları kıyaslandığında da 0,030 meq/L.gün CN^{-} tüketim hızının tüm metal tüketim hızlarından daha yüksek olduğu görülmektedir.

4.9. Me-CN Kompleksleri Eşik Seviyesinin Belirlenmesi

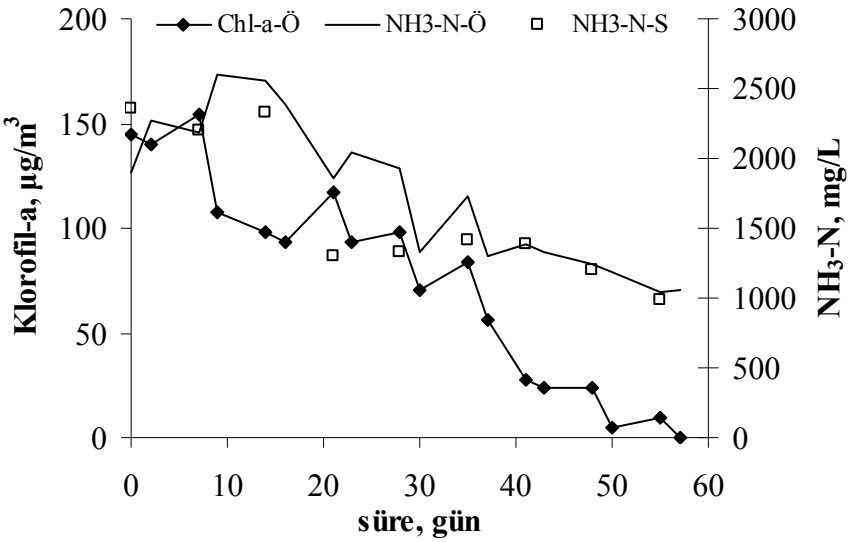
Çalışılan her üç Me-CN kompleksi herhangi bir ön işlemden geçirilmeden alg reaktörlerine verilerek reaktör içindeki davranışları incelenmiştir. Reaktörler hem kesikli hem de sürekli sistemle işletilmiştir. Ayrıca kesikli sistemle çalıştırılan reaktörlere artan dozlarda Me-CN kompleksleri verildiği için sistemin şok yüklere karşı davranışının izlenmesine olanak sağlanmıştır.

4.9.1. Kesikli Olarak $[Zn(CN)_4]^{2-}$ Beslenen Reaktörlerde Eşik Seviyesinin Belirlenmesi

Kesikli sistemle işletilen reaktörlerde artan dozlarda Me-CN kompleksi verildiği için besleme öncesi ve sonrasındaki konsantrasyon farkını ortaya koyabilmek amacıyla besleme öncesi ve sonrası numuneler alınmış ve grafiklerde besleme öncesi ve sonrası ifade edebilmek amacıyla parametrelerin sonuna "Ö" ve "S" harfleri eklenmiştir.

Şekil 4.59'da klorofil-*a* ve NH_3-N değişimi görülmektedir. Toplam deney süresi olarak bakıldığında klorofil-*a* konsantrasyonunda herhangi bir artış gözlenmemektedir. Sisteme kompleks dozlaması yapıldıktan sonra alg biyokütlesinin bir miktar azalma gösterdiği ancak daha sonra tekrar artış gösterdiği görülmektedir. Örneğin 14 gün kompleks dozlaması yapıldığında klorofil-*a* konsantrasyonu 98 $\mu g/m^3$ iken dozlamanın ertesi gün bu değer 93 $\mu g/m^3$, bir sonraki dozlamanın yapılacağı gün ise 117 $\mu g/m^3$ değerine yükselmiştir (Şekil 4.59). $[Zn(CN)_4]^{2-}$ dozlandığı anda alg biyokütlesi üzerinde şok etki yaratarak biyomasın bir miktar azalmasına yol açmış ancak yeniden toparlanarak artışını sürdürmüştür. Yeniden $[Zn(CN)_4]^{2-}$ dozlaması yapıldığında aynı durum tekrarlamaktadır. Ancak $[Zn(CN)_4]^{2-}$ artan dozlarda sisteme verildiğinden klorofil-*a* tüm deney süresinde artış sergileyememektedir. Buna rağmen NH_3-N konsantrasyonlarının zamanla azaldığı görülmektedir. Başlangıçta reaktöre verilen besin çözeltisinde bulunan NH_4Cl'den dolayı reaktörde bulunan NH_3-N'nda ilk 15 gün giderim gözlenmemekte, 15 gün sonrasında ise reaktörde herhangi bir alg gelişimi olmamasına karşın ortamda var olan alglerin metabolik faaliyetleri sonucunda yaklaşık %50 civarında NH_3-N giderimi gerçekleşmektedir. NH_3-N gideriminin daha hızlı gerçekleştiği 15-30 gün arasında klorofil-*a* konsantrasyonlarının da sabitlendiği görülmektedir. 30 günden sonra klorofil-*a* azalma hızı arttıkça da NH_3-N giderim hızının azaldığı görülmektedir. 15-30 gün arasında klorofil-*a* konsantrasyonlarında görülen azalma hızı 1,46 $\mu g/m^3$.gün iken NH_3-N giderim hızı 77,4 mg/L.gün, 30-57 gün arasında ise klorofil-*a* konsantrasyonlarının azalma hızı 2,6 $\mu g/m^3$.gün iken NH_3-N giderim hızı 9,9 mg/L.gün olarak hesaplanmıştır. Klorofil-*a* konsantrasyonlarının azalmasında görülen yaklaşık 2 kat artış NH_3-N konsantrasyonlarının gideriminde 1/9 oranında

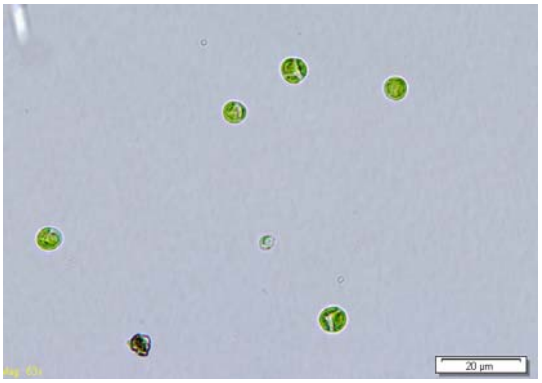
azalmaya neden olmaktadır (Şekil 4.59).



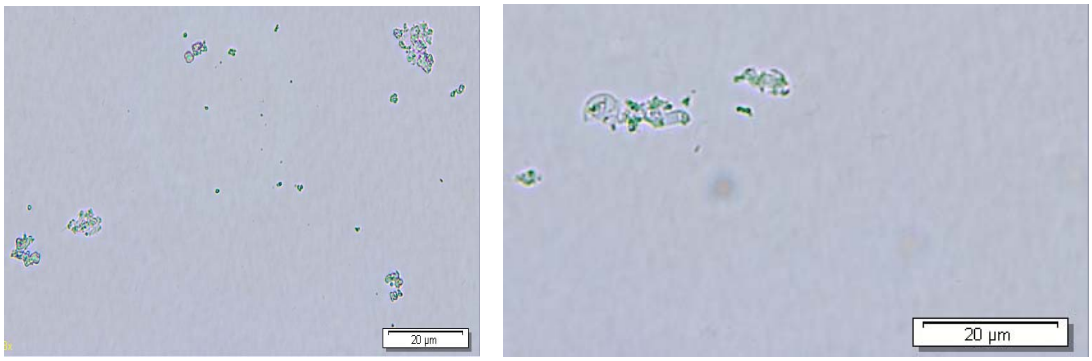
Şekil 4.59. Kesikli olarak $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-*a* ve NH_3-N'nun değişimi.

Reaktörde alg biyokütlesinin azalması mikroskop görüntülerinde de yer almaktadır (Şekil 4.60). Reaktörlerde başlangıçta görülen düzgün ve yuvarlak şekilli alg hücrelerinin (Şekil 4.60-A) deney süresi sonunda değiştiği görülmektedir. Şekil 4.60-B'de $[Zn(CN)_4]^{2-}$ reaktörlerinde deney süresi sonunda 0,5-5 µm çapında bulunan *microcystis* yapılarına dönüştüğü görülmektedir. Bu yapılar alg patlamasının yaygın nedenidir ve diğer kimyasal maddeler nedeniyle alglerin inhibe olmasına neden olabilirler (Entwisle ve ark., 1997). Reaktörde *microcyctis* yapıların görülmesi başlangıçta mevcut olan alg kültürünün değiştiğinin ve aynı zamanda bakteri olan mavi-yeşil alg grubuna dönüştüğünün göstergesidir.

TKN değişiminde de NH_3-N değişimine benzer bir grafik olduğu TKN'nun yaklaşık %50 civarında giderildiği görülmektedir (Şekil 4.61). NH_3-N kosantrasyonlarının değişiminde olduğu TKN konsantrasyonlarının da 15-30 gün arasında hızlı bir şekilde giderildiği, 30 günden sonra giderimin devam ettiği ancak hızın düştüğü görülmektedir. Bu düşüşün en önemli nedeni alg biyokütlesinin 30 günden sonra daha hızlı bir şekilde azalmasıdır. TKN 15-30 gün arasında 54,3 mg/L.gün hızla giderilirken 30-57 gün arasında 18,9 mg/L.gün hızla tüketilmektedir.

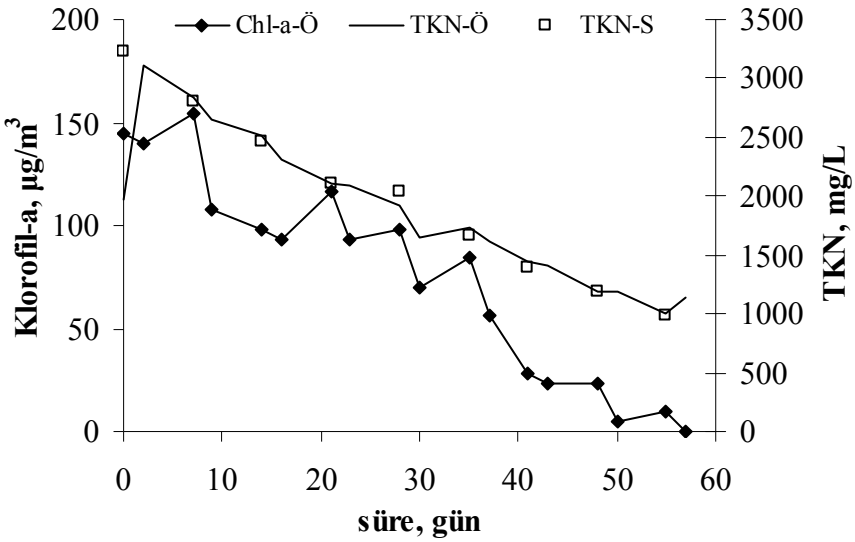


A



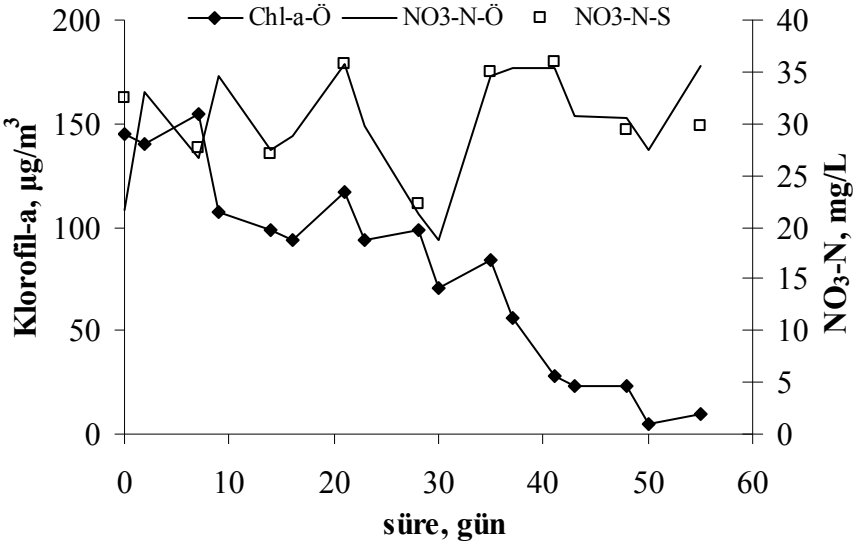
B

Şekil 4.60. Kesikli olarak $[Zn(CN)_4^{2-}]$ beslenen reaktörlerde deney başlangıcı (A) ve sonunda (B) reaktörden alınan alg kültürleri.



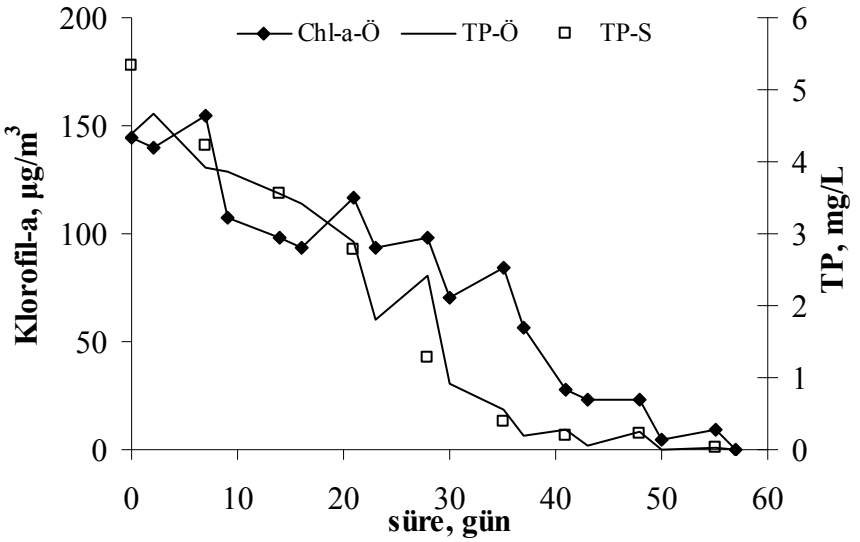
Şekil 4.61. Kesikli olarak $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-*a* ve TKN'ün değişimi.

Şekil 4.62'de görüldüğü gibi $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen reaktörlerde NO_3-N konsantrasyonlarının zamanla salınım gösterdiği ancak ortalama olarak bakıldığında NO_3^-'ın sabit bir değerde kaldığı görülmektedir. Alg biyokütlesi NO_3-N'nu da azot kaynağı olarak kullanmaktadır. Ancak alg biyokütlesi tarafından NH_3, NO_3^-'a göre öncelikli olarak tercih edilmektedir (Graham ve Wilcox, 2000). Bu nedenle de reaktör içinde NO_3-N konsantrasyonlarının azalmadığı görülmektedir (Şekil 4.62).



Şekil 4.62. Kesikli olarak $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-*a* ve NO_3-N'nun değişimi.

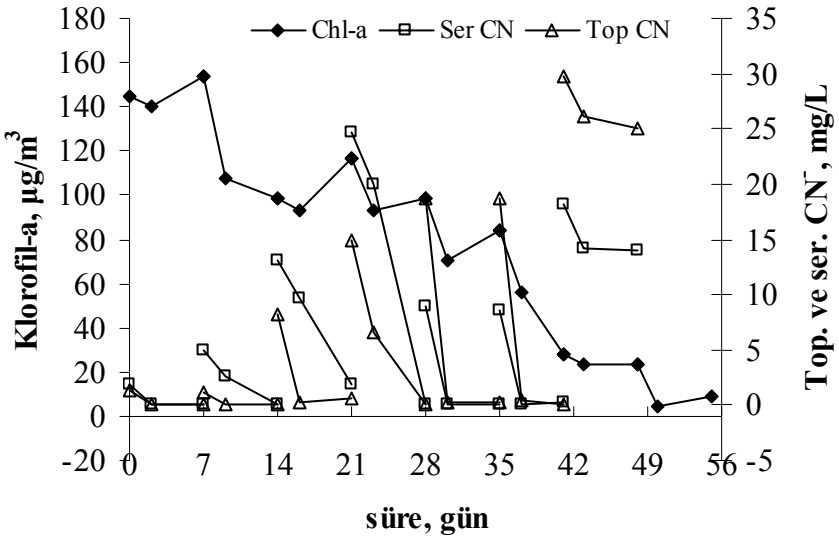
NH3-N ve TKN değişiminde olduğu gibi TP kosantrasyonlarının zamanla azaldığı görülmektedir. Fosfor da azot gibi alg biyokütlesinin gelişiminde önemli elementlerden biridir (Graham ve Wilcox, 2000). Fosfor da azot gibi enerji tüketimi ve hücre sentezinde kullanılmak üzere giderilir veya asimile edilir (Gürbüz ve ark., 2004). Bu nedenle başlangıçta reaktöre verilen besin çözeltisinde bulunan fosfor (KH_2PO_4 ve K_2HPO_4) alg biyokütlesi tarafından tüketilmektedir. Başlangıçta 4,5 mg/L civarında olan TP'un tamamının giderildiği Şekil 4.63'de görülmektedir. 10-30 gün arasında gözlenen TP giderim hızı, 30 günden sonra görülen giderim hızından daha yüksektir. Bu günlerde gözlenen TP giderim hızları sırasıyla 0,17 mg/L.gün ve 0,03 mg/L.gün olarak hesaplanmaktadır.



Şekil 4.63. Kesikli olarak $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-*a* ve TP'un değişimi.

Şekil 4.64'de toplam ve serbest CN^-'ün zamana göre değişimleri yer almaktadır. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin doz arttırımı yapıldığı için CN^- ve Zn^{2+} iyonlarındaki değişim diğer parametrelerden daha farklı olmaktadır. Bu nedenle toplam ve serbest CN^- iyonlarının zamana göre değişimi, doz arttırım günleri arasındaki değişimi ifade edebilmek amacıyla haftalık olarak verilmiştir. Her 7 günlük süre, iki doz artırım zamanı arasındaki süredir. 7 günlük sürelerde klorofil-*a* değişimlerine bakıldığında doz arttırıldıktan sonra klorofil-a konsantrasyonlarının bir miktar düştüğü sonra tekrar artış eğilimi gösterdiği görülmektedir. $[Zn(CN)_4]^{2-}$ dozlamasının ardından ölçülen toplam ve serbest CN^- konsantrasyonlarının 7 günlük sürede azaldığı görülmektedir. Alg biyokütlesi $[Zn(CN)_4]^{2-}$'ne maruz kaldığı anda olumsuz etkilenmekte, ancak sonra yeniden toparlanmakta hatta zaman zaman artış da göstermekte ve CN^-'ün giderilmesini sağlamaktadır. Tekrar dozlama yapıldığında ise CN^-'ün yeniden yükseldiği görülmektedir. Örneğin 35. gün dozlamadan sonra ölçülen toplam CN^- konsantrasyonu 18,8 mg/L iken 37. gün bu değer 0,35 mg/L'ye, 41. gün ise 0,13 mg/L'ye düşmektedir. Benzer şekilde 35. gün 8,5 mg/L civarında okunan serbest CN^- konsantrasyonu 37. gün sıfıra düşmektedir. Dozlama sonrası ve öncesi arasında CN^- konsantrasyonunun azalması reaktör içinde kompleksin yapısında bulunan siyanürün giderildiğini göstermektedir. 42. günden sonra ise

dozlama sonrasında toplam ve serbest CN^- konsantrasyonlarında önemli bir giderim olmadığı görülmektedir. Canlı alg biyokütlesinin iyice azalmasından dolayı sistemde daha fazla giderim gerçekleşememektedir.



Şekil 4.64. Kesikli olarak $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen reaktörlerde toplam CN^- ve serbest CN^-'ün değişimi.

Reaktörde gerçekleşen giderimin sistemde ölen alg biyokütlesi üzerine adsorpsiyon yoluyla olup olmadığını belirlemek amacıyla her üç Me-CN kompleksi ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Stok tankından alınan alg biyokütlesi kurutulmuş, 8 farklı adsorban (ölü alg) kütlesi ve 10^{-3} M Me-CN kompleksi ile adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildikten sonra adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. $[Zn(CN)_4]^{2-}$ için hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi 0,0013 mg CN/mg alg'dir. Reaktör içinde 42. güne kadar ölen alg biyokütlesinin konsantrasyonu 0,023 mg/L (126 µg/m^3 klorofil-*a* x 0,001 x 0,18606)'dir. Reaktör hacmi 500 mL olduğu için reaktör içinde ölen alg biyokütlesi 0,014 mg'dır. Reaktör içinde 0,023 mg/L ölü alg biyokütlesi varken 20 mg/L CN^- giderilmektedir. Yani 500 mL'lik reaktör içinde giderilen CN^- 10 mg'dır. Bu CN^- miktarı maksimum kapasiteye göre alg biyokütlesi tarafından adsorpsiyonla giderilebilecek miktarın çok üstünde olduğu için buradaki giderimin adsorpsiyon yoluyla olmadığı belirlenmiştir.

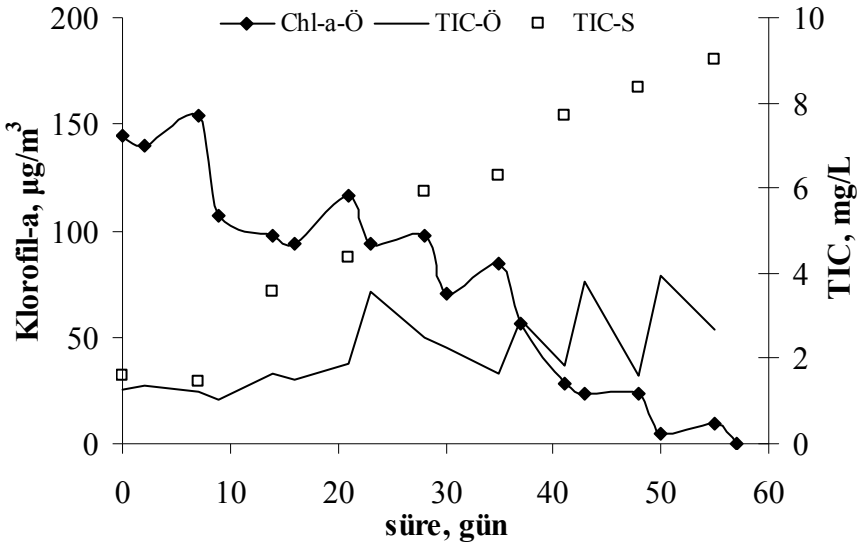
Şekil 4.65'te görüldüğü gibi TIC konsantrasyonlarının $[Zn(CN)_4]^{2-}$ dozlaması yapılmadan önce ve sonra okunan değerleri arasında büyük farklılık bulunmaktadır. Dozlama sonrası alınan numunelerde okunan TIC konsantrasyonları yaklaşık 2 mg/L'den 9 mg/l'ye kadar artış göstermektedir. Dozlama öncesi numunelerinin TIC konsantrasyonlarının genel görünüş olarak yükseldiği ancak salınımlar gösterdiği görülmektedir. Dozlama sonrasında artan TIC konsantrasyonları bir sonraki doz artırımına kadar azalan bir değişim sergilemektedir. Örneğin doz artırımının yapıldığı 21. gün TIC konsantrasyonu 4,4 mg/L'ye çıkmış, 23. gün 0,8 mg/L tüketilerek 3,6 mg/L'ye düşmüş, 28. gün ise 2,5 mg/L'ye kadar düşüş göstermiştir (Şekil 4.65). $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin yapısında bulunan siyanür inorganik karbon içermektedir. Bu nedenle TIC konsantrasyonları CN^- değişimiyle benzerlik göstermektedir. Reaktör içinde alg biyokütlesinin gelişimi için gereken karbon, CO_2'in havadan fiksasyonu yoluyla ve $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin yapısında bulunan siyanür'ün Denklem 2.36 ve 2.37'deki reaksiyonlar gereği HCO_3^-'a dönüşmesi yoluyla sağlanmaktadır. HCO_3^- ve CO_2 algler için gerekli karbon kaynaklarıdır ve HCO_3^-, CO_2'e dönüşerek fotosentezde kullanılır (Denklem 4.13) (Graham ve Wilcox, 2000).

$$HCO_3^- + H^+ \longleftrightarrow H_2CO_3 \longleftrightarrow CO_2 + H_2O \qquad [4.13]$$

Ayrıca ortamda bulunan Ca^{2+} iyonları da HCO_3^- ile reaksiyona girerek $CaCO_3$ oluşturmakta bu nedenle alg biyokütlesinden bağımsız olarak HCO_3^- konsantrasyonunun azalmasına neden olmaktadır (Denklem 4.14) (Graham ve Wilcox, 2000).

$$2HCO_3^- + Ca^{2+} \longrightarrow CaCO_3 + CH_2O + O_2 \qquad [4.14]$$

Denklem 4.14'e göre, 1 mol Ca^{2+}'a karşılık 2 mol HCO_3^- reaksiyona girmektedir. Reaktör içinde besin çözeltisinden gelen 1,2 mg/L Ca^{2+} (0,06 meq/L) bulunmaktadır. Reaksiyona girmesi gereken HCO_3^-, 0,12 meq/L (7,32 mg/L)'dir. Alg biyokütlesi azaldıktan sonra reaktörde hala TIC giderimi olması HCO_3^-'ın bir kısmının bu reaksiyon gereğince $CaCO_3$ olarak çökelmesidir.



Şekil 4.65. Kesikli olarak $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen reaktörlerde TIC'un değişimi.

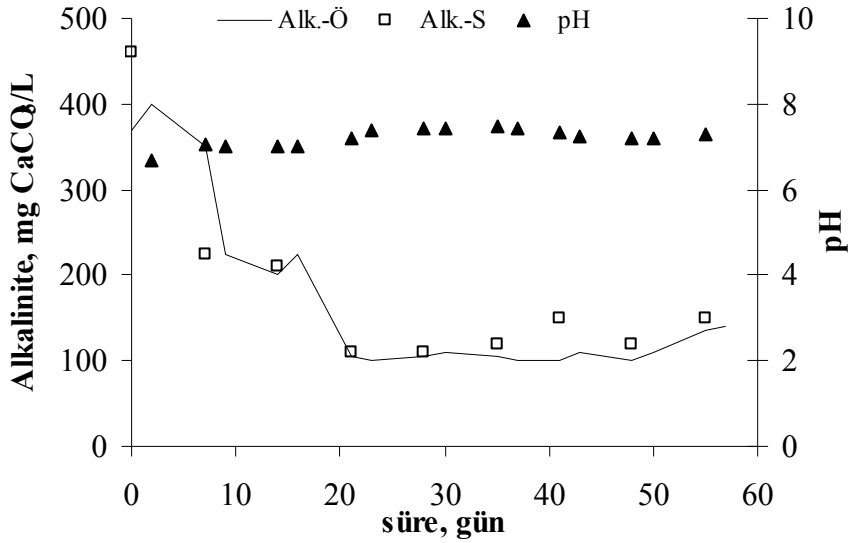
Şekil 4.66'da da görüldüğü gibi alkalinitenin ilk 20 günlük sürede azaldığı daha sonra ise önemli bir değişim göstermediği görülmektedir. Fotosentetik aktivite devam ederken alkalinitenin düşmesi beklenen bir durumdur. Fotosentetik metabolizma gereği ortamdaki çözünmüş karbondioksit algler tarafından alınır. Bu durum Denklem 4.13'deki dengenin sağ tarafa doğru ötelenmesine, bikarbonat alkalinitesinin ve hidrojen iyonu konsantrasyonunun azalmasına neden olur. Bikarbonat alkalinitesinin azalması Denklem 4.15'deki dengenin sol tarafa kaymasına, karbonat alkalinitesinin ve hidrojen iyonu konsantrasyonunun azalmasına neden olur. Buna ilave olarak, bikarbonat alkalinitesinin azalması Denklem 4.16'daki dengenin sağ tarafa doğru ötelenmesine, karbonat alkalinitesinin azalmasına neden olur. Sonuç olarak toplam alkalinite azalır (Toprak, 1998).

$$HCO_3^- \longleftrightarrow CO_3^{2-} + H^+ \qquad [4.15]$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \longleftrightarrow HCO_3^- + OH^- \qquad [4.16]$$

Alg biyokütlesi zamanla azalan bir grafik göstermesine rağmen fotosentetik aktivite devam ettiği için 20 gün boyunca alkalinite düşmüş, fotosentetik aktivitenin azalmasıyla birlikte 20 günden sonra alkalinite değerinde bir değişim

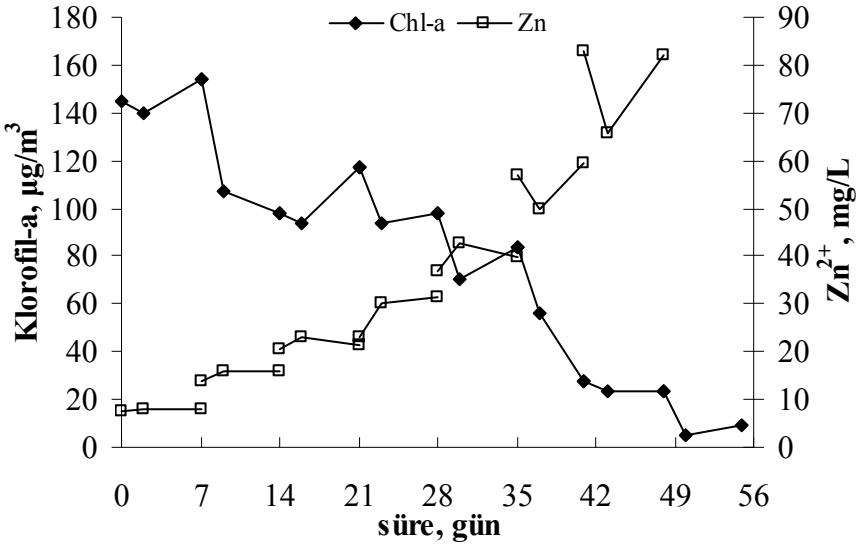
gözlenmemiştir. Deney esnasında sürekli olarak düşüş gösteren pH değerleri CN^-'ün HCN gazına dönüşememesi amacıyla kontrol altında tutulmuş ve 7'nin üzerinde olması sağlanmıştır.



Şekil 4.66. Kesikli olarak $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen reaktörlerde alkalinite ve pH'ın değişimi.

Şekil 4.67'de Zn^{2+}'nun zamana karşı değişimi görülmektedir. CN^- değişim grafiğinde (Şekil 4.64) olduğu gibi Zn^{2+} konsantrasyonlarının değişimi haftalık olarak verilmiştir. Böylece iki doz artırım süresi arasındaki değişim takip edilmiştir. Haftalık olarak bakıldığında CN^-'de olduğu gibi hızlı bir giderim olmadığı başlangıçta alg biyokütlesinin bir adaptasyon süreci gösterir gibi davrandığı bu nedenle de önemli bir Zn^{2+} giderimi sergilemediği görülmektedir. Zaten CN^- ve metal iyonlarının gideriminin ayrı ayrı çalışıldığı reaktörlerde de CN^- giderim hızının 0,03 meq/L.gün, Zn^{2+} giderim hızının ise 0,00107 meq/L.gün olduğu bulunmuştu. Bu nedenle Zn^{2+}'da daha yavaş bir giderimin gerçekleşmesi beklenen bir durumdur. 35. günden sonra ise dozlamadan sonra bir sonraki dozlamaya kadar olan giderimin arttığı görülmektedir. Örneğin 35. gün beslemeden sonra 57 mg/L civarında okunan Zn^{2+} konsantrasyonu 37. gün yaklaşık 50 mg/L civarında okunmuştur. 35-37 gün arasında gözlenen CN^- giderimi 0,71 meq/L iken Zn^{2+} giderimi 0,21 meq/L'dir. Hem siyanür hem de Zn^{2+} konsantrasyonlarında gözlenen değişimlere bakılarak, siyanürün

Zn^{2+}'ya göre daha hızlı giderilmesi sebebiyle alg biyokütlesinin $[Zn(CN)_4]^{2-}$'ni parçalayarak siyanür ve Zn^{2+} halinde ayrı ayrı giderebildiği görülmektedir. Alg biyokütlesinin, kompleksi parçaladığı ve ancak parçalanmanın gerçekleşmesinden sonra giderim gerçekleştirebildiği, üstelik CN^-'ün öncelikli olarak tercih edildiği bu nedenle de Zn^{2+}'nun yüksek verimle giderilemediği görülmektedir. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin bu yöntemle giderimi umut vaat etse de hem CN^- hem de Zn^{2+}'yu gidermede yüksek bir performans sergileyememektedir.

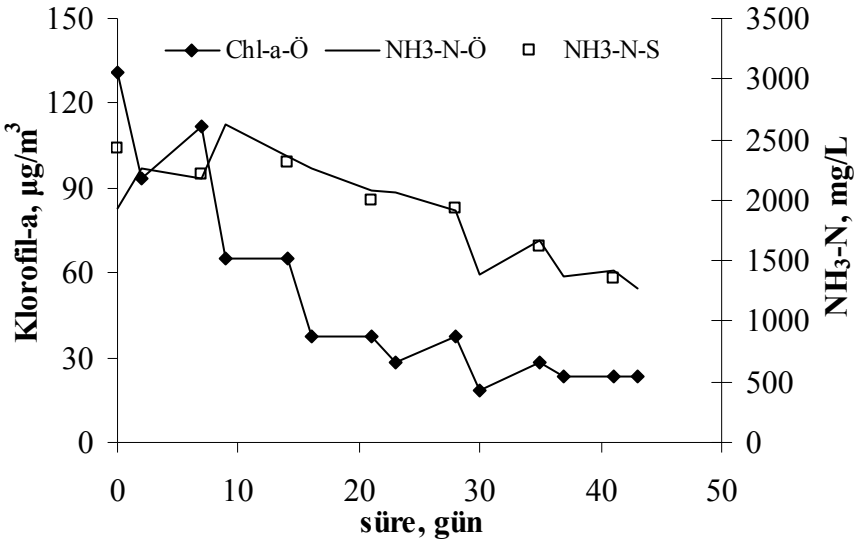


Şekil 4.67. Kesikli olarak $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-*a* ve Zn'nin değişimi.

