

T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ İLE SULARDAN ÇİNKO GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Selma GÜZEL

DANIŞMAN
Prof. Dr. Levent ALTAŞ

AKSARAY, 2019

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 142301417 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, Selma GÜZEL tarafından hazırlanan "**EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ İLE SULARDAN ÇİNKO GİDERİMİ**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir

Danışman: Prof. Dr. Levent ALTAŞ
Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin CÜCE
Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Dr. Öğr. Üyesi İsmail ŞİMŞEK
Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 22/05/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

Doç. Dr. Mehmet Ali HINIS
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orijinalliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Selma GÜZEL

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi, deneyim ve desteğini esirgemeyen, değerli görüş ve düşünceleri ile yol gösteren çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Levent ALTAŞ'a, çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni destekleyen, sevgilerini ve ilgilerini üzerimden hiç eksik etmeyen, beni her konuda yüreklendiren babam Emin GÜZEL'e ve annem Elif GÜZEL'a, canım kardeşim Mehmet Ali GÜZEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Selma GÜZEL

AKSARAY, 2019

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR ..... **i**
İÇİNDEKİLER ..... **ii**
ÖZET ..... **iv**
ABSTRACT ..... **v**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **vi**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **vii**
SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **viii**
1. GİRİŞ **1**
2. LİTERATÜR ÖZETİ **4**
2.1 Ağır Metaller 4
2.1.1 Ağır metallerin çevresel etkileri 4
2.1.2 Ağır metallarin sağlık üzerine etkileri 5
2.2 Ağır Metallerin Toksisitesi 6
2.3 Çinko (Zn) 6
2.4 Ağır Metal Giderim Yöntemleri 7
2.4.1 İyon değiştirme 8
2.4.2 Elekrodiyaliz 8
2.4.3 Kimyasal çöktürme 9
2.4.4 Adsorpsiyon 9
2.4.5 Membran prosesler 10
2.4.5.1 Ultrafiltrasyon 10
2.4.5.2 Hiperfiltrasyon (ters osmoz) 10
2.5 Emülsiyon Sıvı Membran (ELM) Tekniği 11
2.5.1 Emülsiyon sıvı membran bileşenleri 11
2.5.1.1 Yüzey aktif madde 12
2.5.1.2 Ekstrakte edici (taşıyıcı) madde 13
2.5.1.3 Organik çözücü madde 14
2.6 Sıvı Membran Sistemlerinde Taşınım Mekanizmaları 15
2.6.1 Tip 1 taşınım 15
2.6.2 Tip 2 taşınım 15
2.7 ELM Sistemlerinin İşletilmesi 17
2.7.1 ELM tekniğinnin uygulamaları 18
2.7.2 ELM sisteminin avantajları 20
2.7.3 ELM sisteminin dezavantajları 20
2.7.3.1 Kırılma 20
2.7.3.2 Şişme 21
3. MALZEME ve YÖNTEM **25**
3.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Madde ve Çözeltiler 25
3.2 Analiz Yöntemleri 26
3.2.1 Kullanılan cihazlar ve araçlar 26
3.2.2 ICP-OES metodu ve uygulamaları 26
3.2.3 ICP-OES cihazı ile çinko analizi 27
3.3 Emülsiyon Sıvı Membran Sistemi 27
3.3.1 Emülsiyon faz oluşturma kademesi 27
3.3.2 Arıtım kademesi 28

4. BULGULAR ve TARTIŞMA 31
4.1 Sıyırıcı Bileşen Türü 31
4.2 İç Sucul Faz Sıyırıcı Bileşen Konsantrasyonunun Çinko Giderimi Üzerine Etkisi 33
4.3 İç Sucul Faz İle Membran (Organik) Faz Bağımlı Hacimsel Oranlarının Çinko Giderimine Etkisi 34
4.4 Membran (Organik) Faz Yüzey Aktif Bileşen Miktarının Çinko Giderimine Etkisi 37
4.5 Membran Faz Taşıyıcı (Ekstraktant-İyon Değiştirici) Bileşen Miktarı 39
4.6 Membran Faz Çözücü Bileşenlerinin Birbirine Bağımlı Hacimsel Oranları 41
4.7 Farklı Hacimsel Oranlarda Çözücü Bileşen Karışımları 44
4.8 Membran Faz Farklı Çözücü Bileşenleri 46
4.9 Emülsifikasyon Hızı ve Süresi 48
4.10 Emülsifikasyon Hızı ve Süresinin Farklı Kombinasyonları 50
4.11 Reaktör Karıştırıcı Hızı 52
4.12 Dış Sucul (Besleme-Sürekli) Faza Organik ve İnorganik Ligand İlavesinin Çinko Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi 55
4.13 Maliyeti Minimum Seviyelerde Tutularak Oluşturulan ELM Sisteminin Çinko Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi 56
4.14 Sistem İşletme Maliyeti Dikkate Alınmadan Mevcut Tecrübeler Işığında Yapılan Çalışmalar 58
4.14.1 Sistem işletme maliyeti dikkate alınmadan membran faz hacimsel oranlarının farklı kombinasyonları ile yapılan çalışmalar 59
4.14.2 Sistem işletme maliyeti dikkate alınmadan membran faz hacimsel oranlarının farklı kombinasyonları ve karıştırıcı hızına bağlı yapılan çalışmalar 61
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 64
KAYNAKLAR 66
ÖZGEÇMİŞ 71

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ İLE SULARDAN ÇİNKO GİDERİMİ

Selma GÜZEL

Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Levent ALTAŞ

ÖZET

Bu çalışmada, farklı disiplinlerde ekstraksiyon temelinde kullanılan Emülsiyon Sıvı Membran (ELM) tekniği ile sulardan çinko giderimi çalışılmıştır. Bu amaçla ELM sistemini oluşturan parametreler (iç sucul faz bileşeni, hacmi, derişimi; membran faz bileşenleri, hacmi, derişimleri; emülsifikasyon hızı ve süresi; dış sucul faz bileşen derişimi; karıştırma hızı ve süresi) incelenmiştir. ELM sistemlerinde dış sucul faz iyonu çinko, iç sucul faz sıyırıcı bileşeni sülfirik asit, membran faz çözücü bileşeni toluen, parafin, mineral yağ karışımı, yüzey aktif bileşeni SPAN80(sorbitan monooleat) ve taşıyıcı bileşen D2EHPA(di-2-etilhekzilfosfat) kullanılmıştır. Belirtilen parametrelerin derişim, miktar ve türlerinin sulardan çinko giderimine etkileri incelenmiş olup; fiziksel, kimyasal ve ekonomik faktörler dikkate alınarak optimum değerler belirlenmiştir.

1 mg/L dış sucul faz Çinko (Zn^{2+}) derişiminin hedeflendiği deneysel çalışmalar sonucunda; 0.48 mL SPAN80, 0.2 mL D2EHPA, 4 mL Toluen, 17 mL Parafin'den oluşturulmuş 22 mL membran faz hacmi; 1N sülfirik asitten oluşturulmuş 18 mL iç sucul faz hacmi; 10000 rpm emülsifikasyon hızı ve 1 dk emülsifikasyon süresi ve 300 rpm reaktör karıştırma süresi optimum değerler olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çinko giderimi, emülsiyon sıvı membran tekniği

Mayıs, 2019; 71 sayfa

M.Sc. THESIS

REMOVAL OF ZINC IONS FROM WATERS USING EMULSION LIQUID MEMBRANE TECHNIQUE

Selma GÜZEL

Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Levent ALTAŞ

ABSTRACT

In this study, zinc removal from water was studied by using Emulsion Liquid Membrane (ELM) technique which is used on different extraction disciplines. For this purpose, the parameters of ELM system (internal aquatic phase component, volume, concentration; membrane phase components, volume, concentrations; emulsification rate and time; external aquatic phase component concentration; mixing speed and time) were examined. In the ELM systems, external aquatic phase ion zinc, internal aquatic phase scraper component sulfuric acid, membrane phase solvent component toluene, paraffin, mineral oil mixture, surfactant component SPAN80 (sorbitan monooleate) and carrier component D2EHPA (di-2-ethylhexylphosphate) were used. The effects of the mentioned parameters on the zinc removal from water were investigated. physical, chemical and economic factors were taken into consideration and optimum values were determined.

1 mg/L external aquatic phase Zinc (Zn^{2+}) concentration as a result of experimental studies aimed at; 22 mL membrane phase volume of 0.48 mL SPAN80, 0.2 mL D2EHPA, 4 mL Toluene, 17 mL Paraffin; 18 mL internal aquatic phase volume formed from 1N sulfuric acid; 10000 rpm emulsification rate and 1 min emulsification time and 300 rpm reactor mixing time were determined as optimum values.

Keywords: Zinc removal, emulsion liquid membrane technique

May, 2019; 71 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Çinko giderimine yönelik bir ELM sistem şeması. 16
Şekil 2.2. İki tip taşınım mekanizmanın şematik gösterimi. 16
Şekil 2.3. ELM prosesinin şematik diyagramı. 17
Şekil 2.4. Hidratlanmış yüzey aktif madde yoluyla ELM sistemindeki şişme mekanizması. 23
Şekil 2.5. Ters çevrilmiş miseller yoluyla ELM sistemlerindeki şişme mekanizması. 23
Şekil 2.6. Karıştırma yoluyla şişme mekanizması. 24
Şekil 3.1. Bir emülsiyon sıvı membran sisteminin şematik gösterimi. 27
Şekil 3.2. Emülsiyon sıvı membran teşekkülü ve kullanımı. 28
Şekil 3.3. Reaktör kabı ve karıştırıcının şematik gösterimi ve fotoğrafı 29
Şekil 4.1. İç sucul faz sıyırıcı bileşen türüne göre çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi. 32
Şekil 4.2. İç sucul faz derişiminin çinko giderim verimine etkisi. 34
Şekil 4.3. Farklı iç sucul/membran faz hacimsel oranlarına göre çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi. 36
Şekil 4.4. Yüzey aktif bileşen miktarlarına göre çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi. 38
Şekil 4.5. Farklı membran faz taşıyıcı (ekstraktant-iyon değiştirici) bileşen miktarına çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi. 40
Şekil 4.6. Membran çözücü bileşenlerinin farklı miktarına çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi. 43
Şekil 4.7. Organik çözücü madde miktarlarına göre çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi. 46
Şekil 4.8. Membran faz farklı çözücü madde miktarlarına göre çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi. 48
Şekil 4.9. Emülsifikasyon hızı ve süresine göre çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi. 50
Şekil 4.10. Emülsifikasyon hızı ve süresinin farklı kombinasyonlarına göre dış sucul faz çinko konsantrasyonlarının zamanla değişimi. 52
Şekil 4.11. Reaktör karıştırıcı hızına göre dış sucul faz çinko konsantrasyonlarının zamanla değişimi. 54
Şekil 4.12. Maliyet minimum seviyede tutularak oluşturulan ELM sistemlerine göre çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi. 57
Şekil 4.13. Sistem maliyeti dikkate alınmadan oluşturulan ELM sistemlerine göre çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi. 59
Şekil 4.14. Sistem maliyeti dikkate alınmadan membran faz hacimsel oranlarının farklı kombinasyonlarına göre çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi. 61
Şekil 4.15. Sistem maliyeti dikkate alınmadan membran faz hacimsel oranlarının farklı kombinasyonlarına ve karıştırıcı hızına göre çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi. 63

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Temel endüstrilerden atılan metal türleri..... 5
Çizelge 3.1. Çinko gideriminde çalışılan ELM sistem parametreleri..... 30
Çizelge 4.1. Farklı iç sucul faz bileşenleriyle oluşturulan ELM sistemleri ve çinko giderimine etkisinin incelendiği deney setleri ve sonuçları..... 32
Çizelge 4.2. İç sucul faz sıyırıcı bileşen konsantrasyonunun çinko giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney setleri ve sonuçları. 33
Çizelge 4.3. İç sucul faz ile membran (organik) faz bağımlı hacimsel oranlarının çinko giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney setleri ve sonuçları. 35
Çizelge 4.4. Membran faz yüzey aktif bileşen konsantrasyonunun çinko giderimine etkisinin incelendiği deney setleri ve sonuçlar..... 37
Çizelge 4.5. Farklı membran faz taşıyıcı (ekstraktant-iyon değiştirici) bileşen miktarının çinko giderimine etkisinin incelendiği deney setleri ve sonuçlarının incelendiği deney setleri. 40
Çizelge 4.6. Membran faz çözücü bileşen hacimsel oranları değiştirilerek oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametrelerinin incelendiği deney setleri ve sonuçları. 42
Çizelge 4.7. Membran faz çözücü bileşen çifti hacimsel oranlarına göre oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametrelerinin incelendiği deney setleri ve sonuçları. 45
Çizelge 4.8. Membran faz farklı çözücü bileşenleri kullanılarak oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametrelerinin incelendiği deney setleri ve sonuçları. 47
Çizelge 4.9. Emülsifikasyon hızı ve süresi değiştirilerek oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametreleri..... 49
Çizelge 4.10. Emülsifikasyon hızı ve süresinin farklı kombinasyonları kullanılarak oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametreleri..... 51
Çizelge 4.11. Reaktör karıştırıcı hızının değiştirilerek oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametreleri..... 53
Çizelge 4.12. Dış sucul (besleme-sürekli) faza organik ve inorganik ligand ilavesi kullanılarak oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametreleri..... 55
Çizelge 4.13. İşletme maliyeti minimum seviyelerde tutularak oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametreleri..... 57
Çizelge 4.14. İşletme maliyeti dikkate alınmadan çinko giderimini hızlandırılması amaçlanarak oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametreleri..... 58
Çizelge 4.15. İşletme maliyeti dikkate alınmadan taşıyıcı hacmi değiştirilerek oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametrelerinin incelendiği deney setleri. 60
Çizelge 4.16. İşletme maliyeti dikkate alınmadan taşıyıcı hacmindeki değişim ve karıştırıcı hızına bağlı olarak oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametreler..... 62

SİMGELER VE KISALTMALAR

Cd	Kadmiyum
Cr	Krom
Cu	Bakır
D2EHPA	di (2-etil hekzil) fosfat
dk	Dakika
ELM	Emülsiyon Sıvı Membran
Fe	Demir
Hg	Civa
L	Litre
mg	Miligram
mL	Mililitre
Mn	Mangan
Ni	Nikel
Pb	Kurşun
pH	Çözeltideki hidronyum iyonu molar konsantrasyonunun eksi logaritması (-log[H+])
ppm	Parts per million, mg/L
rpm	Devir/dk
s	Saniye
t	Zaman
TOC	Toplam organik karbon
Zn	Çinko

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artması kullanılan su miktarlarındaki yükselişi beraberinde getirmiştir. İhtiyacın karşılanabileceği su kaynakları son derece sınırlıdır. Bununla birlikte endüstriyel ve ticari faaliyetlerin hızla artması sonucu oluşan katı ya da sıvı atıklar su kalitesinin bozulmasına sebep olmaktadır. Mevcut suyun miktar ve kalitesinin korunması veya kontrol edilmesi son derece önemlidir [1].

Canlıların yaşaması için hayati öneme sahip olan su; tüm canlı varlıkların, tüm biyolojik ve insani fonksiyonların devamını sağlar. Dünyadaki toplam su miktarı 1.4 milyar km^3'tür. Bu suların %97.5'i okyanuslarda ve denizlerde tuzlu su olarak, %2.5'i ise nehir ve göllerde tatlı su olarak bulunmaktadır. Bu kadar az olan tatlı su kaynaklarının da %90'ının kutuplarda ve yeraltında bulunması sebebiyle insanoğlunun kolaylıkla yararlanabileceği elverişli tatlı su miktarının ne kadar az olduğu anlaşılmaktadır.

Su kirliliği kaynaklarına göre; tarımsal faaliyetler, sanayi ve yerleşim alanlarından kaynaklanan kirlilik olarak üç grupta toplanabilir. Tarımsal faaliyetlerin neden olduğu kirlilik içinde, özellikle, bitki besin maddeleri ile koruma ilaçlarının yarattığı kirlilik, toprak erozyonundan kaynaklanan kirlilik ve hayvansal atıkların yarattığı kirlilik önem taşımaktadır. Sanayi faaliyetlerden kaynaklanan su kirliliği, sanayi atıkları içinde bulunan çeşitli kirleticilerin suya karışmalarıyla oluşmaktadır. Su kirliliği özellik bakımından; kimyasal, fiziksel, fizyolojik, biyolojik ve radyoaktif kirlilik olarak beş grup altında incelenebilir [2].

Nüfusun hızla artışı ile evsel ve endüstriyel atıkların artması, zirai gübre kullanımı ve tarım ilaçları, yaygınlaşan turizm faaliyetleri, küresel ısınmanın sonucu olarak oluşan iklim değişiklikleri ile tüm su kaynaklarımız kirlenme tehlikesi ile karşı karşıyadır. Su kirliliği genellikle, kentsel atıklardan, sanayiden, tarımsal faaliyetlerden, taşımacılık, termik ve nükleer santrallerden kaynaklanır [3]. Su genellikle, çoğunlukla insan faaliyetlerinden kaynaklanan kirlilikten etkilenen başlıca çevre ortamıdır. İnsan faaliyetleri sonucunda çevre üzerinde meydana gelen olumsuz etkiler sucul ortamı olumsuz etkilemekte, ağır metaller ve yüksek konsantrasyonlu metalik bileşiklerin alıcı ortamlarda birikmesine neden olmaktadır.

Yer kabuğunun doğal bileşeni olan ağır metaller biyolojik ve ısı etkisi ile bozunur olmadığından çevrede birikmektedirler. Genellikle yoğunluğu 4,5 g/cm^3'ten büyük, 65 metalik elementi kapsayan ve organizmalar üzerinde toksik etki gösteren grup ağır metal olarak tanımlanır. Eser miktarlarda besin zinciri, içme suyu ve hava yolu ile insan vücuduna girebilen ağır metallerden bazıları ((bakır (Cu), selenyum (Se), çinko (Zn)), insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için gereklidir[4]. Bununla birlikte, eser miktarda dahi toksik etki gösterebilen kadmiyum (Cd), krom (Cr), civa (Hg) ve kurşun (Pb) gibi ağır metaller canlılar için gerekli değildir [5].

Sanayileşmenin arttığı günümüzde endüstri bölgelerindeki ağır metal kirliliklerinden kaynaklanan zehirlenmeler ilk kez Japonya'da tespit edilmiş ve hava, toprak ve suda ağır metallerin bulunma oranlarının sağlık açısından büyük öneme sahip olduğu ortaya koyulmuştur.

Endüstriyel atıkların çoğu Çinko(Zn), Nikel(Ni), Kadmiyum(Cd), Demir(Fe) ve Krom(Cr) gibi metal iyonları içerir [6-8].

Ekolojik sistemde istenmeyen derişimde bulunan ağır metaller ekolojik dengeyi bozar. Dengeye zarar veren bu maddelerin sisteme girmeden önce bertaraf edilmesi gerekmektedir. Sulardan ağır metallerin giderilmesi amacıyla çok sayıda yöntem uygulanmaktadır. Ağır metallerin giderimi konusundaki araştırmalar günümüzde hızla devam etmektedir. Ağır metallerin giderim yöntemleri; Kimyasal Çöktürme, Adsorbsiyon, İyon Değiştirme, Memban Filtrasyonu ve Emülsiyon Sıvı Membran Tekniği (ELM) dir.

Ektraksiyon işlemine dayanan ve hidrokarbonların fraksiyonlanmasında, hidrometalurji ve ilaç mühendisliğinde ve biyoloji ile ilgili mühendisliklerde yaygın olarak kullanılan ELM tekniği son zamanlarda kirleticilerin sulardan ekstrakte edilerek giderilmesine yönelik olarak çevre mühendisliğinde su arıtım alanında henüz lisansüstü seviyede kullanılmaya başlamıştır [9].

Emülsiyon sıvı membranlar (ELM) genelde üç fazdan meydana gelir. Bunlar; dış, membran ve iç fazdır. Ekstrakte edilecek maddeyi (kirletici) dış faz (atıksu) içerir. Fiziksel olarak dış ve iç faz birbirinden membran faz ile ayrılır. Su veya atıksudan

alınan kirletici madde iç sucul fazda geri difüze olamayan formalarına dönüştürülür [10].

Bu çalışmada ELM tekniği ile sulardan çinko giderimi incelenmiş, arıtıma etki eden fiziksel ve kimyasal sistem parametreleri için optimum değerler tespit edilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

İnsanların yaşamsal aktivitelerinin sağlanmasında etkili olan ve çevre kavramını oluşturan üç temel unsur su, hava ve topraktır. Hızlı nüfus artışı, sanayileşme, eski teknolojilerin kullanımı, çarpık kentleşme, zirai aktiviteler çevre kirliliğine neden olabilecek insan kaynaklı başlıca faktörlerdendir. Kaynakların bilinçsiz bir şekilde kullanılması ve çevreye geri verilen parametrelerin çevreyi oluşturan bu temel unsurlar tarafından tolore edilme sınırı aşıldığında çevre kirliliği ortaya çıkar. Endüstriyel faaliyetler çevre kirliliğinin artmasında büyük rol oynarlar. Endüstriyel proseslerden ortaya çıkan toksik kirleticilerin başında yer alan ağır metallerin alıcı ortama bırakılması ekosistemi olumsuz yönde etkiler. Gizli toksisite karakterine sahip olan ağır metaller doğada kalıcıdırlar, çürümezler ya da daha basit yapılara dönüşemezler [11].

2.1 Ağır Metaller

Ağır metal, atom ağırlıkları yüksek olan ve çoğunlukla atom numarası 20'den büyük olan, periyodik sistemin geçiş elementleri grubundaki metaller olarak ifade edilir. Yoğunluğu 5 g/cm^3'ten daha fazla olan fiziki özelliğe sahip elementlerdir.

Ağır metaller, zehirli özellikleri nedeniyle kirletici unsurlar arasında önemli bir yer tutmaktadır. Sularda bulunan organik kirleticiler, biyolojik bozunma sonrasında zaman içerisinde yok olabilirken, ağır metallerin biyolojik bozunma ile zararsız ürünlere dönüşmesi söz konusu değildir. Ağır metaller çok düşük konsantrasyonlarda bile kuvvetli zehir etkisine sahip olup, canlı organizmalar üzerinde ciddi sağlık problemleri yaratabilirler. Ağır metallerin canlı organizmaya etkisi, ağır metalin konsantrasyonu, alınan organizma ve metal iyonun yapısına (çözünürlük değeri kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği) vücuda alınış şekli, çevrede bulunma sıklığına bağlı olarak değişir [12].

2.1.1 Ağır metallerin çevresel etkileri

Ağır metaller, biyolojik olarak bozundurulamazlar ve canlı organizmasında birikmeye meyillidirler. Ağır metallerin bir kısmı yaşamsal faaliyetler için belirli konsantrasyonlarda gerekli olmalarına rağmen, yüksek konsantrasyonlarda çeşitli toksik etkiler gösterirler. Ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi

kirletme etkileri insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Buna rağmen bu elementler endüstride kullanılmakta ve endüstriyel atıklardan belli bir miktar besin zincirine girmektedir. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atık suların ağır metal içeriklerinin, çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir [13,14].

Ağır metallerin ekolojik sistemde yayılımının doğal çevrimlerden daha çok antropojenik faaliyetler sonucu olduğu görülmektedir. Ağır metaller çevreye çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleri gibi endüstriyel faaliyetler sonucu ulaşmaktadır. Endüstriyel atıksuların içme suyu kaynaklarına karışması yoluyla veya ağır metal içeren partiküler maddelerin taşınması yoluyla canlı yaşamı üzerinde etkili olur. çizelge 2.1'de katı, sıvı ve gaz atıklarında ağır metal içeren temel endüstriler verilmiştir[12].

Çizelge 2.1. Temel endüstrilerden atılan metal türleri.

Endüstri	**Cd**	**Cr**	**Cu**	**Hg**	**Pb**	**Ni**	**Sn**	**Zn**
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-Alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretim (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecesine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlanan organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gerekir. Bu metaller biyolojik reaksiyonlara katılmalarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin bakır, hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır [12].

2.1.2 Ağır metallarin sağlık üzerine etkileri

Atıksuların bünyesinde bulunabilecek ağır metaller, organik bileşikler gibi biyolojik olarak bozundurulamazlar. Bazı ağır metallerin yaygın kullanımları onların atıksu içerisinde istenmeyen derişimlerde olmasına yol açar. Bu ağır metallerden sıklıkla karşılaşılanlardan ikisi bakır ve çinkodur. İz derişim düzeyinde olan bakır ve çinko insan vücudunda metabolik faaliyetler için gereklidir. Ancak bu metallerin yüksek

derişimlerde bulunması zehir etkisine yol açar. Çeşitli endüstrilerin atıksularının bünyesinde yüksek miktarda bulunan bu ağır metaller "öncelikli kirleticiler" listelerinde yer almaktadır. Endüstriyel atıksuların yanı sıra çinko ve bakır üretimi de dünya genelinde hayli yüksek orandadır. Bütün bunların sonucunda nihai olarak ulaştıkları ortamlarda bu ağır metaller çevre için önemli kirletici vasıflarını korumaktadır.

Ağır metallerin canlılar üzerindeki etkisi türüne, konsantrasyonuna, etki süresine, canlı türü ve organlarına göre değişiklik gösterir. Ağır metaller eşik konsantrasyonunu aştıklarında toksik etki gösterirler ve metalin çözünürlüğü, kimyasal yapısı, redoks potansiyeli, kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekli ve pH değerine bağlı olarak zararlı etkiler ortaya çıkar. Bu nedenle içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği metal konsantrasyonları sınırlandırılmıştır ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur [12].

