

58046

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**SIVI MEMBRANLAR İLE SULU ORTAMDAN TİYOSİYANAT İYONLARININ
TAŞINIM KİNETİĞİ**

Mehmet KOBYA

Yönetici : Doç. Dr. Nazmi TOPÇU

Doktora Tezi

ÖZET

Tiyosiyanat iyonunun taşınımı için, birbirini takip eden birinci dereceden geridönüşümsüz çift yönlü kararsız durum kinetik reaksiyon eşitlikleri analiz edildi. Tiyosiyanat iyonunun taşınımı üzerine; sıcaklık, karıştırma hızı, taşıyıcı tipi, taşıyıcı derişimi, yakalayıcı faz tipi ve yakalayıcı faz derişimi gibi parametrelerin, kinetik değişkenlerin (k_{1d} , k_{2m} , k_{2a} , $R_{m,max}$, t_{max} , $J_{d,max}$, $J_{a,max}$) etkisi incelendi.

Tiyosiyanat iyonlarının taşınımı üzerinde sıcaklık etkili olup, membran giriş hızı, k_{1d} ve membran çıkış hızları k_{2m} ve k_{2a} 'nın sıcaklık ile arttığı saptandı. Membran çıkış hız sabiti değerlerine göre aktivasyon enerjisi 8.30 kcal/mol olarak hesaplanmış olup, tiyosiyanat iyonunun çift yönlü taşınımının difüzyon kontrollü olduğu belirlendi.

Membran giriş ve çıkış hız sabit değerlerinin karıştırma hızı ile lineer olarak arttığı gözlemlendi. Herbir fazdan alınan örneklerin spektrofotometrik analizi, membran fazdan sulu fazlara taşıyıcı molekül ve taşıyıcı-tiyosiyanat kompleksinin sızmadığı, sulu fazlardanda membran faza bir sızıntının olmadığını gösterdi.

Tiyosiyanat iyonlarının çift yönlü taşınımında taşıyıcı olarak farklı karbon atom sayılarına sahip kuaterner amonyum bromid tuzları kullanılmış olup, karbon atom sayısının artması ile taşınım veriminin arttığı tespit edildi. Kullanılan taşıyıcılar içinde özellikle tetradesiltrimetil amonyum bromür, hekzadesiltrimetil amonyum bromür ve tetraoktil amonyum bromür tuzlarının tiyosiyanat iyonunun taşınımında çok etkili olduğu gözlemlendi.

İkili sıvı membranlar kullanılması halinde, tiyosiyanat iyonlarının düşük diklorometan derişimlerinde daha etkili bir şekilde taşındığı görüldü. İkili sıvı membran içindeki diklorometan derişimi artırıldığında, membran giriş hız sabiti, k_{1d} ve membran çıkış hız sabiti k_{2a} azaldığı tesbit edildi.

SUMMARY

In coupled non-steady state transport kinetics of thiocyanate ion transport could be analyzed in the formalism of two consecutive irreversible first order reactions. The effect of the experiment parameters such as temperature, stirring speed, carrier type, carrier concentration, acceptor phase type, acceptor phase concentration and binary liquid membranes on the kinetic parameters (k_{1d} , k_{2m} , k_{2a} , $R_{m,max}$, t_{max} , $J_{d,max}$, $J_{a,max}$) have been also investigated.

The membrane entrance rate, k_{1d} and the membrane exit rates, k_{2m} and k_{2a} increases with temperature. For membrane exit rate constant, k_{2a} the activation energy was calculated as 8.30 kcal/mol. The value of the apparent activation energy indicate that the process is diffusion controlled.

It was found that the membrane entrance and exit rate constants (k_{1d} , k_{2m} and k_{2a} respectively) linearly increased with the stirring speed. The membrane was stable during the transport experiments, no leakage of carrier and carrier-thiocyanate complex to both aqueous phases and no supplementary water penetration into the membrane.

For the transport of thiocyanate ions, quaternary ammonium bromide salts having different carbon atom numbers were used as carrier and it was found that transport efficiency increased with increasing carbon atom number. Among various carrier used, it was observed that tetradecyltrimethylammonium bromide, hexadecyltrimethylammonium bromide and tetraoctylammonium bromide were especially very efficient.

In the case of binary liquid membrane transport of the thiocyanate ions is more efficient for according to lower dichloromethane concentration. Membrane entrance rate constant k_{1d} , and membrane rate constant k_{2a} , decrease with increasing dichloromethane in the binary liquid membrane.

İÇİNDEKİLER**Sayfa**

ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
KISALTMALAR VE SİMGELER	vii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tiyosiyanat Bileşikleri	1
1.2. Tiyosiyanatın Kaynakları	2
1.3. Tiyosiyanatın Toksisitesi	5
1.4. Tiyosiyanatın Arıtım Teknolojileri	6
1.4.1. Kimyasal Oksidasyon	6
1.4.2. Elektrolitik Parçalama	7
1.4.3. Biyolojik Metodlar	7
1.4.4. Diğer Arıtım Prosesleri	9
1.5. Sıvı Membran Teknolojisi	10
1.5.1. Sıvı Membran Tipleri	11
1.5.2. Sıvı Membran Proseslerinde Taşınım Tipleri	13
1.5.3. Sıvı Membran Proseslerinde Kullanılan Taşıyıcılar	19
1.5.4. Sıvı Membran Proseslerinde Kullanılan Organik Çözücüler	23
1.5.5. Sıvı Membran Teknolojisinin Endüstriyel Uygulamaları	25
1.5.6. Sıvı Membranlar ile Atıksulardan Anyon Giderme	27
2. MATERYAL VE METOD	28
2.1. Materyal	28

2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	28
2.1.2. Deneysel Sistem	28
2.2. Metod	30
2.2.1. Sıvı Membran Sistemi ile Tiyosiyanatın Çift Yönlü Taşınım Kinetiği	30
2.2.2. Deneysel Verilerin Nümerik Analizi	38
2.2.3. Tiyosiyanat Derişiminin Analizi	38
3. TARTIŞMA VE SONUÇ	40
3.1. Tiyosiyanat İyonunun Çift Yönlü Taşınımı Üzerine Sıcaklığın Etkisi	40
3.2. Tiyosiyanat İyonunun Çift Yönlü Taşınımı Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi	47
3.3. Tiyosiyanat İyonunun Çift Yönlü Taşınımı Üzerine Taşıyıcı Türünün Etkisi ..	54
3.4. Tiyosiyanat İyonunun Çift Yönlü Taşınımı Üzerine Taşıyıcı Derişiminin Etkisi	58
3.5. Tiyosiyanat İyonunun Çift Yönlü Taşınımı Üzerine Yakalayıcı Faz Türünün Etkisi	59
3.6. Tiyosiyanat İyonunun Çift Yönlü Taşınımı Üzerine Yakalayıcı Faz Derişiminin Etkisi	63
3.7. İkili (Binary) Sıvı Membranlar İle Tiyosiyanat İyonunun Çift Yönlü Taşınımı	65
3.8. Çözüm ve Öneriler	72
EK AÇIKLAMALAR-A	75
A.1. Çift Yönlü Taşınım Kinetik Eşitliklerinin Türetilmesi	75
KAYNAKLAR	79

KISALTMALAR VE SİMGELER

a	: Yakalayıcı faz
C_a	: Yakalayıcı (akseptör) fazdaki tiyosiyanat derişimi (mg/l)
C_d	: Verici (donör) fazdaki tiyosiyanat derişimi (mg/l)
C_{do}	: Başlangıçtaki ($t = 0$ anında) tiyosiyanat derişimi (mg/l)
C_m	: Membran fazdaki tiyosiyanat derişimi (mg/l)
C_N	: Taşıyıcı maddedeki karbon atomu sayısı
C_s	: Organik membran faz içindeki kloroformun derişimi (mol/l)
C_z	: Organik membran faz içindeki diklorometanın derişimi (mol/l)
d	: Verici faz
E_a	: Aktivasyon enerjisi (kcal/mol)
HDTMABr	: Hekzadesiltrimetilamonyum bromür
$J_{a,max}$: Membran çıkış akısının maksimum değeri (dak. ⁻¹)
$J_{d,max}$: Membran giriş akısının maksimum değeri (dak. ⁻¹)
k_1	: Membran giriş hız sabiti (dak. ⁻¹)
k_2	: Membran çıkış hız sabiti (dak. ⁻¹)
k_{1d}	: Membran giriş veya membrana sızma hız sabiti (dak. ⁻¹)
k_{2a}	: Membran çıkış hız sabiti (dak. ⁻¹)
k_{2m}	: Membran çıkış hız sabiti (dak. ⁻¹)
m	: Membran faz
R_a	: Yakalayıcı fazdaki indirgenmiş tiyosiyanat derişimi
R_d	: Verici fazdaki indirgenmiş tiyosiyanat derişimi
$R_{d,son}$: Reaksiyon süresi sonunda verici fazdaki indirgenmiş tiyosiyanat derişimi
R_g	: Gaz sabiti (cal °K ⁻¹ mol ⁻¹)
R_m	: Membran fazdaki indirgenmiş tiyosiyanat derişimi
$R_{m,max}$: Membran fazda maksimum indirgenmiş tiyosiyanat derişimi
R_p	: Membran faza tiyosiyanat iyonunun sızma derecesi
t	: Zaman (dak.)
t_{inf}	: Fonksiyonun büküm noktasına karşılık gelen zaman (dak.)
t_{max}	: Membran fazda tiyosiyanat derişiminin maksimum olduğu süre (dak.)
T	: Sıcaklık (°K)
TBABr	: Tetrabutilamonyum bromür
TEABr	: Tetraetilamonyum bromür

TDTMABr	: Tetradesiltrimetilamonyum bromür
TOABr	: Tetraoktilamonyum bromür
ω	: Karıştırma hızı (devir/dak.= rpm)
Y_s	: Organik membrandaki kloroformun hacimsel yüzdesi (%)
Y_z	: Organik membrandaki diklorometanın hacimsel yüzdesi (%)
v_s	: Organik membran fazdaki kloroformun molar hacmi (mol/l)
v_z	: Organik membran fazdaki diklorometanın molar hacmi (mol/l)



1. GİRİŞ

Tiyosiyanat iyonu, tiyosiyanik asidin (HSCN) anyonudur. Tiyosiyanik asid, kaynama noktası 85 °C ve donma noktası 5 °C olup, reksiz ve sıvı formda kararsızdır. HSCN oda sıcaklığında gaz halinde olup, suda ve alkolde çözünerek tiyosiyanat (SCN^-) iyonunu vermektedir. HCl, H_2SO_4 gibi kuvvetli asitlerin ise sulu çözeltilerinde iyonlaşabilir. Tiyosiyanat anyonunda eksi yük kükürt veya azot üzerinde bulunabilir. Kompleksleri daha ziyade azotun üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti ile meydana gelmektedir. Bundan dolayı anyon genellikle SCN^- ve açık formülü ($^-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ veya $\text{S}=\text{C}=\text{N}^-$) şeklinde gösterilmektedir⁽¹⁾. Tiyosiyanik asid, -110 °C hava ile soğutulduğunda beyaz bir çökelti oluşmakta, -90 °C sıcaklığın üzerinde ise polimerleşmektedir.

1.1. Tiyosiyanat Bileşikleri

HSCN asidi, derişik asid çözeltilerinde çözünerek HCN ve sarı renkli pertiyosiyanik asid, $\text{H}_2(\text{SCN})_2\text{S}$ oluşmaktadır. Siyanür tuzlarının sülfür ile ısıtılması sonucu tiyosiyanat tuzları meydana gelmektedir^(2,3). Çeşitli atıklarda bulunabilecek tiyosiyanat bileşik ve kompleksleri Tablo 1.1 'de görüldüğü gibidir. Tiyosiyanat tuzlarının büyük bir kısmı suda çözünmekte, ancak bakır, kurşun, civa ve gümüş ile yapmış olduğu kompleksler suda çözünmezler.

Tablo 1.1. Çeşitli Atıklarda Bulunabilecek Tiyosiyanat Bileşik ve Kompleksleri

1. Serbest tiyosiyanatlar;	HSCN, SCN
2. Tiyosiyanat bileşikleri;	NaSCN, KSCN, NH_4SCN
3. Tiyosiyanat kompleksleri;	$[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $\text{Mn}[(\text{SCN})_6]^{4+}$, $\text{Mn}[(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$, $\text{As}[(\text{SCN})_3]^-$, $[\text{Cd}(\text{SCN})_6]^{4+}$, $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{Ga}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{V}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{Ti}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{Sc}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $\text{Ni}[(\text{SCN})_6]^{4+}$, $\text{Ni}[(\text{SCN})_6]^{4+}$, $[\text{Mo}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{Zr}(\text{SCN})_6]^{2-}$, $[\text{Zr}(\text{SCN})_8]^{4+}$, $[\text{Zn}(\text{SCN})]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{SCN})_6]^{4+}$, $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{SCN})_6]^{3-}$

Suda çözünmeyen tiyosiyanat bileşikleri ancak kuvvetli asit çözeltilerde çözünürler. HSCN, derişik H_2SO_4 'de yükseltgenerek COS, SO_2 , CO_2 , CO ve SO gibi ürünler oluşabilmektedir⁽⁴⁾.

1.2. Tiyosiyanatın Kaynakları

Tiyosiyanat, sodyum tiyosiyanat (NaSCN) ve HSCN olarak endüstriyel proseslerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Tiyosiyanat iyonu özellikle, kömürlerin koklaştırılması, gazlaştırılması ve sıvılaştırılması, demir-çelik sanayinde çeliğin sertleştirilmesi ve petrokimya endüstrisi atıksularında açığa çıkan ve çevrenin kirlenmesine yol açan önemli bir toksik bileşiktir^(5,6,7,8,9,10,11,12,13,14).

Kömürün gazifikasyonu sonucu metan gazı elde edilmektedir. Kömürün metanasyon işlemiinde proses soğutma ve yıkama sularında birçok kirletici ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, kömür gazlaştırma, koklaştırma, proliz ve sıvılaştırma esnasında kömürün yapısındaki su buharlaşarak proses sularına karışmaktadır. Bu proses suları, sıvı zayıf amonyum sıvısı olarak adlandırılır. Zayıf amonyum sıvısı, organik yağlar, amonyak, fenol ve az miktarda da benzen, toluen, ksilen gibi maddeleri içermektedir. Metanasyon işlemi esnasında oluşan HCN, NH_3 , H_2S ve CO_2 gibi gazlar yıkama sularında çözünmektedir. Bu gazların çözünürlüğü proses basıncı, sıcaklığı ve sulu fazın kimyasal bileşimine bağlıdır. Kömür gazifikasyon prosesi atıksularında, yağlar, fenoller, amonyak, siyanür, tiyosiyanat, katran ve diğer organik bileşikler mevcuttur. Tablo 1.2 'de bazı kömür koklaştırma ve gazifikasyon prosesi atıksularındaki kirletici parametre değerleri verilmiştir⁽¹⁵⁾.

Kömürün yapısında bulunan amino ve benzeri gruptaki azot, gazifikasyon koşullarında serbest hale gelir. Karbonizasyonun birinci basamağında, CH_4 , C_2H_2 ve CO gibi ürünler açığa çıkmaktadır. Bu ürünler, ortamdaki amonyak ile ikincil bir reaksiyona girerek siyanür oluşturmaktadır. Bu olay $204\text{ }^\circ\text{C}$ 'den daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelmektedir.

Şimdiki durumda, kömürün koklaştırılması ve gazifikasyon işlemi sırasında tiyosiyanatın oluşum mekanizmasını açıklayan az bilgi mevcuttur. Bazı araştırmacılar kömür koklaştırma ve gazlaştırma proses koşullarında oluşan amonyum iyonunun, tiyosiyanat iyonuna dönüştüğünü belirtmişlerdir^(16,17).

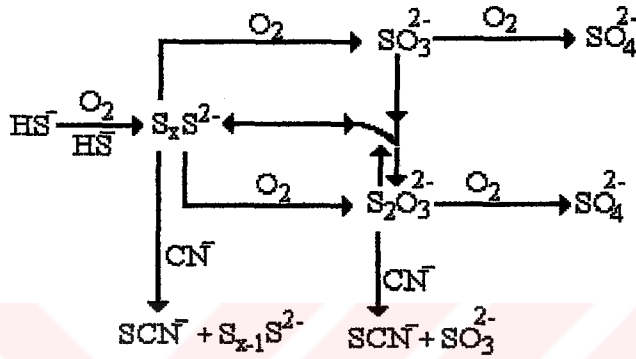
Diğer bir çalışmada ise, kömürün yapısında bulunan pridin, polisülfid (S_x^{2-}) ve tiyosülfat iyonunun ($S_2O_3^{2-}$), siyanür (CN^-) iyonu ile reaksiyonları sonucunda tiyosiyanat iyonu oluştuğu saptanmıştır(18).