4.9.2. Kesikli Olarak $[Cu(CN)_3]^{2-}$ Beslenen Reaktörlerde Eşik Seviyesinin Belirlenmesi

Kompleksin beslendiği günden itibaren $[Zn(CN)_4]^{2-}$ reaktörlerinde olduğu gibi alg biyokütlesinin tüm deney süresince büyümediği görülmektedir (Şekil 4.68). Ancak iki dozlama süresi arasına bakıldığında klorofil-*a* konsantrasyonu dozlamanın etkisiyle önce azalma göstermekte fakat sonra yeniden artış göstermektedir. Bir sonraki dozlamada da aynı durum görülmekte, ancak $[Cu(CN)_3]^{2-}$ sisteme artan dozlarda verildiğinden tüm deney süresinde alg biyokütlesi artış sergileyememektedir. Buna rağmen NH_3-N %50-60 civarında giderilmiştir. Alg

biyokütlesinde gelişme görülmemesine rağmen ortamda bulunan alg biyokütlesi metabolik aktivitelerine devam etmekte bu nedenle ihtiyaç duyduğu azotu NH_3-N'ndan sağlamaktadır. Bu nedenle de NH_3-N konsantrasyonları zamanla azalma göstermektedir. Sistemde bulunan alg biyokütlesi 10 günlük bir adaptasyon süresinin ardından NH_3-N'nu gidermeye başlamıştır. Maksimum NH_3-N gideriminin sağlandığı 10-30 gün arasında giderim hızı 59 mg/L.gün'dür. 30 günden sonra ise reaktördeki alg biyokütlesinin azalmasına bağlı olarak NH_3-N giderim hızında da düşüş gözlenmektedir. Bu sürede elde edilen giderim hızı 9,2 mg/L.gün'dür.

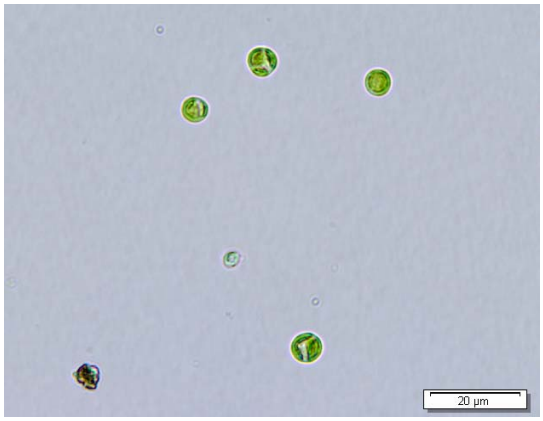


Şekil 4.68. Kesikli olarak $[Cu(CN)_3]^{2-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-*a* ve NH_3-N'nun değişimi.

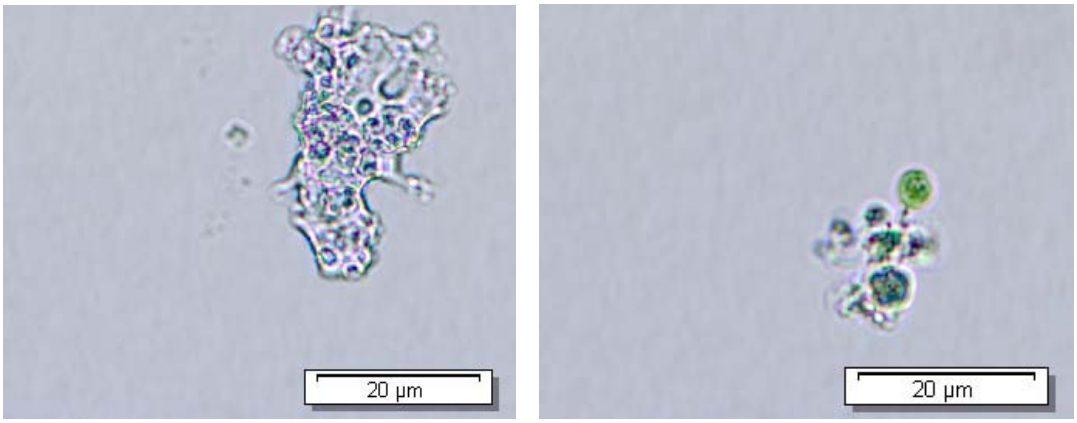
Deney sonunda reaktördeki alg hücrelerinin miktarı başlangıçtakine göre azalma gösterse de hala yeşil alg hücreleri bulunmaktadır ancak bu hücrelerin kompozisyonunda farklılaşma ve hücrelerin etrafında hücre bozulmasından kaynaklanan salgı görülmektedir (Şekil 4.69-B).

Şekil 4.70'de görüldüğü gibi TKN konsantrasyonu da zamanla azalma göstermektedir. 10 günlük adaptasyon süresinin ardından TKN hızlı bir şekilde tüketilmiştir. Klorofil-*a* konsantrasyonlarının iyice azaldığı 30 gün sonunda ise TKN giderim hızı da düşüş göstermeye başlamaktadır. 10-30 gün arasında görülen TKN giderim hızı 43,3 mg/L.gün iken 30 günden sonra giderim hızı 26,9 mg/L.gün'e

düşmektedir. Azalan alg biyokütlesine bağlı olarak azalan mikrobiyal faaliyet giderim hızında düşüşe neden olmaktadır.



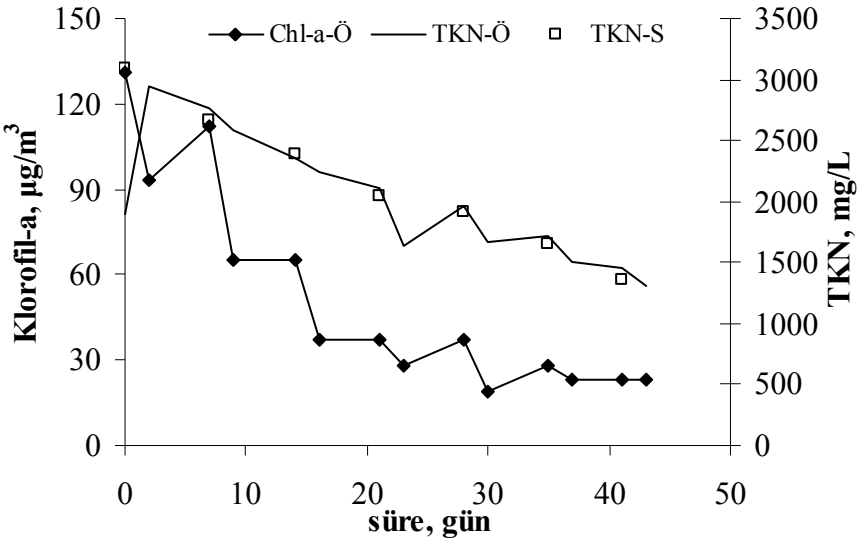
A



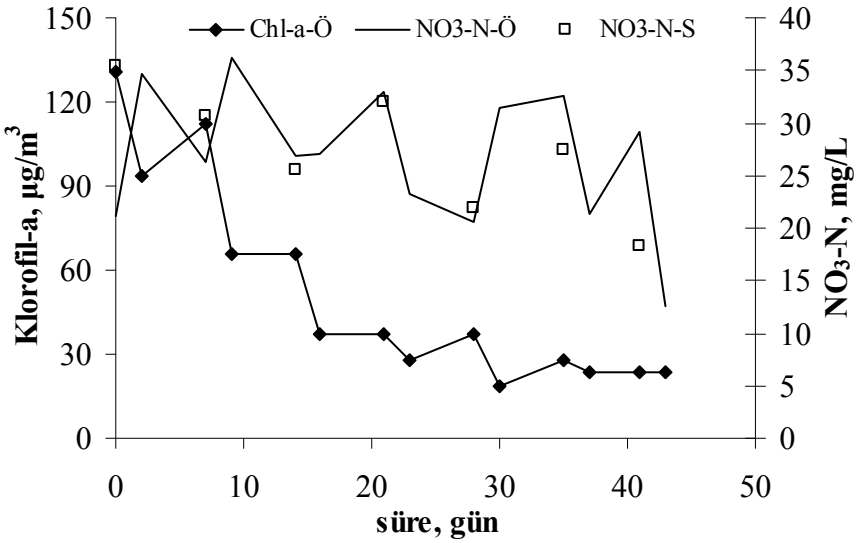
B

Şekil 4.69. Kesikli olarak $[Cu(CN)_3^{2-}]$ beslenen reaktörlerde deney başlangıcı (A) ve sonunda (B) reaktörden alınan alg kültürleri.

Şekil 4.71'de NO_3-N konsantrasyonunun zamana karşı değişimi görülmektedir. NO_3-N'un ilk 30 güne kadar salınım gösterse de ortalama bir değer alındığında giderilmeden kaldığı görülmektedir. NO_3-N'nun NH_3-N'na göre alg biyokütlesi tarafından daha az tercih edilmesi, NH_3-N giderilirken NO_3-N giderimi olmamasının sebebidir. Bu durum $[Zn(CN)_4]^{2-}$ reaktörleriyle de benzerlik göstermekte, reaktörde öncelikli olarak NH_3-N giderimi sağlanmaktadır. Alg biyokütlesindeki azalmanın durduğu 30-35 günden sonra NO_3-N konsantrasyonlarının azalmaya başladığı görülmektedir.

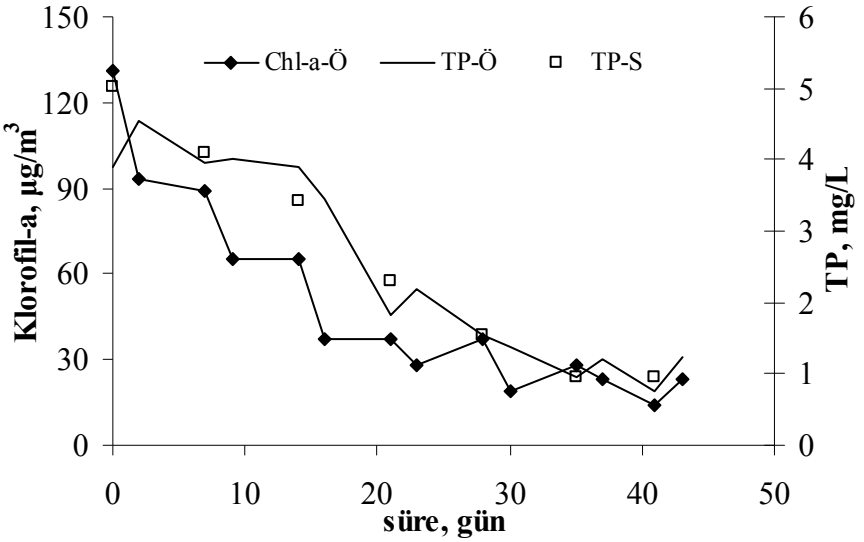


Şekil 4.70. Kesikli olarak $[Cu(CN)_3]^{2-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-*a* ve TKN'nun değişimi.



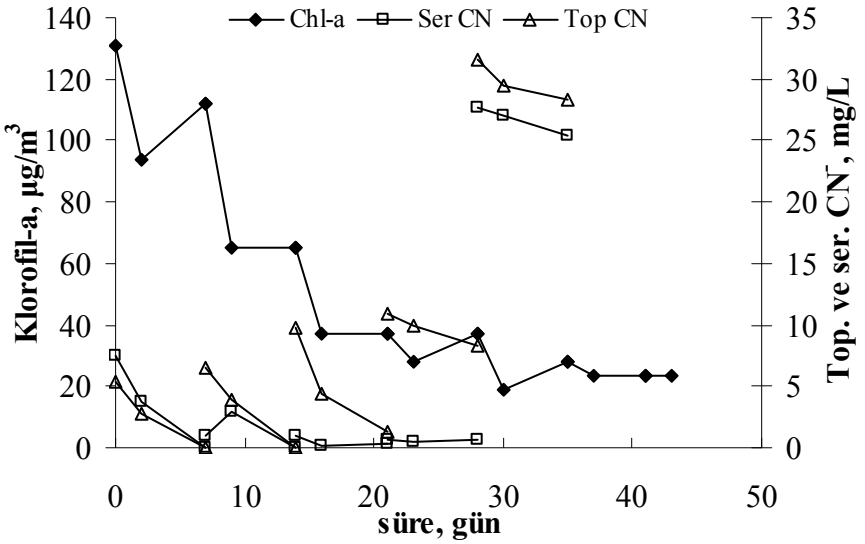
Şekil 4.71. Kesikli olarak $[Cu(CN)_3]^{2-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-*a* ve NO_3-N'nun değişimi.

NH_3-N ve TKN değişiminde olduğu gibi TP konsantrasyonunda da azalma olduğu görülmektedir (Şekil 4.72). Başlangıçta 4 mg/L civarında olan TP konsantrasyonu %75'lik bir giderim oranıyla 1 mg/L'ye kadar giderilmektedir. TP konsantrasyonlarının 10-35 gün arasında daha hızlı bir şekilde tüketildiği 35 günden sonra ise azalan alg biyokütlesi sebebiyle giderim hızının iyice yavaşladığı görülmektedir. 10-35 gün arasında giderim hızı 0,12 mg/L.gün iken 35 günden sonra 0,03 mg/L.gün'e düşmektedir.



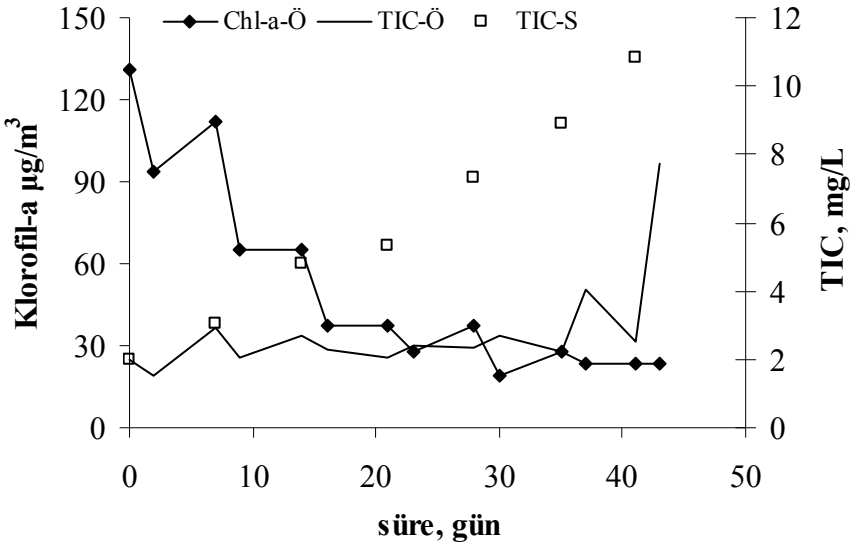
Şekil 4.72. Kesikli olarak $[Cu(CN)_3]^{2-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-*a* ve TP'un değişimi.

$[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin artan dozlardaki etkisini belirlemek amacıyla 7 gün arayla doz artımı yapılmıştır. Bu nedenle $[Cu(CN)_3]^{2-}$ dozlandığı günlerde reaktörde CN^- ve Cu^+ iyonları artış göstermektedir (Şekil 4.73). İki dozlama günü arasında giderimin nasıl gerçekleştiğini daha iyi görebilmek amacıyla da grafik 7'şer günlük süreçleri gösterecek şekilde oluşturulmuştur. $[Cu(CN)_3]^{2-}$ artan dozlarda reaktöre verildiği için dozlamanın yapıldığı günlerdeki toplam ve serbest CN^- konsantrasyonlarının artarak gittiği görülmektedir. İki dozlama arasında geçen 7 günlük sürede ise CN^- konsantrasyonlarının azaldığı görülmektedir. Bu da $[Cu(CN)_3]^{2-}$ algler tarafından ya kompleks olarak alındığını ve/veya parçalandıktan sonra CN^- iyonları halinde giderildiğini göstermektedir. 21. güne kadar dozlama sonrası toplam ve serbest CN^- konsantrasyonları sıfıra kadar giderilirken bu süreden sonra gerçekleşen giderim oranları düşüş göstermeye başlamaktadır. 21-28 gün arasında 10 mg/L toplam CN^- 8 mg/L'ye kadar, 28-35 gün arasında ise 31 mg/L'den 28 mg/L'ye kadar giderilebilmektedir. Alg biyokütlesinin CN^-'e eşik seviyesi 30 mg/L olarak belirlenmişti. Hem $[Zn(CN)_4]^{2-}$ hem de $[Cu(CN)_3]^{2-}$ reaktörlerinde 30 mg/L CN^- konsantrasyonundan sonra yeterli giderim sağlanamamasının toplam CN^- konsantrasyonunun eşik seviyesine ulşaması olarak düşünülmektedir.



Şekil 4.73. Kesikli olarak $[Cu(CN)_3]^{2-}$ beslenen reaktörlerde toplam CN^- ve serbest CN^-'ün değişimi.

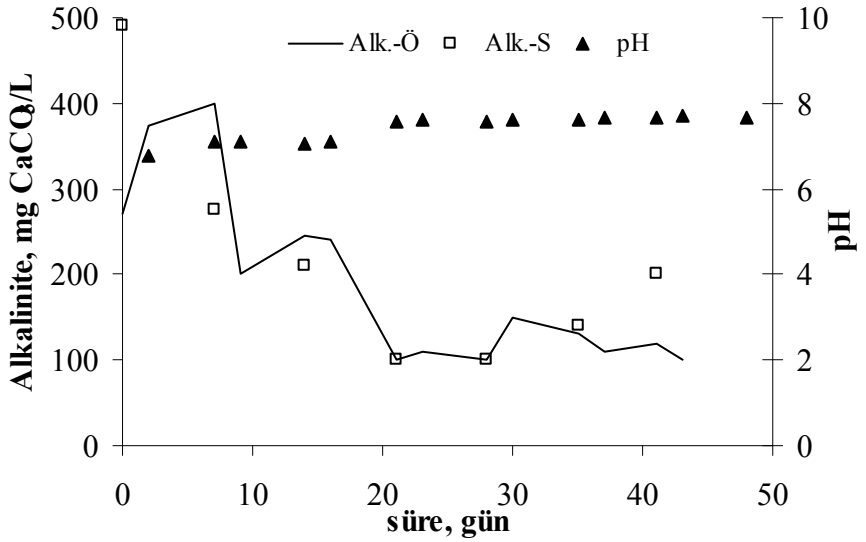
Şekil 4.74'de $[Cu(CN)_3]^{2-}$ dozlamasının yapıldığı günlerde dozlama öncesi ve sonrasında alınan numulerde sonraki numunlerin TIC konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu görülmektedir. $[Cu(CN)_3]^{2-}$ dozu arttıkça CN^- konsantrasyonunun artışına bağlı olarak TIC konsantrasyonlarında da artış meydana gelmektedir. Fakat dozlama öncesi numunelerin TIC konsantrasyonlarında 35. güne kadar artış meydana gelmemektedir. İlk 10 günlük sürede önce ve sonra numunelerinin aynı konsantrasyonlarda olması alg biyokütlesinin adaptasyon sürecinde olması dolayısıyla arıtım gerçekleştirememesinden kaynaklanmaktadır. Bu süreden sonra ise doz artırımının yapıldığı iki gün arasında TIC gideriminin gerçekleştiği görülmektedir. Toplam ve serbest CN^- giderimi hesabının yapıldığı 28. günde TIC konsantrasyonu 7,3 mg/L iken bu değerin 30. günde 2,7 mg/L, 35. günde 2,2 mg/L'ye düştüğü görülmektedir. Alg biyokütlesi ihtiyaç duyduğu karbonu $[Cu(CN)_3]^{2-}$ yapısında bulunan CN^-'den de elde ettiği ve TIC konsantrasyonlarının azaldığı belirlendiği için $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin parçalanmadan iyon halinde giderilmediği, parçalanarak Me ve CN^- halinde arıtım gerçekleştirdiği anlaşılmaktadır.



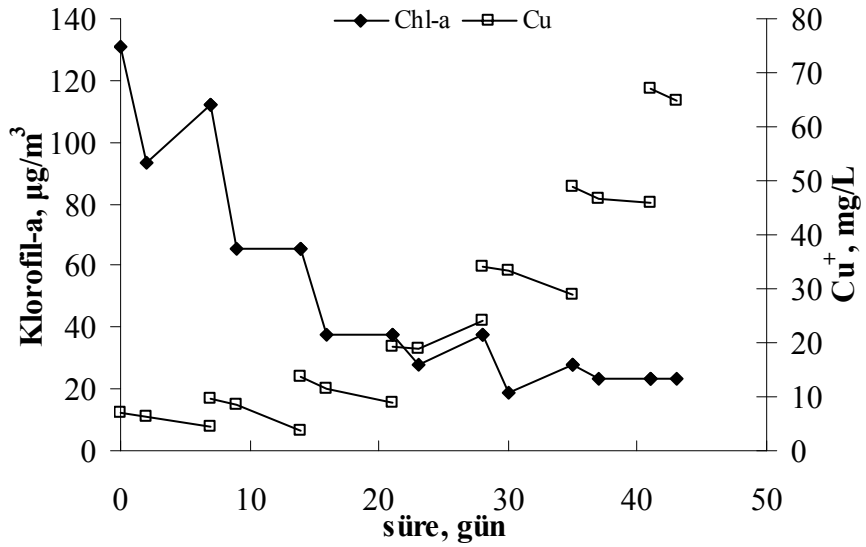
Şekil 4.74. Kesikli olarak $[Cu(CN)_3]^{2-}$ beslenen reaktörlerde TIC'un değişimi.

Şekil 4.75'de alkalinite ve pH'ın zamana karşı değişimi görülmektedir. Alkalinite ilk bir haftalık sürede bir miktar artış gösterse de daha sonra azalmaya başlamıştır. Fotosentetik aktiviteden dolayı alkalinite düşüşü beklenen bir durumdur. 20 günden sonra ise alkalinitedeki düşüş sonlanmış ve sabit değerde devam etmiştir. Başlangıçtan itibaren reaktör içinde alg biyokütlesinde gelişim gözlenmediği ve 15 günden itibaren klorofil-*a* konsantrasyonu çok düşük değerlere ulaştığı için yeterli olmayan fotosentetik aktivitenin alkalinitedeki düşüşü sonlandırdığı düşünülmektedir. Reaktör içindeki pH değerinin ise ölçümlerde 7'nin altına düştüğü gözlendiğinden NaOH ilavesiyle 7'nin üstünde tutulmuştur. Bu nedenle Şekil 4.75'de pH değerlerinin 7-8 civarında olduğu görülmektedir.

CN^- konsantrasyonlarının değişiminde olduğu gibi Cu^+ konsantrasyonlarının zamanla değişimi grafiği 7 günlük değişimi gösterecek şekilde oluşturulmuştur (Şekil 4.76). Artan dozlarda sisteme verilen $[Cu(CN)_3]^{2-}$ nedeniyle dozlama günü Cu^+ konsantrasyonları artmaktadır. İki dozlama arasında ise Cu^+ konsantrasyonlarının azaldığı yani giderim gerçekleştiği görülmektedir. Örneğin Şekil 4.76'da $[Cu(CN)_3]^{2-}$ kompleksi dozunun arttırıldığı 28. gün 34,1 mg/L olan Cu^+ konsantrasyonunun 35. gün 28,8 mg/L'ye düştüğü görülmektedir. 35. günden sonra ise iyice azalan alg biyokütlesi nedeniyle Cu^+ iyonlarının daha fazla giderilemediği görülmektedir.



Şekil 4.75. Kesikli olarak $[Cu(CN)_3]^{2-}$ beslenen reaktörlerde alkalinite ve pH'ın değişimi.



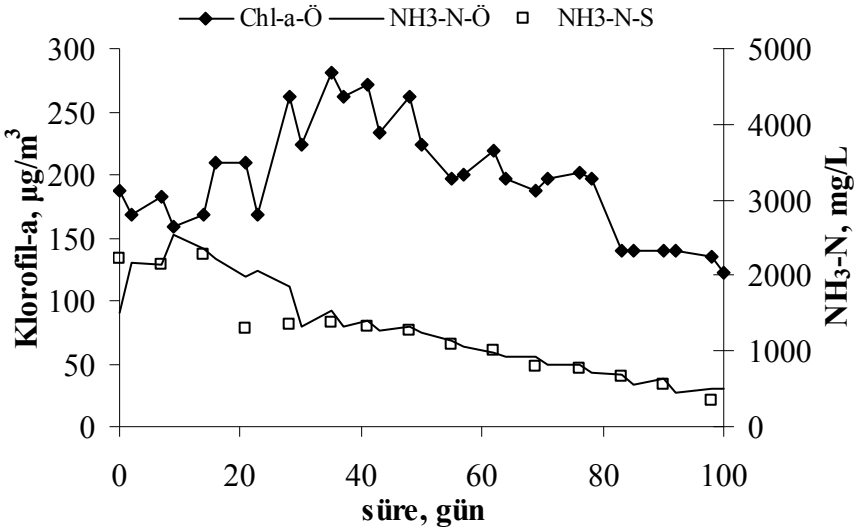
Şekil 4.76. Kesikli olarak $[Cu(CN)_3]^{2-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-*a* ve Cu^+'nun değişimi.

Aynı sürede gerçekleşen toplam CN^- ve Cu^+ giderim miktarları kıyaslandığında ise 28-35 gün arasında toplam CN^- giderimi 0,51 meq/L iken Cu^+ giderimi 0,17 meq/L'dir. Giderim miktarlarında görülen bu farklılık CN^-'ün Cu^+'a göre daha hızlı giderildiğini göstermektedir. Bu hız farkı da $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin iyon halinde gideriminden ziyade ayrışarak CN^- ve Cu^+ halinde ayrı ayrı giderildiğini

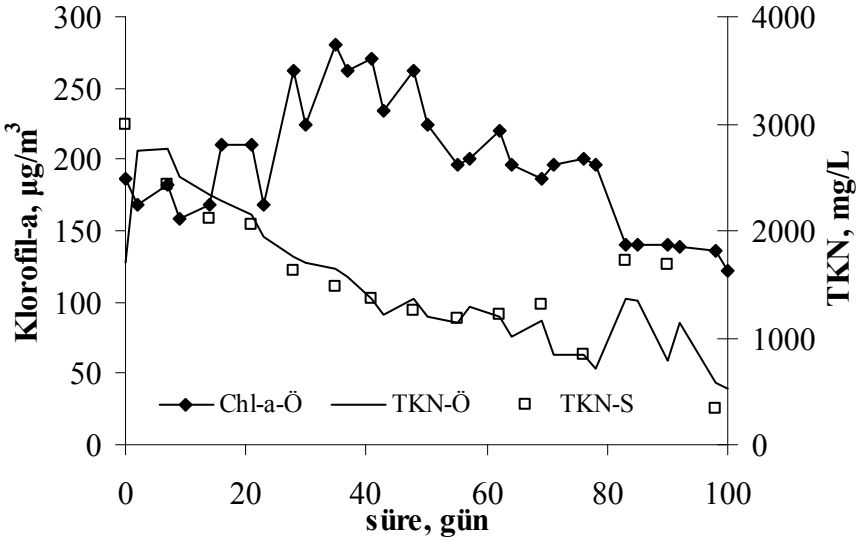
göstermektedir. $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ile kıyaslandığında ise giderimleri hem CN^- hem de metal açısından daha düşük olduğu görülmektedir. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin $[Cu(CN)_3]^{2-}$'ne kıyasla daha zayıf bir kompleks olması ve daha kolay parçalanması sebebiyle giderimler daha yüksek olmaktadır.

4.9.3. Kesikli Olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$ Beslenen Reaktörlerde Eşik Seviyesinin Belirlenmesi

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ kompleksinin eşik seviyesinin belirlenmesi için oluşturulan reaktörlerde zamana karşılık klorofil-*a*, NH_3-N ve TKN değişimleri Şekil 4.77 ve Şekil 4.78'de görülmektedir. İlk 15 günlük sürede klorofil-*a* seviyesinde önemli bir değişim olmadığı görülmektedir. Bu sürede NH_3-N ve TKN konsantrasyonlarında da herhangi bir azalma söz konusu değildir. Ancak 15 günden sonra yaklaşık 40 güne kadar klorofil-*a* konsantrasyonunun hızlı artışına bağlı olarak NH_3-N ve TKN konsantrasyonunda azalma meydana geldiği gözlenmektedir. 15 günden 40 güne kadar olan alg büyüme hızı hesaplandığında 5,34 $\mu g/m^3$.gün gibi bir değer elde edilmektedir. Bu sürede NH_3-N ve TKN azalma hızları ise sırasıyla 39 mg/L.gün ve 33,3 mg/L.gün olarak hesaplanmaktadır. 40 günün sonrasında alg biyokütlesinde azalma başlamaktadır. Bu azalma 80 güne kadar devam etmiş, bu süreden sonra klorofil-*a* konsantrasyonu deneyin sonlandırıldığı 100. güne kadar sabit olarak kaydedilmiştir. 15-40 gün arasında maksimum alg büyüme hızı yerini 50-80 gün arasında maksimum azalmaya bırakmış ve azalma hızı 3,5 $\mu g/m^3$.gün olarak elde edilmiştir. Reaktörde alg biyokütlesinin ölmeye başlamasıyla NH_3-N ve TKN giderimi de 50-80 günlük sürede NH_3-N ve TKN azalma hızları sırasıyla 18,2 mg/L.gün ve 0,2 mg/L.gün değerlerine kadar düşmüştür.

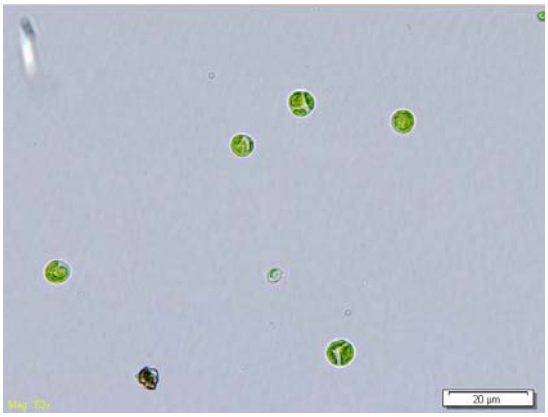


Şekil 4.77. Kesikli olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-*a* ve NH_3-N'nun değişimi.

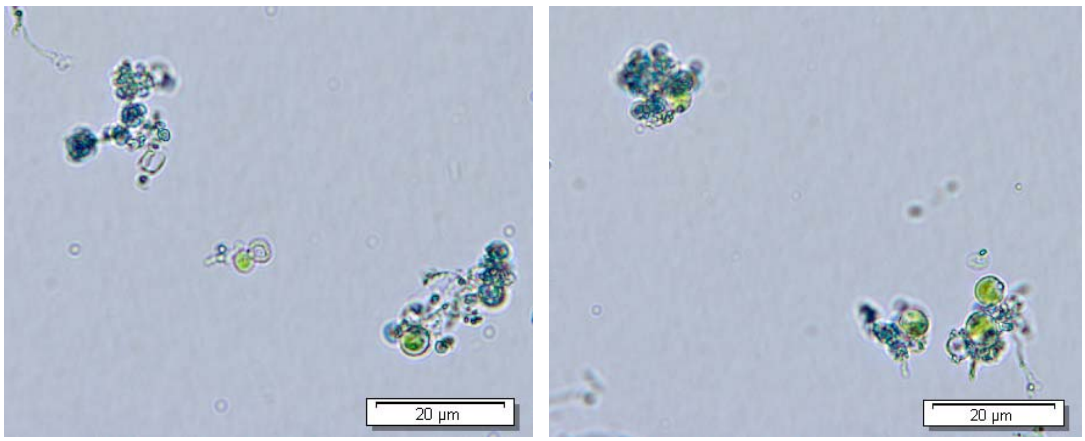


Şekil 4.78. Kesikli olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-*a* ve TKN'nun değişimi.

Deney esnasında reaktörlerde tür değişmesinden kaynaklanan mavileşme gözlenmeye başlamıştır. Şekil 4.79'da görüldüğü gibi alg kompozisyonu başlangıçtakine göre değişiklik göstermiştir. Yeşil alg hücreleri reaktör içinde hala bulunmakla birlikte sayılarında azalma meydana geldiği mavi renkli hücrelerin ise baskın hale geldiği görülmektedir.



A



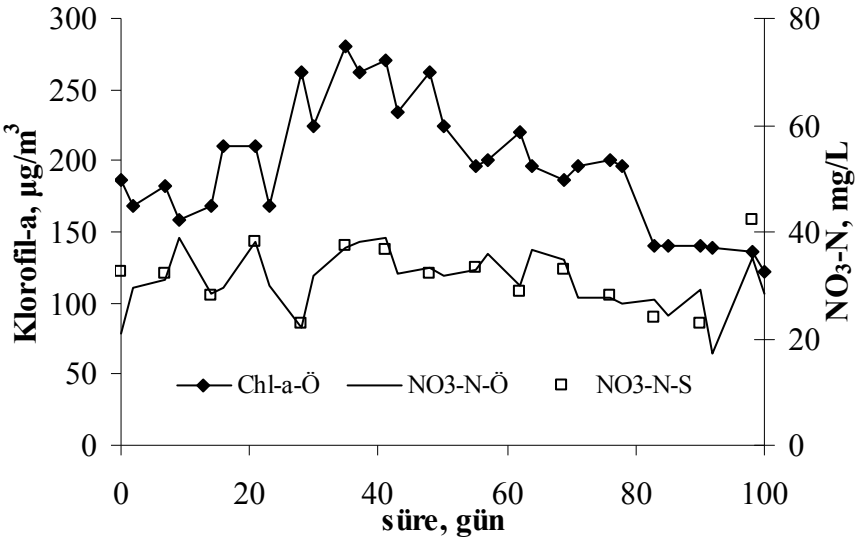
B

Şekil 4.79. Kesikli olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$] beslenen reaktörlerde deney başlangıcı (A) ve sonunda (B) reaktörden alınan alg kültürleri.

Diğer iki komplekste ilk günden itibaren klorofil-*a* konsantrasyonlarında azalma başlarken $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nde alg biyokütlesi normal yaşam döngüsünü sürdürmekte ve klorofil-*a* konsantrasyonlarında artış görülmektedir. Literatürde de $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin kuvvetli kompleks olduğu için diğerlerine göre daha az toksik olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle alg biyokütlesi başlangıçta artış göstermekte ve diğer komplekslere göre daha uzun süre dayanmaktadır. NH_3-N ve TKN konsantrasyonları başlangıçta 2000 mg/L civarındayken deney süresi sonunda 500 mg/L seviyesine kadar düşmüştür. $[Zn(CN)_4]^{2-}$ reaktöründe bu giderim 1000 mg/L'ye, $[Cu(CN)_3]^{2-}$ reaktöründe ise 1250 mg/L'ye kadar sağlanabilmektedir.