2.2 Ağır Metallerin Toksisitesi

Ağır metaller organizmaya; ağız, solunum ve deri yolu ile alınabilmektedir. Organizmaya eser miktarlarda dahi girseler metabolizmadan atılımlarınınn yavaş olması sebebiyle zamanla organizmada birikip tehlikeli doza ulaşırlar. Alındıkları yol, birikim yaptıkları dokunun türünü etkilemekle beraber toksik etkilerinin yarattığı etkileri de yönlendirmektedir. Toksiklik uzun süreler boyunca doğada var olmaktadır. Bazı ağır metaller civa örneğinde olduğu üzere az toksik özelliklerinden doğada daha toksik özellik göstermektedir. Besin zincirine katılan ağır metaller en sonunda insanları etkilemektedir. Metaller sadece değerlilik ve tür olarak değişebilirler ve herhangi bir şekilde herhangi bir metotla degrade edilemezler. Ağır metaller düşük konsantrasyonlarda toksiklik gösterirler: 1-10 (ppm). Bazı güçlü metal iyonları ise civa ve kadmiyum gibi 0.001-0.1 ppm gibi çok düşük konsantrasyonlarda bile toksik olabilmektelerdir [20].

2.3 Çinko (Zn)

Çinko, hemen hemen tüm yiyecek ve içme sularında tuz ve organik bileşik formunda bulunabilen gerekli bir iz elementtir [15]. 3 mg/L'yi geçen çinko seviyeleri suda bulanıklığa ve tatta değişikliğe neden olması sebebiyle tüketici tarafından kabul

edilmeyebilir [15]. Ancak, içme suyunda 20 mg/L'ye kadar olan çinko seviyelerindeki tüketimde herhangi bir hastalık etkisi tespit edilmediğinden WHO tarafından sağlık açısından limit bir değer belirlenmemiştir. Ancak 25 ve 40 mg/L arasındaki çok daha yüksek konsantrasyonlarda bulantı ve kusma görülebilmektedir [16].

Korozyonu önlemek için galvanizlemede kullanılmasının yanı sıra; boya, lastik ürünler, kozmetikler, ilaçlar, yer kaplama malzemeleri, plastikler, mürekkep, sabun, tekstil ürünleri ve elektrik malzemeleri gibi pek çok ürünün hazırlanmasında kullanılabilir. Yerüstü ve yeraltı sularındaki çinko konsantrasyonları normalde sırasıyla 0,01 mg/L ve 0,05 mg/L'nin altındadır [17].

Sudan çinko giderimi için kireçle yumuşatma ile pH 9,5-10 değerlerinde %60 giderim (suda 0,1 mg/L seviyelerine ulaşmak) mümkündür. Alum koagülasyonu ile pH 6,5-7 değerlerinde %30 oranında giderilebilir. Bu yöntemlerin dışında; iyon değişimi, ters osmoz (%96-98) ve elektrodiyaliz yöntemleri de kullanılabilir [18].

2.4 Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Sulardan ağır metallerin giderimi için; iyon değiştirme, kimyasal çöktürme, ters osmoz, membran filtrasyonu, adsorpsiyon ve emülsiyon sıvı membran tekniği gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemle; iyon değiştirme, kimyasal çöktürme, membran filtrasyon, ters osmoz, gibi metotlar genellikle yüksek işletme masrafları gerektirmeleri ve kiömyasal çöktürme sonucu oluşan atık çamurlarının zor işlenir olması, çok miktarda kimyasal gereksinimi gibibirbirine göre avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Sayılan dezavantajlar özellikle düşük metal kontaminasyonu bulunan hacimi büyük endüstriyel atıksuların arıtılmasında daha belirgin olmakta birlikte proses maliyetini de arttırmaktadır. Adsorpsiyon ise rejenerasyon maliyeti ve oluşan yüksek derişimde kirletici içeren sıvının bertarafı gibi dezavantajlarına rağmen herhangi bir ön işlem gerektirmeden, doğal adsorban kullanımı ile yüksek giderim verimi sağladığı için ön plana çıkmaktadır. Adsorpsiyon herhangi bir fazda çözünen maddelerin uygun bir ara yüzey üzerinde toplanması olayıdır [21].

Ağır metallerin ekolojik sistemde derişimlerinin yüksek olması halinde ekolojik denge tehlike altına girer. Dengeye zarar veren bu maddelerin sisteme girmeden önce

bertaraf edilmesi gerekmektedir. Sulardan ağır metallerin giderilmesi için çok sayıda yöntem uygulanmaktadır.

2.4.1 İyon değiştirme

Çözünmeyen bir değiştirme materyaline bağlanmış bir tür iyonun, çözeltideki aynı yükte farklı bir iyonla yer değiştirmesine dayanan prosestir [22].

İyon değiştirme, iyonların çözeltiden katı bir yüzeye ya da katı bir yüzeyden çözeltiye transfer edildiği fiziksel ve kimyasal bir işlemdir. Bu işlem, temelde çözelti içerisindeki iyonların katı bir yüzeyde elektrostatik güçlerle tutulan benzer yüklü iyonlarla değiştirilmesi esasına dayanır. Su arıtımında yaygın olarak sertlik giderimi amacıyla kullanılır. İyon değiştirme yumuşatmanın yanı sıra, baryum, arsenik, krom, flor, nitrat, radyum ve uranyum gibi zehirli veya radyoaktif metallerin giderilmesinde de sıkça kullanılır.

İyon değiştirme metodu özellikle atıksulardaki metal konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda kullanılır. İyon değiştirici reçineler kullanılarak iyon değiştirme işlemi gerçekleşir. Bu işlemde, reçine ile doldurulmuş bir kolondan atık suyun geçirilmesi sağlanır [23].

2.4.2 Elekrodiyaliz

Yarı geçirgen iyon seçici membran kullanarak çözeltinin iyonik komponentlerinin ayrılmasına dayanan bir prosestir [22].

Sularda inorganik iyonların giderimini elektrik potansiyeli etkisi ile sağlayan uygulamalardır. Elektrodiyaliz prosesinde bir seri membrandan yararlanarak iyonların bir hücrede giderimi sağlanırken diğer hücrede konsantre edilmesi beklenir. Proses işleyişi membranın birinin katyonları geçirerek anyonları tutmasıyla sağlanırken diğer membranın anyonları geçirerek katyonları tutmasıyla sağlanır. Katyonlar seçici olarak kullanılan seri membrandan geçerek katod'a hareket ederken bu geçişi anyon seçici membranlar engeller. Aynı şekilde bu etki anyonlar için de geçerlidir.

2.4.3 Kimyasal çöktürme

Bazı ağır metallerin, çeşitli inorganik iyonların ve fosforun çöktürülmesi genellikle alüminyum veya demir tuzları gibi koagülantların ilavesiyle yapılır [22].

Eğer ortamda kompleks yapıcı madde varsa, bu durumda çökelme engellenebilir. Bunun için organiklerle kompleks yapmış ağır metallerin, ilk önce bu kompleks yapıdan kurtarmaları veya serbest hale getirmeleri gerekir. Serbest hale gelen metal daha sonra çökeltme ile atıksudan ayrılabilir. Bu kompleks yapıyı bozmak için mevcut metotlar arasından daha çok klor ve ozonla muamele tercih edilmektedir.

Çökeltme sürekli veya yarı sürekli olabilir. Yarı sürekli çökeltme az miktardaki atıksuların veya değişken karakterli akımların olması durumunda uygun olmaktadır. Büyük ve oldukça üniform atıksuların arıtma işlemlerinde ise sürekli sistem tercih edilmektedir. pH ayarlaması neticesinde oluşulacak çökelti, genellikle sedimentasyon yolu ile sıvıdan ayrılır. Bununla beraber küçük boyutlu katıları atıksudan ayırabilmek için filtrasyon gerekebilir. Böyle durumlarda polielektrolitler kullanılarak çökelme hızı önemli derecede arttırabilir.

Ortaya çıkan çamurun suyu bazı alanlarda çamur kurutma yataklarında giderilmesine karşılık; diğer alanlarda santrifüjleme veya filtrasyon ile giderilmektedir. Bazen, metallerin sözü edilen çamurlardan geri kazanılmaları mümkün olsa bile; çoğu zaman geri kazanma işlemlerinin ekonomik olmaması nedeniyle bu yola gidilmemektedir.

2.4.4 Adsorpsiyon

Atıksularda bulunan, diğer arıtma yöntemleri ile arıtımı güç olan kimyasal maddelerin gözenekli katı madde yüzeyine kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunma işlemine adsorpsiyon denir. İstenilen özellikte su elde etmek amacıyla adsorpsiyon işlemi ara kademelerde uygulanabildiği gibi, biyolojik ve kimyasal arıtmadan sonra da uygulanabilir. Su ve atıksu işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı–katı adsorpsiyondur. Çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikme veya dağılması adsorbat ve çözücünün relatif çekim kuvvetine bağlıdır. Maddelerin sulu çözeltilerden katı adsorbanlar tarafından adsorpsiyon hızı bu prosesin su kalite kontrolü için uygulanmasında önemli bir faktördür.

2.4.5 Membran prosesler

Sulardan çözünmüş bileşenlerin ve koloidal bileşenlerin ayrılmasını içeren çalışmalarda membran arıtım prosesleri tercih edilir. Membranın bir tarafından diğer tarafına basınç, elektriksek potansiyel ile konsantrasyon kaynaklı sürücü kuvvetler vasıyasıyla sağlanır. Membran yapımında kullanılan malzemeler olarak selüloz, asetat aluminyum oksit, seramik içeren malzemeler, polisülfon, poliakrilanitril gösterilir. Membran ayırma prosesleri ters osmoz, ultrafiltrasyon, elektrodiyaliz, crossflow filtrasyon olarak çeşitli proseslerle uygulanır.

2.4.5.1 Ultrafiltrasyon

Çözünmüş ve kolloidal maddelerin uzaklaştırılmasında gözenekli membranların kullanıldığı basınç sürüklemeli membran prosestir [22]. Laboratuvar kalitesinde su saflaştırma, atıksu arıtma, içme suyu arıtma, otomotiv ve tekstil endüstrisinde atık boyanın geri kazanımı, meyve suyu, şarap ve içecek endüstrileri, ters ozmoz için ön arıtma ultrafiltrasyonun kullanım alanları arasındadır.

2.4.5.2 Hiperfiltrasyon (ters osmoz)

Çözeltideki çözünmüş tuzları yüksek basınçta yarı geçirgen bir zar kullanarak filtre eden bir prosestir [22].

Ters osmoz, suyun içindeki istenmeyen tüm mineralleri sudan ayıran ve saf su ve içme suyu teminine yönelik olarak kullanılan membran filtrasyon prosesinin adıdır. Bu sistemler çapraz akışlı olarak çalışırlar. Bilinen anlamda filtrasyon prosesi değildir. Çünkü membran üzerinde suyun geçişine izin veren gözenekler son derece ufaktır. Böyle ufak bir gözenekten sadece su molekülleri ve bazı çok ufak inorganik moleküller geçebilmektedir. Diğer moleküller ise konsantre su fazında sistemden dışarı atılır.

Bu tekniklere ek olarak sıvı membran tekniği de mevcuttur ve en önemlilerindendir. Membranların belirli maddeler için seçicilik göstermesi, diğerlerini reddetmesi yüzyıllardır bilim adamlarının ilgisini çekmiş ve yapay membranların kullanılabilirliği konusu farklı araştırmalara konu olmuştur. Son yıllarda, verimlerinin ve ekonomik avantajlarının yüksek olması, oda sıcaklığında bile

işletilebilmeleri, modüler bir yapıya sahip olmaları, değerli metallerin kazanımını sağlamaları, zehirli son ürünlerin (metaller ve organik moleküller gibi) ayrılması gibi bilim ve teknolojide önemli olan alanlarda getirdikleri avantajlar membran sistemlerinin kullanımını artırmıştır [24].

2.5 Emülsiyon Sıvı Membran (ELM) Tekniği

Membran prosselerde arıtma yöntemleri arasında ELM sistemleri de mevcuttur. Emülsiyon sıvı membranlar (ELM) genelde; dıs, membran ve iç olmak üzere üç fazdan meydana gelir. Dıs faz ekstrakte edilecek maddeyi içerir. Membran faz fiziksel olarak dıs ve iç fazı birbirinden ayırır. İç faz veya alıcı faz ise dıs fazdan alınmıs olan maddeyi geri difüze olamayan formlarına çevirir [10].

Bir ELM prosesi, birbirine karışmayan iki faz arasında bir emülsiyon olusturularak ve ekstraksiyon için bu emülsiyonun üçüncü bir faza (sürekli faz) disperse edilerek hazırlanır [25]

ELM sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su-yağ-su (W/O/W) ve yağ-su yağ (O/W/O) şeklinde oluşturulabilir. W/O/W sisteminde iki sulu fazı ayıran yağ fazı sıvı membran görevini üstlenirken, O/W/O sisteminde ise iki yağ fazı ayıran su fazının membran olarak işlev görmesinden söz edilebilir. W/O/W çoklu emülsiyonunda, yağ kürecikleri küçük su küreciklerini içermektedir ve yağ kürecikleri kendi başlarına sürekli su fazında dağılmaktadırlar. Uygulamada çoğunlukla su-yağ-su (W/O/W) sistemi kullanım alanı bulmaktadır [26].

2.5.1 Emülsiyon sıvı membran bileşenleri

Emülsiyon tipi sıvı membranlar için membran fazın bileşimi aşağıdaki genel formülle verilebilir.

$$\text{Membran Faz} = \text{Çözücü} + \text{Yüzey aktif madde} + (X) + (Y) \qquad (2.3)$$

X=Taşıyıcı veya ekstrakte edici

Y=Katkı maddeleri olup, genellikle membran viskozitesinin ayarlanması, seçiciliğinin arttırılması vs. amacı ile ilave edilirler [27].

2.5.1.1 Yüzey aktif madde

Yüzey aktif maddeler bir maddenin moleküllerinin gücünü, diğer bir maddeyle etkileştirip engelleyerek maddenin yüzey gerilimini düşürür. Endüstriyel uygulamalarda kullanılan yüzey aktif maddeler genellikle düşük konsantrasyonlarda kullanıldıklarında yüzey gerilimini düşürebilmektedirler [28].

Yüzey aktif bir madde, bir yüzeyde veya ara yüzeyde toplanma eğilimi olan maddedir. İki maddenin temas ettiği alan ara yüzeydir. Bir sıvının yüzey gerilimi, sıvının yüzeyindeki moleküllerden daha alt yüzeyindeki moleküllerin çekim kuvvetlerinin neden olduğu bir iç basınçtır. Bu moleküler çekim kuvveti, sıvının akma ve diğer bir madde ile geniş bir ara yüzey oluşturma eğilimini sınırlandırmaya yönelik olan içe doğru bir çekiş veya bir iç basınç yaratır.

Membran teknolojisinde birbiriyle karışmayan sıvılar genellikle su ve yağdır. Emülsiyon stabilitesi, çoğunlukla yüzey aktif madde tarafından etkilenir [10]. Karışmayan iki sıvının ara yüzey geriliminin azalması emülsiyon oluşumunu kolaylaştırır. Yüzey aktif bir maddenin ilave edilmesi, ara yüzey gerilimini azaltır. Madde hem su, hem de organik madde ile etkileşime girmelidir [29].

ELM'ler üzerine yapılan daha önceki laboratuvar çalışmalarında, çoğunlukla emülsiyon stabilitesi üzerinde yoğunlaşılmıştır. Fakat ticari ölçekte yüzey aktif maddelerin sadece stabiliteyi sağlamaları yeterli görülmemektedir. Yüzey aktif madde kararlı bir emülsiyon oluşumu için önemli bir bileşendir.

İdeal bir yüzey aktif maddenin toksik olmaması ve daha ucuz olması önemli özelliğidir [30]. Bununla birlikte;

a) Ozmotik şişme miktarının düşük olabilmesi için minimum su molekülü taşımamalıdır.

b) Membran fazdaki ekstrakte edici maddeyle reaksiyona girmemelidir; girse bile, reaksiyon, ekstrakte edici maddenin bozulmasını hızlandırmaktan ziyade ekstraksiyon prosesini ilerletmelidir.

c) Kütle transferine karşı düşük bir ara yüzeysel dirence sahip olmalıdır.

d) Demülsifikasyonu engellememelidir.

e) Membran fazda çözünebilir fakat dış ve iç fazlarda çözünemez olmalıdır.

f) Asitlere, bazlara ve bakterilere karşı kararlı olmalıdır.

Yüzey aktif maddeler hidrofilik gruplarının yapılarına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilmektedirler;

• **Anyonik:** Hidrofilik baş kısım negatif yüklüdür.

• **Katyonik:** Hidrofilik baş kısım pozitif yüklüdür.

• **İyonik olmayan:** Hidrofilik baş kısım polardır; fakat tam olarak yüklü değildir.

• **Amfoterik:** Molekül, hem potansiyel pozitif hem de negatif gruplara sahiptir; yük ortamın pH değerine göre değişmektedir [28].

2.5.1.2 Ekstrakte edici (taşıyıcı) madde

Ekstrakte edici maddeler, membranda çözünmeyen maddelerle kompleksler oluşturmak suretiyle bu maddeleri farklı bir şekilde çözünür hale getirmek ve membran içinden transferlerini hızlandırmak için membran faza eklenmektedirler [31].

Ektrakte edici maddeler genellikle, uzun hidrofobik kuyruk kısımlardan ve tek yüklü olarak yüklenen baş hidrofilik gruplardan oluşan iyonik yüzey aktif maddelerdir. Baş grubun yükü, taşıyıcının daima yağ fazda elektriksel olarak nötr kalması için bir karşı iyonla kompleks oluşturmasını gerektirmektedir [32] Taşıyıcı (ekstrakte edici) aynı zamanda bir emülsiyonun stabilitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bir kural olarak, taşıyıcı, ara yüzeydeki rekabete dayalı adsorpsiyondan dolayı emülsiyon stabilitesini azaltacak yüzey aktif olacaktır. Bununla birlikte ELM sistemleri için, sıvı membranda yüksek konsantrasyonda taşıyıcı madde çoğunlukla gerekli değildir. Her bir taşıyıcı madde için, optimal konsantrasyon, hedef maddenin ekstraksiyon hızı üzerinde taşıyıcının karşı çıkıcı etkileriyle ve ekstrakte edici emülsiyonun stabilitesiyle belirlenmektedir [33].

Ekstrakte edici maddelerin seçimi yapılırken, seçilmiş olan ekstrakte edici madde ve onun kompleksinin membran fazda çözünebiliyor olması fakat dış ve iç fazlarda çözünemiyor olması gerekmektedir. Bu şartın sağlanamıyor olması durumunda, membran prosesten başarılı bir sonuç elde edilemez.

2.5.1.3 Organik çözücü madde

Organik çözücü madde, ekstrakte edici maddenin ve yüzey aktif maddenin her ikisinin de içinde çözündüğü ana membran bileşenidir. Çözücü maddenin normal koşullarda inert bir bileşen olarak görülmesine karşın, bu madde, dağılma (distribution) katsayısı ve difüzyon katsayısı gibi membran özelliklerini etkileyebilir ve membran sisteminin etkinliliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. Endüstriyel uygulama açısından ideal bir çözücüde şu özellikler olmalıdır;

a) Çözücü madde kaybını minimize etmek açısından iç ve dış sucul fazlarda düşük çözünürlüğe sahip olmalıdır.

b) Yeni fazların oluşumuna imkan vermeksizin ekstrakte edici ve yüzey aktif maddeyle uyum içinde olmalıdır.

c) Orta derecede bir viskoziteye sahip olmalıdır (çözücü ekstraksiyonunda, hızlı kütle transferi için seyrelticide mümkün olabildiğince düşük bir viskozite arzu edilir. Emülsiyon sıvı membranlar için, bununla birlikte, oldukça düşürülmüş çözücü madde viskozitesi membranın dayanıklılığını düşürecektir ve membranın stabilitesi kaybolacaktır).

d) Hızlı faz ayrımı işlemi için sucul fazdan farklı, yeterli bir yoğunluğa sahip olmalıdır.

e) Alternatif kaynaklardan hem ucuz hem de kolay bir şekilde temin edilebilir olmalıdır.

f) Emniyet açısından düşük toksisiteye ve yüksek alevlenme noktasına sahip olmalıdır.

Yukarıdaki hususlara dayanarak, alifatik çözücüler genellikle aromatik çözücülere tercih edilirler, çünkü alifatik çözücüler çoğunlukla yukarıda bahsedilen gereksinimlerin çoğunu karşılayabilmektedirler.

Çoğunlukla kullanılan çözücü maddeler LOPS (düşük kokulu parafin çözücü, Exxon), S100N (Çözücü 100 Yüksüz, Exxon), Shellsol T olarak sıralanabilirler [34].

2.6 Sıvı Membran Sistemlerinde Taşınım Mekanizmaları

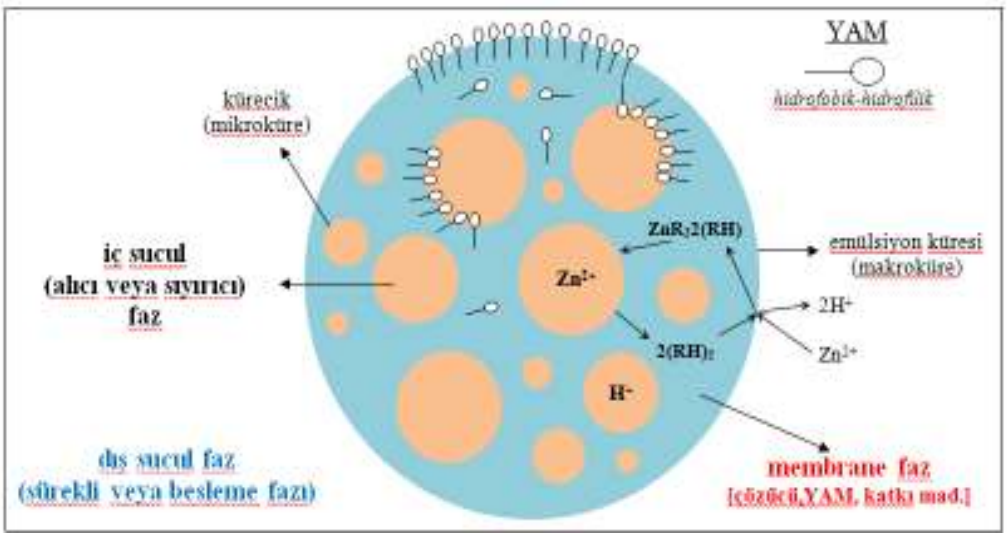
Emülsiyon sıvı membranların etkinliği, Tip1 ve Tip2 olmak üzere hızlandırılmış iki mekanizma ile açıklanabilir. Her iki hızlandırma da ekstraksiyon hızını maksimuma yükseltir.

2.6.1 Tip 1 taşınım

Bu tip hızlandırmada, alıcı fazdaki(iç faz) reaksiyon fiilen sıfır kirletici konsantrasyonunda sürdürülür. Bu durum alıcı faza difüzlenen türlerin minimizasyonunu sağlar. Difüze olan türün alıcı faz reaktifi ile reaksiyona girmesiyle geri difüze olamayan bir ürün meydana gelir. Atıksudan fenol ekstraksiyonunun gerçeklestirildiği Tip1 hızlandırma, şekilde sematize edilmiştir (Kataoka vd, 1989).

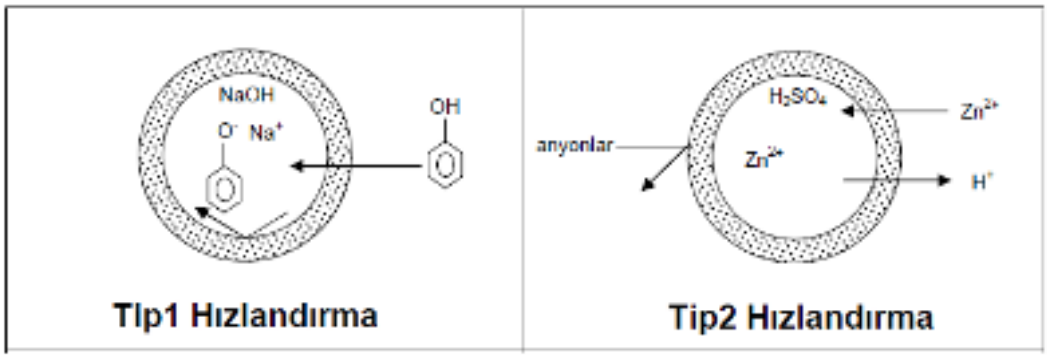
2.6.2 Tip 2 taşınım

Tip 2 taşınım; taşıyıcıyla hızlandırılmış nakil olarak da ifade edilir. Difüze olan maddeler membran fazda bulunan bir taşıyıcı bileşen (kompleksleştirici-ekstrakte edici) vasıtasıyla nakledilirler. Bu tip taşınımda, taşıyıcı bileşen difüze olan türleri nakleder ve reaksiyonlar; hem dış arayüzeyde dış ve membran faz arasında, hem de iç ara yüzeyde membran ve iç faz arasında meydana gelir.



Şekil 2.1. Çinko giderimine yönelik bir ELM sistem şeması.

Şekil 2.1.'de Çinko giderimine yönelik ELM sistem örneği şematik olarak görülmektedir. Çinko, emülsiyon/besleme faz arayüzeyine taşınır ve kompleks oluşturucu ajan $(RH)_2$ ile çözünür çinko kompleksi $ZnR_22(RH)$ oluşturmak üzere rekasiyona girmektedir. Bu kompleks, metal iyonunun hidrojen iyonu ile değiştirildiği iç faz küreciği ile karşılaşana kadar emülsiyon küresinin iç kısmına difüze olur. Bileşenleri ayırma işlemi gerçekleştirildikten sonra emülsiyon faz ile sürekli faz çökelme işlemi ile ayrılırlar. Bu işlem sonucunda emülsiyon hazırlama (emülsifikasyon) adımına geri dönülür.



Şekil 2.2. İki tip taşınım mekanizmanın şematik gösterimi.