Tablo 1.2. Kömür Gazifikasyon ve Koklaştırma Proses Kirlenici Parametre Değerleri

Parametre (mg / l)	Kok fabrikası distilasyon çıkışı	Kok fabrikası amonyak çıkışı	Synthane prosesi atıksuları	Hygas prosesi atıksuları	H-prosesi atıksuları
COD	3400-5700	2500-10000	15000-43000	3000-5100	88000
Fenoller	620-1150	400-3000	1700-6600	560-900	6800
NH ₃ -N	22-100	1800-6500	7200-11000	2600-4600	17000
NO ₃ -N	<0.2	-	-	1-5	<1
Kjeldahl-N	21-27	-	-	4-10	50
Fosfat	0.9	<1	-	0.5-1.8	-
CN ⁻	1.6-6	10-100	0.1-0.6	0.1-0.7	-
SCN ⁻	230-590	100-1500	22-200	17-45	-
S ²⁻	8	200-500	-	60-220	29000
SO ₄ ²⁻	325-350	-	-	60-180	-
Alkalinite (CaCO ₃)	525-920	2800-4300	10000-20000	9800-15000	-
iletkenlik (µmho/cm)	3500-6000	-	-	30000	-
pH	9.3-9.8	7.5-9.1	8.5-9.3	7.8-8.0	9.50

Kömür gazlaştırma ve koklaştırma proseslerinde ikincil bir kirlenici olarak açığa çıkan karbon sülfürün (CS_2), basınc altında amonyum ile reaksiyonundan tiyosiyanat oluşabilmektedir(19). Ayrıca, sulu çözeltilerde tiyosiyanatın, siyanür ile sülfürün oksitlenmesi sonucunda oluşabileceği belirtilmiştir(20). Bu reaksiyonlar sulu çözeltilerde meydana gelmektedir. Oksitlenme reaksiyonları sonucunda tiyosiyanatın oluşum mekanizması Şekil 1.1 'de görüldüğü gibidir.

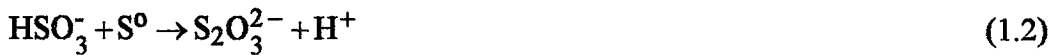
Kok fabrikası zayıf amonyum sıvıları ve kömür gazifikasyon fabrikası atıksularında, tiyosiyanatın oluşum sebepleri kimyasal açıdan incelenmiştir(20,21). Sülfür ile siyanürün sulu çözeltideki reaksiyonları üzerine, reaktan derişimi, pH, katalitik maddeler ve inhibitörlerin etkisi araştırılmıştır. pH = 6.5-8 arasında ve yüksek sülfid derişimlerinde maksimum polisülfid oluştuğu saptanmıştır(22).



Şekil 1.1. Sulu Çözeltilerde Sülfür Çeşitlerinin Reaksiyonu Sonucu Tiyosiyanatın Oluşum Mekanizmaları

pH = 8.5 'in üstünde ise sulu çözeltilerde tiyosülfat ($S_2O_3^{2-}$) oluşmaktadır. Oksijenin oksidasyonu ile, tiyosülfatın oksitlenmesi yavaşlar veya sülfid, tiyosülfat oluşturmak üzere polisülfid ile reaksiyona girer. Sonuçta tiyosülfat oksijen ile oksitlenerek sülfata dönüşmüş olur. Nötr pH 'da mono sülfidin oksitlenmesi için toplam S^{2-}/O_2 oranının 3.75 olduğu ve pH = 8.5 üzerinde ise oksidasyon hızının arttığı tesbit edilmiştir(22,23).

Bisülfid, sülfid oluşturmak üzere reaksiyona girmektedir. Şayet sulu çözeltinin pH 'sı artırılırsa çözeltideki bisülfid-sülfür reaksiyonu sonucunda tiyosülfat açığa çıkmaktadır. Bisülfid iyonundan tiyosülfat iyonu oluşumu aşağıdaki reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir.



Bundan dolayı elementel sülfür yüksek pH 'larda termodinamik olarak kararlı değildir. Ortamda polisülfid yoksa, pH = 8.5 'in üstünde oksitlenme ürünü olarak sülfid oluşmaktadır. Polisülfid iyonu S_x^{2-} ; sülfid ile nötral sülfür atomlarının birbirini izleyen

kombinasyonları sonucu oluşmaktadır. Polisülfitteki $x = 2-5$ arasında ve sulu polisülfitin çözeltilerinde tetra ve penta polisülfid şeklinde bulunmaktadır.

pH değeri 6.5 'in üstünde S_4^{2-} ve S_5^{2-} polisülfid iyonları oluşmaktadır. Hidrojen tetra (H_2S_4) ve penta (H_2S_5) sülfidin ikincil çözünme sabitleri sırasıyla $10^{-6.3}$ ve $10^{-5.7}$ 'dir. Kok fabrikası zayıf amonyum sıvıları ve kömür dönüştürme soğutma sularında tipik sülfid derişimleri $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$ M arasında değişmektedir(21).

Sulu ortamda toplam S^{2-} ve oksijenin yüksek oranda olması halinde, nötr ve alkali koşullarda polisülfid oluşmaktadır. Polisülfid ile siyanür reaksiyona girerek tiyosiyanat oluşturmaktadır. Bu reaksiyonda polisülfür atomundaki sülfürün (S^0), ancak 0, -1 değerliğine sahip olduğu durumda indirgendiği belirlenmiştir. Siyanürdeki karbon atomu 2^+ 'den 3^+ değerliğine oksitlenir. Polisülfid ve tiyosülfatın siyanür ile reaksiyonu sonucu tiyosiyanatın oluşumu aşağıdaki reaksiyonlara göre gerçekleşmektedir(18).



Siyanür ve tiyosiyanat çelik borularda korozyona ve çökeltilere sebep olmaktadır. Bundan dolayı siyanür ve tiyosiyanat içeren atıksuların arıtımı için arıtım yöntemlerinin geliştirilmesi önemli bir konudur. Endüstriyel atıksularda Cu, Zn, Ag gibi metallerin bulunması halinde siyanür ve tiyosiyanat kompleksleri oluşabilmektedir. Eğer atık suda tiyosiyanat-metal kompleksleri mevcut ise arıtım yapılırken bu durumun dikkate alınması uygun olacaktır.

1.3. Tiyosiyanatın Toksisitesi

Memeli hayvanların süt, salya ve idrarları ile ayrılmış bitkisel atıklar, tiyosiyanatın doğal kaynaklarını oluşturmaktadır. Endüstriyel proses çıkışlarında önemli bir kirletici olarak çevreye bırakılan atıksulardaki tiyosiyanat iyonları mevcut diğer kirleticilerin ayrıştırılması sonucunda oluşan ürünler ile etkileşmekte, doğal su fauna ve florası üzerine olumsuz etkiler göstermektedir. Tiyosiyanat iyonu, siyanür iyonuna göre daha az toksiktir. Canlılar üzerinde baş dönmesi, deride kızarıklık, burun sızıntısı, mide bulantısı ve kusma

gibi kronik etkilere sebep olmaktadır⁽²⁴⁾. Kuvvetli bir asit olan HSCN canlılar üzerinde öldürücü etkiye sahiptir. Bunun yanısıra, NaSCN, KSCN, NH₄SCN en yaygın toksik tiyosiyanat bileşikleridir. Tiyosiyanat derişiminin canlıların kan sıvısında 15 mg/100ml üzerinde olması durumunda ölümlle sonuçlanabilecek toksik etki görölmektedir⁽²⁵⁾. Fare ve benzeri kemiriciler için zehirlilik dozu, LD₅₀ 500-1000 kg⁻¹ 'dır⁽¹⁾.

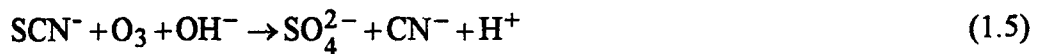
1.4. Tiyosiyanatın Arıtım Teknolojileri

Tiyosiyanat iyonunun arıtımı için günümüzde kullanılmakta olan çeşitli arıtım metodları vardır. Bunlar; elektrolitik ayrıştırma, biyolojik oksidasyon, ters osmoz, iyon değiştirme, metal tuzları ile çöktürme, kimyasal oksitleyiciler ile (O₃, Cl₂, H₂SO₅ ve H₂O₂ gibi) oksidasyon, çözücü ekstraksiyonu, katalitik ve termal oksidasyondur.

Endüstriyel proseslerden tiyosiyanat iyonlarını uzaklaştırmak için biyolojik olmayan çok az çalışma yapılmıştır. Bu amaçla, atıksulardan tiyosiyanat iyonlarını gidermek için 1960 yılında bir patent çalışması yapılmış, bu prosesin pahalı olması nedeni ile daha ayrıntılı bir prosesin geliştirilmesi gerektiği kanısına varılmıştır⁽²⁶⁾.

1.4.1. Kimyasal Oksidasyon

Tiyosiyanatın kimyasal oksidasyonu için ozon (O₃), hidrojen peroksit (H₂O₂), klor (Cl₂), ve peroksisülfirik asit veya Karos asidi (H₂SO₅) gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır. Kimyasal oksidasyon işleminde ortaya çıkan en önemli sorun, prosesin tiyosiyanatı son ürünlere tam olarak oksitleyememesidir. Oksitleyici olarak ozonun kullanılmasının avantajı arıtım esnasında herhangi bir katı maddenin ilave edilmeyişidir. Zn, Ni ve Cu tiyosiyanat kompleksleri, ozonlama ile kolaylıkla giderilebilir. Bir kok fabrikası atıksularında tiyosiyanat ve amonyak yarı kesikli çalışan bir reaktörde ozonlandığında, tiyosiyanat iyonlarının tamamen siyanür iyonlarına dönüştüğü ve pH = 7 'de 82 mg/dak. ozon dozunun gerektiği saptanmıştır⁽²⁷⁾. Kok fabrikası atıksularında bulunan tiyosiyanat iyonları laboratuvar koşullarında pH = 9.3 - 10.2 arasında, aşağıdaki reaksiyona göre ozonlanarak 0.01 mg/l 'in altına düşürülebilmıştır⁽²⁸⁾.



Bazı inorganik peroksitler, O_3 ve $(O_3+H_2O_2)$ heterojen ve homojen şekilde karıştırılarak atıksulardan tiyosiyanat oksitlenerek uzaklaştırılmıştır⁽²⁹⁾.

1.4.2. Elektrolitik Parçalama

Yüksek derişimlerde tiyosiyanat içeren atıksuların elektrokimyasal olarak etkili bir şekilde arıtımı mümkündür. Düşük akımlarda, $2.5 A/m^2$, 100 dakika elektroliz süresi ve paslanmaz çelik anodlar kullanıldığında, bakır, siyanür ve tiyosiyanat giderme verimlerinin sırasıyla %94, %99, %85 olarak gerçekleştiği belirlenmiştir^(30,31). Elektroflotasyon ile atıksulardan tiyosiyanat, Fe-Cu, Fe-kok, Mg-C ve Al-C elektrod çiftleri kullanılarak etkili bir şekilde giderilmiştir⁽³²⁾.

Metalurji ve kömür koklaştırma prosesleri atıksularından tiyosiyanat, fenoller ve yağların biyolojik arıtımını takiben, elektrokimyasal arıtım işlemleri kullanılarak pH = 5 'de, asitleme işlemi sonucu, $Fe(OH)_3$ ile tiyosiyanat çöktürülerek uzaklaştırılmıştır⁽³³⁾. Elektrokaplama atıksularından siyanür ve tiyosiyanat iyonlarının etkili bir şekilde giderildiği saptanmıştır^(34,35,36). Petrokimya endüstrisi atıksularının elektrokimyasal oksidasyonu ile 90 dakika süresince $40 mA/cm^2$ ve 20 g/l NaCl kullanılarak arıtım sonucu, %93 fenol bileşiklerinin yanısıra tiyosiyanatın da %99 'nun giderildiği belirlenmiştir⁽³⁷⁾.

1.4.3. Biyolojik Metodlar

Aktif çamur, lagünler, döner biyolojik filtreler, akışkan yataklı filtreler, oksidasyon hendekleri, nitrifikasyon ve denitrifikasyon gibi biyolojik arıtım metodları ile tiyosiyanat iyonlarının biyolojik olarak arıtımı gerçekleştirilmiştir^(38,39,40,41).

Kok fabrikası atıksularından tiyosiyanat iyonları tek ve çift kademeli aktif çamur reaktörleri kullanılarak arıtılmıştır^(42,43,44,45,46,47,48). Mekanik arıtımı takiben sürekli çalışan geridönüşümlü aktif çamur sisteminde oluşan bir arıtım tesisinde, tiyosiyanat iyonlarının 20 gün sonunda 1 mg/l 'nin altına düşürülebildiği belirtilmiştir⁽⁴⁹⁾. Kömür gazifikasyon proses atıksularından tiyosiyanat iyonunun aktif çamur, koagülasyon, filtrasyon ve anyon değiştiriciden oluşan bir arıtım sistemiyle başarılı bir şekilde arıtılabileceği sonucuna varılmıştır^(50,51). Petrokimya prosesi atıksularının aktif çamur prosesi ile arıtım sonucu, tiyosiyanat derişiminin 1 mg/l 'nin altına indirilebileceği belirtilmiştir⁽⁵²⁾. Demir-çelik endüstrisinde önemli bir kirletici olan tiyosiyanatın aktif

çamur prosesi ile arıtımında çamur yaşının 6 günün altında olduğu sonucuna varılmıştır(13,53).

Aşağı akışlı tek ve çift kademeli akışkan yataklar ile kok fabrikası atıksularından tiyosiyanat iyonlarının giderilmesi üzerine yapılan çalışmalarda, tiyosiyanat giderme veriminin yüksek olduğu saptanmıştır(54,55,56).

Kok fabrikası atıksularından tiyosiyanat iyonu, nitrifikasyon, denitrifikasyon veya iki arıtım prosesinin birlikte kullanılması ile giderilebileceği yapılan araştırmalarla ispatlanmış, arıtım süresinin uzun olmasının yanısıra arıtım prosesinin kontrolünde zor olduğu belirtilmiştir(10,57,58,59,60).

Maden prosesi atıksularından tiyosiyanat iyonlarının sıcaklığın uygun olması durumunda, oksidasyon hendekleri ile arıtımı, soğuk mevsimlerde ise lagünler yardımıyla arıtımında ortama nutrient olarak fosfat ilavesi sonucunda mümkün olacağı saptanmıştır. Her iki arıtım prosesinde de hidrolik kalış süresinin 10-20 gün olduğu bulunmuştur(61,62). Altın madeni atıksularındaki, tiyosiyanat iyonlarının döner biyolojik filtre prosesi ile arıtılmasında %95 'in üzerinde bir arıtım verimi elde edilmiştir(63,64). Araziye boşaltılan endüstriyel katı atıklardan tiyosiyanatın anaerobik koşullar altında arıtılabilirliği araştırılmıştır(65).

Altın madeni prosesinden açığa çıkabilecek siyanür ve tiyosiyanatın arıtılmasında biyolojik arıtım teknolojilerinin yanısıra sıvı membran teknolojisi gibi diğer arıtım alternatiflerinin değerlendirilerek tesisin kurulması ve işletilmesi açısından isabetli olacaktır.

Tiyosiyanat iyonunun biyolojik arıtım prosesleri ile arıtımında *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas paucimobilis*, *Thiobacillus thiocyanoxidans*, *Thiobacillus* ve *Arthrobacter* ve karışık mikroorganizma kültürleri kullanılmıştır(66,67,68,69,70,71,72). Sentetik olarak hazırlanan atıksulardan siyanür ve tiyosiyanat iyonlarının giderilmesi için laboratuvar ölçeğinde bir biyolojik arıtım sistemi kurulmuştur. Mikroorganizma büyüme ve tiyosiyanat giderme veriminin Monod Kinetik Modeline uymadığı halde, siyanür gideriminin bu modele uygunluk gösterttiği saptanmıştır(73). Diğer bir çalışmada aktif çamur prosesi ile tiyosiyanatın giderilmesi sonucu elde edilen kinetik sabitler hesaplanmış, bu arıtımda Monod Kinetik Modelinin geçerli olduğu görülmüştür(74). Oksijenli ve oksijensiz aktif çamur prosesleri ile atıksulardan tiyosiyanat giderme hızının Michaelis-

Menten Kinetik Modeli ile ifade edilebileceği, 2.2 gTOC/gNO₂-N/NO₃-N ve hidrolik kalış süresinin 15 gün olduğu bulunmuştur^(75,76).

Atıksulardan tiyosiyanat iyonlarının giderilmesi için kullanılan biyolojik arıtım metodlarında dikkate alınması gereken bazı noktalar mevcuttur. Yüksek derişimlerde mikroorganizmalar için toksik olabilen tiyosiyanatın arıtımında mikroorganizmaların ortama adaptasyonlarının uzun sürmesinin yanısıra arıtım proseslerinin işletme zorlukları vardır. Ayrıca arıtımda, reaktör boyutlarının büyümesi, sıcaklık ve pH gibi parametreler de etkili olmaktadır.

1.4.4. Diğer Arıtım Prosesleri

Atıksulardan tiyosiyanat iyonlarının giderilmesi için anyon değiştirici reçineler, metal kompleksleri şeklinde çöktürme ve tersosmoz gibi metodlar kullanılmıştır. Bu metodlar içinde ençok kullanılan anyon değiştirici reçineler ile tiyosiyanat iyonunun uzaklaştırılmasıdır. Kinolin ve pridin grupları içeren divinil benzen-styren-çoklu polimer tipindeki anyon değiştiriciler kullanılarak atıksulardan tiyosiyanat iyonları etkili bir şekilde uzaklaştırılmıştır⁽⁷⁷⁾. Değişik kimyasal yapıdaki anyon değiştirici reçineler ve bunların karışımları kullanılarak atık sulardan siyanür ve tiyosiyanat giderilmiştir^(78,79). Atıksularda bulunan tiyosiyanat zayıf bir anyon değiştirici ile adsorbe edilerek geri kazanılmıştır. Tiyosiyanat iyonu, reçinenin kimyasal yapısının bozulmasına neden olması ve iyon değiştiricilerin rejenerasyonunun zorluğu nedeniyle, iyon iyon değiştirici ile arıtımın ekonomik olmadığı düşünölmektedir.

