

172511

T.C.

SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİBRİT SİYANÜRLEME VE YÜKSEK BASINÇLI MEMBRAN
PROSESİYLE MADENCİLİK ATIKSULARINDAN GÜMÜŞ GERİ
KAZANIMI-SENTETİK SU DENEYLERİ

Hasan KÖSEOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ISPARTA, 2005

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma jürimiz tarafından ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Ata Utku AKÇIL

Üye : Doç. Dr. Mehmet KİTİŞ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mehmet BEYHAN

ONAY

Bu tez 28/12/2005 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri
üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

26/01/2006
Çavuşkan
Prof. Dr. Çiğdem SAVAŞKAN
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Motivasyon ve Amaç.....	2
1.2. Deneysel Yaklaşım.....	4
2. KAYNAK BİLGİSİ.....	7
2.1. Değerli Metal Madenciliği ve Siyanür Kullanımı.....	7
2.1.1. Gümüş Hakkında Genel Bilgi.....	7
2.1.2. Gümüşün Kullanım Alanları.....	7
2.1.3. Siyanür Hakkında Genel Bilgi.....	8
2.1.4. Siyanür Bileşiklerinin Toksik Etkileri.....	9
2.1.5. Gümüş Madenciliğinde Siyanür Kullanımı.....	11
2.1.6. Siyanürleme Prosesinde Karşılaşılan Problemler (Kütahya Örneği).....	11
2.1.7. Değerli Metal Madenciliğinde Çevre ile İlgili Konular.....	13
2.1.8. Türkiye’de Gümüş Madenciliği.....	14
2.2. Membran Teknolojileri.....	14
2.2.1. Genel Bilgiler.....	14
2.2.2. Membranın Tanımı.....	16
2.2.3. Membran Hazırlanmasında Kullanılan Materyaller ve Bazı Metodlar.....	17
2.2.4. Membranların Sınıflandırılması.....	17
2.2.4.1. Basınç Tahrikiyle Yapılan Membran Prosesleri.....	18
2.2.4.2. Elektrik Tahrikiyle Yapılan Membran Prosesleri.....	22
2.2.5. Akım Türleri.....	23
2.2.6. Membranların Yapısı.....	24
2.2.7. Yürütücü Kuvvetler.....	26
2.2.7.1. Donnan Dengesi Modeli.....	26

2.2.7.2. Elektriksel Alan	26
2.2.7.3. Basınç	27
2.2.8. Membran Modül Konfigürasyonları.....	27
2.2.8.1. Tübüler Membranlar	27
2.2.8.2. Hollow fiber modüller	28
2.2.8.3. Plaka ve Çerçeve Modüller.....	30
2.2.8.4. Spiral Sarım Süzücüler	30
2.2.9. Uygulama Alanları.....	32
2.2.10. Membran Kirlenmesi / Tıkanması	34
2.2.10.1. Genel Kirleticiler / Tıkayıcılar.....	34
2.2.11. Membran Proseslerinin Performansına Etkiyen Başlıca Dinamikler	35
2.2.11.1. Su Kalitesi.....	35
2.2.11.2. pH Kontrolü	35
2.2.11.3. Akı	36
2.2.11.4. Sıcaklık	36
2.2.11.5. Ürün Basıncı	37
2.2.12. Ticari Membran Ayırma Prosesleri	37
2.3. AĞIR METALLERİN MEMBRAN PROSESLERİ İLE GİDERİMİ	38
2.3.1. Ağır Metal İçeren Atıksuların Arıtılmasının Önemi	38
2.3.2. Konuyla İlgili Literatürde Yer Alan Önemli Araştırmalar	41
3. MATERYAL VE METOT	45
3.1. Siyanür Liç Aşaması.....	45
3.2. Membran Deneyleri	46
3.3. Analitik Ölçümler	52
4. BULGULAR.....	54
4.1. Siyanürleme ve Membran Ön Testleri.....	54
4.2. Gümüş Testleri.....	56
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	62
6. KAYNAKLAR	64
7. EK	70

ÖZET

Hibrit Siyanürleme ve Yüksek Basıncılı Membran Prosesiyle Madencilik Atıksularından Gümüş Geri Kazanımı - Sentetik Su Deneyleri

Yapılan tezin ana amacı, saf suya eklenen gümüşün (AgCl partikül formu) sentetik su deneylerinde hibrit siyanürleme ve yüksek basınçlı membran prosesiyle geri kazanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Test edilen hibrit proses, atıklarda veya sentetik sularda yeniden siyanürleme ve çökeltim sonrası AgCN olarak çözeltilmeye alınan gümüşün nanofiltrasyon veya ters osmoz prosesleriyle konsantre edilip geri kazanılmasını içermektedir. Sentetik su deneylerinde çözünürlüğü çok az olan AgCl partiküllerinden siyanür liçi sonrası AgCN kompleksleri oluşturulup gümüş çözeltilmeye alınmıştır. Müteakip membran testleri, laboratuvar ölçeğinde düz tabakalı membran konfigürasyonundaki test ünitesinde yapılmıştır. Farklı polimer yapılarında iki adet nanofiltrasyon ve bir adet ters osmoz membran türleri test edilmiştir.

Gümüş ayrımı deneylerinden önce membranların kalite kontrol teyiti için distile suda yapılan $MgSO_4$ giderim testleri, hem RO (ters osmoz) hem de NF (nanofiltrasyon) membranlarının sorunsuz ve üretici firmanın spesifikasyonlarıyla uyumlu olduğunu göstermiştir. Gümüş ayrımında sadece membran gözenek büyüklüğünün değil aynı zamanda membran yüzey kimyası ve ayrımı sağlanan madde ile membran yüzeyi arasındaki kimyasal etkileşimlerin de önemli olduğu bulunmuştur. Her ne kadar RO membran yüzeylerinde tutunma sonucu gümüş kaybı tespit edilse de RO membranlarının daha fazla gümüş ayırabilmelerinden dolayı gümüş geri kazanım miktarları açısından RO membranları NF membranlarına göre daha avantajlıdır. Dolayısıyla hem değerli metal geri kazanımı hem de elde edilen yüksek kalitede süzüntü suyunun üretim prosesinde geri kullanılabilmesi açısından RO membranları daha etkili bulunmuştur. Öte yandan, NF prosesi düşük basınçlar ve dolayısıyla düşük enerji gereksiniminden dolayı daha ekonomik olabilmekte ve RO prosesine tercih edilebilmektedir. Elde edilen sonuçlar membran türü seçiminin proje amaçları ve ön yatırım ve işletim maliyetleri doğrultusunda proje-spesifik olarak yapılması gerektiğini göstermektedir. Test edilen hibrit siyanürleme ve yüksek basınçlı membran prosesi değerli metallerin madencilik atıklarından veya atıksularından geri kazanımında etkili bir alternatif olabilir.

Anahtar Kelimeler: geri kazanım, gümüş, maden atıkları, membran, nanofiltrasyon, siyanür, ters osmoz.

ABSTRACT**The Recovery Of Silver From Mining Wastewaters Using Hybrid Cyanidation and High-Pressure Membrane Process - Synthetic Water Experiments**

The main objective of the work was to investigate the recovery of silver from mining wastewaters using a hybrid cyanidation and high-pressure membrane process. The tested hybrid process includes the concentration and recovery of silver by nanofiltration (NF) or reverse osmosis (RO) after the silver is taken into solution as AgCN employing re-cyanidation and subsequent sedimentation of wastewaters. In synthetic water experiments (distilled water), the soluble AgCN complex is formed after cyanidation of low-soluble AgCl particles that are added to the leach tank. The following membrane experiments were conducted employing a lab-scale flat-sheet configuration test unit. Two different NF and one RO membrane was tested.

For the quality control of the membranes, MgSO₄ tests in distilled water were conducted before silver separation tests. It is observed that both RO and NF membranes are concordant with the specifications given by the manufacturer. For the separation of silver ions by membranes, it was found that in addition to membrane pore sizes membrane surface chemistry and chemical interactions between the solute and membrane surfaces are also important. Although a significant amount of silver was lost on the RO membrane due to irreversible sorption, RO membrane performed better than NF membranes based on higher silver rejections thus higher mass recoveries. Therefore, RO membrane was found to be more effective in terms of precious metal recoveries and production of high quality permeate that can be reused in the manufacturing processes. However, NF membranes can be preferred due to lower pressures thus lower pumping energy costs. It is clear that the selection of membranes and process evaluation should be done on a project-specific basis considering project objectives and capital and O&M costs. The tested hybrid cyanidation and high-pressure membrane process in this work may be an effective approach in recovering precious metals from mining wastes or wastewaters.

Keywords: cyanide, membrane, mining wastes, nanofiltration, recovery, reverse osmosis, silver.

TEŞEKKÜR

Lisans dönemimden bu yana verdiği desteği için değerli hocam Doç. Dr. Mehmet KİTİŞ'e teşekkür ederim.

SEM-EDX analizleri ve çalışmamın başındaki değerli katkıları için için İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü'nden Doç. Dr. İsmail Koyuncu'ya, çalışmadaki teknik ve idari destekleri için SDÜ Maden Mühendisliği Bölümü'nden Doç. Dr. Ata Utku Akçıl'a, SDÜ Çevre Mühendisliği Bölümü'nden Arş. Gör. Nevzat Özgü Yiğit'e, çalışmamın belli aşamalarında yardımlarını gördüğüm Çevre Yük. Müh. Mustafa ECE'ye ve diğer çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca beni her alanda destekleyen aileme ayrıca teşekkür ederim.

Hasan KÖSEOĞLU

SİMGELER DİZİNİ

CN _{WAD}	:	Zayıf asitte çözünebilir/bozunabilir siyanür
DBP	:	Dezenfeksiyon yan ürünleri
DPT	:	Devlet Planlama Teşkilatı
DS	:	Distile su
ED	:	Elektrodiyaliz
MF	:	Mikro Filtrasyon
NTU	:	Nefelometrik Bulanıklık Birimi
NF	:	Nano Filtrasyon
RO	:	Ters Osmoz
SDWA	:	Güvenli İçme Suyu Yasası
SEM	:	Tarayıcı elektron mikroskobu
SEM-EDX	:	Enerji dispersif X-ışınli elektron mikroskobu
SWTR	:	Yüzey Suları Arıtma Kanunu
TCF	:	Sıcaklık düzeltme faktörü
TÇK	:	Toplam çözünmüş katı
THM	:	Trihalometan
TMP	:	Transmembran basıncı
UF	:	Ultra Filtrasyon
USEPA	:	A.B.D Çevre Koruma Teşkilatı
UV	:	Ultraviyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Süzülen madde, gözenek çapı ve membran prosesleri arasındaki ilişki.....	18
Şekil 2.2. Basınç tahrikiyle yapılan membran prosesinin şematik gösterimi	21
Şekil 2.3. ED akım şematiği	23
Şekil 2.4. Membran akım türleri şematik gösterimi	24
Şekil 2.5. Hollow fiber modüllerin işletim modları.....	28
Şekil 2.6. Hollow fiber bir modülün ara kesiti	29
Şekil 2.7. Spiral sarım bir membran	31
Şekil 2.8. Spiral sarım membranlar ile oluşturulmuş bir modül.....	32
Şekil 3.1. Liç prosesinin gerçekleştirildiği deney düzeneği	46
Şekil 3.2. Kullanılan membran sistemi ve tüm diğer elemanlar	47
Şekil 3.3. Kullanılan sistem için çapraz akış hızı grafiği	48
Şekil 3.4. Kullanılan düz tabakalı membran sistemi ve diğer tüm elemanları	49
Şekil 3.5. Siyanür liç ve membran deneyleri şematik gösterimi	50
Şekil 4.1. NF membranlarıyla $MgSO_4$ giderimi	55
Şekil 4.2. RO membranıyla $MgSO_4$ giderimi	56
Şekil 4.3. Gümüş-siyanürle temas eden RO membranının SEM fotoğrafı.....	57
Şekil 4.4. Test edilen membranlarla farklı basınçlarda sentetik su deneylerinde gümüş giderimi	59
Şekil 4.5. Farklı membran ve basınçlarda elde edilen süzüntü akıları	60
Şekil 7.1. Gümüş ayırım testlerinde kullanılmış NF DK membranı SEM fotoğrafları	70
Şekil 7.2. Gümüş ayırım testlerinde kullanılmış NF DL membranı SEM fotoğrafları	73
Şekil 7.3. Kullanılmamış temiz Toray RO membranı SEM fotoğrafları.....	74
Şekil 7.4. Ayırım testlerinde kullanılmış Toray RO membranı SEM fotoğrafları	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Liç prosesi ile partikül halde bulunan gümüşün çözeltilmeye alınması deneyleri	4
Çizelge 1.2. Liç prosesi sonrasında çözeltilmeye alınan gümüşün membran prosesleri ile konsantre edilmesi deneyleri	5
Çizelge 1.3. Gümüş ayrımı deneyleri öncesi MgSO ₄ ile gerçekleştirilen membran kontrol deneyleri	5
Çizelge 2.1. Çeşitli siyanür bileşenlerinin toksisitesi (Sax ve Lewis, 1989).	10
Çizelge 2.2. Membran yapımında kullanılan çeşitli maddeler.	17
Çizelge 2.3. Basınçla Tahrik Edilen Membran Prosesleri İçin Tipik İşletme Basınçları.	21
Çizelge 2.4. Evsel Su Arıtımında RO ve NF Proseslerinde Kullanılan Membranlar ve Özellikleri	25
Çizelge 2.5. Membran prosesleri ile metal endüstrisi için yapılan bazı çalışmalar....	44
Çizelge 3.1. Test edilen membranlar ve teknik özellikleri	52

1. GİRİŞ

Günümüzde değerli metallerdeki arz-talep dengesinde talep lehinde bir artış söz konusudur. Bazı metallerde ise arz talebi karşılayamamaktadır. Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) 2001-2023 yılları için yaptığı projeksiyonlarda gümüş için önemli talep artışları beklemektedir (DPT, 2000). Bu durum geri kazanıma yönelik proje ve uygulamaları teşvik etmektedir (Ishikawa vd., 2001). Arz-talep dengesizliği, hurda gümüşün yeniden kazanımıyla ve resmi veya özel sektör kuruluşlarının stokları kullanılarak çözümlenmektedir. İkincil kaynaklardan diğer bir deyimle geri kazanım ile gümüş eldesi 1995-1997 yılları arasında %17.6'lık bir artış göstermiştir. Bu artış geri kazanım teknolojilerine verilen önemin bir göstergesidir. Dünya toplam gümüş üretiminin % 18-22'si ikincil kaynaklardan elde edilmektedir (DPT, 2000).

Siyanürleme ile cevherlerden altın ve gümüş kazanımı, madencilik işletmelerinde geniş çapta uygulanmaktadır (Habashi, 1987; Mudder, 2001; Mudder vd., 2001; Reyes-Cruz vd., 2004). Mevcut liç teknolojileri içerisinde siyanürleme hala en etkin, fizibil, işletimi kolay ve ekonomik olanıdır. Ancak, yetersiz cevher karakterizasyonu, cevherin fiziksel yapısının projede öngörülenden farklı olması, çeşitli işletim problemleri, cevher karakterlerinde işletim sırasında gözükken aşırı değişkenliklerden dolayı siyanür liç etkinliği düşmekte ve değerli metal madenciliğinde altın ve gümüş gibi değerli metallerin önemli bir kısmı kazanılamayıp atıklarda birikmektedir (Reyes-Cruz vd., 2004). Bu tür durumlarda planlanan üretim kapasitesine ulaşamama söz konusu olmaktadır. İşlenen cevherin miktarları ve cevherdeki değerli metallerin tenörleri dikkate alındığında maden atıklarında bulunan değerli metallerin mali boyutu çok ciddi rakamlara ulaşabilmektedir.

Endüstriyel atıklardan metal gideriminde çöktürme, adsorpsiyon, biyosorpsiyon ve iyon değiştirme gibi çeşitli prosesler kullanılmaktadır. Bu prosesler metal giderimi için etkili olsada metallerin yüksek oranlarda geri kazanımında etkin değillerdir (Ahn vd., 1999; Chen vd., 2002). Atıksulardan değerli metallerin giderimi ve aynı zamanda geri kazanımı hedeflendiğinde en verimli teknolojilerden bir tanesi membran ayırma prosesleridir. Son yıllarda metal işleme/kaplama gibi çeşitli endüstrilerden kaynaklanan atıksulardan değerli metal geri kazanımında ve arıtılan

suyun üretimde geri kullanımında membran proseslerinin uygulanması hızlı bir artış göstermektedir. Uygulamalara paralel olarak bu konuda yapılan araştırmalar da çoğalmaktadır (Sugita, 1989; Chai vd., 1997; Benito ve Ruiz, 2001; Wong vd., 2001; Eliceche vd., 2002; Rodriguez vd., 2002). Çeşitli metalleri içeren atıksularla yapılan çalışmalarda, membran proseslerinin değerli metalleri büyük bir oranda geri kazandırdığı ve elde edilen yüksek kalitede arıtılmış suyun (debi olarak giriş atıksunun %75-95'i) üretim prosesinde yeniden kullanılabilceği tespit edilmiştir (Benito ve Ruiz, 2001). Benzer olarak Wong vd. (2001), nanofiltrasyon (NF) modülleri ile işletme koşullarına bağlı olarak %65-99 arasında ağır metal iyonu ve metal kompleksleri giderimini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen arıtılmış su metal kaplama tesisinde tekrar proses suyu olarak kullanılabilcek kalitede bulunmuştur. Ni iyonlarının NF ile gideriminin incelendiği bir çalışmada, %80-90 arasında giderim elde edilmiş ve yaklaşık 3 bar basıncın proses için optimum olduğu tespit edilmiştir (Ahn vd., 1999). Metal geri kazanımı ve arıtılmış suyun proste geri kullanımı dikkate alındığında ilk yatırım maliyetleri yüksek olan membran sistemlerinin proje spesifik olarak belli dönemler sonunda geri ödeme sağlayabileceği belirtilmiştir (Wong vd., 2001).

Membran prosesleri, teknolojinin gelişimiyle beraber ilk yatırım ve işletme maliyetlerindeki azalmalar ve yüksek kalitede çıkış suyu sağlanması gibi faktörlerden dolayı sadece değerli metal geri kazanımında değil içme ve atıksu arıtım sektöründe de geniş bir yelpazede konvansiyonel teknolojilerle rekabet edebilir hale gelmiştir. Günümüzden yaklaşık 20 yıl öncesine kadar membran proseslerinin uygulanması çok kısıtlı olmasına rağmen artık bu prosesler çoğu kirleticinin gideriminde mevcut en iyi arıtma teknolojisi olarak tanımlanmaktadır.

1.1. Motivasyon ve Amaç

Membran proseslerinin yukarıda belirtilen avantajları bağlamında, tezin ana amacı, saf suya eklenen gümüşün (AgCl partikül formu) sentetik su deneylerinde hibrit siyanürleme ve yüksek basınçlı membran prosesleriyle geri kazanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Proje kapsamında, bu tezdin sonra müteakip aşamalarda, Kütahya Gümüş Madeni Tesislerinden alınacak atık numunelerinde de hibrit proses test

edilecektir. Test edilen hibrit proses, sudan ya da gerçek atıklardan yeniden siyanürleme ve çökeltim sonrası AgCN olarak çözeltilmeye alınan gümüşün nanofiltrasyon (NF) veya ters osmoz (RO) prosesleriyle konsantre edilip geri kazanılmasını içermektedir. Çeşitli endüstrilerin atıksularından değerli veya tehlikeli ağır metallerin arıtımı ve/veya geri kazanımı konularında araştırma veya uygulama projeleri literatürde çok sayıda mevcuttur. Ancak, altın veya gümüş madenciliği atıklarından yeniden siyanürleme ve müteakip membran prosesleriyle değerli metal konsantrasyonu ve geri kazanımına literatür araştırmaları sonucunda rastlanmamıştır. Bu nedenle çalışılan tez konusu literatüre önemli katkılar sağlayacaktır.

Tezin ana amacı olan hibrit siyanürleme ve yüksek basınçlı membran prosesiyle gümüşün geri kazanılabilirliğinin genel olarak araştırılması kapsamında, tezin spesifik amaçları aşağıda özetlenmiştir:

- Membran türlerinin (2 adet NF ve 1 adet RO) gümüş giderimi ve geri kazanıma etkilerinin tespit edilmesi,
- Membran basınçlarının (7, 21 ve 41 bar) gümüş giderimi ve geri kazanıma etkilerinin tespit edilmesi,
- Test edilen ticari membranların kalite kontrol teyiti için sentetik suda hazırlanan $MgSO_4$ çözeltileriyle membran ayırım testlerinin yapılması,
- Gümüş geri kazanımı açısından tüm sistemde kütle dengelerinin bulunması,
- Yapılan deneylerde membranlarda gümüş giderimiyle toplam çözünmüş katı madde (TÇK) giderimi arasındaki ilişkilerin tayin edilmesi.
- Yapılan deneyler süresince siyanür konsantrasyonlarının takibi için zayıf asitte çözünebilir siyanür (CN_{WAD}) konsantrasyonlarının analizi.

Belirtilen amaçlar dahilinde tezde öngörülen hipotez şöyledir:

Hipotez: *Yetersiz cevher karakterizasyonu, cevherin fiziksel yapısının projede öngörülenden farklı olması, çeşitli işletim problemleri, cevher karakterlerinde işletim sırasında gözükken aşırı değişkenliklerden dolayı siyanür liç etkinliği düşmekte ve değerli metal madenciliğinde altın ve gümüş gibi değerli metallerin bir kısmı kazanılamayıp atıklarda birikmektedir. Bu katı madde içeriği çok yüksek atıklarda*

biriken gümüşün tekrar geri kazanımı için mutlaka bir tür yeniden liç işlemi gerekmektedir. Her ne kadar çevresel açıdan sorunlu da olsa, siyanür liçi hala ekonomik ve teknik avantajlardan dolayı madencilik sektöründe yaygın olarak uygulanmaktadır. Gümüşün çözeltilmeye alınması kapsamında bu tezde siyanür liçi yöntemi seçilmiştir. Çözeltilmeye alınan gümüşün, çözelti hacimlerini azaltarak daha da konsantre edilebilmesi geri kazanım verimi açısından aktif karbon adsorpsiyonu gibi diğer konvansiyonel proseslere göre avantajlı olabilir. Bu bağlamda, mevcut mühendislik uygulamaları ve literatür bilgileri ışığında, etkin bir teknoloji olan membran prosesleri uygulanabilir. Membran prosesiyle konsantre edilen gümüş müteakip metalurjik kademelerde saflaştırılıp kalıplara dökülebilir. Dolayısıyla, siyanür liçi ve membran prosesinin hibrit olarak kombinasyonu atıklardan gümüş geri kazanımında etkili olabilir.

1.2. Deneysel Yaklaşım

'Deneysel Yaklaşım' kısmının gayesi metodolojik yönden ayrıntıya girmeden (bu tür detaylar Materyal ve Metot kısmında verilmiştir) tezin ve deneysel matriksin şematik olarak öz bir şekilde ortaya konup, okuyucunun daha iyi yönlendirilmesini sağlamaktır. Çizelge 1.1., Çizelge 1.2. ve Çizelge 1.3.'de deneysel yaklaşım özetlenmektedir.

Çizelge 1.1. Liç prosesi ile partikül halde bulunan gümüşün çözeltilmeye alınması deneyleri

Liç çözeltisi hacmi (L)	Hedeflenen Ag Konsantrasyonu (mg/l)	Hedeflenen CN konsantrasyonu (mg/l)	Karıştırma hızı (rpm)	Çözelti pH'ı	Sıcaklık (°C)
10	50	1500	480-520	11,2-11,5	14-17
25	50	1500	480-520	11,2-11,5	14-17

Liç işlemleri partikül halinde bulunan AgCl'nin NaCN ile reaksiyona sokularak AgCN kompleksleri oluşturması amaçlanmış, böylelikle gerçek tesislerde uygulanan siyanürleme prosesi simüle edilmiştir.

Çizelge 1.2. Liç prosesi sonrasında çözeltiliye alınan gümüşün membran prosesleri ile konsantrasyonu deneyleri

Kullanılan membran	Uygulanan Basınç (psi)	Test Hacmi (L)	Giriş akısı (L/dak)	İşletim Süreleri (saat)	Sıcaklık (°C)	pH
SEPA NF DK 1221921, YMDKSP 1905	100	10	4,8	13	21-22	11-11,3
SEPA NF DK 1221921, YMDKSP 1905	300	10	4,8	6	20-25	11,2-11,3
Toray UTC-80-AB	300	10	4,8	29	20-25	11,2-11,5
Toray UTC-80-AB	600	10	4,8	4	23	11,1-11,4
Toray UTC-80-AB	600	25	4,8	13	21	11,5
SEPA NF DL 1221922, YMDLSP 1905	100	25	4,8	13	20	11,5
SEPA NF DL 1221922, YMDLSP 1905	300	25	4,8	6	20-22	11,5

Çizelge 1.3. Gümüş ayrımı deneyleri öncesi MgSO₄ ile gerçekleştirilen membran kontrol deneyleri

Kullanılan membran	Uygulanan Basınç (psi)	Test Hacmi (L)	Giriş akısı (L/dak)	İşletim Süreleri (saat)	Sıcaklık (°C)	pH
SEPA NF DK 1221921, YMDKSP 1905	100	10	5	9	21-22	5,8-6,3
SEPA NF DK 1221921, YMDKSP 1905	100	15	5	13	21-22	5,4-6,2
SEPA NF DK 1221921, YMDKSP 1905	300	15	4,8	4	21-24	5,3-6,1
SEPA NF DK 1221921, YMDKSP 1905	200	15	5	6	21-25	5,7-6,15
Toray UTC-80-AB	300	20	4,8	17	21	5,4-6,1
Toray UTC-80-AB	600	30	4,8	14	21-22	7,2-7,3

Çizelge 1.3.'ün devamı

SEPA NF DL 1221922, YMDLSP 1905	100	30	5	14	18-20	5,8-6,1
SEPA NF DL 1221922, YMDLSP 1906	300	30	4,8	11	20-23	7,7-8,4



2. KAYNAK BİLGİSİ

2.1. Değerli Metal Madenciliği ve Siyanür Kullanımı

2.1.1. Gümüş Hakkında Genel Bilgi

Gümüş, periyodik sistemin birinci grubuna dahil bir metal olup soy metallere aittir. Yer kabuğunda çok az bulunan gümüşün kimyasal sembolü (Ag), Latince adı "Argentum" sözcüğünden alınmıştır.