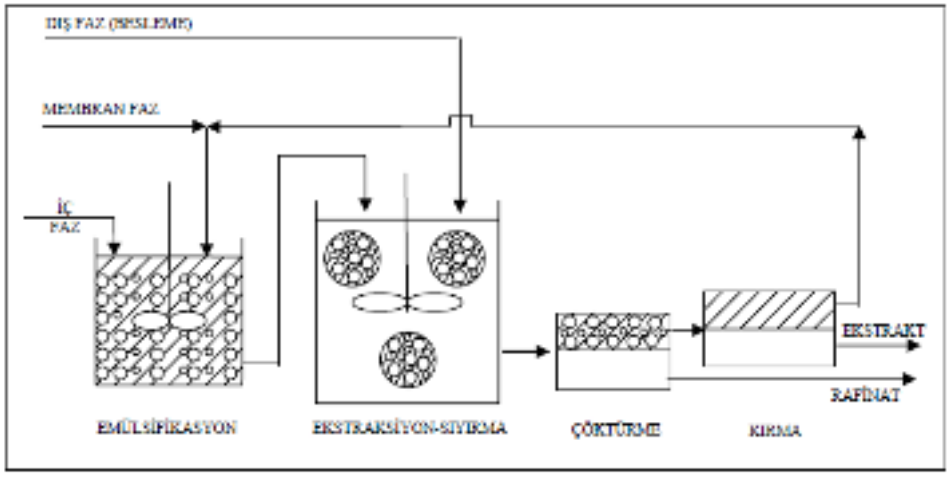
Tip 1 hızlandırma şekil 2.1'de gösterilmiş ELM küreciğinin basitleştirilmiş modeli ile şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.2'de gösterilen Tip1 taşınımda, dış sucul fazdaki fenol membran fazda çözünür ve daha sonra iç faza difüze olur. Fenol, iç fazda bulunan sodyum hidroksit ile reaksiyona girerek sodyum fenolat oluşturur. Sodyum fenolat membran fazda çözünmediği için iç fazda tutuklu kalır. Yüksek sürücü kuvvet ve dolayısıyla yüksek ekstraksiyon hızı, reaksiyonun iç fazda

sıfır fenol konsantrasyonunda yürütülmesinden sağlanır. Sürücü kuvvet, dış ve iç fazdaki fenol konsantrasyonu farkından meydana gelir. Sodyum hidroksit ve fenol reaksiyonuyla sürücü kuvvet arttırılır. Ayrıca, iç faza yeterli sodyum hidroksit ilavesiyle ekstraksiyon kapasitesi de arttırılır [9].

Her iki tip taşınım mekanizmasında da tek bir adımda ekstraksiyon ve sıyırma işlemleri gerçekleşir. Bu ELM sisteminin çözücü ekstraksiyonuna karşı önemli avantajlarından biridir. Yine aynı anda gerçekleşen ekstraksiyon ve sıyırma özelliği, çözücü ekstraksiyonunun tabiatında var olan denge sınırlamasını bertaraf eder. Böylece, dış fazdan kirleticinin tamamen giderimi tek kademe ELM ekstraksiyonu ile gerçekleştirilebilir [9].

2.7 ELM Sistemlerinin İşletilmesi

Bir emülsiyon sıvı membran arıtım prosesinin şematik gösterimi şekil 2.3'de sunulmaktadır. Her bir emülsiyon küresi, bir yüzey aktif madde içeren organik membran faz tarafından kuşatılmış olan iç sucul faz küreciklerinden (1-10 μm çaplarında) ibarettir.



Şekil 2.3. ELM prosesinin şematik diyagramı [35].

Şekil 2.3'te ELM porsesisinin şematik diyagramı görülmektedir. Sözü edilen emülsiyon, iç faz ile membran fazın yüksek karıştırma hızında karıştırılmasıyla (emülsifikasyon) hazırlanır. Arıtılacak olan çıkış suyu, hazırlanmış olan emülsiyonla temas ettirilir ve bu esnada çapları 0,1-2 mm arasında değişen emülsiyon küreleri oluşur. Atıksu ve emülsiyon arasındaki temas esnasında, çözünmüş madde taşınımı membran fazdan konsantre edildiği iç alıcı faza doğru meydana gelir.

Böylece ekstraksiyon ve tekrar ekstraksiyon (sıyırma) tek bir adımda yürütülmüş olur. Çoklu emülsiyondan çıkan suyun yerçekimi etkisiyle çöktürülmesinden sonra, emülsiyonun (membran+iç sucul faz) kırılması (demülsifikasyon) işlemi yürütülür [36].

Birbirine karışmaz nitelikteki iki fazı yüksek hızlarda karıştırmak suretiyle oluşturulan emülsiyonun arıtım işleminden sonra kırılması, iç fazın geri kazanılması ve membran fazın yeni bir emülsiyon teşkili için sisteme geri devrettirilmesi gerekmektedir.

Emülsiyonların hazırlanması ve kırılması bir emülsiyon sıvı membran prosesi için çok önemli işlemlerdir. Emülsifiye edilen küreciklerin herhangi bir şekilde kaybına engel olan çok stabil bir emülsiyon, prosesin uygulanabilirliği için öncelikli bir şarttır.

Bununla birlikte, emülsiyonu daha stabil bir hale getirmek arıtım sonrasında kırılmasını güçleştirecektir. Sonuçta her iki adımda birbirine bağlıdır ve optimize edilmeleri gerekmektedir [37].

Yüklü emülsiyonun demülsifikasyonu için başlıca iki yaklaşım, kimyasal ve fiziksel demülsifikasyondur [38].

2.7.1 ELM tekniğinnin uygulamaları

Emülsiyon sıvı membran teknolojisi kimya ve ilaç endüstrisi, biyoteknoloji, gıda ve çevre mühendisliği alanlarında uygulamalar bulmaktadır. Bu alanlardaki diğer spesifik uygulama alanları ise;

1-Metallerin ekstraksiyonu Bakırın ekstraksiyonu Uranyum ekstraksiyonu Nadir toprak metallerin geriye kazanılması ve zenginleştirilmesi Ağır metallerin geriye kazanılması,

2- Atıksu Arıtımı Toksik organiklerin giderilmesi (Fenol, krezoller...) Ağır metallerin giderilmesi (Pb, Cr, Zn, Hg,....) Anyonların giderilmesi,

3. Biyokimyasal ve Biyotıp uygulamaları Antibiyotiklerin ayrılması ve zenginleştirilmesi Proteinlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi Organik asitlerin

ayrılması ve zenginleştirilmesi Aşırı dozda alınan ilaçlara karşı acil tedavi (Aspirin, Barbituratlar,...) Kronik ürenin tedavisi Biyolojik sıvı membran reaktörleri.

Değişik tür ayırmalar şu şekilde özetlenebilir: Viskoz fiber endüstrisi atıksularından ve sulardan çinko giderimi su ve atıksulardan fenol giderimi Eloktro kaplama solüsyonlarından ve sulardan nikel geri kazanımı Metalurji tesisleri atıksularından çinko, kadmiyum, bakır, kurşun gibi ağır metallerin giderimi Katı atık yakma tesislerinde meydana gelen çinko, kadmiyum, bakır, kurşun ve civa gibi ağır metallerin giderimi atıksulardan çinko, kurşun, kobalt, nikel, krom, kadmiyum, bakır ve civa gibi ağır metallerin giderimi

Emülsiyon sıvı membranlarla yapılmış büyük ölçekli çalışmalardan bazıları şunlardır;

Avusturya: ELM teknolojisi 1986 yılında Avusturya'nın Lenzing kentinde bir tekstil fabrikası atıksularından Zn^{+2} iyonunu gidermek ve geri kazanmak amacıyla kullanılmıştır. Ticari ölçekli olan bu sistemde karşı akımlı ekstraksiyon kolonları kullanılmış ve emülsiyonu kırmak ve Zn^{+2} iyonunu geri kazanmak için bir de elektrostatik birleştiricilere yer verilmiştir. Atıksuyun 200 mg/L olan çinko konsantrasyonu değeri 20 dakikalık bir arıtım süreci sonunda 0.3 mg/L'ye indirilmiştir. İç küreciklerde tutulan çinko konsantrasyonları 50 g/L'nin üstüne çıkmıştır. Tesisin debisi 75-100 m^3 /saat'tir.

Çin: ELM sistemlerinin bir ticari uygulaması da Çin'de atıksudan fenol giderimi için gerçekleştirilmiştir. Çin'de Guangzhou'daki Nanchung Plastik fabrikasında 250 L/sa'lik debiye sahip olan ve başlangıçta 1000 mg/L konsantrasyonunda fenol içeren atıksuyun fenol değeri 0.5 mg/L'ye indirilmiştir. ELM teknolojisi ayrıca Çin'de Huang-hua dağı altın tesisinde kullanılarak hidrometalurji prosesinde oluşan atık sıvıdan siyanür giderimi sağlanmıştır. Atık sıvıdaki siyanür konsantrasyonu 130 mg/L'den 0.5 mg/L'ye indirilmiştir [39].

Gün geçtikçe önemi artan membran teknolojisinin son yıllarda sanayide kullanımı yaygınlaşmıştır. Membran teknolojisine alternatif metotlarından biri olan sıvı membran teknolojisi üzerine, kimya mühendisliği, inorganik kimya, analitik kimya, fizikokimya, fizyoloji ve biyoteknoloji alanlarındaki çalışmalar devam etmektedir

[40]. Seyreltik çözeltilerden farklı karakterdeki maddelerin ayrılması için etkili sistemler olan sıvı membranlar, hem ayırma teknolojisinde hem de saflaştırma proseslerinde son derece önemlidir.[40].

Sıvı membranların endüstriyel alanda genel kullanım alanı bulunmamktadır. Buna rağmen, son yıllarda bu konu üzerinde araştırmalar yapılmakta ve çalışmalar devam etmektedir. Özellikle son yıllarda yapılan araştırmalarda, içme suyundaki nitrit ve nitrat iyonlarının uzaklaştırılması için sıvı membran tekniğinin diğer tekniklere göre daha verimli ve pratik olduğu sonucu vurgulanmıştır [41].

2.7.2 ELM sisteminin avantajları

Emülsiyon sıvı membran sistemlerinin avantajlarını şu şekilde sıralamak mümkündür;

a) Ekstraksiyon için büyük spesifik yüzey alanı (106 m^2/m^3) ve buna bağlı olarak çok hızlı ektraksiyon, membranın inceliği ve dolayısıyla kısa difüzyon mesafeleri,

b) İşletme ve ilk yatırım maliyetleri düşüktür [42].

2.7.3 ELM sisteminin dezavantajları

ELM sistemlerinin dezavantajlarının çoğu, emülsiyon oluşumu ile ilgilidir. İlk olarak, sistem işletimi süresince emülsiyon stabilitesini tersinir olarak etkileyen hiçbir faktör kontrol edilemez. Diğer dezavantajları ise işletme sırasınca membranın şişmesi ve kırılmasıdır. Son dezavantajı ise işlem sonunda membran bozulması olmuşsa iç ve dış sucul fazların karışmış olarak sistemi terk etmesidir [43].

Bu dezavantajlar aşağıda detaylı olarak belirtilmektedir.

2.7.3.1 Kırılma

ELM sistemlerinde çok sıklıkla bahsedilen sorunlardan bir tanesi, membran kırılmasıdır. Bir ELM sistemindeki membran çeşitli nedenlerden dolayı kırılabilmektedir. Bu nedenler;

a) Kesme oluşturucu karıştırma işlemi,

b) Çok fazla iç kürecik boyutu ve

c) Yetersiz membran formülasyonudur.

Membran kırılmasının zararlı etkileri her şeyden önce membran iç muhtevasının çözülmesiyle ilişkilendirilmektedir. Bir membran kırıldığı zaman, iç muhtevanın bir bölümü dış faz içerisine geçmektedir. Bu geçiş, ayrılmış olan çözünmüş maddeyi dış faza geri göndermektedir. Bunun sonucu olarak da geri dönen bu çözünmüş madde kırılmaya uğramamış geri kalan ELM ile tekrardan ayrılabilmektedir. Çözünmüş maddenin bu şekilde tekrardan ayrılması ayırma prosesinin verimliliğini ciddi biçimde düşürmektedir. Buna ek olarak, iç fazlar genellikle bir miktar konsantre edilmiş reaktif madde içermektedirler. Eğer bu reaktif madde dış faza salıverilirse, reaktif madde dış faz şartlarını değiştirebilir ve daha fazla ayırma mümkün olmaz. Kırılma aynı zamanda kan arıtımı ve ilacın aşırı dozunu önleme uygulamasında olduğu gibi dış fazın kontaminasyonuna da neden olabilir.

Kırılma ciddi bir problem olmakla birlikte, uygun membran formülasyonu sayesinde önlenebilmektedir. Membran viskozitesini arttırmak, yüzey aktif madde konsantrasyonunu arttırmak, yüzey aktif madde tipini değiştirmek ve emülsiyonun faz oranını değiştirmek gibi formülasyondaki değişimlerin hepsi membran stabilitesine katkıda bulunmaktadır [32]. Membranın yırtılması sonucu gerçekleşen sızma, optimize edilmiş yüzey aktif madde ile daha stabil emülsiyonlar oluşturarak minimize edilebilmektedir, fakat bu sonraki demülsifikasyon ve ürün geri kazanımı adımlarını daha da zor hale getirmektedir. Düşük kesme oranları aynı zamanda sızıntıyı minimize eder, fakat kütle transfer dirençleri bunun daha sonrasında çok önemli hale gelebilir [44].

2.7.3.2 Şişme

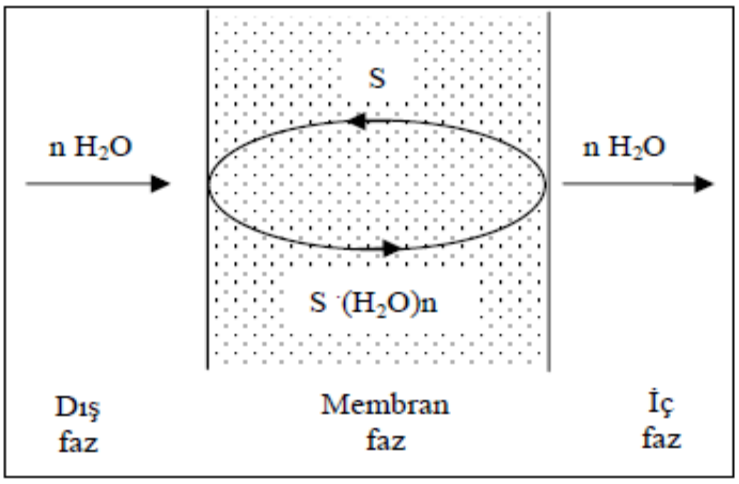
ELM'lerin kullanımıyla ortaya çıkan diğer bir potansiyel problem şişme olayıdır. Membranın şişmesi, suyun iç sucul faz içerisine transfer olmasıyla meydana gelen bir olaydır. Bu şişme, ELM ayırma sistemlerinde tipik olarak bulunan büyük ozmotik gradiyentlerle yürütülür. Özellikle ELM sistemleri, çözünmüş bir maddeyi hem ayırmak hem de konsantre etmek için kullanıldıklarından şişmenin etkilerini hesaba

katmak büyük önem taşır [32]. Emülsiyonun şişmesi, sucul kürecikler içindeki sıyırıcı madde konsantrasyonunda azalmaya neden olur ve sıyırma verimliliği düşer. Bu, aynı zamanda membran ayırma verimliliğini düşürmek suretiyle sucul küreciklerde konsantre edilmiş hedef türlerin de seyrelmesine neden olur. Şişmenin çok fazla miktarda olması, membranı incelterek membran stabilitesini azaltır [45]. Aynı zamanda emülsiyonun geri devrettirilmesinde de problemlere yol açmaktadır.

Araştırmacılar ELM kürelerinin şişmesini açıklamak için birkaç farklı mekanizma ileri sürmüşlerdir. İleri sürülen mekanizmalar şunlardır;

a) Suyun dış sucul fazdan iç sucul küreciklere moleküler difüzyonu.
b) Suyun dış sucul fazdan iç su küreciklerine yüzey aktif madde moleküllerinin hidrasyonu yolu ile taşınımı (Şekil 2.4).
c) Suyun dış sucul fazdan iç sucul küreciklere misel destekli taşınımı; bundan dolayı, membran fazda mevcut olan yüzey aktif maddenin ters miselleri ile membran (yağ) faz aracılığıyla su taşınımı kolaylaştırılır (Şekil 2.5). Temel emülsifikasyon adımında mevcut olan aşırı yüzey aktif maddeden ve tekrarlanan emülsifikasyondan dolayı emülsiyon kürelerine dış sucul fazın karıştırılması ve emülsifikasyonu (Şekil 2.5).

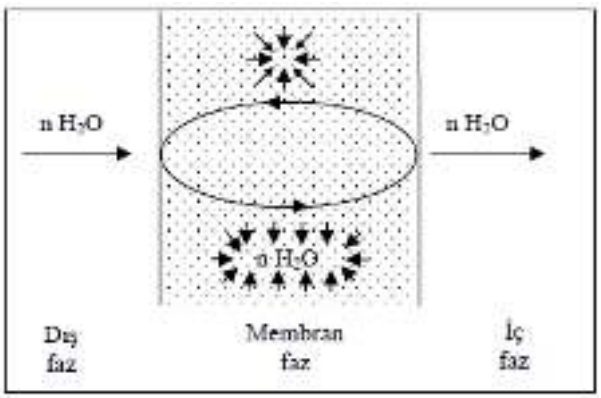
Dördüncü mekanizmadan dolayı şişmenin söz konusu olabilmesine rağmen ilk üç mekanizma çoğu durumlarda üstün olmaktadır. İlk üç mekanizmayla meydana gelen su taşınımı (şişme) konusunda dış ve iç sucul fazlar arasında bir ozmotik basınç gradiyentinin varlığı gerekmektedir. ELM ekstraksiyon proseslerinde, çözünmüş madde konsantrasyonunun iki fazda farklı olmasından dolayı genellikle dış ve iç sucul fazlar arasında ozmotik basınç gradiyenti mevcuttur [42]. Hidratlanmış yüzey aktif madde aracılığıyla meydana gelen şişme mekanizmasının şematik bir gösterimi Şekil 2.4'de verilmektedir.



Şekil 2.4. Hidratlanmış yüzey aktif madde yoluyla ELM sistemindeki şişme mekanizması [32].

Şekil 2.4'te yüzey aktif maddenin hidrofilik kısmı en düşük çözünmüş madde konsantrasyonlu faz ile yağ arasındaki ara yüzeyde su ile birleşmektedir. Hidratlanmış yani suyla birleşmiş olan yüzey aktif madde daha sonrasında yüksek çözünmüş madde konsantrasyonlu bir sucul faz ve yağ arasındaki bir ara yüzeye difüze olur ve dehidratlanır.

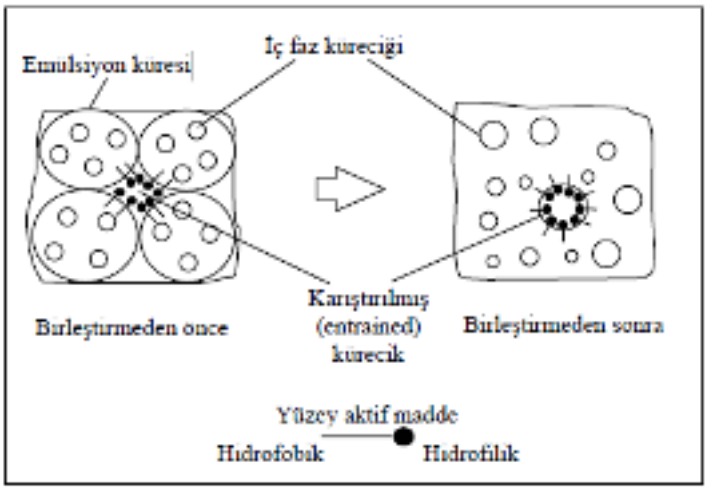
Diğer bir şişme mekanizması, ters çevrilmiş miseller yoluyla taşınım Şekil 2.5'de şematik olarak gösterilmektedir. Hidratlanmış yüzey aktif maddelerden farklı olarak, ters çevrilmiş miseller su kadar küçük çözünmüş maddelere de yer verebilirler. Böylece, bu miseller sadece suyu taşımakla kalmayacak, çözünmüş maddeyi de beraberinde taşıyabileceklerdir.



Şekil 2.5. Ters çevrilmiş miseller yoluyla ELM sistemlerindeki şişme mekanizması [32].

ELM sistemlerinde çoğunlukla stabilize etmek için kullanılan bir yüzey aktif madde olan sorbitan monooleatın, ters çevrilmiş misel oluşumunu ilerlettiği konusunda, dolaylı kanıt bulunmaktadır. Sıklıkla katyonları taşımak için kullanılan kıskaçlayıcı bir madde olan D2EHPA, aynı zamanda ters çevrilmiş misel oluşumunu ilerletmektedir. Ancak bu sistemlerde ters çevrilmiş misellerin varlığı için doğrudan bir kanıt yoktur [32].

Emülsiyon içerisine dış fazın karıştırılması yoluyla şişme mekanizması şematik olarak şekil 2.6'da gösterilmektedir. Bu mekanizma, emülsiyon kürelerinin tekrar tekrar birleşmeleri (coalescence) ve dağıtma işlemi esnasında tekrar dağıtılmalarından dolayı oluşan şişmeye açıklama getirmektedir. Bu mekanizmayı destekleyen kanıt, artan karıştırma hızıyla birlikte şişmenin hızlı bir şekilde artmasıdır.



Şekil 2.6. Karıştırma yoluyla şişme mekanizması [34].

ELM'ler üzerine yapılan sayısız çalışma, pratik olarak tüm yüzey aktif maddelerin ve ekstrakte edici maddelerin suyu bir ölçüye kadar taşıdığını göstermiştir, bu sonuçla çoğu ELM sistemlerinde şişmenin önlenemeyeceği söylenebilir.

3. MALZEME ve YÖNTEM

Bu çalışmada, Emülsiyon sıvı membran tekniği ile sentetik olarak hazırlanmış su numunelerinden çinko giderim çalışmaları yapılarak sistem parametrelerinin kirletici giderimi üzerine etkileri incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar, içeriğinde belirli miktar ve derişimde sıyırıcı reaktif (sülfürik asit) bulunan iç sucul faz ile çözücü (mineral yağ, toluen), taşıyıcı-iyon değiştirici-ektrakte edici (D2EHPA; di 2-etilhekzil fosfat) ve emülsifiyer yüzey aktif madde (SPAN80; sorbitan monooleat) içeren membran (organik) fazın belirli bir süre yüksek bir devirde karıştırılmasıyla gerçekleştirilen emülsiyon faz oluşturma kademesi ve belirli konsantrasyonda kirletici (çinko iyonu; Zn^{2+}) içeren 250 mL hacminde dış sucul (besleme-sürekli) faz ile emülsiyon fazın bir bir süre karıştırılmasıyla gerçekleştirilen arıtma çalışmalrı yapılmamıştır.

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

3.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Madde ve Çözeltiler

Hazırlanan tüm çözeltilerde distile su kullanılmıştır.

Kimyasal Maddeler;

- Toluen
- Parafin
- Mineral yağ
- Sülfirik Asit
- Di (2-Etilhekzil) fosfat D2EHPA
- Çözeltiler;
- Çinko Çözeltileri (250 mL)
- Sülfirik Asit Çözeltileri

3.2 Analiz Yöntemleri

Deneysel çalışmalarda, ELM sistemini etkileyen fiziksel ve kimyasal parametrelerin belirlenmesi amacıyla ölçüm (emülsifikasyon hızı, şişme yüzdesi, kürecik boyutu) ve analizler (Çinko, Sülfat, Organik Karbon, pH) gerçekleştirilmiştir.

3.2.1 Kullanılan cihazlar ve araçlar

-ICP-OES
- Otomatik pipetler
- Hassas terazi
- pH-metre
- Kronometre
- Mikroskop
- Jar testi cihazı
- Fotoğraf makinası
- Buzdolabı
- Manyetik karıştırıcı
- Balon jojeler
- Cam tüpler

3.2.2 ICP-OES metodu ve uygulamaları

Bir analizdeki ilk adım örneğin ve standartların ICP cihazına verilmek üzere hazırlanmasıdır. Bu adım örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır ve kimyasal reaksiyonlardaki kompleks serilerinin seyreltme ve diğer hazırlanma basamaklarından oluşur. Analizdeki bir sonraki basamak kullanılan donanım ve örneği cihaza verme ile ilgilidir. Birçok ICP-OES cihazı analizinde, standart ve örneğin cihaza verilme sistemi ölçümün elverişliliğini belirler. Analiz metodu geliştirmek için bir sonraki basamak cihazın programlanmasıdır, bu da veri toplamayı yürüten işlem basamaklarını ayarlayan yazılım ile gerçekleşir. Bunu yapmak için dalgaboyu seçimi, cihaz kalibrasyonu, emisyon 43 ölçümleri ve örnek analizi gibi çalıştırma koşulları ayarlanır. Bir çok analiz için, cihaz tarafından önerilen optimum koşullar tatmin edici sonuçlar vermektedir. Standartlar ve örnekler hazırlandıktan sonra donanım düzgün şekilde ayarlanır, bilgisayar programlanır ve

analiz başlatılır. Analizi yapacak kişi ilk standart çözeltisini plazmaya gönderir ve bilgisayarda bir tuşa basar. Herşeyin düzgün çalıştığı varsayılırsa, analizi yapan kişi diğer standartları ve kör çözeltiyi de cihaza vererek işleme devam eder. Başka kalibrasyon işlemi gerekmiyorsa, numuneler cihaza verilir. Örneklerin analizi tamamlandığında, sonuçlar sıraya konularak rapor edilir [54].