Tersosmoz ile atıksulardan güvenli bir şekilde tiyosiyonat geri kazanımının enerji tasarrufu açısından ekonomik olabileceği belirtilmiş, bunun için tiyosiyonat derişimi sistemde azalmaksızın besleme yapılarak rejenerasyon işleminde %10-70 'lik NaCl kullanılmıştır⁽⁸⁰⁾. Kömür gazifikasyon prosesi atıksularından fenol, tiyosiyanat, NH₃ gibi toksik bileşikler tersosmoz prosesiyle arıtılmıştır⁽⁸¹⁾.

Cu(I) iyonları içeren asidik elektrokaplama endüstri atıksularından tiyosiyanat, 2mg/l 'nin altına düşürölebilmiştir⁽⁸²⁾. Diğer bir çalışmada ise, tiyosiyanat çözeltisi içine 200 mesh Raney bakırı (içinde %3.8 Al atılarak), üç saat boyunca havalandırılarak tiyosiyanat iyonlarının %90 'nı giderilebildiği tesbit edilmiştir⁽⁸³⁾.

1.5. Sıvı Membran Teknolojisi

Membran iki faz arasında yarıgeçirgen bir engel olup, moleküller bu yarıgeçirgen engelden geçerek membranın diğer tarafına taşınmaktadır. Bu engel genellikle çok spesifik bir film tabakası şeklindedir. Birbirine karışmayan fazlar arasındaki film tabakası, membran görevi yapmaktadır. Bir membran proses fiziksel olarak üçüncül bir faz tarafından (membran faz) ayrılan iki ana faz arasında bulunmaktadır. Aslında membran, iki faz arasındaki ara yüzeydir. Membran faz ya homojen bir faz veya fazların heterojen bileşkesidir. Membran faz bir veya birden çok fazdan oluşabilmektedir. Bir membran prosesde iyonların taşınımı bu fazlar arasındaki membran yardımı ile olmaktadır.

Membran prosesler ayırma işlemlerinde sıkça kullanılır ve genellikle ayırma prosesleri olarak bilinirler. Ayırma biliminde bilinen ilk konvansiyonel ayırma işlemleri, çözücü ekstraksiyonu ve iyon değiştirmedir. Konvansiyonel ayırma işlemlerinin yanısıra; ultrafiltrasyon, hiperfiltrasyon, mikrofiltrasyon, tersosmoz, dializ, elektrodializ ve sıvı membranlar en önemli ayırma prosesleri olarak kabul edilmişlerdir.

Moleküllerin ve iyonların ayrılmasında son yıllarda yeni ve önemli teknolojik gelişmeler üzerinde yapılan çalışmalar dikkat çekmektedir. Molekül ve iyonların taşınımında polimerik ve sıvı membranların sıkça kullanıldığı bilinmektedir. Polimerik membranların, enerji giderlerinin fazlalığı, düşük akı ve seçicilik gibi özelliklerinden dolayı kullanımlarının kısıtlı olduğu görülmektedir. Bu durum polimerik membranların endüstriyel kullanımını güçleştirmektedir. Membran proseslerin konvansiyonel ayırma proseslerinden farkı; teknik açıdan basitlik sağlamaları, tesis boyutlarının küçük olması, yüksek verim, işletme kolaylığı ve kimyasal madde kayıplarının az olmasıdır. Ayırma prosesleriyle ilgili teknik özellikler Tablo 1.3 'de görüldüğü gibidir(84,85,86).

Son yıllarda yapılan araştırmalar, daha etkili ve seçici membran proseslerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Diğer önemli bir nokta polimerik membranların kalıcı etkilere sahip olmalarından dolayı, sıvı membranlar üzerine yapılan araştırmalar gelecek için ümit vericidir. Sıvı membranların, yüksek seçiciliğe sahip olmalarının yanısıra, yüksek akı ve ayırma verimlerinin yüksek oluşu teknolojik uygulamaları açısından çok önemlidir.

Tablo 1.3. Ayırma Prosesleriyle İlgili Teknik Özellikler

Proses	Ayırma İşlemi	Membran tipi	İtici kuvvet
Ultrafiltrasyon	perdeleme etkisi	asimetrik poroz membran	basınç (0.5-10 bar)
Hiperfiltrasyon	difüzyon ve çözünürlük	asimetrik çözünür membranlar	basınç (50-100 bar)
Dializ	difüzyon	simetrik poroz membranlar	derişim gradyandı
Elektrodializ	iyon yükleri	iyon değiştirici membranlar	elektriksel potansiyel farkı
Gaz ayırma	difüzyon ve çözünürlük	homojen ve poroz simetrik membranlar	basınç ve derişim gradyandı
Sıvı membran	difüzyon ve reaksiyon	çoklu emülsiyonlar, genellikle desteksiz sıvı membranlar, bulk sıvı membranlar	derişim gradyandı, birlikte ve zıt taşınım çekim etkileri

Sıvı membran teknolojisi; çevre, kimya ve gıda mühendisliği, organik ve analitik kimya, fizyoloji, biyoteknoloji, biyotıp gibi bir çok sahada önemli uygulama alanına sahiptir. Bu sahalarda, gazların temizlenmesi ve saflaştırılması, organik bileşiklerin giderilmesi, metal geri kazanımı, toksik bileşiklerin giderilmesi, enzimlerin ayrılması ve fermentasyon ürünlerinin eldesi gibi, sıvı membran teknolojisinin çok geniş uygulamalara sahip olduğu görölmektedir.

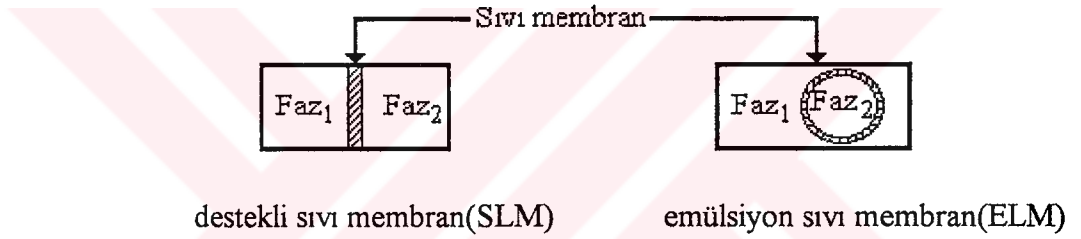
1.5.1. Sıvı Membran Tipleri

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

Sıvı membran proseslerde, bir fazdaki bileşenlerin itici bir güç ile diğer bir faza taşınması söz konusu olup, burada taşıyıcı güç, genellikle derişime bağlı olarak ifade edilebilen

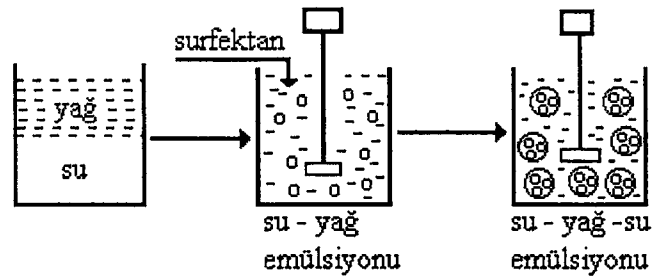
Sıvı membran proseslerde, bir fazdaki bileşenlerin itici bir güç ile diğer bir faza taşınması söz konusu olup, burada taşıyıcı güç, genellikle derişime bağı olarak ifade edilebilen potansiyel gradyanıdır. Ayırma işlemi, iyonların sıvı film tabakaya difüzlenebilirliği ve bu tabakadan diğer faza taşınımı ile gerçekleşmektedir.

Esas olarak üç farklı tipte sıvı membran vardır^(87,88). Birinci tip sıvı membran, immobilize sıvı membran (ILM) yada destekli sıvı membran (SLM) olarak adlandırılır. Herhangi bir organik çözücünde çözülen taşıyıcı moleküller bu destek içindeki porlara emdirilir. Porlu yapı, iki sıvı faz arasında (Faz₁ ve Faz₂) destek görevi yaparak fazların birbirine karışmasını engellemektedir. Şekil 1.2 'de destekli sıvı membran şematik olarak gösterilmiştir^(89,90,91).



Şekil 1.2. İki Farklı Tipte Sıvı Membranın Şematik Görünüşü

İkinci tip sıvı membran, emülsiyon sıvı membran olup, birbirine karışmayan fazlardan oluşmaktadır. Faz₁ 'deki iyonlar sıvı içindeki emülsiyon zerreciklerindeki Faz₂ 'ye taşınmaktadır. Şekil 1.2 'de emülsiyon sıvı membran şematik olarak gösterilmiştir. Faz₁ içindeki emülsiyon zerrecikleri bir dizi işlem takip edilerek hazırlanabilir. Emülsiyon sıvı membranın hazırlanışı ise Şekil 1.3 'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Emülsiyon Tipi Sıvı Membranların Hazırlanışı

Burada, birbirine karışmayan fazlar (örneğin su ve yağ gibi) belli bir süre 30.000 rpm gibi yüksek karıştırma hızlarında karıştırılarak emülsiyon zerrecikleri oluşturulur. Bu damlacıkların çapı yaklaşık 0.5-10 µm arasında değişmektedir. Emülsiyon zerrecikleri bir surfaktan ilave edilerek stabil hale getirilmiştir. Su/yağ emülsiyonu bu şekilde hazırlanabilir. Emülsiyon; su/yağ/su emulsiyonu sulu fazı içine alabilecek daha büyük bir reaktöre doldurulur, bu düşünceye göre yağ fazı sıvı membran olmaktadır^(92,93).

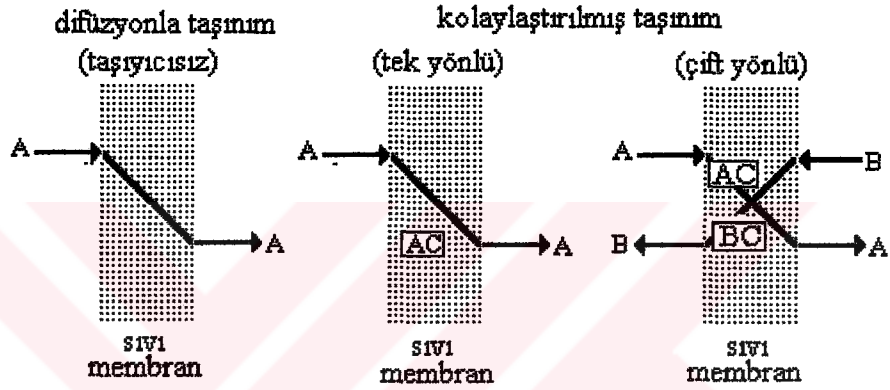
Üçüncü tipteki sıvı membran ise, bulk (yığın) membrandır. Bir bulk organik faz (yığın organik faz) iki sulu fazı birbirinden ayırmaktadır. Organik faz içinde iyonların taşınımını kolaylaştırmak için bazen taşıyıcı moleküller kullanılmaktadır. Sulu fazların birinde, taşınması istenen iyonlar bulunmaktadır. Bu sulu faz genellikle donör (verici) veya kaynak faz olarak adlandırılmaktadır. Diğer sulu faz ise akseptör (yakalayıcı) faz olarak bilinir, iyonların bu faz içindeki derişimleri zamanla artmaktadır. Kısaca verici faz ile yakalayıcı faz arasında bulunan sıvı organik membran yardımıyla iyonlar verici fazdan yakalayıcı faza taşınmaktadır^(94,95).

Sıvı membran faz için çözünürlük, sistemin stabilitesi açısından önemli bir faktördür. Bazı sıvı membranlar, oldukça düşük seçiciliğe sahip olduğundan, ancak spesifik uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Seçicilik, sıvı fazı (Faz₁) oluşturan bileşenlerin dağılım katsayılarının farklılığından kaynaklanmaktadır. Bileşenler şayet benzer ise bu farklılıklar pek yüksek değildir. Bileşenlerin dağılım katsayıları, bileşenlerin kıyaslanabilir boyuttaki difüzlenebilirlik ve çözünebilirlikleri arasındaki farklılıktan tayin edilmektedir. Bu fark genellikle çok büyük olmaktadır. Sıvıya taşıyıcı molekül ilave edilerek daha yüksek seçicilikler elde edilebilmektedir.

1.5.2. Sıvı Membran Proseslerinde Taşınım Tipleri

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

Sıvı membran sistemlerinde iyonların taşınımı için üç tip taşınım mekanizması mevcuttur. İyonların taşınımında, taşıyıcı olmaksızın veya sadece difüzyonla taşınımın yanısıra, taşıyıcı kullanılarak gerçekleştirilen tek (uncoupled) ve çift (coupled) yönlü taşınım sözkonusudur. Şekil 1.4. 'de difüzyonla ve kolaylaştırılmış taşınım (facilitated transport) arasındaki fark gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi A bileşeni, taşıyıcı olmaksızın taşınabilmektedir. Bu durumda A bileşeni difüzyonla taşınmıştır.



Şekil 1.4. Sıvı Membran Proseslerinde Taşınım Tipleri

Kolaylaştırılmış veya taşıyıcı ortamlı taşınımında, AC kompleksindeki bileşen A ve taşıyıcı C, membran-sulu faz arayüzündeki film tabakadan aynı zamanda membranın içine difüze olmaktadır. Tek yönlü taşınımında çözelti ile taşıyıcı arasında geridönüşümlü bir reaksiyon vardır. Diğer bileşenler çiftleşme reaksiyonu göstermezler ve reaksiyon sıvı fazın her tarafında homojen bir şekilde meydana gelmektedir. Bu durumda aşağıdaki reaksiyon denklemi yazılabilir.



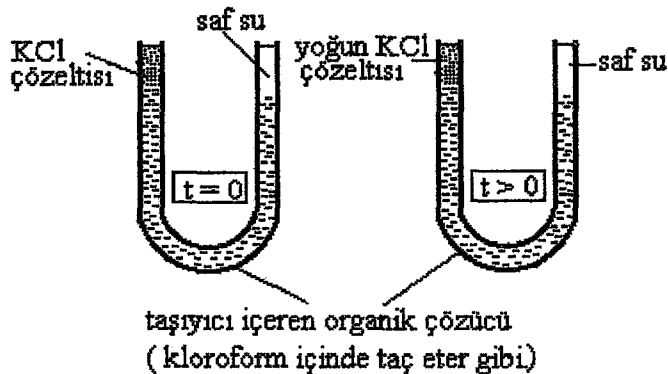
Çift yönlü taşınım olayında ise geridönüşümlü reaksiyonlar ile iyonların taşınımı sağlanmaktadır. Burada taşıyıcı, iyonların değişimini sağlayan bir vasıtasıdır. Reaksiyon normalde sıvı-membran ara yüzündeki film tabakasında meydana gelmektedir. Çünkü taşıyıcı-iyon kompleksi ara yüzeydeki film tabaka içinde çözünmez.

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



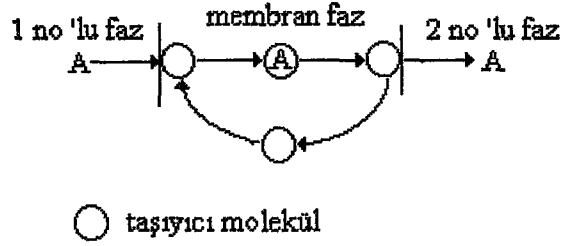
Çift yönlü taşınım için iki farklı tipte taşınım sözkonusudur. Birincisi, taşınım olayında, bileşenler aynı yöne doğru hareket etmektedir. Bu taşınım tipi tek yönlü bir taşınım olup, sulu çözeltideki iyonların (anyon veya katyon) sadece biri taşınmaktadır. İkinci tip taşınım ise, bileşenler zıt yöne doğru hareket etmektedir (Şekil 1.4). Bu yüzden dolayı ikinci tip taşınım olayı çift yönlü taşınım olarak bilinir. Çift yönlü taşınım, sulu çözeltideki iyonların (anyon ve katyon) karşılıklı taşınımı ile olmaktadır.

Çift yönlü taşınım olayı için Şekil 1.5 'de gösterilen U tüpü deneyi iyi bir örnektir. U borusunun en alt kısmında kloroform gibi sudan daha yoğun bir organik çözücü, bir koluna KCl çözeltisi, diğer koluna ise saf su doldurulmuştur. Organik membran faz, tuz çözeltisine karşı yüksek affiniteye sahip taç (crown) eter gibi bir taşıyıcı içermektedir. Taç eter potasyum iyonu ile kompleks oluşturmaktadır. U borusunun iki kolu arasında derişim farkı olduğundan, KCl çözeltisindeki iyonlar saf su fazına difüze olacaktır. Organik membran fazda taşıyıcı bulunduğu halde, organik fazdaki tuzun çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle iyonların taşınımı çok düşük olmaktadır. Potasyum iyonu taşıyıcı yardımıyla U borusunun bir kolundan diğer koluna taşınmış olacaktır. Belli bir zaman sonunda ($t > 0$) saf su fazında potasyum iyonu derişimi artacaktır. Böylece potasyum iyonlarının bir taşıyıcı ile kolaylaştırılmış taşınımı sağlanacaktır.