Şekil 4.80'de NO_3-N konsantrasyonlarının zamana karşılık değişimleri görülmektedir. Buna göre NO_3-N zamanla salınım göstermektedir. Algler ihtiyaç

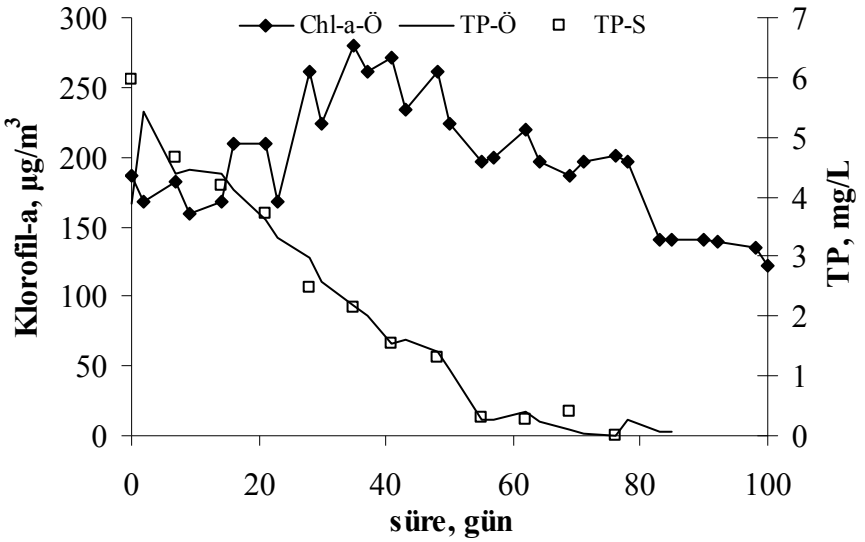
duydukları azotu NH_3-N ve NO_3-N inorganik azot formlarından sağlarlar. NO_3-N' konsantrasyonları reaktör içinde ufak salınımlar göstermekle birlikte az da olsa bir miktar giderim olduğu görülmektedir. NH_3-N'nun NO_3-N'a göre algler tarafından öncelikli olarak tercih edilmesi NO_3-N'nun daha az tüketilmesine neden olmaktadır.



Şekil 4.80. Kesikli olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-*a* ve NO_3-N'nun değişimi.

Zamana karşılık klorofil-*a* ve TP değişimine bakıldığında ortamda bulunan TP'un, alg biyokütlesinin aktivitesine bağlı bir hızla tüketildiği, 50 gün sonrasında klorofil-*a* azalırken TP miktarının hemen hemen sıfırlandığı görülmektedir (Şekil 4.81). Besin çözeltisinde bulunan TP konsantrasyonu ile ölçülen TP konsantrasyonu tutarlılık göstermektedir. Başlangıçta 6 mg/L civarında olan TP konsantrasyonunda ilk 15 gün sonrasında azalma daha hızlı gözlenmiş, alg biyokütlesi artış göstermeye başladığında mikrobiyal aktivitenin artmasına bağlı olarak tamamen tüketilmiştir. Alg büyümesinin maksimum olduğu sürede TP giderim hızı yaklaşık 0,1 mg/L.gün, alg biyokütlesinin azalmasının maksimum olduğu zamanda ise TP giderim hızı 0,03 mg/L.gün olarak hesaplanmıştır.

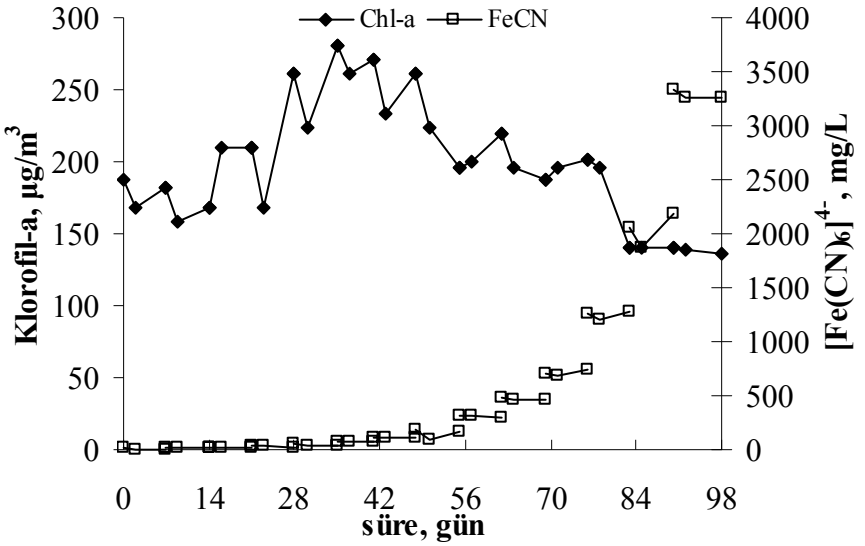
Başlangıç konsantrasyonları 5,5-6 mg/L olan TP, $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ve $[Fe(CN)_6]^{4-}$ reaktörlerinde tamamen giderilirken $[Cu(CN)_3]^{2-}$ reaktöründe 1 mg/L'ye kadar giderilebilmektedir. Bu durumda azot gideriminde olduğu gibi fosfor gideriminde de en yüksek verimin $[Fe(CN)_6]^{4-}$ reaktöründe elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.81. Kesikli olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-*a* ve TP'un değişimi.

Reaktörlerde zamana karşılık $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin, toplam ve serbest CN^- konsantrasyonlarının değişimi Şekil 4.82 ve Şekil 4.83'de görülmektedir. Belirli aralıklarla reaktörlere artan dozlarda $[Fe(CN)_6]^{4-}$ çözeltisi eklendiği için dozun arttırıldığı günlerde $[Fe(CN)_6]^{4-}$ konsantrasyonlarının arttığı görülmektedir. Ancak iki dozlama arasında giderimin olduğu görülmektedir. Örneğin 28. gün 52,8 mg/L olan $[Fe(CN)_6]^{4-}$ konsantrasyonu 35. gün 42,1 mg/L'ye düşmektedir.

Alg büyümesinin maksimum olduğu sürede $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslemesinin yapıldığı günle iki gün sonraki değerlere göre giderim hızı hesaplandığında 0,014-0,02 mg/L.gün arasında değerler elde edilmektedir. Sonraki 5 günde ise giderim hızında düşüş gözlenmiş ve 0,006-0,008 mg/L.gün değerleri arasında giderim hızları elde edilmiştir. Örneğin 28. gün besleme yapılmış ve besleme sonrası ölçülen değerle, besleme yapılmayan 30. gün ölçülen değerlere göre giderim hızı 0,014 mg/L.gün olarak hesaplanmıştır. 30. gün ile 35. gün besleme yapılmadan önce alınan numunede ölçülen değere göre hesaplanan giderim hızı ise 0,006 mg/L.gün'dür.

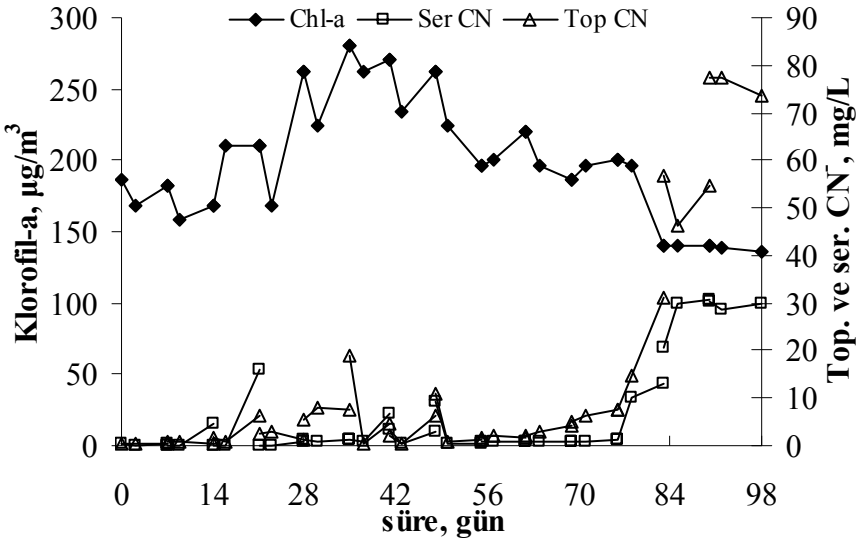


Şekil 4.82. Kesikli olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-*a* ve $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin değişimi.

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ yapısında bulunan CN^-'ün siyanür analizöründe okunamaması sebebiyle doz arttırımı yapılsa bile toplam ve serbest CN^- konsantrasyonlarında özellikle başlangıçta artış yok gibi görülmektedir. 14. günden sonra ise bir miktar artış görülmeye başlamış bu da 2 günde tamamen giderilmiştir. Fakat 70 günden sonra reaktördeki CN^- konsantrasyonlarının yükselmeye başladığı görülmektedir (Şekil 4.83). Reaktörde okunabilen CN^- konsantrasyonları $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin parçalanmasından açığa çıkan CN^- nedeniyledir. Bu günlerde sisteme ilave edilen $[Fe(CN)_6]^{4-}$ parçalanabilmekte ancak başlangıçta görülen etkili CN^- giderimi gerçekleşememektedir. Bu sürede ise alg biyokütlesinin ölüm fazında olduğu görülmektedir. Sisteme dozlanan $[Fe(CN)_6]^{4-}$ alg biyokütlesi tarafından parçalanarak CN^- açığa çıkarmakta bu da mikrobiyal olarak giderilmektedir.

TIC konsantrasyonlarının beslemeye paralel olarak zamanla artış gösterdiği ancak bir sonraki yüklemeye kadar geçen sürede azaldığı bu nedenle de besleme günleri arasında bir miktar giderim olduğu görülmektedir (Şekil 4.84). Besleme artan miktarlarda devam ettikçe de sistemde birikim olmaya başladığı bu nedenle de TIC konsantrasyonlarında artış kaydedildiği görülmektedir. Alg biyokütlesinin artışına bağlı olarak ilk 43 günlük sürede TIC konsantrasyonlarında önemli bir birikim olmadığı görülmektedir. 43 günden sonra ise alg biyokütlesinin ölmeye başlamasıyla

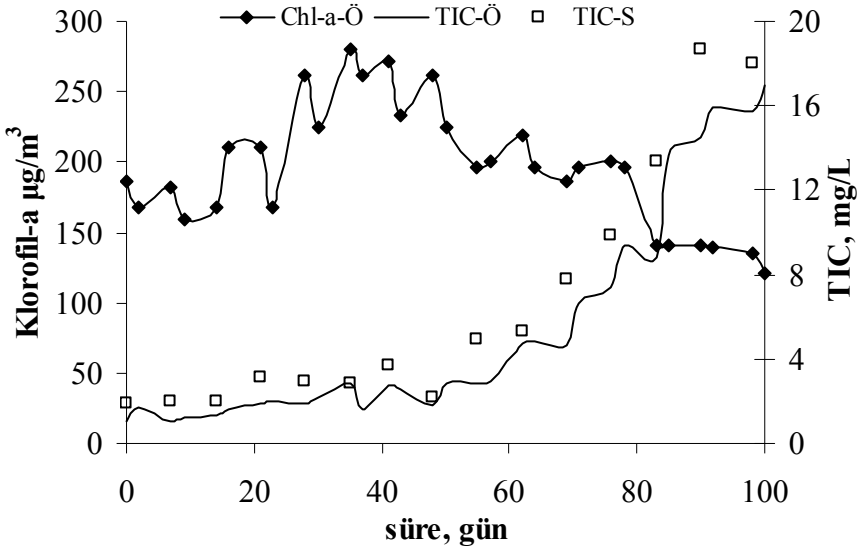
birlikte TIC konsantrasyonlarının hızlı bir şekilde birikim göstermeye başladığı görülmektedir. 85 günden sonra alg klorofil-*a* konsantrasyonlarının sabit bir değerde devam etmesiyle birlikte TIC birikiminde yeniden yavaşlama görülmeye başlamıştır. Alg biyokütlesinin miktarının değişimiyle ilgili bu üç evrede (0-43 gün, 43-85 gün ve 85-100 gün) TIC birikim hızları sırasıyla 0,04 mg/L.gün, 0,26 mg/L.gün ve 0,22 mg/L gün olarak hesaplanmıştır. Alg biyokütlesinin artış gösterdiği zaman diliminde TIC birikim hızı daha düşükken, alg biyokütlesinin ölüm fazına geçmesiyle birlikte TIC birikim hızı artış göstermeye başlamıştır. Bu da alg biyokütlesinin TIC giderimindeki etkinliğini göstermektedir.



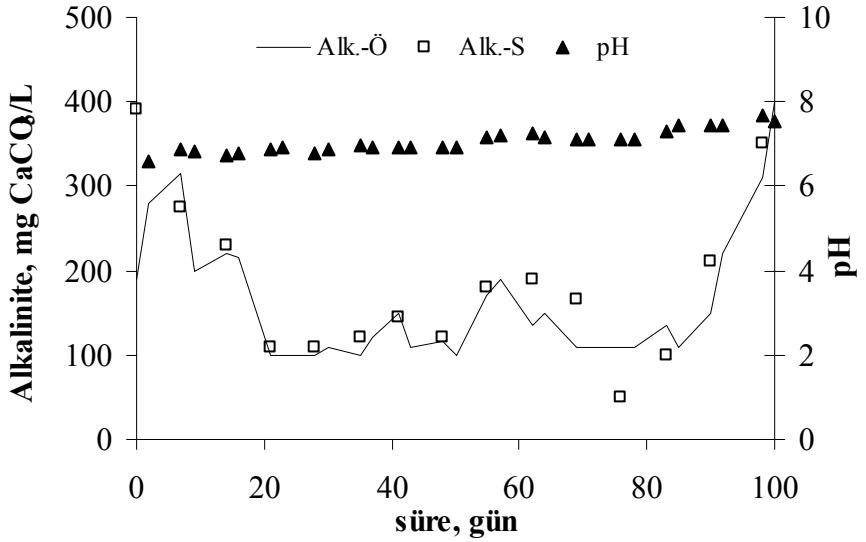
Şekil 4.83. Kesikli olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen reaktörlerde toplam CN^- ve serbest CN^-'ün değişimi.

Şekil 4.85'de alkalinite ve pH'nın zamanla değişimi görülmektedir. Alkalinitenin başlangıçta azalma gösterdiği sonra bir süre fazla bir değişim sergilemediği ve daha sonra da yükseldiği görülmektedir. $[Zn(CN)_4]^{2-}$ reaktörlerinde alkalinite değişiminde açıklandığı gibi (Denklem 4.13, 4.15, 4.16) Şekil 4.85'de başlangıçta görülen alkalinite düşüşü beklenen bir durumdur. Çünkü ilk 40 günlük süre mikrobiyal aktivitenin maksimum olduğu süredir (Şekil 4.77). Mikrobiyal aktivitenin çok düştüğü 80 günden sonra ise alkalinite yükselmeye başlamıştır. Reaktörlerde pH'ın 7'nin altına düşmesinin gözlenmesi Denklem 4.13 ve Denklem

4.15 gereği beklenen bir durumdur. Ancak reaktörlerdeki pH seviyesi ve metal-siyanür komplekslerinin düşük pH dolayısıyla parçalanmasına engel olmak için NaOH çözeltisiyle pH 7'nin üzerinde tutulmuştur.

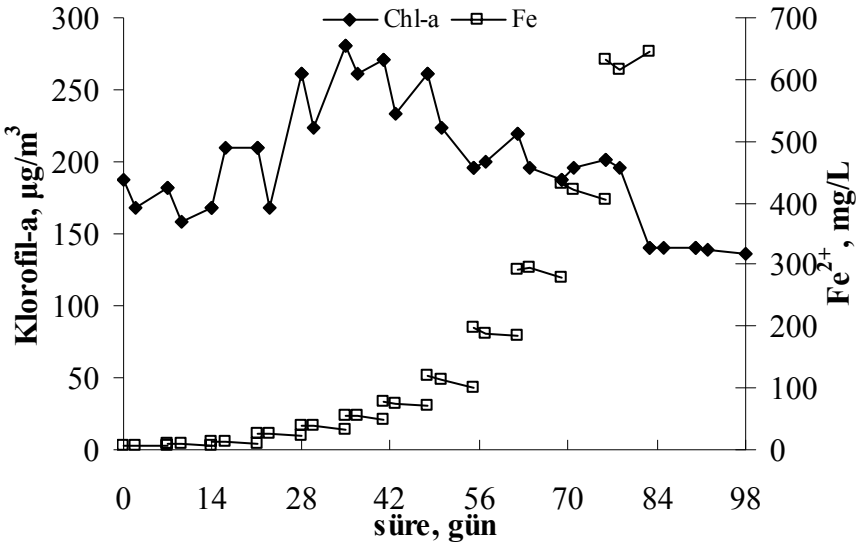


Şekil 4.84. Kesikli olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen reaktörlerde TIC'un değişimi.



Şekil 4.85. Kesikli olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen reaktörlerde alkalinite ve pH'ın değişimi.

Şekil 4.86'da zamana karşılık klorofil-*a* ve Fe^{2+} konsantrasyonlarının değişimine bakıldığında dozlama sonrası artan Fe^{2+} konsantrasyonlarının bir sonraki dozlama gününe kadar bir miktar giderildiği görülmektedir. Örneğin 28. gün 39,4 mg/L olan Fe^{2+} konsantrasyonunun 35. gün 32,8 mg/L'ye düştüğü görülmektedir. Bu günler arasında Fe^{2+} giderimi 0,24 meq/L, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ giderimi ise 0,20 meq/L'dir. Bu bulgu $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin parçalanarak Fe ve CN^-'e ayrıştığı ve böylece alg reaktörlerinde Fe'in komplekse oranla daha hızlı bir şekilde giderilebildiği düşüncesini desteklemektedir. İlave edilen kompleks konsantrasyonu arttıkça günlük Fe giderim hızları da artış göstermektedir. Örneğin 41. ve 43. gün arasında giderim hızı 1,15 mg/L.gün, 48. ve 50. gün arasında 2,25 mg/L.gün, 55. ve 57. gün arasında 4,75 mg/L.gün, 69. ve 71. günler arasındaysa 5,5 mg/L.gün olarak hesaplanmıştır. Kompleks konsantrasyonları arttırılmaya devam ettiğinde ise durum tersine dönmekte ve 75. günden sonra ise artık sistemde Fe^{2+} giderimi gerçekleşmediği görülmektedir.



Şekil 4.86. Kesikli olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen reaktörlerde klorofil-*a* ve Fe^{2+}'nin değişimi.

Fe, Mn gibi bazı metaller düşük konsantrasyonlarda mikro-nütrient olarak temel metabolik faaliyetleri yerine getirmek için gereklidir. Fe fotosentetik elektron transferi ve azot metabolizmasında rol oynamaktadır (Stengel ve ark., 2005). Algler,

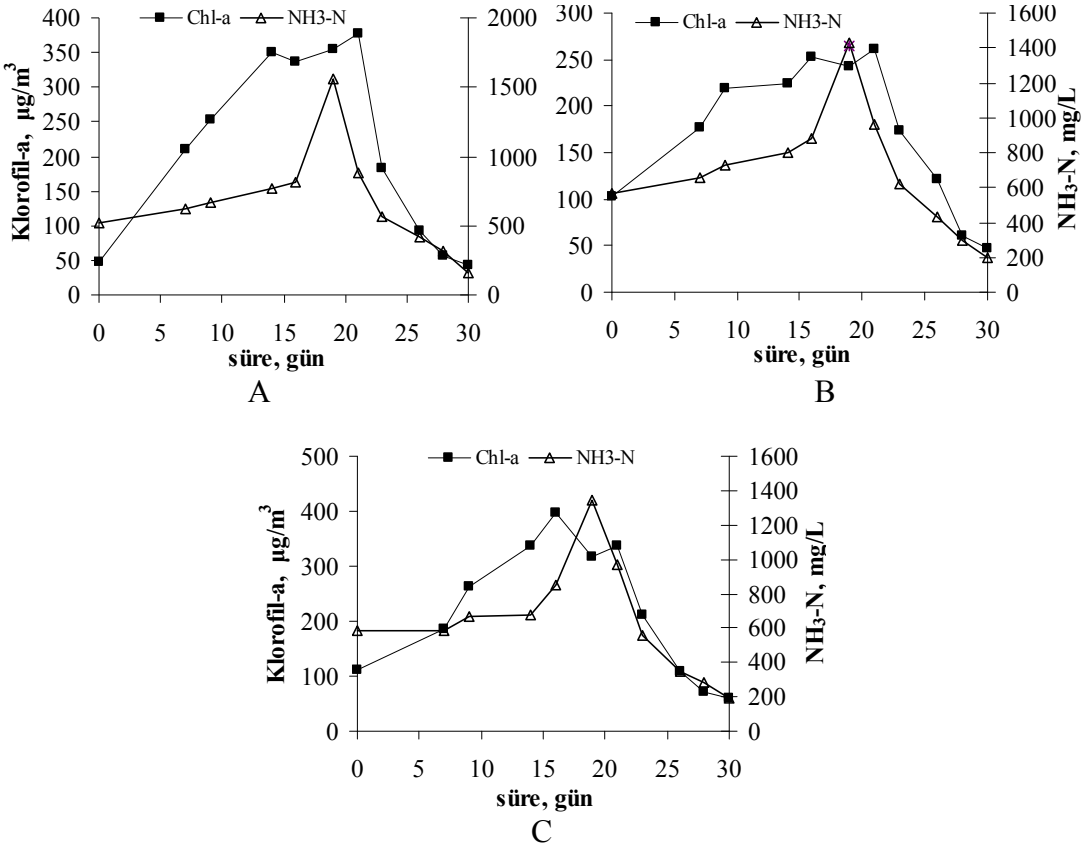
birçok ökaryotik fotosentetik organizma gibi, ağır metallerle bağ kurabilen peptidleri üretirler. Organometalik kompleksler olarak bu moleküller hücre boşluklarında yer alırlar ve ağır metal iyonlarının stoplazmik konsantrasyonlarını kontrol ederler ve böylelikle ağır metallerin potansiyel toksik etkileri önlenir veya nötralize edilir (Perales-Vela ve ark., 2006). Genç alg hücreleri yapılarındaki birçok enzim için kofaktör olarak Fe iyonuna bağımlıdırlar. Bu enzimler arasında cytochrome oxidase, iron-superoxide dismutase, catalase, glutamate synthetase, nitrat ve nitrit reductase and nitrogenase ve azot fiksasyonu için gereken elektron taşıyıcısı olan ferredoxin yer almaktadır (Graham ve Wilcox, 2000).

4.9.4. Sürekli Sistemle Beslenen Me-CN Komplekslerinin Alg Reaktöründeki Davranışının Belirlenmesi

Kesikli sistemde $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ve $[Cu(CN)_3]^{2-}$ reaktörlerinde klorofil-*a* ilk günden itibaren artıştan ziyade sabit kalma ve/veya azalma eğilimi göstermiştir. Diğer taraftan alg biyokütlesi metabolik faaliyetini sürdürmüş ve hem C, N, P tüketmiş hem de metal gidermiştir. Giderim miktarları düşük de olsa bu kompleksin varlığında yaşayabildiğini göstermiştir. Buradan hareketle sürekli sistemin kompleks besleme düzeyi kesikli sistemin ilk günlerindeki değerinin altında tutulmuştur.

Sürekli sistemde başlangıçta reaktörlere verilen Me-CN kompleksi konsantrasyonu kesikli sisteme oranla daha düşüktür. Bu miktarlar $[Zn(CN)_4]^{2-}$ için 0,85 mg/L.gün, $[Cu(CN)_3]^{2-}$ için 0,71 mg/L.gün ve $[Fe(CN)_6]^{4-}$ için 1,06 mg/L'dir. Şekil 4.87'de görüldüğü gibi her üç reaktörde de alg biyokütlesinin 20 güne kadar artış gösterdiği, 20. günden sonra ise azalmaya başladığı görülmektedir. 20 gün boyunca $[Zn(CN)_4]^{2-}$ reaktörüne toplam 17 mg/L, $[Cu(CN)_3]^{2-}$ reaktörüne 14,2 mg/L, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ reaktörüne ise 21,2 mg/L kompleks dozlaması yapılmıştır. Kesikli sistemde bu miktarlarda kompleks 14 günden daha kısa bir sürede reaktörlere verilmişti. Sürekli sistemde daha yavaş yapılan yükleme, adaptasyonu kolaylaştırmış ve biyokütlenin artmasını sağlamıştır. Buna rağmen 20 günden fazla dayanamamış olması, algin hiçbir ön işlemden geçmemiş kompleksi başarıyla gideremediğini göstermektedir.

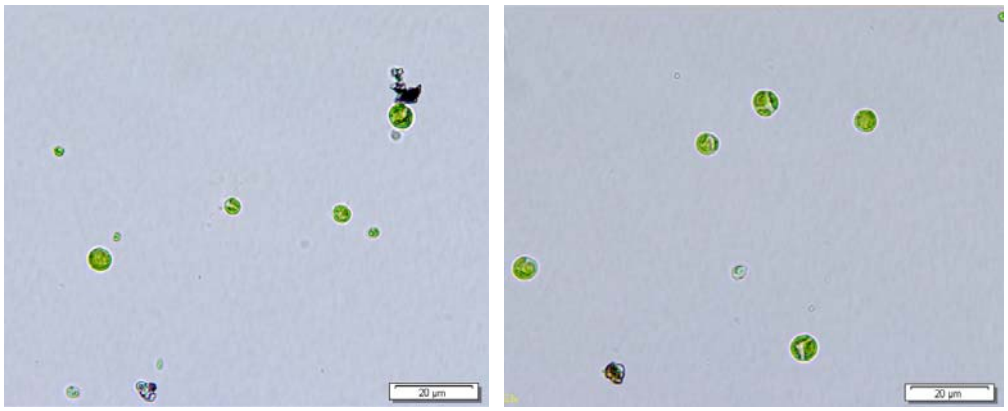
Çizelge 3.1'deki besin çözeltisinde bulunan NH_4Cl nedeniyle NH_3-N konsantrasyonları başlangıçta 1400-1500 mg/L seviyelerine kadar yükselmektedir. Ancak besin çözeltisi sebebiyle 20 gün boyunca NH_3-N konsantrasyonunun yaklaşık 2000 mg/L olması gerekmektedir. NH_3-N'u alg biyokütlesi tarafından tüketilmektedir. Şekil 4.87'de NH_3-N konsantrasyonlarında 20 güne kadar artış gözlenmesine rağmen 500-600 mg/L'lik fark aslında giderimin olduğunu göstermektedir. NH_3-N deney sonuna kadar 200 mg/L seviyelerine kadar giderilmektedir.



Şekil 4.87. Sürekli sistemle Me-CN kompleksi beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a* ve NH_3-N'nun değişimi (A: $[Zn(CN)_4]^{2-}$, B: $[Cu(CN)_3]^{2-}$, C: $[Fe(CN)_6]^{4-}$).

Alg biyokütlesi başlangıçta düzgün yuvarlak şekilli hücreler halinde bulunmaktadır (Şekil 4.88). Deney sonunda alg biyokütlesi azalmasına rağmen Şekil 4.89'da görüldüğü gibi reaktör içinde hala yeşil alg hücreleri bulunmaktadır. Ancak bu hücrelerin etrafında hücre yapısının bozulmasından dolayı açığa çıkan şeffaf renkte salgı tüm reaktörlerde görülmektedir. Yeşil alg hücrelerinin gerek boyutu

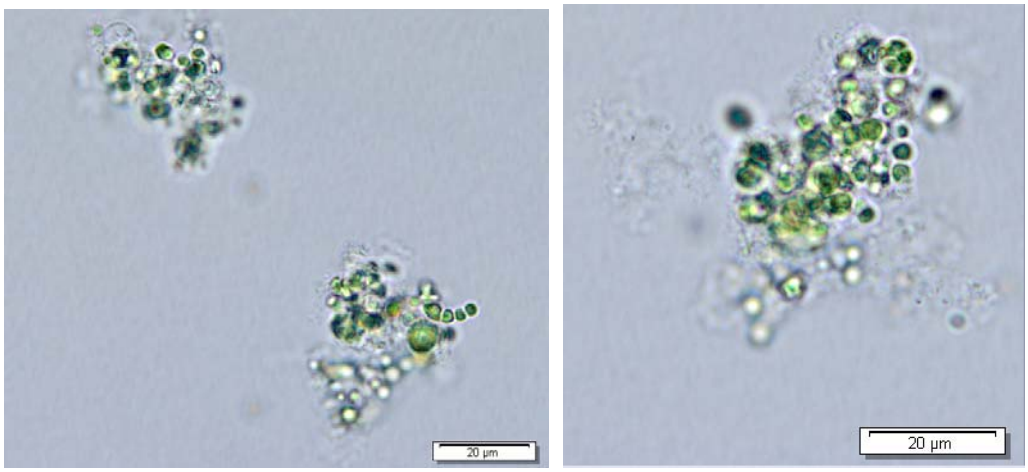
gerek şekli ise başlangıç alg biyokütlesine göre farklılık göstermekte, *microcystis* yapılarının (özellikle $[Cu(CN)_3]^{2-}$ reaktöründe) oluştuğu görülmektedir.



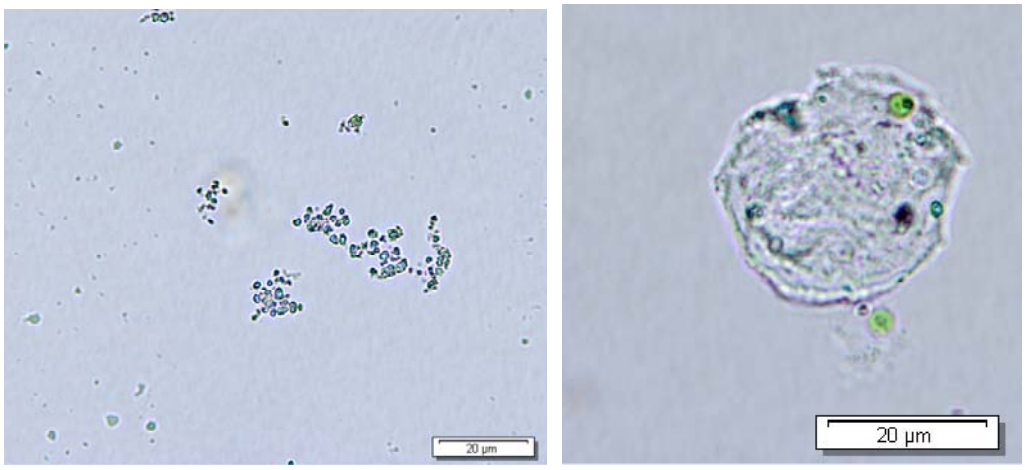
Şekil 4.88. Reaktörlerde başlangıçtaki alg kültürü.

TKN'nun büyük bir kısmını NH_3-N oluturduğu için iki parametrenin reaktör içindeki değişimleri birbiriyle paralellik göstermektedir (Şekil 4.90). 1500 mg/L seviyesine kadar yükselen TKN konsantrasyonu 20 günden sonra azalmaya başlayarak 250 mg/L'ye kadar düşmektedir.

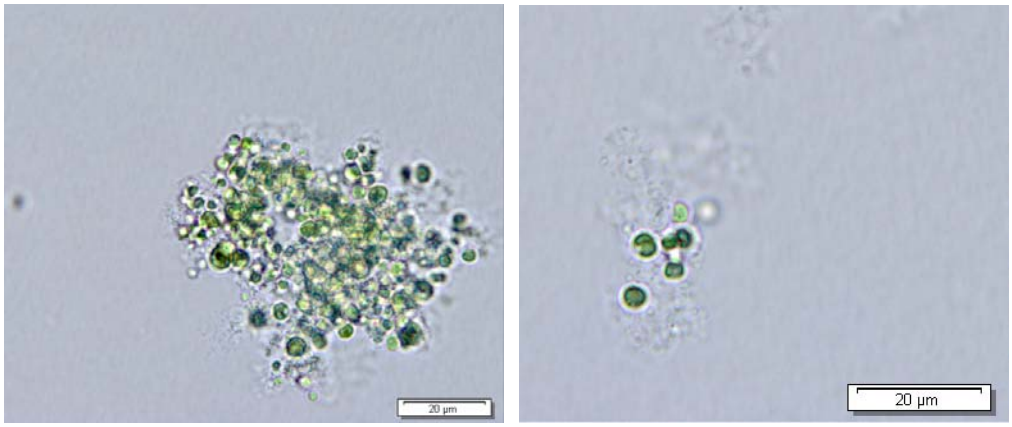
Alg biyokütlesi azot kaynağı olarak hem NH_3-N hem de NO_3-N kullanmaktadır. Ancak NH_3-N'nu öncelikli olarak tercih ederler. Bu nedenle de NO_3-N daha yavaş bir şekilde tüketilmektedir. Şekil 4.91-A'da görüldüğü gibi 15. güne kadar NO_3-N konsantrasyonu artış göstermekte bu süreden sonra ise bir miktar azalma gösterse de klorofil-*a* hızla azaldığından NO_3-N'unu tüketememiştir. Şekil 4.91-B'de fotosentetik aktivitenin en fazla olduğu ilk 20 günlük sürede NO_3-N'nun giderildiği 25. günden sonra ise önemli bir değişimin olmadığı görülmektedir. Şekil 4.91-C'de ise 30 mg/L seviyesine kadar çıkan NO_3-N konsantrasyonu besin çözeltisi ilavesi devam etmesine karşılık 20 mg/L seviyelerine kadar tüketilebilmiştir.