3.2.3 ICP-OES cihazı ile çinko analizi

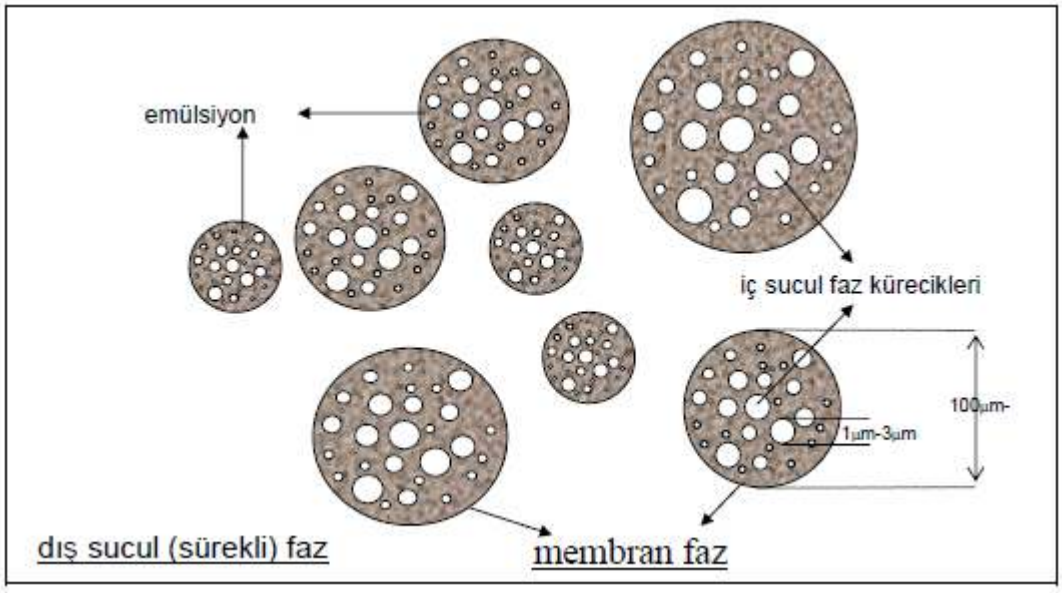
Yapılan çalışmalar sonucunda ağır metal çinko analizi için ICP-OES cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz yapılmadan önce numuneler korumalı bir şekilde bekletilmiştir.

3.3 Emülsiyon Sıvı Membran Sistemi

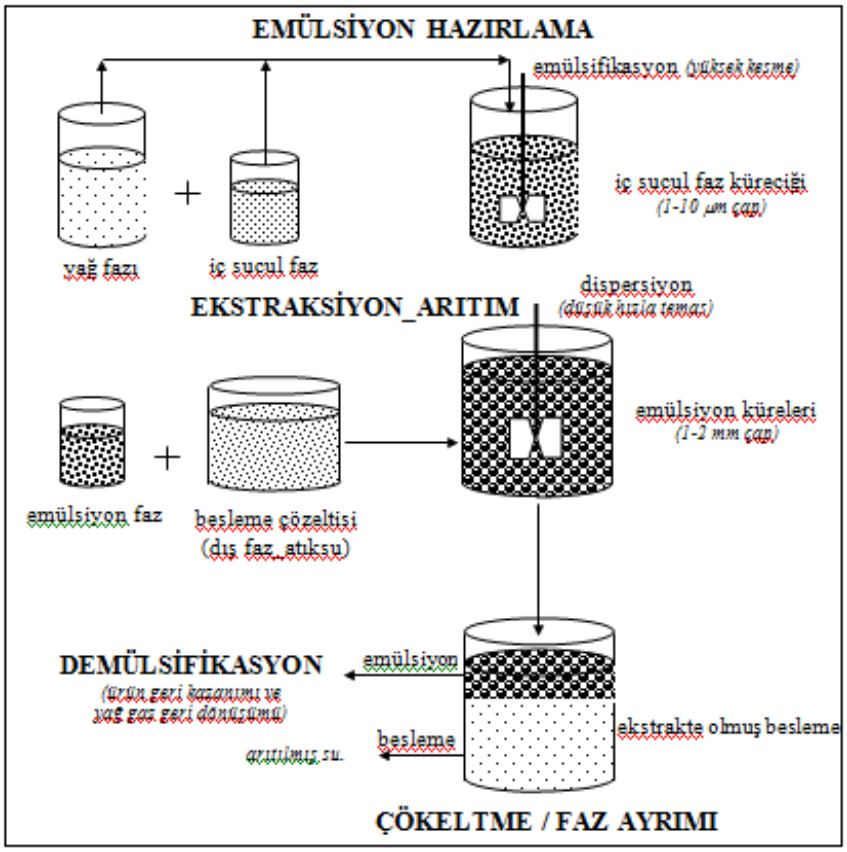
ELM sistemleri, emülsifikasyon aşamasında iç sucul faz ile membran fazın; arıtım sürecinde emülsiyon faz ile dış sucul fazın karıştırılması işleminden oluşmaktadır. Çalışmalarımızda W/O/W faz sistemi oluşturulmuştur.

3.3.1 Emülsiyon faz oluşturma kademesi

ELM sistemlerinde küreler içerisinfde bulunan (100-2000 mikron) kirleticilerin konsantre edildiği küreciklerin (1-3 mikron) şematik gösterimi şekil 3.1'dedir.



Şekil 3.1. Bir emülsiyon sıvı membran sisteminin şematik gösterimi.



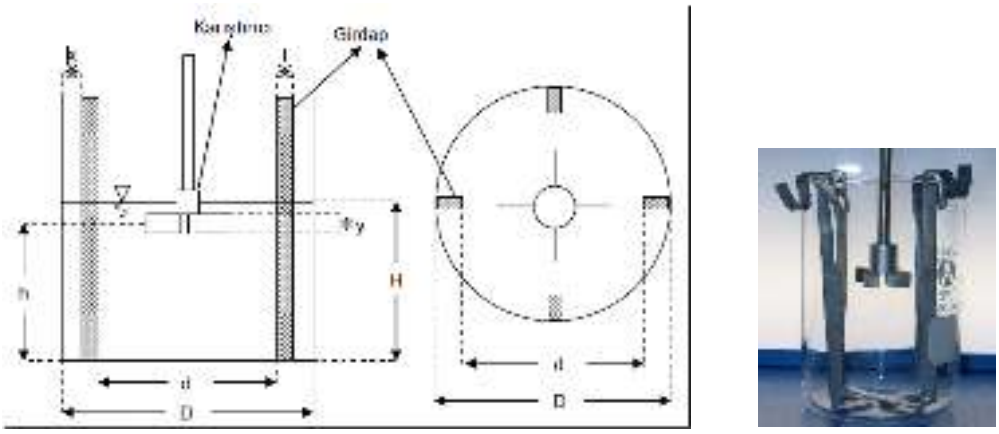
Şekil 3.2. Emülsiyon sıvı membran teşekkülü ve kullanımı.

Şekil 3.2'de emülsiyon sıvı membran sisteminin oluşturulması ve kullanımı şematik olarak gösterilmiştir. Emülsiyon sıvı membran tekniği kullanılarak sulardan çinko gideriminin gerçekleştirildiği bu çalışmada deneyler emülsifikasyon, dispersiyon / ekstraksiyon ve analiz olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir.

İç faz ile membran fazın yüksek hızla karıştırılması işlemi Emülsifikasyon olarak ifade edilir. Ekstraksiyon; dış faz ile emülsiyon fazın teması sırasında dispersiyon(kirletici) membran fazdan konsantre edildiği iç faza geçmesiyle gerçekleştirilir. Emülsiyonun yoğunluk farkından dolayı ayrılmasıyla çökelme, emülsiyonun çeşitli yöntemlerle parçalanmasıyla demülsifikasyon gerçekleştirilir.

3.3.2 Arıtım kademesi

Deneysel çalışmalarda kirleticinin arıtılması ve farklı fazlarda konsantre edilebilmesi için gerçekleştirilen arıtım işlemi sırasında 4 düz bıçaklı pervane tipi karıştırıcı ile 400 ml'lik beherler kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Reaktör kabı ve karıştırıcının şematik gösterimi ve fotoğrafı [42]

Dış sucul faza emülsiyon fazın ilave edilmesinden önce reaktör karıştırma işlemi başlatılmıştır. Emülsiyon faz reaktör merkezine yavaş bir şekilde ilave edildikten hemen sonra arıtım süresi başlatılmıştır. Belirlenen sürenin tamamlanmasının ardından boş emülsiyon kabında bulunun emülsiyon fazdan küçük damlalar yardımıyla lam üzerine örnekler alınmıştır. Lam üzerine alınan örnekler kürecik boyutu tespiti için mikroskopta incelenmiştir.

Deney çalışması genellikle 300 devir/dakika değerinde reaktör hızı kullanılarak yapılmıştır. Karıştırıcı hızının kirletici giderimi üzerine olan etkisini tespit etmek amacı ile 250 devir/dakika-800 devir/dakika aralığındaki hızlarla deneyler yapılmıştır.

Arıtım süresince belirli zaman aralıklarında dış sucul fazdan örnekler alınarak sistem kirletici giderimine olan etki belirlenmiştir. Arıtım süresi 5 dakika zaman aralıklı olup 10, 15, 20 dakika boyunca devam ettirilerek yapılmıştır.

İncelenen parametrelerin çinko giderimi üzerine olan etkisinin belirlenebilmesi için 10 mL hacimde karıştırma esnasında belirli zaman aralıklarında örnekleme yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda iç sucul faz, iç sucul faz bileşen türü, iç sucul faz bileşen konsantrasyonu, membran faz bileşen türü, membran faz bileşen konsantrasyonu gibi parametreler belirlenmiştir.

Arıtım işleminin tamamlanmasının ardından oluşan yoğunluk farkı sebebiyle emülsiyon fazın dış sucul fazdan ayrılması için belirli bir süre beklenmiş ve dış fazın fiziksel özellikleri incelenmiştir fiziksel özellikleri istenilen seviyede olanların hedeflenen dış sucul faz çinko konsantrasyonu (1 ppm) dikkate alındığı kimyasal

özellikler değerlendirilmiştir. Değerlendirme sonucunda seçilen parametre veya değerleri takip eden deneysel çalışmada kullanılmıştır [9].

Arıtım işlemi esnasında dış sucul fazdan alınan örnekler fazların tamamen birbirinden ayrılmasını sağlamak amacı ile analize başlamadan önce filtre kağıdından süzülmüştür.

Çizelge 3.1. Çinko gideriminde çalışılan ELM sistem parametreleri.

Parametre / Oran	Birim	Aralık
İç sucul faz bileşeni	-	HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, HNO_3
İç sucul faz konsantrasyonu	N	0.25; 0.5; 1; 2; 3; 4
İç sucul faz hacmi	mL	9; 13.5; 18; 21.5; 24
Membran faz çözücü bileşeni	-	Toluen, Parafin, Mineral Yağ
Membran faz çözücü bileşen hacmi	mL	Toluen (1; 2; 3; 4; 5; 8; 8.1; 9.7; 9.8; 9.9; 10; 10.1; 10.2; 10.3; 10.5; 15) Parafin (6; 7; 8.1; 8.5; 9.7; 9.8; 9.9; 10; 10.1; 10.2; 10.3; 10.5; 13; 16; 17; 18; 19; 20) Mineral Yağ (5; 6; 7; 8.5; 10; 10.5; 15; 17)
Membran faz taşıyıcı bileşen	-	D2EHPA (di2etilhekzil fosforik asit)
Membran faz taşıyıcı bileşen miktarı	mL	0.1; 0.2; 0.5; 1; 2; 3; 5
Membran faz YAM bileşeni	-	SPAN80 (sorbitan monooleat)
Membran faz YAM bileşen miktarı	mL	0.32; 0.48; 0.66; 0.8; 0.96; 1.28
Emülsifikasyon hızı ve süresi	rpm, dk	10000-0.5; 10000-1; 10000-2; 2000-1; 2000-5; 4000-1; 4000-2.5; 8000-1; 8000-1.25; 20000-0.5; 20000-1;
Dış sucul faz bileşeni	-	Çinko
Dış sucul faz bileşen konsantrasyonu	mg/L	10; 50; 100; 500; 1000
Dış sucul faz karıştırma hızı	rpm	100; 200; 250; 300; 400; 500; 600; 800
Dış sucul faz ligand ilavesi	-	klorür, nitrat asetat (0.025 M)

Çizelge 3.1'de denyesel çalışmalarda ilerlenen adımlar gösterilmektedir. Sıyırıcı bileşen türünün belirlenmesiyle başlanılan deneysel çalışmalarda ELM sisteminin oluşturulmasında çinko giderimine etki eden etken parametre değerleri çizelgede verilmiştir. Tüm deneysel çalışmlarda çizelgede görülen sıralama takip edilmiştir ve çalışılan parametrelerde seçilen optimum değerler esas alınarak diğer deneysel çalışmalar yapılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Emülsiyon tipi sıvı membranlar, karışmayan iki emülsiyon fazının teşkili ile hazırlanır ve daha sonra bu emülsiyon üçüncü faz (sürekli faz veya besleme fazı) içerisinde dağıtılır. Genellikle içteki faz ile sürekli faz birbiri ile karışır. Emülsiyonun stabil kalabilmesi için membran fazı her iki faz ile karışmamalıdır. Karıştırma sonrasında kürecikler içerisinde kararlı bileşikler oluşturan kirletici, yoğunluk farkından yararlanarak süpernatanttan(çözünmeyen, tırtu oluşturan kısım) ayrılmış ve bu işlem esnasında geçen süre faz ayrım verimini belirlemek için izlenmiştir. Faz ayrımından sonra köpük ve süpernatant yükseklikleri ölçülerek şişme oranları belirlenmiştir.

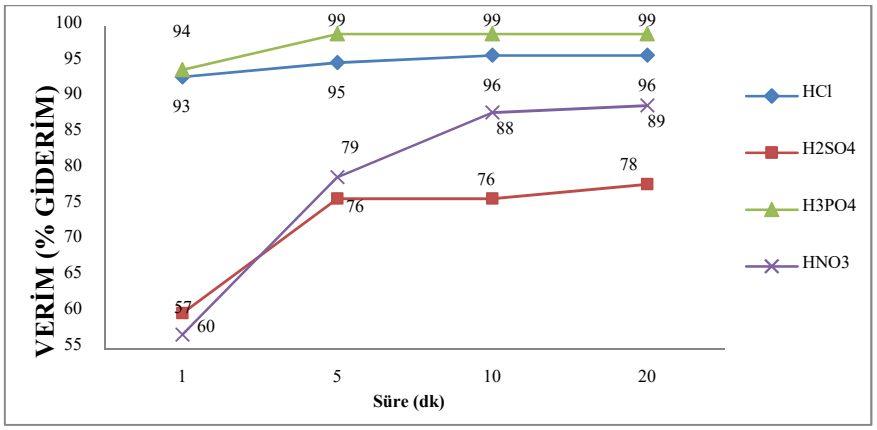
4.1 Sıyırıcı Bileşen Türü

İç faz veya alıcı fazda bulunan sıyırıcı bileşen dış fazdan alınmış olan maddeyi geri difüze olamayan formlarına çevirir veya kirletici değişiminin membran fazda değişimine devam edebilmesi için ekstrakte edici maddeye bünyesindeki hidrojen iyonlarını verir. Ayrıca iç sucul faz bileşenin yoğunluğu fazların birbirinden ayrıldığı aşamada prosesin fiziksel olarak tersine dönmesine sebebiyet verebilir.

Emülsiyon Sıvı Membran (ELM) Sistemi ana bileşenlerinden olan iç sucul faz sıyırıcı bileşen türünün çinko gideriminde en etkili olduğunu tespit etmek amacıyla deneyler yapılmıştır. Bu bağlamda yapılan çalışmalar sıyırıcı bileşenin ELM sistemleri çinko giderimi üzerine etkisi dikkate alınarak incelenmiştir. Elde edilen çinko değerleri çizelge 4.1'de, yüzde çinko giderimleri şekil 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı iç sucul faz bileşenleriyle oluşturulan ELM sistemleri ve çinko giderimine etkisinin incelendiği deney setleri ve sonuçları.

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ												
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ (mL)									**İÇ SUCUL (SIYIRICI) FAZ**			
Yüzey Aktif Madde (SPAN80)		Taşıyıcı (D2EHPA)		Çözücü					2 N X			
0.66		1		Parafin	Toluen							
				10	10							
FAZ ORANLARI (mL/mL)												
emülsiyon (40) / dış sucul (250) = 0.160									membran (22) / dış sucul (250) = 0.088			
içsel sucul (18) / dış sucul (250) = 0.072									membran (22) / emülsiyon (40) = 0.550			
içsel sucul (18) / emülsiyon (40) = 0.450									içsel sucul (18) / membran (22) = 0.818			
EMÜLSİFİKASYON									**KARIŞTIRMA HIZI (devir/dakika)**			
HIZ (devir/dakika)			**SÜRE (dakika)**									
10000			1						300			
PARAMETRE	**NUMUNE NO**											
	I			**II**			**III**			**IV**		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)											
												
	3			1			3			1.2		
	İÇ SUCUL FAZ BİLEŞENİ											
	HCl			**H_2SO_4**			**H_3PO_4**			**HNO_3**		
t (dk)	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**
0	5.32	-	10	5.32	-	10	4.68	-	10	4.68	-	10
1	3,12	6.873	0.664	2,17	6.968	3.968	3,88	6.4	0.562	3,10	7.76	4.332
5	2,64	4.317	0.476	2,05	6.412	2.412	3,69	6.29	0.146	2,87	7.45	2.091
10	2,58	4.087	0.425	2,00	5.362	2.362	3,67	5.27	0.112	2,55	6.94	1.182
20	2,43	4.030	0.417	2,00	5.192	2.192	3,36	5.13	0.102	2,41	5.23	1.138
ŞİŞME (%)												
	6			8			1			2		



Şekil 4.1. İç sucul faz sıyırıcı bileşen türüne göre çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi.

Yapılan çalışmalarda en iyi çinko gideriminin sıyırıcı bileşen olarak HCl'nin kullanıldığı I nolu deney olduğu görülmüşmüştür. Ancak kürecik boyutunun daha küçük olması ve bulunıklığın daha az olması sebebiyle iç sucul faz bileşeni olarak H_2SO_4 seçilmiştir.

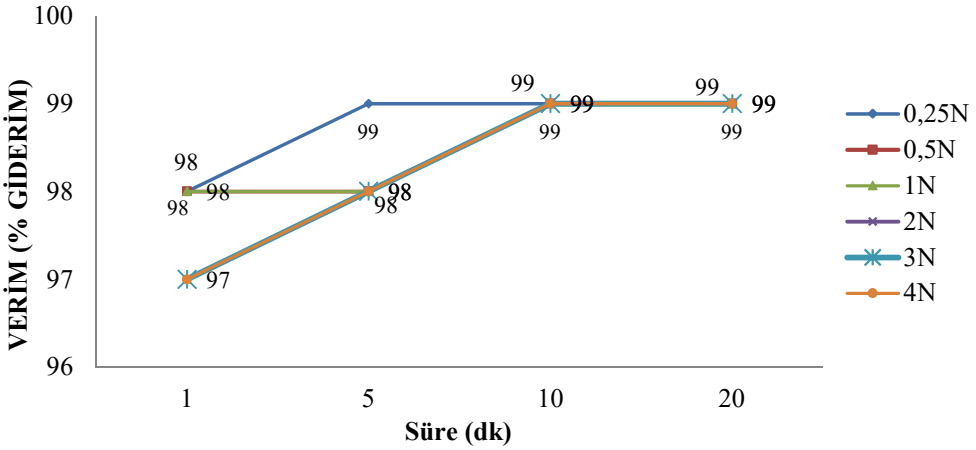
4.2 İç Sucul Faz Sıyırıcı Bileşen Konsantrasyonunun Çinko Giderimi Üzerine Etkisi

Sıyırıcı bileşen hacim ve konsantrasyonu kütle taşınımına etki etmektedir. Bileşenlerin oranları membran fazın yapısını belli konsantrasyon üzerinde etkilemektedir. Yapılan çalışmalarda iç sucul faz bileşeni olarak H_2SO_4 belirlenmiştir. Bu çalışmalarda H_2SO_4 derişiminin Çinko giderimi üzerine etkisinde yoğunlaşılmıştır.

Çizelge 4.2. İç sucul faz sıyırıcı bileşen konsantrasyonunun çinko giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney setleri ve sonuçları.

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ																		
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ (mL)																		
Yüzey Aktif Madde (SPAN80)		Taşıyıcı (D2EHPA)		Çözücü														
				Parafin	Toluen													
0.66		1		10	10													
İÇ SUCUL (SIYIRICI) FAZ (mL)																		
18 (X N H_2SO_4)																		
FAZ ORANLARI (mL/mL)																		
emülsiyon (40) / dış sucul (250) = 0.160																		
içsel sucul (18) / dış sucul (250) = 0.072																		
içsel sucul (18) / emülsiyon (40) = 0.450																		
EMÜLSİFİKASYON																		
HIZ (devir/dakika)				**SÜRE (dakika)**														
10000				1														
KARIŞTIRMA HIZI (devir/dakika)																		
300																		

PARAMETRELER	**NUMUNE NO**																	
	I			**II**			**III**			**IV**			**V**			**VI**		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (μm)																	
																		
	3 . 5			2 . 4			1 . 5			2 . 1			2			2 . 3		
	İÇ SUCUL FAZ (H_2SO_4) DERİŞİMİ																	
	0,25N			**0,5N**			**1N**			**2N**			**3N**			**4N**		
t (dk)	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**
0	3.80	-	10	3.55	-	10	4.25	-	10	4.03	-	10	3.57	-	10	3.50	-	10
1	3.78	8.9	0.200	3.40	6.9	0.225	4.12	5.31	0.223	4.00	5.14	0.276	3.53	6.28	0.279	3.47	6.0	0.256
5	3.30	7.8	0.126	3.38	5.58	0.150	3.98	4.24	0.173	3.95	4.86	0.240	3.50	6.22	0.242	3.41	5.77	0.244
10	3.27	6.15	0.108	3.37	4.93	0.130	3.82	4.678	0.121	3.73	5.534	0.132	3.39	5.23	0.129	3.38	5.52	0.108
20	3.26	5.39	0.089	3.26	4.81	0.123	3.50	4.359	0.090	3.43	3.466	0.118	3.28	4.14	0.114	3.36	3.34	0.074
ŞİŞME (%)																		
	6			6			14			16			17			17		



Şekil 4.2. İç sucul faz derişiminin çinko giderim verimine etkisi.

Bu amaçla iç sucul fazın (H_2SO_4) farklı derişimleri (0.25, 1, 2, 3,4 N) kullanılarak ELM sistemleri oluşturularak Çinko giderimi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen çinko değerleri çizelge 4.2'de, yüzde çinko giderimleri şekil 4.2'de verilmiştir.

İç sucul fazın (H_2SO_4) farklı derişimleri (0.25, 1, 2, 3, 4 N) kullanılarak ELM sistemleri oluşturularak Çinko giderimi üzerine yapılan çalışmalar sonucunda; sıyırıcı konsantrasyonun artmasıyla emülsiyon küre boyutu ve emülsiyon sisme miktarının da arttığı gözlemlenmistir. Bu durum, konsantrasyon artısıyla hem emülsiyon yoğunluğunun hem de şişme miktarının artması sonucu emülsiyon küre yoğunluğunun fazlalaşmasından kaynaklanmıştır. IV, V, VI sistemlerinde tamponlara yapışma, tamponlara yapısma olmaması, berraklık açısından III numaralı sistemin en üstün olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalısma, önceki ve sonraki deneyler için geçis olarak kabul edildiği için bir sonraki deneysel çalışmada sülfirik asit 1N olarak alınacaktır.

4.3 İç Sucul Faz İle Membran (Organik) Faz Bağımlı Hacimsel Oranlarının Çinko Giderimine Etkisi

Emülsiyon sıvı membranlar (ELM) genelde; dış, membran ve iç olmak üzere üç fazdan meydana gelir. Dış faz ekstrakte edilecek maddeyi içerir. Membran faz fiziksel olarak dış ve iç fazı birbirinden ayırır. İç faz veya alıcı faz ise dış fazdan alınmış olan maddeyi geri difüze olamayan formlarına çevirir. İç sucul faz ile membran faz hacimsel oranlarının çinko giderimi üzerine etkisini belirlemek için deneysel sonuçların da yer aldığı değerler çizelge 4.3 de gösterilmiştir.

İç sucul fazın bağımlı hacimsel oranlarının ELM sistemi arıtım performansını ne yönde etkilediğini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde önceki deneysel çalışmada seçilen optimum emülsiyon faz/dış sucul faz hacimsel oranı (40/250) dikkate alındığı için emülsiyon faz hacmi 40 mL olarak sabit tutulmuştur. İç sucul faz ile membran fazların hacimlerinde değişiklik yapılmıştır. İç sucul fazın (H_2SO_4) derişimi 1N olan ELM sistemleri oluşturularak Çinko giderimi üzerine yapılan çalışmalarda hacimsel olarak 9; 13.5; 18; 21.5; 24 mL değerleri ile deneylere devam edilmiştir.

Çizelge 4.3. İç sucul faz ile membran (organik) faz bağımlı hacimsel oranlarının çinko giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney setleri ve sonuçları.