Şekil 1.5. U borusu Deneyi ile Kolaylaştırılmış Taşınım

Çift yönlü taşınımında kompleksliğin aşılması için zıt fazdaki bileşenin yüksek derişimde olması gerekmektedir. Çift yönlü taşınımında organik faz içindeki taşıyıcı molekülün iki faz arasında iyonların taşınımını nasıl gerçekleştirdiği şematik olarak Şekil 1.6 'da gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Çift Yönlü Taşınımın Şematik Olarak Görünüşü

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

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

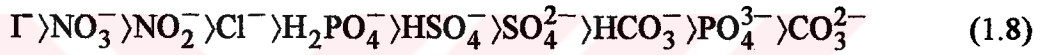
Taşıyıcı destekli taşınımın temel özelliklerinden biri kompleksleşme reaksiyonunun geridönüşümlü oluşudur. Aksi takdirde tüm taşıyıcı moleküller sulu çözeltideki iyonlar ile kompleks oluşturarak membran fazda birikecektir. Çözelti ve taşıyıcı arasındaki ilgi (afinite) önemli ölçüde değişim göstermektedir. Çözelti taşıyıcı arasında yüksek bir afinite gösteren güçlü komplekslerin bozunabilirliği zor ve aynı zamanda düşüktür. Diğer taraftan, çözelti taşıyıcı arasındaki düşük bir afinite gösteren komplekslerin bozunması daha kolaydır. Bu durumda sistem için bir optimum durumun bulunması gerekmektedir. Şekil 1.6 'da şematik olarak gösterilen A iyonunun taşınmasında iki önemli etken rol oynamaktadır. Bu etkenler aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

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

b) Membrandan moleküllerin difüzyonu.

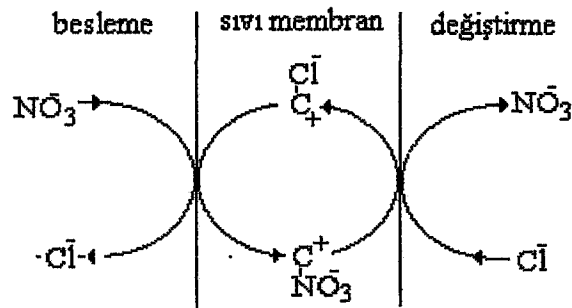
Çift yönlü taşınım prosesinde kütle transferi kimyasal reaksiyonla olmaktadır. Proses için kimyasal reaksiyon, kompleks oluşumu ve kompleksliğin bozulması ile ifade edilebilir.

Kolaylaştırılmış taşınımdaki iyonların taşınmasında, farklı taşıyıcı vasıtalar kullanılmaktadır. Eşitlik (1.8) 'de verilen anyonlar için, üçüncül aminler ve kuaterner amonyum tuzları uygun kompleks yapıcı maddelerdir. Anyon ve anyon değiştirici arasındaki affinite, anyonun yük yoğunluğu ile saptanmakta olup, sırasıyla anyonun boyutu ve değeri ile ilişkilidir. Çeşitli anyonlar ile kuaterner amonyum tuzları arasında affinite aşağıdaki şekilde tesbit edilmiştir⁽⁹⁶⁾.



Anyonların taşınımı için, kuaterner amonyum tuzları ile nitrat iyonlarının çift yönlü taşınımı örnek verilebilir. Nitrat anyonunu seyreltik çözeltilerden uzaklaştırmak için, çözeltildeki diğer bileşenin (klorür iyonu) taşıyıcı için nitrata göre daha düşük affiniteye sahip olması gerekmektedir. Ancak bu affinite çok düşük olması halinde kompleksliğin bozulması zorlaşmaktadır. Klorür iyonu, nitrat iyonu ile çok kolay yer değiştirmektedir. Besleme fazındaki nitrat iyonu klorür iyonu ile, değiştirme fazındaki klorür iyonunda nitrat iyonu ile yer değiştirmektedir. Bu durum Şekil 1.7 'de gösterilmiştir.

Nitrat iyonu kendi itici gücüne karşılık taşınmaktadır. Bu prosesde oluşan itici kuvvet membran yüzeyinde klorür iyonu derişiminin büyük olmasından meydana gelmektedir.



Şekil 1.7. Çift Yönlü Sıvı Membran ile Nitrat İyonlarının Taşınımı

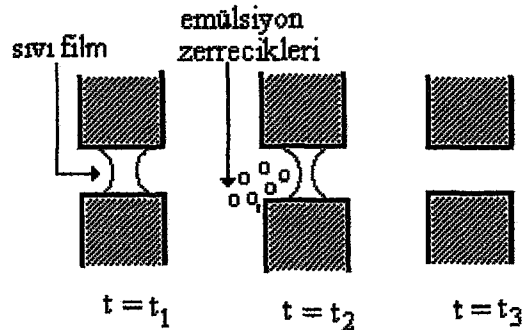
Bu olayın denge reaksiyonu aşağıdaki şekilde yazılabilir.



Her ne kadar nitrat iyonu ile taşıyıcı arasındaki affinite, klorür iyonuna göre fazla olsada, değiştirme, faz membran arayüzeyinde kompleksliğin bozulması, klorür iyonu derişiminin yüksek olmasından ileri gelmektedir.

Sıvı membran sistemlerinde kullanılan sıvı membranlar genelde üç ana bileşenden meydana gelmektedir. Bu bileşenler, membran materyali, organik çözücü ve taşınım işlemi kolaylaştıran taşıyıcı bileşiklerdir.

Destekli sıvı membranlarda serbest sıvı film çok stabil olmadığından porlu yapıdaki membran fazlar arasında destek görevi yapmaktadır. Böyle bir destek olduğu halde sıvı membranın belli bir süre sonra stabilitesi bozulacaktır. Destekli sıvı membranların kısa sürede stabilitelerinin bozulması onların en büyük dezavantajıdır. Stabilitenin bozulmasının başlıca nedeni organik fazın emülsifikasyonudur. Bu durum Şekil 1.8 'de gösterildiği gibidir. Besleme çözeltisi, organik faz ara yüzeyi boyunca aktığında organik fazdan ayrılan küçük zerrecikler oluşabilir. Bu küçük organik faz zerrecikleri (emülsiyon zerrecikleri) organik fazdan dışarıya doğru difüzyonlanmakta veya organik fazın sulu faz içinde dağılmasına neden olmaktadır. Bu yüzden destekli sıvı membranlarda emülsiyon oluşumunu engellemek için deney koşullarının iyi optimize edilmesi gerekmektedir.



Şekil 1.8. Destekli Sıvı Membranlarda Organik Fazın Emülsifikasyonu

Sıvı fazın jelleşmesi sonucu stabilite iyileştirilebilir. Burada jelleşmenin anlamı, sıvı filmin yüksek derecede şişmiş polimer özelliği göstermesidir. Oluşan jel sıvıdan daha fazladır. Düşük çözücü derişimlerinde, sıvı faza az miktarda polimer ilave edilerek jelleşme sağlanabilir. Destekli sıvı membran prosesleri için en yararlı polimerlerin polivinil klorür, poliakril nitrit ve polimetilakrilatların olduğu saptanmıştır⁽⁸⁷⁾.

Bundan dolayı, iyonların destekli sıvı membranlar ile taşınımında uygun kimyasal özelliklere sahip membran materyalleri seçilmelidir. Farklı kimyasal özelliklere sahip polivinil florid ve polipropilen tipi destekli membranlar iyonların taşınımı için genellikle en stabil membranlardır. Bunların dışında, selüloz asetat polisülfonat tipi materyallerde membran materyali olarak kullanılmaktadır. Destek maddelerinin kullanımında optimum bir destek ve akı elde etmek için, membran materyallerinin yüksek bir poroziteye ve toplam akıya sahip olmaları gerekmektedir. Porozitenin yanısıra membran kalınlığı da geçirimsizlik üzerinde etkilidir. Çünkü akı membran kalınlığı ile ters orantılı olarak değişmektedir. Bundan dolayı, membran kalınlığının küçük olması önerilmektedir. Yinede membran kalınlığı azaldığında, bu iki etki birbirine zıt olduğundan kütle aktarım sayısı azalmaktadır. İki zıt etki, taşınım sisteminde etkili ise, sistem koşullarına bağlı olarak optimum bir noktanın oluşması gerekir. Kütle aktarım sayısı büyük olduğunda, kompleks oluşum hızlarında yüksek olmaktadır. Toplam akı membran yüzeyinden iyonların difüzyonla taşınımı sonucunda saptanabilir⁽⁸⁷⁾.

1.5.3. Sıvı Membran Proseslerinde Kullanılan Taşıyıcılar

Kolaylaştırılmış taşınımında taşıyıcının seçimi önemli bir faktördür. Taşıyıcı, çözeltilerden birine göre çok özel ise, iyonların taşınımında yüksek seçicilikler elde edilir. Seçiciliğin etkisi dağılım katsayıları ile belirtilir. Gerçekte her taşıyıcının çözücüsünde spesifik olduğundan taşıyıcının seçimi zordur.

Sıvı membran sistemi için uygun taşıyıcının seçiminde sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarından faydalanılır. Gerekli bilgiler daha çok çözücü ekstraksiyonu üzerine yapılan araştırmalardan saptanabilir. Örneğin; yapılan çalışmalar sonucu, sıvı çözeltilerden anyonların giderilmesi için kuaterner tuzlarının uygun olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, anyonlar için iyi bir taşıyıcı olan kuaterner tuzlarının seçiminde bir çok faktör önemli olmaktadır. İyonların taşınımında taşıyıcı olarak kuaterner tuzlarının ekstraksiyon

verimi üzerinde, kuaterner tuzunun yapısında bulunan, merkezi atomu, karbon zincir uzunluğu ve gruba bağlı anyonun etkili olduğu saptanmıştır⁽⁹⁷⁾.

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

a) İyonların taşınımında yüksek akılar elde edildiğinde, taşıyıcılar önemli olmaktadır. Taşıyıcının taşıma kapasitesini artırması ile, sıvılar için yüksek difüzyon katsayıları ortaya çıkmaktadır. Bu iyonların taşınımı için avantajlı bir durumdur. Ancak, polimerik membranlarda taşıyıcı kullanılmaksızın da çok büyük akılar elde edilebilmektedir.

b) Seçici iyon ayırımlarında çok özel taşıyıcılar kullanılmaktadır. Kompleksleşme reaksiyonuna dayanan seçiciliklerde, çözülebilirlik ve difüzyona dayanan ayırımlar sonucu daha etkili bir ayırım sağlanmaktadır. Gerçekte, bu yaklaşım düşük çözelti derişimleri için geçerlidir. Bu şartlar altında organik membran fazda, fazla miktarda taşıyıcı molekül mevcut olup, kompleksleşme reaksiyonu çok etkilidir (taşınımında, kompleks yapıcı taşıyıcının doygunluğundan kaçınılmalıdır). Bu olayın diğer ayırma proseslerinden farkı, taşınım olayında taşıyıcının az çözünmesi halinde sistemin iyi çalışmaması gibi bir sorun ortaya çıkmaktadır.

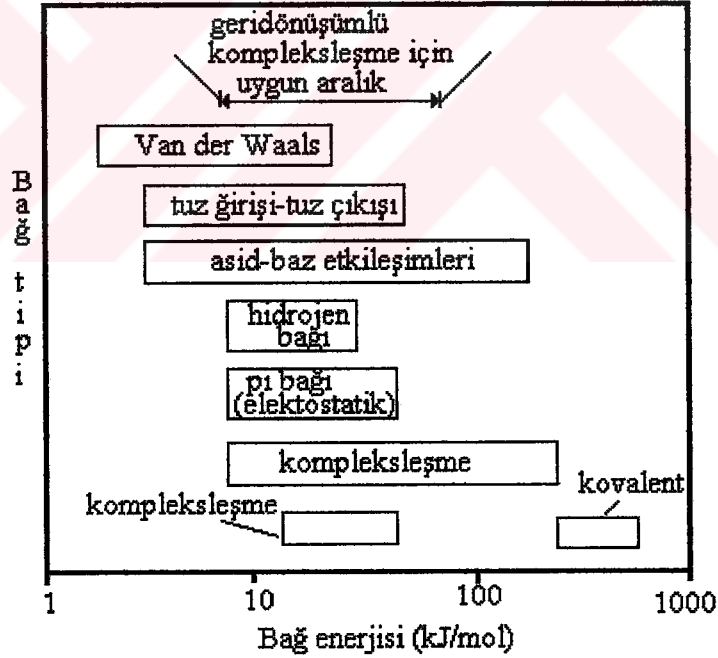
c) Sulu fazda bulunan iyonların seyreltik çözeltilerden taşınımı sonucu, membran fazın diğer tarafındaki fazda derişimlerinin artırılmasında taşıyıcılar önemli olmaktadır. Çift yönlü taşınımında bu olay gözlenmektedir. İyonlar, derişim gradyanına karşı taşındığından sonuçta yakalayıcı veya kabul edici fazda iyonun derişimi artmaktadır.

d) Ekstraksiyon işlemlerinde yeni sentezlenen taşıyıcılar sıkca kullanılmaktadırlar. Çözücü ekstraksiyonu işlemlerinde kullanılan taşıyıcılar genellikle pahalıdır. Sıvı membran proseslerinde taşıyıcıların düşük derişimleri kullanılmaktadır. Çünkü membran ve taşıyıcının yapısının uçucu olmaması halinde az çözücü gerekecektir. Sıvı membran sisteminde taşıyıcı kayıpları genellikle az olmakta; taşıyıcı, rejenerasyon işlemi sonucu tekrar kullanılmaktadır.

Sıvı membran taşınım sisteminde, çözelti-taşıyıcı arasındaki kompleks oluşum hızı, oluşan kompleksin besleme-membran faz ara yüzeyinde, film tabakada hızlı ve kuvvetli bir kompleks oluşturmasına bağlıdır. Oluşan bu kompleks membran yakalayıcı faz arasındaki film tabakada iyonu çok kolay ve hızlı bir şekilde yakalayıcı faza bırakmalıdır. Bundan

dolayı, taşınımında membran kalınlığı, özellikle iki sulu faz membran ara yüzeylerindeki film tabaka kalınlıklarının çok küçük olması gerekmektedir. Sonuçta, taşıyıcı çok fazla enerji gerekmeksizin geridöndürülür. Bu noktada bağ enerjisi ve bağ tipi önemli olmaktadır. Taşınım olayı için önemli olan bağ enerjisi ve bağ tipi arasındaki ilişki Şekil 1.9 'da gösterilmiştir⁽⁹⁸⁾.

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



Şekil 1.9. Ayrırma Proseslerinde Kimyasal Kompleks Oluşumu için Uygun Bağ ve Enerji Tipleri

İyi bir taşıyıcının önemli özelliklerinden biri, ikincil reaksiyonlara girmemesidir. Sulu fazda taşıyıcı, çözülmüş iyonlar ile rekabete girmektedir. Taşınması istenen iyonların

birini, diğere göre daha öncelikli taşımaktadır. Bu tip taşınım çift yönlü bir taşınım olup, rekabet halinde tercihli taşınım (competitive transport) olarak adlandırılmaktadır. Bu durum çözünen madde için, akı ve seçiciliğın her ikisine olan ilgiyi azaltır.

Taşıyıcının ikinci önemli özelliğı, geri dönüşümlü ve oluşan kompleksliğın bozulması gibi bir reaksiyon göstermesidir. Geri dönüşümlü reaksiyonlar prosesin zamanla iyon taşıma kapasitesini ve ömrünü azaltır.

Taşıyıcının diğere bir özelliğı ise, besleme faz ile organik çözücünün birlikte ekstraksiyonu işlemleri olup, bu durumda taşıyıcı kayıpları olmaktadır. Aynı zamanda bu durum sistem için zor bir işlem olmasından dolayı, prosesde aynı anda çözücünün ekstraksiyonu zararlı olabilmektedir. Kabul edici faz seyrelmiş ise, sıvı membran faz ile zamanla yer değıştirerek azalabilir. Bu problemler metal ekstraksiyon işlemlerinde çok fazla görülmektedir. Taşınım sisteminde bu problemler mevcutsa membranda yüksek osmotik basınç farkı ortaya çıkmaktadır(84).

Taşıyıcının önemli özelliklerinden sonuncusu, hızlı reaksiyon kinetiklerinin gözlenmesidir. Kompleksleşme ve değışim adımları difüzyonla sınırlandırılmış bölgede reaksiyon-denge reaksiyonları için, membranın işletilmesi açısından yararlı olmaktadır. Proses bu bölgede işletildiğı zaman seçicilik çok yüksektir.