A

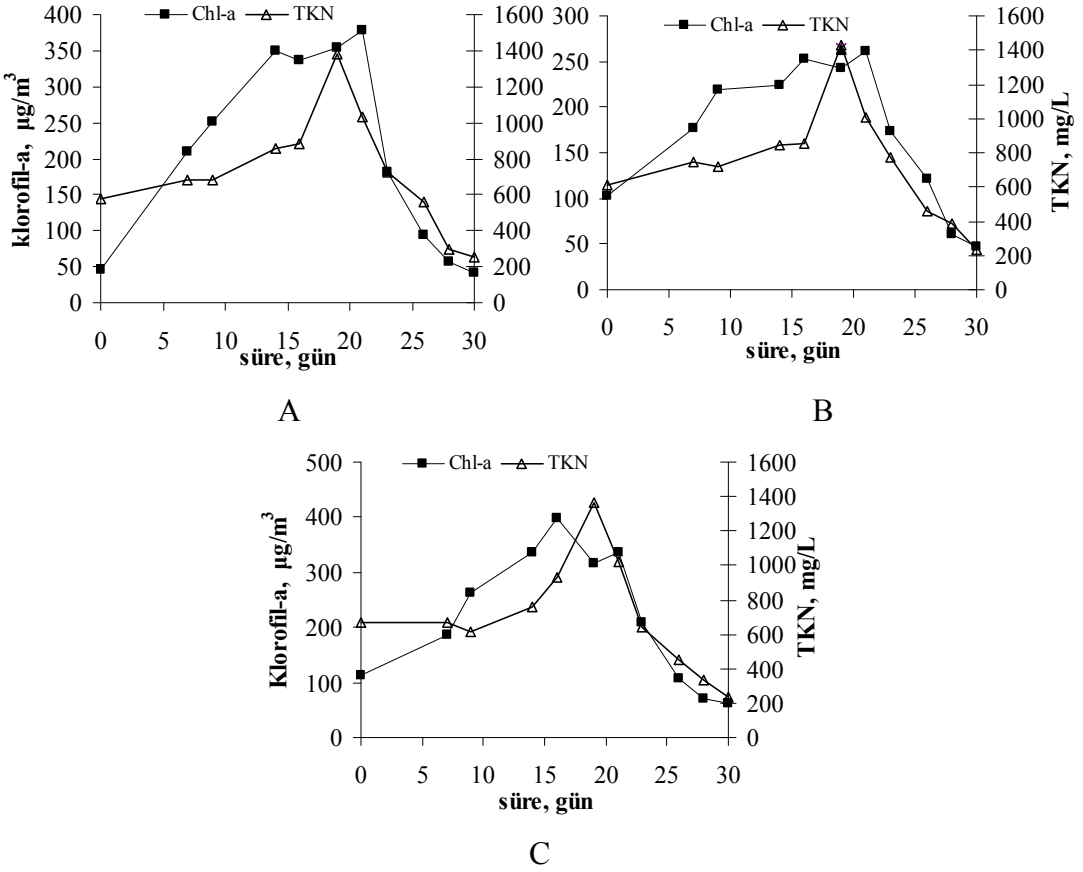


B



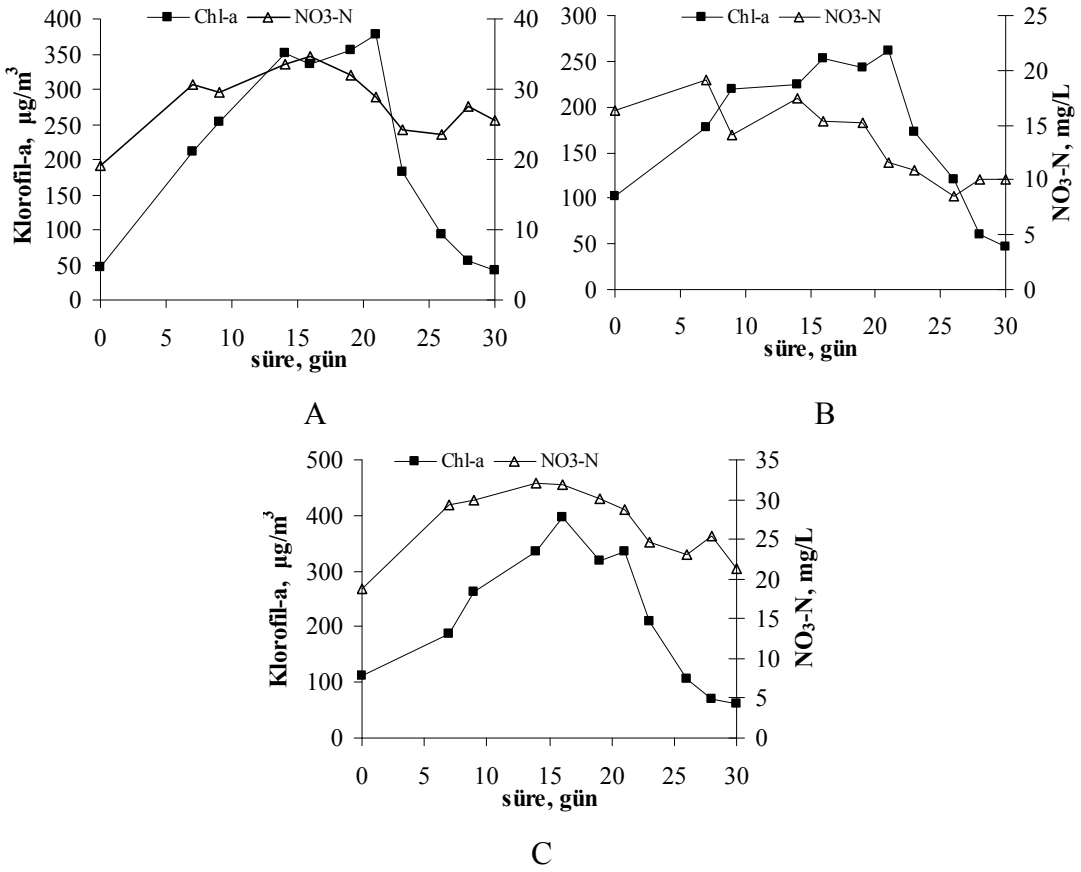
C

Şekil 4.89. Sürekli olarak Me-CN beslenen reaktörlerde deney sonunda reaktörlerden alınan alg kültürleri (A): $[Zn(CN)_4^{2-}]$ reaktörü, (B): $[Cu(CN)_3^{2-}]$ reaktörü, (C): $[Fe(CN)_6^{4-}]$ reaktörü.



Şekil 4.90. Sürekli sistemle Me-CN kompleksi beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a* ve TKN'nun değişimi (A: $[Zn(CN)_4]^{2-}$, B: $[Cu(CN)_3]^{2-}$, C: $[Fe(CN)_6]^{4-}$).

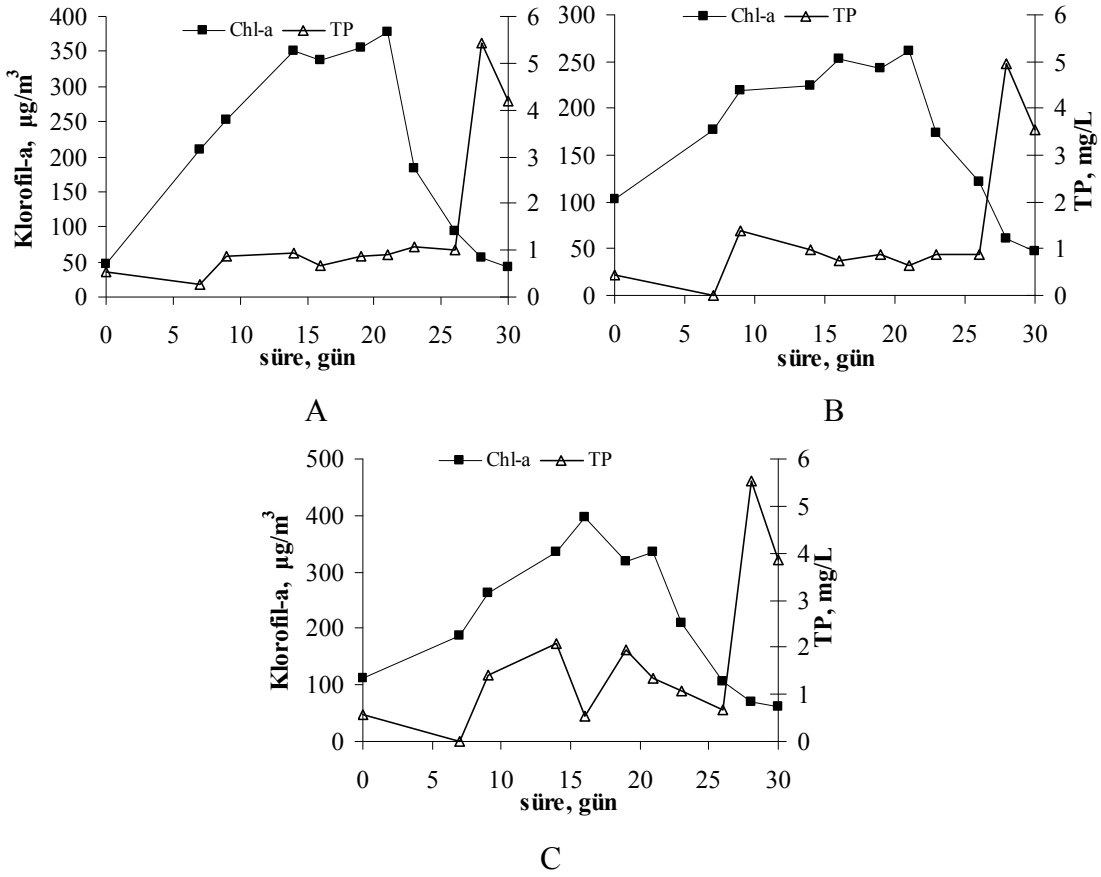
Sisteme sürekli besin çözeltisi girişi olduğu ve besin çözeltisinde KH_2PO_4, K_2HPO_4 gibi fosfor kaynakları olduğu için TP konsantrasyonunun giderek artması beklenebilir. Ancak 25 güne kadar tüm reaktörlerde önemli bir artışın olmadığı görülmektedir (Şekil 4.92). $[Zn(CN)_4]^{2-}$ reaktöründe ilk 20 günlük sürede TP konsantrasyonlarında bir artış gözlenmemektedir (Şekil 4.92-A). İlk 25 gün TP konsatrasyonunda artış olmaması sisteme giren fosforun alg biyokütlesi tarafından tüketildiği bu nedenle de sistemde birikme olmadığı anlamına gelmektedir. 20 günden sonra alg biyokütlesinin ölmeye başlamasıyla birlikte reaktörde TP birikmeye başlayarak, 1 mg/L civarında bulunan TP 5 mg/L'nin üzerine çıkmaktadır.



Şekil 4.91. Sürekli sistemle Me-CN kompleksi beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a* ve NO_3-N'nun değişimi (A: $[Zn(CN)_4]^{2-}$, B: $[Cu(CN)_3]^{2-}$, C: $[Fe(CN)_6]^{4-}$).

$[Cu(CN)_3]^{2-}$ reaktöründe 8. günde başlangıçta okunan 0,5 mg/L civarındaki konsantrasyonun 1 mg/L'nin üzerine çıktığı görülmektedir (Şekil 4.92-B). Ancak bu artış daha fazla devam etmemiş hatta 10-25 günler arasında bir miktar azalma bile gözlenmiştir. Alg biyokütlesi 23. günden sonra ölmeye başladığında ise reaktör içinde fosfor birikmeye başladığından TP konsantrasyonunu arttırmaktadır.

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ reaktöründe de diğer reaktörlerdekine benzer bir durum vardır. TP yaklaşık 20 güne kadar salınım sergilemiş ve 2 mg/L değerinin üstüne kadar çıkmıştır. Bu süreden sonra ise azalmaya başlayarak 1 mg/L'nin altına düşmüştür. Burada gerçekleşen TP'daki %50'den fazla azalma reaktör içinde bir arıtım olduğunun göstergesidir. 26. günden sonra ise reaktördeki TP 5 mg/L'nin üzerine çıkmıştır. 25 günden itibaren reaktörde alg biyokütlesi iyice azaldığı için TP konsantrasyonundaki bu artış beklenen bir durumdur.

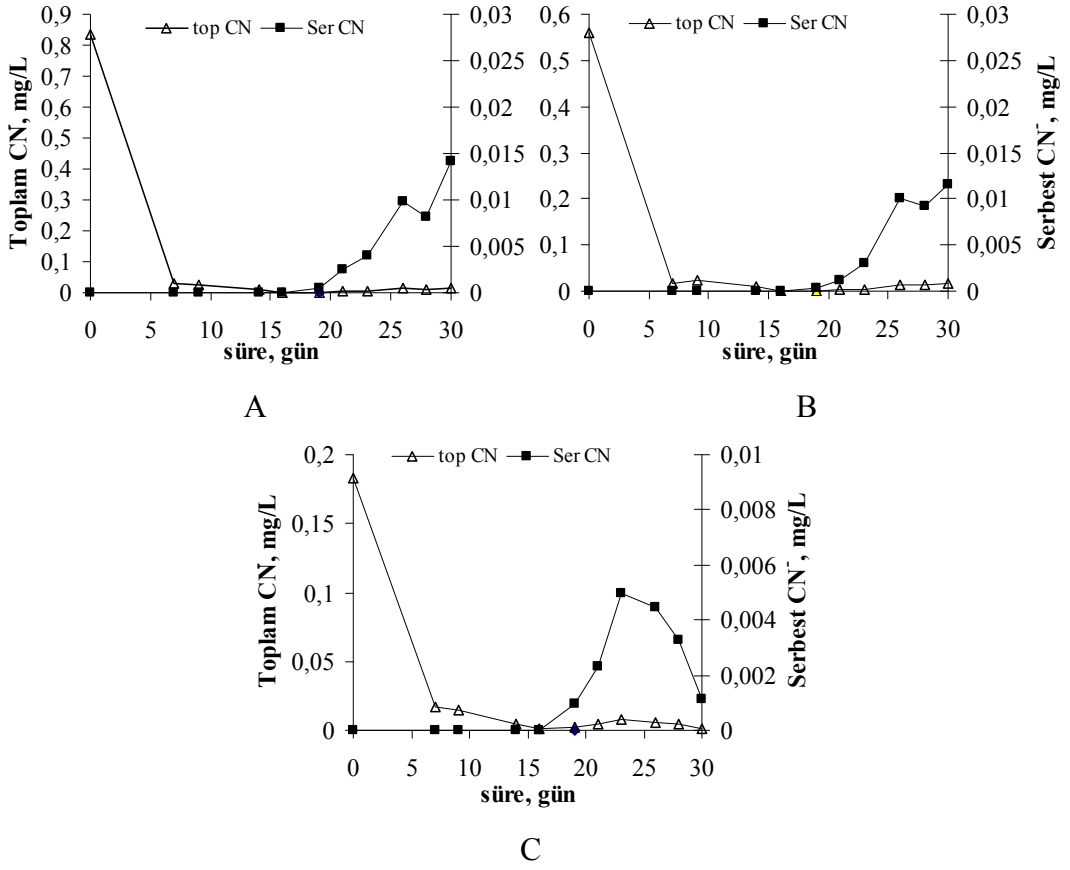


Şekil 4.92. Sürekli sistemle Me-CN kompleksi beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a* ve TP'un değişimi (A: $[Zn(CN)_4]^{2-}$, B: $[Cu(CN)_3]^{2-}$, C: $[Fe(CN)_6]^{4-}$).

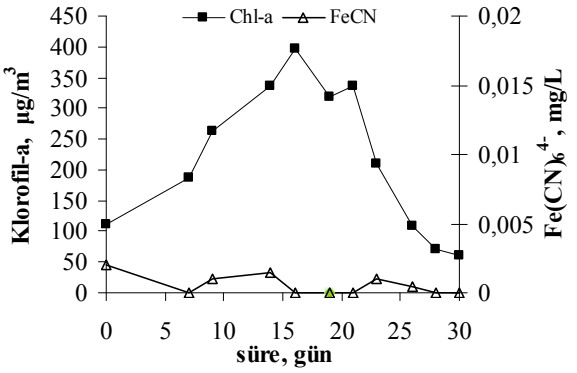
Şekil 4.93'de görüldüğü gibi reaktörlerden alınan numunelerde okunan toplam ve serbest CN^- konsantrasyonları çok yüksek değildir. Sisteme sürekli olarak Me-CN kompleksi beslenmiş, ancak 20 güne kadar reaktör içinde birikim olmadan CN^- tüketimi olmuştur. Birikimin olmadığı bu 20 günlük süre, alg biyokütlesinin gelişim gösterdiği süredir. Alg biyokütlesi 20. günden itibaren ölmeye başladığında ise sistemde CN^- konsantrasyonları artış gösteriyor gibi görülse de konsantrasyonlar çok düşük olduğundan önemsenecek boyutta değildir. Sisteme sürekli olarak Me-CN kompleksi girişi olmasına rağmen CN^- artışı olmaması komplekslerin iyon halinde ve/veya parçalandıktan sonra CN^- halinde giderildiğini göstermektedir.

Reaktöre verilen günlük $[Fe(CN)_6]^{4-}$ kompleksi dozu 1,06 mg/L'dir. Buna karşılık reaktörden alınan numunelerde okunan $[Fe(CN)_6]^{4-}$ kompleksi konsantrasyonu 0,005 mg/L'nin de altındadır (Şekil 4.94). $[Fe(CN)_6]^{4-}$ değişiminde salınım var gibi görünse de okunan değerler çok düşük olduğundan bu salınımlar

önemsenecek boyutta değildir. Buna göre reaktöre $[Fe(CN)_6]^{4-}$ kompleksinin alg biyokütlesi tarafından kısa sürede giderilebildiği bu nedenle sistemde birikmediği söylenebilmektedir.

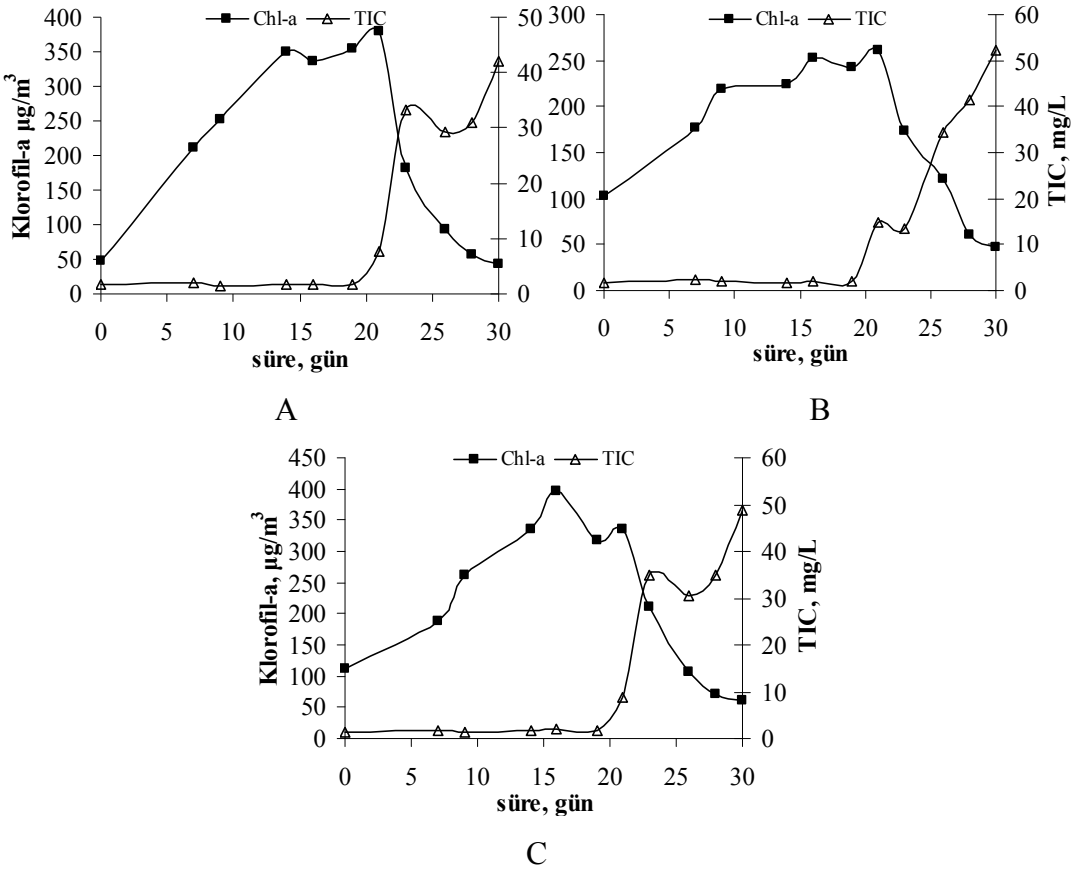


Şekil 4.93. Sürekli sistemle Me-CN kompleksi beslenen alg reaktörlerinde toplam CN^- ve serbest CN^-'ün değişimi (A: $[Zn(CN)_4]^{2-}$, B: $[Cu(CN)_3]^{2-}$, C: $[Fe(CN)_6]^{4-}$).



Şekil 4.94. Sürekli sistemle $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen alg reaktörlerinde $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin değişimi.

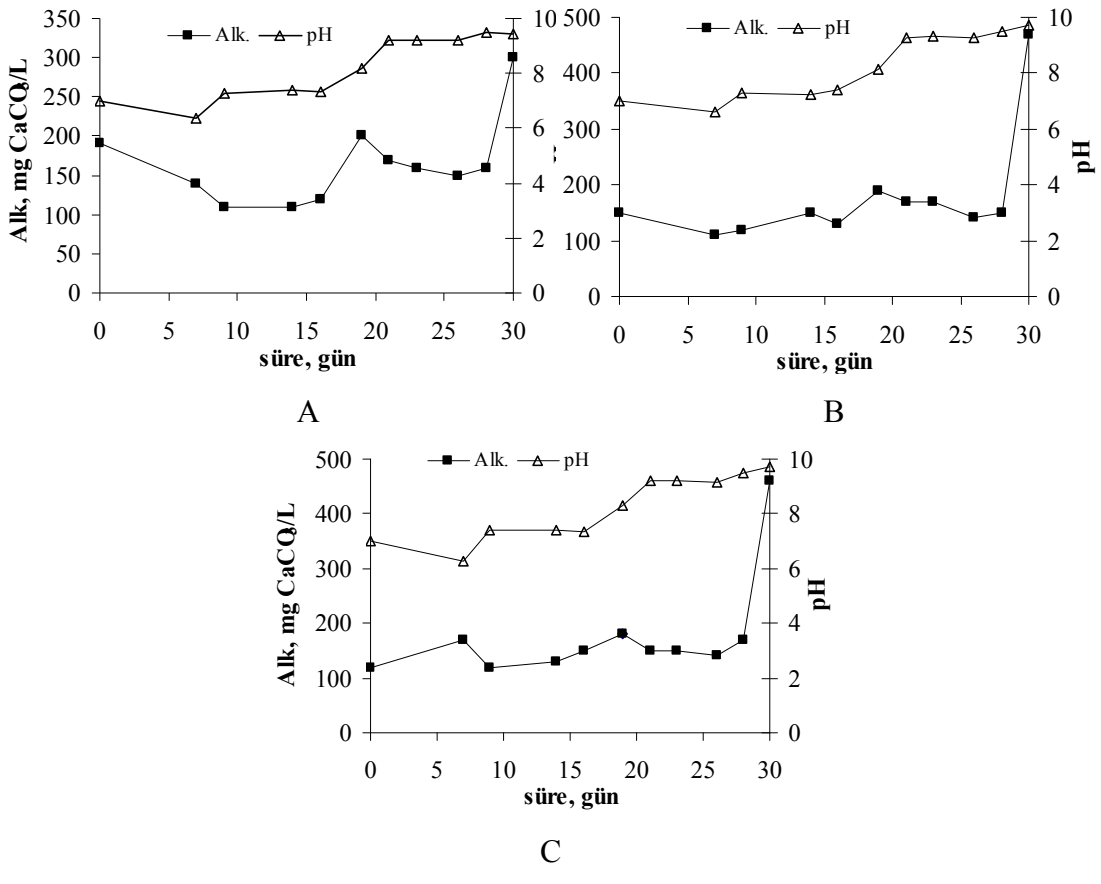
Klorofil-*a* konsantrasyonlarının artış gösterdiği ilk 20 günlük sürede TIC konsantrasyonlarının artmadığı, bu süreden sonra artış göstermeye başladığı görülmektedir (Şekil 4.95). TIC değişimi CN^- değişimiyle paraleldir, sadece sayısal büyüklükleri farklıdır. Başka ilave karbon kaynağı olmamasından dolayı TIC sadece sistemdeki CN^-, alkalinite ve algin metabolik faaliyeti sırasında oluşan inorganik karbonları (CO_2 gibi) içermektedir. CN^- değişimiyle paralellik göstermesinin nedeni ise sisteme verilen CN^-'ün alg biyokütlesi tarafından tüketilmesi olarak yorumlanmıştır. Sisteme sürekli olarak Me-CN verilmesine rağmen alg biyokütlesinin artış gösterdiği sürede TIC'nun birikmemesi alg biyokütlesinin TIC'nu tükettiğini göstermektedir. 20 günden sonra klorofil-*a* konsantrasyonunun azalmasıyla birlikte CN^- ve özellikle de alkaliniteden kaynaklanan TIC konsantrasyonu artış göstermeye başlamakta ve 40-50 mg/L'ye kadar yükselmektedir.



Şekil 4.95. Sürekli sistemle Me-CN kompleksi beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a* ve TIC'un değişimi (A: $[Zn(CN)_4]^{2-}$, B: $[Cu(CN)_3]^{2-}$, C: $[Fe(CN)_6]^{4-}$).

Yukarıda kesikli sistemde fotosentetik metabolizma gereği alg reaktörlerinde toplam alkalinitenin düştüğü belirtilmişti. Ancak Şekil 4.96'da 25 güne kadar alkalinitenin yaklaşık aynı değerde kaldığı bu süreden sonra ise artış gösterdiği görülmektedir. Ancak sisteme sürekli bir giriş olmasına rağmen alkalinitenin önemli ölçüde artmadığı hatta ilk 7 günlük sürede düştüğü görülmektedir. 15 günden sonra ise alkalinitenin daha hızlı yükselmeye başladığı görülmektedir. Yavaşlayan fotosentetik metabolizma gereği kesikli kısımda yer verilen (Denklem 4.13-4.15) alkalinite dengelerinin değişerek reaktör içinde toplam alkalinitenin yükselmesine neden olduğu düşünülmektedir.

pH değerleri ise deney süresince düşüş göstermiş ancak ortamın asidik olmasını önlemek için NaOH çözeltisi ilave edilerek pH 7'nin üzerinde tutulmuştur.

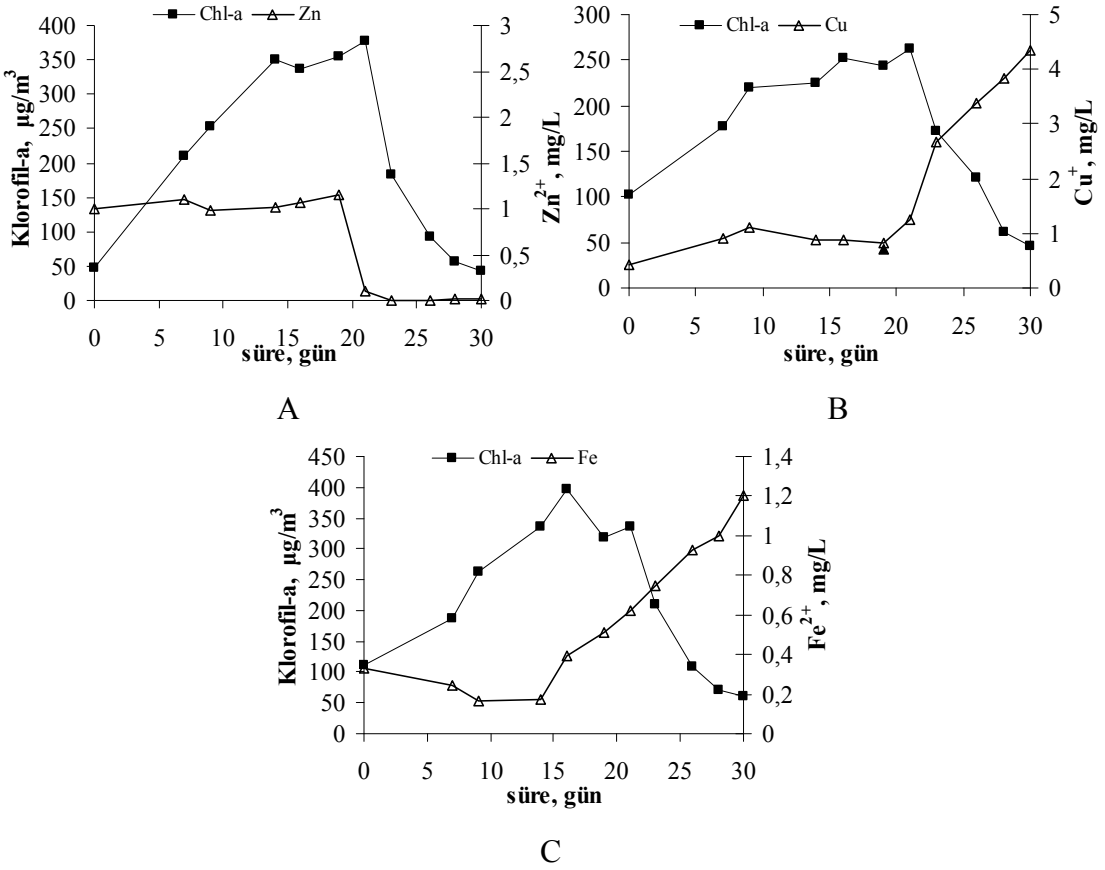


Şekil 4.96. Sürekli sistemle Me-CN kompleksi beslenen alg reaktörlerinde alkalinite ve pH'ın değişimi (A: $[Zn(CN)_4]^{2-}$, B: $[Cu(CN)_3]^{2-}$, C: $[Fe(CN)_6]^{4-}$).

Şekil 4.97-A'da Zn^{2+} konsantrasyonlarının zamanla değişimi görülmektedir. Sürekli olarak reaktöre $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslemesi yapıldığından Zn^{2+} konsantrasyonlarının artması beklenmektedir. Klorofil-*a* konsantrasyonlarının artış gösterdiği ilk 20 günde Zn^{2+} konsantrasyonlarının artmadığı görülmekte ve 1 mg/L civarında kalmaktadır. Daha sonra düşmeye başladığı ve tamamen tüketildiği görülmektedir. 20 günden sonra reaktördeki pH artışı nedeniyle artan OH^- iyonlarının ortamda çok düşük konsantrasyonda bulunan Zn^{2+}'yla $Zn(OH)_2$ çökeleği oluşturmasına neden olduğu düşünülmektedir. Reaktörde sürekli olarak pH kontrolü yapıldığından çökelek oluşumu sebebiyle düşen pH değerleri NaOH çözeltisi eklenerek yeniden yükseltilmektedir.

Şekil 4.97-B'de Cu iyonu konsantrasyonlarının zamanla değişimine bakıldığında ilk 8 gün bir miktar artış olduğu gözlenmektedir. 8 günden sonra reaktöre sürekli giriş olmasına rağmen konsantrasyonda herhangi bir artış gözlenmemekte aksine azalma olduğu gözlenmektedir. Bu azalma alg biyokütlesinin ölmeye başlamasına kadar yani 20. güne kadar devam etmekte ve bu süreden sonra Cu^+ konsantrasyonu yeniden ve daha hızlı artmaya başlamaktadır. Bu da metale adaptasyon evresinin ardından alg biyokütlesinin büyümesiyle birlikte sistemde giderimin başladığının, yaşam döngüsünü tamamlayarak ölmesiyle birlikte ise sistemde Cu^+ biriktiğinin göstergesidir. CN^- bulgularıyla birlikte değerlendirildiğinde daha önce yapılan kompleksin alg tarafından Cu^+ ve CN^- iyonlarına parçalandığı ve her birinin metabolik olarak tüketildiği yorumu burada doğrulanmaktadır.

Reaktöre sürekli $[Fe(CN)_6]^{4-}$ girişi olduğu için kompleksin yapısında bulunan Fe reaktör içinde Fe^{2+} konsantrasyonunu arttırmaktadır, ancak Şekil 4.97-C'de görüldüğü gibi alg biyokütlesinin gelişim gösterdiği 15 günlük sürede Fe^{2+} konsantrasyonunda azalma gerçekleşmiştir. Bu süreden itibaren Fe^{2+} konsantrasyonları artış göstermeye başlamıştır. Yukarıda kesikli sistemle beslenen $[Fe(CN)_6]^{4-}$ kompleksi reaktörlerinde Fe^{2+} değişimi kısmında bahsedildiği gibi Fe^{2+} alg metabolizmasında kullanılmıştır. Mikrobiyal aktivitenin artışının yavaşladığı 15 günden sonra ise alg biyokütlesi sistemde giren Fe^{2+} iyonları artış göstermeye başlamıştır. Ancak sisteme 30 gün boyunca verilen yaklaşık 8,5 mg/L Fe^{2+}'in çoğunun tüketildiği, 30 gün sonunda ise sistemde 1,2 mg/L Fe^{2+} kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.97. Sürekli sistemle Me-CN kompleksi beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a* ve metal'in değişimi (A: $[Zn(CN)_4]^{2-}$, B: $[Cu(CN)_3]^{2-}$, C: $[Fe(CN)_6]^{4-}$).

Kesikli sistemde her üç Me-CN kompleksi için yapılan çalışmalarda alg gelişimi sadece $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen reaktörde görülmüştür. $[Cu(CN)_3]^{2-}$ ve $[Zn(CN)_4]^{2-}$ için oluşturulan reaktörlerde alg gelişimi gözlenmemiştir. Bunun nedenlerinden biri algin Fe iyonlarını daha çok tüketmesi, diğeri ise kuvvetli kompleks olan $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin algler için toksik etkisinin diğer komplekslerden düşük olmasıdır. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nde alg biyokütlesinin dayanımı $[Cu(CN)_3]^{2-}$'ne kıyasla nisbeten daha fazla olduğu belirlenmiştir. Aynı koşullarda işletilen reaktörlerde $[Cu(CN)_3]^{2-}$ için oluşturulan reaktörlerde alg biyokütlesinin tamamen ölmesi 45 günde gerçekleşirken $[Zn(CN)_4]^{2-}$ için bu süre 60 gündür. Alg biyokütlesi, $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Cu(CN)_3]^{2-}$'ne oranla daha fazla dayanım göstermiştir.

Aynı kompleksler için sürekli sistemle de çalışmalar yapılmış ve burada her üç kompleks için de alg biyokütlesinde gelişim gözlenmiştir. Kesikli sistemde olduğu gibi yine en fazla alg gelişimi $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen reaktörlerde gözlenmiş ve 400

μg/m^3 klorofil-*a* konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Bu değer $[Cu(CN)_3]^{2-}$ beslenen reaktörlerde 250 μg/m^3, $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen reaktörlerde ise 350 μg/m^3 civarındadır. Kesikli sistemde $[Cu(CN)_3]^{2-}$, $[Zn(CN)_4]^{2-}$ komplekslerinde alg gelişimi gözlenmemesine rağmen sürekli sistemde gözlenmesi, sürekli sistemdeki kompleks konsantrasyonlarının daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle düşük konsantrasyonlardaki $[Cu(CN)_3]^{2-}$ ve $[Zn(CN)_4]^{2-}$ komplekslerine dayanımın mümkün olduğu ama algin yüksek konsantrasyonları tolere edemediği söylenebilir.

4.10. Fotolitik Oksidasyon Ön İşleminin Alg Reaktörleriyle Kombine Edilmesi

Bu bölüm çalışmanın ana amacını oluşturan aşamadır. Her bir Me-CN kompleksinin fotolitik oksidasyondaki, kompleks yapısındaki CN^- ve Me iyonlarının ve Me-CN komplekslerinin alg reaktöründeki davranışları ayrı ayrı incelenerek önceki bölümlerde verilmişti. Bu aşamada her bir Me-CN kompleksi ön işlem olarak fotolitik oksidasyon (direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon) işlemine maruz bırakıldıktan sonra elde edilen çıkış suyu alg reaktörüne verilerek bu reaktörlerdeki davranışları incelenmiştir. Alg reaktörleri kesikli ve sürekli sistemde ayrı ayrı çalıştırılmıştır.