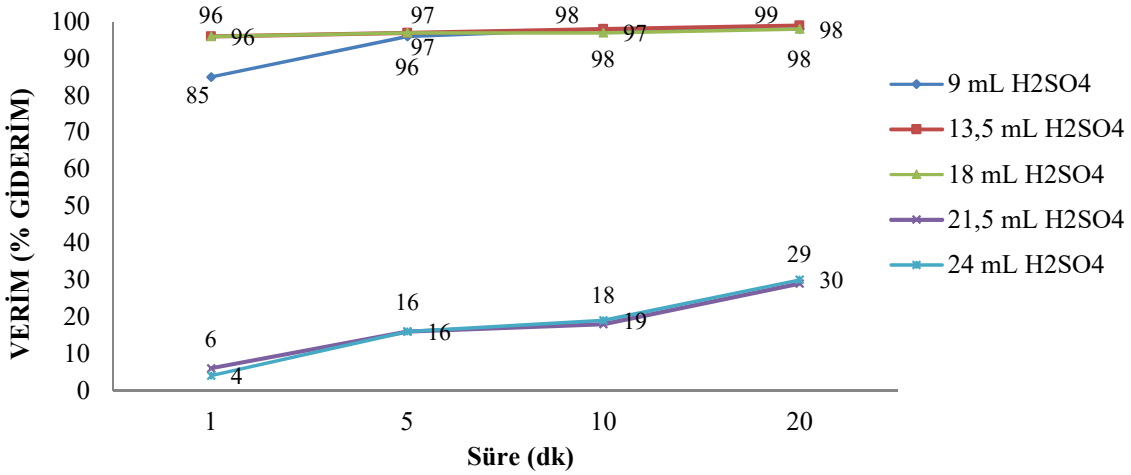
EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ															
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ (mL)													**İÇ SUCUL (SIYIRICI) FAZ (mL)**		
Yüzey Aktif Madde (SPAN80)		Taşıyıcı (D2EHPA)		Çözücü									18 (1 N H_2SO_4)		
				Parafin	Toluen										
X		X		X	X										
FAZ ORANLARI (mL/mL)															
emülsiyon (40) / dış sucul (250) = 0.160													membran (22) / dış sucul (250) = 0.088		
içsel sucul (18) / dış sucul (250) = 0.072													membran (22) / emülsiyon (40) = 0.550		
içsel sucul (18) / emülsiyon (40) = 0.450													içsel sucul (18) / membran (22) = 0.818		
EMÜLSİFİKASYON													**KARIŞTIRMA HIZI (devir/dakika)**		
HIZ (devir/dakika)				**SÜRE (dakika)**											
10000				1									300		
PARAMETRELER	**NUMUNE NO**														
	I			**II**			**III**			**IV**			**V**		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (μm)														
															
	2 . 3			2 . 1			2			1			1 . 2		
	MEMBRAN FAZ ÇÖZÜCÜ BİLEŞEN ORANLARI (mL)														
	Toluen	14.9		Toluen	12.04		Toluen	10		Toluen	8.41		Toluen	7.27	
	Parafin			Parafin			Parafin			Parafin			Parafin		
	SPAN80	1.40		SPAN80	1.20		SPAN80	0.66		SPAN80	0.84		SPAN80	0.72	
	D2EHPA			D2EHPA			D2EHPA			D2EHPA			D2EHPA		
	H_2SO_4	9		H_2SO_4	13.5		H_2SO_4	18		H_2SO_4	21.5		H_2SO_4	24	

t (dk)	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**
0	3.96	-	10	3.72	-	10	3.67	-	10	2.17	-	10	2.04	-	10
1	3.91	5.9	1.523	3.67	6.3	0.368	3.58	4.7	0.401	*-	5.6	9.36	*-	3.9	9.61
5	3.69	5.8	0.386	3.22	6.8	0.288	3.52	4.5	0.324	-	5.8	8.39	-	3.8	8.39
10	3.65	4.5	0.219	3.18	5.1	0.212	3.32	4.5	0.264	-	4.3	8.25	-	3.5	8.23
20	3.77	4.39	0.210	3.06	5.9	0.116	3.10	4.3	0.217	-	4.3	7.14	-	3.3	7.04
ŞİŞME (%)															
	11			13			5			5			4		

*: Aralık dışı

Yapılan deney çalışmalarında belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak çinko içerikleri ile pH değerleri belirlenmiş ve elde edilen analiz sonuçları hesaplanmış çinko değerleri çizelge 4.3'de, yüzde çinko giderimleri şekil 4.3'de gösterilmiştir.

Deneysel çalışmalar esnasında iç sucul faz/membran faz hacimsel oran büyüdükçe; membran faz bileşenlerinin (yüzey aktif madde, taşıyıcı ve çözücü) miktarı azaldığı için membran kalınlığının daha ince, boyut olarak küçük ve daha yoğun olduğu gözlenmiştir. Yüzey aktif bileşen (span80) miktarındaki azalma, emülsiyonların yapışma özelliğinin arttırmış, membran direncini düşürmüş böylece kütle transfer hızını arttırmıştır.



Şekil 4.3. Farklı iç sucul/membran faz hacimsel oranlarına göre çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi.

Farklı iç sucul faz ile membran (organik) faz bağımlı hacimsel oranlarıyla oluşturulan ELM sistemleri ve çinko giderimine etkileri incelendiğinde iç sucul faz/membran faz hacimsel oran artışının arıtım sürecine önemli bir katkısının olmadığı gözlemlenmiştir. I, II ve III nolu deneylerde çinko giderimlerinin istenilen seviyede olduğu gözlemlenmiştir. Ancakfiziki açıdan bakıldığında III nolu sistemde suyun daha berrak olduğu görülmektedir. Bundan sonra yapılacak giderim çalışmalarında III nolu sistemdeki değerler dikkate alınmıştır.

4.4 Membran (Organik) Faz Yüzey Aktif Bileşen Miktarının Çinko Giderimine Etkisi

Emülsiyon sıvı membran proseslerinde yüzey aktif maddeler transfer hızına ve emülsiyon stabilitesine etki ederek önemli rol oynarlar.

Karışmayan iki sıvının ara yüzey geriliminin azalması esas itibariyle emülsiyon oluşumunu kolaylaştırır. Bu maddeler ara yüzey gerilimini 5-10 kat kadar azaltabilir. Genelde organik veya inorganik sıvılardan birinde daha fazla çözünür ve yüzey aktif maddenin daha iyi çözündüğü sürekli fazı oluşturur.

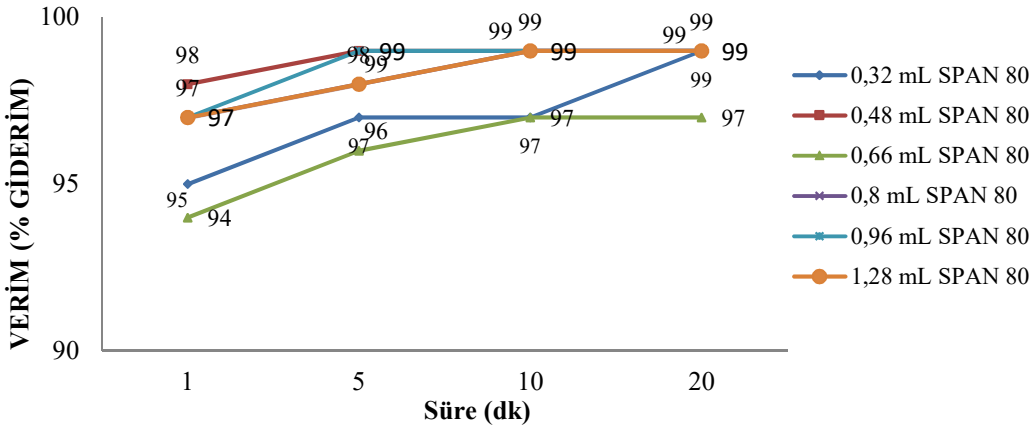
Çizelge 4.4. Membran faz yüzey aktif bileşen konsantrasyonunun çinko giderimine etkisinin incelendiği deney setleri ve sonuçlar.

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ																		
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ (mL)													**İÇ SUCUL (SIYIRICI) FAZ (mL)**					
Yüzey Aktif Madde (SPAN80)		Taşıyıcı (D2EHPA)		Çözücü									18 (1 N H_2SO_4)					
				Parafin	Toluen													
X		1		X	X													
FAZ ORANLARI (mL/mL)																		
emülsiyon (40) / dış sucul (250) = 0.160													membran (22) / dış sucul (250) = 0.088					
içsel sucul (18) / dış sucul (250) = 0.072													membran (22) / emülsiyon (40) = 0.550					
içsel sucul (18) / emülsiyon (40) = 0.450													içsel sucul (18) / membran (22) = 0.818					
EMÜLSİFİKASYON													**KARIŞTIRMA HIZI (devir/dakika)**					
HIZ (devir/dakika)		**SÜRE (dakika)**																
10000		1											300					
PARAMETRELER	**NUMUNE NO**																	
	I			**II**			**III**			**IV**			**V**			**VI**		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)																	
																		
	2 . 5			2 . 7			2 . 6			1 . 4			1 . 2			1 , 2		
	İÇ SUCUL FAZ HACİMSEL ORANLAR (mL)																	
	Toluen	10.2		Toluen	10.1		Toluen	10		Toluen	9.9		Toluen	9.8		Toluen	9.7	
	Parafin	10.2		Parafin	10.1		Parafin	10		Parafin	9.9		Parafin	9.8		Parafin	9.7	
	SPAN80	0.32		SPAN80	0.48		SPAN80	0.66		SPAN80	0.8		SPAN80	0.96		SPAN80	1.28	
t (dk)	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**
0	4.32	-	10	4.34	-	10	4.38	-	10	4.51	-	10	4.21	-	10	4.32	-	10
1	3.34	9.923	0.479	3.98	8.559	0.231	4.10	8.849	0.575	4.00	6.814	0.329	3.39	8.854	0.321	3.47	9.166	0.258
5	3.30	9.154	0.321	3.54	8.858	0.140	4.08	8.924	0.421	3.75	6.868	0.180	3.37	8.400	0.146	3.41	9.757	0.217
10	3.27	9.344	0.258	2.96	10.93	0.132	3.94	8.678	0.338	3.43	7.534	0.142	3.29	8.369	0.127	3.28	10.50	0.166
20	3.12	8.539	0.076	2.53	8.781	0.130	3.52	8.359	0.320	3.10	7.466	0.108	3.04	8.022	0.057	3.16	9.346	0.048
ŞİŞME (%)																		
	13			11			11			12			11			14		

Yüzey aktif bileşenler genellikle emülsiyon stabilitesini etkiler. Emülsiyon oluşumu karışmayan iki sıvının arayüzey geriliminin azalmasını kolaylaştırır. Yüzey gerilimin azalmasına neden olan yüzey aktif maddeler bu sıvıların birinde daha fazla çözünür dolayısıyla yüzey gerilimi büyük oranda azalır.

Yüzey aktif bileşen derişiminin ELM sistemi arıtım performansı ve fiziksel özellerini ne şekilde etkilediğini belirlemek amacıyla deneyler yapılmıştır. Yüzey aktif bileşen olarak endüstriyel adı SPAN80 (sorbitan monooleat) olan madde kullanılmıştır. Daha önceki yapılan çalışmalarda belirlenen optimum parametre değerleri dikkate alınarak ELM sistemleri oluşturulmuş ve arıtım işlemi sırasında 20 dakika boyunca belirli aralıklarda (1, 5, 10 ve 20. dakika) dış sucul fazdan örnekler alınmıştır.

6 farklı yüzey aktif bileşen miktarına bağlı olarak elde edilen analiz sonuçları ve çinko değerleri çizelge 4.4'de, yüzde çinko giderimleri şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Yüzey aktif bileşen miktarlarına göre çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi.

Yapılan çalısmalarda, SPAN80 miktarındaki artısla fiziksel olarak; emülsiyon kürelerinin yapışma özelliğinin azaldığı, küre ve kürecik miktarının arttığı, arıtım sonrası genel toplanma süresinin ve emülsiyon faz hacminin arttığı görülmüştür. Kimyasal olarak; arıtım kinetiğinin en düsük SPAN80 miktarıyla çalışılan belli bir derişime kadar yavaşladığı, daha sonra artma eğiliminde olduğu ve çalışılan aralıkta belli bir miktardan sonra sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum, emülsiyon küre ve kürecik boyutlarının SPAN80 miktarındaki artışla küçülerek kütle aktarımında kullanılan arayüzey alanını arttırmasından kaynaklanır. II numaralı ELM sisteminde tamponlara yapışma olmaması, berraklık açısından diğer sistemlerden daha üstün olması nedeniyle bundan sonraki çalısmalarda yüzey aktif (SPAN80) bileşen optimum miktarı olarak 0.48mL değeri kullanılacaktır.

4.5 Membran Faz Taşıyıcı (Ekstraktant-İyon Değiştirici) Bileşen Miktarı

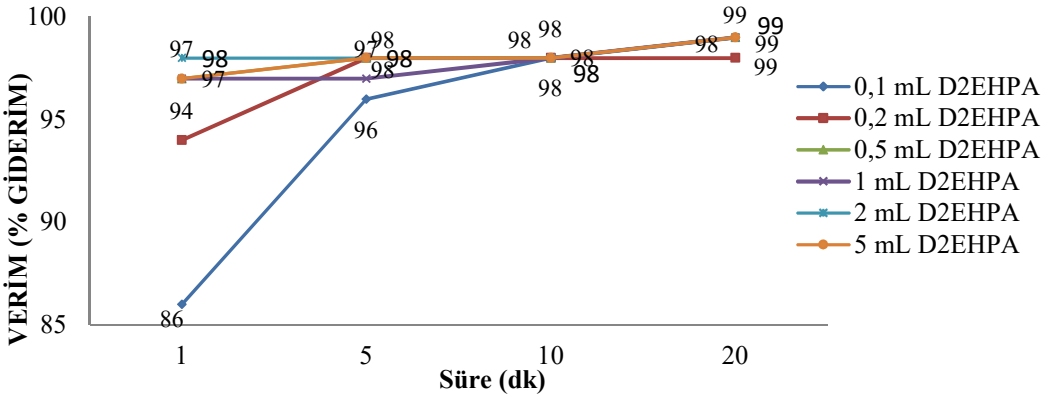
Sıvı iyon değiştirici olarak adlandırılan Ekstrakte edici madde iyonların fazlar arası taşınımını sağlar. Dış sucul fazdan aldığı kirletici ile kendi bünyesinde bulunan h iyonunu değiştirerek bağlı olduğu kirleticiyi iç sucul faza aktarır. Membran faz bileşenlerden taşıyıcı (ekstraktant-iyon değiştirici) madde miktarındaki değişimin ELM sistemi arıtım performansını ne yönde etkilediğini belirlemek için 6 farklı mebran faz oluşturulmuştur. Bölüm 2.6.1.2'de verilen ve sıvı katyon değiştirir madde olan D2EHPA (di (2-etilhekzil) fosforik asit) kullanılmıştır. Deneysel çalışmada şimdiye kadar seçilmiş optimum parametre değerleri dikkate alınmıştır.

Membran fazın temel bileşenlerinden 6 farklı miktarda sıvı katyon değiştiricinin kullanılmasıyla hazırlanan emülsiyon fazlar, yaklaşık 10mgZn^{2+}/L kirletici içeren 250 mL hacmindeki dış sucul faza ilave edilmiş ve arıtma işlemi başlatılmıştır. D2EHPA miktarı hacimsel olarak değiştirilirken membran faz hacmi sabit tutulmuştur.

Deneysel çalışmalar sonucunda sıvı iyon değiştirici miktarına bağlı olarak elde edilen çinko değerleri çizelge 4.5'de, yüzde çinko giderimleri şekil 4.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Farklı membran faz taşıyıcı (ekstraktant-iyon değiştirici) bileşen miktarının çinko giderimine etkisinin incelendiği deney setleri ve sonuçlarının incelendiği deney setleri.

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ																			
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ (mL)														İÇ SUCUL (SIYIRICI) FAZ (mL)					
Yüzey Aktif Madde (SPAN80)		Taşıyıcı (D2EHPA)		Çözücü										18 (1 N H_2SO_4)					
0.48		X		Parafin	Toluen														
				X	X														
FAZ ORANLARI (mL/mL)																			
emülsiyon (40) / dış sucul (250) = 0.160														membran (22) / dış sucul (250) = 0.088					
içsel sucul (18) / dış sucul (250) = 0.072														membran (22) / emülsiyon (40) = 0.550					
içsel sucul (18) / emülsiyon (40) = 0.450														içsel sucul (18) / membran (22) = 0.818					
EMÜLSİFİKASYON														KARIŞTIRMA HIZI (devir/dakika)					
HIZ (devir/dakika)				SÜRE (dakika)															
10000				1										300					
PARAMETRELER	NUMUNE NO																		
	I			II			III			IV			V			VI		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)																		
																		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)																		
	2.7			2.8			2.9			2.6			2.5			2.6		
	İÇ SUCUL FAZ HACİMSEL ORANLARI (mL)																		
	Toluen	10.2		Toluen	10.5		Toluen	10.3		Toluen	10.1		Toluen	10		Toluen	8.1		
	Parafin	10		Parafin	10.5		Parafin	10.3		Parafin	10.1		Parafin	10		Parafin	8.1		
	D2EHPA	0.1		D2EHPA	0.2		D2EHPA	0.5		D2EHPA	1		D2EHPA	2		D2EHPA	5		
t (dk)	pH	TOC (mg/L)	Zn (mg/L)	pH	TOC (mg/L)	Zn (mg/L)	pH	TOC (mg/L)	Zn (mg/L)	pH	TOC (mg/L)	Zn (mg/L)	pH	TOC (mg/L)	Zn (mg/L)	pH	TOC (mg/L)	Zn (mg/L)	
0	4.32	-	10	4.34	-	10	4.38	-	10	4.51	-	10	4.21	-	10	4.32	-	10	
1	3.25	12.9	1.361	3.32	16.9	0.578	3.68	11.31	0.278	4.17	13.14	0.276	3.72	10.54	0.225	3.59	9.08	0.264	
5	2.80	13.8	0.391	3.18	13.58	0.246	3.56	11.24	0.178	3.59	12.86	0.252	3.60	10.40	0.216	3.41	7.77	0.224	
10	2.79	10.15	0.155	3.07	13.93	0.232	3.38	12.67	0.143	3.43	12.53	0.209	3.49	10.36	0.196	3.18	7.52	0.184	
20	2.77	9.39	0.142	3.06	13.81	0.202	3.33	13.35	0.141	3.25	10.46	0.101	3.15	10.02	0.085	3.11	7.34	0.126	
ŞİŞME (%)																			
	2			3			4			4			5			2		



Şekil 4.5. Farklı membran faz taşıyıcı (ekstraktant-iyon değiştirici) bileşen miktarına çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi.

D2EHPA miktarı arttıkça; kürecik boyutunun küçüldüğü, emülsiyon şişmesinde ise etkisiz olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda çinko giderimlerinin birbiriyle örtüştüğü gözlemlenmiştir. Deneysel bulgu ve ekonomik faktörler göz önünde bulundurularak 0,2 mL D2EHPA miktarı optimum değer olarak seçilmiştir.

4.6 Membran Faz Çözücü Bileşenlerinin Birbirine Bağımlı Hacimsel Oranları

Organik çözücü madde, ekstrakte edici maddenin ve yüzey aktif maddenin her ikisinin de içinde çözündüğü ana membran bileşenidir. Mebran faz çözücü bileşenleri membran geçirimliliğine etki eden bir parametredir. Bir önceki deneysel çalışmada (Bölüm 4.5), membran faz bileşenlerinden yüzey aktif madde miktarı bulunmuştur. Bu deneysel çalışma, membran faz çözücü bileşenlerinden toluen ve parafin'in biribirine bağımlı hacimsel oranlarının ELM sistemi arıtım performansı üzerindeki etkisini belirleyebilmek amacıyla yapılmıştır. Bölüm 2.6.1.3'de ELM sistemlerinde yapılan çalışmalarda kullanılan çözücü bileşenlere ait genel özellikler verilmiştir.

Daha önceki çalışmalarda elde edilen optimum parametre değerleri kullanılarak çalışmalara devam edilmiştir. I, II ve III nolu çalışmalar; membran faz çözücü bileşenlerinden parafin-toluen karışımının ELM sistemi arıtım performansını ne yönde etkilediğini belirleyebilmek amacıyla yapılmıştır. IV, IV ve VI nolu çalışmalar; membran faz çözücü bileşenlerinden parafin-mineral yağ karışımının ELM sistemi arıtım performansını ne yönde etkilediğini belirleyebilmek amacıyla yapılmıştır. VII, VIII ve IX nolu çalışmalar; membran faz çözücü bileşenlerinden toluen-mineral yağ karışımının ELM sistemi arıtım performansını ne yönde etkilediğini belirleyebilmek amacıyla yapılmıştır.

Membran faz ana bileşenlerinden olan çözücü bileşenlerin birbirine bağımlı 9 farklı hacimsel oranının kullanılmasıyla hazırlanan emülsiyon fazlar, (40mL), yaklaşık 1000mgZn^{2+}/L kirletici içeren 250 mL hacmindeki dış sucul faza ilave edilmiş ve arıtma işlemi başlatılmıştır. Membran faz hacmi 22mL olarak sabit tutulmuştur. Arıtım işlemi sırasında dış sucul fazdan belirli zaman aralıklarında (1, 5, 10 ve 20. dakika) örnekler alınmış, arıtma işlemi 20 dakika devam ettirilmiştir.

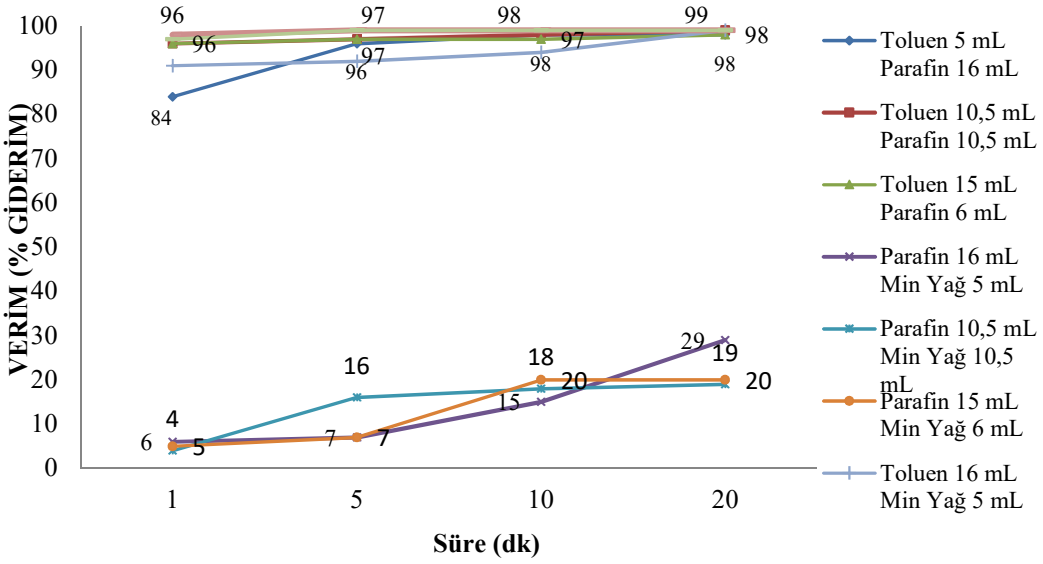
Çözücü bileşenlerin birbirine bağlı 9 farklı hacimsel oranına bağlı olarak elde edilen analiz sonuçları ve çinko değerleri çizelge 4.6'da, yüzde çinko giderimleri şekil 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Membran faz çözücü bileşen hacimsel oranları değiştirilerek oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametrelerinin incelendiği deney setleri ve sonuçları.

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ																	
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ (mL)													**İÇ SUCUL (SIYIRICI) FAZ (mL)**				
Yüzey Aktif Madde (SPAN80)		Taşıyıcı (D2EHPA)		Çözücü									18 (1 N H_2SO_4)				
0.48		0.2		Parafin		Toluen		Min Yağ									
				X		X		X									
FAZ ORANLARI (mL/mL)																	
emülsiyon (40) / dış sucul (250) = 0.160													membran (22) / dış sucul (250) = 0.088				
içsel sucul (18) / dış sucul (250) = 0.072													membran (22) / emülsiyon (40) = 0.550				
içsel sucul (18) / emülsiyon (40) = 0.450													içsel sucul (18) / membran (22) = 0.818				
EMÜLSİFİKASYON													**KARIŞTIRMA HIZI (devir/dakika)**				
HIZ (devir/dakika)				**SÜRE (dakika)**													
10000				1									300				
PARAMETRELER	**NUMUNE NO**																
	I			**II**			**III**			**IV**			**V**				
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)																
																	
	2 . 2			2 . 3			4			0 . 8			0 . 7				
	MEMBRAN FAZ ÇÖZÜCÜ BİLEŞEN ORANLARI (mL)																
	Toluen		Parafin	Toluen		Parafin	Toluen		Parafin	Parafin		Min Yağ	Parafin		Min Yağ		
	5		16	10.5		10.5	15		6	16		5	10.5		10.5		
t (dk)	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**		
0	3.96	-	10	3.78	-	10	3.57	-	10	2.13	-	10	2.01	-	10		
1	3.91	5.9	1.523	3.67	6.3	0.368	3.52	4.7	0.401	-	5.6	9.36	-	3.9	9.61		
5	3.69	5.8	0.386	3.22	6.8	0.288	3.47	4.5	0.324	-	5.8	9.29	-	3.8	8.39		
10	3.65	4.5	0.219	3.18	5.1	0.212	3.32	4.5	0.264	-	4.3	8.55	-	3.5	8.23		
20	3.77	4.39	0.211	3.06	5.9	0.116	3.00	4.3	0.217	-	4.3	7.14	-	3.3	8.01		
ŞİŞME (%)																	
	0.5			5			9			0.5			0.5				

Çizelge 4.6. (devam).

PARAMETRELER	NUMUNE NO											
	VI			VII			VIII			IX		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)											
												
	1.2			3			3.3			2.5		
	MEMBRAN FAZ ÇÖZÜCÜ BİLEŞEN ORANLARI (mL)											
	Parafin		Min Yağ	Toluen		Min Yağ	Toluen		Min Yağ	Toluen		Min Yağ
	15		6	16		5	10.5		10.5	6		15
t (dk)	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**
0	2.13	-	10	4.92	-	10	4.92	-	10	4.92	-	10
1	*-	4.7	9.47	3.26	3.3	0.867	4.85	3.8	0.165	3.62	2.9	0.294
5	-	4.2	9.26	3.03	3.1	0.791	3.94	3.2	0.137	3.47	2.6	0.103
10	-	3.5	8.04	2.94	2.9	0.552	3.41	2.4	0.104	3.46	2.2	0.084
20	-	3.2	8.02	2.87	2.5	0.088	3.26	2.2	0.097	3.13	2.7	0.062
ŞİŞME (%)												
	0.5			25			25			1		
*: Aralık dışı												



Şekil 4.6. Membran çözücü bileşenlerinin farklı miktarına çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi.

Membran kırılması ve membran şişmesi ELM sistemlerinde istenmeyen bir durum olduğundan [9] geniş çaplı bir çalışma yapılabilmesi açısından membran faz çözücü bileşeni olan mineral yağ ve toluen ile maliyet açısından yakın olan kerosen kullanılarak daha kapsamlı çalışmalar yapılabilirdi. Kerosen dışında farklı organik

çözücülerin kullanıldığı sistemlerde denemeler yapılıp fiziksel özelliklerin (şişme, koku, vizkozite, yoğunluk) emülsiyon olma özelliğini iyileştirme yönündeki etkisi belirlenebilir [9].