Sıvı membran sistemlerinde kimyasal yapı ve özellikleri farklı taşıyıcılar kullanılmakta olup genel olarak aşağıdaki gibi beş grupta toplanabilir(85):

1. Bazik taşıyıcılar

- a) Birincil aminler (Primene JMT, dodesil amin, oktil amin)
- b) İkincil aminler (LA1, LA2, Adogen 283, difenil amin)
- c) Tersiyer aminler (Alamine 336, trihekzil amin, trifenil amin)
- d) Dördüncül aminler (Aliquat 336, Adogen 381, farklı kuarterner amonyum, fosfonyum ve arsenyum tuzları, farklı adogenler)

2. Çözünabilir taşıyıcılar

- a) Fosforik ve fosfonik asit esterleri (tributil fosfat, trioktil fosfonin oksit)
- b) Farklı alkoller, ketonlar, ester ve eterler (metil izobutil keton)

3. Asidik taşıyıcılar

- a) Karboksilik asidler (naphthenik ve versatik asidler)
- b) Alkil fosforik asidler (bis(2-etilhekzil)fosfat; DEHPA)

4. Asidik şelat yapıcı taşıyıcılar

- a) Hidroksimler (SME 529, LIX63, LIX64, LIX860, AcorgaP 5000,300)
- b) Okzim çıkarıcılar (Kelex 100, Kelex 120)
- c) p- diketonlar ve diğerleri (Hostarex DX16, LIX 54, LIX 34)

5. Taç eterler

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

1.5.4. Sıvı Membran Proseslerinde Kullanılan Organik Çözücüler

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

Sıvı membran proseslerinde kullanılan organik çözücünün sulu fazda çözünürlüğü, oldukça düşük olması gerekmektedir. Ayrıca organik çözücü, taşıyıcı ve taşıyıcı kompleksin herikisi içinde çözücü olmalıdır. Taşıyıcı ve taşıyıcı kompleks, bazı durumlarda organik fazın viskozitesini artırabilir. Bundan dolayı, sıvı membran sistemlerinde organik fazın viskozitesi bazen önemli bir faktör olabilmektedir. Viskozite genellikle difüzyon katsayısı üzerinde etkilidir. Viskozitenin difüzyon katsayısı üzerine etkisi Stokes-Einstein eşitliği ile belirtilir. Bu eşitlikten görülebileceği gibi difüzyon katsayısı (D), viskozite (η) ile ters orantılı olarak değişmektedir. Eşitlikte T sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve r (cm) molekül yarıçapıdır. Sıvı membran proseslerinde kullanılan bazı organik çözücülerin viskozite değerleri ile birlikte diğer bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 1.9 'da verilmiştir(99,100).

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (1.10)$$

Tablo 1.9. Sıvı Membran Sistemlerinde Kullanılan Bazı Organik Çözücülerin Fizikokimyasal Özellikleri

Organik çözücü	C	μ	n_D	η	δ_w
Benzen	2.284	0.000	1.498	0.885	0.080
Toluen	2.379	0.360	1.494	0.867	0.047
o-Ksilen	2.568	0.590	1.495	0.880	0.040
n-pentan	1.844	0.000	1.3575	0.626	-
n-hekzan	1.890	0.000	1.3750	0.659	0.0009 5
n-heptan	1.004	0.000	1.3878	0.888	-
n-oktan	1.948	0.000	1.3974	0.703	-
n-nonan	1.972	0.000	1.4054	0.718	-
n-dekan	1.993	0.000	1.4102	0.730	-
n-dodekan	2.016	0.000	1.4215	1.5050	-
n-tetradekan	2.037	0.000	1.4291	2.180	-
n-hekzadekan	2.052	0.000	1.4343	3.440	-
Diklorometan	9.170	0.000	-	1.317	2.000
Kloroform	4.90	1.100	1.444	1.489	0.800
Tetraklorometan	2.210	0.000	1.459	1.494	0.080
Nitrobenzen	34.820	4.220	1.550	-	0.190
Klorobenzen	5.708	1.690	1.523	1.106	0.049
Izopropilbenzen	2.383	0.326	1.491	0.862	-
Pentan-1-ol	13.90	1.630	1.408	0.815	-
n-oktanol	10.30	1.600	1.427	0.587	0.096
n-dekanol	8.100	1.630	1.408	0.830	0.008
sikloheksanol	15.00	1.920	-	0.942	3.600

C : dielektrik sabiti (20°C), μ : dipol momentini, η : viskozite (cP; 25°C),
 δ_w : suda çözünürlük (% w/w), n_D : sapma sayısı (refractive index) (20°C)

Sıvı membran proseslerinde kullanılan organik çözücülerin fizikokimyasal özelliklerinden biri olan çözünürlük parametresinin (δ), çözücünün yüzey gerilimi (γ), molekül ağırlığı

(M) ve yoğunluğa (D) bağlı olduğu saptanmıştır^(101,102). Bu eşitlikte, γ yüzey gerilimi (dyn/cm), M çözücünün molekül ağırlığı (g) ve D ise çözücünün yoğunluğudur (g/cm^3).

$$\delta = 3.75 \left[\frac{\gamma}{(M/D)^{1/3}} \right]^{0.5} \quad (1.11)$$

Bazı araştırmacılar ise, çözünürlük parametresinin birbirini etkileyen, dağılım kuvveti (δ_d), polarlık (δ_p) ve hidrojen bağı (δ_h) etkileri ile ilişkili olduğunu belirtmişlerdir⁽¹⁰³⁾.

$$\delta_h^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (1.12)$$

1.5.5. Sıvı Membran Teknolojisinin Endüstriyel Uygulamaları

Sıvı membran teknolojisinin endüstriyel proseslerde uygulanması son 15 yıl içerisinde ağırlık kazanmıştır. Başlangıçta birkaç endüstriyel proseste pilot tesis çalışmaları yapılmıştır. Özellikle endüstriyel proses atıklarının temizlenmesi ve bu atıklardan değerli bileşiklerin geri kazanımı gün geçtikçe önemli olması nedeniyle, arıtımda sıvı membran teknolojisinin gelecekte uygulanabileceğini göstermektedir.

Yaş fosforik asit prosesinden, di-2-etilhekzil fosforik asit (DEHPA) ve trioktil fosfin oksit (TOPO) gibi taşıyıcıların karışımı, parafin-aromatik hidrokarbon tipindeki organik çözücüler kullanılarak, emülsiyon sıvı membran (ELM) teknolojisi ile uranyum geri kazanılmıştır^(104,105). Sıvı membran teknolojisi ekonomik açıdan, ele alındığında çözücü ekstraksiyonuna göre çok üstün olduğu görülmektedir. Yukarıdaki çalışmada işletme maliyeti 40.20 \$/kgU₃O₈ iken çözücü ekstraksiyonu için bu değer 55.20-56 \$/kgU₃O₈ 'dir.

ELM teknolojisi ile bakır geri kazanılması için yapılan çalışmada, taşıyıcı olarak % 2.5 'lik *p*-hidroxime, %2 'lik iyonik olmayan bir surfektan ve organik çözücü olarak hidrokarbonlar kullanılmıştır⁽¹⁰⁶⁾. Prosesde iç fazda %20 'lik H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak tesisten yılda 2.7.10⁷ kgCu²⁺/yıl geri kazanılmış, işletmede %40 oranında tasarruf sağlanmıştır.

Avusturya Lenzing 'de tekstil fabrikası atıksularından düşük derişimlerdeki çinkonun giderilmesi amacıyla ELM teknolojisi kullanılarak, pilot tesisin altı ay süreyle işletilmesi sonucu 1000 m³/yıl atıksuyun, çözücü ekstraksiyonuna göre, sıvı membran tekniğı ile çok daha ekonomik bir şekilde artılabileceğı sonucuna varılmıştır. Tesiste özel ters akım kolonları kullanılmış, emülsiyonlar elektrostatik olarak ayrıldıktan sonra organik fazdan geri devir ile çinko kazanılmıştır⁽¹⁰⁷⁾. Aynı bölgede 1986 yılında ilk ticari tesis kurularak işletmeye alınmıştır. Atıksuyun ekstraksiyon kolonunda kalış süresi 20 dakikadan daha az olması halinde çinko 1 gZn²⁺/l 'nin altına düşürülebilmştir. Beslemenin 75-100 m³/saat olduğı ters akımlı ekstraksiyon kolonlarındaki (10m yüksekliğinde ve 1.5 m iç çapında) emülsiyonların içinde 50 gZn²⁺/l saptanmıştır⁽¹⁰⁸⁾.

Destekli sıvı membranlar (ILM) kullanılarak sulu çözeltilerden ticari olarak ters osmoz hollow fiber modülleri kullanılarak gümüş iyonları geri kazanılmıştır. Pilot tesiste besleme basınçları 414-824 kPa, besleme akış hızları 1.42-4.25 m³/saat ve sürüklenme hızları 0.114 m³/saattir⁽¹⁰⁹⁾.

Spiral şeklindeki modüllerden oluşan ILM prosesi ile havadan oksijen üretmek için, kobalt-tipi taşıyıcı moleküller ve düşük uçuculuğa sahip organik çözücüler kullanılarak havanın modüllerden bir kez geçişi sonucunda oksijenin %80-90 'nı kazanılmıştır⁽¹¹⁰⁾.

Ticari olarak, yaygın bir şekilde kullanılan tersiyer aminler gazyağında çözümlenerek polisülfö desteklerden oluşan hollow fiber membranlar ile kurulan bir pilot tesis ile atıksulardan uranyum ve krom gerikazanılma yoluna gidildiğı, ekstraksiyon ile 3.8.10³ m³/gün uranyumun gerikazanıldığı ve işletme maliyeti 0.80 \$/kg uranyum olduğı belirlenmiştir. Bu sonuç, çözücü ekstraksiyonu ve iyon değıştirme proseslerine göre maliyet açısından daha ekonomiktir⁽¹¹¹⁾.

Atıksulardan metal gerikazanımı için kullanılan ELM teknolojisinde, taşıyıcı doygunluğu ve çözücü kayıplarının minimuma indirgenmesi önemlidir. Bu durum maliyeti etkileyeceğinden proses dizaynında gözönüne alınmalıdır. Ancak sıvı membran teknolojisinin birçok sahada önemi anlaşıldığından gelecekte uygulama alanı bulacaktır. Yapılan laboratuvar ve pilot tesis denemeleri bu durumu doğrular niteliktedir.

1.5.6. Sıvı Membranlar ile Atıksulardan Anyon Giderme

Sıvı membran prosesleriyle, atıksulardaki organik ve inorganik yapıdaki toksik maddeler çok düşük derişimlere kadar giderilebilmektedir. Bu yüzden bu maddelerin atıksulardan uzaklaştırılması için sıvı membran proseslerin kullanımı düşüncesi gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır.

Sıvı membranlar ile hidrometalurjik proseslerden metal iyonlarının gerikazanımı çevresel kirliliğin önlenmesi açısından da önemlidir. Sıvı membran prosesleri ile katyonların ayrılması üzerine literatürde birçok çalışma vardır(112,113,114,115). Buna karşın, atıksulardan anyonların giderilmesi üzerine çalışma çok azdır. Yeraltı, yüzeysel ve atıksulardan anyonların giderilmesi üzerine yapılan araştırmalarda son yıllarda bir artış gözlenmektedir.

Sulu çözeltilerden kromat ve klorür iyonlarının sıvı membranlar ile çift yönlü taşınımı sağlanmıştır(116,117). Ayrıca farklı sıvı membran prosesleri ile sıvı çözeltilerden nitrat, fosfat ve klorür gibi anyonlar giderilmiştir(118,119,120,121,122,123,124). Sıvı membranlar ile $AuBr_4^-$, $AgBr_4^{3-}$ ve $PbBr_4^{2-}$ anyonları dibenzo-18-crown-6 taşıyıcı olarak kullanılmasıyla tercihli olarak taşınmıştır. Rejenere fazda tiyosülfat tuzlarının kullanılması halinde taşınım veriminin arttığı saptanmıştır(122).

Atıksulardan toksik bileşiklerin giderilmesi için daha avantajlı ve yeni teknolojiler geliştirme düşüncesi son yıllarda ağırlık kazanmıştır. Atıksuların artımında sıvı membran teknolojisinin kullanımında önemli ve ümit verici sonuçlar elde edilmiştir.

Bu amaçla, çeşitli endüstrilerden açığa çıkan ve çevrenin kirlenmesine neden olan tiyosiyanat iyonlarının giderilmesi için mevcut artım teknolojilerinin bazı dezavantajlarının olduğu gözlenmiştir. Sıvı membran teknolojisi ile atıksulardan tiyosiyanat iyonunun giderilmesi, daha önce araştırılmamış olması dikkate alınarak böyle bir araştırma konusu saptanmıştır. Yapılan çalışmanın amacı, sulu ortamdan sıvı membran sistemiyle tiyosiyanat iyonlarının taşınım kinetiğinin incelenmesidir. Tiyosiyanat iyonlarının çift yönlü taşınımı üzerine, sıcaklık, karıştırma hızı, taşıyıcı türü, taşıyıcı derişimi, ikili çözücü karışımları, yakalayıcı faz türü ve derişimi gibi parametreler araştırılmıştır. Tiyosiyanat iyonlarının çift yönlü taşınımı için elde edilen kinetik sabitler BASIC dilinde yazılmış bir program yardımıyla saptanmıştır.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sıvı membranlar ile tiyosiyanat iyonunun çift yönlü taşınımında kuaterner amonyum bromür tuzları kullanılmıştır. Bu bileşikler FLUKA marka olup, kimyasal formülleri ve yüzde safılıkları aşağıda gösterildiği gibidir.

Tetraetilamonyum bromür: $(C_2H_5)_4N(Br)$, (>%99)

Tetrabutilamonyum bromür: $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N(Br)$, (>%99)

Tetraoktilamonyum bromür: $[CH_3(CH_2)_6CH_2]_4N(Br)$, (>%99)

Tetradesiltrimetilamonyum bromür: $CH_3(CH_2)_{13}N(Br)(CH_3)_3$, (>%99)

Hekzadesiltrimetilamonyum bromür: $CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3$, (>%99)

Tiyosiyanat iyonun çift yönlü taşınımı için kullanılan organik çözücüler MERCK marka olup, bazı fiziksel özellikleri ve kimyasal formülleri aşağıda gösterildiği gibidir.

Triklorometan (Kloroform): $CHCl_3$, (>%99.5, $d = 1.47 \text{ g/cm}^3$)

Diklorometan: CH_2Cl_2 , (>%99, $d = 1.35 \text{ g/cm}^3$)

Tiyosiyanat ve diğer çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan diğer kimyasal maddeler MERCK kalitesinde olup, kimyasal formülleri ve yüzde safılıkları aşağıda gösterildiği gibidir.

Potasyum tiyosiyanat: $KSCN$, (>%98)

Sodyum klorür: $NaCl$, (>%99.5)

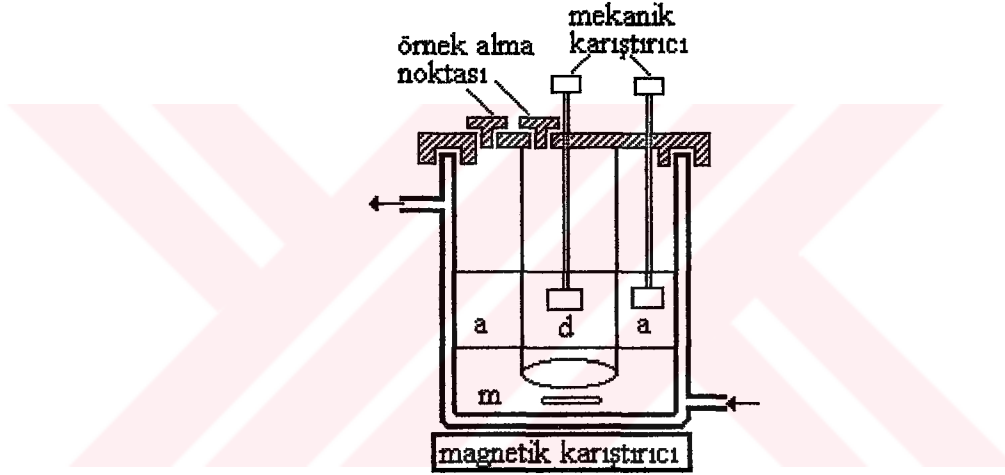
Kalsiyum klorür: $CaCl_2$, (>%99.5)

Demir (III) klorür: $FeCl_3$, (>%99.5)

2.1.2. Deneysel Sistem

Tiyosiyanat iyonlarının çift yönlü taşınımı Şekil 2.1 'de gösterilen düzenekte gerçekleştirilmiştir. Reaktörde m, d ve a ile gösterilen üç faz sırasıyla membran, verici (donör) ve yakalayıcı (akseptör) fazı ifade etmektedir. Reaktör sistemi, yoğunluğu 1 'den

büyük ($d > 1$) organik çözücüler kullanılabilir şekilde dizayn edilmiştir. Bu organik faz, reaktörün en alt kısmında yer alması anlamındadır. İç içe geçmiş iki silindirik reaktörlerden; içteki reaktöre 150 ml tiosiyanat çözeltisi (verici faz) bu reaktörün dışındaki kısma ise NaCl çözeltisinden (yakalayıcı faz) 150 ml ilave edilmiştir. Reaktörün en alt kısmına ise taşıyıcı içeren organik fazdan 200 ml konmuş ve üç fazın birbirine karışmaması sağlanmıştır. Organik membran faz, verici ve yakalayıcı faz ile sürekli temas halinde, fazların her ikisinde membran fazdan 1 cm yükseklikte bir cam bariyer ile birbirinden ayrılmış olup karıştırma hızının kontrol edilmesi ile fazların birbirine karışması önlenmiştir.



Şekil 2.1. Sıvı Membranlar ile Tiyosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşımının Yapıldığı Deney Düzenegi

Dıştaki reaktör TECHNE marka (TE-8D model) bir sabit sıcaklık sirkülatörü ile istenilen sıcaklıkta tutulmuştur. Ayrıca HEIDOLPH marka (MR 3003SD model) magnetik karıştırıcı ile reaktör alttan ısıtılmış olup magnetik karıştırıcının sıcaklık probu reaktördeki sıvı çözeltinin içine daldırılmış magnetik karıştırıcının dijital göstergesinden sürekli kontrol edilmiştir. Yakalayıcı ve verici fazların IKA-WERK marka (RE-160 model) dijital hız göstergeli mekanik karıştırıcı, organik fazın karışımı ise, HEIDOLPH marka (MR 3003SD model) magnetik karıştırıcı ile dijital göstergesinden sürekli izlenmek koşuluyla karıştırılmıştır.