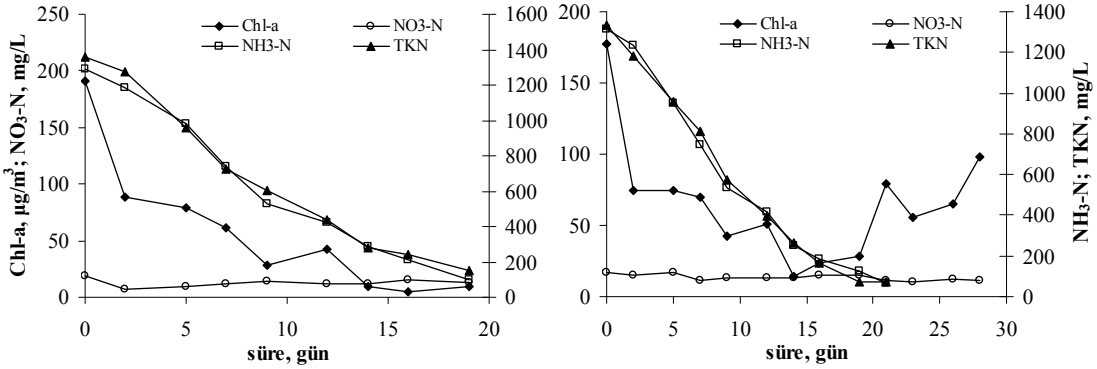
Her bir Me-CN kompleksi direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon işlemlerine maruz bırakıldıktan sonra kompleksin parçalanarak Me ve CN^- iyonu açığa çıkarmasına göre optimum koşullar belirlenmiş ve Çizelge 4.1 ve 4.2'de verilmişti.

4.10.1. Fotolitik Oksidasyon Ön İşleminden Geçirilen $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin Kesikli Sistemle Çalıştırılan Alg Reaktörlerinde Arıtılması

$[Zn(CN)_4]^{2-}$'ne, UVA lamba ile aydınlatılan reaktörlerde 12 pH değerinde 420 dk boyunca direkt fotoliz, UVA lamba ile aydınlatılan reaktörlerde 0,25 mM peroksit dozunda 30 dk boyunca fotolitik peroksidasyon işlemi uygulandıktan sonra çıkış suyu, alg biyokütlesinin Zn^{2+} ve CN^- eşik seviyeleri dikkate alınarak alg reaktörlerine verilmiştir. Gerekli seyrelmeler yapıldıktan sonra alg reaktörüne verilen çözeltideki

toplam CN^- yaklaşık 8 mg/L, Zn^{2+} 5 mg/L civarındadır.

Şekil 4.98'de görüldüğü gibi direkt fotolizden geçirilmiş klorofil-*a* konsantrasyonlarının zamanla azalma gösterdiği, fotolitik peroksidasyon ön işlemi sonrasında ise alg biyokütlesinin ilk iki hafta boyunca azaldığı ama daha sonra tekrar artış gösterdiği görülmektedir. Klorofil-*a* konsantrasyonları azalma gösterirken bile NH_3-N ve TKN konsantrasyonlarının azaldığı görülmektedir. Alg biyokütlesinin N kaynağı olarak öncelikli olarak NH_3-N tüketmesi ve alg biyokütlesinin azalmasına rağmen reaktör içinde canlı biyokütlenin metabolik faaliyetini hala sürdürmesi bu azalmanın nedenidir. Direkt fotoliz sonrası alg reaktörlerinde başlangıçta 1300 mg/L civarında olan NH_3-N ve TKN'nun sırasıyla 62,6 mg/L.gün ve 63,4 mg/L.gün giderim hızıyla, %92 ve %89 verimle 200 mg/L'nin altına düştüğü gözlenmektedir. Fotolitik peroksidasyon sonrasında ise başlangıçta 1400 mg/L civarında olan NH_3-N ve TKN yine aynı hızda (63 mg/L.gün) %95 verimle giderilmektedir. NO_3-N konsantrasyonlarının ise diğer azot formları yanında çok düşük konsantrasyonda olduğu görülmektedir. Alg biyokütlesinin NO_3-N'nu da azot kaynağı olarak kullanmasına rağmen öncelikli olarak tercih etmemesi NO_3-N konsantrasyonlarının önemli oranda değişmemesine yol açmaktadır.

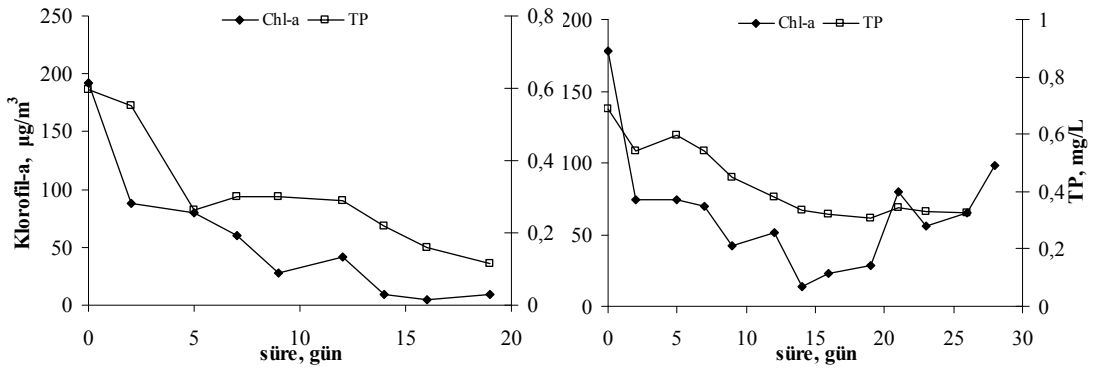


A B

Şekil 4.98. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a* ve N formlarının değişimi. A: Direkt fotoliz sonrası (CN^-=8 mg/L), B:Fotolitik peroksidasyon sonrası (CN^-=8 mg/L)

Alg biyokütlesi ihtiyaç duyduğu fosforu besin çözeltisinde bulunan K_2HPO_4 ve KH_2PO_4'dan sağlamaktadır. Fosfor enerji tüketimi ve hücre sentezinde kullanılmak

üzere giderilir veya asimile edilir (Gürbüz ve ark., 2004). Her iki reaktörde de başlangıçta 0,6 mg/L olan TP'un, direkt fotoliz sonrası alg reaktöründe ilk 5 günde, canlı biyokütlenin fazla olduğu sürede hızlı bir şekilde tüketilmekte olduğu daha sonra ise daha yavaş bir hızla azalmaya devam ettiği ve 19 gün sonunda %81 oranında giderildiği görülmektedir (Şekil 4.99-A). Fotolitik peroksidasyon sonrası alg reaktöründe ise ilk 5 günde düşük hızda bir giderim olduğu 5 günden sonra hızın artış gösterdiği, 15 güne kadar arıtımın devam ettiği 15 günden sonra önemli bir değişimin olmadığı görülmektedir. TP bu 15 gün boyunca ise %53 verimle giderilmektedir (Şekil 4.99-B).



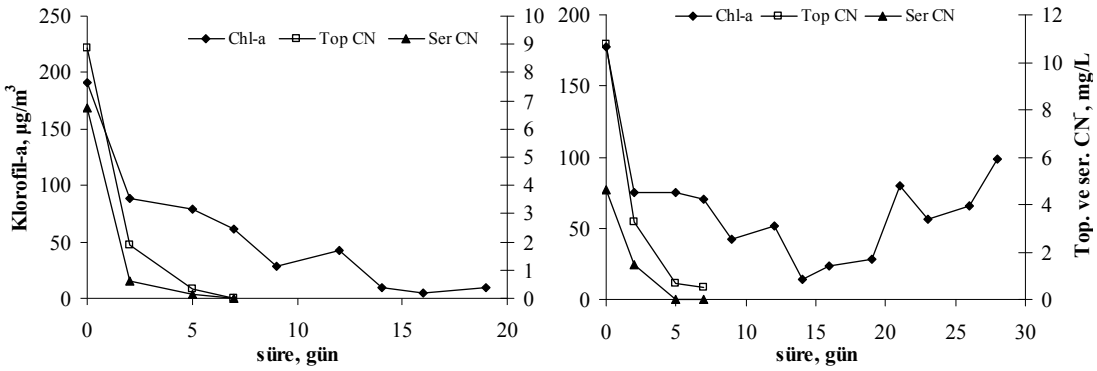
Şekil 4.99. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a* ve TP'un değişimi.

(A: Direkt fotoliz sonrası, B:Fotolitik peroksidasyon sonrası)

Fotolitik oksidasyon işleminden geçirilen $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin bir kısmının Zn^{2+} ve CN^- iyonlarına parçalandığı belirlenmişti. Açığa çıkan CN^-'ün alg reaktörlerinde 7 gün gibi kısa bir sürede %100 ve %95 oranlarında giderilebildiği görülmektedir (Şekil 4.100). CN^- alg biyokütlesi tarafından HCO_3^- ve NH_3'a dönüştürüldükten sonra karbon ve azot kaynağı olarak tüketilmektedir.

Direkt fotoliz işlemi sonrasında alg reaktörüne verilen çözeltinin toplam ve serbest CN^- konsantrasyonları birbirine daha yakın iken fotolitik peroksidasyon sonrasında serbest CN^- konsantrasyonlarının toplam CN^-'e göre çok daha düşük olduğu görülmektedir. Siyanür analizörü ile toplam CN^- ölçümlerine CNO^- iyonları dahil, serbest CN^- ölçümlerine ise dahil olmadığı için fotolitik peroksidasyon

sonrasında daha fazla CN^- iyonunun CNO^-'a dönüştüğü anlaşılmaktadır. Fotolitik peroksidasyon işlemi sırasında reaktöre dozlanan peroksit CN^-'ün CNO^-'a dönüşmesine neden olmaktadır. Açığa çıkan CNO^- ise CN^-'e göre alg biyokütlesi tarafından daha kolay bir şekilde tüketilmektedir. Çünkü alg biyokütlesi CN^-'ü CNO^- şeklinde alarak karbon ve azot formlarına dönüştürmekte ve tüketmektedir.



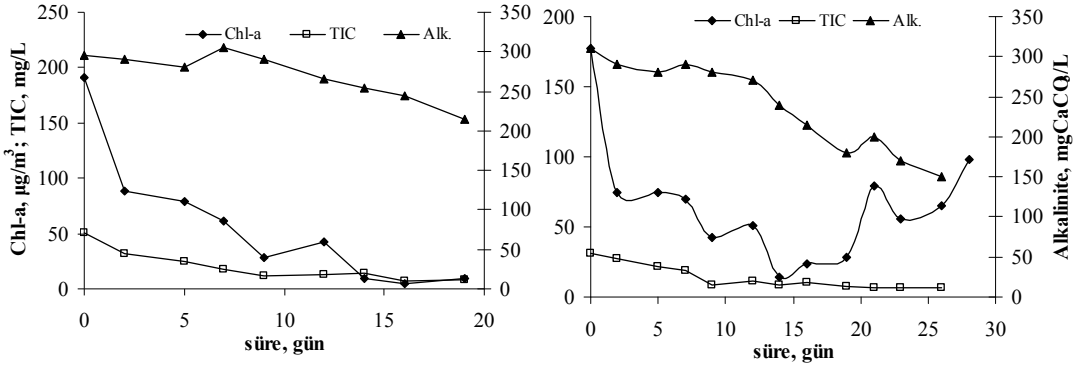
Şekil 4.100. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a*, toplam CN^- ve serbest CN^-'ün değişimi.

A: Direkt fotoliz sonrası (CN^-=8 mg/L), B:Fotolitik peroksidasyon sonrası (CN^-=8 mg/L)

Reaktörlerde ölçülen alkalinite HCO_3^- alkalinitesidir ve HCO_3^- alg biyokütlesi tarafından karbon kaynağı olarak kullanılmaktadır. Reaktörlerde başlangıçta önemli bir değişim gözlenmemesine karşılık 1 haftanın sonunda alkalinitenin düşüş gösterdiği görülmektedir. 15 günden sonra alg miktarının artışa geçmesi sebebiyle mikrobiyal aktivitenin artması alkalinitenin direkt fotoliz sonrası alg reaktörlerine kıyasla daha fazla giderilmesine neden olmaktadır (Şekil 4.101). Başlangıçta 320 $mgCaCO_3/L$ civarında olan alkalinitenin direkt fotoliz sonrası alg reaktöründe 200 $mgCaCO_3/L$, diğer reaktörde ise 150 $mgCaCO_3/L$'ye kadar tüketildiği görülmektedir. CN^- ve HCO_3^-'tan kaynaklanan TIC'un da bu iki parametrenin azalmasına paralel olarak azaldığı ve her iki reaktörde de %79 oranında giderildiği görülmektedir.

Reaktörde bulunan alg biyokütlesi azalmasına rağmen devam eden biyolojik aktivite nedeniyle her iki reaktörde de Zn^{2+} azalmaktadır. Direkt fotoliz sonrası alg reaktöründe başlangıçta yaklaşık olarak 8,5 mg/L civarında olan Zn^{2+}, 16 gün sonunda %97 verimle giderilirken (Şekil 4.102-A), fotolitik peroksidasyon

sonucunda açığa çıkan Zn^{2+} iyonlarının iki hafta içinde tamamen tüketildiği görülmektedir (Şekil 4.102-B). Fotolitik peroksidasyon işlemi sonrası reaktörde alg biyokütlesinin direkt fotolizle kıyaslandığında daha yüksek olduğu, mikrobiyal aktivitenin daha fazla olması sebebiyle Zn^{2+}'nın daha kısa sürede tüketildiği anlaşılmaktadır. Fotolitik peroksidasyon işleminde ortamda bulunan Zn^{2+}'nun tamamen tüketilmesiyle alg biyokütlesinin yeniden artış gösterdiği görülmektedir. Zn^{2+} alg reaktörüne eşik seviyesinde dozlanmış olduğundan ortamda Zn^{2+} tüketildikten sonra inhibisyon etkisi ortadan kalktığı için alg biyokütlesi yeniden toparlanarak artış göstermeye başlamıştır.

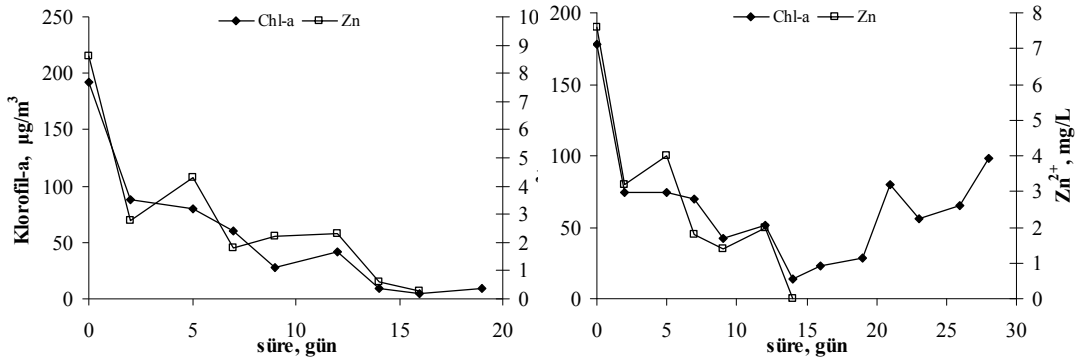


A B

Şekil 4.101. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a*, TIC ve alkalinitenin değişimi.

(A: Direkt fotoliz sonrası, B:Fotolitik peroksidasyon sonrası)

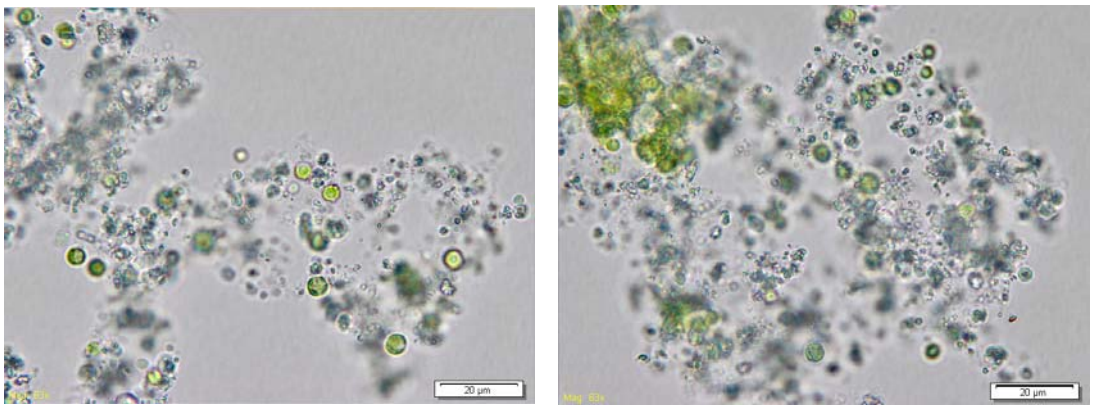
Şekil 4.103'de Direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyondan geçirilen $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen reaktörlerde deney sonunda her iki reaktörde de yeşil alg hücrelerinin olduğu, ancak fotolitik peroksidasyon sonrasındaki reaktörlerde bu hücrelerin daha yoğunlukta olduğu görülmektedir. Herhangi bir ön işlemden geçmemiş $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen reaktörlerde alg biyokütlesinin çoğunun öldüğü ya da tür değiştirdiği belirtilmişti. $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ön işlemden geçirildiğinde çoğu parçalanarak CN^- ve Zn^{2+} iyonlarına ayrışmakta ve bu iyonların eşik seviyesi dikkate alınarak besleme yapıldığından alg biyokütlesinin daha uzun süre dayandığı görülmektedir.



A B

Şekil 4.102. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin direkt fotolizi sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a*, Zn^{2+}'nin değişimi.

A: Direkt fotoliz sonrası (Zn^{2+}=5 mg/L), B:Fotolitik peroksidasyon sonrası (Zn^{2+}=5 mg/L)



A B

Şekil 4.103. Fotolitik oksidasyondan geçirilen $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen alg reaktörlerinde deney sonunda alg biyokütlesinin mikroskop altında görünüşü.

(A: Direkt fotoliz sonrası, B:Fotolitik peroksidasyon sonrası)

Serbest CN^- (KCN) alg reaktörlerine verildiğinde ilk üç günlük sürede neredeyse tamamının giderilebildiği bu esnada da alg biyokütlesinin artış gösterdiği belirlenmişti (Şekil 4.48). Ön işlemden geçmeden $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslenen reaktörlerde de toplam ve serbest CN^-'de giderim gerçekleştiği ancak sürenin uzadığı ve klorofil-*a* artışının gerçekleşmediği görülmüştü (Şekil 4.64). $[Zn(CN)_4]^{2-}$ zayıf kompleks olduğu için parçalanması ve dolayısıyla siyanür gideriminin gerçekleşmesi kuvvetli komplekslere oranla daha kolaydır. $[Zn(CN)_4]^{2-}$'ne direkt fotoliz veya fotolitik peroksidasyon uygulanmasıyla kompleksin bir kısmının parçalanması sağlandığından

açığa çıkan siyanürün giderim süresi kısalmakta, ilk iki günde büyük oranda giderim sağlanmakta 7 günde ise tamamı giderilmektedir.

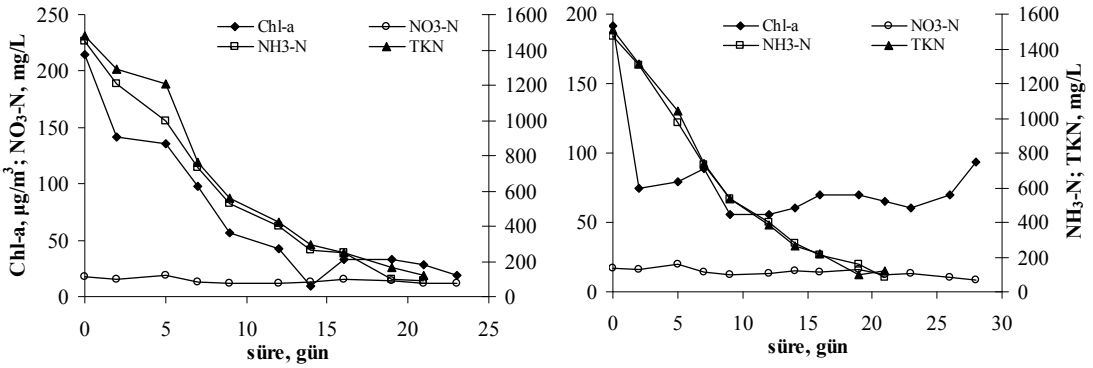
Zn^{2+} için de benzer durum gerçekleşmekte, Zn^{2+} serbest halde alg reaktörüne verildiğinde alg biyokütlesi tarafından giderilmekte, ancak kompleks halinde verildiğinde kayda değer bir giderim gerçekleşmemektedir. Ön işlemden geçirildikten sonra ise açığa çıkan Zn^{2+}'nin neredeyse tamamı iki hafta gibi kısa bir sürede giderilmektedir.

4.10.2. Fotolitik Oksidasyon Ön İşleminden Geçirilen $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin Kesikli Sistemle Çalıştırılan Alg Reaktörlerinde Arıtılması

$[Cu(CN)_3]^{2-}$ alg reaktörüne verilmeden önce Çizelge 4.1'de belirtilen koşullarda UVA lamba ile aydınlatılan reaktörlerde pH 12'de 900 dk boyunca direkt fotoliz, Çizelge 4.2'de belirtilen koşullara göre UVC lamba ile aydınlatılan reaktörde pH 12'de 0,5 mM peroksit dozunda 10 dk boyunca fotolitik peroksidasyon işlemine maruz bırakılmıştır. Direkt fotoliz sonucu elde edilen çözeltide toplam CN^- 67 mg/L, Cu^+ 55 mg/L; fotolitik peroksidasyonda ise toplam CN^- 83 mg/L, Cu^+ ise 68 mg/L'dir. Çözeltiler, CN^- ve Cu^+'ın eşik seviyelerine göre seyreltilerek alg reaktörlerine verildiğinde başlangıçtaki toplam CN^- 6,7 ve 6 mg/L, Cu^+ ise 5,5 ve 5 mg/L'dir. Şekil 4.104-A'da görüldüğü ve $[Zn(CN)_4]^{2-}$ bulgularında olduğu gibi alg biyokütlesinde artış gözlenmemiş ancak ortamda bulunan alg biyokütlesinin mikrobiyal aktivitesi gereği ihtiyaç duyduğu azotu NH_3-N'ndan sağlamak koşuluyla NH_3-N ve dolayısıyla TKN konsantrasyonları azalmıştır. NH_3-N ve TKN giderimi sırasıyla %93 ve %92 verimle gerçekleşmektedir. Fotolitik peroksidasyon sonrası $[Cu(CN)_3]^{2-}$ beslenen alg reaktörlerinde ise klorofil-*a* konsantrasyonlarının başlangıçta düşüş gösterdiği, daha sonra ise yaklaşık olarak aynı konsantrasyonlarda kaldığı 25 günden sonra ise artış eğilimi göstermeye başladığı görülmektedir. NH_3-N ve TKN ise başlangıçtan itibaren azalarak 20 gün sonunda sırasıyla %94 ve %92 verimle giderilmektedir (Şekil 4.104-B).

NO_3-N da alg biyokütlesi tarafından azot kaynağı olarak kullanılmakta ancak protein ve klorofil sentezinde kullanılmak üzere öncelikle NH_3'a dönüştürülmesi gerektiği ve bunun için ilave enerjiye ihtiyaç duyulmasından dolayı öncelikli olarak

tercih edilmemektedir. Bu nedenle NO_3-N konsantrasyonlarının her iki reaktörde de az miktarda azalma göstermesine karşılık önemsenecek boyutta olmadığı görülmektedir.



A B

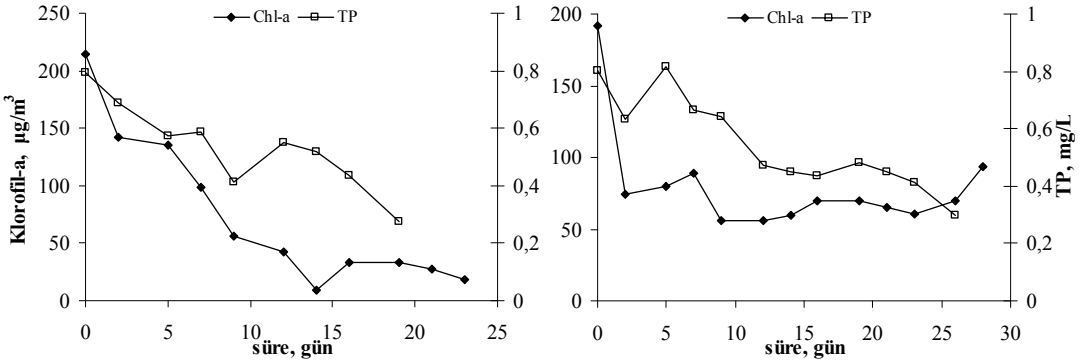
Şekil 4.104. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a* ve N formlarının değişimi.

(A: Direkt fotoliz sonrası, B:Fotolitik peroksidasyon sonrası)

Her iki reaktördeki TP'un zamanla azaldığı, başlangıçta 0,8 mg/L civarında olan TP'un 0,3 mg/L'ye kadar azaldığı görülmektedir (Şekil 4.105). Direkt fotoliz sonrası reaktörde ilk 5 günde fosfor hızlı bir şekilde tüketilmekte, 5-15 gün arasında alg biyokütlesinde görülen azalmayla birlikte fosfor gideriminin de yavaşladığı, biyokütle azalmasının durduğu, 15 günden sonra ise tekrar azalmaya başladığı görülmektedir (Şekil 4.105-A). Fotolitik peroksidasyon sonrası reaktörde ise alg biyokütlesinin azaldığı ilk 5 günde TP konsantrasyonlarında azalma meydana gelmediği 5 günden sonra ise azalmaya başladığı görülmektedir (Şekil 4.105-B). Alg biyokütlesinin reaktör içinde tamamen bitmemesi reaktör içinde mikrobiyal faaliyetin devam ettiğinin göstergesidir.

Direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon işlemleri sonucunda $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin bir kısmının parçalanması sonucunda açığa çıkan CN^- iyonlarının alg biyokütlesi tarafından tüketildiği görülmektedir (Şekil 4.106). Reaktördeki alg biyokütlesi zamanla azalma gösterse de ortamda var olan alg biyokütlesinin mikrobiyal aktivitesi sonucunda siyanür, HCO_3^- ve NH_3'a dönüştürülerek karbon ve azot kaynağı olarak tüketilmektedir. Direkt fotoliz işlemiyle kıyaslandığında fotolitik peroksidasyon

işlemi sonrasında açığa çıkan siyanürün daha kısa sürede giderildiği görülmektedir. Direkt fotoliz sonrasında 7 günde giderilen CN^-, fotolitik peroksidasyon sonrası 5 günde giderilmektedir. Fotolitik peroksidasyon işemi için dozlanan peroksit, CN^-'ün CNO^-'a dönüşmesine yol açmakta, oluşan CNO^- ise alg biyokütlesi için CN^-'e göre daha hazır bir besin olduğu için de daha kısa sürede tüketilmesine neden olmaktadır. Ayrıca $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nde olduğu gibi fotolitik peroksidasyon sonrasında toplam ve serbest CN^- arasındaki fark, direkt fotoliz sonrasındaki konsantrasyonlar arasındaki farktan daha fazladır. Toplam CN^- konsantrasyonları CNO^- iyonlarını da içerdiği için fotolitik peroksidasyon sonrasında oluşan CNO^-'ın daha fazla olduğu anlaşılmaktadır.

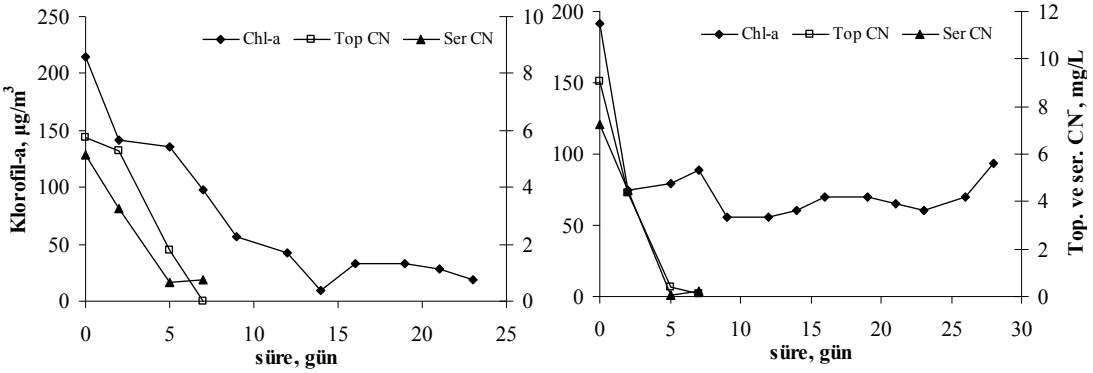


A B

Şekil 4.105. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a* ve TP'un değişimi.

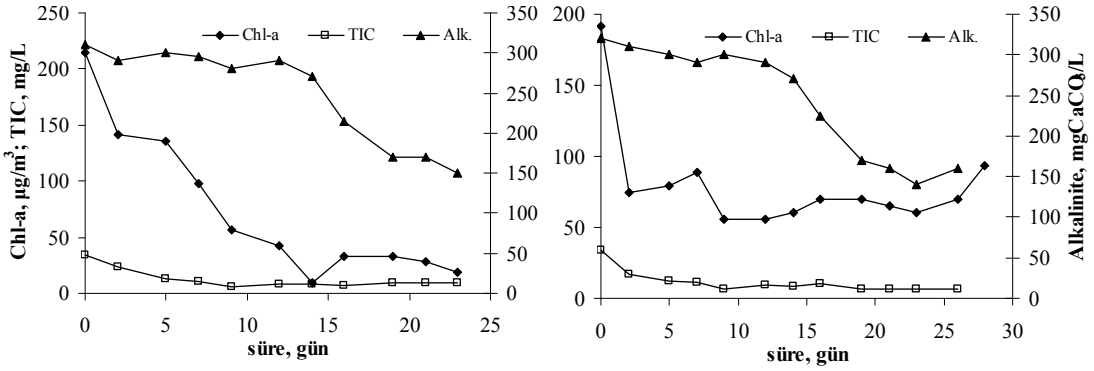
(A: Direkt fotoliz sonrası, B:Fotolitik peroksidasyon sonrası)

Şekil 4.107'de görüldüğü üzere her iki reaktörde de alkalinite zamanla azalmaktadır. HCO_3^- karbon kaynağı olarak alg biyokütlesi tarafından mikrobiyal olarak alınmaktadır. Her iki reaktörde de alkalinite ilk 15 günde azalma göstermesine karşılık asıl tüketimin 15 günden sonra meydana geldiği görülmektedir. HCO_3^- alg biyokütlesi tarafından metabolik olarak alındığı için alg biyokütlesinin azalma gösterdiği dönemde daha yavaş tüketilmiştir. Klorofil-*a* konsantrasyonlarında azalmanın durması, alkalinitenin daha hızlı tüketilmesine yol açmaktadır. 320 $mgCaCO_3/L$ civarında olan alkalinite 150 $mgCaCO_3/L$'ye kadar azalmaktadır. Benzer şekilde reaktörlerde TIC'un da %80 verimle giderildiği görülmektedir.



Şekil 4.106. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a*, toplam CN^- ve serbest CN^-'ün değişimi.

A: Direkt fotoliz sonrası (CN^-=6,7 mg/L), B:Fotolitik peroksidasyon sonrası (CN^-=6 mg/L)

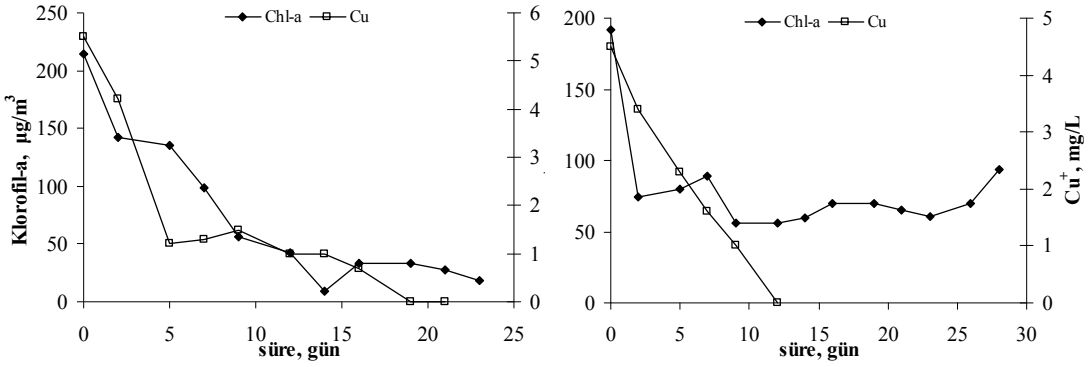


Şekil 4.107. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a*, TIC ve alkalinitenin değişimi.

(A: Direkt fotoliz sonrası, B:Fotolitik peroksidasyon sonrası)

Alg biyokütlesinde azalma görülmesine rağmen Şekil 4.108'de görüldüğü gibi Cu^+ iyonlarının zamanla giderildiği görülmektedir. Direkt fotoliz sonrasında alg reaktörlerinde 5,5 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki Cu^+ iyonlarının ilk 5 günde 1 mg/L'ye kadar azaldığı, 5-15 gün arasında önemli bir değişimin olmadığı daha sonrasında ise yeniden azalmaya başladığı görülmektedir (Şekil 4.108-A). Fotolitik peroksidasyon işlemi sonrasında ise Cu^+ 12 gün sonunda tamamen tüketilmektedir (Şekil 4.108-B). Fotolitik peroksidasyon işlemi sonrasında Cu^+ gideriminin daha kısa sürede gerçekleştiği görülmektedir. Zn^{2+}'da olduğu gibi Cu^+ iyonu reaktör içinde

tüketildikten sonra alg biyokütlesi yeniden artış göstermeye başlamıştır.



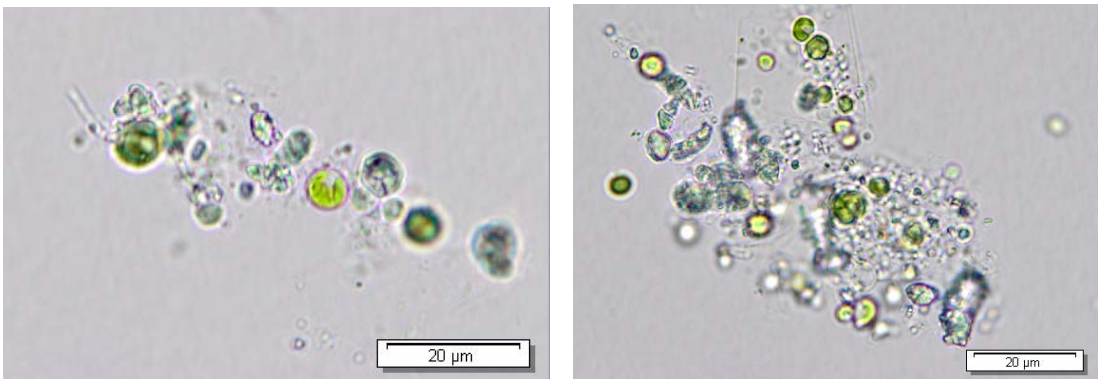
A B

Şekil 4.108. $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a* ve Cu^{+}'nun değişimi.