Gümüş doğada serbest halde rastlanıldığı gibi (+1) ve (+2) değerli bileşikler halinde de rastlanılır. Duraylı bileşiklerinde genelde (+1) değerlidir. Öte yandan Ag iyonu, Cu, Pb-Zn ve Sb elementleriyle de yer değişimi yapabildiğinden elementlerin bünyesinde de belirli oranlarda gümüşe rastlanmaktadır. En önemli gümüş bileşikler, Arjantit (Ag_2S) ve gümüş klorür ($AgCl$)'dir.

Gümüş birincil kaynaklardan elde edildiği gibi, hurda gümüşün yeniden kazanılmasıyla ikincil kaynaklardan da elde edilmektedir. Birincil gümüş kaynakları primer gümüş yatakları ve sekonder gümüş yatakları olmak üzere iki kategoride değerlendirilir. Günümüzde dünya gümüş üretiminin çoğu sekonder tip yataklardan, Au, Pb-Zn, Cu ve diğer madenlerden yan ürün olarak elde edilmektedir. Ancak son yıllarda primer yataklardan gümüş üretiminde önemli artış olduğu gözlenmektedir (DPT, 2000).

2.1.2. Gümüşün Kullanım Alanları

Gümüş piyasada diğer baz metallere farklı olarak iki yönlü karakter sergilemektedir. Hem yatırım aracı, hem de endüstriyel hammadde olarak talep görmektedir. Metaller arasında elektrik iletkenliği en düşük ve ısı geçirgenliği en yüksek oluşu gümüşü pek çok sanayi dalında vazgeçilmez bir metal haline getirmiştir. Gümüş bugün pek çok metalin üstün vasıflı alaşım meydana getirmesinde kullanılmaktadır. Mesela alüminyuma %0,5 civarında katılan gümüş bilinen en sağlam alaşımı oluşturmaktadır. Gelişmiş bir takım füzeler bu alaşım ile yapılmaktadır. Jet motorları dişli kutusu imalatında kullanılan magnezyum alaşımı

içinde %2,5 oranında gümüş ilave edilmesi suretiyle, uzun süre yüksek ısıda çalışma özelliği kazandırılmaktadır (Nizamoğlu, 1988; İnce vd., 2003). Gümüşün genel olarak hitap ettiği endüstriyel kullanım alanları arasında elektronik sanayi ve fotoğraf filmi sanayileri de bulunmaktadır (DPT, 2000). Değişik tüketim alanları arasında büyümeye en elverişli ve ek talep yaratabilecek bir diğer pazar imkanı da binalar ile motorlu araçlardaki gümüş kaplamalı camların kullanımınıdır. Bu tip camların, solar radyasyonun %80'ini yansıtırken, görünür ışığın %80'ini geçirdiği ve böylece, klima sistemleri üzerindeki ısı yükünün hafifletilmesi suretiyle önemli miktarda enerji tasarrufu sağlandığı tespit edilmiştir (Madencilik Bülteni, 1993). Çok sayıda fabrikasyon ürünlerde rol almasıyla gümüşün endüstriyel önemi giderek artmaktadır. Parasal amaçlar için kullanımını ise son derece azalmıştır.

Gümüşün Türkiye'de tüketimine bakıldığında, tüketimin daha çok hediyelik süs-ziynet eşyası, aynacılık ve elektrot imalatında kullanıldığı görülür. Ancak bu tüketim alanlarından en çok payı hediyelik süs ve ziynet yapımı almaktadır (DPT, 2000).

2.1.3. Siyanür Hakkında Genel Bilgi

Siyanür, altın ve gümüş madenciliğinde tercih edilmesine, birçok arıtma teknolojisi ile kolaylıkla bozunabilmesine rağmen, hala toksikliği ve çevresel etkileri tartışılmaktadır (Akcil, 2003). Siyanür, yüksek dozlarda maruz kalındığında ani toksik etkisi olan bir kimyasaldır. Sanayide kullanılan pek çok kimyasal gibi yanlış kullanılması halinde ciddi sağlık ve çevre sorunları yaratabilir. Ancak madencilikte kullanılan siyanürün kansere ve kusurlu doğumlara neden olduğu veya üremeyi olumsuz etkilediği bilinmemektedir (Dünyada ve Türkiye'de Altın Madenciliği, 2002). Siyanür, bio-akümülyasyon yolu ile yiyecek zincirinde artmaz. Mutojenik ve kanserojenik değildir. Siyanür, çevrede kalıcı değildir, bir ara ürün olarak bulunur (Yılmaz, 1997). Siyanür, organizmalarda birikmeyen ve güneş ışığı, bitkiler ve bakteriler tarafından doğal olarak hızla bozunabilen bir özelliğe sahiptir. İnsanlar, yedikleri ve içtikleri veya kullandıkları çeşitli maddeler nedeniyle her gün siyanürle temas halindedirler.

Siyanür, sanayide kullanılan pek çok kimyasalın aksine toksisitesi yıllar önce tamamıyla aydınlatılmış bir kimyasaldır. Siyanürün, toksisitesi henüz tam olarak aydınlatılmamış olan ve önemli kronik toksisiteye sahip, çeşitli endüstriyel kimyasallara kıyasla, risk yönetimi çok daha kolaydır (Dünyada ve Türkiye’de Altın Madenciliği, 2002).

2.1.4. Siyanür Bileşiklerinin Toksik Etkileri

Siyanürün çoğu formu insanlar için toksiktir (Sax ve Lewis, 1989). Siyanüre maruz kalma, doğrudan deri yoluyla veya toz, gaz ile solunumla meydana gelebilir. Deride az miktarda maruz kalınma sonucu, dermatiteye (deri iltihabı) sebep olabilir. Bazı balık türleri oldukça hassastırlar ve düşük seviyelerde ölüme maruz kalabilirler (US EPA, 1979). İnsanlarda toksisiteye maruz kalma, tipik olarak kronikten daha çok akutur. Maruz kalma seviyesinin artmasıyla, baş dönmesi, bulantı, göz kararması olabilir. Siyanür zehirlenmesi, kana oksijen transferinin bloke olması sonucu soluk kesilmesiyle (asfiksi), ölüme sonuçlanır (EPA, 2000). İnsanlarda kronik siyanür toksisitesine ilişkin çok az veri vardır. Başlıca etkileri, baş ağrısı, sersemlik, uykusuzluk, işitme bozuklukları, tiroid fonksiyonlarında baskılanma, tiroid bezinde büyüme, abnormal fizyolojik etkiler, B12 vitamin düzeyi abnormalitesidir (Blanc vd., 1985; Krieg vd., 1987; Burgaz, 1997). Çizelge 2.1.’de çeşitli siyanür bileşenlerinin toksisitesi gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Çeşitli siyanür bileşenlerinin toksisitesi (Sax ve Lewis, 1989).

Bileşen	Formül	Fiziksel Form	TLV ^a	LD ₅₀ ^b
Hidrojen siyanür	HCN	Gaz	5 mg/m ³	1 mg/kg (insan)
Potasyum siyanür	KCN	Katı	5 mg/m ³	10 mg/kg (fare) 2.85 mg/kg (insan)
Sodyum siyanür	NaCN	Katı	5 mg/m ³	6.44 mg/kg (fare) 2.85 mg/kg (insan)
Siyanojen klorit	CNCl	Gaz	0.3 ppm	---
Sodyum siyanat	NaCNO	Katı	--- ^c	260 mg/kg (fare)
Potasyum siyanat	KCNO	Katı	---	320 mg/kg (fare)
Potasyum ferrisiyanat	K ₃ [Fe(CN) ₆]	Katı	---	1600 mg/kg (fare)

^aTLV: Günde 8 saat çalışan bir işçi için eşik sınır değeri

^bLD₅₀: Belirtilen kirletici için %50 oranda öldürücü etki yapan doz

^c veri yok

Serbest siyanürlerin akut toksik etkileri, kompleks siyanürlerden daha fazladır. Çünkü serbest siyanürler, memeli hücrelerindeki sitokrom oksidaz enzimi içindeki Fe⁺³ ile dayanıklı bir kompleks oluşturarak hücre solunumunun durmasına neden olur. NaCN ya da KCN gibi basit siyanür tuzları ağız yolu ile alındığında hemen serbest siyanür iyonu (CN⁻) açığa çıkar. Serbest CN⁻ iyonu asidik ortamda hidrojen iyonu ile bağlanarak HCN oluşur. Ağız yolu ile alınan tüm siyanürler, midenin yüksek asit ortamında (pH≈ 2), HCN şeklinde bulunacaktır (Burgaz, 1997).

Öldürücü olmayan bir dozda siyanür, karaciğerdeki enzimler yardımıyla 20 dakika ile 1 saatlik bir zaman aralığında tiyosiyanat (SCN⁻)'a dönüşerek idrar ile vücuttan atılır. HCN'ün (solüsyonda ya da gazda), siyanür tuzlarına göre deriden geçişi daha kolaydır ve bu nedenle oral, dermal ve solunum yolu ile toksisitesini gösterir. HCN'e solunum yolu ile maruziyette, ağız yolu ile alınan siyanür bileşiklerine göre vücuda daha hızlı bir absorpsiyon vardır ve toksik etkiler daha hızlı ortaya çıkar (Hall vd., 1986; Burgaz, 1997; Micromedex,1997).

2.1.5. Gümüş Madenciliğinde Siyanür Kullanımı

Siyanürleme prosesi, seyreltik siyanür çözeltilerinin, değerli metallerin cevherden eldesinde etkin olduğu keşfedildikten sonra ortaya çıkmıştır (Habashi, 1987, 1995). Siyanür liç prosesleri soy metallerin ekstraksiyonu için 100 yıldan uzun süredir kullanılmaktadır (Reyes-Cruz vd., 2002; Fleming, 1992; Kordosky vd., 1992). Siyanürleme ile cevherlerden altın ve gümüş kazanımı, madencilik işletmelerinde global olarak geniş çapta uygulanmaktadır (Habashi, 1987; Mudder, 2001; Mudder vd., 2001). Ayrıca siyanür yıllardır diğer endüstriler tarafından da kullanılmasına rağmen en yaygın uygulama alanını altın ve gümüş madenciliğindeki liç proseslerinde bulmuştur (Akcil vd., 2003).

Cevher içindeki Au ve/veya Ag'nin çok küçük boyutta dağılmış olması durumunda uygulanabilen yegane etkin yöntem siyanür yardımı ile çözeltiye alma (siyanür liçi) yöntemidir. Siyanür yardımı ile çözeltiye alma teknolojisi günümüzde dünya Au ve Ag üretiminin yaklaşık %90'ını oluşturmaktadır (Mudder ve Botz, 2001; Akcil ve Mudder, 2003). Çözündürme işleminde çözücü kimyasal madde olarak Na, K, CN (sodyum, potasyum siyanür) kullanılmaktadır. Bunun başlıca nedenleri; NaCN ve KCN'den başka kimyasal maddelerin endüstriyel anlamda Ag ve Au elde edilmesinde bulunamamış olmasıdır. Laboratuarlarda yapılan çalışmalarda, çeşitli kimyasal maddeler denenmiş olmasına rağmen endüstriyel çapta başarı sağlanamamıştır (Tioüre, [H₂NCSNH₂], Brom). Özellikle tiosülfat ile liç işlemi için yoğun çabalar harcanmış ama ticari uygulamada önemli bir aşama kaydedilememiştir (Chandra ve Jeffrey, 2005). Bu durumun sebebi tiosülfat liç kimyasının muhtemelen tam olarak anlaşılmamış olmasıdır (Aylmore ve Muir, 2001). Aynı zamanda siyanür liçinde metal kazanma veriminin çok yüksek olması da yöntemin kullanılmasını yaygınlaştıran bir etkidir.

2.1.6. Siyanürleme Prosesinde Karşılaşılan Problemler (Kütahya Örneği)

Toksik özelliğe sahip olduğu bilinen siyanür, değerli metal madenciliğinde yoğun olarak kullanılarak bazı çevrelerin tepkisini çekmektedir. Bunun yanında siyanür prosesi ile ilgili işletimde de bazı aksaklıklar görülebilmektedir. Refrakter olarak

sınıflandırılan bazı cevherlerde doğal olarak siyanür liçi verimi düşmektedir. Bu nedenle günümüzde, daha az kirletici ve refrakter tipteki cevherlere daha etkili olan bazı yeni liç reaktifleri araştırılmaktadır. Tiyosülfat, tiyosiyanat, tiyoüre, brom, iyot ve klor gibi siyanüre alternatif olabileceği düşünülen reaktifler ile bugüne kadar çok sayıda araştırma yapılmasına rağmen endüstriyel ölçekte, bu reaktiflerin kullanıldığı görülmemektedir (Mudder, 2001; İnce, 2003; İnce vd., 2003). Yukarıda bahsedilen problemlerin yanı sıra cevher içeriğinin proje başlangıcında doğru olarak hesaplanamamasından kaynaklanan tasarım hataları da siyanürleme prosesinin etkinliğini azaltabilmektedir.

Siyanürleme prosesinin en çok tercih edilmesinin başlıca sebeplerinden biri olan metal kazanma verimi, cevher karakterizasyonunun sağlıklı yapılmaması halinde düşmektedir. Kütahya-Gümüşköy tesisinde metal kazanma verimi %62'yi geçememektedir. Bunun başlıca sebebi; tesis kuruluşunda kırma devresinin tasarımının cevherin %6 nem içeriğine göre yapılmış olmasıdır. Fakat tesis çalışmaya başladığında, ocaktaki durumun hiçte böyle olmadığı tespit edilmiş, nem oranının %15-20 civarında olduğu ve kil içeriğinin de yüksek olduğu gerçeği ile karşılaşmıştır. Bu nedenlerden dolayı kırma aşamasında tıkanmalar oluşmakta ve kırıcılar istenilen kapasiteye ulaşamamaktadır. Bununla birlikte, olması gerekenden daha iri boyutta değirmene besleme yapılmakta ve değirmen istenilen miktarda ve boyutta öğütme yapamamaktadır. Ayrıca, kapalı devre öğütme biriminde bulunan hidrosiklonların sınıflandırma performanslarında oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, hidrosiklonlardan alınan ince malzeme (üst akım) içinde bulunan 0,074 mm'den daha iri boyutlu tanelerde liç tanklarına beslenmektedir. Bu durumda cevher içindeki gümüş taneleri yeterince açığa çıkamadığından 48 saatlik liç süresi sonunda çözünme verimi ortalama %62 olmaktadır (Tank, 2004). Metal kazanma veriminin düşük olması cevherdeki potansiyel gümüşün yüksek miktarlarda kazanılmasını engellemekte ve buna bağlı olarak önemli miktarda gümüş atık havuzunda birikmektedir. Yapılan tez, atık havuzunda bulunan atıl gümüşün tekrar kazanılması için bir alternatif sunmayı hedeflemektedir.

2.1.7. Değerli Metal Madenciliğinde Çevre ile İlgili Konular

Dünyada birincil kaynaklar kullanılarak yapılan kıymetli metal üretimlerinin pek çoğunda sodyum siyanür kullanılmaktadır. Bu kimyasal maddeye kuvvetli bir zehir olması nedeni ile birçok çevrede tepki duyulmaktadır. Ancak bir ölçüde haklı sayılabilecek tepkilerin yanında, siyanürle altın-gümüş kazanım prosesi gelişmiş ülkelerde uygulanan standart bir yöntem durumundadır. Burada önemle üzerinde durulması gereken husus önlemlerin yeterince ve zamanında alınması, proseste çalışan personelin çevre ve emniyet konularında özenle eğitimlerinin sağlanmasıdır. Ayrıca siyanür uzun yıllar sanayide kullanım alanı bulmuştur. Esas itibarıyla sanayide bir çok kullanım alanı olan siyanür bileşiklerinin ülkemiz tüketimine bakıldığında halen kullanılan siyanürün sadece yaklaşık 1/3'ü gümüş üretiminde, kalanı diğer sektörlerde tüketilmektedir. Özellikle bazik galvaniz banyolarında, metal kaplamacılıkta kullanılan 950-1000 ton arası siyanürün hiçbir önlem alınmadan denizlerimize verildiği de bir gerçektir (DPT, 2000).

Madencilik sektöründeki siyanür kullanımına bakarsak, siyanür liçinin ardından üretilen siyanürlü artıklara uygulanan arındırma yöntemleri sayesinde siyanürleme yöntemi güvenilir bir biçimde (insan ve çevre sağlığı açısından) kullanılabilir. Kaldı ki, daha önce belirtildiği üzere siyanür dünyada sadece madencilik sektöründe değil bir çok sektörde (deterjan, mavi boya maddeleri, ilaçlar örneğin penisilin, bitki ilacı, süper yapıştırıcı, elektro kaplama vb.) kullanılmaktadır. Dünya siyanür tüketiminin yalnızca %18'lik bölümü madencilikte kullanılmakta olup bunun %20'si NaCN'dir.

Türkiye'de siyanür ile Au-Ag kazanma yöntemi yıllardır başarıyla uygulanmaktadır. Siyanür ile zenginleştirme yönteminin Ovacık altın madeninde büyük tartışmalara neden olmasına rağmen, üretime başlama tarihinden günümüze kadar siyanürden kaynaklanan hiçbir insan ve çevre sağlığı sorununa rastlanmamıştır. Kısaca Ovacık ve Gümüşköy tesislerinde olduğu gibi teknolojinin gerektirdiği önlemler alındığı ve gerekli işçi eğitimi verildiği takdirde siyanür yöntemi başarıyla uygulanabilmektedir (Akcil, 2001; 2002; Tank, 2004).

2.1.8. Türkiye’de Gümüş Madenciliği

Türkiye birincil kaynaklardan gümüş üretimine, Etibank vasıtasıyla 1987 sonlarında 100. Yıl Gümüş Madeni İşletmeleri Müessesesi Müdürlüğü’nün Kütahya-Gümüşköy mevkiindeki tesislerinin fiilen faaliyete geçmesiyle başlamıştır. Maden sahasındaki ortalama cevher tenörünün 180 g/ton, miktarının 25 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Bu rezerv ise yaklaşık 4.500 ton metalik gümüşe eşdeğerdir (İnce vd., 2003).

Kütahya-Gümüşköy gümüş tesisleri, ülkemizin direkt cevherden yola çıkarak gümüş üreten ilk ve tek tesisidir. Özel sektörde ise Gümüşköy benzeri yatırım ve tesis bulunmamaktadır. Ülkemizde ikincil kaynakları kullanarak üretim yapan kuruluşlar ise Rabak, Sarkuysan, Çinkur gibi kurumlardır. Bu kurumlar bakır veya çinkonun eldesinde yan ürün olarak altın ve gümüş üretirler (DPT, 2000).

2.2. Membran Teknolojileri

2.2.1. Genel Bilgiler

Membranlar ayırma ve saflaştırma işlemleri için kullanılırlar. Membran prosesleri de ayırma işlemleri olarak isimlendirilebilir. Membran prosesleri fiyat ve arıtma etkisi bakımından hızlı bir şekilde su ve atıksu endüstrisinde kendini kabul ettirmiştir. Bu gelişimde büyük ölçekli ticari amaçlarla kullanılan membran ayırmalarının, konvansiyonel ayırma işlemleriyle kıyaslandıklarında ekonomik ve enerji kullanımı açısından daha verimli olmaları da etkili olmuştur. Günümüzde hızla gelişmekte olan polimer endüstrisi membran teknolojilerini çok daha rekabetçi hale getirmektedir.

Günümüzden 20 yıl öncesine kadar membran prosesleri az bilinmekteydi. Bugün ise Amerikan Çevre Koruma Teşkilatı (EPA) tarafından en iyi arıtma teknolojilerinden biri olarak tanımlanmaktadır. Membran prosesinin içme sularında geniş ve çeşitli uygulama alanları mevcuttur. İçme suları için yüksek kalitede ürün vermektedir. Membran prosesleri atıksu arıtımı, içme sularının uygun kaliteye getirilmesinin yanı sıra hafif tuzlu suların ve deniz sularının tuzsuzlaştırılmasında da kullanılır. Bu

yöntem mecbur kalınmadıkça yani ucuz su kaynaklarının bulunmadığı hallerde kullanılır. Çünkü yüksek maliyetlidir. Son zamanlarda membran prosesleri yumuşatma ve organiklerin gideriminde de kullanılmaktadır. Sonuç olarak membran proseslerinin önemi anlaşılmaya başlanmış ve her geçen gün yeni uygulama alanları bulmuştur.

Membran proseslerinin ana hatlarıyla çevre mühendisliğindeki uygulama alanları:

- Su (ham su) arıtımı
- Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımı
- Hafif tuzlu sulardan ve deniz sularından tuz giderilmesiyle içme suyu elde edilmesi
- Yumuşatma ve organiklerin giderimi

Membran proseslerinin kullanıldığı başlıca endüstri alanları ise şunlardır: Kimya, petrokimya, çevre, eczacılık, ilaç, gıda, günlük gıdalar, meyve konsantresi, kağıt, tekstil, elektronik endüstrisi ve benzeri endüstriler. Mevcut uygulamalar arasında aşağıdaki alanlar ilk akla gelenler arasındadır:

- 1) İnsan kanının saflaştırılması, yani temizlenmesi için diyaliz (yapay böbrek)
- 2) İçme suyu üretmek için tuzlu sulardan suyun arıtılması olan elektrodializ
- 3) Deniz suyunun desalinasyonu için ters osmoz
- 4) Peynir, kazein, peyniraltı suyu ve süttten büyük protein moleküllerinin konsantre edilmesi için ultrafiltrasyon
- 5) Eczacılık ve medikal ürünlerin, bira, şarap ve meşrubatların sterilizasyonu için mikrofiltrasyon

Bu gelişmeler polimer sentezcilerini ve polimer fiziği kimyacılarını performansın daha ileri seviyede olduğu membranlar dizayn etmeye yöneltmiştir.

2.2.2. Membranın Tanımı

Bir membran aynı zamanda diğer başka faktörlerde etkili olduğu halde maddelerin kabaca moleküler büyüklüklerinin baz alınarak ayrılmalarını sağlayan bir araçtır. Ayrıca yüklü parçacıkların üzerinden geçişini düzenler ve böylece bir elektrik potansiyelin oluşması için gerekli şartları oluşturur.

Bir membran prosesinde iki fazı fiziksel olarak ayıran üçüncü bir faz olan membrana ihtiyaç vardır. Yani membran iki faz arasında bir ara fazdır. Bir membran prosesinde iki faz arasına yerleştirilen membran fazı, bu iki faz arasındaki kütle değişimini kontrol eder. Bir membran ayırma prosesindeki fazlar karışımlardır. Bu sebeple ayırma prosesinde karışımdaki bileşenlerden birisinin diğerlerine tercihen değişimine izin verilir. Yani membran diğer bileşenlere karşı seçici davranır. Bu yüzden bir faz bileşenlerden birisi bakımından zenginleşirken diğer fazda ise hızla azalır. Bu açıklamalar kapsamında membran prosesini, bir bileşenin membran tarafından ayrılan bir fazdan diğer faza seçici ve kontrollü olarak taşınması diyebiliriz.

Herhangi bir türün membran üzerinden hareketine bir veya iki yürütücü kuvvet (itici güç) sebep olur. Bu yürütücü kuvvetler bir kimyasal potansiyel veya elektrik potansiyel değişiminden kaynaklanırlar. Kimyasal potansiyel gradyenti (değişimi), konsantrasyon veya basınç değişimi veya her ikisinden de kaynaklanabilir.

Katı bir membran için birinci ve ikinci faz, karışabilen veya karışmayan sıvı ve gaz fazların herhangi bir kombinasyonu olabilir. Ticari uygulamalar arasında gaz ayırma, pervaporasyon, diyaliz, elektrodializ, ters osmoz, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon sayılabilir. Sıvı bir membran için ise fazlar, gaz fazların ve karışmayan sıvı fazların ve bir katı fazın herhangi bir kombinasyonu olabilir. Burada sıvı fazlar, sıvı membran fazıyla karışmamalıdır. Öte yandan gaz bir membran için dökme fazlar, sıvı veya katı fazların herhangi bir bileşimi olabilir. Sıvı fazlar karışabilir veya karışmayabilir.

2.2.3. Membran Hazırlanmasında Kullanılan Materyaller ve Bazı Metotlar

Ticari amaçlı kullanılan ilk membranlar homojen bir yapıya sahiptiler. 1950'lerin sonunda Loeb ve Sourirajan, selüloz asetat membranların hazırlanması için faz dönüşümü (phase inversion) metodunu geliştirmişlerdir. Bu metotta ester in bir çözücünde çözünmesiyle elde edilen viskoz çözelti, ince bir tabaka halinde cam üzerine dökülmekte ve ester, filmin üst yüzeyinin soğuk suyla teması sonucu katılaşmaktaydı. Daha sonra sentezlenen yapıyı sağlamlaştırmak üzere çeşitli gözenek oluşturuvcu maddeler ve şartlandırıcı ajanlar ilave edilmiş ve böylece farklı büyüklüklerdeki gözenekler elde etmek mümkün olmuştur. 1960'ların başında Michaels asimetrik bir poliiyonik membran sentezlemiş ve şimdi ise membran yapımında çok farklı yapıda ve özellikte polimerler kullanılmaktadır. Çizelge 2.2.'de membran yapımında kullanılan çeşitli maddeler verilmiştir.

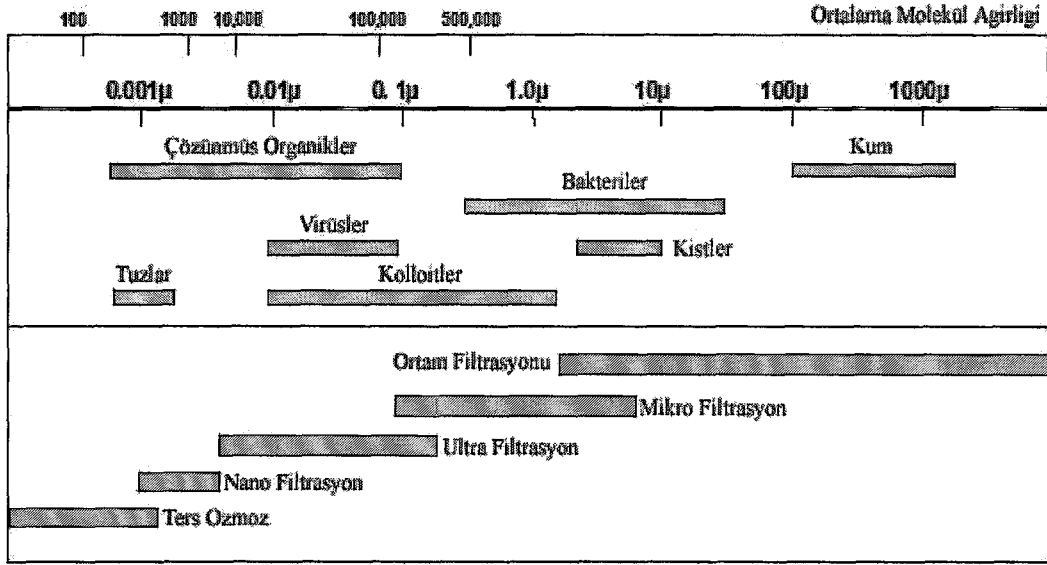
Çizelge 2.2. Membran yapımında kullanılan çeşitli maddeler.