Parafin kullanılmadan değişik miktarlarda toluen-mineral yağ çiftinin arıtma işlemini ne yönde etkileyeceğini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda sistemlerin çinko giderimi üzerine etkisi incelendiğinde elde edilen sonuçların birbirine yakın olduğu görülmektedir.

Mineral yağ kullanılan sistemlerinin çinko giderimini tam anlamıyla gerçekleştiremediği gözlemlenmiştir. Mineral yağ yapısı gereğince viskoz bir sıvı olduğundan fazla miktarda kullanılması membran viskozitesini arttırmaktadır. Bu durum emülsiyon oluşumunu güçlendirmekte ve membran içindeki kütle transferini zorlaştırmaktadır. Yapılan arıtım çalışmalarında giderim verimlerine bakıldığında mineral yağ yokluğunun emülsiyon kürelerine büyük bir etkisi olmadığı söylenebilir.

Yapılan çalışmalarda elde edilen analiz sonuçları ışığında; I, II ve III no'lu sitemlerin arıtım esnasında optimum sonuçları veren sistemler olduğu belirlenmiş, emülsifasyon işleminin az miktarda toluen ve parafinden olumlu yönde etkilendiği gözlemlenmiştir.

4.7 Farklı Hacimsel Oranlarda Çözücü Bileşen Karışımları

Membran fazın temel bileşenlerinden 7 farklı miktarda çözücünün kullanılmasıyla hazırlanan emülsiyon fazlar, yaklaşık 1000mgZn^{2+}/L kirletici içeren 250 mL hacmindeki dış sucul faza ilave edilmiş ve arıtma işlemi başlatılmıştır. Toluen ile parafin miktarı hacimsel olarak değiştirilirken membran faz hacmi (22mL) sabit tutulmuştur.

Membran faz çözücüsü olarak toluen ve parafin'in kullanıldığı ELM sistemlerinde arıtma süresi 20 dakikadan 4 dakikaya düşürülmüştür. Yapılan çalışmalarda dış sucul fazdan belirli zaman aralıklarında (30sn, 1dk, 2dk ve 4 dk) örnekler alınmıştır.

Yapılan çalışmalarda tüm sitemler farklı miktarlarda aynı membran katkı maddelerinden oluşturulmuştur. Düşük miktarda toluen kullanılmasının ve toluen miktarına bağlı olarak parafin miktarının değişikliğinin arıtma işlemini ne yönde etkileyeceğini belirlemek amacıyla çalışmalar yapılmıştır. I-II-III sistemlerin çinko

giderimi üzerine etkisi incelendiğinde elde edilen sonuçların arıtıma pozitif bir etkisi olmadığı görülmektedir.

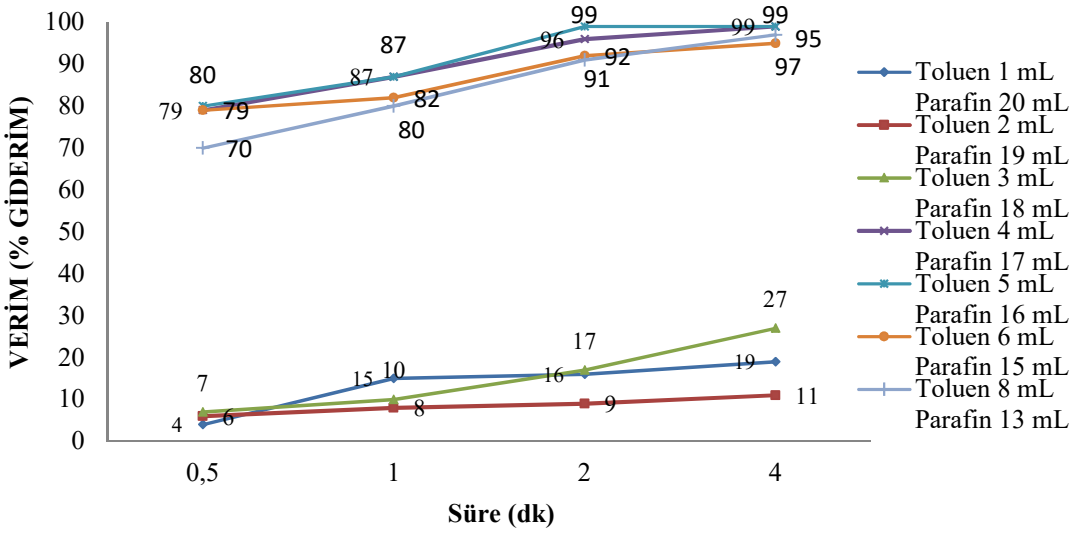
7 farklı yüzey aktif bileşen miktarına bağlı olarak elde edilen analiz sonuçları ve çinko değerleri çizelge 4.7'de, yüzde çinko giderimleri şekil 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Membran faz çözücü bileşen çifti hacimsel oranlarına göre oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametrelerinin incelendiği deney setleri ve sonuçları.

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ																					
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ (mL)																			**İÇ SUCUL (SIYIRICI) FAZ (mL)**		
Yüzey Aktif Madde (SPAN80)			Taşıyıcı (D2EHPA)			Çözücü													18 (1 N H_2SO_4)		
0.48			0.2			Parafin			Toluen												
						X			X												
FAZ ORANLARI (mL/mL)																					
emülsiyon (40) / dış sucul (250) = 0.160																			membran (22) / dış sucul (250) = 0.088		
içsel sucul (18) / dış sucul (250) = 0.072																			membran (22) / emülsiyon (40) = 0.550		
içsel sucul (18) / emülsiyon (40) = 0.450																			içsel sucul (18) / membran (22) = 0.818		
EMÜLSİFİKASYON																			**KARIŞTIRMA HIZI (devir/dakika)**		
HIZ (devir/dakika)			**SÜRE (dakika)**																		
10000			1																300		

PARAMETRELER	**NUMUNE NO**																			
	I		**II**		**III**		**IV**		**V**		**VI**		**VII**							
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)																			
																				
	1.2		1.1		1.8		2.4		2.2		2		1.5							
	ÇÖZÜCÜ BİLEŞEN ÇİFTİ HACİMSEL ORANLARI (mL)																			
	Toluen	Parafin	Toluen	Parafin	Toluen	Parafin	Toluen	Parafin	Toluen	Parafin	Toluen	Parafin	Toluen	Parafin						
	1	20	2	19	3	18	4	17	5	16	6	15	8	13						
t (dk)	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**
0	2.10	*-	10	2.01	-	10	5.30	-	10	3.86	-	10	3.72	-	10	3.99	-	10	4.12	-	10
0.5	-	5.693	9.56	-	6.319	9.37	5.28	9.251	9.26	3.81	3.261	2.097	3.68	3.574	2.026	3.97	4.975	2.143	3.92	5.755	2.965
1	-	5.282	8.46	-	6.047	9.22	3.41	5.526	9.03	3.67	3.720	1.3	3.42	3.375	1.26	3.67	3.773	1.76	3.89	4.858	1.95
2	-	4.954	8.36	-	5.231	9.14	3.3	3.311	8.27	3.55	2.872	0.354	3.38	2.982	0.54	3.34	2.942	0.772	3.73	3.567	0.897
4	-	4.851	8.11	-	4.883	8.92	2.94	3.188	7.32	3.05	2.518	0.016	3.32	2.717	0.46	3.29	2.453	0.548	3.18	3.142	0.319
ŞİŞME (%)																				
	0.5		0.5		1		1		1		1		2							

*: Aralık dışı



Şekil 4.7. Organik çözücü madde miktarlarına göre çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi.

Deneysel çalışmalar incelendiğinde tüm denylerde biribirine yakın şişme değerleri ve kürecik boyutu ile karşılaşışmıştır. Toluen 4mL, Parafin 17mL, Span80 0,48 mL, D2EHPA 0,2 mL olan (IV nolu) sistemin bulanıklık ve çinko giderimi açısından en ideal sistem olduğuna karar verilmiştir.

4.8 Membran Faz Farklı Çözücü Bileşenleri

Membran fazın temel bileşenlerinden farklı miktarda çözücünün kullanılmasıyla hazırlanan emülsiyon fazlar, yaklaşık 1000mgZn^{2+}/L kirletici içeren 250 mL hacmindeki dış sucul faza ilave edilmiş ve arıtma işlemi başlatılmıştır. Sistemin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen çözücü bileşenlerinden toluen hacimsel olarak sabit tutulmuş, parafin ve mineral yağ hacmi ise membran faz hacmi (22mL) olacak şekilde farklı kombinasyonlarda elde edilmiştir.Membran faz çözücüsü olarak toluen mineral yağ ve parafin'in kullanıldığı ELM sistemlerinde arıtma süresi 20 dakikadan 4 dakikaya düşürülmüştür. Yapılan çalışmalarda dış sucul fazdan belirli zaman aralıklarında (30sn, 1dk, 2dk ve 4 dk) örnekler alınmıştır.

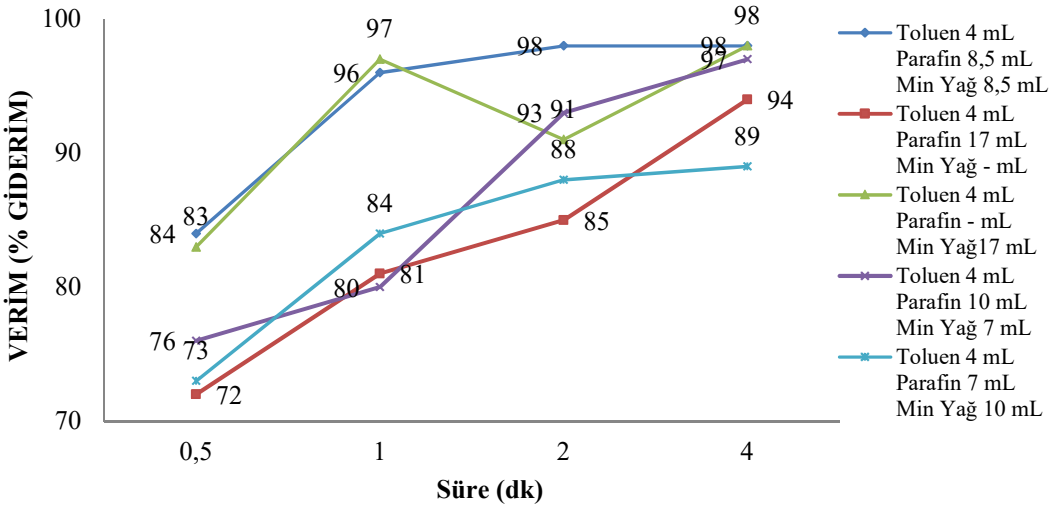
5 farklı yüzey aktif bileşen miktarına bağlı olarak elde edilen analiz sonuçları ve çinko değerleri çizelge 4.8'de, yüzde çinko giderimleri şekil 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Membran faz farklı çözücü bileşenleri kullanılarak oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametrelerinin incelendiği deney setleri ve sonuçları.

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ						
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ (mL)					**İÇ SUCUL (SIYIRICI) FAZ (mL)**	
Yüzey Aktif Madde (SPAN80)	Taşıyıcı (D2EHPA)	Çözücü			18 (1 N H_2SO_4)	
0.48	0.2	Parafin	Toluen	Min Yağ		
		X	X	X		
FAZ ORANLARI (mL/mL)						
emülsiyon (40) / dış sucul (250) = 0.160					membran (22) / dış sucul (250) = 0.088	
içsel sucul (18) / dış sucul (250) = 0.072					membran (22) / emülsiyon (40) = 0.550	
içsel sucul (18) / emülsiyon (40) = 0.450					içsel sucul (18) / membran (22) = 0.818	
EMÜLSİFİKASYON					**KARIŞTIRMA HIZI (devir/dakika)**	
HIZ (devir/dakika)		**SÜRE (dakika)**				
10000		1			300	

PARAMETRELER	**NUMUNE NO**									
	I		**II**		**III**		**IV**		**V**	
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (μm)									
										
	2.2		1.7		1.8		2.5		2	
	MEMBRAN FAZ ÇÖZÜCÜ BİLEŞEN ORANLARI (mL)									
	Toluen	4	Toluen	4	Toluen	4	Toluen	4	Toluen	4
	Parafin	8.5	Parafin	17	Parafin	-	Parafin	10	Parafin	7
	Min Yağ	8.5	Min Yağ	-	Min Yağ	17	Min Yağ	7	Min Yağ	10

t (dk)	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**
0	5.43	-	10	4.76	-	10	3.94	-	10	4.87	-	10	4.92	-	10
0.5	5.28	3.430	1.556	4.59	3.709	2.751	3.66	2.941	1.692	4.74	2.990	2.436	4.61	3.376	2.683
1	3.85	3.243	0.394	3.62	3.327	1.927	3.63	2.746	1.334	4.30	2.830	1.971	3.87	3.137	1.641
2	3.80	2.851	0.219	3.37	2.895	1.491	3.51	2.340	0.914	3.68	2.340	0.669	3.26	2.878	1.151
4	3.54	2.787	0.210	3.30	2.048	0.553	3.43	1.632	0.217	3.96	2.226	0.260	3.09	1.823	1.150
ŞİŞME (%)															
	1			0.5			4			5			4		



Şekil 4.8. Membran faz farklı çözücü madde miktarlarına göre çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi.

Deneysel çalışmalar incelendiğinde 4 dakikalık arıtım sonunda tüm ELM sistemlerinde emülsiyonların yüzeyde toplandığı görülmektedir.

Sistem V'de özellikle 1. dakikadan sonra tamponlara yapımsa gözlemlenmis diğer sistemlerde bu sorunla karsılasılmamıstır. Emülsiyonların ortalama boyutları sırasıyla 1; 0,5; 4; 5; 4µm olarak mikroskopta gözlemlenmistir. Emülsiyon boyutundaki azalma yüzey alanında büyüme ile sonuçlanmakta ve bu durum da arıtım veriminin artısında rol oynamaktadır. Yapılan çalısmalar sonucunda hem elde edilen arıtım verimleri hem de ELM sisteminin fiziksel özelliklerine bakıldığında Toluen 4mL, Parafin 17mL, Span80 0,48 mL, D2EHPA 0,2 mL olarak seçilen (II nolu) sistemde optimum değerlere ulaşıldığı gözlemlenmiştir.

4.9 Emülsifikasyon Hızı ve Süresi

Önceki çalışmalarda emülsiyon fazı oluşturan bileşenlerin miktar ve cinsi üzerine yapılan deneylerde elde edilen gözlem ve deneysel bulgulara dayanarak belirlenen optimum değerler kullanılarak bundan sonra yapılacak tüm çalışmalarda ELM sisteminin arıtma performansını büyük ölçüde etkileyeceği düşünülen mekanik şartlar ile dış sucul faz incelenmiştir.

Emülsifikasyon hızı ve süresinde şimdiye kadar yapılan çalışmalarda 1 dakikalık emülfikiye süresi ve bu süre ile 10000 devir/dakika'lık emülsifikasyon hızının çarpımı (1dakikax10000 devir/dakika=10000 devir) esas alınmıştır. Şimdiye kadar

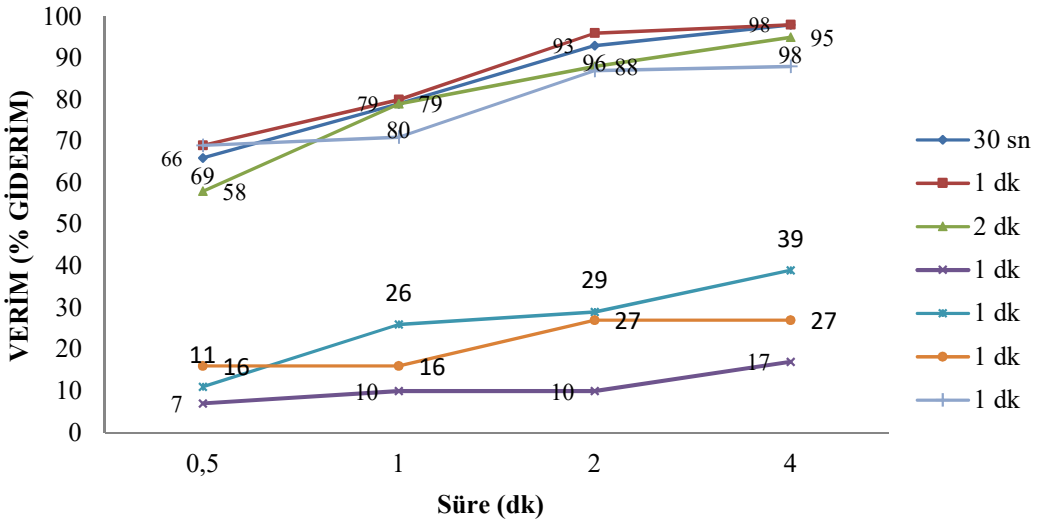
emülsifikasyon aşamasında kullanılan 10000 devir/dakikalık emülsifikasyon etme hızıyla 30 saniye, 1 ve 2 dakikalık emülsifikasyon etme süreleri incelenmiştir.

Emülsifikasyon hız ve süresinin ELM sistemi arıtım performansını ne şekilde etkilediğini belirlemek için yapılan deneylerde 4 dakikalık arıtım süresi dikkate alınmıştır. Daha önceki deneylerde elde edilen optimum parametre değerleri dikkate alınarak yapılan çalışmada arıtım süresi boyunca alınan örneklerden dış sucul fazlardaki çinko giderimi ve pH içerikleri belinlenmiştir.

Çizelge 4.9. Emülsifikasyon hızı ve süresi değiştirilerek oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametreleri.

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ																						
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ (mL)															**İÇ SUCUL (SIYIRICI) FAZ (mL)**							
Yüzey Aktif Madde (SPAN80)		Taşıyıcı (D2EHPA)		**Çözücü**											**18 (1 N H_2SO_4)**							
0.48		1		Parafin		Toluen																
				17		4																
FAZ ORANLARI (mL/mL)																						
emülsiyon (40) / dış sucul (250) = 0.160															membran (22) / dış sucul (250) = 0.088							
içsel sucul (18) / dış sucul (250) = 0.072															membran (22) / emülsiyon (40) = 0.550							
içsel sucul (18) / emülsiyon (40) = 0.450															içsel sucul (18) / membran (22) = 0.818							
EMÜLSİFİKASYON															**KARIŞTIRMA HIZI (devir/dakika)**							
HIZ (devir/dakika)				**SÜRE (dakika)**																		
X				X											300							
PARAMETRELER	**NUMUNE NO**																					
	I			**II**			**III**			**IV**			**V**			**VI**			**VII**		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (μm)																					
	1.2			1.1			1.8			2.4			2.8			2			2.5		
	EMÜLSİFİKİYE HIZI (devir / dakika) ve SÜRESİ (dakika)																					
	30 sn			1 dk			2 dk			1 dk			1 dk			1 dk			1 dk		
	10000 dv/dk			10000 dv/dk			10000 dv/dk			2000 dv/dk			4000 dv/dk			8000 dv/dk			20000 dv/dk		
t (dk)	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**
0	2.10	-	10	2.00	-	10	5.30	-	10	3.86	-	10	3.72	-	10	3.99	-	10	4.12	-	10
0.5	*-	14.8	3.376	-	11.5	3.116	3.58	3.05	4.151	4.57	7.61	9.26	2.09	7.23	8.86	2.11	7.42	8.42	3.95	3.61	3.060
1	-	11.4	2.109	-	11.5	1.987	3.52	3.38	2.126	4.36	7.46	9.05	2.04	7.29	7.43	2.06	7.37	8.37	3.83	4.34	2.926
2	-	11.3	0.729	-	11.1	0.394	3.5	3.34	1.197	3.96	8.51	9.03	2.01	7.14	7.14	2.03	6.34	7.34	3.52	3.59	1.307
4	-	11.8	0.206	-	10.4	0.154	3.4	2.50	0.538	3.89	7.85	8.28	2.04	6.53	6.11	2	6.31	7.31	3.31	3.17	1.197
ŞİŞME (%)																					
	1			1			2			4			3			3			6		
*: Aralık dışı																						

Emülsifikasyon hızı ve süresinin 7 farklı kombinasyonuyla hazırlanan emülsiyon fazlar (fazı oluşturan her bir bileşenin miktarı sabit), yaklaşık 10mgZn^{2+}/L kirletici içeren 250 mL hacmindeki dış sucul faza ilave edilmiş ve arıtım işlemleri başlatılmıştır. Elde edilen çinko değerleri çizelge 4.9'da, yüzde çinko giderimleri şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Emülsifikasyon hızı ve süresine göre çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi.

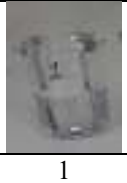
Yapılan deneysel çalışmalar incelendiğinde; emülsifikasyon hızı ve süresi arttığında; emülsiyon kürecik boyutunun küçüldüğü, miktarının ise arttığı görülmüştür. Bu durum kütle tranfer hızını arttırmaktadır. Aynı emülsifiye hızına sahip olan I-II-III nolu sistemlerde elde edilen çinko giderim sonuçları birbirleriyle örtüşmektedir. IV-V-VI nolu sistemlerde çinko giderimi gözlenmemiştir. Toluen 4mL, Parafin 17mL, Span80 0,48 mL, D2EHPA 0,2 mL, Emülsifikasyon hızı ve süresi 20000 rpm- 1dk, dış sucul faz karıştırma hızı 300 rpm olan (VII nolu) sistemde optimum sonuçlara ulaşılmıştır.

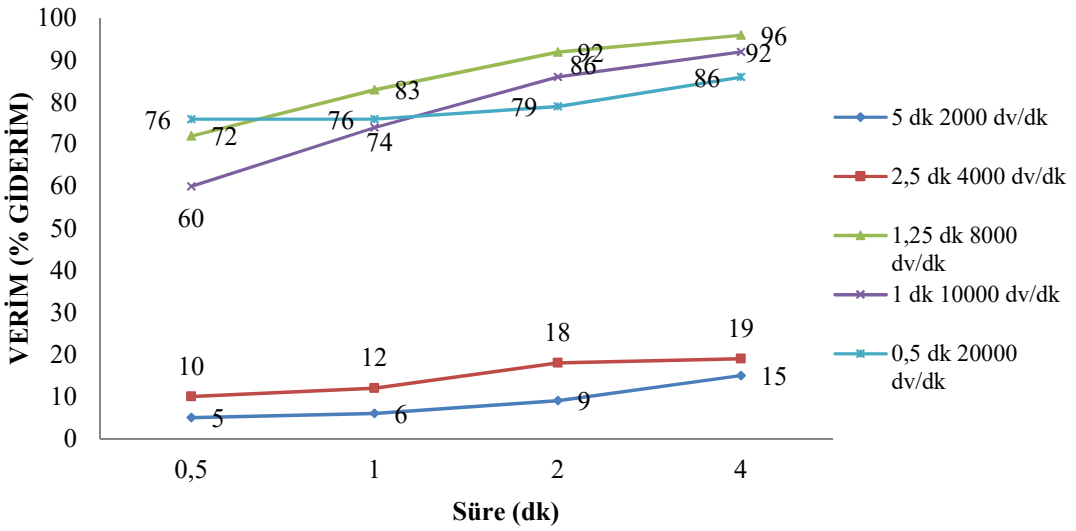
4.10 Emülsifikasyon Hızı ve Süresinin Farklı Kombinasyonları

Emülsifikasyon hızı ve süresinin ELM sisteminin arıtma performansı üzerindeki etkilerini incelemek için deneysel çalışmalara devam edilmiştir. Emülsifiye hızı ve süresi için farklı kombinasyonlarda hazırlanan emülsiyon fazlar için emülfikiye süresi ve bu süre ile x devir/dakika'lık emülsifiye etme hızının çarpımı sabit tutulmuştur.

Emülsifikasyon hızı ve süresinin 5 farklı kombinasyonuyla hazırlanan emülsiyon fazlar, yaklaşık 10mgZn^{2+}/L kirletici içeren 250 mL hacmindeki dış sucul faza ilave edilmiş ve arıtım işlemleri başlatılmıştır. Emülsifikasyon hız ve süresinin ELM sistemi arıtım performansını ne şekilde etkilediğini belirlemek için yapılan deneylerde 4 dakikalık arıtım süresi dikkate alınmıştır. Yapılan çalışmada arıtım süresi boyunca alınan örneklerden dış sucul fazlardaki çinko giderimi ve pH içerikleri belinlenmiştir. Elde edilen çinko değerleri çizelge 4.10'da, yüzde çinko giderimleri şekil 4.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.10. Emülsifikasyon hızı ve süresinin farklı kombinasyonları kullanılarak oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametreleri.

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ															
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ (mL)									**İÇ SUCUL (SIYIRICI) FAZ (mL)**						
Yüzey Aktif Madde (SPAN80)		Taşıyıcı (D2EHPA)		Çözücü					18 (1 N H_2SO_4)						
0.48		0.2		Parafin	Toluen										
				17	4										
FAZ ORANLARI (mL/mL)															
emülsiyon (40) / dış sucul (250) = 0.160									membran (22) / dış sucul (250) = 0.088						
içsel sucul (18) / dış sucul (250) = 0.072									membran (22) / emülsiyon (40) = 0.550						
içsel sucul (18) / emülsiyon (40) = 0.450									içsel sucul (18) / membran (22) = 0.818						
EMÜLSİFİKASYON									**KARIŞTIRMA HIZI (devir/dakika)**						
HIZ (devir/dakika)				**SÜRE (dakika)**											
X				X					300						
PARAMETRELER	**NUMUNE NO**														
	I			**II**			**III**			**IV**			**V**		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (μm)														
															
	2 . 5			2			3			3 . 2			1		
	EMÜLSİFİKİYE HIZI (devir / dakika) ve SÜRESİ (dakika)														
	5 dk			2.5 dk			1.25 dk			1 dk			0.5 dk		
	2000 dv/dk			4000 dv/dk			8000 dv/dk			10000 dv/dk			20000 dv/dk		
t (dk)	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**
0	2.03	-	10	2.05	-	10	3.77	-	10	4.12	-	10	5.56	-	10
0.5	*-	4.38	9.46	-	3.47	9.04	3.75	5.52	2.759	3.74	4.36	3.989	5.41	4.02	2.428
1	-	3.93	9.38	-	3.27	8.79	3.57	5.58	1.687	3.34	4.31	2.642	5.24	2.58	2.358
2	-	3.84	9.15	-	3.47	8.17	3.55	4.53	0.779	3.36	3.55	1.387	4.49	2.49	2.115
4	-	3.47	8.49	-	3.42	8.09	3.49	4.49	0.369	3.02	2.43	0.769	4.53	2.23	1.448
ŞİŞME (%)															
	1			1			25			25			0.5		
*: Aralık dışı															



Şekil 4.10. Emülsifikasyon hızı ve süresinin farklı kombinasyonlarına göre dış sucul faz çinko konsantrasyonlarının zamanla değişimi.