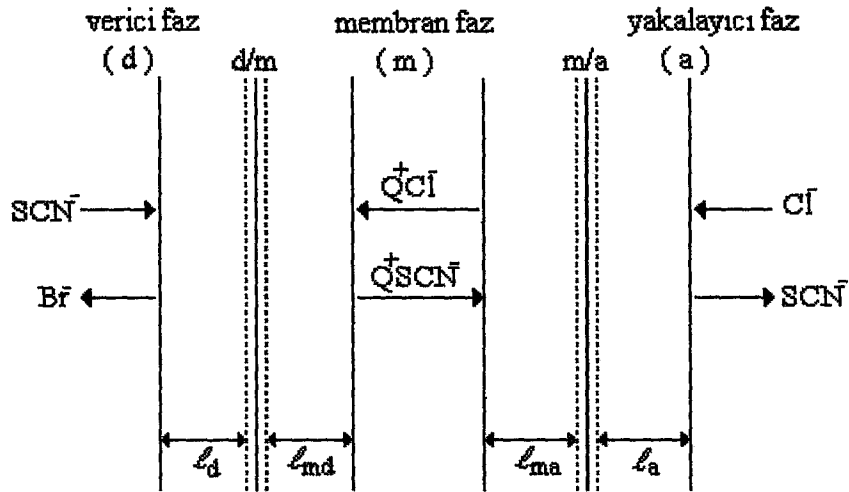
Verici faza her deney başlangıcında 50 mg/l 'lik tiosiyanat çözeltisi konularak, deney süresince sistemden alınan çözeltilerde tiosiyanat analizi yapılmıştır. Verici ve yakalayıcı fazların herbirinden deney başlangıcından itibaren ilk 60 dakika süresince 10 dakikada ve daha sonra 20 dakikada bir 0.5 ml örnek alınmıştır. Başlangıçta daha sık örnekleme yapılmasının nedeni tiosiyanat iyonunun büyük bir kısmının bu zaman içinde membran faza taşınmış olmasındandır. Taşınım olayında toplam reaksiyon süresi 360 dakika olup bu süre içinde tiosiyanat iyonunun çift yönlü taşınımı gözlenmiştir.

Taşınım deneyleri süresince verici ve yakalayıcı fazdan alınan örneklerde yapılan tiosiyanat analizlerinden, tiosiyanat iyonunun geriye doğru yani tekrar verici faza taşınmadığını göstermiştir. Daha sonra kinetik eğrilerden de görülebileceği gibi deneylerin tekrarlanabilirliği oldukça iyidir.

2.2. Metod

2.2.1. Sıvı Membran Sistemi İle Tiosiyanatın Çift Yönlü Taşınım Kinetiği

Şekil 2.2 'de şematik olarak gösterilen sıvı membran ile tiosiyanat iyonunun çift yönlü taşınımının aşağıdaki adımlara göre gerçekleştiği kabul edilmiştir.



Şekil 2.2. Sıvı Membran Sistemiyle Tiosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşınımının Şematik Görünüşü

- a) Ana verici fazdan ℓ_d mesafesinden taşıyıcı moleküllerin membran-verici faz, m/d arayüzeyine difüzyonu,
- b) Organik membran fazdan, ℓ_{md} mesafesinden taşıyıcı moleküllerin membran-verici faz, m/d arayüzeyine difüzyonu,
- c) Taşıyıcı moleküllerin membran-verici faz, m/d arayüzeyinden geriye doğru difüzyon olmaksızın adsorpsiyonu,
- d) Tiyosiyanat iyonu ile taşıyıcı moleküllerin verici-membran faz, d/m arayüzeyinde kompleks oluşturması,
- e) Verici-membran faz, d/m arayüzeyinden anyon-taşıyıcı kompleksin membran faza doğru hareketi,
- f) Anyon-taşıyıcı kompleksin ℓ_{md} mesafesinden geçerek membran fazın içine difüzyonu,
- g) Anyon taşıyıcı kompleksin karışım yardımıyla membran fazdan hızlı bir şekilde taşınımı,
- h) Anyon-taşıyıcı kompleksin ℓ_{ma} mesafesine difüzyonu,
- i) Anyon-taşıyıcı kompleksin uygun bir şekilde geriye doğru hareketi sonucu membran-yakalayıcı faz, m/a arayüzeyine adsorpsiyonu,
- j) Anyon-taşıyıcı kompleksinin bozunması,
- k) Taşıyıcı moleküllerin ayrılması,
- l) Membran fazdaki serbest taşıyıcı moleküllerin ℓ_{ma} mesafesinden membranın diğer tarafına difüzyonu,
- m) Anyonun ℓ_a mesafesinden membranın diğer tarafındaki yakalayıcı faza taşınımı söz konusudur.

Serbest taşıyıcı moleküller, karıştırma ile ekstraksiyon bölgesinden hızlı bir şekilde geriye taşınmakta ve tümü tekrar başlangıç durumlarına dönmektedir. Ekstraksiyon kinetik deneylerinden elde edilen sonuçlardan, difüzyon adımlarının uygun bir şekilde, iyi karıştırılması gerektiği saptanmıştır(125,126,127).

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

Bu çalışmada, tiosiyanat iyonlarının sıvı membran sistemi ile kolaylaştırılmış çift yönlü taşınımında birbirini takip eden reaksiyonların olduğu gözönüne alınarak, kinetik eşitlikler çıkarılmıştır. Çift yönlü taşınım kinetiklerinde oluşan reaksiyonların genelde birinci dereceden tersinmez olduğu daha önce yapılan birkaç çalışmada deneysel olarak ispatlanmıştır(128,129).



Bu genel ifadede; d, m ve a sırasıyla verici, membran ve yakalayıcı fazı ifade etmektedir. Verici, membran ve yakalayıcı fazlardaki tiosiyanat derişimleri ise sırasıyla C_d , C_m , C_a , ve verici fazda başlangıç anında ($t = 0$) tiosiyanat derişimi C_{do} ile gösterilmiştir. Fazlardaki tiosiyanat derişimlerindeki değişimler çok küçük olması nedeniyle pratik olacağı düşünülerek R notasyonu şekilde indirgenmiş boyutsuz derişimler kullanılmıştır.

$$R_d = \frac{C_d}{C_{do}} \quad R_m = \frac{C_m}{C_{do}} \quad R_a = \frac{C_a}{C_{do}} \quad (2.2)$$

Deneylerde verici ve yakalayıcı sulu fazlardan belli zaman aralıklarında alınan örneklerde tiosiyanat analizi yapılmıştır. Madde balansından ise organik membran fazdaki tiosiyanat derişimi bulunmuştur. R notasyonuna göre madde balansı aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\frac{C_d}{C_{do}} + \frac{C_m}{C_{do}} + \frac{C_a}{C_{do}} = 1 \quad (2.3)$$

Eşitlik (2.3) 'de ifade R notasyonuna göre, (2.4) eşitliği yazılabilir.

$$R_d + R_m + R_a = 1 \quad (2.4)$$

Taşınım prosesi için indirgenmiş tiyosiyanaad derişimleri kullanılarak, eşitlik (2.1) 'deki kinetik düzene göre aşağıdaki hız eşitlikleri yazılabilir.

$$\frac{dR_d}{dt} = -k_1 R_d \equiv J_d \quad (2.5)$$

$$\frac{dR_m}{dt} = k_1 R_d - k_2 R_m \quad (2.6)$$

$$\frac{dR_a}{dt} = k_2 R_m \equiv J_a \quad (2.7)$$

Bu taşınım sisteminde; $k_1 \neq k_2$ olması halinde birinci dereceden olan (2.5), (2.6) ve (2.7) diferansiyel eşitlikleri zamana göre integre edilip düzenlenecek olursa aşağıdaki eşitlikler elde edilir⁽¹³¹⁾.

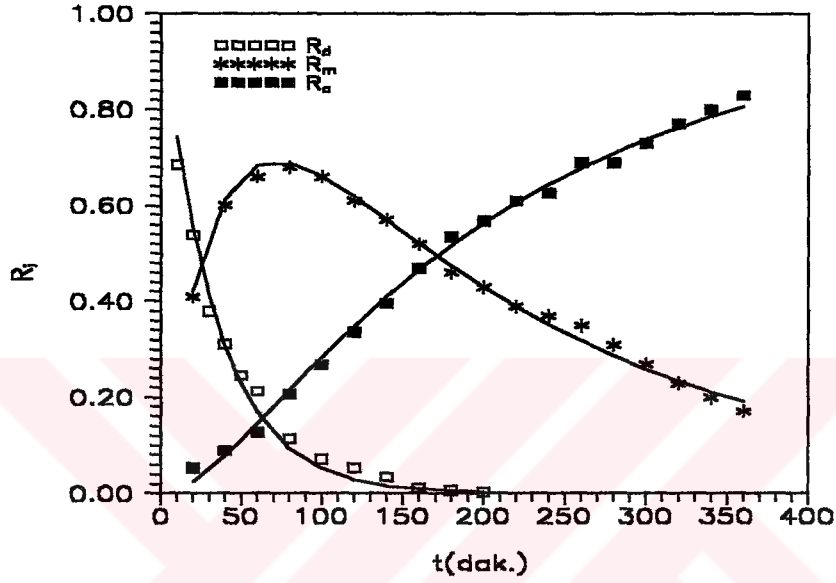
$$R_d = \exp(-k_1 t) \quad (2.8)$$

$$R_m = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left[\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \right] \quad (2.9)$$

$$R_a = 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \left[k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t) \right] \quad (2.10)$$

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

Bu gibi reaksiyonlarda taşınım prosesi boyunca kararsız hal kinetiklerinin hüküm sürdüğü ispatlanmıştır⁽¹³⁰⁾. Bu durumda, verici, membran ve yakalayıcı fazlardaki indirgenmiş iyon derişiminin zaman ile tipik değişimi Şekil 2.3 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Kararsız Durumda Çift Yönlü Taşınımında R_d , R_m , R_a 'nın Zamana Göre Değişimi (298 °K, taşıyıcı HDTMABr = 10^{-3} M)

Membran fazda tiyosiyanat derişiminin maksimum olduğu durumda (2.11) eşitliği yazılabilir.

$$R_{m,\max} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_2/(k_1 - k_2)} \quad (2.11)$$

(2.11) eşitliğinin logaritması alınır ve yeniden düzenlenirse, (2.12) ve (2.13) eşitlikleri elde edilir.

$$\ln(R_{m,\max}) = - \left(\frac{k_2}{k_1 - k_2} \right) \ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \quad (2.12)$$

$$t_{\max} = \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)\left(\frac{1}{k_1 - k_2}\right) \quad (2.13)$$

(2.12) eşitliği (2.13) eşitliğinde yerine yazılır ve yeniden düzenlenirse (2.14) eşitliği bulunur.

$$k_2 = \frac{\ln(1/R_{m, \max})}{t_{\max}} \quad (2.14)$$

R_a 'nın zaman ile değişimi sigmoid eğri verecek şekilde artmaktadır. Bu eğrinin dönüm noktasında (infleksiyon noktasında) (2.10) eşitliğinin ikinci türevi sıfır olmaktadır ($d^2R_a/dt^2 = 0$). (2.10) eşitliğinden (2.15) eşitliğinin türetilmesi EK-A 'da açıklanmıştır.

$$R_a^{\inf} = 1 - \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-k_2/(k_1 - k_2)} \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) \quad (2.15)$$

EK-A 'da gösterilen (E.3) eşitliğinin logaritması alınır ve eşitlik (2.13) ile karşılaştırılırsa (2.17) eşitliği bulunur.

$$t_{\inf} = t_{\max} \quad (2.16)$$

(2.8), (2.9) ve (2.10) birinci derece zaman diferansiyel eşitliklerine göre oluşturulan akı (J) eşitlikleri aşağıda verilmiştir.

$$\frac{dR_d}{dt} = -k_1 \exp(-k_1 t) \quad (2.17)$$

$$\frac{dR_m}{dt} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [k_2 \exp(-k_2 t) - k_1 \exp(-k_1 t)] \quad (2.18)$$

$$\frac{dR_a}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (2.19)$$

Bütün bu eşitliklerin karmaşıklığı, sıvı membranlar ile tiyosiyanat iyonlarının taşınımı için saptanan kinetik parametrelerin basit bir şekilde yorumlanmasını zorlaştırabilir. Bu nedenle, deneysel koşullar için elde edilen maksimum oluşum hızlarının saptanması ve yorumlanması gerekir. t 'nin maksimum değeri eşitlik (2.17), (2.18) ve (2.19) 'da yerine yazılırsa (eşitlik (2.13) ve eşitlik (2.16) 'daki değerleri), EK-A 'da açıklandığı şekilde maksimum akı değerleri türetilir. Türetilen maksimum akı değerlerini ifade eden eşitliklere aşağıda verilmiştir

$$\left. \frac{dR_d}{dt} \right|_{\max} = -k_1 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_1/(k_1 - k_2)} \equiv J_{d, \max} \quad (2.20)$$

$$\left. \frac{dR_m}{dt} \right|_{\max} = 0 \quad (2.21)$$

$$\left. \frac{dR_a}{dt} \right|_{\max} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_2/(k_1 - k_2)} \equiv J_{a, \max} \quad (2.22)$$

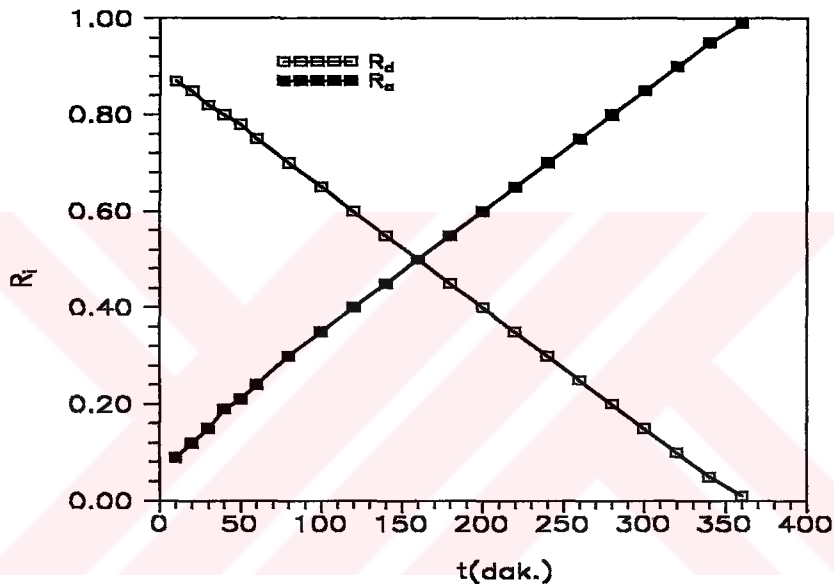
Membran fazdaki tiyosiyanat derişiminin zamanla değişmediği durumda sistemin kararlı halde olduğu kabul edilir. Bu durumda, $t = t_{\max} = t_{\inf}$ olduğu görülebilir. Diğer bir ifade ile membran fazda tiyosiyanat derişimi, sistemin kararlı halde olması nedeniyle sızma (penetration) J_d , ve çıkış (exit) J_a , akılarının birbirine eşit olması anlamına gelmektedir. Ancak bu akıların işareti birbirine göre zıttır.

$$-J_d = +J_a \quad (2.23)$$

Aynı zamanda maksimum akılarda birbirine eşit olmaktadır.

$$-J_{d,max} = +J_{a,max} \quad (2.24)$$

Bazı araştırmacılar, taşınacak iyonların verici ve yakalayıcı fazlardaki indirgenmiş derişimlerinin zaman ile lineer bir şekilde değiştiiğini saptamışlardır(128,129). Taşınım olayında, bu tip lineer doğrular elde edilirse, sistemin kararlı durumda olduğu kabul edilmektedir. Kararlı durumda verici ve yakalayıcı fazlarda taşınacak iyon derişimlerinin zamanla değişimi de Şekil 2.4 'de gibi olacaktır.