Çeşitli polimer membran maddeleri		
Silikon	Polipropilen	Polifuran
Polisüfon	Selüloz asetat	Hidrofilik poliolefinler
Polikarbonat	Selüloz nitrat	Polialkilsülfon
Polivinilidendiflorid	Polieterimid	Sülfolanmış polistiren
Poliakrilonitril	Akrilikler	Polimetilmetaakriilat
Naylon 6	Karbon	Polivinilklorid
Naylon 6,6	Sülfolanmış polisülfon	Polieteramid
Aromatik poliamid	Polistiren	Polieterüre
Alümina	Zirkonya	Paslanmaz çelik

Membran hazırlamanın diğ er bir metodu ise bir polimer tabakasının çift taraflı gerilmesiyle (stretch) üretilirler. Birinci gerdirme (stretch) işleminde gözenekler oluşurken birinciye dik açılarla gerilme sonucu bu gözeneklerin açılması sağlanır.

2.2.4. Membranların Sınıflandırılması

Yapısı ve fonksiyonları farklı olan pek çok membran çeşidi vardır. Şekil 2.1'de gözenek çapı, membran ayırma işlemi ve süzülen maddelerin büyüklüğü arasındaki ilişkilerin karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 2.1. Süzülen madde, gözenek çapı ve membran prosesleri arasındaki ilişki

Membran proseslerini proses sırasında uygulanan kuvvetler bakımından inceleyebiliriz. Genelde uygulanan kuvvetler basınç ve elektriksel potansiyel kuvvetlerdir. Bunun yanı sıra membran hava sıyırması ve pervaporasyon gibi kuvvetler de vardır. Ancak bu iki kuvvet ticari anlamda pek önemli değildir.

2.2.4.1. Basınç Tahrikiyle Yapılan Membran Prosesleri

Membranlar seçici bariyer görevi yapmaktadırlar. Membran özelliğine göre, su içerisinde bulunan muhteviyattan bazısı geçerken bazısı da geçişini tamamlayamaz ve membran içinde bloke olur. Suyun membrandan geçişi için tahrik edici bir kuvvete ihtiyaç vardır. Su arıtımında tahrik edici kuvvet genelde basınçtır. Tahrik edici kuvvet olarak basıncı kullanan membran prosesleri aşağıdaki gibidir.

- Mikro Filtrasyon (MF)
- Ultra Filtrasyon (UF)
- Nano Filtrasyon (NF)
- Ters Osmoz (RO)

MF ve UF tipik olarak partiküller ve mikrobiyal içeriklerin giderilmesinde kullanılır. Bunlar düşük basınçla çalışan membranlardır. Ayrıca bu proseslerde negatif ya da pozitif basınçlarda kullanılabilir.

NF ve RO ise içinde organik ve inorganik çözülmüş muhteviyatı olan içme sularında kullanılır. Buradaki işletme basıncı MF ve UF'ye göre daha yüksektir. Bu prosesleri biraz daha ayrıntılı incelemek istersek;

Mikrofiltrasyon (MF)

Uzaklaştırılan partiküller yaklaşık 0.1-1 mikron aralığındadır. Genelde askıda katı maddeler ve büyük kolloidler atılırken makro moleküller ve çözülmüş maddeler membrandan geçer. Mikrofiltrasyon uygulamaları arasında bakterilerin, flok maddelerin veya askıda katı maddelerin uzaklaştırılması sayılabilir. Transmembran basıncı 0.7 bardır (10 psi).

Ultrafiltrasyon (UF)

10-1000 Å (0.1 mikron) aralığındaki partiküllerde makromoleküller ayırma gerçekleştirir. Bütün çözülmüş tuzlar ve küçük moleküller membrandan geçer. Uzaklaştırılan maddeler arasında kolloidler, proteinler, mikrobiyolojik kontaminantlar ve büyük organik moleküller vardır. Moleküler ağırlık cut-off değerleri 1000-100.000 arasındadır. Transmembran basıncı 1-7 bardır (15-100 psi).

Nanofiltrasyon (NF)

Yaklaşık 1 nm (10 Å) büyüklüğündeki partikülleri uzaklaştırır. Bu yüzden "nanofiltrasyon" olarak adlandırılır. Nanofiltrasyon, mikrofiltrasyon ve ters osmoz arasında çalışır. Molekül ağırlığı 200-400'den büyük organik moleküller atılır. Aynı zamanda çözülmüş tuzların % 20-98'i uzaklaştırılır. Tek değerlikli anyonları olan (monovalent) tuzlar (NaCl, CaCl₂) %20-80 oranında uzaklaştırılırken çift değerlikli anyonları olan (divalent) tuzlar % 90-98 oranında atılır. Tipik uygulamalar arasında yüzey sularından renk ve toplam organik karbonun uzaklaştırılması, kuyu suyundan sertlik ve radyumun uzaklaştırılması, gıda ve atıksu uygulamalarında organik

maddelerin anorganik kısımdan ayrılması sayılabilir. Transmembran basıncı 3,5-16 bardır (50-225 psi).

Ters Osmoz (RO)

Ters osmoz, mümkün olan en yüksek seviyede süzmedir. Ters osmoz membran, çözülmüş bütün tuzlara ve anorganik molekülleri ve molekül ağırlığı 100'den büyük olan organik moleküllere bir engel-bariyer görevi yapar. Öte yandan su molekülleri membrandan serbestçe geçerek ürünü oluştururlar. Çözülmüş tuzların atılımı % 95-99 arasındadır. Ters osmozun çok çeşitli uygulamaları şunlardır: deniz suyunun veya kireçli suların içme suyu eldesi amacıyla desalinasyonu, atıksu geri kazanımı, gıda ve meyve suyu işleme, biyomedikal ayırmalar, evlerdeki içme suyunun ve endüstriyel proses suyunun saflaştırılması. Ayrıca ters osmoz, yarı iletken sektörü, güç üretimi (kazan besi suyu hazırlanması) endüstrisi ve laboratuvar/medikal uygulamaları için ultra saf su üretiminde yaygın olarak kullanılır. Transmembran basıncı 14-69 bardır (200-1000 psi).

Membran prosesinde MF ile UF arasındaki esas fark tuttukları molekül ağırlıkları veya membran gözenek boyutlarında ortaya çıkar. Tutulacak molekül ağırlığı membran üreticileri tarafından su özelliğine göre belirlenir. Üretici tarafından belirlenen bu şartnameye göre glikol ve protein gibi makro çözünebilir molekül kütlelerinin % 90'ının tutunması sağlanabilmelidir. Yani boyut membran yüzeyindeki mikro boşlukların çaplarını tanımlamakta kullanılır.

Boşluk boyutundan başka performansı etkileyen diğer etkenlere örnek olarak filtrasyon süresi boyunca membran yüzeyinde kek katmanının oluşması da söylenebilir. Bu membran kullanımı açısından olumsuz bir etki yaratır. Bu yüzden membrana etki eden tüm faktörlerin izlenmesi gerekir.

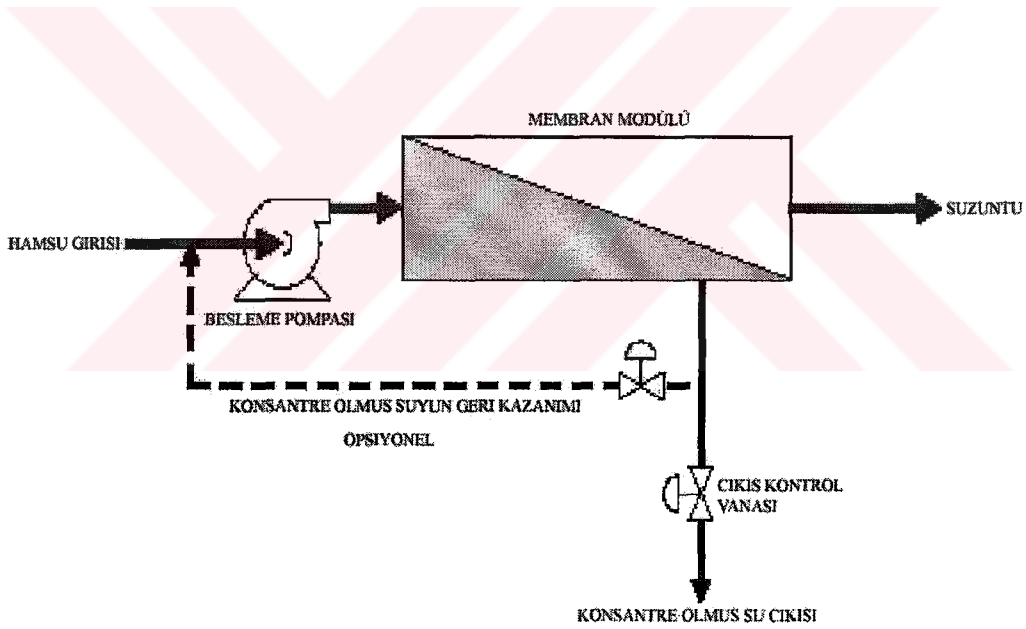
Farklı basınçlarla çalışarak istenen içeriğin ayrılmasında farklı sonuçlar elde edilebilir. Çünkü basıncın farklılaşmasıyla katılar ve daha küçük olan tuzlar giderilebilir. Giderilmesi istenen içerikler çok geniş bir yelpazede olduğundan

basınçlarda çok farklı olabilmektedir. Aşağıda basınçla tahrik edilen membran prosesleri için tipik işletme basınçları Çizelge 2.3.'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Basınçla Tahrik Edilen Membran Prosesleri İçin Tipik İşletme Basınçları.

Membran Prosesi	Tipik İşletme Basıncı Aralığı (psi)
Ters Osmoz	
Deniz Suyu	800-1200
Az Tuzlu Su	
Düşük Basınç	150-300
Standart Basınç	350-600
Nano Filtrasyon	50-150
Ultra Filtrasyon/Mikro Filtrasyon	3-40; vakum olarak 3-12

En çok bilinen çeşitleri RO ve NF olan basınç tahriki ile çalışan membran proseslerinin şematik olarak gösterimi Şekil 2.2'de verilmiştir.



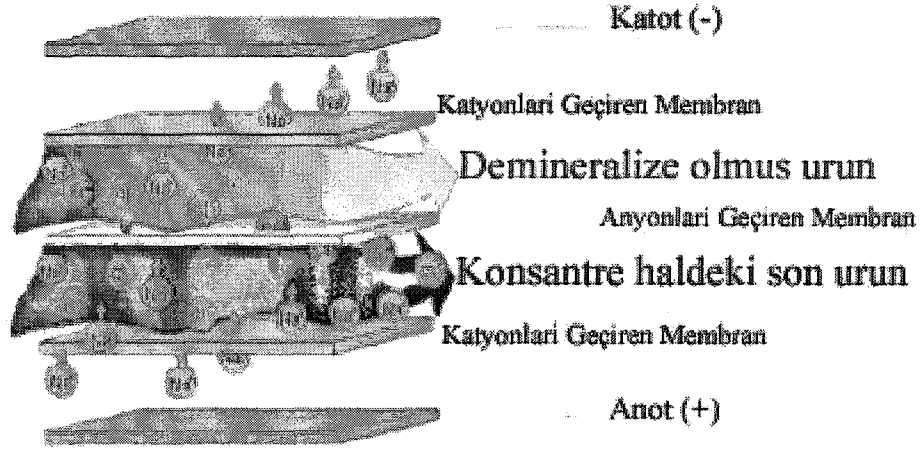
Şekil 2.2. Basınç tahrikiyle yapılan membran prosesinin şematik gösterimi

Ham su, besleme pompasıyla basınçlandırılır. Basınçlandırılmış su membran yüzeyinden işletme düzeni uyarınca çapraz akım ile geçer. Basınçlandırılmış giriş akımının bir kısmı membrandan geçer ve süzüntü (ürün) olarak ortaya çıkar. Kalan kısım ise konsantre hale geçer ve sistemden atılır. Membranın seçici özelliği; membrandan çıkan akımın giriş akımına göre çok düşük konsantrasyonlarda

muhteviyat bulundurması olarak tanımlanabilir. Membran proseslerinin seçiciliği sayesinde, muhteviyatın ayrılması kolay olarak kontrol altına alınabilir. Yarı geçirgen özelliğe sahip membranlar (RO ve NF) için suda çözünürlüğü ve difüzyon oranı tuzlardan daha fazla olan muhteviyatlar ve diğer bileşikler besleme suyunda bulunur. UF ve MF’de ise ayırma basit bir membrandan süzülme ile gerçekleştirilir. Bazı durumlarda membran yüzeyinde birikme meydana gelir. Bu birikme ve akım türleri Şekil 3.3’de görülebilir. Bazı firmalar vakum ile tahrik edilen MF ve UF sistemlerini tavsiye eder. Bu sistemlerde süzüntü suyu emilerek proses tankından alınır. Bu düzenlemede pozitif basınç yapmak için kullanılan pompa süzüntünün çıktığı akım boyuna taşınmış ve vakum sağlanmıştır.

2.2.4.2. Elektrik Tahrikiyle Yapılan Membran Prosesleri

Bu prostele elektrikselle potansiyelle sayesinde çözünmüş iyonlar suyu geçirmeyen ancak iyonları geçirebilen membranlardan geçer ve proses tamamlanır. Bu proses aşğıdaki şekilde şematik olarak gösterilmiştir (Şekil 2.3). Şekilde görüldüğü gibi anyonlar (-) ve katyonlar (+) pozitif ve negatif yüklerin arasındaki alandan etkilenerek membranlardan geçerler. Elektrotlara akım verildiği zaman oluşan alan sebebiyle katyonlar negatif yüklü elektroda doğru hareket ederler. Katyonlar katyon membranından geçerler ancak anyon membranlarından geçemezler ve bu membran üzerinde tutunurlar. Sonuçta tuz konsantre olmuş akımda daha da yoğunlaşır. Sonuç itibarıyla ürün olarak elde edilen su, başlangıçta alınan besleme suyundan daha seyreltilmiş ve konsantre akım ise daha yoğun olarak membran ünitesini terk eder.

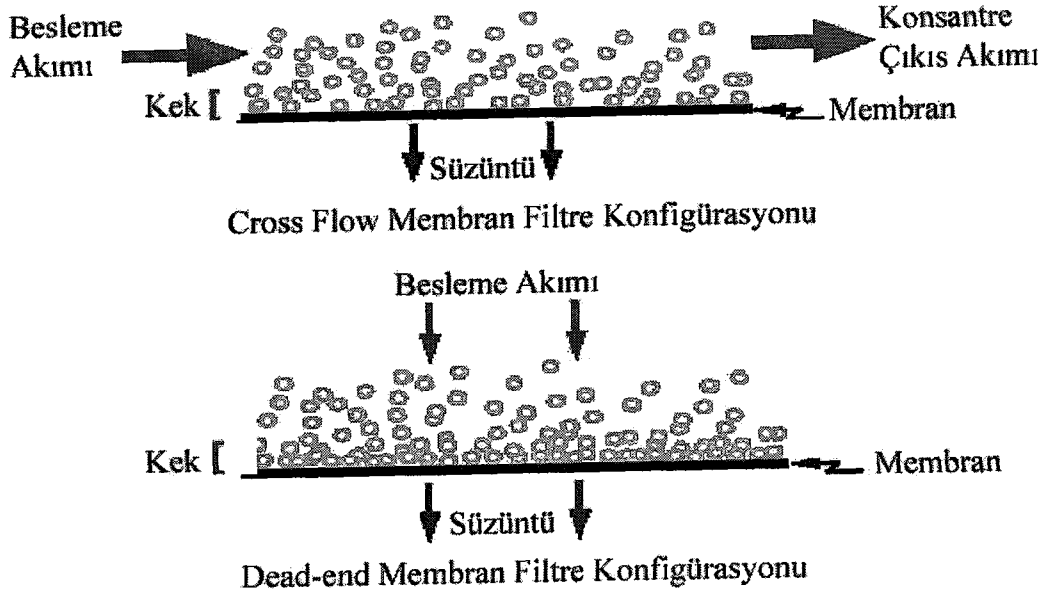


Şekil 2.3. ED akım şematığı

2.2.5. Akım Türleri

Mevcut çeşitli filtrasyon teknolojileri besi çözeltilerinden uzaklaştırılan partiküllerin büyüklüğü baz alınarak iki kategoride sınıflandırılabilir. İlki askıda katı maddelerin konvansiyonel makrofiltrasyonu olan besi çözeltilerinin filtre medyası üzerinden dik yönde geçirilmesidir. Bütün çözeltiler medyadan geçer ve sadece bir çıkış akışı oluşturur. Bu tür süzme elemanlarına örnek olarak kartuş filtre, torba filtreler, kum filtreleri ve multimedya filtrelerini verebiliriz. Makrofiltrasyon 1 mikrondan büyük partiküllerle sınırlıdır.

İkincisi ise küçük partiküller ve çözülmüş tuzların uzaklaştırılmasında kullanılan “teğet akış” olarak Türkçeye çevirebileceğimiz “crossflow” süzmedir. Bu metotta membran yüzeyine paralel olarak akan basınçlı bir besi vardır. Besi çözeltilerinin bir kısmı membrandan süzülürken süzülmeden akan kısım arkadan gelen besi çözeltileri tarafından uzaklaştırılır. Membran yüzeyi üzerinden sürekli bir akış olduğu için atılan partiküller birikmez. Şekil 2.4’de crossflow süzme görülebilir.



Şekil 2.4. Membran akım türleri şematik gösterimi

2.2.6. Membranların Yapısı

Evsel atıksuların arıtımında kullanılan membran prosesleri uygulamalarının hemen hemen tümünde, membranlar sentetik organik polimerlerden yapılmıştır. Basınçla tahrik edilen proseslerde sıvının taşınmasında hem selülozik olan hem de selülozik olmayan membranlar kullanılır. Selülozik membranlar genelde asimetric (membran tek bir maddeden yapılmıştır ancak yoğun bir bariyer tabakası ile gözenekli destek tabakası mevcuttur) olurlar. Selülozik olmayan membranlar ise hem asimetric hem de kompozit (bariyer ve destek tabakası ayrı malzemelerden yapılmış olan) olabilmektedirler. Aşağıdaki Çizelge 2.4'de en çok kullanılan RO ve NF membranlarının kompozisyonları ve formları verilmiştir.

Çizelge 2.4. Evsel Su Arıtımında RO ve NF Proseslerinde Kullanılan Membranlar ve Özellikleri

Proses	Bariyer Kompozisyonu	Membranın Formu	Üretici	Ticari Adı
Ters Osmoz (RO)	Selüloz Asetat (CA)	Asimetrik, Düz tabakalı		
	CA Blend	Asimetrik, Düz tabakalı	Hydranautics, Fluid Systems	CAB, Roga
	Selüloz Triasetat	Asimetrik, Hollow fiber	Toyobo	Hollosep
	Alifatik Poliamid	Kompozit, Düz tabakalı	TriSep	A-15
	Aromatik Poliamid	Kompozit, Düz tabakalı	Dow FilmTec, Hydranautics, Koch Fluid	BW-30, CPA2, T FCHR
	Aromatik Poliamid	Asimetrik, Hollow Fine Fiber	DuPont	B-9/B-10
Nanofiltrasyon (NF)	Aromatik Poliamid	Kompozit, Düz tabakalı	FilmTec	NF70/90
	Polypiperazid	Kompozit, Düz tabakalı	Dow FilmTec	NF-55
	Polivinil Alkol Türevleri	Kompozit, Düz tabakalı	Hydranautics	PVD 1
	Sülfonlanmış Polietersülfon	Kompozit, Düz tabakalı	Nitto Denko	NTR-7410/50

ED ve EDR proseslerinde sentetik polimerler kullanılır. Bu sentetik polimerler vinil bileşiklerinin çapraz bağlı sülfonlanmış kopolimerleri (katyon transfer tipi) olabileceği gibi kuaterner amonyum anyon değiştirici gruplar ile vinil monomerlerinin çapraz bağlı kopolimerleri (anyon transfer tipi) de olabilir. Bunlar düz tabaka formunda bir iyon değiştirici reçine gibi düşünülebilir. MF ve UF membranları malzemeleri bakımından çok çeşitlidir. Genelde polipropilen, polivinil diflorid (PVDF), polisülfon, polietersülfon ve selüloz asetat kullanılan malzemeler arasındadır. Membran malzemelerinin çeşitli olması farklı özellikler göstermelerine sebep olur. Bu farklı özellikler pH, oksidant duyarlılığı, yüzey yükü ve hidrofobiklik olarak sayılabilir. Bu materyal karakteristikleri membranın proseste kullanılıp kullanılmayacağını belirler.

2.2.7. Yürütücü Kuvvetler

2.2.7.1. Donnan Dengesi Modeli

Yüklü bir membran bir tuz çözeltisi içine yerleştirildiği zaman dinamik bir denge meydana gelir. Membran fazındaki zıt iyon (membrandaki sabit yükü zıt yüklü iyon) konsantrasyonu ko-iyon (membrandaki sabit yükü aynı yüklü iyon) konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında çözeltiliye göre daha yüksektir ve bu bir Donnan potansiyeli oluşturur. Bu potansiyel zıt iyonun membran fazından çözeltiliye difüzyonuna ve ko-iyonun çözeltiliden membran fazına difüzyonuna engel olur. Aynı zamanda uygulanan bir basınç farkı, suyu membrandan geçmeye zorlandığı zaman bir potansiyel oluşur.

Donnan potansiyelinin etkisi ile ko-iyonlar membrana yaklaşamaz fakat elektronötrallik yüzünden zıt iyonlarda uzaklaştırılır. Yüklü ters osmoz membranlarındaki sabit yüklü gruplar çoğunlukla karboksilik ve sülfonik gruplardır.

Bu modelde uzaklaştırma; membran yük kapasitesinin, besinin tuz konsantrasyonunun ve iyon yükünün bir fonksiyonudur. Bu modelde, difüzyon ve konvansiyonel akış dikkate alınmaz.

2.2.7.2. Elektriksel Alan

Yüklü parçacıkları ayırmak için elektrik alanının uyguladığı elektrodializ metodu kullanılır. Burada iyon değiştirme membranları isteğe göre anyonları veya katyonları uzaklaştırır. Eğer bu tür membranlar elektrik alanında birbirine paralel bir istif oluşturacak şekilde düzenlenirse anyonlar ve katyonlar, seçici geçirgen bir bariyer olan membrana gelinceye kadar göç ederler. Peyniraltı suyundan tuzların uzaklaştırılması popüler bir uygulamadır. Bazı araştırmalar, membran prosesi için ana itici kuvvet basınç olduğu zaman elektrik alanının debiyi arttırmak üzere kullanılabileceğini göstermiştir.

2.2.7.3. Basınç

Basınç en yaygın yürütücü kuvvet olup pervaporasyon, ters osmoz ve mikrofiltrasyon tipi ayırmalarda rol oynar. Ters osmoz ve pervaporasyon kısmen basınç kısmen de konsantrasyon (kimyasal potansiyel) güdümlü oldukları halde ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon tamamen basınç güdümlüdür. Yürütücü kuvvet; ozmotik basınç etkilerinin, çözücünün membran boyunca karşı koymasının, tıkanan tabakaların ve membran yüzeyi üzerinde biriken kalıntıların oluşturduğu direnci aşmalıdır.

İlginçtir ki, basınç güdümlü ayırmaların çoğunda membran tarafından uzaklaştırılan tuzların konsantrasyonunun membran yüzeyinde artmasıyla oluşan ozmotik basınç direncine (konsantrasyon polarizasyonu) bağlı olarak erişilebilecek etkin debi limitleri vardır. Aynı zamanda membranın üstündeki kalıntıların sıkıştırılabilirliği de debiyi sınırlayabilir. Bu durumda yüzeyde konsantrasyon arttıkça çözeltinin viskozitesi hızlı şekilde artar ve tuzların kütle halindeki besisi akışına dönüşünü belirleyen kütle transfer katsayısı belirgin olarak değişmektedir.

2.2.8. Membran Modül Konfigürasyonları

2.2.8.1. Tübüler Membranlar

Tübüler membranlar değişik sayılarda tüp içerirler ve uzunluk olarak 6m'ye ulaşabilirler. Tübüler membran modülü gözenekli paslanmaz çelik veya plastik bir tübe direkt olarak polimer çözeltisinin döküm yapılmasıyla hazırlanır. Yani membranlar paslanmaz çelik tüpler ile desteklenmiş olurlar. Çoğu tasarımlarda tüpler seri bağlıdır. Bu sebeple besisi kanallarının çapı büyük verildiği sürece geri kazanımı maksimuma çıkarmak için bir modül çoklu geçiş konfigürasyonu şeklinde çalışabilir. Bu modül sisteminin avantajları besisi çözeltisi akış hızının kolayca ayarlanması ve besisi kanalları ve daha da önemlisi ürün kanallarının mekanik olarak kolayca temizlenebilmesidir. Bu da sık temizliğin gerekli olduğu gıda ve günlük gıda uygulamaları için uygunluk sağlar. Tübüler konfigürasyon temizliğinin kolay olmasının yanında önemli bir avantajı da çoğu şartlar altında çok fazla basınç

düşmesi olmadan türbülans akışı sağlayacak kadar büyük bir tüp çapına (ters osmoz uygulamaları için tipik olarak 0.5 inch) sahip olmasıdır. Bu özellik onu tıkanmaya karşı çok dirençli yapar. Fakat bu modülün iki dezavantajı vardır: 1) geniş besi kanallarından (ve modüller üzerinden çok miktarda suyu pompalamak için gerekli ekipmandan) dolayı yüksek enerji kullanımı ve 2) modüllerinin paketleme yoğunluğunun düşük olmasından kaynaklanan yüksek yatırım maliyeti.

2.2.8.2. Hollow fiber modüller

Silindirik geometrisi olan membranlar iç boşluk çapına göre sınıflandırılabilirler.