I-II nolu sistemlerde elde edilen çinko giderim sonuçları birbirleriyle örtüşse de çinko gideriminde hedeflenen sonuçlara ulaşılamaıştır. III-IV-V nolu sistemlerde birbirine yakın değerlerde çinko giderim sonucu elde edilmiştir. Toluen 4mL, Parafin 17mL, Span80 0,48 mL, D2EHPA 0,2 mL, Emülsifikasyon hızı ve süresi 20000 rpm-0,5dk, dış sucul faz karıştırma hızı 300 rpm olarak seçilen (IV nolu) sistemde kürecik boyutunun küçük olduğu ve şişme oranının düşük olduğu diğer deney setlerine oranla daha berrak olması açısından optimum değerlere ulaşılmıştır.

4.11 Reaktör Karıştırıcı Hızı

Reaktör karıştırıcı hızının ELM sistemi arıtım performansını ne şekilde etkilediğini tespit etmek amacıyla önceki çalışmada (Bölüm 4.10) belirlenen optimum emülsifiye etme hızı baz alınmıştır.

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda elde edilen optimum parametre değerleri kullanılarak hazırlanan emülsiyon fazlar, yaklaşık 10mgZn^{2+}/L kirletici içeren 250 mL hacmindeki dış sucul faza ilave edilmiş ve arıtım işlemleri başlatılmıştır. 20 dakikalık arıtım süresi boyunca belirli zaman aralıklarında (1, 5, 10 ve 20. dakika) dış sucul fazlardan çinko ve pH içeriklerini belirlemek amacıyla örnekler alınmıştır. Yapılan deneysel çalışmada 11 farklı reaktör karıştırıcı hızı kullanılmıştır.

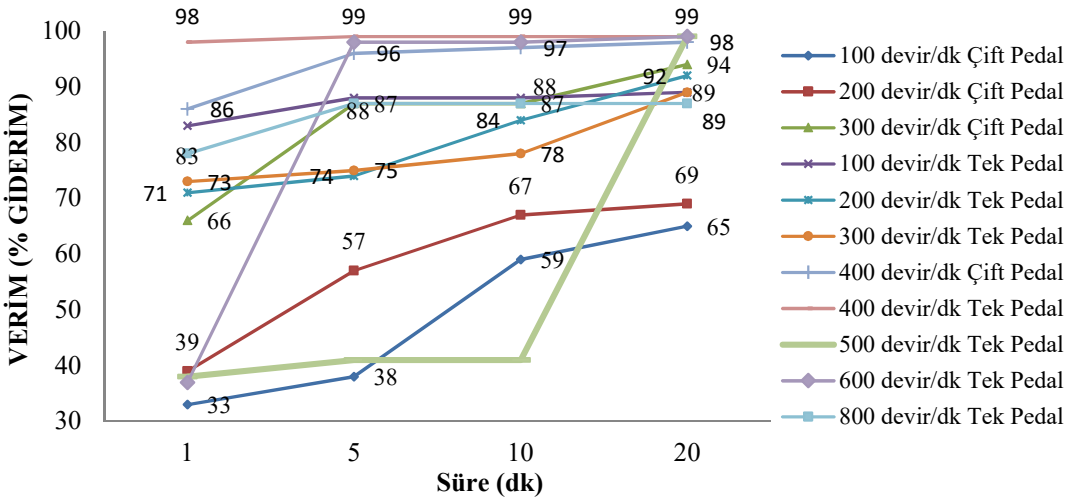
Çizelge 4.11. Reaktör karıştırıcı hızının değiştirilerek oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametreleri.

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ			
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ (mL)			**İÇ SUCUL (SIYIRICI) FAZ (mL)**
Yüzey Aktif Madde (SPAN80)	Taşıyıcı (D2EHPA)	Çözücü: Parafin / Toluen	18 (1 N H_2SO_4)
0.48	0.2	17 / 4	
FAZ ORANLARI (mL/mL)			
emülsiyon (40) / dış sucul (250) = 0.160			membran (22) / dış sucul (250) = 0.088
içsel sucul (18) / dış sucul (250) = 0.072			membran (22) / emülsiyon (40) = 0.550
içsel sucul (18) / emülsiyon (40) = 0.450			içsel sucul (18) / membran (22) = 0.818
EMÜLSİFİKASYON			**KARIŞTIRMA HIZI (devir/dakika)**
HIZ (devir/dakika)	**SÜRE (dakika)**		
X	X		X

PARAMETRELER	**NUMUNE NO**																	
	I			**II**			**III**			**IV**			**V**			**VI**		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (μm)																	
																		
	2.3			2.5			2.1			2.6			1.2			1.1		
	REAKTÖR KARIŞTIRICI HIZI (devir / dakika)																	
	100			200			300			100			200			300		
	Çift Pedal			Çift Pedal			Çift Pedal			Tek Pedal			Tek Pedal			Tek Pedal		
t (dk)	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**
0	3.56	-	10	3.48	-	10	3.77	-	10	4.36	-	10	3.99	-	10	4.01	-	10
1	3.25	6.43	6.669	3.32	6.27	6.139	3.68	6.25	3.360	4.17	3.24	1.712	3.72	3.88	2.938	3.59	3.47	2.709
5	2.80	5.77	6.151	3.18	6.08	4.315	3.56	6.63	1.326	3.59	2.43	1.172	3.60	3.16	2.576	3.41	2.70	2.547
10	2.79	5.66	4.119	3.07	4.87	3.276	3.38	6.14	1.309	3.43	2.29	1.171	3.49	2.47	1.593	3.18	2.54	2.185
20	2.77	3.42	3.482	3.06	3.73	3.063	3.33	5.69	0.623	3.25	2.12	1.101	3.15	2.33	0.794	3.11	2.18	1.126
ŞİŞME (%)																		
	17			22			25			14			14			6		

PARAMETRELER	**NUMUNE NO**																	
	VII			**VIII**			**IX**			**X**			**XI**					
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (μm)																	
																		
	1.7			1.4			1.6			1.8			2					
	REAKTÖR KARIŞTIRICI HIZI (devir / dakika)																	
	400			400			500			600			800					
	Çift Pedal			Tek Pedal			Tek Pedal			Tek Pedal			Tek Pedal					
t (dk)	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**			
0	4.75	-	10	4.03	-	10	4.26	-	10	4.13	-	10	4.56	-	10			
1	4.62	3.68	1.372	3.91	2.60	0.182	4.13	2.60	6.185	3.92	2.06	6.328	4.01	2.55	2.192			
5	4.31	3.38	0.400	3.68	2.51	0.092	4.08	2.07	5.853	3.86	2.02	0.153	3.97	1.74	1.324			
10	4.05	2.99	0.279	3.62	2.43	0.085	4.01	1.90	5.885	3.78	1.97	0.152	3.80	1.67	1.310			
20	4.00	2.94	0.156	3.41	2.16	0.053	3.96	1.57	0.140	3.76	1.86	0.036	3.62	1.64	1.268			
ŞİŞME (%)																		
	6			0.5			9			9			11					

Pedalin arıtım işlemine ne şekilde etki ettiğini tespit etmek için aynı karıştıma hızı ile yapılan deneyler önce tek pedal ile sonrasında çift pedal ile çalışılmıştır. Reaktör karıştırma hızının artması kesme kuvvetini arttırmış dolayısıyla kimyasal özellikleri aynı ancak daha küçük boyutta kürelerin oluşmasına neden olmuştur. Elde edilen çinko değerleri çizelge 4.11'de, yüzde çinko giderimleri şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Reaktör karıştırıcı hızına göre dış sucul faz çinko konsantrasyonlarının zamanla değişimi.

Çalışmada 300 devir/dakika ile 800 devir/dakika reaktör karıştırıcı hızı. 800 devir/dakika dışındaki tüm hızlarda kimyasal açıdan çinko derişiminin 1 ppm'in altında olduğu görülmüştür. Reaktör karıştırıcı hızının artmasıyla çinko gideriminin arttığı görülmüştür. 400 devir-dakika üzerindeki hızlarda küreciklerin parçalandığı görülmüştür. Kısa süreli arıtım işlemi ile istenilen çıkış konsantrasyonlarına ulaşılmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda emülsiyon karıştırma hızı arttıkça, arıtım işlemi esnasında emülsiyon küreleri genel büyüme hızı ve boyutlarının azaldığı, şişme miktarının ve arıtım kinetiğinin arttığı gözlemlenmiştir. Dış sucul faz karıştırma hızı 400 rpm-çift pedal olan (VII nolu) sistemde kirletici giderimi açısından en iyi sonuç elde edilmiştir.

4.12 Dış Sucul (Besleme-Sürekli) Faza Organik ve İnorganik Ligand İlavesinin Çinko Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Dış sucul (besleme-sürekli) fazaorganik ve inorganik ligand ilavesinin ELM sistemi arıtım performansını ne şekilde etkilediğini tespit etmek amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda önceki deneylerden elde edilen optimum parametre değerleri baz alınmıştır. İnorganik ligand olarak klorür (Cl^-), nirtrat (NO_3^-); organik ligand olarak asetat (CH_3COO^-) iyonları kullanılarak yapılan çalışmada arıtım süresi 1 dakika olarak dikkate alınmıştır. 1 dakikalık arıtım süresi sonucunda dış sucul fazlardan çinko ve pH içeriklerini belirlemek amacıyla örnekler alınmıştır.

Çizelge 4.12. Dış sucul (besleme-sürekli) faza organik ve inorganik ligand ilavesi kullanılarak oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametreleri.

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ												
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ (mL)						**İÇ SUCUL (SIYIRICI) FAZ (mL)**						
Yüzey Aktif Madde (SPAN80)		Taşıyıcı (D2EHPA)		Çözücü		18 (1 N H_2SO_4)						
0.48		0.2		Parafin	Toluen							
				17	4							
FAZ ORANLARI (mL/mL)												
emülsiyon (40) / dış sucul (250) = 0.160						membran (22) / dış sucul (250) = 0.088						
içsel sucul (18) / dış sucul (250) = 0.072						membran (22) / emülsiyon (40) = 0.550						
içsel sucul (18) / emülsiyon (40) = 0.450						içsel sucul (18) / membran (22) = 0.818						
EMÜLSİFİKASYON						**KARIŞTIRMA HIZI (devir/dakika)**						
HIZ (devir/dakika)		**SÜRE (dakika)**										
10000		1				400-Tek Pedal						
PARAMETRELER	**NUMUNE NO**											
	I			**II**			**III**			**IV**		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (μm)											
												
	3			**4**			**3**			**4.5**		
	İÇ SUCUL FAZ ÖZELLİKLERİ											
	HAM NUMUNE			KLORÜR$_3$			NİTRAT			ASETAT		
t (dk)	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**
0	5.32	-	10	5.32	-	10	5.68	-	10	5.57	-	10
1	3.17	10.03	9.07	3.26	11.45	4.175	4.82	10.93	6.777	3.62	47.33	3.39
ŞİŞME (%)												
	17			25			5			4		

Yapılan çalışmalarda önceki çalışmalar neticesinde seçilmiş optimum parametre değerleri kullanılarak hazırlanan emülsiyon fazlar, 0,025 M derişime sahip farklı ligandlarla birlikte yaklaşık 1000 mgZn^{2+}/L kirletici içeren 250 mL hacmindeki farklı dış sucul fazlara ilave edilmiş ve arıtım işlemleri başlatılmıştır. Elde edilen çinko değerleri Çizelge 4.12'de gösterilmiştir. Yapılan çalışmalarda ligand ilavesinin sistemleri olumsuz yönde etkiledikleri görülmüştür.

Dış sucul faza, organik ve inorganik ligand ilavesinin arıtım performansı üzerinde etkisini belirleyebilmek için daha önceki çalışmalarda belirlenen optimum parametre değerleri dikkate alınarak yapılan çalışmalarda değerlendirmeler sonucunda ligand ilavesinin çinko giderimi üzerine pozitif etki etmediği görülmüştür. Tüm deneylerde fiziki açıdan,tamponlara yapışma gözlemlenmiş ve berraklığa ulaşılamamış olup yüksek şişme değerleriyle karşılaşılmıştır.

4.13 Maliyeti Minimum Seviyelerde Tutularak Oluşturulan ELM Sisteminin Çinko Giderimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

İşletme maliyeti minimum tutulacak şekilde oluşturulan ELM sistemlerinin etkin olduğu kirletici konsantrasyonunu belirlemek amacıyla deneyler yapılmıştır. Yapılan deney çalışmalarında seçilen parametreler önceki çalışmalarda edinilen tecrübeler ışığında oluşturulmuştur.

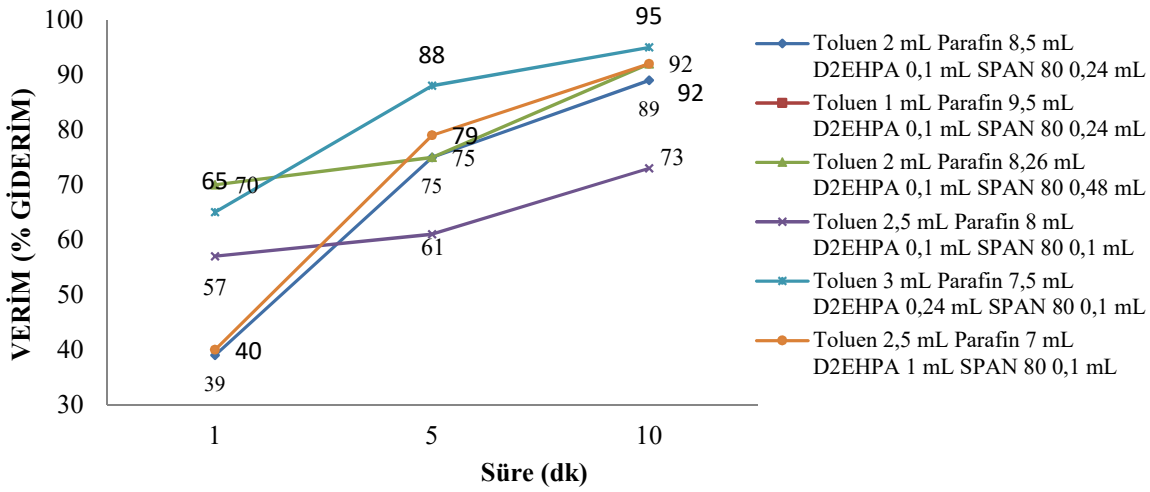
Deney esnasında arıtım işlemi sürecinde pH ve kurşun içeriklerinin belirlenmesi için duş sucul fazlardan belirli dakikalarda (1, 5 ve 10. dakika) örnekler alınmış; arıtım süreci 10 dakika devam ettirilmiştir. Yaklaşık 1000 mgZn^{2+}/L'lik başlangıç dış sucul faz kirletici derişimiyle çalışmalar yapılmıştır.

Ekonomik faktörler dikkate alınarak oluşturulan 6 farklı ELM sisteminde membran faz hacimsel olarak yarıya indirilmiştir. Arıtım süreci boyunca alınan örneklerden elde edilen çinko değerleri Çizelge 4.13'de verilmiştir. Dış sucul faz çinko içeriğine sahip 6 ELM sisteminin zamana bağlı olarak dış sucul faz yüzde çinko giderimleri şekil 4.12'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.13. İşletme maliyeti minimum seviyelerde tutularak oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametreleri.

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ																		
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ (mL)															**İÇ SUCUL (SIYIRICI) FAZ (mL)**		
Yüzey Aktif Madde (SPAN80)			Taşıyıcı (D2EHPA)			Çözücü									9 (1 N H_2SO_4)		
						Parafin			Toluen								
X			X			X			X								
FAZ ORANLARI (mL/mL)																	
emülsiyon (40) / dış sucul (250) = 0.160									membran (22) / dış sucul (250) = 0.088								
içsel sucul (18) / dış sucul (250) = 0.072									membran (22) / emülsiyon (40) = 0.550								
içsel sucul (18) / emülsiyon (40) = 0.450									içsel sucul (18) / membran (22) = 0.818								
EMÜLSİFİKASYON															**KARIŞTIRMA HIZI (devir/dakika)**		
HIZ (devir/dakika)						**SÜRE (dakika)**											
10000						**1**									**250**		

PARAMETRELER	**NUMUNE NO**																	
	I			**II**			**III**			**IV**			**V**			**VI**		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)																	
																		
	3			3			3			2			2			3		
	İÇ SUCUL FAZ HACİMSEL ORANLARI (mL)																	
	Toluen		2	Toluen		1	Toluen		2	Toluen		2.5	Toluen		3	Toluen		2.5
	Parafin		8.5	Parafin		9.5	Parafin		8.26	Parafin		8	Parafin		7.5	Parafin		7
	D2EHPA		0.1	D2EHPA		0.1	D2EHPA		0.1	D2EHPA		0.1	D2EHPA		0.24	D2EHPA		1
	SPAN80		0.24	SPAN80		0.24	SPAN80		0.48	SPAN80		0.1	SPAN80		0.1	SPAN80		0.1
t (dk)	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**
0	4.32	-	10	4.34	-	10	4.38	-	10	4.51	-	10	4.21	-	10	4.32	-	10
1	3.75	8.43	6.059	3.70	8.25	9.32	3.78	7.59	3.027	4.23	8.42	4.304	4.35	9.83	3.455	3.67	8.53	5.951
5	3.72	8.71	2.549	3.68	5.08	9.13	3.56	6.48	2.467	3.38	6.57	3.867	3.57	8.31	1.182	3.34	8.31	2.139
10	3.28	7.60	1.131	3.45	3.72	8.26	3.48	3.19	0.823	3.09	5.53	2.696	3.49	5.67	0.508	3.16	3.93	0.846
ŞİŞME (%)																		
	5			1			9			3			3			0.5		



Şekil 4.12. Maliyet minimum seviyede tutularak oluşturulan ELM sistemlerine göre çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi.

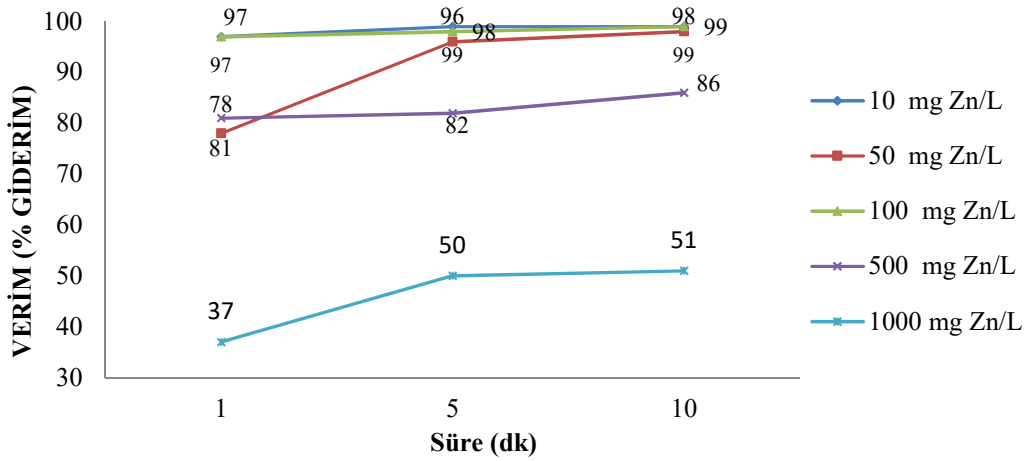
4.14 Sistem İşletme Maliyeti Dikkate Alınmadan Mevcut Tecrübeler Işığında Yapılan Çalışmalar

İşletme maliyeti dikkate alınmadan oluşturulan ELM sistemlerinin çinko gideriminde ne şekilde etkin olacağını belirlemek amacıyla deneyler yapılmıştır. Deney esnasında arıtım işlemi sürecinde pH ve kurşun içeriklerinin belirlenmesi için dış sucul fazlardan belirli dakikalarda örnekler alınmış (1, 5 ve 10. dakika); arıtım süreci 10 dakika devam ettirilmiştir. Yaklaşık 10, 50, 100, 500, 1000 mgZn^{2+}/L'lik başlangıç dış sucul faz kirletici derişimleriyle çalışmalar yapılmıştır. Yapılan deney çalışmalarında seçilen parametreler önceki çalışmalarda edinilen tecrübeler ışığında oluşturulmuş, 5 farklı ELM sistemi ile deneyler yapılmıştır.

Çizelge 4.14. İşletme maliyeti dikkate alınmadan çinko giderimini hızlandırılması amaçlanarak oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametreleri.

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ															
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ (mL)									**İÇ SUCUL (SIYIRICI) FAZ (mL)**						
Yüzey Aktif Madde (SPAN80)		Taşıyıcı (D2EHPA)		Çözücü					18 (2 N H_2SO_4)						
0.48		0.5		Parafin	Toluen										
				17	4										
FAZ ORANLARI (mL/mL)															
emülsiyon (40) / dış sucul (250) = 0.160									membran (22) / dış sucul (250) = 0.088						
içsel sucul (18) / dış sucul (250) = 0.072									membran (22) / emülsiyon (40) = 0.550						
içsel sucul (18) / emülsiyon (40) = 0.450									içsel sucul (18) / membran (22) = 0.818						
EMÜLSİFİKASYON									**KARIŞTIRMA HIZI (devir/dakika)**						
HIZ (devir/dakika)				**SÜRE (dakika)**											
10000				1					300-Tek Pedal						
PARAMETRELER	**NUMUNE NO**														
	I			**II**			**III**			**IV**			**V**		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (μm)														
															
	4			3.8			3.4			3.3			3		
	DIŞ SUCUL FAZ ÇİNKO KONSANTRASYONU (mgZn^{2}+/L)														
	10			**50**			**100**			**500**			**1000**		
t (dk)	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**
0	3.57	-	10	3.13	-	50	3.64	-	100	3.03	-	500	3.16	-	1000
1	3.13	7.595	2.856	2.82	6.327	21.89	3.08	5.098	2.826	2.20	2.227	18.64	2.41	2.486	62.71
5	3.00	7.317	0.466	2.67	4.775	4.403	2.36	5.022	1.581	2.14	2.156	18.35	2.24	2.302	50.30
10	2.99	6.967	0.405	2.26	1.982	1.611	2.22	4.810	0.677	2.06	1.552	14.17	2.03	2.033	48.87
ŞİŞME (%)															
	11			12			1			1			12		

Ekonomik faktörler dikkate alınmadan oluşturulan 5 ayrı ELM sisteminde membran faz hacimsel olarak tüm çalışmalarda sabit tutulmuştur. Arıtım süreci boyunca alınan örneklerden elde edilen çinko değerleri çizelge 4.14'de verilmiştir. Dış sucul faz çinko içeriğine sahip 5 ELM sisteminin zamana bağlı olarak dış sucul faz yüzde çinko giderimleri şekil 4.13'de gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Sistem maliyeti dikkate alınmadan oluşturulan ELM sistemlerine göre çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi.

Ekonomik faktörler göz ardı edilerek yapılan çalışmalarda sistem fiziksel özellikleri hızla olumsuz yönde değişmiştir. Yapılanm deneylerde kürecik boyutlarının birbirne yakın değerler olduğu şişme değerlerinin ise III ve IV nolu deneylerde en düşük olduğu gözlenlenmiştir. Berraklık ve giderim sonuçlarına bakıldığında Toluen 4mL, Parafin 17mL, Span80 0,48 mL, D2EHPA 0,5 mL, 100 mgZn^{2+}/L değerleri ile oluşturulan (III nolu) sistemde optimum değerler elde edilmiştir.

4.14.1 Sistem işletme maliyeti dikkate alınmadan membran faz hacimsel oranlarının farklı kombinasyonları ile yapılan çalışmalar

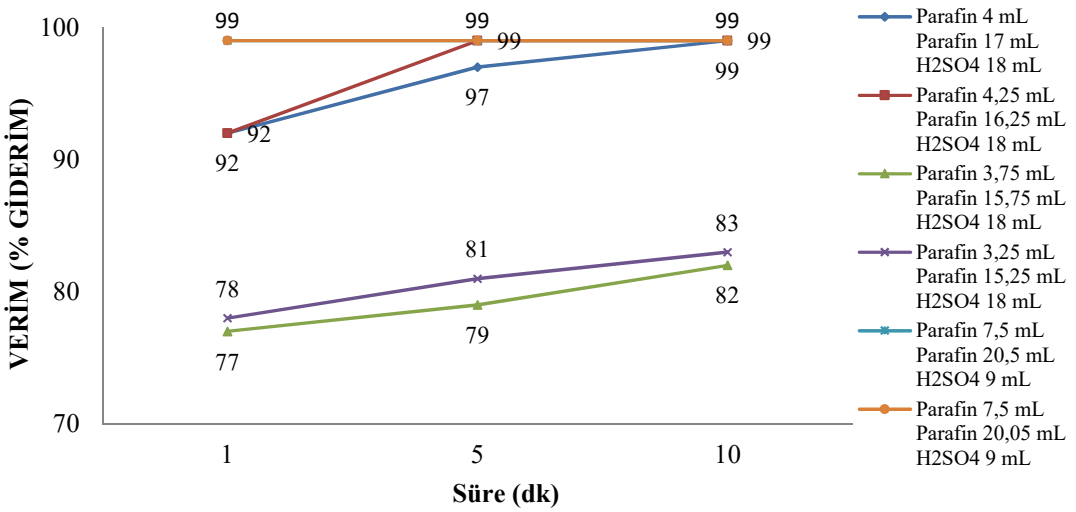
Bu çalışma bir önceki çalışmada (Bölüm 4.14) işletme maliyeti dikkate alınmadan oluşturulan ELM sistemlerinin çinko giderimindeki sonuçları dikkate alınarak yapılmıştır. Deney esnasında arıtım işlemi sürecinde pH ve kurşun içeriklerinin belirlenmesi için dış sucul fazlardan belirlenen dakikada örnekler alınmış (1, 5 ve 10. dakika); arıtım süreci 10 dakika devam ettirilmiştir. Membran faz hacmi sabit tutularak; hacimsel oranları birbirine bağlı olarak değişen çözücüler ve taşıyıcı bileşenin kullanılmasıyla oluşturulan 6 farklı emülsiyon faz (40 mL), yaklaşık 100 mgZn^{2+}/L'lik kirletici içeren 250 mL hacmindeki dış sucul faza ilave edilerek

çalışmalar yapılmıştır. Yapılan deney çalışmalarında seçilen parametreler önceki çalışmalarda edinilen tecrübeler ışığında oluşturulmuş, 6 farklı ELM sistemi ile deneyler yapılmıştır.