A: Direkt fotoliz sonrası (Cu^{+}=5,5 mg/L, B:Fotolitik peroksidasyon sonrası (Cu^{+}=5 mg/L)

Şekil 4.109'da deney sonrasında alg hücrelerinin görünüşüne bakıldığında klorofil-*a* konsantrasyonları azalmasına rağmen reaktörde hala yeşil alg hücrelerinin bulunduğu ancak sayıca azaldığı ve bir miktar tür değişimi olduğu görülmektedir. $[Cu(CN)_3]^{2-}$ herhangi bir ön işlemden geçmeden reaktöre beslendiğinde ise tür değişimi ve hücre ölümleri daha fazla olmaktaydı. Ön işlem uygulanması, alg hücreleri açısından olumlu etki yaptığı için arıtım daha kısa sürede ve daha yüksek verimle gerçekleşmektedir.

Siyanür, basit siyanür formunda (KCN) alg reaktörlerine verildiğinde ilk üç günlük sürede sisteme verilen siyanürün tamamına yakınının giderildiği, bu aşamada alg biyokütlesinin de gelişim gösterdiği klorofil-*a* konsantrasyonlarının arttığı görülmektedir (Şekil 4.48). $[Cu(CN)_3]^{2-}$ hiçbir ön işlemden geçirilmeden alg reaktörlerine verildiğinde ise reaktörlerde biyokütle artışı olmadığı 5-6 mg/L toplam CN^{-} konsantrasyonlarında 7 günlük sürede giderimin gerçekleştiği ancak 10 mg/L civarındaki başlangıç konsantrasyonlarında ise 7 günlük sürede ancak %20 oranında giderim gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 4.73). $[Cu(CN)_3]^{2-}$ fotolitik oksidasyon işleminden geçirildikten sonra alg reaktörüne verildiğinde yaklaşık 10 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki toplam CN^{-}'ün neredeyse tamamının ilk 5 günde giderildiği görülmektedir (Şekil 4.106).



A B

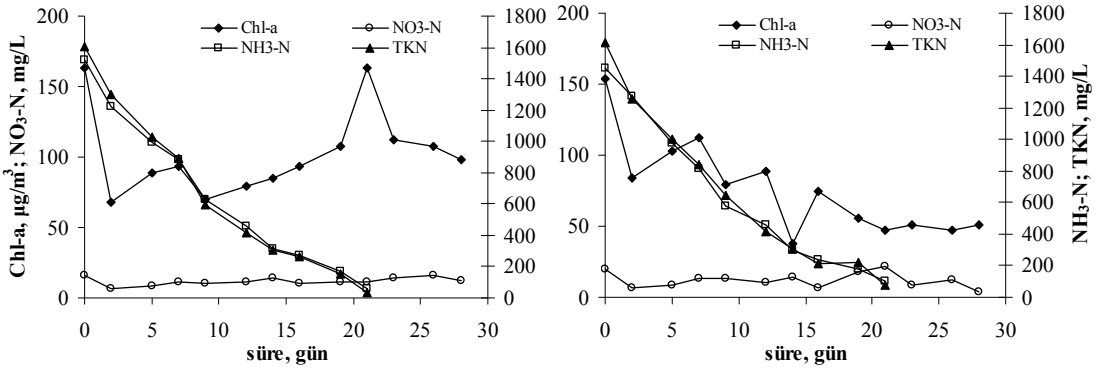
Şekil 4.109. Fotolitik oksidasyondan geçirilen $[Cu(CN)_3]^{2-}$ beslenen alg reaktörlerinde deney sonunda alg biyokütlesinin mikroskop altında görünüşü.
(A: Direkt fotoliz sonrası, B:Fotolitik peroksidasyon sonrası)

4.10.3. Fotolitik Oksidasyon Ön İşleminden Geçirilen $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin Kesikli Sistemle Çalıştırılan Alg Reaktörlerinde Arıtılması

Alg biyokütlesinin fotolitik oksidasyon sonrası etkinliğini belirlemek amacıyla $[Fe(CN)_6]^{4-}$ UVC ile aydınlatılan reaktörlerde 9 pH değerinde 120 dk boyunca direkt fotoliz ve UVC lamba ile aydınlatılan reaktörlerde 9 pH değerinde 60 mM peroksit dozunda 300 dk boyunca fotolitik peroksidasyon işlemlerinden geçirildikten sonra alg reaktörlerine verilmiştir. Direkt fotoliz sonrası çıkış suyundaki toplam CN^- 10 mg/L, Fe^{2+} ise 3,6 mg/L; fotolitik peroksidasyon sonrası toplam CN^- 12 mg/L, Fe^{2+} ise 4,3 mg/L'dir. Her iki konsantrasyon da eşik seviyelerinin altında olduğundan seyrelme işlemi uygulanmadan alg reaktörlerine verilmiştir. Şekil 4.110-A'da görüldüğü gibi klorofil-*a* konsantrasyonlarının ilk iki gün düşüş göstermesine karşılık tekrar artış gösterdiği, 21. günden sonra tekrar azalmaya başladığı görülmektedir. Alg biyokütlesinde görülen artış sebebiyle NH_3-N ve TKN 21 gün içinde tamamen tüketilmiştir. Direkt fotoliz sonrası alg reaktörlerinde görülen klorofil-*a* artışı fotolitik peroksidasyon sonrası alg reaktöründe görülmemektedir. Klorofil-*a* konsantrasyonları ilk 15 gün azalmış, daha sonra ise anlamlı bir değişim olmamıştır (Şekil 4.110-B).

Diğer iki komplekste alg biyokütlesinde artış meydana gelmemesine karşıklık NH_3-N ve TKN'nun giderilebildiği belirtilmişti. Ancak bunlarda deney süresi

boyunca NH_3-N ve TKN, 100 mg/L civarına kadar azalırken, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ reaktörlerinde 50 mg/L'ye kadar tüketildiği görülmektedir. NO_3-N konsantrasyonlarında da az miktarda azalma meydana geldiği fakat NH_3-N ve TKN gideriminin yanında önemsenecek boyutta olmadığı görülmektedir.

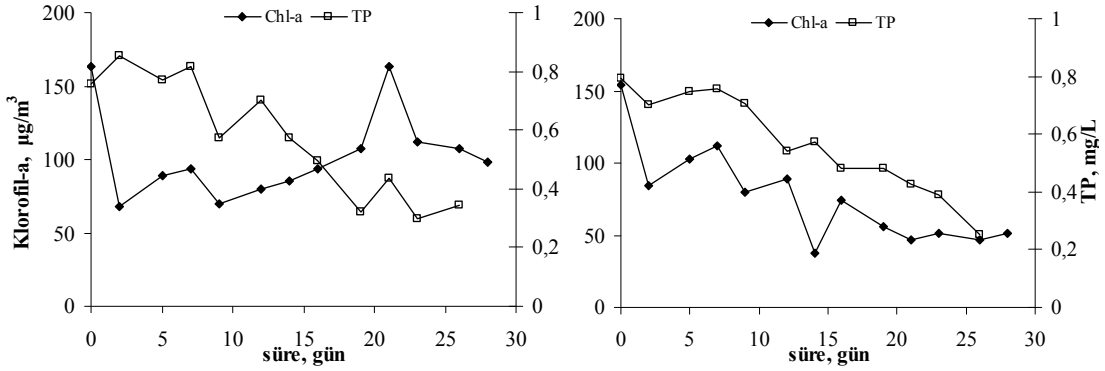


A B

Şekil 4.110. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik peroksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a* ve N formlarının değişimi.

(A: Direkt fotoliz sonrası, B:Fotolitik peroksidasyon sonrası)

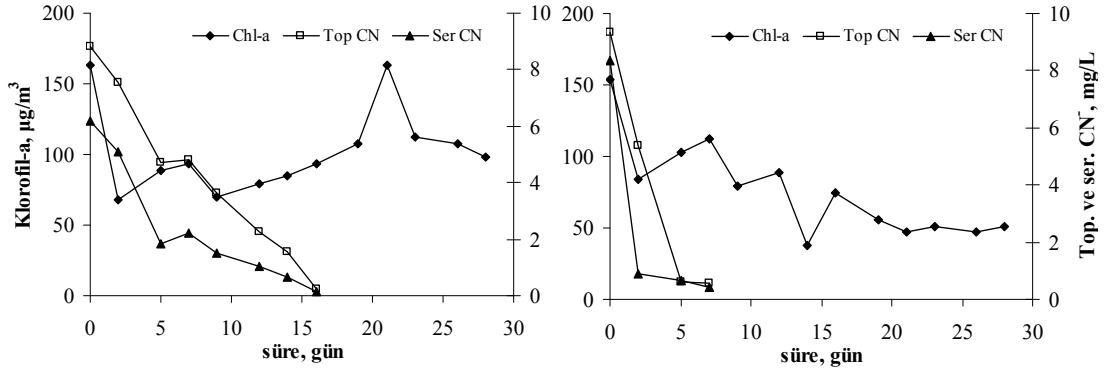
Diğer Me-CN komplekslerinde olduğu gibi TP konsantrasyonlarının her iki reaktörde de zamanla azaldığı görülmektedir (Şekil 4.111). Sisteme besin çözeltisi ile verilen fosforun, direkt fotoliz sonrası reaktörde alg biyokütlesinin artış göstermediği ilk birkaç gün önemli oranda değişmediği, alg biyokütlesinin artmasıyla birlikte 20. güne kadar hızla tüketildiği görülmektedir. 20. günden sonra gerek TP konsantrasyonunun azalması gerek alg biyokütlesinin artışının durması sebebiyle konsantrasyonlarda önemli bir değişim meydana gelmediği, tüm deney süresinde ise %55 oranında giderildiği görülmektedir. Fotolitik peroksidasyon sonrası reaktörde TP gideriminin, alg biyokütlesinin azaldığı ilk 15 günde daha düşük olduğu, alg biyokütlesinin değişmediği 15. günden sonra ise arttığı görülmektedir. Başlangıçta 0,8 mg/L olan TP %68 verimle 0,2 mg/L civarına kadar giderilmektedir (Şekil 4.111-B).



Şekil 4.111. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a* ve TP'un değişimi.

(A: Direkt fotoliz sonrası, B:Fotolitik peroksidasyon sonrası)

Şekil 4.112'de görüldüğü gibi hem direkt fotoliz hem de fotolitik peroksidasyon işlemleriyle $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin parçalanmasından açığa çıkan CN^- zamanla azalmaktadır. Ancak başlangıçta 9 mg/L civarında olan toplam CN^-'ün, direkt fotoliz işlemi sonrasında 16 günde giderilirken fotolitik peroksidasyon sonrasında 5 gün gibi kısa bir sürede büyük oranda giderildiği görülmektedir. Bu durum diğer Me-CN kompleksleri ile benzerlik göstermekte ve fotolitik peroksidasyon işlemi için reaktöre ilave edilen peroksit hidroksil radikallerinin oluşmasına, bu da CN^-'ün CNO^-'a dönüşmesine yol açmaktadır. Oluşan CNO^- da alg biyokütlesi tarafından daha kısa sürede tüketilmektedir.



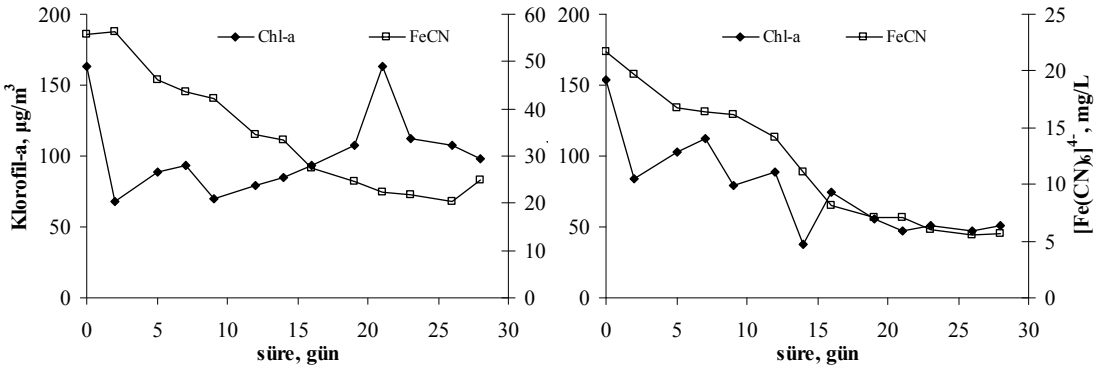
Şekil 4.112. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a*, toplam CN^- ve serbest CN^-'ün değişimi.

A: Direkt fotoliz sonrası (CN^-=10 mg/L), B:Fotolitik peroksidasyon sonrası (CN^-=12 mg/L)

Fotolitik oksidasyon işlemleri sonucunda parçalanmadan kalan $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin alg reaktörüne verildikten sonra da giderilebildiği görülmektedir. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ herhangi bir ön işlemden geçmeden alg reaktörüne verildiğinde diğer komplekslerin aksine alg biyokütlesinin normal yaşam döngüsünü sürdürdüğü ve biyokütle artışı olduğu gözlenmişti. Kuvvetli Me-CN kompleksleri Denklem 4.17'daki reaksiyon gereği mikroorganizmalar tarafından tüketilebilmektedir (Young ve Jordan; 1995).

$$M(CN)_x^{y-x} + 3xH_2O + x/2O_2(aq) \longrightarrow M^{y+} + xNH_4^+ + xHCO_3^- + xOH^- \qquad [4.17]$$

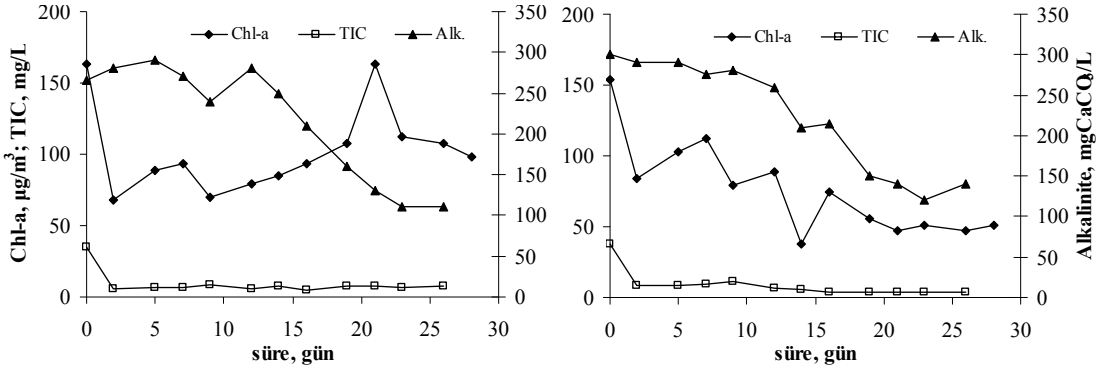
$[Fe(CN)_6]^{4-}$ parçalanması sonucunda Fe^{2+}, NH_4^+ ve HCO_3^- açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan tüm ürünler ise alg biyokütlesi tarafından kullanılmakta ve tüketilmektedir. Direkt fotoliz sonrasında alg reaktöründe başlangıçta 55 mg/L civarında olan $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 20 mg/L civarına kadar giderilmektedir (Şekil 4.113-A). Fotolitik peroksidasyon işlemi sonrasında ise %74 oranında giderim gerçekleşmektedir (Şekil 4.113-B). $[Fe(CN)_6]^{4-}$ alg biyokütlesi tarafından Fe^{2+}, HCO_3^- ve NH_3'a dönüştürülmekte ve oluşan ürünler alg biyokütlesi tarafından metabolik olarak tüketilmektedir. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin giderimi her iki reaktörde de ilk 15 gün daha hızlı bir şekilde gerçekleşirken, 15. günden sonra giderim hızının düştüğü gözlenmektedir.



Şekil 4.113. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a* ve $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin değişimi.

(A: Direkt fotoliz sonrası, B:Fotolitik peroksidasyon sonrası)

Sistemde açığa çıkan HCO_3^- alkalinite artışına neden olmakta ancak HCO_3^-'ın alg biyokütlesi tarafından karbon kaynağı olarak kullanılması Şekil 4.114'de de görüldüğü gibi alkalinitenin azalmasına yol açmaktadır. Direkt fotoliz sonrası reaktörde bu azalma alg biyokütlesinin artış gösterdiği, dolayısıyla mikrobiyal aktivitenin arttığı 10 günden sonra daha hızlı bir şekilde meydana gelmektedir (Şekil 4.114-A). Benzer şekilde fotolitik peroksidasyon sonrası alg reaktöründe de alg biyokütlesinin azalmasının durduğu 15 günden sonra alkalinite daha hızlı bir şekilde giderilmektedir. İnorganik karbon içeren HCO_3^- ve CN^-'den kaynaklanan TIC konsantrasyonlarının da bu parametrelerin konsantrasyonlarının azalmasına bağlı olarak azaldığı görülmektedir (Şekil 4.114).



A B

Şekil 4.114. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a*, TIC ve alkalinitenin değişimi.

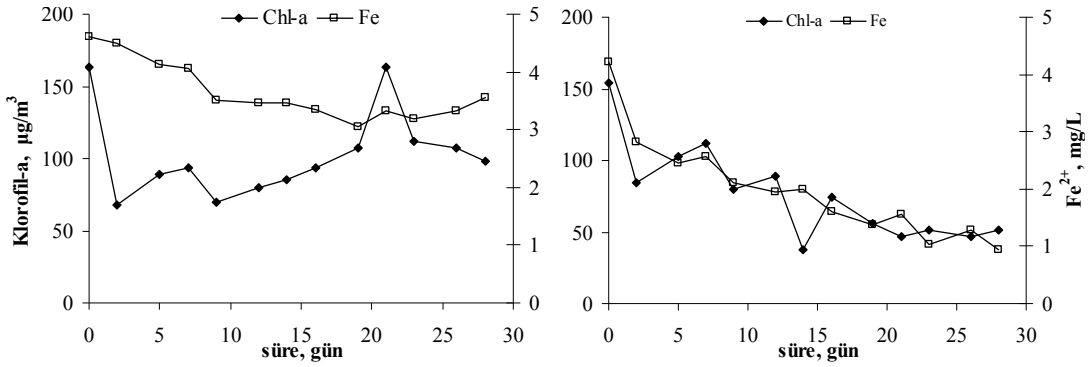
(A: Direkt fotoliz sonrası, B:Fotolitik peroksidasyon sonrası)

$[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonucu açığa çıkan Fe^{2+}'nin zamanla azaldığı görülmektedir. Direkt fotoliz sonrası reaktörde başlangıçta 4,5 mg/L Fe^{2+} olduğu ve deney süresi boyunca alg biyokütlesi tarafından 3,5 mg/L'ye kadar giderildiği görülmektedir (Şekil 4.115-A). Fotolitik peroksidasyon sonrası reaktörde de $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin parçalanmasından açığa çıkan 5 mg/L Fe^{2+}, konsantrasyon artışına neden olmamakta başlangıçta 4 mg/L civarında olan Fe^{2+} konsantrasyonlarının 1 mg/L'ye kadar düşmektedir (Şekil 4.115-B).

Azot, fosfor ve inorganik karbonun yanı sıra Fe de algal büyüme için sınırlayıcı faktörlerden birisidir. Fe, azot bağlanmasını etkileyerek azot kazanımına dolaylı

yoldan etki etmektedir. Nitratın amonyuma dönüştürülmesi için nitrat reductase enzimine gereksinim duyulmakta ve bu enzim kofaktör olarak Fe içermektedir. Genç hücreler büyük miktarlarda Fe^{2+}'e ihtiyaç duyarlar ve birçok enzim için kofaktör görevi gören Fe^{2+}'ye bağımlıdırlar (Graham ve Wilcox; 2000).

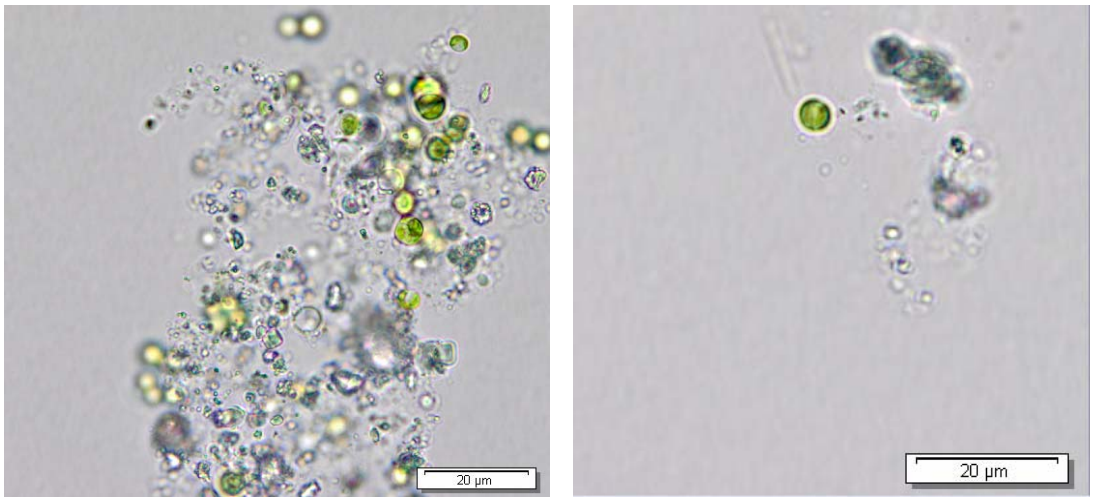
Fotolitik oksidasyon sonrası alg reaktörlerinde Fe^{2+} giderim süresi Zn^{2+} ve Cu^{+} iyonlarının giderim süresinden oldukça uzundur. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin reaktör içinde parçalanmaya devam ederek sisteme sürekli olarak Fe^{2+} verildiği için giderimin sağlanması daha uzun sürede gerçekleşmektedir.



Şekil 4.115. $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin fotolitik oksidasyonu sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a* ve Fe^{2+}'nin değişimi.

A: Direkt fotoliz sonrası (Fe^{2+}=3,6 mg/L), B:Fotolitik peroksidasyon sonrası (Fe^{2+}=4,3 mg/L)

Tüm deney süresi sonunda alg biyokütlesinin mikroskop görüntülerine bakıldığında yeşil alg hücrelerinin yanı sıra başka alg türlerinin de oluşmaya başladığı görülmektedir (Şekil 4.116). Yeni tür oluşumu nedeniyle klorofil-*a* azalması durmuştur. Alg biyokütlesinde tür değişimi meydana gelmesine rağmen yaşamsal faaliyet devam etmektedir.



A B

Şekil 4.116. Fotolitik oksidasyondan geçirilen $[Fe(CN)_6]^{4-}$ beslenen alg reaktörlerinde deney sonunda alg biyokütlesinin mikroskop altında görünüşü.

(A: Direkt fotoliz sonrası, B:Fotolitik peroksidasyon sonrası)

4.10.4. Me-CN Kompleksi Beslenen Alg Reaktörlerinde Giderim Kinetiği

Çizelge 4.6. Me-CN Kompleksi Beslenen Alg Reaktörlerinde Giderim Hız Sabitlerinin Kıyaslanması

Me-CN Kompleksi	Parametre	Giderim hız sabitleri, k´ (1/gün)		
		Ön işlemden geçmemiş (A)	UV'den geçmiş (B)	UV/H_2O_2'den geçmiş (C)
$[Zn(CN)_4]^{2-}$	Toplam CN^-	0,428	2,286	1,540
	Serbest CN^-	0,185	1,638	1,400
	Zn^{2+}	0,314	0,930	1,390
$[Cu(CN)_3]^{2-}$	Toplam CN^-	0,501	1,230	1,610
	Serbest CN^-	0,233	0,690	0,667
	Cu^+	0,190	0,780	1,040
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	Toplam CN^-	0,596	0,700	1,344
	Serbest CN^-	0,670	0,890	1,119
	Fe^{2+}	0,150	0,450	0,963
	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	1,387	1,426	1,980

Çizelge 4.6'da herhangi bir ön işlemden geçmeden (A) alg reaktörüne verilen Me-CN kompleksi çözeltileri ile UV (B) veya UV/H_2O_2'den (C) geçtikten sonra alg reaktörüne verilen çözeltilerdeki CN ve Me iyonlarının giderim hız sabitleri (k´)

görülmektedir. Sistem kinetiği $OH^{\bullet}$ konsantrasyonuna ve CN^- konsantrasyonuna göre ayrı ayrı 1. dereceden olup, birlikte değerlendirildiğinde görünür 1. derecedendir (pseudo-first order). k′ değerleri, zamana karşı $\ln(C/C_0)$ grafiği çizilerek lineer regrasyon yoluyla hesaplanmıştır. k′ değerlerinin hesaplanmasıyla Me-CN komplekslerinin birbiriyle kıyaslanabilir olması sağlanmıştır. A sütununda, B ve C sütununun başlangıç konsantrasyonlarına yaklaşık değerdeki konsantrasyonlar dikkate alınarak 7 günlük giderim hız sabitleri hesaplanmıştır. B ve C sütunu için hız sabitleri hesaplanırken de 7 gün boyunca giderim hız sabitleri hesaplanmıştır. Böylelikle aynı başlangıç konsantrasyonlarında ve aynı sürede giderim hız sabitleri hesaplandığı için k′ değerleri birbiriyle kıyaslanabilir hale getirilmiştir. Ön işlemden geçmeden alge beslenen kompleksler için hız sabitlerinin ön işlemden geçen çözeltilerin hız sabitlerine oranla daha düşük olduğu görülmektedir. Me-CN kompleksleri fotolitik oksidasyon veya fotolitik peroksidasyon işlemleriyle CN^- ve Metal iyonlarına ayrıştığı için alg reaktörlerine parçalanmış halde gelen bu iyonların alg biyokütlesi tarafından giderimi dikkate değer ölçüde daha hızlı olmaktadır. Çünkü alg biyokütlesinin Me-CN komplekslerinin yapısındaki CN^- ve Me iyonlarını gidermesi için Me-CN kompleksinin parçalanması gerekmekte ve bunun için ilave süreye ihtiyaç duyulmaktadır. Fotolitik oksidasyon işlemiyle, günler gerektiren bu parçalanma işlemi dakika bazında gerçekleştirilerek önemli ölçüde zaman tasarrufu sağlanmaktadır.

Ön işlemden geçmeden alge beslenen komplekslerin k′ değerleri incelendiğinde CN^- için hesaplanan k′ değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Me-CN kompleksinin parçalanması sonucu açığa çıkan CN^- formu tüm reaktörlerde aynı olacağı için giderim hızının da aynı olması beklenir. $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Cu(CN)_3]^{2-}$, ve $[Fe(CN)_6]^{4-}$ reaktörleri için k′ değerleri sırasıyla 0,428, 0,501 ve 0,596 olarak bulunmuştur. Siyanürün KCN çözeltisi halinde dozlandığı reaktörde de CN^- giderim hız sabiti 0,560 olarak bulunmuştu. Yani tüm hız sabitlerinin yaklaşık olarak birbirine yakın olduğu görülmektedir. Fakat aynı durum metal iyonları için geçerli değildir. Metal iyonları için hesaplanan giderim hız sabitlerinin $[Zn(CN)_4]^{2-} > [Cu(CN)_3]^{2-} > [Fe(CN)_6]^{4-}$ şeklinde olduğu görülmektedir. Bu sıralamaya göre giderim hızının zayıf kompleksten kuvvetli komplekse doğru

azaldığı söylenebilir. Alg reaktörleri gün ışığını simüle edecek şekilde 16 saat aydınlık 8 saat karanlık ortamda çalıştırılmaktadır. Bu nedenle alg biyokütlesi, ortamın aydınlık olduğu saatlerde fotosentez, gece ise solunum yapmaktadır. Solunum esnasında açığa çıkan karbonik asit reaktörlerin pH değerlerinin düşmesine yol açtığı için zayıf komplekslerin daha kolay parçalanmasına yol açabilmektedir. Bunun yanı sıra sadece metal iyonu beslenen reaktörlerde metal iyonlarının giderim hızlarının Zn > Cu > Fe şeklinde olduğu görülmektedir (Çizelge 4.4). Dolayısıyla her iki bulgu birbiriyle tutarlılık göstermektedir.

Direkt fotoliz sonrası alge beslenen komplekslerin kinetikleri kendi içinde kıyaslandığında ise k′ değerlerinin zayıf kompleksten kuvvetliye doğru azaldığı görülmektedir (Çizelge 4.6, sütun B). Fotolitik peroksidasyon sonrası alge beslenen kompleksler için ise yine zayıf kompleksten kuvvetliye doğru gidildiğinde k′ değerlerinin azaldığı görülmektedir (Çizelge 4.6, sütun C). İstisnai bir durum olarak $[Cu(CN)_3]^{2-}$ reaktöründe toplam CN^- giderim hız sabitinin $[Zn(CN)_4]^{2-}$ reaktörüne oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Fakat burada da serbest CN^- gideriminde hız sabitinin $[Zn(CN)_4]^{2-}$ reaktörüne oranla çok daha düşük olduğu görülmektedir.

Direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon ön işlemlerinin alg reaktöründeki k′ değerleri kıyaslandığında $[Zn(CN)_4]^{2-}$ için direkt fotoliz sonrası alg reaktöründeki k′ değerlerinin fotolitik peroksidasyon sonrası alg reaktöründekine oranla daha yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 4.6, sütun B). $[Cu(CN)_3]^{2-}$ ve $[Fe(CN)_6]^{4-}$ için ise fotolitik peroksidasyon sonrası alg reaktöründeki k′ değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 4.6, sütun C). Peroksit varlığında oluşan $OH^\bullet$ ile CN^-, CNO^- ‘a dönüşmektedir (Denklem 4.18 ve 4.19).

$$H_2O_2 + UV \rightarrow 2OH^\bullet \quad [4.18]$$

$$CN^- + 2OH^\bullet \rightarrow CNO^- + H_2O \quad [4.19]$$

Alg biyokütlesi açığa çıkan CN^-‘ü öncelikle CNO^-‘a dönüştürdükten sonra metabolik olarak tüketeceği için (Denklem 4.20 ve 4.21) peroksit varlığında OCN^- oluşabileceği için fotolitik peroksidasyon sonrası alg reaktöründeki k′ değerlerinin yüksek olması beklenen bir durumdur.

$$CN^- + \tfrac{1}{2}O_{2(aq)} \xrightarrow{M/O} OCN^- \qquad [4.20]$$

$$OCN^- + 3H_2O \xrightarrow{M/O} HCO_3^- + NH_4^+ + OH^- \quad (pH\ 7\text{-}8.5) \qquad [4.21]$$

Metal iyonlarında ise direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon ön işlemlerinin alg reaktöründeki k´ değerleri açısından önemli bir fark olduğu görülmemektedir. Direkt fotolizle ya da fotolitik peroksidasyonla Me-CN komplekslerinde meydana gelen parçalanma sonucunda açığa çıkan metal iyonlarının formları değişmediğinden giderim hızlarında önemli bir değişim meydana gelmesi beklenmez. Zn^{2+} ve Cu^+ iyonları için direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon işlemleri kıyaslandığında fotolitik peroksidasyon işleminde k´ değerlerinin bir miktar düştüğü görülmektedir. Fotolitik peroksidasyon işlemiyle oluşan CNO^-'ın alg biyokütlesi tarafından metal iyonlarına göre öncelikle tercih edildiği düşünülmektedir.

CN^- gideriminde olduğu gibi fotolitik peroksidasyon işlemi sonrası alg reaktörlerinde metal iyonlarının giderim hız sabitlerinin direkt fotoliz sonrası alg reaktörlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Benzer şeklide $[Fe(CN)_6]^{4-}$nin k´ değerleri fotolitik peroksidasyon sonrasında daha yüksektir.

Sonuç olarak tüm reaktörlerde ön işlemden geçirilen Me-CN kompleklerinin ön işlemden geçirilmeyen Me-CN komplekslerine oranla CN^-, metal ve $[Fe(CN)_6]^{4-}$ açısından daha hızlı bir şekilde arıtıldığı görülmektedir. $[Zn(CN)_4]^{2-}$ reaktörlerindeki toplam ve serbest CN^- parametreleri haricinde ise fotolitik peroksidasyon sonrası alg reaktörlerinde gerçekleşen arıtımın direkt fotolize göre daha başarılı olduğu görülmektedir.

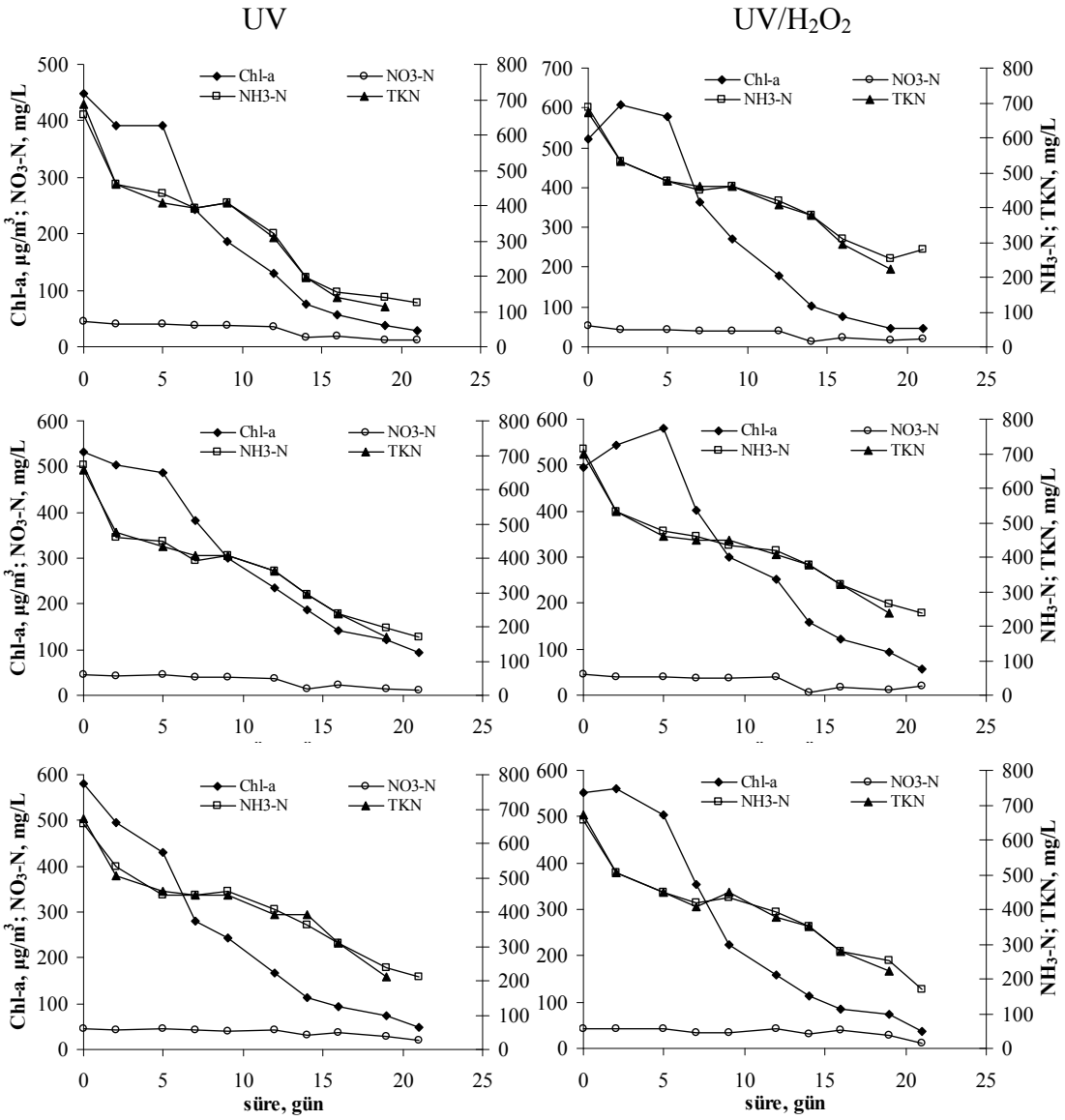
4.10.5. Fotolitik Oksidasyon Ön İşleminden Geçirilen Me-CN Komplekslerinin Sürekli Sistemle Çalıştırılan Alg Reaktörlerinde Arıtılması

Fotolitik oksidasyondan sonrasında alg reaktörlerine verilen Me-CN komplekslerinin kesikli sistemle arıtımları incelenmiş ve elde edilen bulgular yukarıda açıklanmıştı. Elde edilen bu bulguların sürekli sistemle besleme yapıldığında nasıl değiştiğini belirlemek amacıyla fotolitik oksidasyondan çıkan Me-CN kompleksi çözeltileri alg reaktörlerine verilmiş ve reaktörler doldur-boşalt

sistemle işletilmiştir. İncelenen her bir parametrenin hem uygulanan fotolitik oksidasyon işlemine göre hem de Me-CN kompleksine göre kıyaslamasını yapabilmek amacıyla parametre bazında grafikler bir arada verilmektedir.