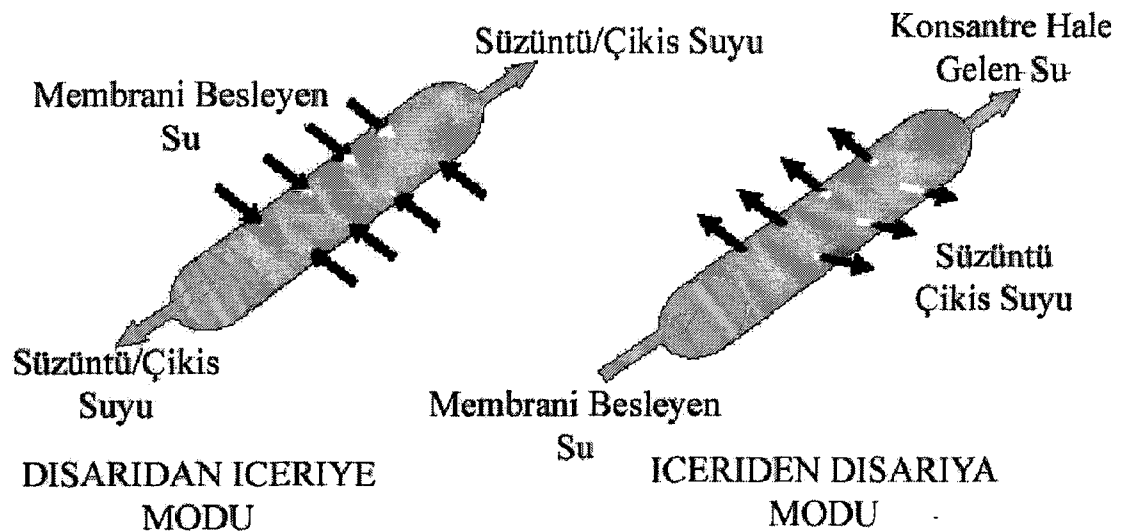
- 1) Hollow fiberler: 0.5-2.5 mm
- 2) İç çapı dar olan fiberler: 3-8 mm
- 3) İç çapı geniş olan fiberler: 10-25 mm

Ticari fiber modüller 3 farklı konfigürasyonda çalıştırılabilir.

Bunlar:

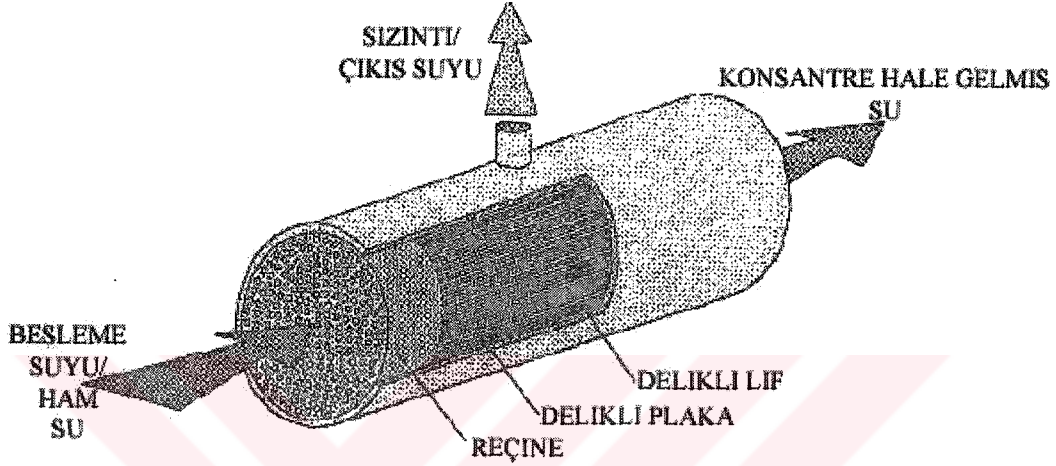
- 1) Besinin fiberin dış kısmından verildiği süzücüler: besi ve ürün zıt yönde akar
- 2) Besinin fiberin dış kısmından verildiği süzücüler: besi fiire teğet akar
- 3) Besinin fiberin iç kısmından verildiği süzücüler. Besi ve ürün zıt yönlere akar

Aşağıda Şekil 2.5'de hollow fiber membranların iki modu gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Hollow fiber modüllerin işletim modları

Bütün bu akış şekillerinin hepsi için süzücüler (permeators) plakalı ve tüp ısı değiştiriciler (eşanjörler) gibi yapılmışlardır. Çapları genelde 100-500 µm arasında olan fiberler birbirlerine paralel olarak düzenlenirler ve tüp boyunca cihazın başından veya sonundan veya her iki tarafından da geçer. Yüksek basınçlı besiyi düşük basınçlı üründen korumak için sızdırmazlık parçası olan salmastralar kullanılır. Şekil 2.6'da hollow fiber bir modülün ara kesiti görülmektedir.



Şekil 2.6. Hollow fiber bir modülün ara kesiti

Besinin fiberin dış kısmından verildiği süzücülerde besi, membran fiberlerinin dış yüzeyi ile temas halindedir. Besi fiberin içine difüzyonla yani nüfuz eder ve daha sonra fiber iç boşluğuna kadar iner ve buradan basınç cihazının dışına çıkacağı tüpleri tutan halkadan geçerek dışarı çıkar. Kabuk kısmından beslenen ticari cihazlarda iki farklı akış konfigürasyonu olan zıt akım ve radyal teğet akış (crossflow) kullanılır.

Zıt akışlı modüllerde besi ve ürün çıkışları zıt yönlerde fakat fibere paralel akar. Öte yandan, radyal bir teğet akış modülünde ise besi, fiberlerin boyuna dik olacak şekilde radyal yönde hareket eder.

Besinin fiberin içindeki boşluğa verildiği süzücüler ise aynı zamanda ticari olarak ta kullanılmaktadır. Bu sistemde iki adet fiber tutucu halkaya ihtiyaç vardır. Bunlardan birinden besi girişi olurken diğerinden uzaklaştırılan maddeler çıkar. En etkili işlem

şekli ürünün besiyile zıt yönde (counter current) uzaklaştırılması olduğu için bu metod kullanılır.

Bu konfigürasyonda kullanılan hollow-fiber membranların su geçirgenliği, spiral sarım membranlarda kullanılan düz tabakalı ince film kompozit veya asimetrik membranlardan daha azdır. Fakat hollow-fiber membranların tuz giderme oranı daha yüksektir ve daha yüksek basınçlarda çalışabilirler.

2.2.8.3. Plaka ve Çerçeve Modüller

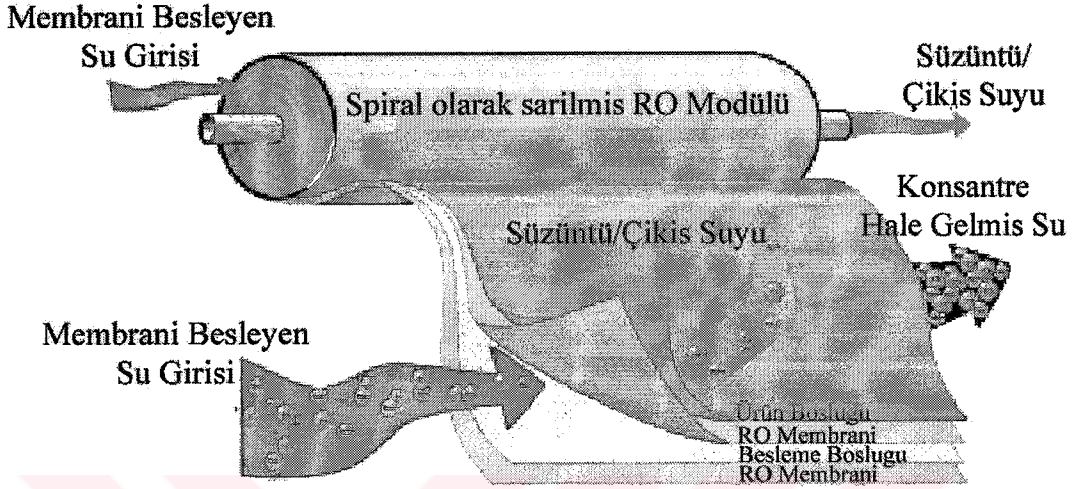
Bu modüllerde spiral sarım modüllerde olduğu gibi iki düz tabaka membranın aynı zamanda ürün kanalı olan bir destek tabakasıyla ayrıldığı sandviç türü bir membran kullanılır. Bazı dizaynlarda membranlar disk formundadır. Membran diskleri ayırıcılarla birbirlerinden ayrılmıştır. Bunlar besi çözeltilisinin membran halkasının bir tarafından radyal olarak içeri girmesine ve yine radyal olarak dışarı çıkmasına imkan verirler. Bu modül dizaynı yüksek geri kazanımları mümkün kılan uzun besi kanalları oluşturur.

2.2.8.4. Spiral Sarım Süzücüler

Düz membran filmlerinden oluşan spiral sarım bir süzücü Şekil 2.7'de gösterildiği gibi yapılır. İki membran tabakası, arasında bir ayırıcı ile beraber delikli bir tübe sarılır. İşlem sırasında basınçlı besi membranın dış yüzüyle temas eder. Besi membran üzerinden difüzenir ve sonra sarılmış membran boyunca besiden daha düşük basınçlı toplama tüpüne doğru akar. Ürünün membran boyunca yolculuğu spiral bir harekete benzer ve zarfın merkezi olan perforeli tübe kadar devam eder. Tuz ya da atıklar modülün öbür ucundan çıkarlar.

Spiral sarım modüllerde besi ve ürün akışı birbiriyle ne aynı yönde ne de zıt yönde akarlar. Aksine, spiralin herhangi bir noktasındaki akış yaklaşık aynı düzlemededir fakat birbirlerine diktir. Spiral sarım bir modül elde etmek için membranlar bir basınç cihazının içine yerleştirilmelidir. Uzun, tek bir yaprağın toplama tüpü etrafına sarılması yerine her biri toplama tüpüne bağlı birden fazla zarf içeren çok zarflı ya da

yapraklı modüller olabilir. Üretimi kolaylaştırmak ve uzun ürün kanallarından kaynaklanan basınç düşmelerinden kurtulmak için spiral sarım modüllerin çoğu çok yapraklı tiptedir.

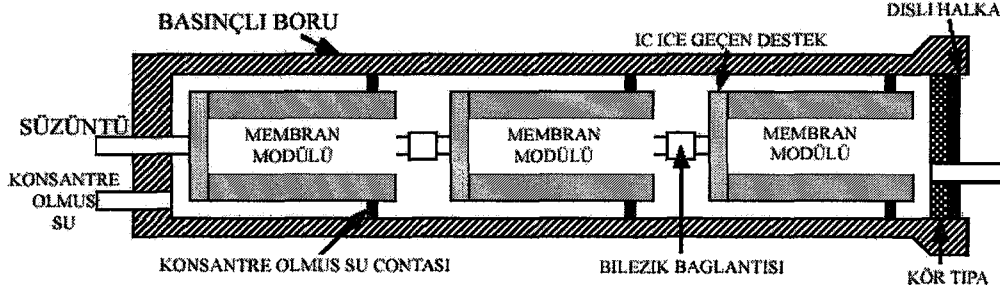


Şekil 2.7. Spiral sarım bir membran

Genelde besi kanalı ayırıcıları gözenekli polipropilenden yapırlar ve tasarımları uygulamaya bağlı olarak değişir. Mesela deniz suyu desalinasyonu için gözenek, türbülansı en yükseğe çıkarmak, basınç düşmesini en aza indirmek ve yüksek paketlenme yoğunluğunu sağlamak üzere dizayn edilir.

İki membran tabakası arasına yerleştirilen ürün kanalı ayırıcısı genellikle besi kanalı ayırıcısından daha küçük gözeneklerden yapılmıştır. Bu ayırıcılar membranın yüksek basınca karşı koymasını sağlayacak kadar ve yeterli desteği sağlayacak kadar küçük fakat ürünün toplama tüpüne yolculuğu için düşük dirençli bir yol sağlayacak kadar da açık olmalıdır.

Genelde çok yapraklı spiral sarım modüller için endüstriyel standart 203 mm (8 inç) çap ve 1 m. uzunluktaki bir modül için yaklaşık 33.9 m² membran kullanılmaktadır. Ne var ki, daha büyük çaplı modüllerde yapılabilir. Çapı 279 mm (11 inç) ve yaklaşık 65 m² membran içeren çok yapraklı modüllerde mevcuttur. Şekil 2.8'de spiral sarım membranlar ile oluşturulmuş bir modül görülmektedir.



Şekil 2.8. Spiral sarım membranlar ile oluşturulmuş bir modül

2.2.9. Uygulama Alanları

RO ve ED nin geleneksel kullanım amacı TDS giderimidir. RO hem deniz suyu hem de hafif tuzlu suların tuzsuzlaştırılmasında kullanılabilirken, ED sadece hafif tuzlu suların tuzsuzlaştırılmasında kullanılır. Son zamanlarda her ikisi de spesifik inorganik iyonların gideriminde kullanılmıştır. RO ve ED derin yeraltı sularından gelen yüksek konsantrasyondaki florürü gidermek için dizayn edilmekte ve işletilmektedir. Bu tesisler ham suyu toplayıp karıştırır ve arıtma işlemine tabi tutar böylece maliyet azaltılır. RO ayrıca nitrat ihtiva eden yeraltı sularının arıtımında da kullanılmaktadır.

EPA, inorganik kirlilikleri ve radyonükleitleri içeren ve SDWA'nın (Safe Drinking Water Act) 1986'da değiştirilen düzenlemelerinde II, III ve IV bölümlerinde belirtilen kirleticiler için en iyi uygulanabilir teknolojiler olarak RO ve ED'yi önermiştir. EPA'nın finanse ettiği pilot ölçekli çalışmalarda RO'nun yer altı suyunda bulunan herbisit ve pestisitler gibi spesifik inorganiklerin gideriminde etkili olduğu saptanmıştır.

NF günümüzde toplam çözünmüş katıların giderimi birinci derecede amaçlandığı durumlarda ve sert sularda kalsiyum ve magnezyum iyonlarının kireçle giderilip suyun yumuşatılmasına alternatif olarak kullanılmaktadır. NF prosesinin, doğal olarak oluşmuş renk ve DBP (Disinfection by Product) ve THM (Trihalometan) oluşturma ihtimali olan çözünmüş organik türlerin gideriminde kireç ile giderime oranla daha etkili olduğu bilinmektedir. Uygulanan birçok tesiste NF'den elde edilen süzüntü suyu istenilen kalitenin üzerindedir. Bu süzüntü suyu ham su ile

karıştırıldığında ileri arıtma proseslerinin maliyetlerini düşürdüğü gibi arıtma kapasitesinde arttırmıştır. Son yıllarda NF Avrupa'da atrazin gibi pestisitlerin gideriminde uygulanmaktadır. Özel dizayn edilmiş bu membranlar sertlik ve alkalinite gideriminde kullanılmaktadır.

MF ve UF gün geçtikçe SWTR (Surface Water Treatment Rule) ve arttırılmış SWTR kurallarına uyan su elde etmek için kullanılmaktadır. Bu prosesler maliyet bakımından konvansiyonel arıtmaları baz alan arıtma sistemleri ile yukarıdaki düzenlemeler uyarınca rekabet etmektedir. Ek olarak bazı avantajları da bulunmaktadır.

- Çıkış suyunun bulanıklığı giriş suyunun kalitesinden bağımsızdır.
- Bu prosesler daha az alan işgal eder.
- Bu proseslerde atık miktarı ve işletme için gereken işgücü azdır.

Uygulamalar Giardia ve Cryptosporidium kistlerinin gideriminde daha sağlam bir arıtma sağlamıştır (>5log). Ayrıca filtreden çıkış bulanıklık bakımından güvenlidir (<0.5 NTU).

MF ve UF'den önce ön arıtma uygulanabilir. Ön arıtma, çözünmüş inorganiklerin ve organiklerin membran filtre sisteminden çökeltim veya yardımcı çökeltim işlemleriyle atılmasında etkilidir. Örnek olarak arsenik talimatnamesine göre maksimum seviyede arsenik bulunan suda demir klorür koagülasyonu ile birlikte boru içinde flokülasyona ek olarak karbondioksit ile flokülasyon için uygun pH ayarlanmıştır. Bunu takiben arsenik için koagülasyon yardımcısı kullanılmıştır. Daha sonra membran ile giderim yapılmıştır. Bu proses arseniğin iyon değiştirici ile giderilmesine karşılık maliyet bakımından daha rekabet edebilir düzeydedir. Ayrıca tehlikeli atık sınıfına girecek miktardan çok daha az kalıntı bırakılmış olunur (Lakshminarayanaiah,1969; 1976; Howell,1990; Ho Winston ve Sirkar,1992; Yoshihito ve Tsutomu, 1992; Filmtec Membrane Elements; Membran Design Guide).

2.2.10. Membran Kirlenmesi / Tıkanması

Çok küçük partiküllerin membran yüzeyinde birikmesiyle meydana gelir. Cross-flow hidrodinamiği nedeniyle besleme suyundaki partiküller membran yüzeyinde birikirler. Membran akı oranı, çapraz akım hızı ve partiküllerin yayılması konsantrasyon miktarına bağlı olarak değişir. Membran tıkanmasının temel belirtisi sabit basınç altında akımın azalmasıdır. Süzüntü suyunun kalitesi azalır ve modül basıncı düşer.

2.2.10.1. Genel Kirleticiler / Tıkayıcılar

MF/UF'nin önünde konvansiyonel arıtma yöntemleri RO/NF'nin kullanılması halinde membranın tıkanma oranı azalır. Tıkanma; demir, mangan, potasyum permanganat gibi oksidantların dikkatli şekilde kullanılmasıyla kontrol edilmelidir. Alüminyum oksidin neden olduğu tıkanma pH ayarlanması ve çözünürlüğün artırılmasıyla kontrol altına alınır. Eğer demir ve mangan içeren ham su indirgeyici ise (yeraltı suyu gibi) bu indirgeyici durumun devam etmesi durumunda metal oksit tıkanması ön arıtma ve membran prosesi boyunca devam eder. Demir ve mangan oksitlenmezse daha çözünür halde kalır ve metal sülfid durumunda korunur.

0.5–1.0 mg/L serbest klor ile dezenfeksiyon bakteriyel tıkanmanın kontrolünde en etkili metottur. Bunun için selüloz asetat membranlar kullanılır. Poliamid (ince film) membranlar serbest kloru izin vermezler. Bakteriyel kirlenmenin kontrolü için kloraminler özellikle monokloraminler kullanılarak kontrol sağlanır. Burada doz 1–3 mg/L dir. Ham suyun amonyak içermediği durumlarda suya serbest klorla birlikte amonyak bileşikleri de eklenmelidir. Böylece kloraminler oluşur. Sisteme gereğinden fazla amonyak eklenmesi halinde klor eksikliği redoks probu ile izlenebilir. Amonyak yokluğunda ise fazla serbest klor verim düşüşüne neden olur. Mikrobiyal tıkanma kontrolünde klor kullanımı sınırlandırılmalıdır.

Arıtma maksatları ve besleme suyu dizaynı bir kez tanımlandıktan sonra ve giriş suyu (atıksu) ön arıtma yöntemleri (varsa)belirlendikten sonra, membran prosesi için dizayn kriterleri geliştirilmiştir.

- **İnorganikler**

Genel inorganik kirleticiler ince dağılmış kil ve silt, oksitler, metallerin sülfitleridir. İnce dağılmış kil ve silt daha çok yüzeysel sularda bulunur. Oksitler ise metal içeren malzemelerin korozyonundan, oksitlendirilmiş yeraltı veya yüzeysel sularında, atıksu ve su arıtmada kullanılan metal tuzlarından (özellikle alum) kaynaklanır.

- **Mikrobiyal**

Mikroorganizmalar özellikle de bakteriler membran yüzeyinde biyofilm oluştururlar ve selülozik membranlarda kendilerine zarar verirler. Mantar ve küfler sistem kapandığında depolanma sürecinde bile membran yüzeyinde koloni oluştururlar.

- **Organikler**

Büyük moleküler ağırlığa sahip organik muhteviyat (hümik asit, fulvik asit, taninler ve ligninler) membranın tıkanmasına neden olurlar. Besleme suyunun içinde bulunan katyonlar, kalsiyum, demir, kil ve kompleks oluşturabileceği muhteviyat tıkama yapma özelliğine sahiptir.

2.2.11. Membran Proseslerinin Performansına Etkiyen Başlıca Dinamikler

2.2.11.1. Su Kalitesi

RO/NF geri kazanımının artmasıyla, besleme maddesinin ortalama konsantrasyonu artar. RO ve NF membranı içerisinde, çözünen akımı besleme sistemindeki konsantrasyonun direkt bir fonksiyonu olduğu için sızma kalitesi geriye kazanma arttıkça azalır. Tipik olarak MF/UF süzöntü kalitesi geriye kazanma arttıkça azalmamaktadır. Burada tıkanma oranı artar ve TMP (Transmembrane Pressure) artar. Buda kimyasal temizleme arasındaki çalışma zamanını azaltır.

2.2.11.2. pH Kontrolü

Besleme suyu pH'ı kompozit elemanların giderim özelliklerini ve bazı iyonik elemanlar için giderim derecesini etkileyebilir. Genellikle kompozit membranlar giderimin maksimum olduğu optimum bir pH'a sahiptir. Florür ve bikarbonat gibi

bazı iyonların giderimi pH ile değişir. Baryum gibi bazı iyonlar yüksek pH'da (>9) iyonize olur.

2.2.11.3. Akı

Akım bir membran içinden geçen su akış oranı olup membran birim alanının günde geçirdiği hacim miktarıdır.

RO/NF tipindeki gibi birden fazla aşamalı bir sistem için akı değeri sistemin ortalaması olarak veya her bir aşamanın değeri olarak ifade edilebilir. Bir sistem içindeki bireysel modül akı oranı başlangıçtan sona kadar azalır. Mesela bir RO/NF basınç kabında lider modül, onu takip eden modüllerden daha yüksek akım oranında işleyecektir. Çünkü sistemin sonunda besleme TDS daha dūřuktur ve sistemin besleme basıncı en yūksektir. Verilen bir ortalama RO/NF akısı için, gerekli modül sayısı hesaplanabilir.

Akımın üreticiler arasında tam bir mukayesesini yapmak için ani akım oranlarına bakılmalıdır. Aksi halde geri yıkama frekansındaki ve/veya süredeki değişikler membran hesaplarında yanlışlıklar doğurabilir.

2.2.11.4. Sıcaklık

Membrandan geçen su ve çözünecek maddenin oranı suyun sıcaklığı ile ilgilidir. Tipik kural sudaki sıcaklıktaki her bir °C değişim suda belirli bir yüzde değişime neden olur. Bu RO/NF sistemleri için çözünen maddeyi etkiler. Membran sistemi tasarlanırken sıcaklık değişimi önemlidir. Membran sistemi dizayn edilirken sıcaklığa etki eden faktörler aşağıdaki gibidir.

- Yüksek sıcaklığa sahip suların kullanıldığı membranlar verilen akım değerine ulaşmak için daha düşük işletim basıncına ihtiyaç duyarlar. Sıcaklığı 25 °C alırsak basınç azalmaları yaklaşık olarak en yüksek sıcaklıktaki TCF (temperature correction factor) değerine eşit olacaktır.

- Su sıcaklığının çok düşük olduğu yerlerde akım azaltılmalıdır. Maksimum TMP'nin 20 psig'ten küçük olduğu durumlarda ve MF/UF sistemin su içinde bulunduğu hallerde bu uygulama yapılabilir
- Akının sabit olduğu durumlarda (ki bu durum tipik bir tasarım kriteridir) maksimum sıcaklık en kötü süzüntü kalitesini beraberinde getirir. Çünkü yüksek sıcaklıkta çözünen madde geçişi çok daha yüksek olarak gerçekleşir (Membrane Design Guide).

2.2.11.5. Ürün Basıncı

Ürün basıncını, borularda ve modülde meydana gelen dinamik kayıpların önüne geçmek için gerekenden fazla arttırmak, mümkün olan net basıncı ve bunun yanında süzüntü akımını azaltacaktır. Bazı membran üreticileri, modülün hasar görmesini önlemek için ürünlerde kullanılacak maksimum süzüntü basıncını belirlerler.

2.2.12. Ticari Membran Ayırma Prosesleri

Sıvı çözeltileri ayırma kabiliyetinde olmalarına rağmen gaz ayırma ve gazların mikrofiltrasyonu haricindeki ticari bütün membran ayırma proseslerinin hemen hemen tamamı prensip olarak sulu çözeltileri ayırmada kullanılırlar. Tuzlar; mikro tuzlar (organik ve ya anorganik), makro tuzlar, proteinler, polimerler, kolloidler, toz parçacıkları bütün hücreler, çökelekler vb. olabilir. Bir istisna olan pervaporasyonda ise alkol gibi organik sıvılardan az miktarda su uzaklaştırılır. Aynı zamanda ultrafiltrasyonda yüksek hacimlerde organik madde içeren atıksuları arıtmada kullanılabilir.

Ticari membran ayırma proseslerinin başlıca özellikleri şunlardır: ayırmanın amacı, tutulan bileşenlerin yapısı (büyüklük), taşınan bileşenlerin yapısı; elektrolit veya uçucu, besi çözeltilerindeki membran üzerinden taşınan az (minör) ya da çok miktardaki (majör) bileşenler, itici güç, taşınma/seçicilik mekanizması, besi çözeltilerinin ve ürünün fazı.

Bazen bir ayırma problemini çözmeye tek bir membran prosesi yetersiz kalır. Bu tür durumlar için hibrid prosesler geliştirilmiştir. Bir hibrid proses bir membran prosesi ile farklı bir prosesi birleştirebileceği gibi iki farklı membran prosesini de bir araya getirebilir. Ayrıca, hibrid proseslerde kullanılan herhangi bir prosesin tek başına kullanılmasından daha yüksek bir verim elde edilir. Örneğin pervaporasyon, distilasyon ile veya yoğunlaşma ve faz ayırma ile birlikte kullanılabilen gibi ters osmoz-elektrodializ, ultrafiltrasyon-sıvı membran çiftleri de diğer hibrid işlemler arasında sayılabilir (Lakshminarayanaiah,1969; 1976; Howell,1990; Ho Winston ve Sirkar,1992; Yoshihito ve Tsutomu, 1992; Filmtec Membrane Elements).