Şekil 2.4. Kararlı Durumda Verici ve Yakalayıcı Fazlarda İndirgenmiş İyon Derişiminin Zamanla Değişimi

Eğer indirgenmiş iyon derişimlerinin zaman ile değişimi lineer ise, taşınım kinetiklerinin kararlı durumun bir sonucu olarak sıfıncı dereceden olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Yani, reaksiyon hızları, iyon derişimine bağlı olmayıp kararlı hal süresince sabit kalmaktadır. Bu durumda, (2.20), (2.21) ve (2.22) eşitliklerinin integrasyonu sonucunda, (2.26), (2.27) ve (2.28) eşitlikleri elde edilmektedir.

$$k_o = k_1 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_1/(k_1 - k_2)} \quad (2.25)$$

$$R_d = -k_o t + R_{do} \quad (2.26)$$

$$R_m = \text{sabit} = R_{m, \max} \quad (2.27)$$

$$R_a = k_0 t + R_{a0} \quad (2.28)$$

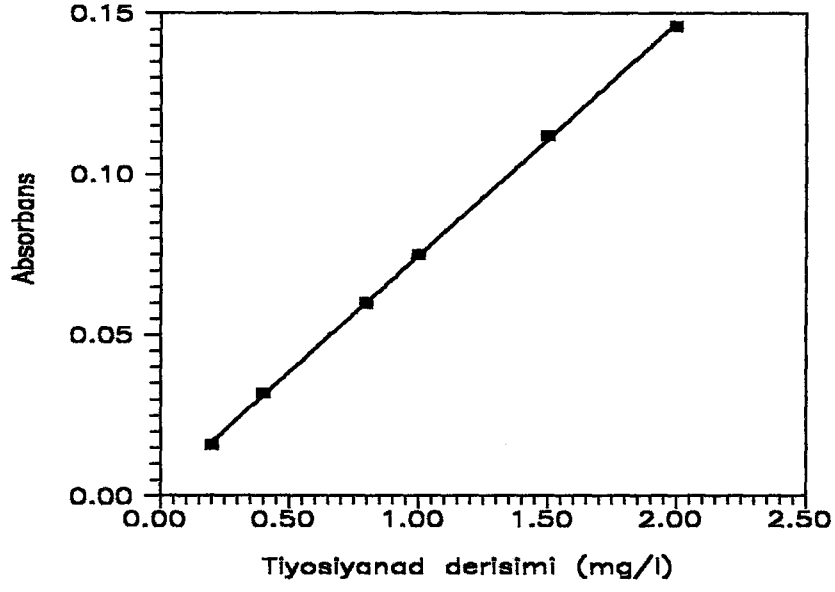
Bundan durumda, verici ve yakalayıcı fazlardaki ölçülen tiyosiyanat derişimlerinden hesaplanan R_d ve R_a değerlerinden sıfırcı derece hız sabiti olan k_0 'a ulaşılır. Kararsız durum kinetiklerde ise bu durum gerçekleşmez, bu yüzden dolayı taşınım sistemlerinde gerçek kinetik hız eşitlikleri analiz edilerek kinetik sabitler bulunmalıdır. Yani sistemde kararsız hal kinetikleri analiz edilmelidir.

2.2.2. Deneysel Verilerin Nümerik Analizi

Deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin analizinde BASIC dilinde yazılmış iterasyon programı kullanılmıştır. Bu bilgisayar programı non-lineer eğriye uyarlama hesaplama yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Deneysel sistemden zamanla alınan örneklerden elde edilen derişimler için indirgenmiş tiyosiyanat değerleri kullanılmıştır. (2.8), (2.9) ve (2.10) denklemlerinde verilen denklemler çözümlenmiştir. Membran giriş hız sabiti k_1 (k_{1d}) ve membran çıkış hız sabiti k_2 (k_{2a} ve k_{2m}) değerleri bu denklemlerin programda çözümlenmesi sonucu hesaplanmıştır. İlk önce programda, verici faz yani R_d değerleri zaman (t) arasındaki ilişkiyi gösteren (2.8) nolu eşitlik itere edilerek membran giriş hızı k_1 veya k_{1d} hesaplanmıştır. Daha sonra ise; hesaplanan k_1 değeri (2.9) ve (2.10) eşitliklerinde yerine yazılarak k_{2m} ve k_{2a} değerleri bulunmuştur. Sonuçta bu üç denklemin iteratif çözümünden elde edilen k_{1d} , k_{2a} ve k_{2m} değerleri diğer denklemlerde yerine yazılarak, $R_{m, \max}$, t_{\max} , $J_{d, \max}$, $J_{a, \max}$ hesaplanmıştır.

2.2.3. Tiyosiyanat Derişiminin Analizi

Çalışma süresince sistemden alınan örneklerde tiyosiyanat derişimi, UV-160A SHIMADZU marka spektrofotometre ile 460 nm dalga boyunda, UV adsorpsiyonu ile saptanmıştır⁽¹³⁰⁾. Bu amaçla değişik derişimlerde hazırlanan standart örneklerin 460 nm' de absorbansları okunarak standart eğri çıkarılmıştır. Hazırlanan standart eğri Şekil 2.5' de görüldüğü gibi olup, deneyler süresince belli zaman aralıklarında sistemden alınan örneklerde tiyosiyanat derişimleri bu standart eğriye göre belirlenmiştir.



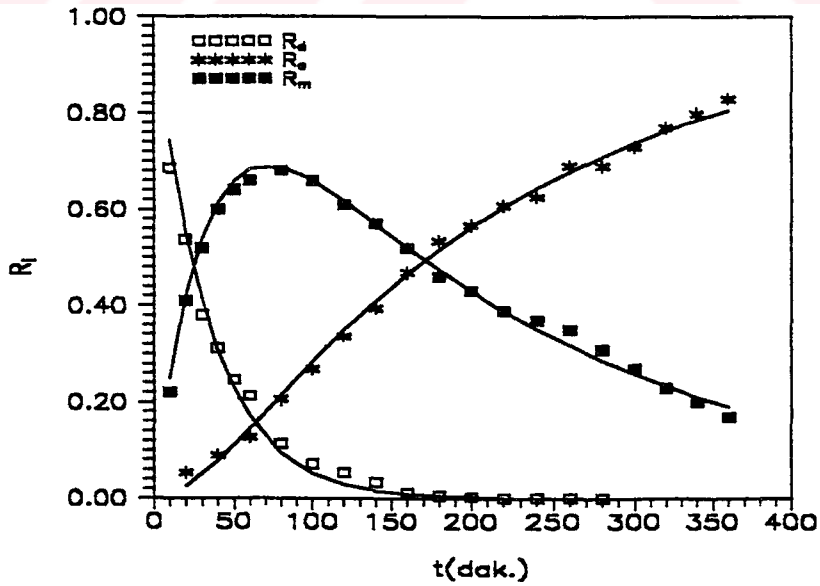
Şekil 2.5. Tiyosyanat Analizinin Yapıldığı Derişimi-absorbans İlişisini Gösteren Standart Eğri

3. TARTIŞMA VE SONUÇ

3.1. Tiyosiyanat İyonunun Çift Yönlü Taşınımı Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Tiyosiyanat iyonlarının birbirini izleyen geridönüşümsüz iki reaksiyonla, çift yönlü taşınımı üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiştir. HDTMABr taşıyıcı ve kloroformdan oluşan sıvı membran sistemi kullanılmıştır. Sulu verici fazdaki tiyosiyanat derişimi 50mg/l ($8.62 \cdot 10^{-4}$ M) olup; verici, membran ve yakalayıcı fazlardaki çözelti miktarları sırasıyla 150, 200 ve 150 ml 'dir. Yakalayıcı faza 2M NaCl çözeltisi konarak, taşınım deneylerinin yürütüldüğü sistemde (Şekil 2.1) verici, membran ve yakalayıcı fazların karıştırma hızları deney süresince 150, 200,150 rpm 'e ayarlanmıştır.

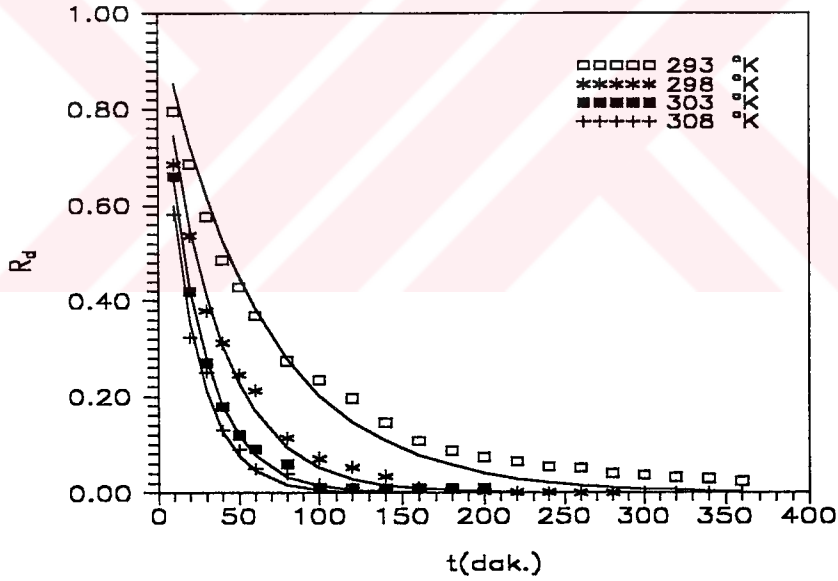
Tiyosiyanat iyonlarının taşınımı üzerine sıcaklığın etkisi; 293, 298, 303, 308 °K sıcaklık aralığında incelenmiştir. Yapılan sıcaklıkla ilgili deneylerden elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucu, taşınım deneyleri boyunca geridönüşümsüz kararsız durum kinetikleri gözlenmiştir. Çift yönlü taşınım kinetiğinin açıklandığı bölümde belirtildiği gibi taşınım deneyleri süresince, R_d zamanla logaritmik azalmakta; R_a ise çift üstel olarak artmaktadır. R_m 'nin zaman ile belli bir süre arttığı ve daha sonra azaldığı gözlenmiştir. Taşınım olayının 298 °K 'de zamana bağlı tipik R_d , R_a ve R_m eğrileri Şekil 3.1 'de görüldüğü gibidir.



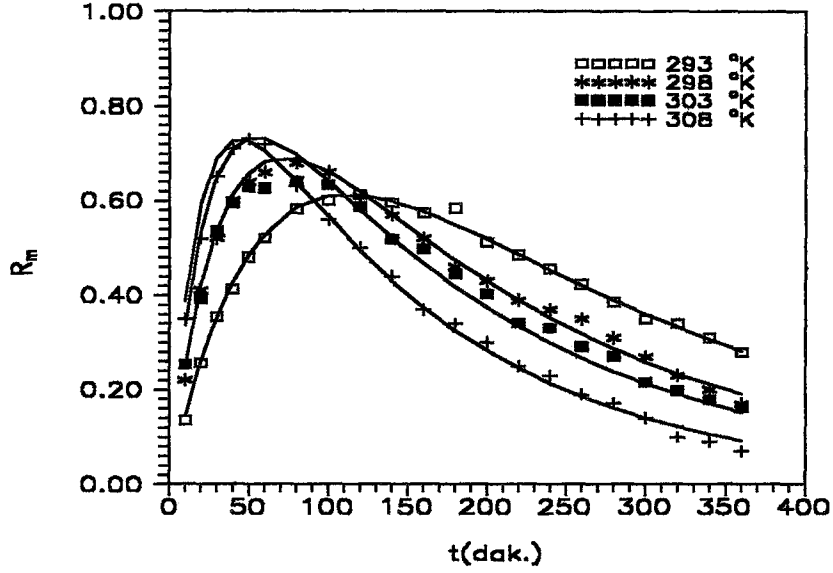
Şekil 3.1. Sıvı Membranlar ile Tiyosiyanat İyonlarının R_d , R_m ve R_a Fazlarında Çift Yönlü Taşınımının Zamanla Değişimi ($T = 298 \pm 0.1^\circ\text{K}$)

293 °K sıcaklığın altında çalışılmamasının başlıca nedeni organik membran içindeki taşıyıcıların düşük sıcaklıklarda çözünürlüklerinin azalmasıdır. Membran içinde çözünmeyen taşıyıcı madde, sonuçta taşınım verimini düşürmektedir. Literatürde sıcaklıkla ilgili çok az çalışma olup, genellikle taşınım deneyleri 298 °K sıcaklıkta yapılmaktadır. Kolaylaştırılmış taşınım üzerine yapılan araştırmalar, sıcaklığın taşınım verimini artırmasının yanı sıra bazı sistemlerde düşürdüğü gözlenmiştir. (131,132).

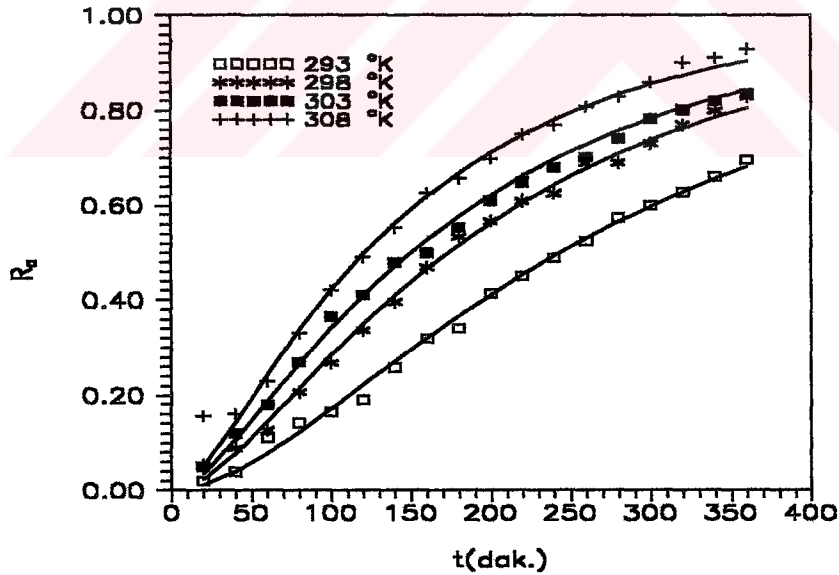
Sıvı membran sistemlerinde kullanılan taşıyıcıların toksik ve kaynama noktalarının düşük olmasından dolayı çok yüksek sıcaklıklarda düşünülmemiştir. Elde edilen deneysel verilerden her bir sıcaklık için; R_d 'nin t ile değişimi Şekil 3.2 'de, R_m ve R_a 'nın ise t ile değişimi sırasıyla Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Farklı Sıcaklıklarda Sıvı Membranlar ile Verici fazda (R_d) Tiyosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşınımının Zamanla Değişimi



Şekil 3.3. Farklı Sıcaklıklarda Sıvı Membranlar ile Membran fazda (R_m) Tiyosiyanat İyonlarının, Çift Yönlü Taşınımının Zamanla Değişimi



Şekil 3.4. Farklı Sıcaklıklarda Sıvı Membranlar ile Yakalayıcı fazda (R_a) Tiyosiyanat İyonlarının, Çift Yönlü Taşınımının Zamanla Değişimi

İterasyon programında denklemlerin çözülmesi sonucu elde edilen kararsız durum kinetik sabitleri Tablo 3.1 'de gösterildiği gibi olup, membran giriş $k_1(k_{1D})$ ve membran

çıkış hız sabiti $k_2(k_{2m}$ ve $k_{2a})$ değerleri kullanılarak, $R_{m,max}$, t_{max} ve k_{1d}/k_{2m} değerleri hesaplanmıştır.

Tablo 3.1. Farklı Sıcaklıklarda Sıvı Membranlar ile Tiyosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşınımı için Kinetik Parametreler.

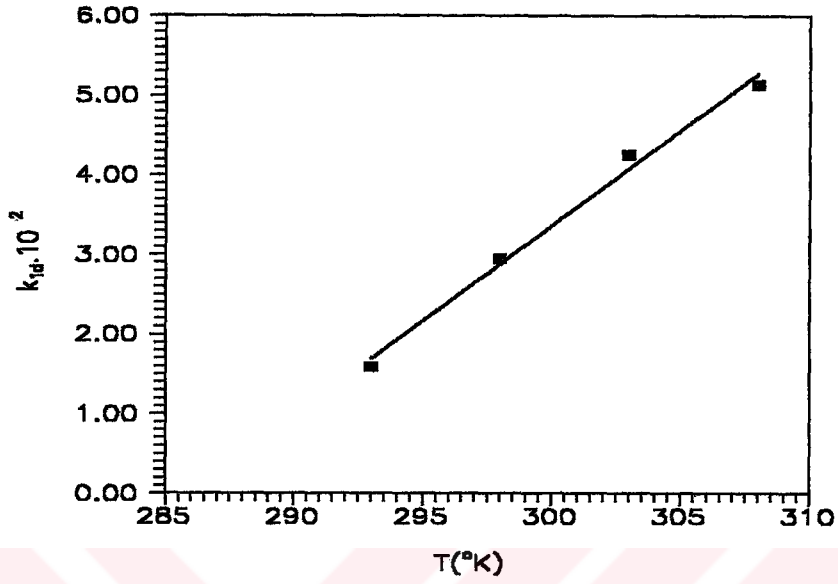
T (°K)	$k_{1d} \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	$k_{2m} \cdot 10^3$ (dak ⁻¹)	$k_{2a} \cdot 10^3$ (dak ⁻¹)	$R_{m,max}$	t_{max} (dak.)	(k_{1d}/k_{2m})
293	1.591±0.034	4.358±0.009	3.975±0.030	0.613	112.088	3.651
298	2.948±0.020	5.131±0.016	5.092±0.026	0.692	71.798	5.746
303	4.254±0.008	5.612±0.026	5.560±0.064	0.735	54.851	7.579
308	5.144±0.014	7.045±0.023	6.933±0.029	0.729	44.781	7.300

Farklı sıcaklıklarda yapılan taşınım deneyleri süresince tiyosiyanat iyonunun membran faz içine sızma hız sabiti k_{1d} değerlerinin, membran çıkış hız sabiti k_{2m} ve k_{2a} değerlerinden daha büyük olduğu görülmektedir. Sıcaklık arttıkça membran giriş hızı k_{1d} nin arttığı Şekil 3.5 'de, membran çıkış hız sabitlerinin (k_{2m} ve k_{2a}) ise sıcaklık ile arttığı Şekil 3.6 'de görülmektedir.