Şekil 4.117'de görüldüğü gibi azot formları ve klorofil-*a* konsantrasyonlarının değişimlerinin kesikli sistemle benzerlik gösterdiği, tüm Me-CN komplekslerinde NH_3-N ve TKN'nda yüksek verimle giderim gerçekleştiği görülmektedir. NO_3-N'nda ise az miktarda giderim gerçekleştiği görülmektedir. Tüm reaktörlerde alg biyokütlesinin dayanımının birbirine yakın ve yaklaşık 20 gün kadar olduğu görülmektedir. Fotolitik peroksidasyon sonrası alg reaktörlerinin hepsinde, direkt fotoliz sonrası reaktörlerinden farklı olarak alg biyokütlesinin başlangıçta bir miktar artış gösterdiği daha sonra ise azalmaya başladığı görülmektedir.

Sisteme sürekli olarak verilen besin çözeltisi ile alg reaktörlerine fosfor girişi olmaktadır. Sisteme giren fosforun tüm reaktörlerde ilk 10 gün boyunca giderilmediği, birikerek konsantrasyon artışına neden olduğu, 10. gün sonrasında ise tüm reaktörlerde giderilmeye başladığı görülmektedir (Şekil 4.118). 20. günden sonra ise yine tüm reaktörlerde alg biyokütlesinin azalmasına bağlı mikrobiyal aktivitenin azalması sebebiyle TP konsantrasyonlarının tekrar yükselmeye başladığı görülmektedir. En fazla giderimin direkt fotoliz ön işleminden geçmiş $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ve $[Cu(CN)_3]^{2-}$ reaktörlerinde olduğu görülmektedir.

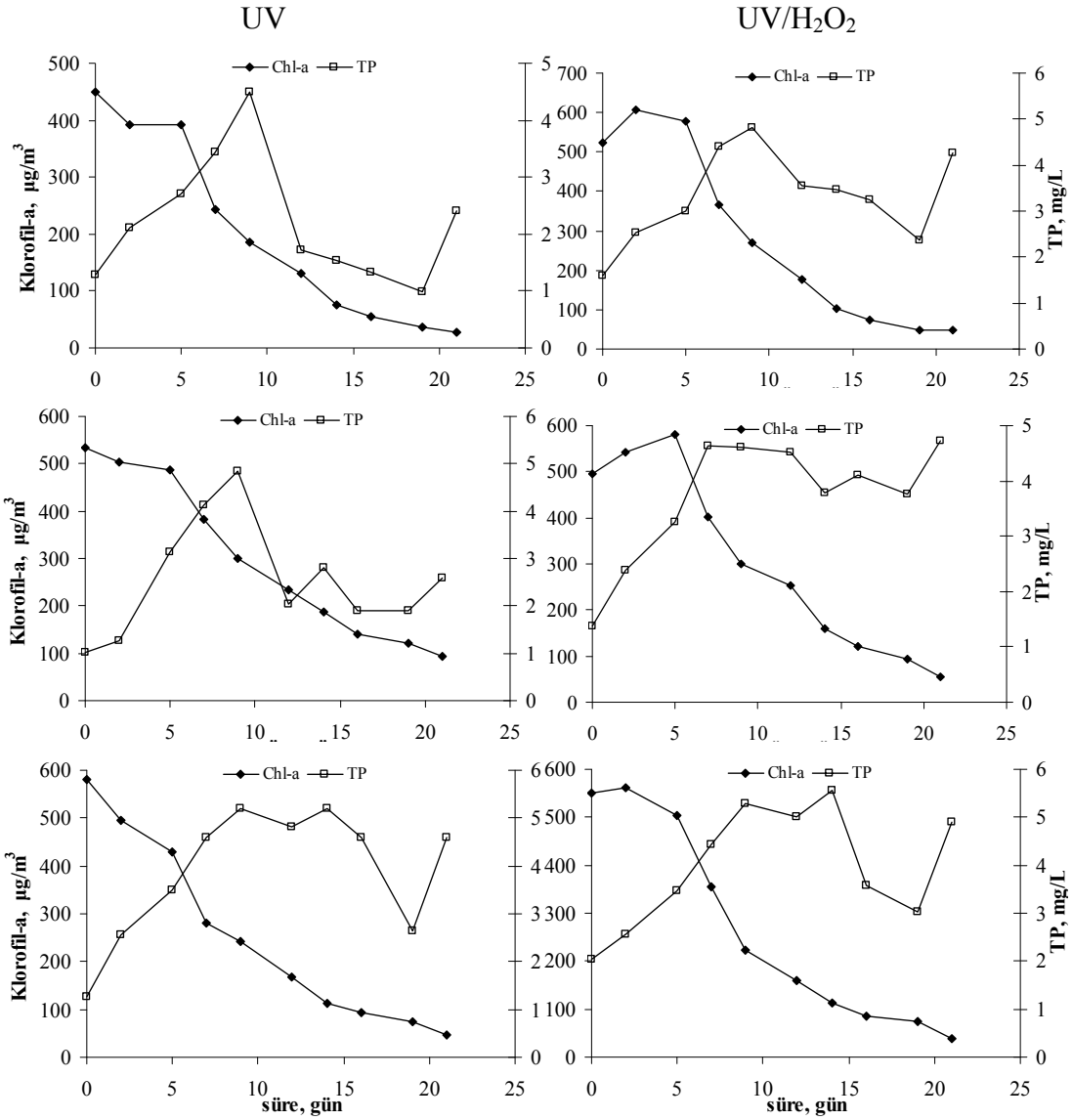


Şekil 4.117. Fotolitik oksidasyon sonrası sürekli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a* ve N formlarının değişimi.

(üst sıra: $[Zn(CN)_4]^{2-}$, orta sıra: $[Cu(CN)_3]^{2-}$, alt sıra: $[Fe(CN)_6]^{4-}$)

Kesikli sistemde her bir kompleksin beslendiği reaktörlerde toplam ve serbest CN^- çok kısa sürede tamamen giderilirken sürekli sistemde Me-CN kompleksinin türüne göre giderim farklılıkları meydana geldiği görülmektedir. Başlangıçta her bir kompleksin beslendiği reaktörlerde toplam ve serbest CN^- konsantrasyonları düşüktür (Şekil 4.119). $[Zn(CN)_4]^{2-}$ beslendiğinde toplam ve serbest CN^- konsantrasyonlarında başlangıçta düşüş olduğu gözlenmekte, daha sonra ise birikim olarak toplam ve serbest CN^- artmaya başlamakta deney sonunda reaktörde biriken

miktarın 1,5-2 mg/L civarında olduğu görülmektedir. Hergün reaktöre beslenen çözeltideki toplam CN^- 8 mg/L civarındadır.

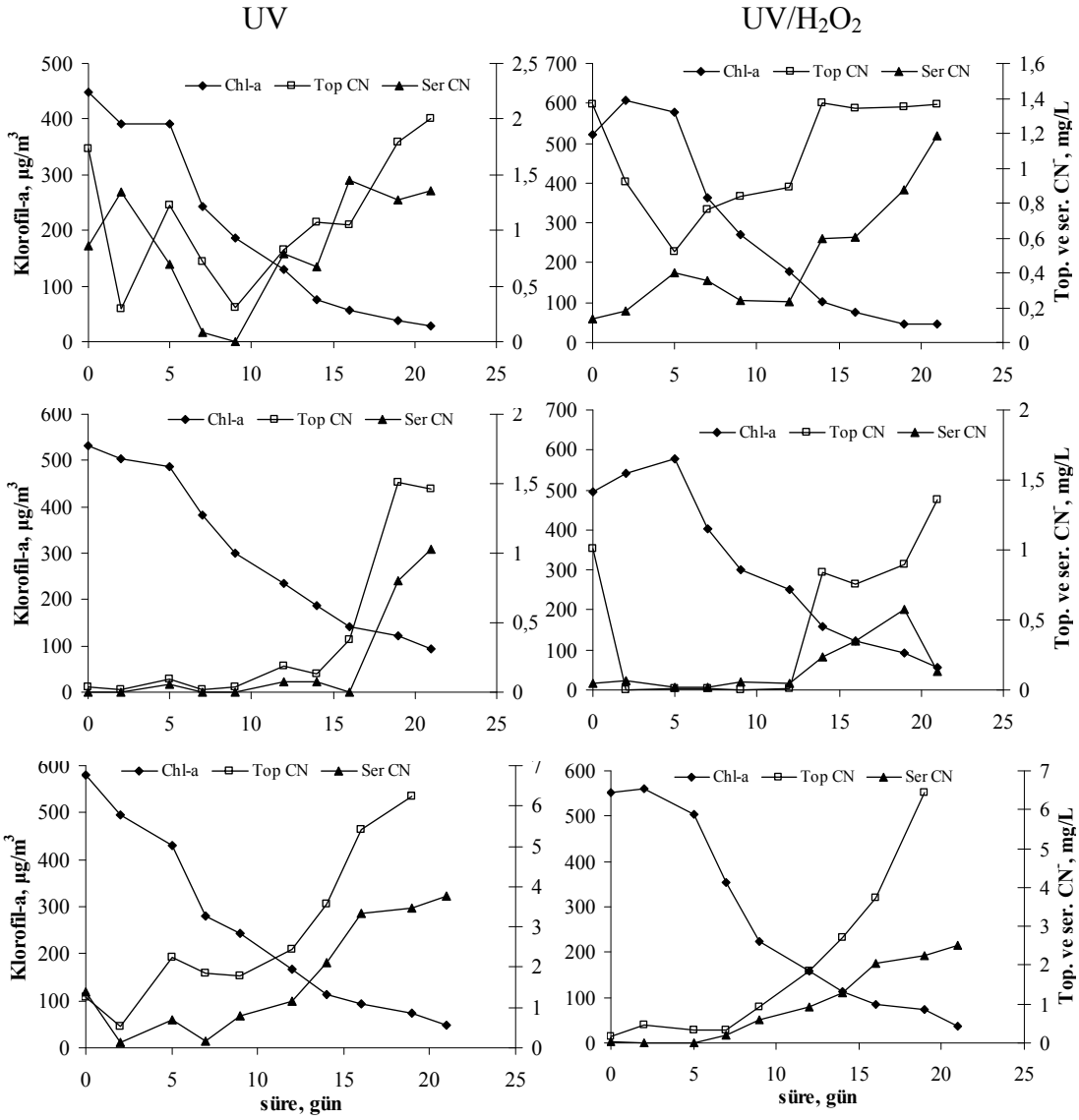


Şekil 4.118. Fotolitik oksidasyon sonrası sürekli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a* ve TP'un değişimi.

(üst sıra: $[Zn(CN)_4]^{2-}$, orta sıra: $[Cu(CN)_3]^{2-}$, alt sıra: $[Fe(CN)_6]^{4-}$)

$[Cu(CN)_3]^{2-}$ reaktörlerinde sisteme giren siyanürün giderildiği, sistemde birikmediği görülmektedir. Besleme çözeltisindeki toplam CN^- 6 mg/L civarında iken sistemde deney sonunda 1,5 mg/L civarında birikim olduğu görülmektedir. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ reaktörlerinde ise başlangıçtan itibaren ortamda CN^- iyonlarının artış

göstermeye başladığı görülmektedir. Sisteme giriş suyundaki toplam CN^- 10-12 mg/L civarındayken deney sonunda reaktörlerde 6,5 mg/L civarında birikim olduğu görülmektedir. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ reaktörlerinde kesikli sistem uygulamasında olduğu gibi diğer reaktörlere kıyasla daha az giderim sağlandığı görülmektedir. Böylece kesikli ve sürekli sistemde ulaşılan sonuçlar birbirleriyle tutarlıdır.



Şekil 4.119. Fotolitik oksidasyon sonrası sürekli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a*, toplam CN^- ve serbest CN^-'ün değişimi.

(üst sıra: $[Zn(CN)_4]^{2-}$, orta sıra: $[Cu(CN)_3]^{2-}$, alt sıra: $[Fe(CN)_6]^{4-}$)

Reaktörler doldur-boşalt sistemiyle beslendiği için hergün 20 mL karışık sıvı

atılmakta, oksidasyon işleminden geçmiş Me-CN kompleksi ve besinden oluşan 20 mL çözelti ilave edilmektedir. Her bir reaktör için kütle dengesi kurulduğunda sisteme giren, çıkan ve alg biyokütlesi tarfından tüketilen miktarlar belirlenebilmektedir. Örneğin $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin direkt fotolizi sonrasında besleme çözeltisiyle sisteme hergün 0,16 mg CN^- verildiği 21 günlük deney süresi sonunda ise toplam miktarın 3,36 mg olduğu bilinmektedir. Reaktörde 2 mg/L CN^- biriktiğinden 500 mL hacimli reaktörde biriken miktar 1 mg'dır. Sistemden hergün atılan karışık sıvıyla yaklaşık olarak 0,19 mg CN^- sistemden uzaklaştığına göre sistemde alg biyokütlesi tarafından 2,17 mg CN^-'ün tüketildiği belirlenmektedir. Bu,

Birikim= Giren madde miktarı – Çıkan madde miktarı ± Reaksiyon

şeklinde ifade edildiğinde $[Zn(CN)_4]^{2-}$'nin direkt fotolizi sonrasında toplam CN^- iyonlarının giderim eşitliği yazılabilir.

$1\ mg\ CN^-_{biriken} = 3{,}36\ mg\ CN^-_{sisteme\ giren} - 0{,}19\ mg\ CN^-_{atılan} - 2{,}17\ mg\ CN^-_{tüketilen}$

Diğer reaktörler için de benzer şeklide eşitlikler oluşturularak kütle dengesi hesaplamaları aşağıda verilmiştir.

$[Zn(CN)_4]^{2-}$ - UV/H_2O_2 reaktörü;
$0{,}7\ mg\ CN^-_{biriken} = 3{,}36\ mg\ CN^-_{sisteme\ giren} - 0{,}19\ mg\ CN^-_{atılan} - 2{,}47\ mg\ CN^-_{tüketilen}$

$[Cu(CN)_3]^{2-}$ - UV reaktörü;
$0{,}75\ mg\ CN^-_{biriken} = 2{,}81\ mg\ CN^-_{sisteme\ giren} - 0{,}08\ mg\ CN^-_{atılan} - 1{,}98\ mg\ CN^-_{tüketilen}$

$[Cu(CN)_3]^{2-}$ - UV/H_2O_2 reaktörü;
$0{,}7\ mg\ CN^-_{biriken} = 2{,}52\ mg\ CN^-_{sisteme\ giren} - 0{,}08\ mg\ CN^-_{atılan} - 1{,}74\ mg\ CN^-_{tüketilen}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$ - UV reaktörü;
$3{,}1\ mg\ CN^-_{biriken} = 4{,}2\ mg\ CN^-_{sisteme\ giren} - 0{,}48\ mg\ CN^-_{atılan} - 0{,}62\ mg\ CN^-_{tüketilen}$

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ - UV/H_2O_2 reaktörü;

3,25 mg $CN^-_{biriken}$ = 5 mg $CN^-_{sisteme\ giren}$ – 0,34 mg $CN^-_{atılan}$ – 1,41 mg $CN^-_{tüketilen}$

Bu bulgulara göre aynı sürede tüketilen CN^- miktarı açısından ön işlemden geçmiş Me-CN kompleksi beslenen alg reaktörleri $[Zn(CN)_4]^{2-}$ > $[Cu(CN)_3]^{2-}$> $[Fe(CN)_6]^{4-}$ şeklinde sıralanmaktadır. Bu sıralama hem direkt fotoliz sonrası hem de fotolitik peroksidasyon sonrası alg reaktörlerinde aynıdır, ancak fotolitik peroksidasyon ön işleminden geçirilmiş komplekslerde algin CN^- tüketme performansı daha yüksektir.

Şekil 4.120'de görüldüğü gibi $[Fe(CN)_6]^{4-}$ konsantrasyonlarının her iki reaktörde de benzer durum sergilediği görülmektedir. Başlangıçta giderim gözlenen reaktörlerde alg biyokütlesinin miktarının azalmasına bağlı olarak meydana gelen mikrobiyal aktivite azalması sisteme sürekli olarak verilen $[Fe(CN)_6]^{4-}$'ni tolere edemeyerek sistemde birikmesine neden olmaktadır. CN^- için yapılan kütle dengesi $[Fe(CN)_6]^{4-}$ için de kurulmuştur.

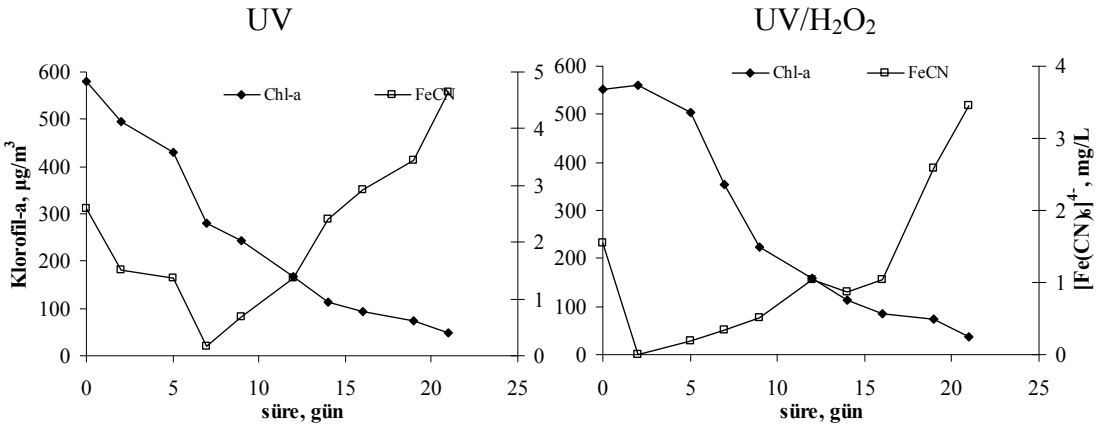
$[Fe(CN)_6]^{4-}$ - UV reaktörü;

2,3 mg $[Fe(CN)_6]^{4-}_{biriken}$ = 28,56 mg $[Fe(CN)_6]^{4-}_{sisteme\ giren}$ – 0,37 mg $[Fe(CN)_6]^{4-}_{atılan}$ – 25,89 mg $[Fe(CN)_6]^{4-}_{tüketilen}$

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ - UV/H_2O_2 reaktörü;

2,4 mg $[Fe(CN)_6]^{4-}_{biriken}$ = 8,3 mg $[Fe(CN)_6]^{4-}_{sisteme\ giren}$ – 0,2 mg $[Fe(CN)_6]^{4-}_{atılan}$ – 5,7 mg $[Fe(CN)_6]^{4-}_{tüketilen}$

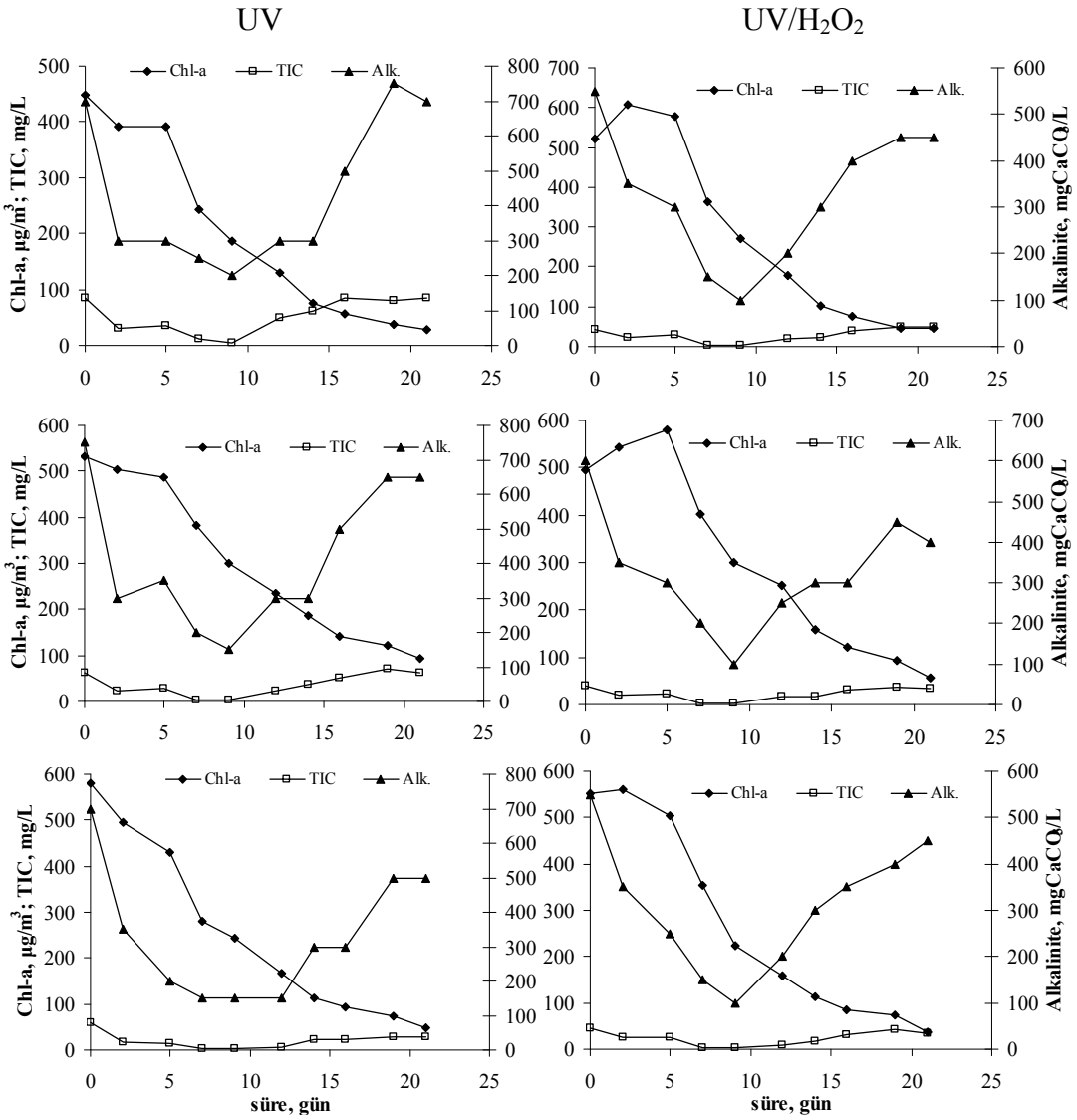
Direkt fotoliz sonrasında alg reaktörüne verilen $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin %91'inin, fotolitik peroksidasyonda ise %69'unun giderildiği görülmektedir (Şekil 4.120). Her iki reaktörde de başlangıçta hızlı bir şeklide tüketilen $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin, sisteme sürekli giriş olması ve alg biyokütlesinin giderek azalması sonucu yeterli tüketimin gerçekleşememesi sebebiyle sistemde birikmeye başladığı görülmektedir.



Şekil 4.120. Fotolitik oksidasyon sonrası sürekli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a* ve $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nin değişimi.

HCO_3^-'tan kaynaklanan alkalinitenin ve TIC'un tüm reaktörlerde benzer davranış sergilediği görülmektedir (Şekil 4.121). İlk 10 günde alkalinitenin azaldığı daha sonra azalan mikrobiyal aktivite nedeniyle sistemde birikmeye başladığı bu nedenle de konsantrasyon artışı meydana geldiği görülmektedir. TIC'da ilk 7 günde giderim gözlendiği daha sonra ise HCO_3^- ve CN^- artışına paralel olarak TIC konsantrasyonları artış göstermiştir. Oysa kesikli sistemde sürekli bir giriş olmadığı için konsantrasyon artışı gözlenmemişti. Burada ilk 10 günlük süre kesikli sistemle benzerlik göstermektedir.

Me-CN komplekslerinin fotolitik oksidasyonu sonucunda açığa çıkan ağır metallerin değişimlerine bakıldığında Zn^{2+} ve Cu^+ iyonlarının değişiminde oksidasyon türünün önemli bir farklılığa neden olmadığı görülmektedir. Fe^{2+} iyonlarında ise deney süresi sonunda sistemde biriken konsantrasyonlar açısından farklılık olduğu, fotolitik peroksidasyon işlemi sonrası alg reaktörlerinde Fe^{2+}'nın sistemde daha az biriktiği dolayısıyla daha fazla giderim olduğu görülmektedir (Şekil 4.122). Kinetik verilerle de benzer sonuç bulunduğundan kesikli sistemle sürekli sistem arasında tutarlılık mevcuttur. Bu da önerilen sistemin uygulanabilirliğini güçlendirmektedir.



Şekil 4.121. Fotolitik oksidasyon sonrası sürekli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a*, TIC ve alkalinitenin değişimi.

(üst sıra: $[Zn(CN)_4]^{2-}$, orta sıra: $[Cu(CN)_3]^{2-}$, alt sıra: $[Fe(CN)_6]^{4-}$)

Zn^{2+} değişimlerine göre hem direkt fotoliz sonrası hem de fotolitik peroksidasyon sonrası alg reaktörlerinde ilk 15 gün süresince sistemde birikim olmadığı, 15 günden sonra Zn^{2+} konsantrasyonlarının artış göstermeye başladığı görülmektedir. Cu^{+} konsantrayonlarının da reaktördeki artışı ilk 10 gün yavaş bir hızla gerçekleşmekte, daha sonra hızlı bir şekilde artmaktadır. Fe^{2+} iyonları da benzer durum sergilemekte, ilk 10 günde önemli bir artış gözlenmeyen Fe^{2+} iyonları alg biyokütlesinin miktarının azalmasıyla birlikte sistemde artmaya başlamaktadır.

$[Zn(CN)_4]^{2-}$ - UV reaktörü;

0,15 mg $Zn^{2+}_{biriken}$ = 2,1 mg $Zn^{2+}_{sisteme\ giren}$ – 0,01 mg $Zn^{2+}_{atılan}$ – 1,94 mg $Zn^{2+}_{tüketilen}$

$[Zn(CN)_4]^{2-}$ - UV/H_2O_2 reaktörü;

0,11 mg $Zn^{2+}_{biriken}$ = 2,1 mg $Zn^{2+}_{sisteme\ giren}$ – 0,02 mg $Zn^{2+}_{atılan}$ – 1,97 mg $Zn^{2+}_{tüketilen}$

$[Cu(CN)_3]^{2-}$ - UV reaktörü;

1,9 mg $Cu^{+}_{biriken}$ = 2,31 mg $Cu^{+}_{sisteme\ giren}$ – 0,35 mg $Cu^{+}_{atılan}$ – 0,06 mg $Cu^{+}_{tüketilen}$

$[Cu(CN)_3]^{2-}$ - UV/H_2O_2 reaktörü;

1,65 mg $Cu^{+}_{biriken}$ = 2,1 mg $Cu^{+}_{sisteme\ giren}$ – 0,28 mg $Cu^{+}_{atılan}$ – 0,17 mg $Cu^{+}_{tüketilen}$

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ - UV reaktörü;

2,72 mg $Fe^{2+}_{biriken}$ = 1,5 mg $Fe^{2+}_{sisteme\ giren}$ + 6,8 mg $Fe^{2+}_{sistemde\ oluşan}$ – 0,37 mg $Fe^{2+}_{atılan}$ – 5,21 mg $Fe^{2+}_{tüketilen}$

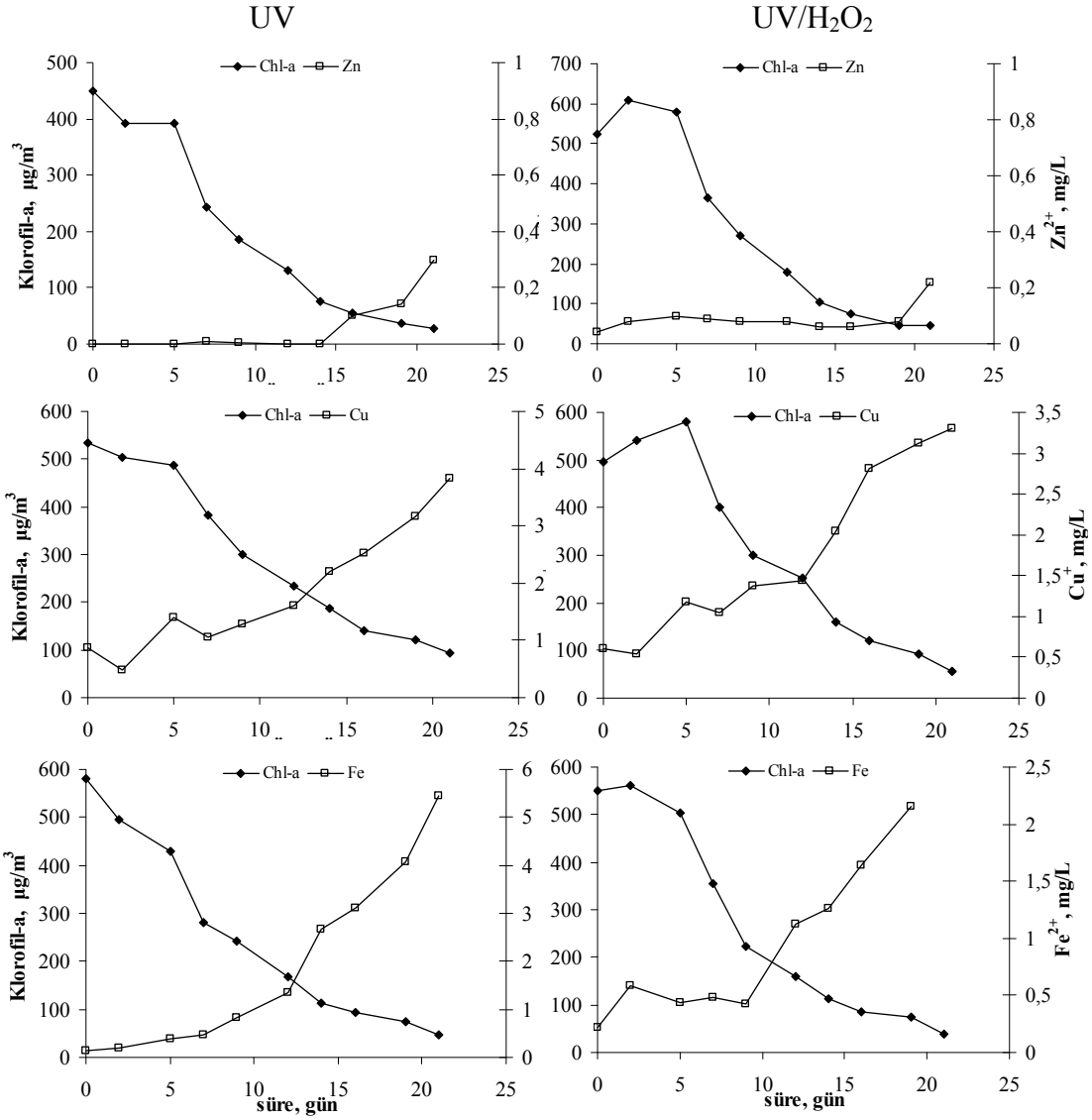
$[Fe(CN)_6]^{4-}$ - UV/H_2O_2 reaktörü;

1,1 mg $Fe^{2+}_{biriken}$ = 1,8 mg $Fe^{2+}_{sisteme\ giren}$ + 1,5 mg $Fe^{2+}_{sistemde\ oluşan}$ – 0,16 mg $Fe^{2+}_{atılan}$ – 2,04 mg $Fe^{2+}_{tüketilen}$

Ön işlemden geçmiş Me-CN kompleksi beslenen alg reaktörlerinin, aynı süre zarfında hem direkt fotoliz hem de fotolitik peroksidasyon sonrasında metal giderim miktarları $[Fe(CN)_6]^{4-}$ > $[Zn(CN)_4]^{2-}$ > $[Cu(CN)_3]^{2-}$ olarak sıralanmaktadır. Alg biyokütlesinin metal tüketim performansı, $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ve $[Cu(CN)_3]^{2-}$ fotolitik peroksidasyon ön işleminden, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ direkt fotoliz ön işleminden geçirildiğinde daha yüksektir.

Kesikli sistemde olduğu gibi deney sonunda alg biyokütlesinin kompozisyonunun değiştiği ve yeni türlerin oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.123). $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ve $[Cu(CN)_3]^{2-}$ reaktörlerindeki görünüşler birbiri ile benzerlik göstermekte, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ reaktörlerinde daha küçük boyutlu *microcystis* yapılarının oluştuğu gözlenmektedir. Ancak hangi tür olursa olsun deney sonunda klorofil-*a* konsantrasyonları azalmasına rağmen sistemde hala alg biyokütlesinin var olduğu

görülmektedir. Bu nedenle de alg biyokütlesi azalma göstermesine karşın tüm reaktörlerde giderim sağlandığı gözlenmektedir.