2.3. AĞIR METALLERİN MEMBRAN PROSELERİ İLE GİDERİMİ

2.3.1. Ağır Metal İçeren Atıksuların Arıtılmasının Önemi

Ağır metaller toprak ve su kirliliğinin en önemli sebeplerinden biridir. Ağır metaller doğaya esas olarak maden, metalurji, elektronik, metal ve metal kaplama gibi endüstrilerin deşarj suları yoluyla yayılmaktadır. Ağır metallerin canlı organizmalar üzerinde zehirleyici etkisi vardır. Bu nedenle ağır metallerin verimli ve ekonomik olarak giderilmesi oldukça uğraştırıcıdır. Genelde ağır metallerin giderilmesi için fiziksel ve kimyasal metotlar kullanılmıştır. Fakat bu metotlar, maliyeti arttırıcı bir etken olan yüksek miktarda kimyasal gerektirmektedir (Ozaki vd., 2002).

Devamli olarak gelişen ekolojik yaklaşımlar ve sıkılaşan yasalar dünyayı endüstriyel atıkların geri kazanımı ve geri çevrilmesine zorlamaktadır (Syed S. vd., 2002).

Endüstriyel atıklardan metal giderimi için bir çok çalışma yapılmış, bunun sonucunda presipitasyon, adsorpsiyon/biyosorpsiyon ve iyon değiştirme gibi bir çok değişik teknik geliştirilmiştir. Bu teknolojilerin metal giderimi için etkili olduğu kanıtlanmıştır ancak değerli ağır metalleri sonradan geri kullanılabilen biçimde kazanamadıkları görülmüştür. Değerli metal atıklarının kullanışlı maddelere dönüştürülmesi konusu geçmişte yeterince incelenmemiştir (Chen ve Lim, 2005; Chen vd., 2002; Chen ve Yu, 2000).

Ağır metal içeren atıksuların arıtılmasında kimyasal çökeltim kullanıldığında; yüksek kimyasal dozları gereksinimi, giderilen ağır metallerin direkt olarak tekrar kullanılmasının mümkün olmaması ve yüksek miktarda kimyasal ve ağır metal içeren, uzaklaştırılması gereken çamur ortaya çıkması gibi dezavantajlar bulunmaktadır (Ahn vd., 1999).

Görüldüğü üzere ayırma ve konsantre etme işlemleri endüstriyel tip arıtma proseslerinde çok kritik öneme sahiptirler (Murthy ve Gupta, 1998). İşte bu noktada giderim verimliliklerinin yüksek olduğu kanıtlanan membran prosesleri devreye girer. Membranlarla gerçekleştirilen ayırma proseslerinde sadece belirlenen maddenin çıkış suyunda giderimi değil bu maddenin aynı zamanda bir ürün olarak konsantre edilmesi ve geri kazanılmasında sağlanmış olur. Elde edilen bu ürün aynı veya farklı proseslerde tekrar kullanılabilir. Örneğin Benito ve Ruiz (2001)'in yaptığı bir çalışmada ters osmoz sistemi çıkışından elde edilen süzüntü suyu (temiz su) deiyonize su kalitesindedir. Bu tip bir su pek çok endüstride tekrar proseste kullanılabilir niteliktedir. Sonuç olarak çevreye bırakılan atık miktarı azalmakta, mevcut olanlara nazaran daha temiz bir proses ortaya çıkmaktadır (Eliceche vd., 2002).

Metal kaplama endüstrisi çok yüksek miktarda su tüketilen bir endüstri tipidir ve bu yüzden en büyük atıksu kaynaklarından biridir. Sadece ABD'de yaklaşık 20.000 civarında metal atölyesi olduğu ve bu atölyelerin yıllık 100 milyon ton siyanür içerikli atıksu ürettikleri tahmin edilmektedir. Metal kaplama endüstrisinde siyanürlü ağır metal bileşikleri (Cu, Ag, Cd, Au, Zn vb.) ve serbest siyanür tuzları içeren çözeltiler kullanılmaktadır (Goel vd., 1998).

Metal kaplama endüstrisinden gelen atıksuların en büyük problemi, insana ve doğaya zararlı olduğu bilinen ağır metaller içermesidir. Bu sanayide kullanılan temizleme ve durulama çözeltileri gibi atıksular arıtılmadan doğaya deşarj edilirse doğal kaynakları kirletebilirler ve doğal biyolojik aktiviteleri inhibe edebilirler. Bu durumlara örnek olarak ağır metallerin ve siyanürün sucul yaşam formlarına olan

toksik etkisi (Pickering ve Henderson, 1966) ve bakırın biyolojik arıtma proseslerine olan zararlı etkisi (PHS, 1965) verilebilir.

Günümüzde bu endüstriden gelen atıksulardan membran teknolojisi ile metallerin geri kazanımı ve suyun yeniden kullanılabilir hale getirilmesi için yapılan geliştirmeler daha çok ilgi uyandırmaktadır (Chai vd., 1997). Bazı çalışmalarda %75-95 oranında yeniden kullanılabilir su elde edildiği ve metallerinde neredeyse tamamının giderildiği görülmüştür.

Yükselen çevresel duyarlılık ve sıkılaştıran yasalar sayesinde ağır metal içeren atıksular bir çok ülkede artık denize veya nehirlerle deşarj edilememektedir. Bu yüzden metal kaplama gibi endüstrilerde metallerin geri kazanımı veya geri çevrimi oldukça arzulanan bir durum haline gelmiştir. Ağır metallerin giderimine dair konvansiyonel teknolojiler presipitasyon, iyon değiştirme, adsorpsiyon, buharlaştırma, kompleks oluşturma ve elektrokimyasal proseslerden oluşmaktadır. Ağır metallerin kimyasal presipitasyonu ve siyanürlerin daha az zararlı formlara dönüştürülmesi için ıslak hava oksidasyonu, elektrolitik oksidasyon, UV, ozonlama, bazik klorlama gibi bazı işlemler yapılabilir (PEI, 1990). Tüm bu tekniklerin ortak amacı kirleticilerin yok edilmesi veya sudan giderilmesidir. Bu teknikler her ne kadar çıkış suyu kalitesini yüksetmekte etkili iseler de bazıları (hidroksit çamuru gibi) fazladan, elden çıkarılması gereken atık yaratırlar.

Ancak 80'ler ve 90'lar membran ayırım proseslerinin hızlı gelişimine tanıklık etmiştir. Konvansiyonel ayırım teknolojileri ile karşılaştırıldığında ters osmoz (RO), ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF) rekabetçi yapılarını; deniz suyunun desalinasyonu, kolloidal çözeltilerin veya sıvı karışımların ayrılması ve/veya konsantre hale getirilmesi, endüstriyel atıkların arıtılması (ağır metal giderimi), içme suyu arıtımı ve biyoproseslerde enzimlerin ve proteinlerin arıtımı gibi önemli uygulamalarda göstermiştir (Chai vd., 1997). Membran ayırımı teknolojilerinin şu avantajları vardır: (1) düşük enerji gereksinimi, (2) arıtmadan sonra elimizde kalan konsantre su hacminin düşük olması, (3) kirleticilerin seçici gideriminin yapılabilmesi, (4) temiz suyun tekrar kullanımı sayesinde sıfır deşarja ulaşma

ihtimali bulunması, (5) sürekli işletim, (6) boyut sınırlaması olmayan modüler tasarım, (7) kirleticilerin fiziksel ayrımından emin olabilmek için ayrı ayrı membranlar, (8) minimum işçi gereksinimi (Cheryan, 1986; Mohr vd., 1989).

2.3.2. Konuyla İlgili Literatürde Yer Alan Önemli Araştırmalar

Endüstriyel atıksuların membran sistemleri ile arıtımına dair başarılı uygulamalar literatürde görülebilir. Örneğin metal kaplama endüstrisinde iki çeşit atıksu üretilmektedir. Asidik sular (örneğin Cr^{+6} içeren) ve bazik sular (yağlar ve siyanür içeren). Ters osmoz metal endüstrisinden gelen suların arıtımında uygun bir arıtma seçeneği olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu prosesle durulama sularını arıtabilir ve geri dönen suyun içindeki metal iyonlarını, geri dönüşümü ekonomik açıdan çekici hale gelecek kadar konsantre duruma getirebiliriz (Appletate, 1984).

Kremen ve diğerleri (1977), Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cr^{+3} ve Cr^{+6} içeren metal kaplama endüstrisi atıksularının arıtılması için bir proje geliştirmişlerdir ve bunun sonunda %95 oranında suyu geri kazanmışlardır. Bu su deşarj edilebilir veya tekrar kullanılabilir niteliktedir. Sato ve diğerleri (1977) metal kaplama endüstrisi atıksularından geri kazanım için ön arıtım, ters osmoz sistemi ve son arıtma bulunan bir sistem geliştirmişlerdir. Çalışmalarındaki en büyük problem atıksu kalitesindeki dalgalanmalardır. Bu durum ön arıtmayı güçleştirmektedir.

Koga ve Ushikoshi (1977) ALCLOSE RO sistemi kullanarak, kaplama endüstrisinde kullanılan değerli boyaları geri kazanmayı hedeflemiştir. Çalışmada aromatik poliamid ve selüloz asetat RO membranları karşılaştırılmış ve pH aralığı 4-11 arasında olan sıvılar için aromatik poliamid modülün daha uygun olduğu görülmüştür. Kaplama işleminde kullanılan çözeltinin %99'u geri kazanılmıştır ve boya geri kazanımında işletim masraflarını önemli ölçüde düşüreceği tahmin edilmiştir. Kamizawa ve diğerleri (1978) altın kaplama endüstrisi durulama suyu üzerinde çalışmışlardır. Çalışmada, birden fazla iyon etkisi yüzünden altın tutulmasının %92'den %82'ye düştüğü gözlenmiştir.

Semmens ve diğerleri (1988), siyanürü arıtmak için gözenekli fiber membranlar ile iyon değiştiricileri kombine ederek hibrid bir çalışma yapmıştır. Chai ve diğerleri

(1997) bakır arıtabilmek için, metal kaplama endüstrisinden gelen suların pH'ının düşürülmesi şeklinde yapılan kimyasal arıtmanın da dahil olduğu bir dizi ön arıtma sistemi kullanmışlardır. Çinko siyanür (pH 12.8) (Petersen ve Cobian, 1976) durulama sularının ters osmoz membranları ile arıtımı araştırılmıştır. Ancak ters osmoz membranları ile yapılan bazı araştırmalar genelde laboratuvar ölçekli ve kısa vadeli olmuş, uzun vadeli çalışmalar yapılmamıştır. Bu çalışmada ise bakır içeren yüksek pH'lı atıksu ile 6 aydan daha fazla süre membran çalıştırılmıştır.

Ters osmoz membran sisteminin endüstriyel anlamda geniş ölçekli kullanımı için limit pH değerlerine dayanıklı olması gerekmektedir. Durulama suları kaplama çözeltilerine göre oldukça seyreklerdir. Bazı membranlar limit pH değerlerine dayanım gösterebilirken akıları düşük olabilir. Bu durumun giderilmesi ve akının artırılması için yeni membrana bir ön arıtma işlemi uygulanır. Hidroflorik asit (Mukherjee vd., 1994) ve etanol (Kulkarni vd., 1996) membranların akılarını arttırmak için kullanılan iki örnektir. Membranlar ön arıtma uygulandığında genelde akıda önemli artışlar elde edildiği ve geri çevrilen su akısında da azalma olduğu görülmektedir (Goel vd., 1998).

Yukarıda verilen bilgilere paralel olarak yapılan çalışmalarda membran sistemlerinin etkinliği açıkça görülmektedir. Benito ve Ruiz (2001), metal içeren atıksular ile yaptıkları çalışmalarda %75-95 oranında yeniden kullanılabilir su elde etmiş, metallerin de neredeyse tamamını gidermiş ve/veya geri kazanmışlardır. Sugita (1989), altın gibi bazı değerli metallerin geri kazanımını gerçekleştirebilen bir proses geliştirmiştir. Bu proses ters osmoz membranının atıksudan metal tuzlarını ayırması ilkesine dayanmaktadır (Sugita, 1989; Wong vd., 2002). Wong ve diğerleri (2002), nanofiltrasyon modülleri ile işletme koşullarına bağlı olarak %65-99 arasında ağır metal iyonu ve metal kompleksleri giderimini gerçekleştirmişleridir. Elde ettikleri temiz su ise atıksuyu aldıkları metal kaplama tesisinde tekrar proses suyu olarak kullanılabilir kalitededir.

Ters osmoz su geri dönüşümü için metal kaplama endüstrisinde sıklıkla kullanılan bir uygulamadır. Atıksu arıtımı için kullanılan ters osmoz membran sistemlerinde

uygulanan basınç genelde yüksektir. Atıksudaki kirletici konsantrasyonuna ve arıtılmış su için istenen kaliteye bağlı olarak tipik 200-400 psi aralığında çalışılır. Ağır metal gideriminin amaçlandığı atıksu arıtma proseslerinde nanofiltrasyonda oldukça çekici bir proses haline gelmektedir çünkü nanofiltrasyon sistemi daha düşük basınçla (ters osmoz sisteminin gerektirdiği basıncın yaklaşık yarısı) ters osmoz sisteminin sağladığı aynı akıyı sağlayabilmektedir. Bu düşük basınç sayesinde enerji ve pompa masraflarından tasarruf edilebilmektedir (Bowen ve Mukhtar, 1999; Eriksson, 1988; Meireles vd., 1995; Raman vd., 1994; Rautenbach ve Groschl, 1988; Van der Bruggen vd., 1999; Wang vd., 1995; Wong vd., 2002). Değişik tip membranlarla gerçekleştirilebilen bir fiziksel ayırım prosesi olan nanofiltrasyonun kimyasal presipitasyona nazaran önemli avantajları bulunmaktadır. Eğer atık durulama suyundaki ağır metaller fiziksel olarak ayırma tabi tutulurlarsa hem filtrelenmiş su hem de toplanan ağır metaller direkt olarak kullanılabilir. Metal kaplama endüstrisinden gelen atık durulama sularına ters osmoz uygulamak için bir çok çalışma sürdürülürken, nanofiltrasyon ile yapılan çalışmalar daha kısıtlı kalmıştır. Ni iyonlarının nanofiltrasyon ile gideriminin incelendiği bir çalışmada, %80-90 arasında Ni iyonu giderimi elde edilmiş ve 43 psi basıncın proses için optimum olduğu bulunmuştur (Ahn vd., 1999). Ayrıca NF membranlarının doğal organik madde dezenfeksiyon yan ürünleri, pestisitler, çözülmüş uranyum, arsenit, kromat ve diğer metaller gibi kirleticilerin ve organiklerin gideriminde etkili olduğu anlaşılmıştır (Hilal vd., 2005).

Ters osmoz ve nanofiltrasyona nazaran daha düşük basınçla çalışabildikleri için daha düşük enerji gereksinimi olan ve bu yüzden ilgi çekici bir proses olan ultrafiltrasyon ile yapılan çalışmalarda genellikle polimer desteği kullanılmıştır. Rodriguez vd. (2002)'nin yaptığı bir çalışmada ultrafiltrasyon kullanılmış; bu proseste atıksuya suda çözünebilen polimerler eklenip ağır metallerle kompleks oluşturmaları sağlanmış ve büyüyen partiküllerin; daha yüksek basınçlı proseslere nazaran daha düşük güç gereksinimine ihtiyacı olan ultrafiltrasyon prosesi ile giderimi hedeflenmiştir. Bu proseste civa geri kazanımı %90 civarlarında gerçekleşmiştir. Aynı yöntemle bakır giderimi çalışan Petrov ve Nenov (2003), gerçek atıksularda bakır giderimini %99'un üzerinde bulmuştur.

Araştırmacılar ters osmoz membranlarının kısa dönemli denemelerde ve laboratuvar şartlarında etkinliğini göstermelerine rağmen genelde uzun dönemdeki verimliliği değerlendirmemişlerdir. Goel vd. (1998)'nin yaptıkları çalışmada membranların uzun süreli denemelerde verdikleri sonuçları incelemiştir. Bu denemelerde yüksek pH değerine sahip siyanürlü atıksular ile 4 ay süren çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Membranların yüksek pH şartlarına dayanımının sorgulandığı denemelerde ön işlemlerden geçirilen membranlar ile yüksek pH'lı bir ortamlarda bile uzun vadeli çalışabilmek mümkün olmaktadır.

İlk yatırım maliyetleri yüksek olan membran sistemleri kendilerine yapılan yatırımı geri ödeyebilmektedir. Wong vd. (2002)'nin yaptığı çalışmada, çalışılan metal endüstrisi tesisinin proses suyunun bir kısmını geri döngü sayesinde karşılayacak şekilde kurulacak nanofiltrasyon sisteminin 1.8 m³/saat debi ile çalıştığında 46 ayda, 25 m³/saat debi ile çalıştığında 13 ayda kendisini geri ödeyebileceği görülmüştür. Çizelge 2.5'te yukarıda bahsedilen bazı çalışmalar sunulmuştur.

Çizelge 2.5. Membran prosesleri ile metal endüstrisi için yapılan bazı çalışmalar

Geri Kazanılan/Giderilen Metal	Proses	Geri Kazanım/Giderim Verimleri	Referans
Cu ⁺² , Zn ⁺² , Cr ⁺³ ve Cr ⁺⁶		%95 proses suyu	Kremen vd., 1977
Boya	ALCLOSE RO	%99 geri kazanım	Koga ve Ushikoshi, 1977
Altın		%82-92 altın	Kamizawa vd., 1978
Çinko siyanür	RO		Petersen ve Cobian, 1976
Ağır metal iyonu ve metal kompleksleri	NF	%65-99 arasında giderim	Wong vd., 2002
Ni	NF	%80-90 arasında Ni iyonu giderimi	Ahn vd., 1999
Ağır metallerle kompleksleri	UF	%90 civa geri kazanımı	Rodriguez vd., 2002
Bakır	UF	%99'un üzerinde bakır giderimi	Petrov ve Nenov, 2003

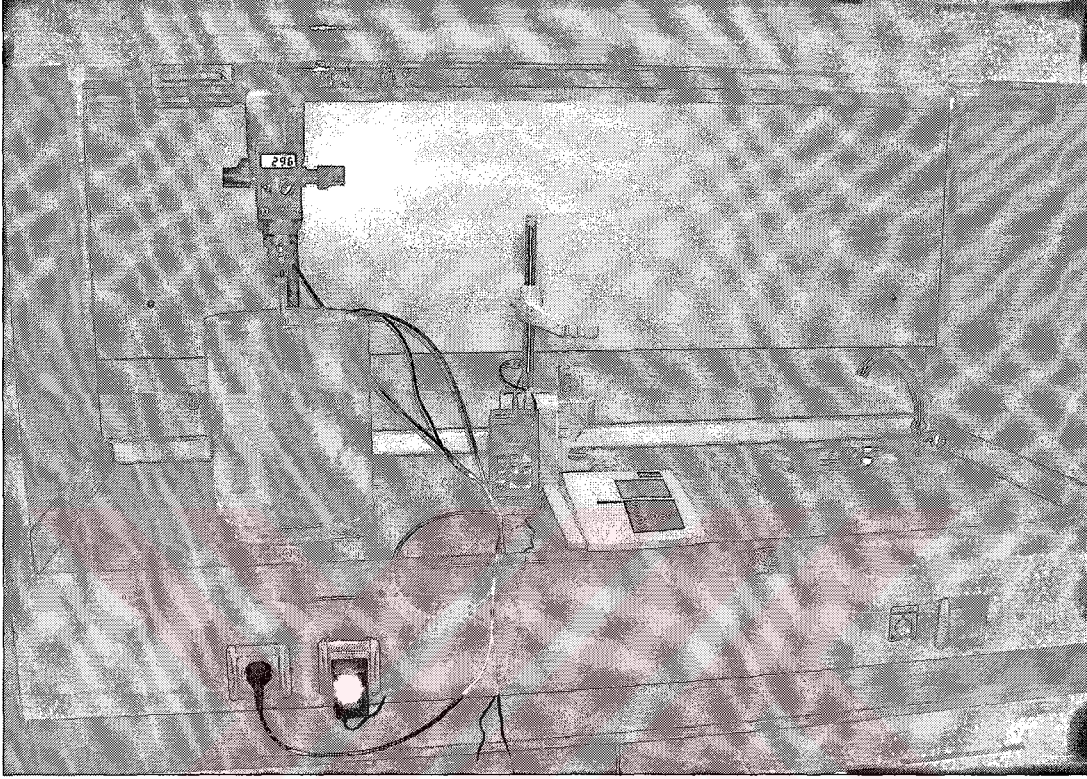
3. MATERYAL VE METOT

3.1. Siyanür Liç Aşaması

Siyanür liçi sentetik olarak hazırlanan sularda yapılmıştır. Siyanürlemeyle tam karışımlı kesikli reaktör modunda liç işlemi gerçekleştirilmiş ve çözeltiliye alınan gümüş membran testlerine tabi tutulmuştur. Sentetik su deneylerinde (distile suda, DS) çözünürlüğü çok az olan AgCl (gümüş klorür) partiküllerinden siyanür liçi sonrası AgCN kompleksleri oluşturulup gümüş çözeltiliye alınmış ve müteakip membran testleri yapılmıştır. Sentetik su deneylerinde AgCl partiküllerinin kullanımı ile gerçek atık çamurlarından siyanürlemeyle gümüşün çözeltiliye alınması simüle edilmiştir. Diğer bir deyimle, yapılan bu sentetik su deneyleriyle prosesin gerçek atıklar için etkinliği ilk kademede incelenmiştir. Çalışılan proje kapsamında, bu tezden sonra müteakip aşamalarda, Kütahya Gümüş Madeni Tesislerinden alınacak atık numunelerinde de hibrit proses test edilecektir. Sentetik su deneylerinde, AgCl, yüksek saflıkta (%99.8) gümüş nitratin (AgNO_3) kral suyuyla (3 kısım konsantre HCl ve 1 kısım konsantre HNO_3 çözeltisi) yüksek sıcaklıkta ($50\text{ }^\circ\text{C}$) reaksiyonu sonucu laboratuvarında üretilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen AgCl çökeleği filtre kağıdı ($1\text{ }\mu\text{m}$ cam elyafı) üzerinde tutulmuş ve nötralizasyon ve saflık artırımı için yaklaşık 3 L distile suyla 10 dakika boyunca yıkanmıştır. Elde edilen çökelek siyanür liç testlerinde kullanılmak üzere kapalı şişede, karanlıkta, oda sıcaklığında bekletilmiştir. Her liç deneyindeki kullanımından önce, olası nemin giderilmesi için, şişeden alınan bir miktar çökelek $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat kurutulmuş, desikatörde soğutulmuş, ondan sonra tartılıp liç tankına eklenmiştir.

Liç işlemleri 30 L paslanmaz çelik tankda 25 L çözelti hacimleri ile yapılmıştır. Endüstride uygulanan konzervatif tipik değerler baz alınarak liç süresi 48 saat seçilmiştir. Proje kapsamında tezden sonra müteakip deneylerde, değişik liç süreleri de test edilecektir. Sentetik su deneylerinde 25 L çözeltilide 50 mg/L Ag sağlayacak AgCl partikülleri liç tankına eklendikten sonra pH farklı konsantrasyonlarda (0.01-5 M) NaOH ve/veya HCl ilavesi ile 10.7-11 arasına ayarlanmış ve takiben tanka 1500 mg/L CN^- sağlayacak NaCN eklenmiştir. Tank mekanik karıştırıcı (IKA Labortechnik RW 20 DZM) ile 48 saat boyunca (480-515 rpm) karıştırılmıştır. Liç

süresi boyunca pH sürekli izlenmiş ve gerekirse 10.7-11 aralığı için NaOH/HCl ilavesi ile pH ayarı yapılmıştır. Olası HCN gazı oluşum riskinden dolayı tüm liç prosesi çeker ocak içinde yapılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Liç prosesinin gerçekleştirildiği deney düzeneği

pH'nın yanı sıra elektriksel iletkenlik, toplam çözülmüş katılar (TÇK) ve sıcaklık parametreleri de tank içinde eşzamanlı olarak izlenmiştir. Ayrıca karıştırma boyunca farklı periyotlarda tanktan CN_{WAD} (zayıf asitte ayrılan siyanür) ve Ag ölçümleri için numuneler alınmıştır. CN_{WAD} serbest siyanür (CN^- ve HCN) ve zayıf- ve orta-derecede güçlü metal siyanür komplekslerinin (Ag, Cd, Cu, Hg, Ni, Zn) toplam miktarını gösteren parametredir. Karıştırma boyunca siyanürün foto-degradasyonunu en aza indirmek için tank üstü alüminyum folye ile kaplanmıştır. Karıştırma süresi sonunda tüm liç işlemlerinde tankta partiküler AgCl kalmadığı gözlenmiştir.