Çizelge 4.15. İşletme maliyeti dikkate alınmadan taşıyıcı hacmi değiştirilerek oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametrelerinin incelendiği deney setleri.

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ																		
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ (mL)														**İÇ SUCUL (SIYIRICI) FAZ (mL)**				
Yüzey Aktif Madde (SPAN80)		Taşıyıcı (D2EHPA)		Çözücü										18 (2 N H_2SO_4)				
0.48		X		Parafin	Toluen													
				X	X													
FAZ ORANLARI (mL/mL)																		
emülsiyon (40) / dış sucul (250) = 0.160														membran (22) / dış sucul (250) = 0.088				
içsel sucul (18) / dış sucul (250) = 0.072														membran (22) / emülsiyon (40) = 0.550				
içsel sucul (18) / emülsiyon (40) = 0.450														içsel sucul (18) / membran (22) = 0.818				
EMÜLSİFİKASYON														**KARIŞTIRMA HIZI (devir/dakika)**				
HIZ (devir/dakika)				**SÜRE (dakika)**														
10000				1										300-Tek Pedal				
PARAMETRELER	**NUMUNE NO**																	
	I			**II**			**III**			**IV**			**V**			**VI**		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (μm)																	
																		
	3			3			3			2 . 7			2			3		
	TAŞIYICI ve ÇÖZÜCÜ BİLEŞEN HACİMSEL ORANLARI (mL)																	
	Toluen	4		Toluen	4.25		Toluen	3.75		Toluen	3.25		Toluen	7.5		Toluen	7.5	
	Parafin	17		Parafin	16.25		Parafin	15.75		Parafin	15.25		Parafin	20.5		Parafin	20.5	
	H_2SO_4	2N 18		H_2SO_4	2N 18		H_2SO_4	2N 18		H_2SO_4	2N 18		H_2SO_4	4N 9		H_2SO_4	4N 9	
	D2EHPA	0.5		D2EHPA	1		D2EHPA	2		D2EHPA	3		D2EHPA	2		D2EHPA	2	
t (dk)	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**
0	3.65	-	100	3.28	-	100	3.01	-	100	3.03	-	100	3.11	-	100	3.09	-	100
1	3.27	6.527	8.370	3.16	6.275	8.236	2.08	6.253	22.54	2.17	3.240	21.79	2.38	3.883	1.094	2.95	3.477	0.455
5	2.83	5.771	2.832	2.82	6.088	1.411	2.06	6.630	20.63	2.09	2.437	19.09	2.36	3.163	0.438	2.91	2.709	0.211
10	2.69	5.660	0.850	2.71	4.872	0.752	2.01	6.140	17.88	2.03	2.293	16.55	2.26	2.475	0.153	2.83	2.547	0.197
ŞİŞME (%)																		
	9			9			9			6			25			22		

Ekonomik faktörler dikkate alınmadan oluşturulan 6 ayrı ELM sisteminde membran faz hacimsel olarak tüm çalışmalarda sabit tutulmuş, fazı oluşturan maddelerin hacimsel oranları değiştirilmiştir. Arıtım süreci boyunca alınan örneklerden elde edilen çinko değerleri çizelge 4.16'da verilmiştir. Dış sucul faz çinko içeriğine sahip 6 ELM sisteminin zamana bağlı olarak dış sucul faz yüzde çinko giderimleri şekil 4.14'de gösterilmiştir.



Şekil 4.14. Sistem maliyeti dikkate alınmadan membran faz hacimsel oranlarının farklı kombinasyonlarına göre çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda; I, II, V ve VI nolu sitemlerde birbirine yakın giderim sonuçlarına ulaşılmıştır. Ancak V ve VI nolu sistemelrde şime miktarları yüksek ve tamponlara yapışma gözlemlenmiştir. I ve II nolu deneylerin yapıldığı ELM sistemlerinde birbiyle aynı şişme değerleri ve kürecik çaplarına ulaşılsa da; Toluen 4,25mL, Parafin 16,25mL, Span80 0,48mL, D2EHPA 1mL, dış sucul faz karıştırma hızı 300 rpm-tek pedal, emülsifikasyon hızı 10000 rpm olan (II nolu) sistemde berraklık açısından ideal görüntü gözlemlenmiş olup optimum değerlere ulaşılmıştır.

4.14.2 Sistem işletme maliyeti dikkate alınmadan membran faz hacimsel oranlarının farklı kombinasyonları ve karıştırıcı hızına bağlı yapılan çalışmalar

Bu çalışma bir önceki çalışmada (Bölüm 4.15, Bölüm 4.16) işletme maliyeti dikkate alınmadan oluşturulan ELM sistemlerinin çinko giderimindeki sonuçları dikkate alınarak yapılmıştır. Deney esnasında arıtım işlemi sürecinde pH ve kurşun içeriklerinin belirlenmesi için dış sucul fazlardan belirlenen dakikada örnekler alınmış; arıtım süreci 10 dakika devam ettirilmiştir. Membran faz hacmi sabit tutularak; hacimsel oranları birbirine bağlı olarak değişen çözücüler ve taşıyıcı bileşenin kullanılmasıyla oluşturulan 4 farklı emülsiyon faz (40 mL), yaklaşık 100mgZn^{2+}/L'lik kirletici içeren 250 mL hacmindeki dış sucul faza ilave edilmiş, karıştırma hızı arttırılarak çalışmalar yapılmıştır. Yapılan deney çalışmalarında seçilen parametreler önceki çalışmalarda edinilen tecrübeler ışığında oluşturulmuş, 4

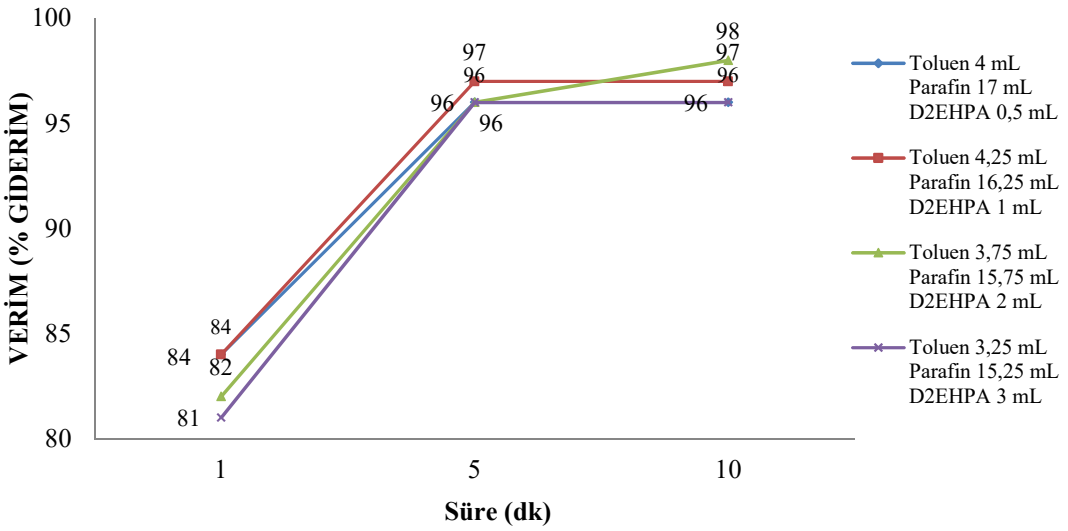
farklı ELM sistemi ile deneyler yapılmıştır.

Ekonomik faktörler dikkate alınmadan oluşturulan 4 ayrı ELM sisteminde membran faz hacimsel olarak tüm çalışmalarda sabit tutulmuş, fazı oluşturan maddelerin hacimsel oranları değiştirilmiştir. Arıtım süreci boyunca alınan örneklerden elde edilen çinko değerleri çizelge 4.17'de verilmiştir. Dış sucul faz çinko içeriğine sahip 4 ELM sisteminin zamana bağlı olarak dış sucul faz yüzde çinko giderimleri şekil 4.15'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.16. İşletme maliyeti dikkate alınmadan taşıyıcı hacmindeki değişim ve karıştırıcı hızına bağlı olarak oluşturulan ELM sistemlerinin özellikleri ve çinko arıtımı sonrası sistem parametreler.

EMÜLSİYON FAZ BİLEŞİMİ				
MEMBRAN (ORGANİK) FAZ (mL)				**İÇ SUCUL (SIYIRICI) FAZ (mL)**
Yüzey Aktif Madde (SPAN80)	Taşıyıcı (D2EHPA)	Çözücü		18 (2 N H_2SO_4)
		Parafin	Toluen	
0.48	X	X	X	
FAZ ORANLARI (mL/mL)				
emülsiyon (40) / dış sucul (250) = 0.160				membran (22) / dış sucul (250) = 0.088
içsel sucul (18) / dış sucul (250) = 0.072				membran (22) / emülsiyon (40) = 0.550
içsel sucul (18) / emülsiyon (40) = 0.450				içsel sucul (18) / membran (22) = 0.818
EMÜLSİFİKASYON				**KARIŞTIRMA HIZI (devir/dakika)**
HIZ (devir/dakika)		**SÜRE (dakika)**		
10000		1		400-Tek Pedal

PARAMETRELER	**NUMUNE NO**											
	I			**II**			**III**			**IV**		
	ORT. KÜRECİK ÇAPI (µm)											
												
	3			3			2.4			3.2		
	DIŞ SUCUL FAZ ÖZELLİKLERİ (mL)											
	Toluen	4		Toluen	4.25		Toluen	3.75		Toluen	3.25	
	Parafin	17		Parafin	16.25		Parafin	15.75		Parafin	15.25	
	D2EHPA	0.5		D2EHPA	1		D2EHPA	2		D2EHPA	3	
t dk	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**	**pH**	**TOC (mg/L)**	**Zn (mg/L)**
0	3.32	-	10	2.28	-	10	3.93	-	10	3.27	-	10
1	3,12	6.873	1.570	2.26	3.968	1.584	3,88	6.46	1.779	3.14	7.76	1.857
5	2,64	4.317	0.418	2.12	2.412	0.275	3,69	6.29	0.355	2.87	7.85	0.417
10	2,58	4.087	0.394	2.01	2.362	0.271	3.46	5.27	0.242	2.55	6.78	0.364
ŞİŞME (%)												
	6			4			6			6		



Şekil 4.15. Sistem maliyeti dikkate alınmadan membran faz hacimsel oranlarının farklı kombinasyonlarına ve karıştırıcı hızına göre çinko giderim verimlerinin zamana göre değişimi.

Yapılan çalışmalarda tüm sistemlerde yüksek çinko giderimi sağlanmıştır. sistem fiziksel özellikleri hızla olumsuz yönde etkilenmiştir. Kürecik çapları ile şime değerleri birbirine yakındır. Şişme değeri en düşük olan; Toluen 4,25mL, Parafin 16,25mL, Span80 0,48mL, D2EHPA 1mL, dış sucul faz karıştırma hızı 400 rpm-tek pedal, emülsifikasyon hızı 10000 rpm değerleri içeren (II nolu) sistemin berraklık açısından en ideal sistem olduğuna karar verilmiştir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada sucul ortamdan çinkonun ELM tekniğiyle giderimi incelenmiştir. Bununla birlikte sistem bileşenlerinin optimum değerleri belirlenmiştir. Değerlendirmelerde kimyasal açıdan çinko derişiminin1 ppm'in altında olması ve fiziksel açıdan düşük oranlarda şişme yüzdesi hedeflenmiştir.

Emülsiyon Sıvı Membran (ELM) sistemlerini kullanarak çinko giderimi çalışmaları esnasında; membran faz oranlarının değişimi, iç faz derişiminin değişimi, dış faza organik ligand ilavesi, reaktör karıştırıcı hız değişimi işlemlerinin çinko giderimi üzerine etkileri incelenmiştir.

1 mg/L dış sucul faz Çinko (Zn^{2+}) derişiminin hedeflendiği deneysel çalışmalar sonucunda optimum değerler; 0.48 mL SPAN80, 0.2 mL D2EHPA, 4 mL Toluen, 17 mL'dir. Membran faz hacmi; 1N sülfirik asitten oluşturulmuş 18 mL iç sucul faz hacmi; 10000 rpm emülsifikasyon hızı ve 1 dk emülsifikasyon süresi ve 300 rpm reaktör karıştırma süresi optimum değerler olarak belirlenmiştir.

Çalışmalarda laboratuvar ölçeğinde yüksek çinko giderimi elde edilmiştir. Laboratuvar çalışmalarında oluşturulan membranın daha stabil bir hale getirilebilmesi için farklı yüzey aktif maddeler kullanılabilir. SPAN80 ile birlikte poliamin tipi yüzey aktif maddelerin kullanılması denenebilir. Bu şekilde emülsiyon şişmesinin daha az olacağı ve daha stabil membran oluşacağı düşünülmektedir.

Yapılan çalışmalarda laboratuvar ölçeğinde yüksek çinko giderimi elde edilmiştir. ELM sistemlerinin laboratuvar ölçeğinden, ticari ölçeğe taşınmasında pilot tesis işletiminin önemi oldukça büyüktür tesis çıkış suyu debisi ve kurşun konsantrasyonundaki değişimin ve tesis çıkışındaki diğer genel şartların arıtımı ne yönde etkileyecekleri, bu pilot tesisin işletime sokulmasıyla ortaya çıkacaktır. Dolayısıyla pilot ölçekte oluşturulacak ELM sistemleriyle testler yapılabilir.

Yapılan çalışmalarda organik kirletici oluşumuna diklkat çekmek istenmiştir. TOC ölçümlerine bakılarak organik kirliliği önlemek adına yeni arıtma işlemleri gerekecektir.

Teknik ve ekonomik yetersizlikler nedeniyle yapılamayan demülsifikasyon islemi mutlak surette ELM sisteminin uygulandığı endüstriler için en önemli islem olacaktır. Bu nedenle farklı demülsifikasyon tekniklerinin denendiği ve parametrelerin incelendiği ayrıntılı bir çalısma yürütülebilir.

ELM sistemlerinde şişme açısından şu şu parametreler önemlidir. Farklı ya da sentetik olarak elde edilmiş yüzey aktif maddeler ve organik maddeler denenebilir. olumsuz yönlerin asgariye indirilebilmesi için farklı yönde çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Çınar, T., 2008. Kuraklık ve kentsel su yönetimi sorunu türkiye örneği. Toplum ve Hekim, 23(1), 10-19. (Kontrol No: 703624).

2. Altuğ, F., 1990. Çevre sorunları, Bursa, Uludağ Üniversitesi Yayını.

3. Taş, B., 2011. Gaga gölü (Ordu, Türkiye) su kalitesinin incelenmesi, Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi / The Black Sea Journal of Sciences, 2,1, 43-61.

4. Sezgin, N., 2012. Endüstriyel arıtma çamurlarından ağır metal gideriminin incelenmesi. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.

5. Çiftçi, H., Kaplan, Ş., Köseoğlu, H., Karakaya, E., ve Kitiş, M., 2007. Yapay sulak alanlarda atıksu arıtımı ve ekolojik yaşam, E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 23, (1-2):149 - 160.

6. Kadirvelu vd., (2001). Moyo vd., (2015b). Kadirvelu, K., Thamaraiselvi K., ve Namasivayam, C., (2001), Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste, Bioresour Technol. 2001 Jan;76:63-5.

7. Moyo, M., Mhonyera, J., ve Guyo, U., (2015), Pb(II) Adsorption From Aqueous Solutions By Raw And Treated Biomass Of Maize Stover – A Comparative Study, Process Safety and Environmental Protection, Volume 93, January 2015, 192-200.

8. Wan Ngah, W.S., ve Hanafiah, M.A., (2008). Removal of Heavy Metal Ions From Wastewater by Chemically Modified Plant Wastes as Adsorbents: A Reviev. Bioresource Technology 99 3935-3948.

9. Altaş, L., 2002. Emülsiyon sıvı membran tekniğiyle sulardan kurşun giderimi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

10. Devulapalli, R., Jones, F., 1999. Separation of aniline from aqueous solutions using emulsion liquid membranes, Journal of Hazardous Materials, 70, 3, 157-293.

11. Ruschioni, S., Riolo, P., Minuz, R.L., Stefano, M., Cannella, M., Porrini, C., ve Isidoro, N., 2013. Biomonitoring with honeybees of heavy metals and pesticides in nature reserves of the marche region (Italy), Biol Trace Elem Res, DOI 10.1007/s12011-013-9732-6, Received: 29 April 2013 /Accepted: 6 June 2013 # Springer Science+Business Media New York.

12. Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Servet, T., Metallerin çevresel etkileri-1, Metalurji Dergisi, 8.01.2017, http://www.metalurji.org.tr/dergi /dergi136/d136_4753.pdf.

13. Adriano, D. C., 2001. Trace elements ın terrestrial environments biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals, Springer-Verlag, New York, 867.

14. Aydın, M. E., Senar, Ö. ve Sarı S., 2004. Ağır metallerin doğal killerle uzaklaştırılması, 1. Ulusal Çevre Kongresi, 13-15 Ekim, Sivas, 1-7.

15. World Health Organization – WHO, 2011. Guidelines for Drinking Water Quality. 4th edn. Geneva: World Health Organization.

16. Nemerov, V.K, Stanevich, A.M., Razvozzhaeva, E.A., Spriridonov, A.M., ve Trofimov, B.A., 2009. Nanodispersed state of metals and their migration in carbonaceous natural media, Doklady Earth Sciences, 425 (1): 334-337 March.

17. Gray, W. D., 2008. Cognitive modeling for cognitive engineering. In R. Sun (Ed.), The Cambridge handbook of computational psychology. New York: Cambridge University Press, 565-588.

18. Oğuz, T., 2015. İçme suyu arıtımında yaygın olarak karşılaşılan su kalite problemleri ve arıtımı için çözüm önerileri, Uzmanlık Tezi, Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Ankara.

19. Australian Government- National Health and Medical Research Council, 2014. Australian Drinking Water Guidelines 6-2011. Canberra.

20. Jianlong W, Can C., 2006. Biosorption of heavy metals by saccharomyces cerevisiae. Biotechnol Adv. 2006;24:427-51.

21. Metcalf and Eddy, 2003. Fourth Edition, Wastewater Engineering Treatment and Reuse, New York, Amerika.

22. Tchobanoglous, G. ve Burton, F.L., 1991. Wasterwater Engineering; Treatment, Disposal and Reuse, McGraw-Hill, Inc., Singapure.

23. Lanouette, H. K. and Paulson, G. E., 1977. Heavy Metal Removal, Chemical Engineering Deskbook Issue, Industrial Pollution Control Inc., 73-80.

24. Koçak, İ., 2007. Ters osmoz sistemi ile sudan borun uzaklaştırılması, Yüksek Lisans, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

25. Bhowal, A. and Datta, S., 1997. Facilitated transport through liquid surfactant membrane: Analysis of breakage model. Journal of Membrane Science, 135, 245-250.

26. Gürel, L., ve Büyükgüngör, H., 2006. İleri arıtımda sıvı membranlar. Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 2, 30-41.

27. Tutkun O., Kumbasar R.A., 1992. Metal iyonlarının sıvı membranlarla ayrılması ve Zenginleştirilmesi. Türk Devletleri Arasında İ. İlmi İşbirliği Konferansı, Lefkoşe, KKTC, Haziran, 557-587.

28. Perkins, W.S., 1998. Surfactants - A Primer. An in depth discussion of the behavior of common types of surfactants. ATI, 51-54.

29. Tutkun, O., Kumbasar R.A., Alper, E., 1991. Sıvı membran prosesinin atık su arıtımında kullanılması. Marmara Araştırma Merkezi Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümü Çevre Dergisi, 32.

30. Pabby, A.K., Rizvi, S.S.H. ve Sastre, A.M., 2009. Handbook of membrane separations chemical, pHarmaceutical, food and biotechnological applications, CRC Press, Boca Raton.

31. Skelland, A.H.P., Meng, X. M., 1999. Non-Newtonian conversion solves problems of stability, permeability, and swelling in emulsion liquid membranes. Journal of Membrane Science 158: 1-15.

32. Thien, M.P., ve Hatton, T.A., 1988. Liquid emulsion membranes and their applications in biochemical processing. Separation Science and Technology. Volume 23, Issue 8-9 819-853.

33. Yurtov, E.V., ve Koroleva, M. Yu., 1996. Emulsions for Liquid Membrane Extraction Properties and Peculiarities, In: Bartsch Chemical Separations with Liquid Membranes, Washington, DC: American Chemical Society, ACS symposium series 642, 1996:89-102.

34. Ho, W.S.W., ve Sirkar K.K., 1992. Membrane Hendbook. New York: Chapman&Hall. Bosto: Kluwer Academic Publishers, reprint edition, 2001.

35. Correia, P.F.M.M. and Carvalho, J.M.R., 2000b. A comparison of models for 2-chlorop Henol recovery from aqueous solutions by emulsion liquid membranes. Chemical Engineering Science, 56, 5317-5325.

36. Correia, P.F.M.M. and Carvalho, J.M.R., 2000a. Recovery of 2-chloropHenol from aqueous solutions by emulsion liquid membranes: Batch experimental studies and modeling. Journal of Membrane Science, 179, 175-183.

37. Draxler, R.R., 1996. Trajectory optimization for balloon flight planning. Weather and Forecasting, 11, 111-114. Draxler, R.R., and B.J.B. Stunder, 1988. Modeling the CAPTEX vertical tracer concentration profiles. J. Appl. Meteorol., 27, 617-625.

38. Sahoo, G.C., ve Dutta, N.N., 2002. Perspectives in liquid membrane extraction of cepalosporin antibiotics adv. Biochem. Eng. Biotechnol. 75, 209-242.

39. Way J.D., Ho W.S.W., 1995. A Tribute to Norman N. Li. 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, USA, April, 11-15.

40. Noble ve Way, 1987. Noble, R.D. and Stern, S.A., 1995. Membrane separations technology, principles and applications. Elsevier Science, New York, Chapter 7.

41. Neplenbroek, AM, Bargeman, D, Smolders, CA., 1992. Supported liquid membranes: instability effects. J Memb Sci, 67: 121- 132.

42. Gürel, L., 2005. Akü sanayi atıksularından kursunun emülsiyon sıvı membran tekniği kullanılarak giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

43. Araki, T. and Tsukube, H., 1990. Liquid Membranes Chemical Applications; CRC Pres Inc., 224 pp; USA.

44. Hu, S.Y. ve Wiencek, J.M., 1998. Emulsion-liquid-membrane extraction of copper using a hollow-fiber contactor, AIChE J., 44, 570.

45. Ho, W.S.W. and Poddar, T.K., 2001. New membrane technology for removal and recovery of chromium from wastewaters. Environmental Progress, 20, 1, 44-52.

46. Shere, A.J. and Cheung, H.M., 1988. Effect of preparation parameters on leakage in liquid surfactant membrane systems. Separation Science and Technology, 23(6&7), 687-701.

47. El-Said, N., El-Sheref, E. and Borai, E., 2003. Modeling of transport of Cs(137) by emulsion liquid membrane (18C6) in xylene promoted by epHedrine hydrochloride in stripping pHase. Journal of Membrane Science, 211, 183-191.

48. Ohtake, T., Hano, T. and Takagi, K. 1987. Effects of viscosity on drop diameter of W/O emulsion dispersed in a stirred tank. Journal of Chemical Engineering of Japan, 20, 5, 443-447.

49. Turan, N.A., Gürel, L., Altaş, L., Büyükgüngör, H., 2004. Emülsiyon sıvı membran sistemi organik faz bileşenlerinin su arıtımında KOİ yüküne etkisinin incelenmesi, 9. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, Türkiye, Haziran, 553-558.

50. Osa, T. and Atwood J. L., (eds.) 1991. Inclusion aspects of membrane chemistry, Kluver Academic Publishers, Netherland, 1-110.

51. Morf, W.E., 1981. The Principles of ion-selective electrodes and membrane transport, Elseiver, Amsterdam, 432.

52. Behr, J. P., Kirch, M. and Lehn, J. M. 1985. Carrier-mediated transport through bulk liquid membranes dependence of transport rates and selectivity on carrier properties in a diffusion-limited process. J. Am. Chem. Soc., 107: 241-246.

53. Alpoğuz, H. K., 2002. Sıvı membranlarda makrosiklik bileşikler kullanılarak bazı katyonların transport özelliklerinin incelenmesi., Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

54. Collins, J.B., Kisslak, G.E., 1987. Optimization Apparatus and Procedure, U.S. Patent Number (4):689-754.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı **:** Selma GÜZEL

Adres **:** Adana

E-posta adresi **:** selma_guzel@outlook.com.tr

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans **:** Niğde Üniversitesi, 2009-2013

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

Pi Çevre Danışmanlık firmasında Çevre Mühendisi ve İş Güvenliği Uzmanı olarak çalışmaktayım. İstanbul 3. Havalimanı Projesinde 2017-2018 yılları arasında İş Güvenliği Uzmanı olarak, Aquamatch firmasında 2013 ile 2015 tarihleri arasında Çevre Mühendisi, Satış Sonrası Hizmetler Sorumlusu olarak görev yaptım.