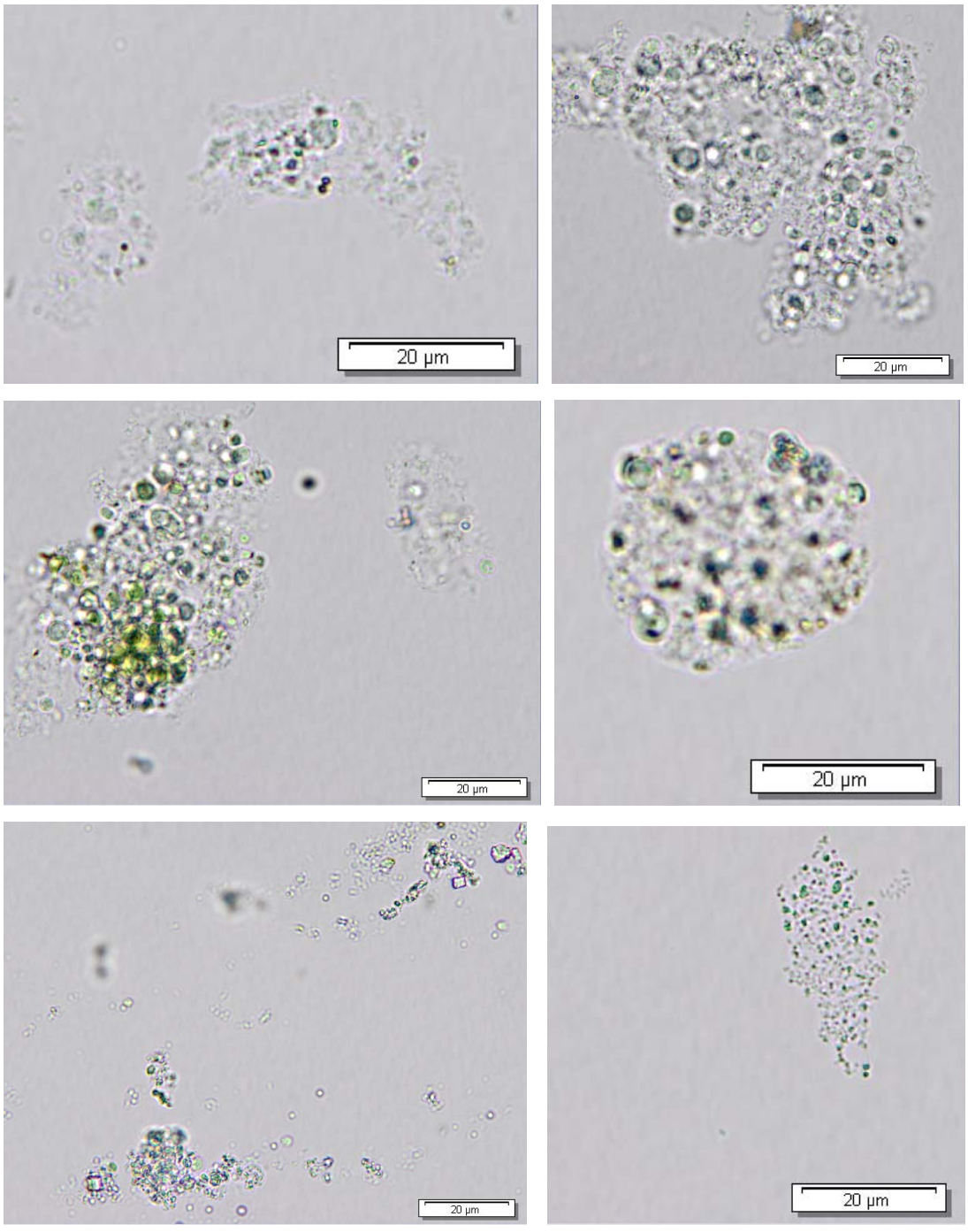
Şekil 4.122. Fotolitik oksidasyon sonrası sürekli beslenen alg reaktörlerinde klorofil-*a* ve ağır metallerin değişimi.

(üst sıra: $[Zn(CN)_4]^{2-}$, orta sıra: $[Cu(CN)_3]^{2-}$, alt sıra: $[Fe(CN)_6]^{4-}$)

Alg biyokütlesinin sürekli olarak artış göstermesi durumunda gerçekleşen giderim oranlarının arttırılması mümkün olacaktır. Bu nedenle de sisteme yapılan beslemeler daha düşük konsantrasyonlarda tutularak ve alg biyokütlesinin adaptasyon süresi uzatılarak biyokütle artışı sağlanabilir. Adaptasyon işlemi ardışık adaptasyon şeklinde de uygulanarak sistem performansının artışı sağlanabilir. Alg biyokütlesinin siyanür ve metale adaptasyonu ayrı ayrı sağlandıktan sonra arıtımın

uygulanacağı Me-CN kompleksine adaptasyon sağlanması klorofil-*a* artışına imkan verebilir. Ayrıca başlangıçta sistemde mevcut alg biyokütlesinin miktarının arttırılması da algin Me-CN kompleksine olan toleransını arttırabilir.

UV UV/H_2O_2



Şekil 4.123. Fotolitik oksidasyon sonrası sürekli beslenen alg reaktörlerinde deney sonunda alg biyokütlesinin mikroskop altında görünüşü.

(üst sıra: $[Zn(CN)_4]^{2-}$, orta sıra: $[Cu(CN)_3]^{2-}$, alt sıra: $[Fe(CN)_6]^{4-}$)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmada $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Cu(CN)_3]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ komplekslerinin fotolitik oksidasyon ön işleminin alg reaktörüne kombine edildiği sistemde arıtılabildiği ortaya konmuştur. Bu ana amaca ulaşabilmek için kombine sistemi oluşturan fotolitik oksidasyon ve alg reaktörü ana bileşenlerinin herbirinde komplekslerin davranışının incelendiği kısımlarda da literatüre katkı sağlayabilecek bulgulara ulaşılmıştır. Bu sebeple aşağıda öncelikle bu bulgulara yer verilmiştir.

Literatürde siyanürün CN^- formunun UV ışıkla giderilemediği öne sürülürken, bu çalışmada pH (10,5) ve süre (180 dk) ayarlaması yapıldığında %95'lere ulaşan bir verimle giderilebildiği, uygun pH'da peroksit ilavesiyle de verim arttırılırken sürenin önemli oranda kısaltılabildiği belirlenmiştir.

Metal-siyanür komplekslerinin fotolitik oksidasyon ön işlemine tabi tutulmalarındaki temel amaç bu oksidasyon ile kompleksleri bileşenlerine ayırmaktır. Çünkü alg biyokütlesinin bu iyonları kompleks halindeyken gidermede başarılı olamadığı bu çalışmada ortaya konmuştur. Kompleks iyonlarını bileşenleri olan metal ve CN^- iyonlarına ayrıştırma amacıyla direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon ön işlemi önerilmektedir. Ancak çalışmalar göstermiştir ki UV aydınlatma süresi, pH ve H_2O_2 dozu doğru ayarlanmazsa ya hiç parçalanma sağlanmayacak ya da parçalanma sonrası açığa çıkan CN^- oksitlenerek tamamen giderilebilecektir. Arıtımda hedefin sadece CN^- gidermek olması durumunda her üç komplekste de bunu sağlayan koşullara bu çalışmada ulaşılmıştır. Ancak asıl hedef hem CN^- hem de metal gidermek ve bunu, zaten birçok tesiste mevcut olan atık barajlarında alglerle sağlamak olduğundan kompleksi sadece iyonlarına ayrıştırabilen koşullar seçilmiştir. $[Zn(CN)_4]^{2-}$ pH 12'de direkt fotolizle ayrışabilmekte, 0,25 mM H_2O_2 ile bu ayrışmanın süresi 14-15 kat kısaltılabilmektedir (420 dk'dan 30 dk'ya). H_2O_2 dozunun arttırılması ayrışmayı CN^- arıtımına götürmektedir. Orta kuvvetli kompleks olan $[Cu(CN)_3]^{2-}$ de her iki UV ışığında pH 12'de Cu^+ ve CN^- iyonlarına ayrışabilmiştir. UVA'da daha yüksek ayrışma sağlanabilmektedir. 0,5 mM gibi düşük dozda H_2O_2 eklemesiyle ayrışma hızlandırılarak 240 dk'dan 10 dk'ya düşürülebilmiştir. Artan H_2O_2 dozu ayrışmanın ötesinde CN^- arıtımı sağlamaktadır.

Kuvvetli kompleksin ($[Fe(CN)_6]^{4-}$) ayrışması için bazik pH'larda pH değişiminin önemli etkisi görülmediğinden pH ayarlaması önerilmemiştir. Diğer iki kompleksten farklı olarak $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nde parçalanma daha düşük seviyede olup (%27) UVC ışık daha yüksek başarı sağlamıştır. Peroksit diğerlerine kıyasla oldukça yüksek dozda (60 mM) etkli olmuş ve daha uzun süre gerektirmiştir.

Fotolitik peroksidasyonda peroksit bir yandan kompleksi parçalarken bir yandan da CN^- giderimine yol açmaktadır ve CN^- giderimi daha hızlıdır. Bu nedenle fotolitik peroksidasyonda CN^- artış oranları kıyaslanabilir değildir. $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ve $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyonunda peroksitin varlığı CN^- açığa çıkış hızının artmasına, $[Fe(CN)_6]^{4-}$'nde ise azalmasına neden olmaktadır.

Çalışılan koşullarda Me-CN kompleksi ayrıştırılsa bile CN^-'ün son ürüne kadar dönüşmediği ve metallerde en fazla %32'ye kadar azalma sağlandığı belirlenmiştir. Bu nedenle çalışılan hiçbir koşulda fotolitik oksidasyon yeterince başarılı değildir. Fotolitik oksidasyonda CN^- artış hızları, açığa çıkan CN^- yüzdeleri ve metal giderim oranları bakımından Me-CN komplekslerinin zayıf, orta ya da kuvvetli olmasının parçalanma üzerine bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Fotolitik oksidasyon çalışmalarında genelde UVC önerilmiştir. Ancak UVC'nin güç gereksinimi ($3{,}615 \times 10^{-4}$ W/cm^2) UVA'ya ($2{,}418 \times 10^{-4}$ W/cm^2) göre daha fazladır ve UVA lambanın UVC lambaya göre ömrü 5 kat daha fazladır. Üç kompleksin direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyonundan oluşan toplam 6 çalışmanın 3 tanesinde kompleksi bileşenlerine ayrıştırmada UVA lambanın daha etkili olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin enerji gereksinimi direkt fotoliz işleminde $[Cu(CN)_3]^{2-} > [Zn(CN)_4]^{2-} > [Fe(CN)_6]^{4-}$, fotolitik peroksidasyonda $[Fe(CN)_6]^{4-} > [Zn(CN)_4]^{2-} > [Cu(CN)_3]^{2-}$ şeklinde sıralanmaktadır. En fazla enerji gereksinimi $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin direkt fotolizinde (13,1 mJ/cm^2), en az enerji gereksinimi $[Cu(CN)_3]^{2-}$'nin fotolitik peroksidasyondadır (0,22 mJ/cm^2).

Çalışmanın ikinci ana bölümü alg reaktöründe arıtımdır. Çalışılan alg kültürünün siyanüre, Me-CN komplekslerine ve komplekslerin yapısındaki metal iyonlarına karşı davranışı incelenmiştir. CN^- eşik seviyesi 30 mg/L, metal (Zn, Cu, Fe) eşik seviyesi 5 mg/L bulunmuştur. CN^- %95'in üzerinde verimle giderilebilmektedir. CN^- ve metal giderimi görünür birinci derece reaksiyon kinetiğine uymaktadır.

$[Zn(CN)_4]^{2-}$ ön işlemden geçmeden alg reaktörüne verildiğinde sistemdeki Zn^{2+} ve CN^- gideriminin hız sabiti sırasıyla 0,314 1/gün ve 0,428 1/gün'dür. $[Zn(CN)_4]^{2-}$ fotolitik oksidasyon ön işlemi sonrasında alg reaktörüne beslendiğinde bu değerler maksimum 1,390 1/gün ve 2,286 1/gün seviyesine kadar çıkarılabilmiştir. CN^-, 5-7 gün sürede %99,9'un üzerinde verimle giderilmiştir.

$[Cu(CN)_3]^{2-}$ ön işlemden geçirilmeden alg reaktörüne verildiğinde Cu^+ ve CN^- giderim hız sabitleri sırasıyla 0,190 1/gün ve 0,501 1/gün iken ön işlemden geçirildiğinde maksimum 1,040 1/gün ve 1,610 1/gün değerlerine ulaşılmıştır. Fotolitik peroksidasyon ön işlemiyle CN^- giderimi, 5 günde %99,9'un üzerinde bulunmuştur.

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ ön işlemden geçirilmeden alg reaktörlerine verildiğinde Fe^{2+} ve CN^- için giderim hız sabitleri 0,150 1/gün ve 0,596 1/gün'dür. Ön işlem uygulandığında bu değerlerin maksimum 0,963 1/gün ve 1,344 1/gün'e yükseldiği bulunmuştur. CN^- fotolitik peroksidasyon ön işlemi sonrasında 7 günde %94 verimle giderilmiştir. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ giderim hız sabiti de ön işlemle 1,387 1/gün'den 1,980 1/gün'e yükselmiştir.

Metaller tek başına iyon halinde alg reaktörüne verildiğinde meq cinsinden metal tüketim hızları $Fe^{2+}>Zn^{2+}>Cu^+$, metal giderim kinetiğinde hız sabitleri ise $Zn^{2+}>Cu^+>Fe^{2+}$ sıralamasındadır. Me-CN kompleksleri ön UV oksidasyonundan geçmeden veya UV ön oksidasyon sonrasında alg reaktörüne verildiğinde kinetik hız sabitleri sıralaması aynıdır. Direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon sonrası kesikli beslenen alg reaktörlerinde CN^- ve metal giderim hız sabitleri sıralaması $[Zn(CN)_4]^{2-}>[Cu(CN)_3]^{2-}>[Fe(CN)_6]^{4-}$ şeklinde olup giderim hızı zayıf kompleksten kuvvetli komplekse doğru azalmaktadır. Fotolitik peroksidasyon ön işleminden geçirilerek alg reaktörlerine verilen Me-CN komplekslerinin arıtımının, direkt fotoliz ön işlemine göre daha kısa sürede ve daha yüksek verimle gerçekleştiği, dolayısıyla daha başarılı olduğu belirlenmiştir.

Tüm reaktörlerde Me-CN komplekslerine maruz kalan alg biyokütlesinin başlangıç kompozisyonuna göre değiştiği özellikle ön işlemden geçmemiş Me-CN kompleksi beslenen reaktörlerde alg hücrelerinin iyice bozulduğu *microcystis* yapılarının oluştuğu belirlenmiştir. Alg reaktörlerine artan dozlarda Me-CN kompleksi dozlanarak şok yükleme yapıldığında, yüklemenin hemen sonrasında ve

yükleme dozu arttırıldığında alg biyokütlesinin kompleksi tolere edemeyerek azaldığı belirlenmiştir. Fotolitik oksidasyon ön işlemi sonrasında alg kültürünün hücre yapısı ve yeşil alg hücresi sayısı bakımından daha sağlıklı olduğu gözlenmiştir.

Me-CN komplekslerine fotolitik oksidasyon ön işleminin alg reaktörlerine kombine edilmesi, giderim performansı, arıtım süresi, CN^-'ün zararsız son ürünlere dönüşebilmesi avantajları ile bu yöntemi uygulanabilir hale getirmektedir.

Bu çalışmanın devamında yapılacak çalışmalarda diğer zayıf, orta ve kuvvetli Me-CN komplekslerinin de aynı yöntemlerle arıtılabilirliği araştırılabilir. Me-CN komplekslerinin sadece peroksit ile oksidasyonu yapılarak alg reaktörleriyle kombinasyonunda arıtılabilirliği incelenebilir. Fotolitik oksidasyon uygulamalarında diğer bir UV ışık olan UVB lamba ile oksidasyon çalışmaları yapılarak tüm UV ışıkların kıyaslaması yapılabilir. Alg biyokütlesinin daha detaylı incelemesi yapılarak hücre yapısında meydana gelen değişiklikler ayrıntılı bir şekilde ortaya koyulabilir. Ayrıca çalışan her bir Me-CN kompleksi için uygulanan oksidasyon yöntemlerinin maliyet analizi yapılarak çalışmanın maliyeti konusunda sayısal veriler elde edilebilir.

6. KAYNAKLAR

Akçil, A. 2002. Cyanide control in tailings pond: Ovacık Gold Mine, Turkey. Proceeding SWEMP. Octeber 7-10, 437-441.

Akçil, A., Karahan, A.G., Ciftci, H. ve Sagdic, O. 2003. Biological treatment of cyanide by natural isolated bacteria (*Pseudomonas sp*.). *Minerals Engineering* **16,** 643–649.

Akçil, A. 2003. Destruction of cyanide in gold mill effluents: Biological versus chemical treatments. *Biotechnology Advances* **21** 501– 511.

APHA, AWWA, WEF 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Ed.; American Public Health Association, Washington D.C., USA.

Arceivala, S.J., Lokshminarayana, S.S., Alagarsamy, S.R. ve Sostry, C.A. 1970. *Waste Stabilization Ponds, Desing, Construction & Operation in India*, Central Public Health Engineering Research Institute, Nagpur, India.

Aslan, Ş., Karapınar Kapdan, İ. 2006. Batch kinetics of nitrogen and phosphorus removal from synthetic wastewater by algae. *Ecological Engineering,* **28**, 64-70.

Aydıner, C. ve Kobya, M. 1999. Sıvı membran teknolojisi ile sulu ortamdaki siyanür iyonlarının çift yönlü taşınımı. Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III, Cilt I, 18-19 Kasım, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü, Gebze/Kocaeli. 148- 158.

Barriga-Ordonez, F., Nava-Alonso, F. ve Uribe-Salas, A. 2006. Cyanide oxidation by ozone in a steady-state flow bubble column. *Minerals Engineering* **19** 117–122.

Barsanti, L., Gualtieri, P. 2005. Algae Anatomy, Biochemistry and Biotechnology. ISBN-13:978-0-8493-1467-4, USA.

_____ 2004. BAT Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities. European Commission, Directorate-General JRJ Joint Research Centre, Institute For Prospective Technological Studies, Sustainability in Industry, Energy and Transport, European Ippc Bureau.

Bolton, J.R. 2001. Ultraviolet Applications Handbook, Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canada. p.40.

Bolton, J.R. 1999. Light compendinum-ultraviolet principles and applications. Inter-American Photochemical Society Newsletter, Vol.22(2), November 1999.

Bolton, J., Cater, S. 1994. Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: an introduction. In: *Aquatic and Surface Photochemistry*. CRC Pres, Inc., Boca Raton, Fl.

Bose, P., Bose, M.A. ve Kumar, S. 2002. Critical evaluation of treatment strategies involving adsorption and chelation for wastewater containing copper, zinc and cyanide, *Advances in Environmental Research* **7** (2002) 179-195.

Brinne, A. 2000. Phylogenetic Studies of Metal Cyanide Degrading Bacteria in Gold Mine Tailins Dams. Yüksek Lisans tez Projesi, ISSN 1401-2138, Avustralya.

Dictor M. C., Brunet F. B., Morin D., Borines A. ve Clarens M. 1997. Biological treatment of gold ore cyanidation wastewater in fixed bed reactor, *Environmental Polution*, Vol: 87, No: 3, p. 287-294.

Dilek F.B., Taplamacıoğlu, H., Tarlan, E. 1999. Color and AOX removal from pulping effluents by algae. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **52**(4), 585-591.

Donato, D.B., Nichols, O., Possingham, H., Moore, M., Ricci, P.F., Noller, B.N. 2007. A critical review of the effects of gold cyanide-bearing tailings solutions on wildlife. *Environment International* **33** (2007) 974-984.

Dube, M.G., MacLatchyb, D.L., Kiefferb, J.D., Glozierc, N.E., Culpd, J.M. ve Casha, K.J. 2005. Effects of metal mining effluent on Atlantic salmon (*Salmo salar*) and slimy sculpin (*Cottus cognatus*): using artificial streams to assess existing effects and predict future consequences. *Science of the Total Environment* **343,** 135-154.

Eckenfelder, W.W. 2000. Industrial Water Pollution Control, 3rd Ed., McGrow-Hill, Printed in Singapore, p. 584.

Entwisle, T.J, Sonneman, J.A., Lewis, S.H. 1997. Freshwater Algae in Australia. ISBN 0 646 31408 4, Australia.

EPA 1971. Method 352.1 Nitrogen, Nitrate (Colorimetric, Brucine).

Figueira, M.M., Volesky, B. ve Ciminelli V.S.T. 1996. Assesment of interference in biosorption of a heavy metal. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.54, No. 4, 344-350.

Galvez, J.B., Rodriguez, S.M. 2003. Solar Detoxification. UNESCO Document, 246p.

Gonzalez, M.C., Braun, A.M., Prevot, A.B., Pelizzetti, E. 1994. Vacuum-ultraviolet (VUV) Photolysis of Water: Mineralizaton of Attrazine. *Chemosphere*, **28**, 2121-2127.

Gonzalez, L.E., Canizares, R.O. ve Baena, S. 1997. Efficiecy of ammonia and phosphorus removal from a colombian agroindustrial wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus dimorphus*. PII: S0960-8524 (97) 00029-1.

Göçhan C. 1998. Endüstriyel Atıksulardaki İkili Ağır Metal İyonu Karışımlarının Tutuklanmış *Chlorella vulgarise* Biyosorpsiyonunun Dolgulu Kolon Reaktörde İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Müh. ABD, Ankara.

Gök, Z., Yel, E. 2009. Heavy metal uptake kinetics of microalgae in aquatic media. The 4th IASME/WSEAS International Conference on Water Resources, Hydraulics & Hydrology (WHH'09), Proceedings, ISSN: 1790-2769, ISBN: 978-960-474-057-4, Cambridge, England, 23-26 February 2009, pp. 175-179.

Graham, L. E. ve Wilcox, L. W. 2000. Algae, ISBN: 0-13-660333, USA.

Gürbüz, F., Çiftçi, H., Akçil, A. ve Karahan, A.G. 2004. Microbial detoxification of cyanide solutions: a new biotechnological approach using algae. *Hydrometallurgy* **72** 167–176.

Han, B., Shen, Z. ve Wickramasinghe, S.R. 2005. Cyanide removal from industrial wastewaters using gas membranes. *Journal of Membrane Science* **257** 171–181.

Holan, Z.R., Volesky, B. ve Prasetyo, I. 1993. Biosorption of Cadmium by Biomass of Marine Algae. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 41, 819-825.

İpekoğlu, Ü. Ve Mordoğan, H. 1993. Altın üretim tesislerindeki siyanürün türleri, toksik etkileri ve atık barajındaki davranışı. *Madencilik*, Volume XXXII, No.1.

Johnson, C.A., Grimes, D.J., Leinz, R.W., Breit, G.N. ve Rye, R.O. 2001. The critical importance of strong cyanocomplexes in the remedation and decommissioning of cyanidation heap leach operations. The Proceeding of a Symposium Held At Annual Meeting of TMS (The Minerals, Metals & Mateials Society) New Orleans, Louisiana February 12-15, 35-49.

Kitiş, M., Akçil, A., Karakaya, E., Yiğit, N.O. 2005. Destruction of cyanide by hydrogen peroxide in tailings slurries from low bearing sulphidic gold ores. *Minerals Engineering* **18** (2005) 353-362.

Knowles, C.J. ve Bunch, A.W. 1986. Microbial cyanide metabolism. *Adv Microb Physiol*, **27**:73-111.

Kuhn, D.D. ve Young, T.C. 2005. Photolytic degradation of hexacyanoferrate (II) in aqueous media: The determination of the degradation kinetics. *Chemosphere* **60** 1222–1230.

Köse M. 1997. Cevher zenginleştirme atık sularındaki siyanürleri parçalama yöntemleri", Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 10. Kongresi, 11-15 Mayıs. Ankara. 149-162.

Larsen, M., Trap, S., Pirandello, A. 2004. Removal of cyanide by woody plants. *Chemosphere* **54** (2004) 325-333.

Lo´pez-Sua´rez, C.E., Castro-Romero, J.M., Gonza´lez-Rodrı´guez, M.V., Gonza´lez-Soto, E., Pe´rez-Iglesias, J., Seco-Lago, H.M., Ferna´ndez-Solı´s, J.M. 2000. Study of the parameters affecting the binding of metals in solution by *Chlorella vulgaris*. *Talanta* **50** (2000) 1313–1318.

Maeda, S. ve Sakaguchi, T. 1990. Accumulation and detoxification of toxic metal element by algae. In: *Introduction to Applied Phycology*, I. Akatsuka (Ed.), SBP Academic Publishing by, The Hague, pp. 109-136.

Mahiroğlu, A., Yel, E., Sevimli, M.F. 2009. Treatment of combined acid mine drainage (AMD)—Flotation circuit effluents from copper mine via Fenton's process. *J.of Hazardous Materials*, **166**, 782-787.

Martinez, M.E., Sanchez, S., Jimenez, J.M., El Yousfi, F., Munoz, L. 2000. Nitrogen and phosphorus removal from urban wastewater by the microalga *Scenedesmus obliquus*. *Bioresource Technology* **73** (2000) 263-272.

Matsumura, M. ve Kojima, T. 2003. Elution and decomposition of cyanide in soil contaminated with various cyanocompounds. *Journal of Hazardous Materials,* **B97** 99–110.

Mayo A.W. 1997. Effects of temperature and pH on the kinetic growth of unialga *Clorella vulgaris* cultures containing bacteria. *Water Environment Research* **69**(1), 64-72.

Megharaj, M., Pearson, H.W., Venkateswarlu, K. 1992. Removal of nitrogen and phosphorus by immobilized cells of *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus bijugetus* isolated from soil. *Enzyme Microb. Technol.*, Vol.14, 656-658.

Mehling, P. 1989. Fate of cyanide in abandoned tailings ponds. *Proceeding of the International Sypmosium on Tailings and Effluent Management* 269-279.

Metcalf&Eddy 2003. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. McGraw-Hill International Editions. ISBN 0-07-041878-0 ISBN 0-07-112250-8 (ISE)

Mudder, T.I, Botz, M.M, Smith, A. (co-editors) 2001. The cyanide compendium, published by Mining Journal Books, London, England.

Mudliar, R., Umare, S.S., Ramteke, D.S., Wate, S.R. 2009. Energy efficient-Advanced oxidation process for treatment of cyanide containing automobile industry wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 164, Issues 2-3, 30 May 2009, Pages 1474-1479.

Munoz, R. and Guieysse, B. 2006. Algal-bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: A Rewiew, *Water Research*, Vol. 40, 2006, pp.2700-2815.

Muyssen, B.T.A., Janssen, C.R. 2001. Zinc acclimation and its effect on the zinc tolerance of *Raphidocelis subcapitata* and *Chlorella vulgaris* in laboratory experiments. *Chemosphere* **45** (2001) 507-514.

Nyholm, N. 1978. A mathematical model for growth of phytoplankton. *Mitt. Internat. Verein. Limnol.*, Vol.21, 1978, pp.193-206.

Osathaphan, K., Boonpitak, T., Laopirojana, T., Sharma, V. K. 2008. Removal of cyanide and zinc–cyanide complex by an ion-exchange process. Water Air Soil Pollut (2008) **194**:179-183.

Önal, G., Yüce, A.E. ve Karahan, S. 1995. Türkiye'de Altın Madenciliği, Yurt Madenciliği Geliştirme Vakfı Yayınları, ISBN: 975-7946-03-6.

Parga, J.R. ve Cocke, D.L. 2001. Oxidation of cyanide in a hydrocyclone reactor by chlorine dioxide. *Desalination* **140** 289-296.

Patil,Y.B. ve Paknikar, K.M. 2000. Development of a process for biodetoxification of metal cyanides from waste waters. *Process Biochemistry*, **35** 1139–1151.

Pena-Castro, J.M., Martinez-Jeronimo, F., Esparza-Garcia, F. ve Canizares-Villnueva, R.O. 2004. Heavy metal removal by the microalgae scenedesmus incrassatulus in continuous cultures. *Bioresource Technology* **94** 219-222.

Perales-Vela, H.V., Pen˜a-Castro, J.M., Can˜izares-Villanueva, R.O. 2006. Heavy metal detoxification in eukaryotic microalgae, *Chemosphere* **64** (2006) 1-10.

Prat, C., Vicente, M., Esplugas, S. 1988. Treatment of bleaching waters in the paper industry by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Wat. Res.* Vol.22, No. 6, pp. 663-668.

Raybuck, S. A. 1992. Microbes and microbial enzymes for cyanide degradation. *Biodegradation*. **3**:3–18.

Robinson, P.K., Reeve, J.O., Goulding, K.H. 1989. Phosphorus uptake kinetics of immobilized *Chlorella* in batch and continuous-flow culture. *Enzyme Microb. Technol.*, Vol.11, 590-596.

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

Rosenfeldt, E.J., Linden, K.G., Canonica, S., von Gunten, U. 2006. Comparison of the efficiency of $OH^{\bullet}$ radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O_3/H_2O_2 and UV/H_2O_2. *Water Research* **40** (2006) 3695-3704.

Sarla, M., Pandit, M., Tyagi D.K., Kapoor, J.C. 2004. Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical proses. J.of Hazardous Materials, B116: 49-56.

Schneegurt, M., Jain, J., Menicucci , J., Brown, S., Kemner, K., Garofalo, D.F., Quallick , M., Neal , C., ve Kulpa , C. 2001. Biomass byproductsf for the remediation of wastewaters contaminated with toxic metals. *Environ. Sci. Technol*. **35**,3786-3791.

Schwarzenbach, R., Gschwend, P., Imboden, D. 2003. Photochemical transformation reactions. In: *Environmental Organic Chemistry*. Wiley, New York.

Scott, J.S. 1989. The treatment of gold mill effluents-an update. *Proceeding of the International Sypmosium on Tailings and Effluent Management* 257-267.

Skowrońska, B.P. 2001. Phytochelatin production in freshwater algae *Stigeocloniumi i*n response to heavy metals contained in mining water; effects of some environmental factors. *Aquatic Toxicology* **52** 241–249.

Snell F., ve Snell C. 1949. Colorimetric Methods of Analysis Including Some Turbidimetricand Nephelometric Methods, 21 th Edition, D.Van Nostrand company, INC, Canada.

Stasicka, Z., Wasielewska, E. 1997. Photosubstisution and photoredox behaviour of cyanometallates: reaction models. *Coord. Chem. Rev.,* **159** (1997) 271-294.

Stengel, D.B., McGrath, V., Morrison, L.J. 2005. Tissue Cu, Fe and Mn concentrations in different-aged and different functional thallus regions of three brown algae from western Ireland. Estuarine, *Coastal and Shelf Science* **65** (2005) 687-696.

Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y. 1997. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler. DEÜ Müh. Fakültesi Yayınları, No: 153.

Şengül, F., Müezzinoğlu, A. 1997. *Çevre Kimyası*. DEÜ Müh. Fakültesi Yayınları, No:228.

Tarlan, E., Önen, V., Yılmaz, Z. 2006. Ham ve asit aktif killer ile çinko-siyanür $[Zn(CN)_4]^{2-}$ kompleksi adsorsiyonu, 10. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 07-09 Haziran 2006, İstanbul, sa: 43-50.

Tarlan, E. ve Önen, V. 2005. Doğal Zeolit ve Sepiyolitin Metal Siyanür Kompleksleri Giderimindeki Etkinlikleri. TUBİTAK YDBAG 103Y026 No'lu Araştırma Projesi.

Tien, C.J. 2002. Biosorption of metal ions by freshwater algae with different surface characteristics. *Process Biochemistry* **38** (2002) 605-613.

Ting, Y.P., Lawson, F. ve Prince, I.G. 1990. Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*: II. multi-ion situation. *Biotechnology and Bioengineering* **37,** 445-455.

Toprak, H., 1998. *Atıksu Stabilizasyon Havuzlarının ve Mekanik Lagünlerin Tasarım, İnşaat ve İşletme Esasları*, DEÜ Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, ISBN: 975-441-115-8, İzmir.

Travieso, L, Pellon, A., Benitez, F., Sanchez, E., Borja, R., Farrill, N.O. ve Weiland, P. 2002. BIOALGA Reactor: Preliminary studies for heavy metals removal, *Biochemical Engineering Journal* **12** 87-91.

Tüzün, İ., Bayramoğlu, G., Yalçın, E., Başaran, G., Çelik, G. Ve Arıca, M.Y. 2005. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. *Journal of Environmental Management* **77** 85-92.

Unkroth, A., Wagner, V., Sauerbrey, R. 1997. Laser-assisted photochemical wastewater treatment. *Water Sci. and Technol*., **35,** 181-188.

United States Patent 2006. Patent No: US 7,114,514 B2.

Van Hille, R.P., Boshoff, G.A., Rose, P.D.,. Duncan, J.R. 1999. A continuous process for the biological treatment of heavy metal contaminated acid mine water. *Resources, Conservation and Recycling* **27,** 157–167.

Vilchez, C., Garbayo, I., Lobato, M.V. ve Vega, J.M. 1997. Microalgae-mediated chemicals Production and wastes removal. *Enzyme and Microbial Technology* **20**, 562-572.

White, D.M., Pilon, T.A. ve Woolard, C. 2000. Biological treatment of cyanide containing wastewater. *Wat. Res.* **34**(7), 2105-2109.

Wilde, E.W ve Benemann, J.R. 1993. Bioremoval of heavy metals by the use of microalgae. *Biotech Adv*. **11**, 781-812.

Young, C.A. 2001. Remediation technologies for the management of aqueous cyanide species. The Proceeding of a Symposium Held At Annual Meeting of TMS (The Minerals, Metals & Mateials Society) New Orleans, Louisiana February 12-15, 175-193.

Young, C.A. ve Jordan, T.S. 1995. Cyanide remediation: Current and past technologies. Proceedings of The 10th *Annual Conference on Hazardous Waste Research*, 104-129.

Yüce E. ve Önal G. 1997. Altın Madenciliği ve Çevre. Ankara.

Żbikowski, R., Szefer, P., Latała, A. 2007. Comparison of green algae *Cladophora sp*. and *Enteromorpha sp*. as potential biomonitors of chemical elements in the southern Baltic. *Science of the Total Environment* **387** (2007) 320–332.

Zheng, A., Zombak, D.D., Luthy, R.G., Sawyer , B., Lazouskas, W., Tata, P., Delaney, M.F., Zilitinkevitch, L., Sebroski, J.R., Swartling, R.S., Drop, S.M. Ve Flaherty, J.M. 2003. Evaluation and testing of analytical methods for cyanide species in municipal and ındustrial contaminated waters. *Environ. Sci. Technol*., **37**, 107-115.

ÖZGEÇMİŞ

Zehra (YILMAZ) GÖK 1979 yılında Silifke'de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Silifke'de, lise öğrenimini Ankara'da tamamladı. Lisans öğrenimini 2001 yılında Dokuz Eylül Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde tamamladı. 2002 yılında Selçuk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2004 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisansını tamamladı ve aynı yıl Doktora öğrenimine başladı.