3.2. Membran Deneyleri

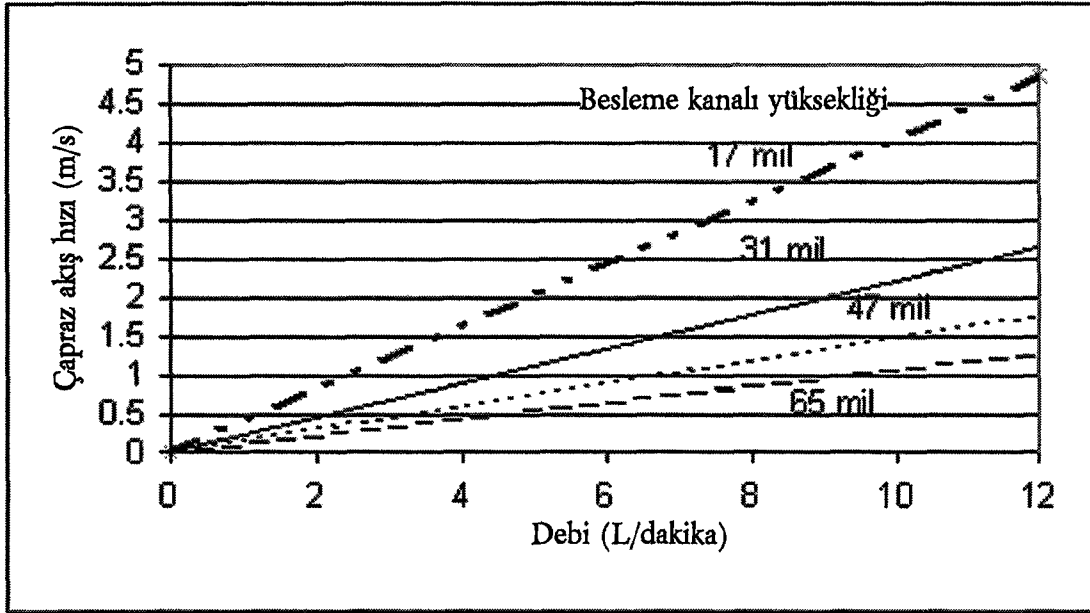
Liç işlemi sonucunda elde edilen gümüş ($AgCN$) çözeltileri müteakip membran testlerine alınmıştır. Şekil 3.5 kullanılan laboratuvar ölçek, çapraz akışlı, düz tabakalı

membran test ünitesinin (SEPA CF II, Osmonics) ve tüm sistemin akım şemasını göstermektedir. Ünite 69 bar basınçlara kadar dayanımlı olduğu için RO, NF, ultrafiltrasyon (UF) veya mikrofiltrasyon (MF) farklı membranlar kullanılarak üniteye uygulanabilmektedir. Sistem, yüksek basınç pompası ve pompa çıkışı basınç salma vanası, besleme tankı (37 L kapasiteli), membran hücresi, membran hücre taşıyıcısı, hidrolik el pompası, yüksek basınç ayar vanası, frekans konvertörü, membran hücresinde, membran hücre taşıyıcısında ve yüksek basınç pompasının çıkışında olmak üzere 3 adet manometre, süzüntü suyu toplama tankı ve yüksek basınca dayanıklı paslanmaz çelik ve/veya nylon-seal (Dayco-Imperial) plastik borulardan oluşmaktadır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Kullanılan membran sistemi ve tüm diğer elemanlar

Test hücresinde 19 cm x 14 cm ebatlı membranlar (140 cm^2 efektif membran alanı) kullanılmaktadır. İstenilen membran besleme debisini sağlamak için yüksek basınç pompasına (Hydra-Cell G13) entegre edilmiş olan frekans konvertörü (ABB ACS-140) kullanılmıştır. Deneylerde uygulanan besleme debileri ve buna karşılık gelen çapraz akış hızları sırasıyla 4.8 L/dk ve yaklaşık 1.2 m/sn'dir (Şekil 3.3).



$$\text{Çapraz akış hızı} = Q/(W*t)$$

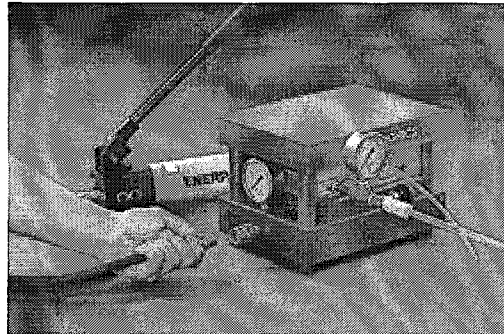
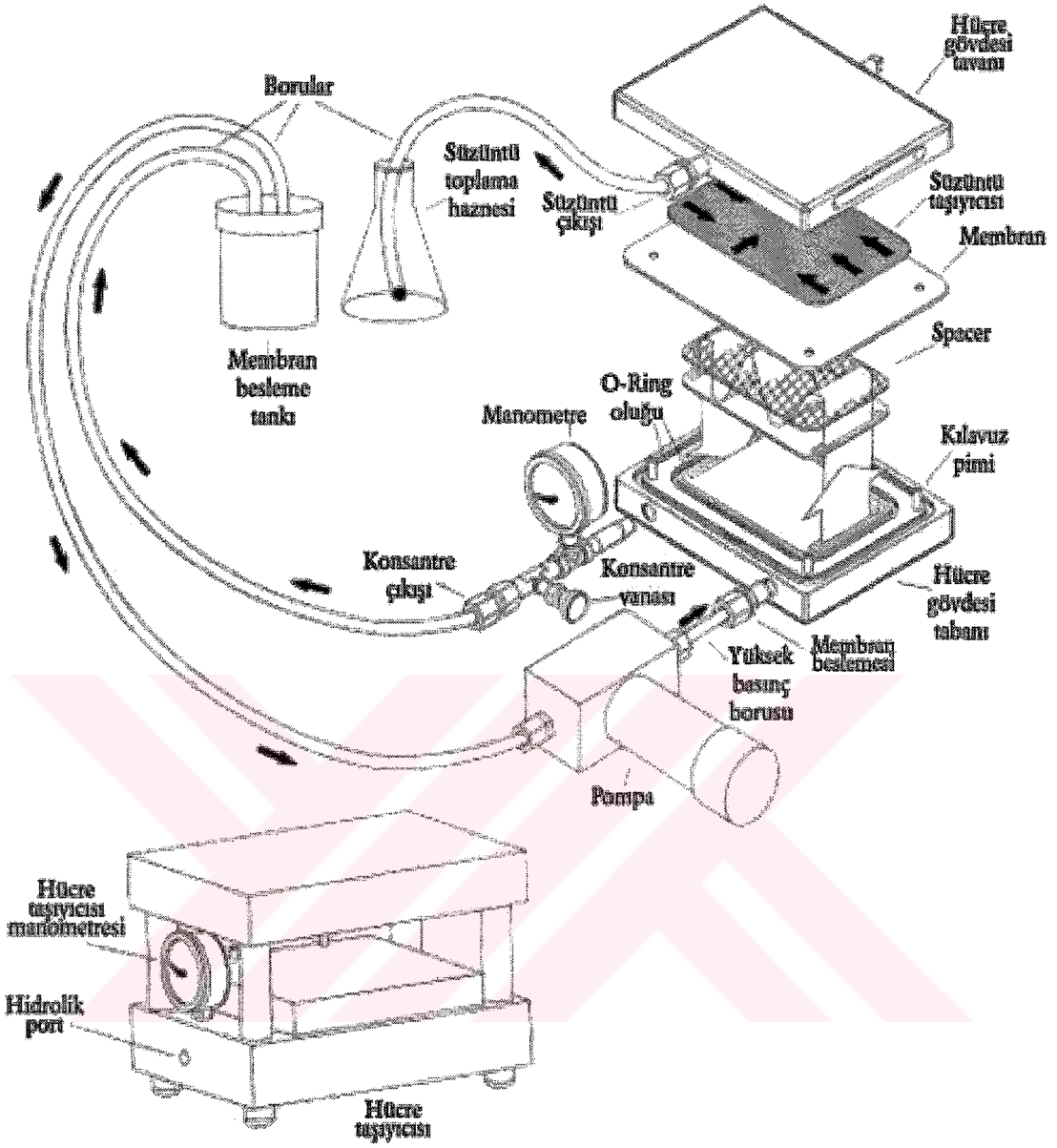
Q : Debi

W : Akış kanalı genişliği

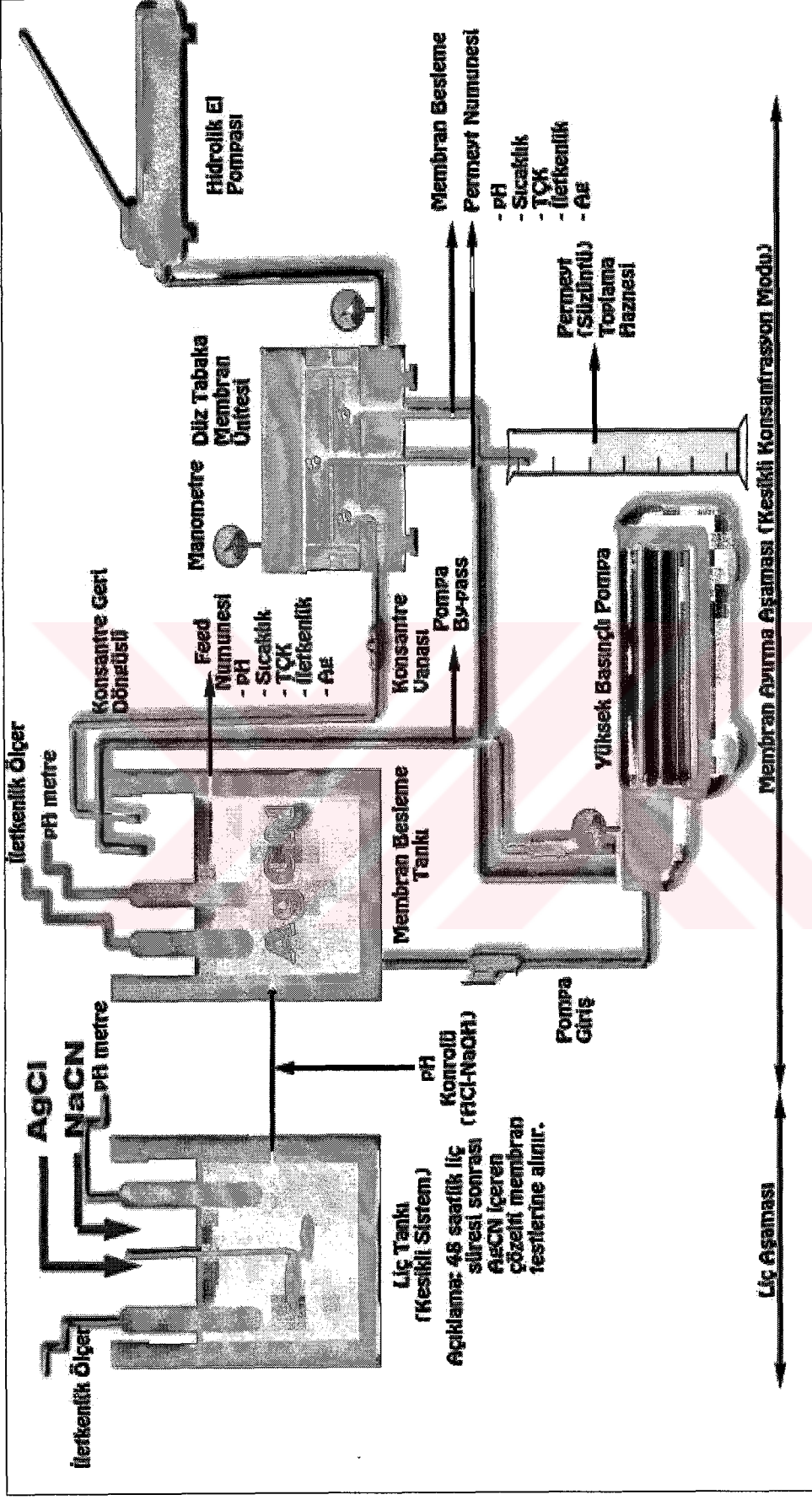
t : Besleme kanalı yüksekliği

Şekil 3.3. Kullanılan sistem için çapraz akış hızı grafiği

Membran hücresinde istenilen basınç konsantre hattındaki vanadan konsantre debisinin değiştirilmesiyle ayarlanmıştır. Bu vana ile aynı zamanda süzüntü debileri de kontrol edilmiştir. Şekil 3.4'de membran hücresi, hücre taşıyıcısı ve diğer sistem elemanları görülmektedir.



Şekil 3.4. Kullanılan düz tabakalı membran sistemi ve diğer tüm elemanları



Şekil 3.5. Siyanür lıç ve membran deneyleri şematik gösterimi

Membran ayırma testleri kesikli konsantrasyon modunda yapılmıştır. Her farklı deney için liç işlemi sonucunda elde edilen 25 L gümüş çözeltisi analizlerden sonra membran besleme tankına alınmış ve sistemin (tesisatın, vs) ön temizliği yapıldıktan sonra membran testine başlanmıştır. Deney boyunca konsantre besleme tankına geri döndürülmüş ve süzüntü ayrı bir toplama haznesinde biriktirilmiştir. Membran deneyleri besleme tankındaki çözelti hacminin 5-8 L'ye düşmesine kadar devam ettirilmiştir. Bu hacimlere düşmek için, kullanılan membran türü, süzüntü akılarına bağlı olarak deneyler kesintisiz 6-15 saat sürdürülmüştür. Yüksek basınç pompası sonucu ısınan konsantre geri döngüsünün besleme tankı çözelti sıcaklığını artırmaması ve sabit sıcaklığın sağlanması için besleme tankının tüm dış kısmındaki kapalı boşluktan kesintisiz çeşme suyu sirküle edilmiştir. Sabit sıcaklık, sıcaklığın dolayısıyla viskozitenin süzüntü akılarına olan etkilerinin elimine edilmesi için gereklidir. Deneylerde besleme tankı içindeki sıcaklık 20 ± 2 °C değerlerinde tutulmuştur.

Membran testleri boyunca besleme tankı ve süzüntü akımlarından Ag ölçümleri için numuneler alınmıştır. Ayrıca bu noktalarda eşzamanlı elektriksel iletkenlik, TÇK, sıcaklık ve pH ölçülmüştür. Besleme tankı pH değerinin 10.7-11 arasında tutulması için gerektiğinde konsantre NaOH/HCl ilaveleriyle pH ayarı yapılmıştır. Süzüntü ve konsantre debileri, membran ve pompa çıkış basınçları birer saatlik periyotlarda ölçülüp kaydedilmiştir. Deney sonunda tüm sistemde Ag kütle dengesinin hesaplanması için besleme tankı, süzüntü toplama tankı, numuneler ve borularda kalan çözelti hacimleri ve bunların Ag konsantrasyonları tayin edilmiştir. Diğer bir deyimle deney başında sisteme uygulanan Ag kütlesiyle deney sonunda tüm noktalarda (süzüntü, konsantre, numuneler gibi) elde edilen Ag kütlesi karşılaştırılmıştır.

Test edilen membranlar ve özellikleri Çizelge 3.1'de sunulmuştur. Farklı polimer yapılarında iki adet nanofiltrasyon ve bir adet ters osmoz membran türü test edilmiştir. NF ve RO membranları için test edilen basınçlar sırasıyla 6.9-20.7 bar (100-300 psi) ve 20.7-41.4 bar (300-600 psi) aralığındadır. Bu aralıklar arıtma tesislerindeki tipik uygulama basınçları baz alınarak seçilmiştir.

Çizelge 3.1. Test edilen membranlar ve teknik özellikleri

Tür	Model	Giderim verimleri ^a	Efektif membran alanı (cm ²)	pH aralığı (25 °C)	Tipik akı@basınç ^c (L/m ² -saat)@bar
NF	NF DK, Osmonics	%98 MgSO ₄	140	2-11	37.3 @ 6.9 bar
NF	NF DL, Osmonics	%96 MgSO ₄	140	2-11	52.5 @ 6.9 bar
RO	UTC-80-AB, Toray	- ^b	140	2-11	-

^a Membran performans değerlendirmesi için öngörülen giderim verimleri çeşitli iyonik bileşikler türünden üretici firma tarafından verilmektedir.

^b Veri mevcut değil.

^c Sabit basınçta tipik akı değerleri üretici firma tarafından verilmektedir.

3.3. Analitik Ölçümler

Deneylerde, siyanür konsantrasyonunu tespit etmek için zayıf asitte çözünebilir/bozunabilir siyanür (CN_{WAD}) parametresi seçilmiştir. CN_{WAD} pikrik asit metodu ile kolorimetrik olarak ölçülmüştür. CN_{WAD}, serbest siyanür (CN⁻ ve HCN) ve zayıf ve orta derecede güçlü metal-siyanür komplekslerinin (Ag, Cd, Cu, Hg, Ni, Zn) toplam konsantrasyonlarını belirtir. CN_{WAD}, çoğu durumlarda siyanürün toksikolojik olarak önemli formlarını içerdiğinden dolayı uygun bir seçimdir (Botz, 2001). Serbest ve kompleks siyanürler pikrik asit reaktifi ile turuncu renk oluşturarak, kolorimetrik olarak ölçülebilir. Süzülen atıksu numuneleri, pikrik asitle reaksiyona girmesi için gereken miktarda seyreltilerek deney tüplerine alınmıştır. Üzeri alüminyum folyo ile kapatılan deney tüpleri su banyosunda (SBD-320, Şimşek) 90-95°C'de 35 dakika bekletilerek renk oluşumu sağlanmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılıp, 520 nm'de kolorimetrik olarak UV-spektrofotometresinde (UV-1601, Shimadzu) absorbanslar ölçülmüştür. Kalibrasyon standartları, aynı CN_{WAD} analizleri metodolojisine dayanarak, yüksek ve analitik saflıkta sodyum siyanür (NaCN) (1.06437.1000, Merck) kullanılarak hazırlanmıştır. Kantifikasyon için doğrusal kalibrasyon eğrileri (R² değerleri >0.99 tüm testler için) hazırlanmıştır (Kitis vd., 2005a). Kalibrasyon standartları ve liç tankına eklenen siyanür için analitik saflıkta sodyum siyanür (NaCN, Merck) kullanılmıştır. Gümüş

analizleri Standart Metot'a göre atomik absorpsiyon cihazında (Perkin-Elmer AA800) 328.1 nm dalga boyunda alev modunda yapılmıştır. Standartlar analitik saflıkta AgNO_3 (Merck) kullanılarak hazırlanmıştır. Elektriksel iletkenlik ve TÇK parametreleri WTW marka Inolab Cond. Level1 ile, pH ise Schott marka Handylab 1 cihazları ile ölçülmüştür. Analizlerde kullanılan diğer kimyasallar analitik saflıktadır. Stok çözeltiler ve seyreltmeler için distile su (DS) kullanılmıştır.



4. BULGULAR

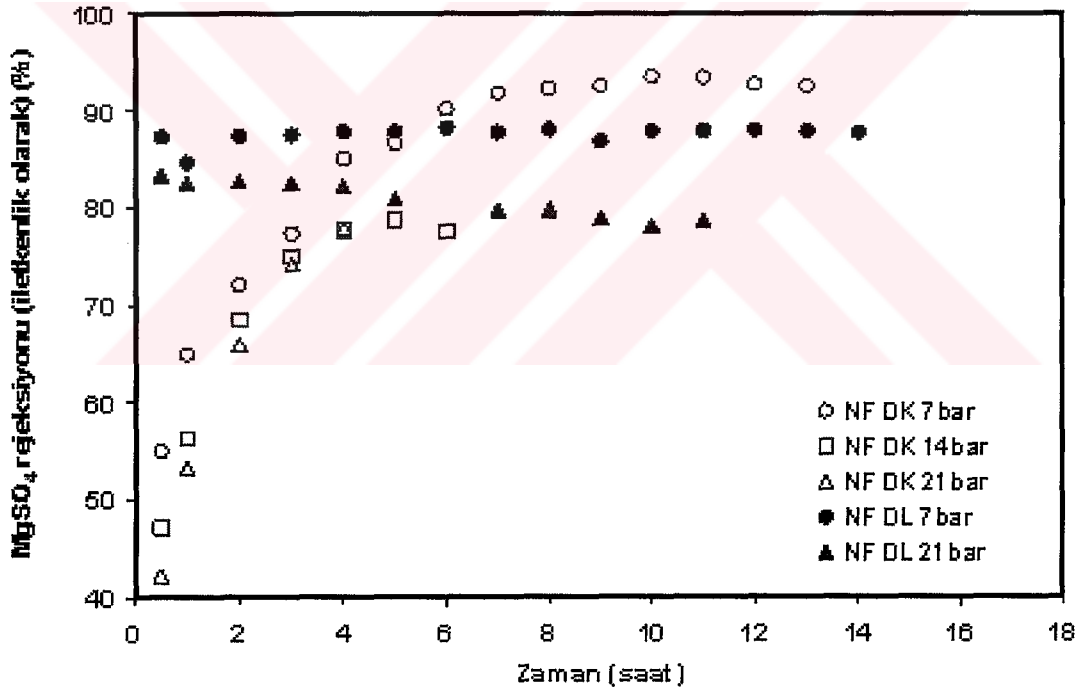
4.1. Siyanürleme ve Membran Ön Testleri

Tam karışımli kesikli reaktör modunda her membran testi için ayrı yapılan siyanür liç işlemlerinde 0-48 saatlik süre boyunca CN_{WAD} konsantrasyonları 1140-1450 mg/L aralığında bulunmuştur. Sodyum siyanür dozlaması sonucu başlangıç hedef konsantrasyonu olan 1500 mg/L'ye göre bazı liç işlemlerinde düşük değerler elde edilmesi bir miktar siyanür kaybı olduğunu göstermektedir. Toplam karıştırma süresi olan 48 saat boyunca siyanür alkali hidroliz, buharlaşma, doğal degradasyon ve foto-degradasyon gibi mekanizmalarla bozunabilir (Mudder vd., 2001). Foto-degradasyonu en aza indirmek için tank üstü alüminyum folye ile kaplanmış olsa da 48 saatlik süre diğer bozunma mekanizmaları için yeterli bir süredir. Ancak tüm deneyler içinde elde edilen en düşük değer olan 1140 mg/L konsantrasyonu bile siyanürleme için fazlasıyla yeterli olup, altın/gümüş madenciliği tesislerinde uygulanan değerler mertebesinde dir. Ovacık-Bergama (altın) ve Kütahya (gümüş) madencilik tesislerinde liç tanklarında uygulanan siyanür dozları 1000-1400 mg/L civarlarındadır.

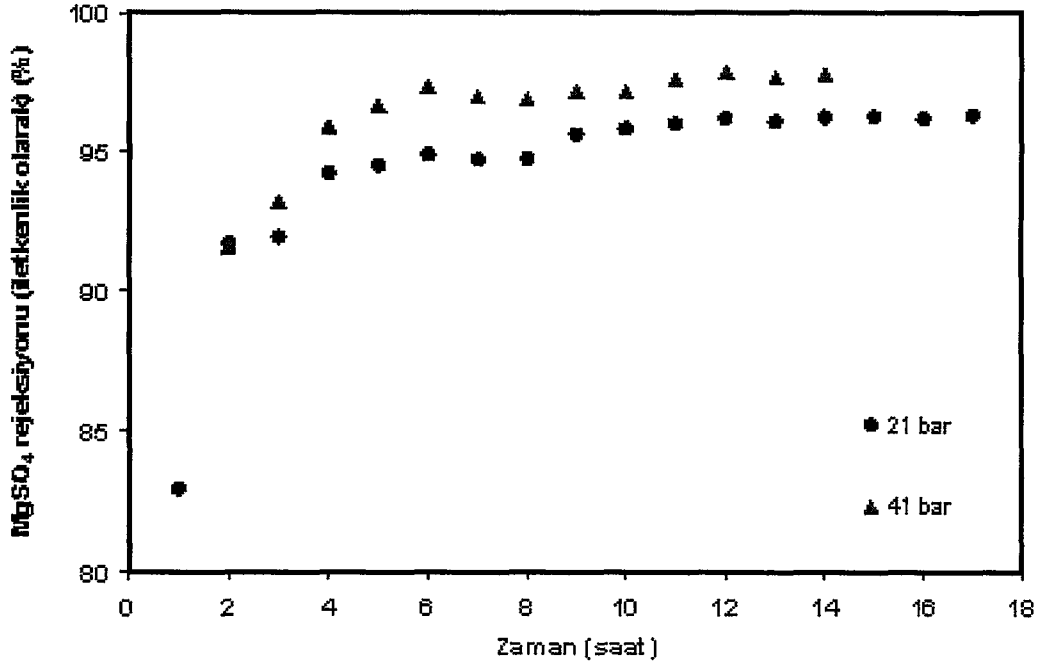
Liç işlemleri sonrası gümüş ayrımı deneylerinden önce kullanılacak membranların kalite kontrol teyiti için distile suda $MgSO_4$ (30 mg/L) deneyleri yapılmış ve giderim verimleri üretici firmanın değerleriyle karşılaştırılmıştır. Membranların dinamik ve kararlı şartlara ulaşmasından sonra (yaklaşık 4-6 saatlik işletimden sonra) $MgSO_4$ giderimleri NF ve RO membranları için sırasıyla >%85 ve >%95 (TÇK veya elektriksel iletkenlik cinsinden) olarak bulunmuştur.

Bu değerler üretici firma spesifikasyonları ile uygunluk göstermektedir. Ancak bu noktada NF membranları için üretici firma tarafından verilen optimum basınç değerinden farklı basınçlar ile yapılan çalışmalarda $MgSO_4$ için giderim verimlerinin fabrika verilerinin bir miktar altında kaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.1). Bu durum belirli prosesler ve/veya membranlar için maksimum çözünen gideriminin sağlandığı optimum bir basınç değerleri olduğu gerçeğine paraleldir. Basınç parametresinde karışımızda çıkan bu durum pH, sıcaklık ve işletme koşullarını doğrudan etkileyen

bunlara benzer parametreler içinde geçerlidir. Ayrıca aynı proses (NF) için üretilmiş farklı koda sahip membranların zamana karşı giderim verimleri incelendiğinde farklı karakteristikler ile giderim sağladıkları görülmüştür. DL kodlu NF membranı işleme alındığı andan itibaren maksimum giderim verimine yakın değerler sağlayabilirken DK kodlu NF membranı ancak yaklaşık 3 saat geçtikten sonra verimli kabul edebileceğimiz değerleri sağlamıştır. Bu durum membran kimyasına işaret etmektedir ve özellikle limit değerlere yakın parametreler ile çalışma durumunda süzüntü suyunda optimal değerlerden (akı, giderim vb.) sapma gözleneceği açıktır. Bahsedilen bu durum pH parametresi için gözlemlenmiş, fabrikanın verdiği üst limit pH değerlerinde çalışılırken DL kodlu membranda ciddi akı artışları tespit edilmiştir. Şekil 4.2’de RO membranıyla 21 ve 41 bar basınçlarda yapılan $MgSO_4$ test sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 4.1. NF membranlarıyla $MgSO_4$ giderimi

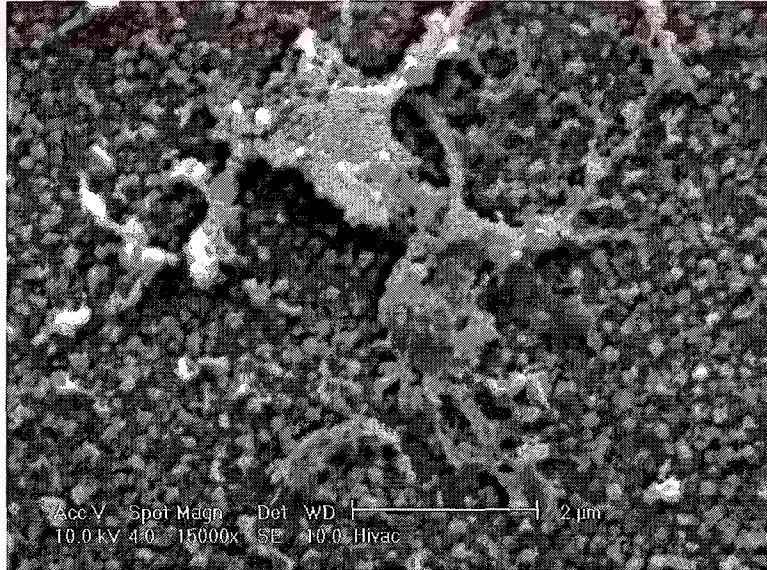


Şekil 4.2. RO membranıyla $MgSO_4$ giderimi

4.2. Gümüş Testleri

Her deney sonunda verilerin kalite kontrolü ve potansiyel gümüş kaybının (örneğin membran yüzeylerine geri dönüşümsüz sorbsiyon gibi) tayini için numunelerdeki gümüş analizlerinden sonra sistem genel kütle dengeleri hesaplanmıştır. Ayrıca hibrit siyanürleme ve membran ayırma prosesinin etkinliğinin tayini için konsantrde elde edilen gümüş miktarına göre geri kazanım (recovery) oranları hesaplanmıştır. Diğer bir deyimle deney başında sisteme uygulanan gümüş kütlesiyle deney sonunda konsantrde elde edilen kütle karşılaştırılmıştır. Gümüş için sistem genel kütle dengesi NF membranlarında %81-89 arasında bulunmuştur. Deney sonunda gümüş içeren tüm hacimler (kümülatif süzüntü veya konsantr olmuş besleme gibi) hassas olarak toplanıp ölçülse de yüksek basınç pompasının içinde geri alınamayan yaklaşık 0.8-1 L'lik bir hacim kalmaktadır. Bu hacim konsantr olmuş besleme hattına ait olduğu için yüksek konsantrasyonlarda gümüş içermektedir. Dolayısıyla sistem başlangıcında uygulanan gümüş kütlesinin yaklaşık %5-15'i (deney matriksine bağlı olarak) bu hacimde kalmaktadır. Bu değerler ve NF membranlarında hesaplanan %81-89'luk kütle dengeleri dikkate alındığında NF deneylerinde kütle dengesinin %100'lere yakın olacağı öngörülebilir.

Gümüş için sistem genel kütle dengesi daha yüksek basınç aralığında çalışılan RO membranı için %56-62 aralığında tespit edilmiştir. Yüksek basınç pompasında kalan %5-15'lik miktar dikkate alınsa bile RO membran deneylerinde kütle dengesinde önemli oranlarda açıklar mevcuttur. Bu açıkların temel nedeninin RO membranı üzerinde gümüşün geri dönüşümsüz olarak tutunması olabileceği düşünülmüştür. RO membranlarında gümüş tutunmasının NF membranlarına göre daha fazla olması iki ana mekanizma ile açıklanabilir: 1) RO'da uygulanan çok daha yüksek basınçlardan ve çok daha küçük boyutlarda mikro-gözeneklilikten dolayı gümüşün membran yüzeyine birikme ve müteakip tutunması için zorlanması ve 2) pozitif yüzey ilişkileri sonucu gümüş-siyanür kompleksinin membran yüzeyine adsorbsiyonu. İkinci mekanizmanın daha detaylı irdelenmesi için RO membran yüzeyinin kimyasal yapısının ve bu yapının pH'ya ve çözelti kimyasına göre nasıl değişebileceğinin bilinmesi gerekir. Ancak ürün gizlilik hakları çerçevesinde üretici firma olan Toray şirketi membran kimyasal yapısı hakkında detaylı bilgi vermemiştir. RO membranında gümüş tutunmasının direk teyiti için çalışılan membranlarda SEM (scanning electron microscope) ve SEM-EDX (energy dispersive X-ray spectrometer) analizleri yapılmıştır. Şekil 4.3'de verilen SEM fotoğrafı RO membran yüzeyindeki potansiyel gümüş-siyanür birikimlerini göstermektedir.



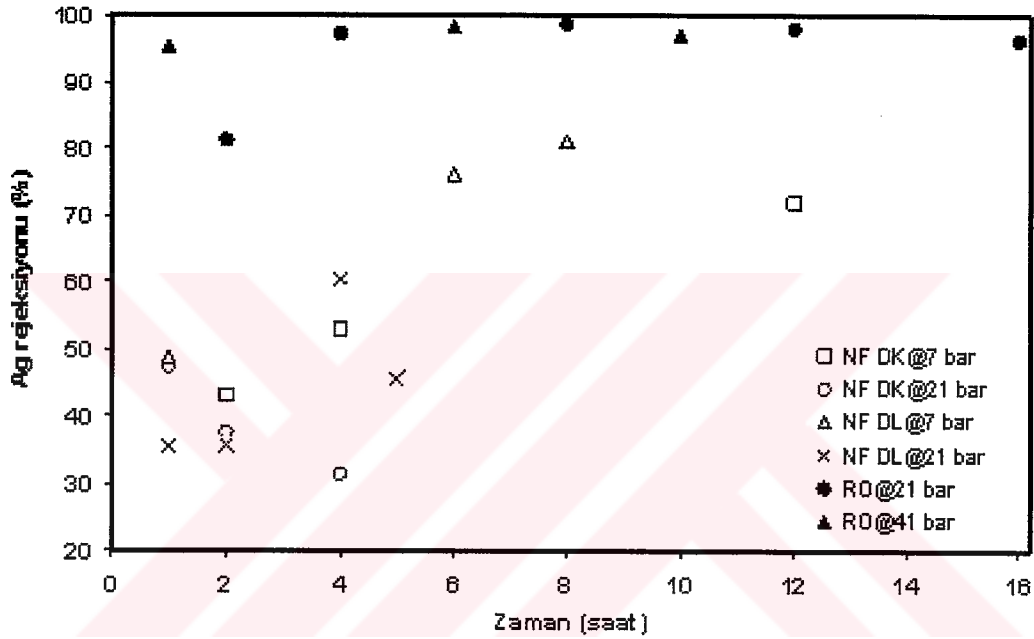
Şekil 4.3. Gümüş-siyanürle temas eden RO membranının SEM fotoğrafı

Test edilen kullanılmamış ve deneylerde kullanılmış bazı membranların diğer SEM fotoğrafları EK'te sunulmuştur. Bu membran distile suda yapılan siyanür liç

işleminde üretilen çözeltilerde test edildiği için membran sadece sodyum ve klorür iyonları (HCl ile pH ayarlamasından ve AgCl'den gelen) ve gümüş-siyanür kompleksi ile temas etmiştir. Tuz iyonları RO membranlarında nispeten az birikim yapacağından resimde gözüken yüzeye bağlanmış tabakanın gümüş-siyanür kompleksi olduğu öngörülmüştür. Aynı zamanda SEM-EDX sonuçları da bu gözlemi teyit etmektedir. Gümüş-siyanürle temas eden bu membran yüzeyinde ağırlıkça ortalama %2.5 civarında gümüş bulunmuştur. Tüm bu sonuçlar gümüş geri kazanımı için ters osmoz membranını dezavantajlı duruma getirmektedir. Gerçek tesis uygulamalarında benzer yüzey özelliklerine sahip RO membranları kullanıldığında önemli miktarlarda gümüş membran yüzeyine tutunma sonucu kaybedilip, prosesin ekonomikliği azalabilir.

Test edilen membranların sudan gümüş giderim verimleri (rejection) incelendiğinde RO membranının kararlı şartlarda (yaklaşık 4-6 saatlik işletimden sonra) %95-99 aralığında giderim sağladığı bulunmuştur (Şekil 4.4). Giderim yüzdeleri süzüntü suyundaki konsantrasyonun besleme suyundaki konsantrasyona oranından hesaplanmıştır. RO membranında giderim verimi uygulanan basınçlardan (21 ve 41 bar) bağımsızdır. Test edilen iki farklı NF membranında 7 ve 21 bar basınçlarda kararlı şartlarda %31-81 arası gümüş giderimi sağlamıştır. NF membranlarında 7 barlık basınçta 21 bara göre genellikle daha fazla giderim gözlenmiştir. Membranlarda basıncın artmasıyla süzüntü akışı artmakta dolayısıyla da sabit besleme debisinde besleme tarafındaki konsantrasyon etkisi artmaktadır. Bu da besleme ve süzüntü tarafları arasındaki konsantrasyon diferansiyelini artırmakta ve membrandan daha fazla çözünmüş madde difüze olmaktadır. Aynı zamanda yüksek basınçlar NF membran gözeneklerinden daha fazla çözünmüş madde geçişine neden olmaktadır. Kullanılmamış yeni membranlar kararlı dinamik şartlara gelinceye kadar gümüş giderim verimlerinin bir miktar salınımlar göstermekle birlikte genellikle arttığı bulunmuştur. Her iki basınçta da DL kodlu NF membranı DK kodlu olana göre daha fazla giderim verimi sağlamıştır. Tablo 1'den de görüleceği üzere DL membranı sabit basınçta daha fazla süzüntü akışı veren dolayısıyla daha büyük gözenek çaplarına sahip olması beklenen bir membrandır. Bu durum üretici firma spesifikasyonlarında verilen daha düşük (%96) MgSO₄ giderim verimiyle de

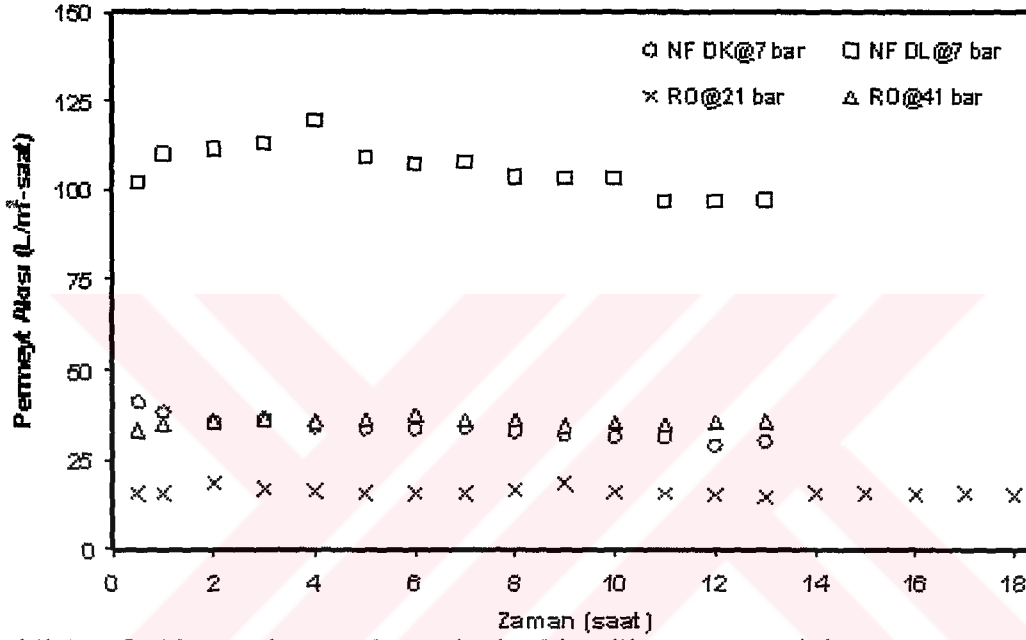
uyumludur. Ancak, gümüş giderimi için tespit edilen aksi durum gümüş ayırımında sadece gözenek büyüklüğünün değil aynı zamanda membran yüzey kimyası ve ayrımı sağlanan madde ile membran yüzeyi arasındaki kimyasal etkileşimlerin de önemli olduğunu göstermektedir. RO membranında olduğu gibi ürün gizlilik hakları çerçevesinde üretici firma NF membranları yüzeyleri için bilgi vermemiştir. Ancak yüzey ilişkilerinin gümüş-siyanür kompleksi gideriminde önemli etkilere sahip olacağı aşikardır.



Şekil 4.4. Test edilen membranlarla farklı basınçlarda sentetik su deneylerinde gümüş giderimi

Şekil 4.5 işletim zamanına karşılık farklı membran ve basınçlarda elde edilen süzüntü akılarını göstermektedir. Bekleneceği üzere işletim basıncının artmasıyla akı artmıştır. Önceki kısımda tartışıldığı gibi DL kodlu NF membranı, üretici firma spesifikasyonlarıyla tutarlı olarak, DK'ya göre daha yüksek akılar sağlamıştır. Ancak elde edilen $100 \text{ L/m}^2\text{-saat}$ civarı akılar üretici firma değerlerinin (distile suda, nötral pH'da, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de MgSO_4 giderimi için) yaklaşık iki katıdır. Deneylerde besleme tankı içindeki sıcaklık $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ değerlerinde tutulmuştur. Üretici firma deney şartlarıyla farklı olan tek parametre pH'dır. Membran deneylerinde siyanürün uçma sonucu kaybı ve HCN oluşumunun en aza indirgenmesi için pH 10.5-11 arası çalışılmıştır (aynı zamanda liç işlemi sonrası pH değeri). Yüksek pH membran yüzey karakterini

modifiye edip süzüntü geçişini artırabilir. Bu modifikasyon akıya olduğu gibi gümüş ayrımına da etkide bulunabilir. Bu husus ile ilgili çalışmalar proje dahilinde devam etmektedir. Sentetik su deneylerinde 13-18 saatlik test periyodu boyunca her iki membran türü için de tıkanmalardan dolayı süzüntü akı azalması olmamıştır. Ancak yüksek akıya sahip DL kodlu NF membranı için akılarda zamansal salınımlar gözlenmiştir.



Şekil 4.5. Farklı membran ve basınçlarda elde edilen süzüntü akıları

Önceki kısımlarda gümüş için sistem genel kütle dengesinin NF ve RO membranları için sırasıyla %81-89 ve %56-62 aralığında olduğu tartışılmıştı. RO membranında önemli miktarlarda gümüşün tutulduğu belirtilmişti. Süzüntü suyundaki gümüş konsantrasyonları baz alınarak hesaplanan giderim verimlerinde ise farklı deney şartlarında NF ve RO membranlarının sırasıyla %31-81 ve %95-99 aralığında giderimler sağladığı belirtilmişti. Hibrit siyanürleme ve membran ayırma prosesinin genel olarak etkinliğinin tayini için konsantrede elde edilen gümüş miktarına göre geri kazanım (recovery) oranları hesaplandığında ise NF ve RO membranları için sırasıyla %29-59 ve %54-62 aralığında değerler bulunmuştur. Bu değerler şu iki ana noktayı vurgulamaktadır: 1) eğer amaç madencilik atıksularından gümüş gibi ağır metallerin yüksek miktarlarda giderilip üretim prosesinde yeniden kullanılabilir temiz su elde etmek ise %99'lara varan giderim oranlarından dolayı RO membranları

çok daha etkili olabilecektir; 2) eğer amaç atıklardan gümüş geri kazanımı ise yine yüksek geri kazanım yüzdelerinden dolayı RO membranları, her ne kadar membran yüzeylerinde tutunma sonucu gümüş kaybı olsa da, NF membranlarına göre daha avantajlı olabilecektir.



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan tezin ana amacı, saf suya eklenen gümüşün (AgCl partikül formu) sentetik su deneylerinde hibrit siyanürleme ve yüksek basınçlı membran prosesiyle geri kazanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Çalışılan proje kapsamında, bu tezden sonra müteakip aşamalarda, Kütahya-Gümüşköy Gümüş Madeni Tesislerinden alınacak atık numunelerinde de hibrit proses test edilecektir. Test edilen hibrit proses, sudan ya da gerçek atıklardan yeniden siyanürleme ve çökeltim sonrası AgCN olarak çözeltilmeye alınan gümüşün NF veya RO prosesleriyle konsantre edilip geri kazanılmasını içermektedir. Çeşitli endüstrilerin atıksularından değerli veya tehlikeli ağır metallerin arıtımı ve/veya geri kazanımı konularında araştırma veya uygulama projeleri literatürde çok sayıda mevcuttur. Ancak, altın veya gümüş madenciliği atıklarından yeniden siyanürleme ve müteakip membran prosesleriyle değerli metal konsantrasyonu ve geri kazanımına literatürde bilgimiz dahilinde rastlanmamıştır. Bu bağlamda yapılan tez literatüre önemli katkılar sağlayacaktır.

Gümüş ayrımı deneylerinden önce membranların kalite kontrol teyiti için distile suda yapılan $MgSO_4$ giderim testleri, hem RO hem de NF membranlarının sorunsuz ve üretici firmanın spesifikasyonlarıyla uyumlu olduğunu göstermiştir. Gümüş için uygulanan kütle dengesi hesapları ve membran yüzeylerinde yapılan SEM-EDX analizleri önemli miktarlardaki gümüşün RO membranının yüzeyine geri dönüşümsüz olarak tutunduğunu göstermektedir. Gümüş ayrımında sadece membran gözenek büyüklüğünün değil aynı zamanda membran yüzey kimyası ve ayrımı sağlanan madde ile membran yüzeyi arasındaki kimyasal etkileşimlerin de önemli olduğu tespit edilmiştir. Her ne kadar RO membran yüzeylerinde tutunma sonucu gümüş kaybı olsa da RO membranlarının daha fazla gümüş ayrımından dolayı gümüş geri kazanım miktarları açısından RO membranları NF membranlarına göre daha avantajlıdır. Dolayısıyla hem değerli metal geri kazanımı hem de elde edilen yüksek kalitede süzüntü suyunun üretim prosesinde geri kullanılabilmesi açısından RO membranları daha etkili bulunmuştur. Öte yandan, NF prosesi düşük basınçlar ve dolayısıyla düşük enerji (pompaj) gereksiniminden dolayı çoğu arıtma uygulamalarında ön yatırım ve işletme maliyetleri açısından RO prosesine tercih edilmektedir. Elde edilen sonuçlar membran türü seçiminin proje amaçları

doğrultusunda proje-spesifik olarak yapılması gerektiğini göstermektedir. Önerilen hibrit siyanürleme ve yüksek basınçlı membran prosesi değerli metallerin madencilik atıklarından veya atıksularından geri kazanımında etkili bir alternatif olabilir. Ayrıca membran arıtımı sonrası elde edilen yüksek kalitedeki süzüntü suyu üretim sürecinde yeniden kullanılabilir.



6. KAYNAKLAR

- Ahn, K.H., Song, K.G., Cha, H.Y., Yeom, I.T., 1999. Removal of Ions in Nickel Electroplating Rinse Water Using Low-Pressure Nanofiltration, *Desalination*, 122:77-84.
- Akcil, A., 2001. Cyanide versus Environment: Turkey's Final decision, *Mining Environmental Management*, Vol. 9, No. 6, pp. 22-23, November.
- Akcil, A., 2002. First Application of Cyanidation Process in Turkish Gold Mining and its Environmental Protection, 2002, *Minerals Engineering*, Vol. 15, No. 9, 695-699 pp.
- Akcil, A., 2003. Destruction of cyanide in gold mill effluents biological versus chemical treatment. Elsevier, 501-511.
- Akcil, A., Karahan, A.G., Ciftci, H., Sagdic, O., 2003. Biological treatment of cyanide by natural isolated bacteria (*Pseudomonas* sp.). *Minerals Engineering* 16, 643-649.
- Akcil, A. and Mudder T., 2003. Microbial destruction of cyanide wastes in gold mining: Proses review, *Biotechnology Letters*, Vol. 25, No. 6, pp. 520-527,
- Appeltate, L.E., 1984. *Chem. Eng.*, June, 64.
- Aylmore, M.G., ve Muir, D.M., 2001. Thiosulfate leaching of gold-a review *Minerals Engineering* 14 (2), 135-174.
- Benito, Y. ve Ruiz, M.L. 2001. Reverse Osmosis Applied to Metal Finishing Wastewater, *Desalination*, 142:229-234.
- Blanc, P., Hogan, M., Nmallin, K., Hryhorczuk, D., Hessi, S., Bernard, B., 1985. Cyanide Intoxication Among Silver-Reclaiming Workers. *Journal of American Medical Association*, 367-371.
- Botz, M.M., 2001. Cyanide treatment methods. In: Mudder TI, editor. *The Cyanide Guide*, A Special Edition of the *Mining Environmental Management* 9, 28-30.
- Bowen, W.R., ve Mukhtar, H., 1999. Characterisation and prediction of seperation performance of nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 156, 29.
- Burgaz, S., 1997. Kimyasal Bileşiklerin Toksikolojik Risk Değerlendirmesi. *Altın Madenciliğinde Siyanür Kullanımı*. 2. Ulusal Toksikoloji Kongresi. 7-35, Ankara.

- Chai, X., Chen, G., Yue, P.L., Mi., Y., 1997. Pilot Scale Membrane Separation of Electroplating Wastewater by Reverse Osmosis, *J. of Membrane Science*, 123:235-242.
- Chandra, I., ve Jeffrey, M.I., 2005. A Fundamental Study of Ferric Oxalate for Dissolving Gold in Thiosulfate Solutions, *Hydrometallurgy*, Vol.77 Issues 3-4,191-201.
- Characterization and Treatment of Wastes from Metal-Finishing Operations, 1990. PEI Associates Inc., Cincinnati, OH, USA.
- Chen, J.P., Hong, L., Wu, S.N., Wang, L., 2002. Elucidation of Interactions between Metal Ions and Ca-alginate based Ion Exchange Resin by Spectroscopic Analysis and Modeling Simulation, *Langmuir*, 18:9413-9421.
- Chen, J.P., ve Lim, L.L., 2005. Recovery of precious metals by an electrochemical deposition method, *Chemosphere*, Article in Press.
- Chen, J.P., Yu, H., 2000. Lead removal from synthetic wastewater by crystallization in a fluidized-bed reactor, *J. Environ. Sci. Health, Part A-Toxic/Hazard. Substances & Environ. Eng. A* 35, 817-835.
- Cheryan, M., 1986. *Ultrafiltration Handbook*, Technomic, PA.
- Devlet Planlama Teşkilatı, 2000. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Demir Dışı Metaller Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.
- Dünyada ve Türkiye’de Altın Madenciliği, 2002. Türkiye Madenciler Derneği. 4-10.
- Eliceche, A.M., Corvalan, S.M., Ortiz, I., 2002. Continuous Operation of Membrane Processes for the Treatment of Industrial Effluents, *Computers and Chemical Engineering*, 26:555-561.
- Environmental Protection Agency, 2000. Capsule Report, Managing Cyanide in Metal Finishing, 625/R-99/009.
- Environmental Protection Agency, 2001. *Membrane Design Guide*,012470015.
- Eriksson, P., 1988. Nanofiltration extends the range of membrane filtration, *Environ. Prog.* 7 (1), 58.
- Filmtec Membrane Elements, The Dow Chemical Company.
- Fleming, C.A., 1992. Hydrometallurgy of precious metal recovery, *Hydrometallurgy*, Vol 30, Issues 1-3, 127-162.

- Goel, M., Agrawal, V., Kulkarni, A., Cramer, S., Gill, W., 1998. Stability and transport characteristics of reverse osmosis membranes using cyanide rinse waters, *Journal of Membrane Science* 141, 245- 254.
- Habashi, F., 1987. One hundred years of cyanidation, *CIM Bulletin*, 80 (905), 108-114.
- Habashi, F., 1995. Gold through the ages, *CIM Bulletin*, 68 (990), 60-69.
- Hall, A.H. ve Rumack, B.H., 1986. *Clinical Toxicology of Cyanide*. *Annals of Emergency Medicine*, 1067-1074.
- Hilal, N., Al-Zoubi, H., Darwish, N.A., Mohamma, A.W., Abu Arabi, M., 2004. A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy, *Desalination*, Vol.170-3. 281-308.
- Ho Winston, W. S. and Sirkar, K. K., 1992. Chapman and Hall, New York, London.
- Howell, J. A., 1990. *The Membrane Alternative: Energy Applications for Industry*, Elsevier Publisher, London,.
- Interaction of Heavy Metals and Biological Sewage Treatment Processes, Public Health Service Publication, 1965. No., 999-WP-22.
- Ishikawa, S., Suyama, K., Arihara, K., Itoh, M., 2001. Uptake and Recovery of Gold Ions from Electroplating Wastes using Eggshell Membrane, *Bioresource Technology*, 81:201-206.
- İnce, M., 2003. Katı Atıktan Gümüşün Ultrases Destekli Tiyoüre Liçing Metodu ile Geri Kazanımı, GYTE, Gebze, Türkiye.
- İnce, M., Bayramoğlu, M., ve Öncel, M.S., 2003. Kütahya Gümüşköy 100. Yıl Gümüş İşletmesi Katı Atık Barajından Gümüş Geri Kazanımı, Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri 5. Sempozyumu, Gebze, Kocaeli.
- Kamizawa, C., Masuda, H., Matsuda, M., Nakane T. ve Akami, H., 1978. Studies on the treatment of gold plating rinse by reverse osmosis, *Desalination*, 27, 261.
- Kitis, M., Karakaya, E., Yigit, N.O., Civelekoglu, G., Akcil, A., 2005a. Heterogeneous Catalytic Degradation of Cyanide using Copper-Impregnated Pumice and Hydrogen Peroxide, *Water Research*, 39:1652-1662.
- Kitis, M., Akcil, A., Karakaya, E., Yigit, N.O., 2005b. Destruction of Cyanide by hydrogen peroxide in tailings slurries from low bearing sulphidic gold ores, *Minerals Engineering*, 18, 353-362.
- Koga, S., ve Ushikoshi, K., 1977. ALCLOSE reverse osmosis system, *Desalination*, 23, 105.

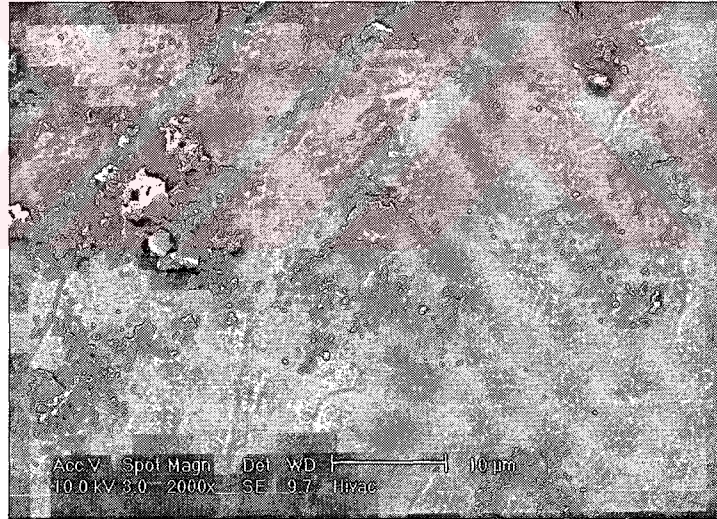
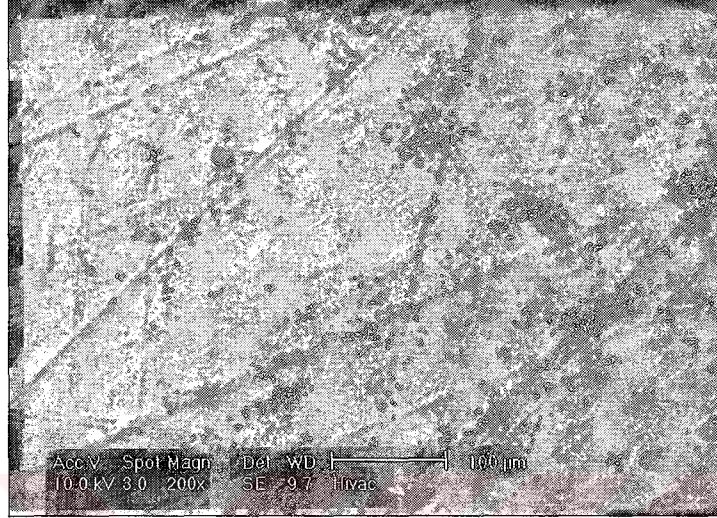
- Kordosky, G.A., Sierakosky, J.M., Virnig, M.J., Mattison, P.L., 1992. Gold solvent extraction from typical cyanide leach solutions, *Hydrometallurgy*, Vol 30, Issues 1-3, 291-305.
- Kremen, S.S., Hayes, C., ve Dubos, M., 1977. Large-scale reverse osmosis processing of metal finishing rinse water, *Desalination*, 20, 71.
- Krieg, A., Saxena, K., 1987. Cyanide Poisoning From Metal Cleaning Solutions, *Annals of Emergency Medicine*, 582-584.
- Kulkarni, A., Mukherjee, D., Gill, W.N., 1996. Flux enhancement by hydrophilization of thin film composite reverse osmosis membranes, *J. Membr. Sci.* 114(1), 39-50.
- Lakshminarayanaiah, N., 1969. *Transport Phenomena in Membranes*, Academic Press.
- Lakshminarayanaiah, N., 1969. *Membrane Electrodes*, Academic Press, New York, London.
- Madencilik Bülteni, Mayıs-Haziran, 1993.
- Meireles, M., Bessieres, A., Rogissart, I., Aimar, P., Sanchez, V., 1995. An appropriate molecular size parameter for porous membrane calibration, *J. Membr. Sci.* 103 105.
- Micromedex Inc., Poisindex (R), 1974-1997, 91.
- Mohr, C.M., Engelgau, D.E., Leeper, S.A., ve Charboneau, B.N., 1989. *Membrane Applications and Research in Food Processing*, Noyes Data.
- Mudder, T., (editor) 2001. *The Cyanide Guide*, A Special Issue of *Mining Environmental Management*, published by The Mining Journal, London, UK.
- Mudder, T.I., Botz, M.M., Smith, A., 2001. *Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes*, 2nd ed., Mining Journal Books, London, UK.
- Mudder, T., Botz, M., 2001. *A Guide to Cyanide Mining Environmental Management*, May, Vol.9 Num.3.
- Mukherjee, D., Kulkarni, A., Gill, W.N., 1994. Flux enhancement of thin film composite reverse osmosis membranes by chemical surface modification, *J. Membr. Sc.* 97, 231-249.
- Murthy, Z.V.P., Gupta, S.K., 1999. Sodium cyanide separation and parameter estimation for reverse osmosis thin film composite polyamide membrane, *Journal of Membrane Science* (154) 89-103

- Nizamoglu, S., 1988. Gümüş ve Ülkemizdeki Üretimi, 4. Temiz Ocak Forumu, Gümüş Sempozyumu, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Osada Y. and Tsutomu N., 1992. Marcel Dekker Inc. New York, Hong Kong.
- Ozaki, H., Sharma, K., Saktaywin, W., 2002. Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters, *Desalination* 144, 287-294.
- Petersen, R.J., Cobian, K.E., 1976. Reverse osmosis recycle of electroplating chemicals at pH extremes, *Plating and Surface Finishing*, 51-57.
- Petrov, S., Nenov, V., 2003. Removal and recovery of copper from wastewater by a complexation-ultrafiltration process, *Desalination* 162 (2004) 201-209.
- Pickering, Q. H., Henderson, C., 1966. The acute toxicity of some heavy metals to different species of warmwater fishes, *Air Water Poll. Int. J.* 10, 453.
- Raman L.P., Cheryan M., Rajagopalan N., 1994. Consider nanofiltration for membrane separations, *Chem. Eng. Prog.* 90 (3) 68.
- Rautenbach, R., Groschl, A., 1990. Separation potential of nanofiltration membranes, *Desalination* 7 73.
- Reyes-Cruz, V., Gonzalez, I., Oropeza, M.T., 2004. Electro-recovery of Gold and Silver from a Cyanide Leaching Solution using a Three-Dimensional Reactor, *Electrochimica Acta*, 49:4417-4423.
- Reyes-Cruz V., Ponce-de-Leon C., Gonzalez I, Oropeza M.T., 2002. Electrochemical deposition of silver and gold from cyanide leaching solutions *Hydrometallurgy* 65 187-203.
- Rodriguez, P.M., Samper, E., Varo, G.P., Prats, R.D., 2002. Analysis of the Variation in the Permeate Flux and of the Efficiency of the Recovery of Mercury by Polyelectrolyte Enhanced Ultrafiltration (PE-UF), *Desalination*, 151:247-251.
- Sato, T., Imaizumi, M., Kato O. ve Taniguchi, Y., 1977. RO applications in wastewater reclamation for re-use, *Desalination*, 23, 65.
- Sax, N.I., Lewis R.J., 1989. *Dangerous Properties of Industrial Material*, 7th Edition, VanNostrand Reinhold.
- Semmens, M.J., Kenfield, C.F., Qin, R., Cussler, E.L., 1988. Cyanide recovery across hollow fibre gas membranes, *Environ. Sci. Technol.* 22(10) 1151-1155.
- Sugita, N., 1989. Process and Apparatus for Recovery of Precious Metal Compound, US Patent 4880511.

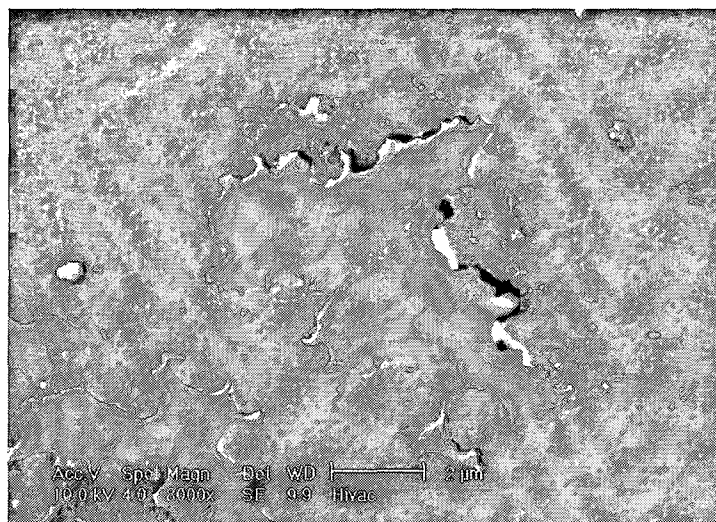
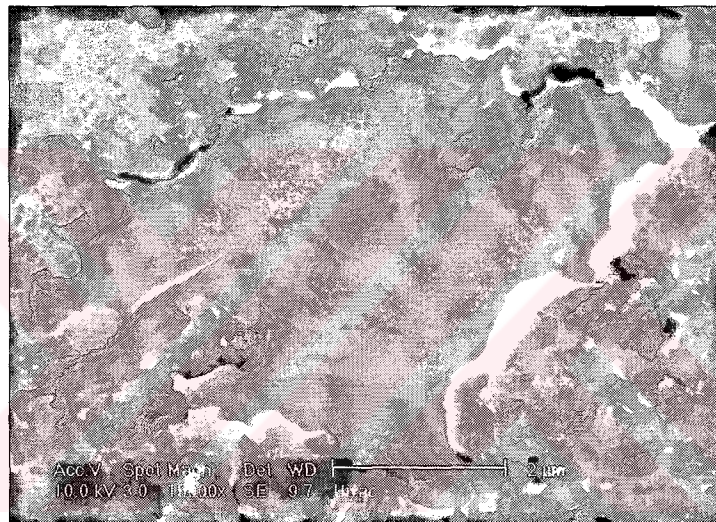
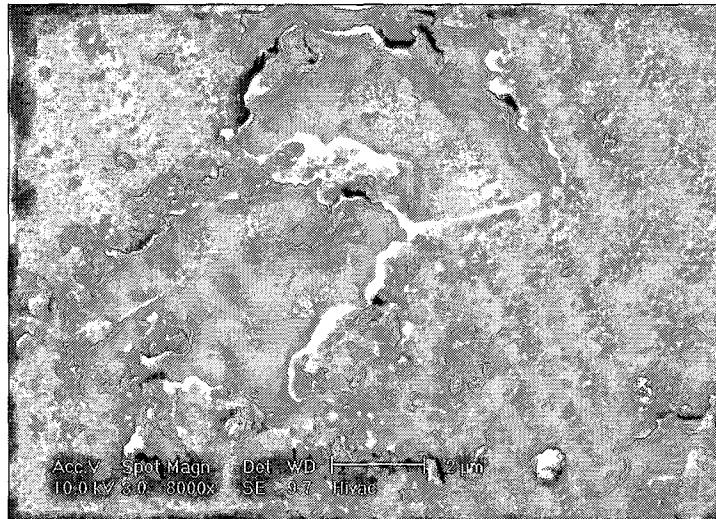
- Syed S., Suresha S., Sharma L.M., Syed A.A., 2002. Clean technology for the recovery of silver from processed radiographic films, *Hydrometallurgy* 63 277-280.
- Tank, E., 2004. Siyanür Liçi Yöntemi ve Gümüşköy Tesisi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Seminer, 63-65.
- USEPA, 1979. Development Document for Existing Source Pretreatment Standards for the Electroplating Point Source Category, EPA Document No. 440/1-79/003.
- Van der Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D., Vandecasteele, C., 1999. Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration, *J. Membr. Sci.* (156) 29.
- Wang, X.L., Tsuru, T., Togoh, M., Nakao, S.I., Kimura, S., 1995. Evaluation of pore structure and electrical properties of nanofiltration membranes, *J. Chem. Eng. Jpn.* 28 (2) 186.
- Wong, F.S., Qin, J.J., Wai, M.N., Lim, A.L., Adiga, M., 2002. A Pilot Study on a Membrane Process for the Treatment and Recycling of Spent Final Rinse Water from Electrolysis Plating, *Separation and Purification Technology*, 29:41-51.
- Yılmaz, N., 1997. Altın Cevherlerinin Zenginleştirilmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Yılıçi Projesi. İzmir.

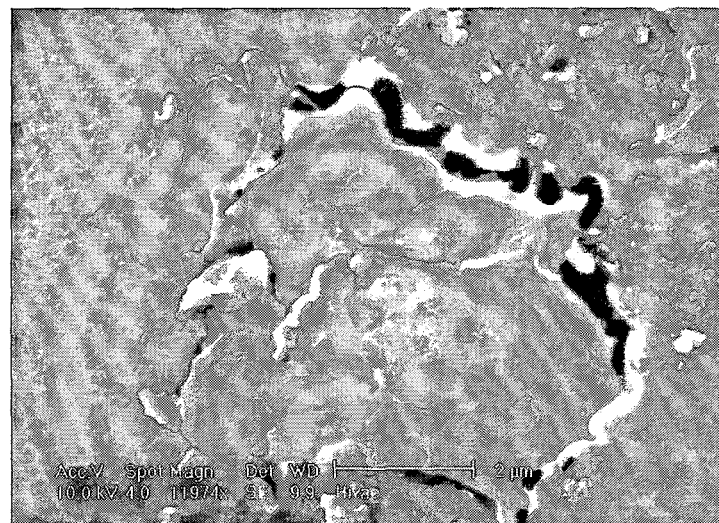
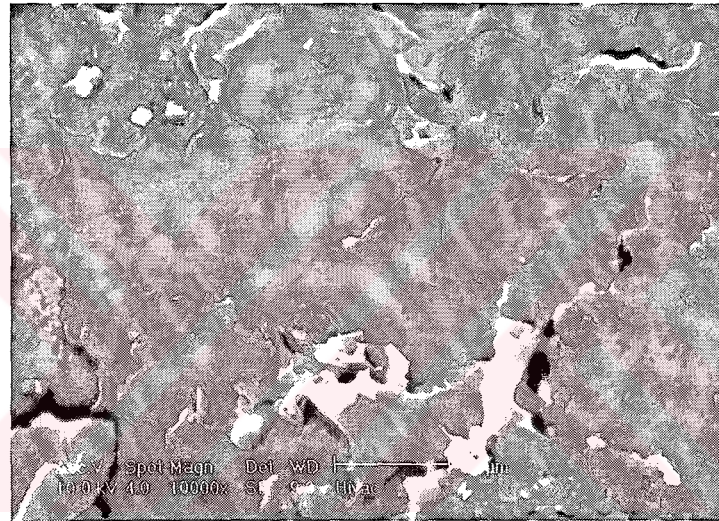
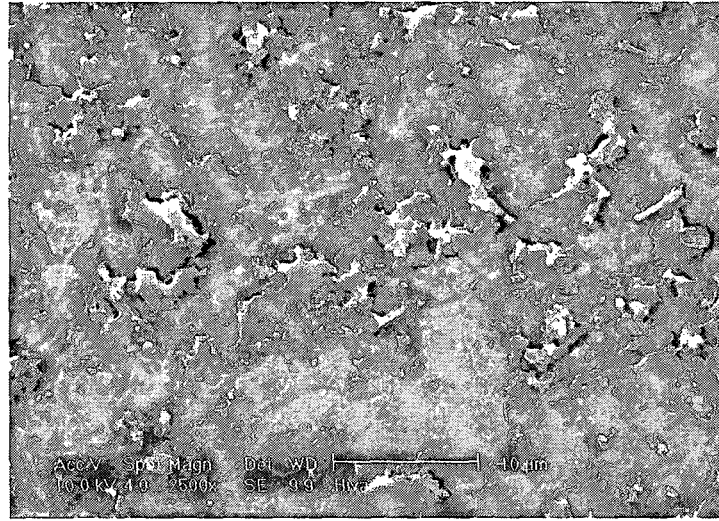
7. EK

EK kısmında tez çalışmasında kullanılan membranların çeşitli SEM fotoğrafları yer almaktadır.

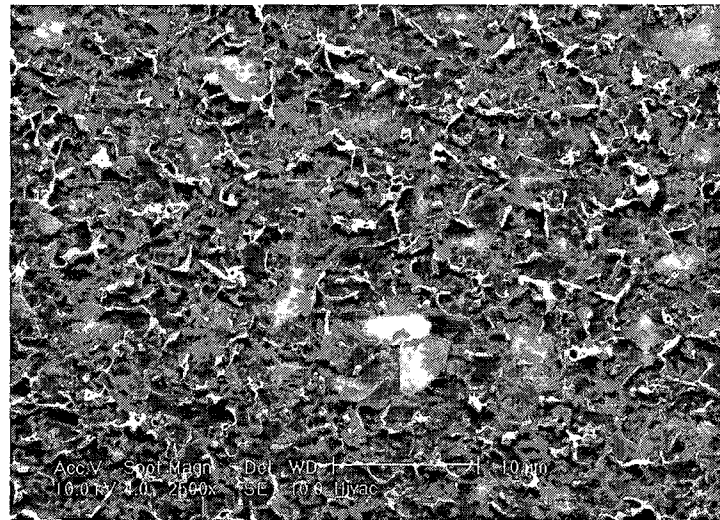
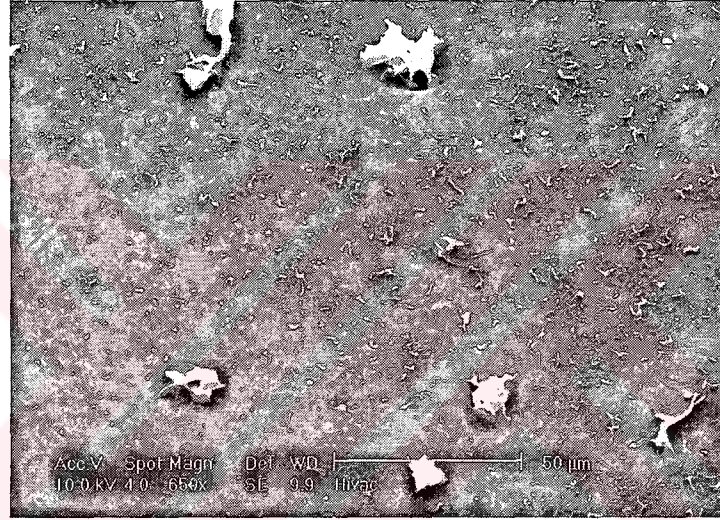
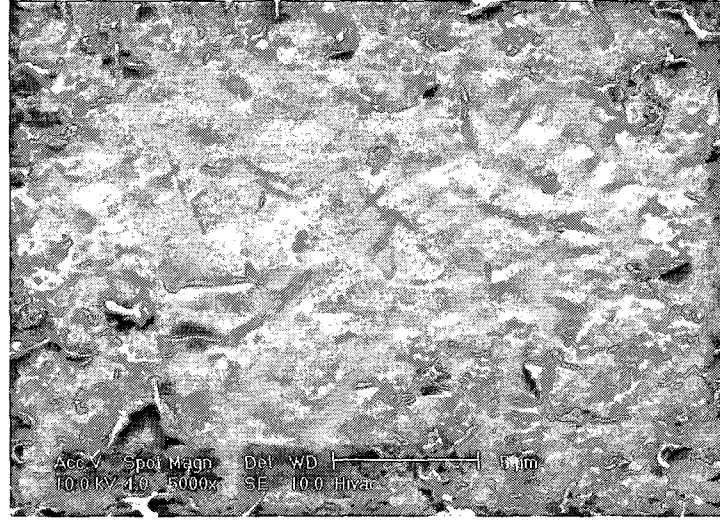


Şekil 7.1. Gümüş ayırma testlerinde kullanılmış NF DK membranı SEM fotoğrafları

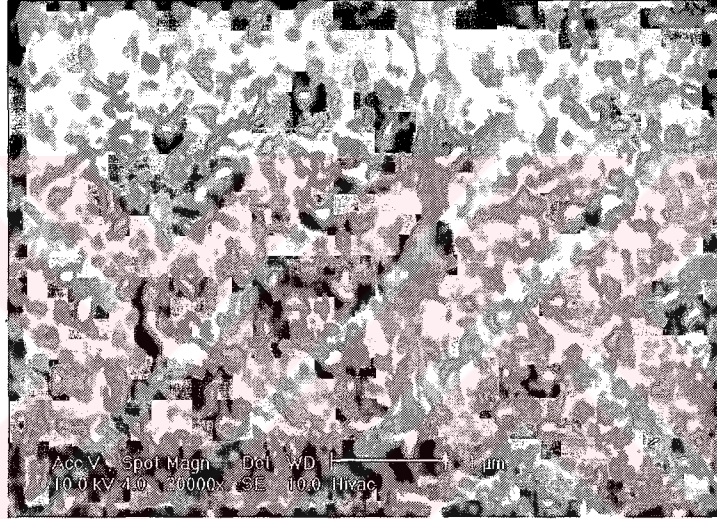
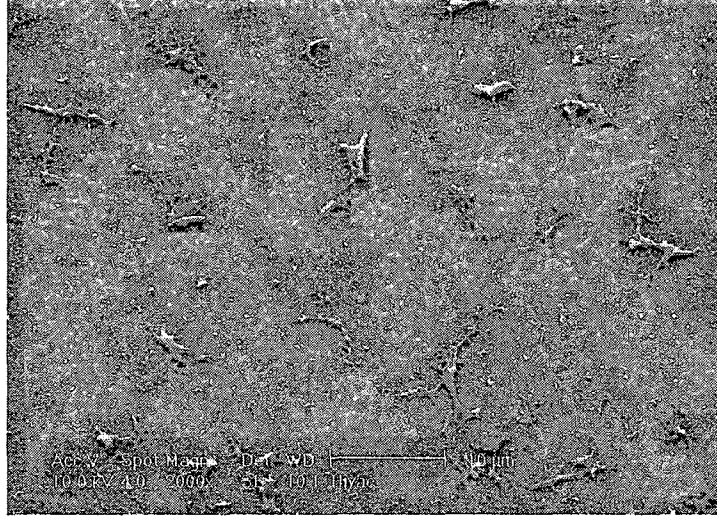




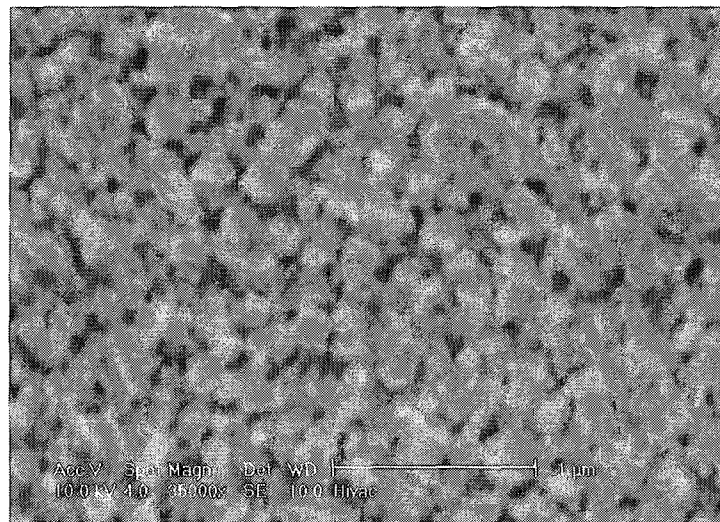
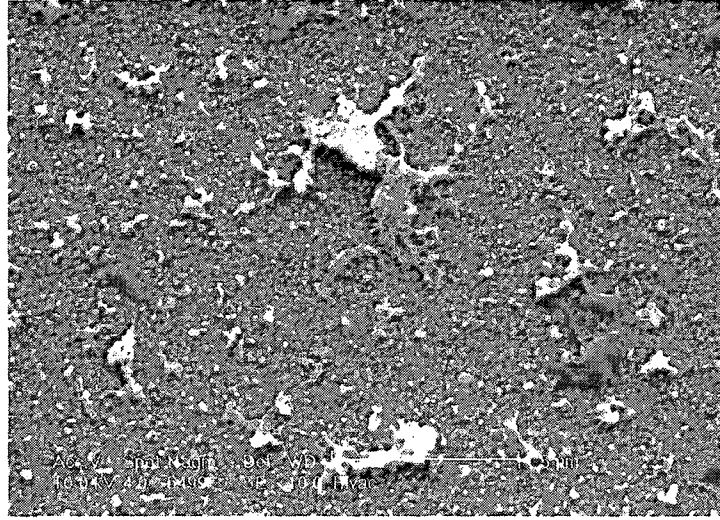
Şekil 7.1. (devam) Gümüş ayırım testlerinde kullanılmış NF DK membranı SEM fotoğrafları



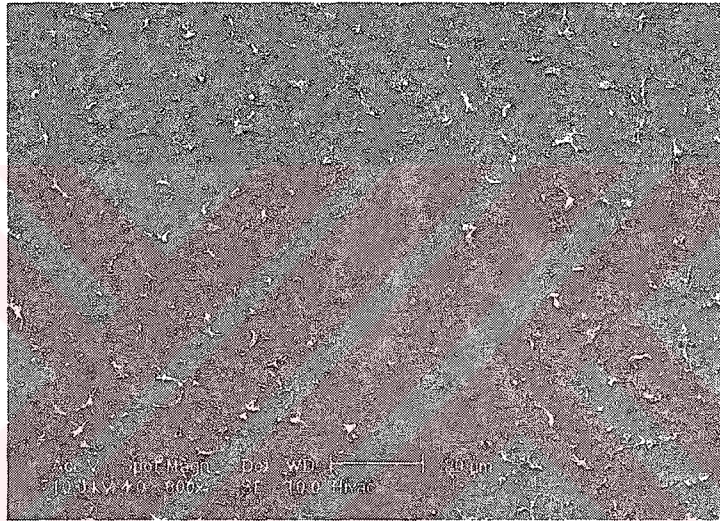
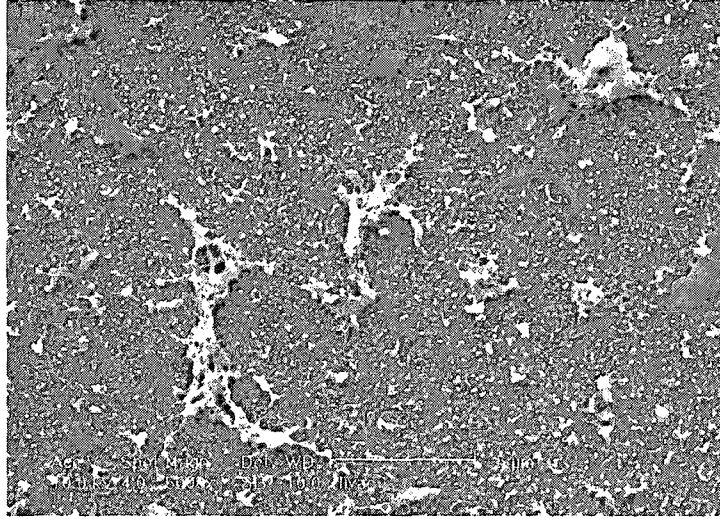
Şekil 7.2. Gümüş ayırım testlerinde kullanılmış NF DL membranı SEM fotoğrafları



Şekil 7.3. Kullanılmamış temiz Toray RO membranı SEM fotoğrafları



Şekil 7.4. Ayırım testlerinde kullanılmış Toray RO membranı SEM fotoğrafları



Şekil 7.4. (devam) Gümüş ayırım testlerinde kullanılmış Toray RO membranı SEM fotoğrafları

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hasan KÖSEOĞLU
Doğum Yeri : Antalya
Doğum Tarihi : 28.01.1981
Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise 1996-1999 Antalya Lisesi
Lisans 1999-2003 Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik
Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans 2003-2006 Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri
Enstitüsü Çevre Mühendisliği ABD

Yabancı Dil: İngilizce (KPDS: 80)

İş Deneyimi:

2004- : Araştırma Görevlisi , Süleyman Demirel Üniversitesi