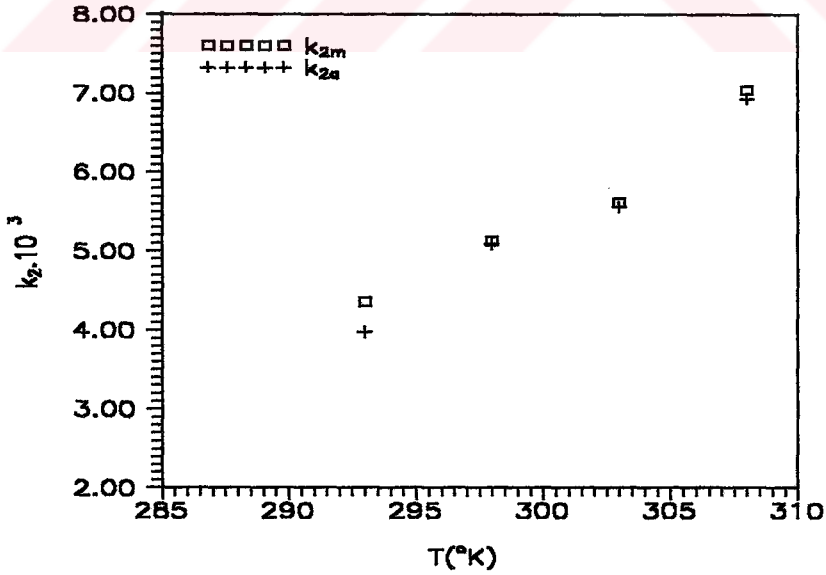
Membran giriş ve membran çıkış hızları arasındaki farkın çok büyük olması nedeniyle k_{1d}/k_{2m} oranı; sıcaklık arttıkça azaldığı Tablo 3.1 'de görülmektedir. Bu sonuca göre $R_{m,max}$ azalmakta ve t_{max} artmaktadır. Bu sonuçlar, kararsız durum kinetik bölgesinde tiyosiyanat iyonları çok hızlı bir şekilde membran içine taşındığını ve membran içinde birikim az olduğunu göstermektedir.

Membran çıkış hız sabitleri olan k_{2m} ve k_{2a} arasındaki nümerik analiz R_p değerleri ile ifade edilebilmektedir. Membran giriş hızı k_{1d} , $\ln(R_d)$ 'nin t 'ye karşı çizilen eğrisinden elde edilmiştir.

Herbir sıcaklıkta tiyosiyanat iyonlarının 360 dakikalık zaman sonunda, verici fazdan organik faza taşınımı Şekil 3.2 'de gösterilmiştir. Taşınım deneyleri sonucunda hesaplanan $J_{d,max}$, $J_{a,max}$, ve R_d , R_m , R_a değerleri Tablo 3.2 'de verilmiştir.



Şekil 3.5. Membran Giriş Hızı Sabiti, k_{1d} 'nin Sıcaklık ile Değişimi



Şekil 3.6. Membran Çıkış Hız Sabitleri; k_{2m} ve k_{2a} 'nın Sıcaklık ile Değişimi

Şekil 3.2 'deki eğriler ve Tablo 3.2 'deki değerlerden R_d 'nin tamamen veya sıfıra yakın olduğu görülür. Reaksiyon süresi sonunda R_d değerinin $R_{d,son}$ ile simgelenmesiyle, sızma derecesi, $R_p = 1 - R_{d,son}$ değerleri elde edilebilir. R_p değerleri 1 'e yaklaştıkça k_{2m} ve k_{2a} 'nın birbirine çok yaklaştığı (Tablo 3.2), her bir sıcaklık için k_{2m} ve k_{2a} değerlerinin birbirine çok yakın eğriler gösterdiği Şekil 3.6 'da görülmektedir.

Tablo 3.2. Taşınım Deneyleri Sonucunda Membran Giriş ve Çıkış Akı Değerleri Reaksiyon Süresi Sonucunda R_d , R_m , R_a Değerleri (t = 360 dakika sonunda)

T (°K)	$-J_{d,max} \cdot 10^3$ (dak ⁻¹)	$J_{a,max} \cdot 10^3$ (dak ⁻¹)	R_d	R_m	R_a	R_p
293	2.674	2.505	0.023	0.280	0.696	0.977
298	3.549	3.529	0.001	0.170	0.830	0.999
303	4.125	4.095	0.001	0.162	0.836	0.999
308	5.139	5.074	0.040	0.040	0.929	0.960

Tüm sıcaklıklarda taşınım deneyleri sonucu $R_p > 0.96$ değerleri elde edilmiştir. 308 °K sıcaklıkta k_{2m} ve k_{2a} değerleri arasındaki fark bu sıcaklıkta standart hataların çok az miktarda da olsa artmasından ileri gelmektedir. Bu, R_d 'nin zamana karşı çizilen eğrisinin logaritmiklikten sapma gibi bir davranış göstermesinden ileri gelmektedir. Bu olayın muhtemel sebebi verici faz arayüzeyinin doygunluğu olup, R_d değerlerinin küçük olması halinde uygun bir karıştırma hızı ile bu durum giderilebilir. Sıvı membranlar ile tiyosiyanat iyonunun taşınımında, sıcaklığın yanısıra karıştırma hızında deneysel koşullarda optimize edilmesi gerekir.

308 °K sıcaklık dışındaki diğer sıcaklıklarda tiyosiyanat iyonunun tamamına yakını, belirli bir sürede (yaklaşık 150 dakikada), membran faza sızdığı Şekil 3.2 'de de görülmektedir. Membran verimi açısından en yüksek verimde taşınım, 298-303 °K sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Diğer sıcaklıklara göre 308 °K sıcaklıkta, daha düşük membran verimi söz konusudur. Membran içindeki tiyosiyanat derişimide yüksektir. Diğer taraftan uygulanan ayırma verimi en iyi R_a değerleri ile karakterize edilebilir. 298-303 °K sıcaklık aralığında, R_a değerinin 0.999 olduğu ve Tablo 3.2 'den de görülebileceği gibi 308 °K

sıcaklığında, R_a değerinde çok azda olsa bir düşüş gözlenmiş olup, 298-303 °K sıcak aralığında R_a değerlerinin maksimum olduğu saptanmıştır

Membran giriş ve çıkış hız sabitlerine göre hesaplanan membran giriş ve çıkış akı değerlerinin birbirine çok yakın değerler de olduğu bulunmuştur. Hesaplanan membran giriş ve çıkış akı değerlerinin de 298-303 °K sıcaklık aralığında bir maksimum verdiği saptanmış olup, bu sıcaklıkta membran fazdaki tiyosiyanat iyonlarının büyük bir kısmının yakalayıcı faza taşındığı gözlenmiştir.

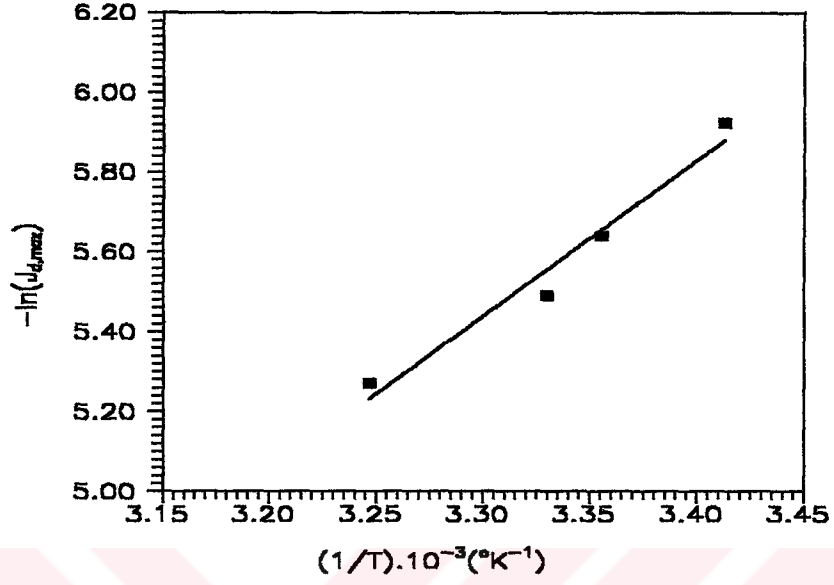
Dört değişik sıcaklıkta yapılan deneylerden (293, 298, 303 ve 308 °K) elde edilen membran giriş ve çıkış hız sabitleri dikkate alınarak giriş ve çıkış akı değerlerine göre aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Aktivasyon enerjisi (E_a), (3.1) bağıntısına göre, membran giriş ve çıkış akılarının maksimum değerleri membran giriş ve çıkış hız sabitlerine bağlı ve sıcaklığın fonksiyonu olup, $\ln(J)$ 'nin $(1/T)$ 'ye karşı çizilen doğru denkleminde hesaplanabilir⁽¹³³⁾.

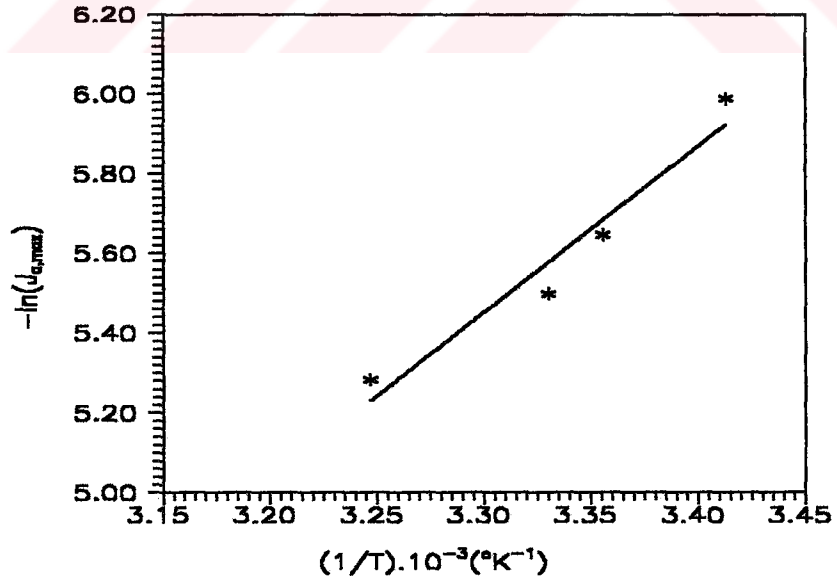
$$\ln(J) = \ln(A) - \frac{E_a}{R_g} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.1)$$

Membran giriş ve çıkış akı değerlerini için aktivasyon enerji değerleri, sırasıyla $E_a = 7.75$ kcal/mol, $E_a = 8.30$ kcal/mol olarak bulunmuştur. Şekil 3.7 ve Şekil 3.8 'de $\ln(J_{d,max})$ ve $\ln(J_{a,max})$ 'ın, $(1/T)$ 'ye karşı çizilen grafiğinde de anlaşılacağı gibi hesaplanan aktivasyon enerji değerinin sıcaklığın tiyosiyanat iyonlarının taşınım hız sabitleri üzerine etkisi olduğu göstermektedir.

Kimyasal reaksiyonla kontrol edilen proseslerde gerçek hız sabitleri üzerine sıcaklığın etkisinden dolayı, E_a değeride yüksek, difüzyon kontrollü proseslerde ise E_a değeri oldukça düşüktür. Bu nedenle, E_a değeri difüzyon veya reaksiyon kontrol adımlarında bir indikatör olarak kullanılır. Difüzyon kontrollü prosesler için E_a değeri 5 kcal/mol 'ün altında, kimyasal reaksiyon kontrollü proseslerde ise E_a değeri 10 kcal/mol 'ün üzerinde olduğu belirtilmiştir^(133,134). Hesaplanan E_a değerlerine göre 10 kcal/mol değerinin altında olduğundan sistemin daha çok difüzyon kontrollü olabilir. Ancak tiyosiyanat iyonunun taşınımının için sistemin kesin olarak difüzyon kontrollü olduğu söylenemez.



Şekil 3.7. Tiyosiyanat İyonunun Taşınımı için Membran Giriş Akısına Göre Arrhenius Eğrisi



Şekil 3.8. Tiyosiyanat İyonunun Taşınımı için Membran Çıkış Akısına Göre Arrhenius Eğrisi

3.2. Tiyosiyanat İyonunun Çift Yönlü Taşınımı Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi

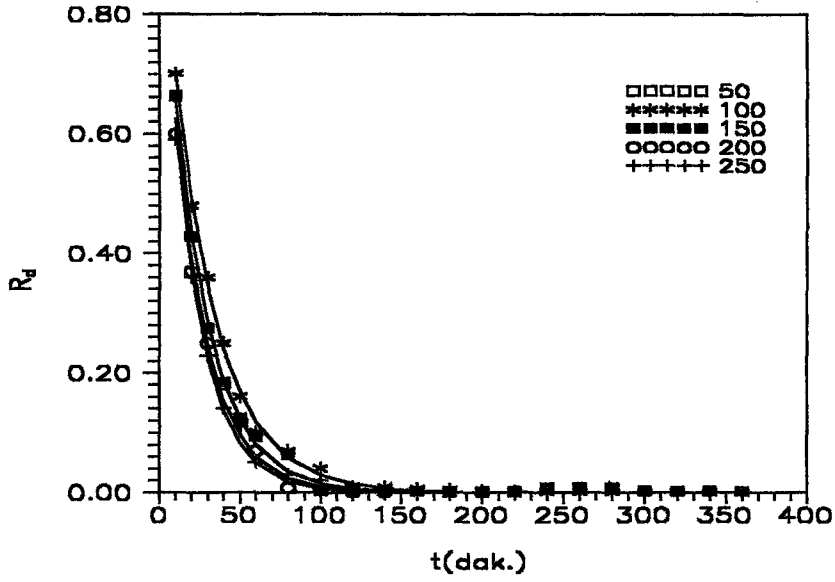
HDTMABr ($10^{-3}M$) taşıyıcı ve çözücü olarak, kloroformdan oluşan membranlar ile tiyosiyanat iyonunun çift yönlü taşınımı üzerine karıştırma hızının etkisi 298 °K 'de gerçekleştirilmiştir. Yakalayıcı faz ve verici fazın karıştırma hızları sırasıyla 150, 200 rpm olarak sabit tutulmuştur. Sadece membran fazın karıştırma hızı 50-250 rpm aralığında değiştirilmiştir.

İyonların taşınımında, fazlar arasındaki difüzyon etkilerinin minimuma indirgenmesi önemlidir. Çift yönlü taşınım sisteminde fazlar arasındaki mevcut arayüzeylerde yüksek karışım hızlarından dolayı deformasyonlar olup, taşınım sistemlerinde karıştırma hızının optimize edilmesi gerekmektedir. Yüksek karıştırma hızlarında fazların birbirine karışması olasıdır. Bu yüzden membran fazın iki sıvı faz ile teması söz konusudur. Tiyosiyanat iyonlarının taşınım verimlerinin artırılması amacıyla uygun karıştırma hızı sayesinde organik membran faz ile temasta olan verici ve yakalayıcı fazlar arasındaki film tabakası kalınlığını minimuma indirgenebilmesi düşünülmüştür. Verici, membran ve yakalayıcı fazlarında farklı karıştırma hızları için, zamanla tiyosiyanat değişimleri sırasıyla, Şekil 3.9, Şekil 3.10 ve Şekil 3.11 'de verilmiş olup, şekillerden deneysel verilerin teorik eğriler ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

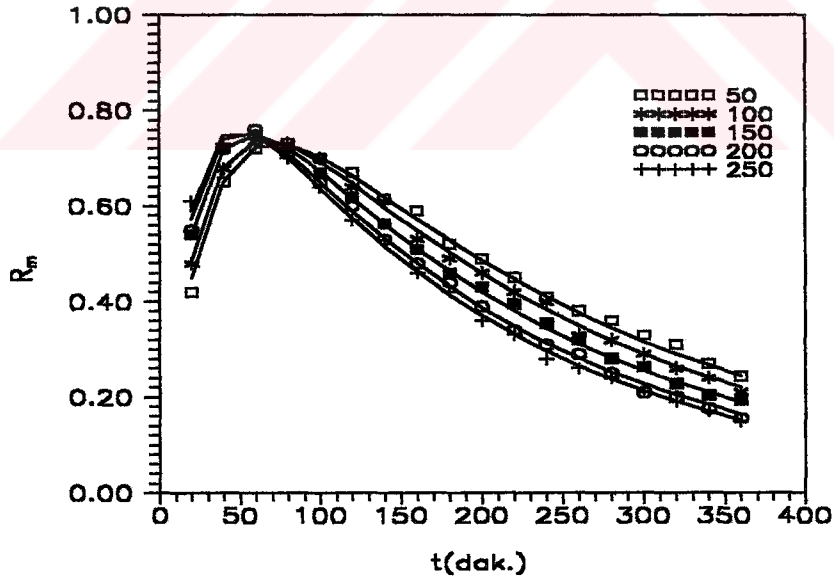
Çalışma süresince elde edilen deneysel sonuçlardan; k_{1d} , k_{2m} ve k_{2a} kinetik sabitleri ve bu sabitlerden faydalanılarak hesaplanan diğer kinetik sabit $R_{m,max}$, t_{max} , k_{1d}/k_{2m} değerleri Tablo 3.3 'de verilmiştir. Bu kinetik verilere göre, tiyosiyanat iyonunun çift yönlü taşınımı üzerine karıştırma hızının etkisinin olduğu görülmektedir. Taşınım sisteminde hızı sınırlayan adımlar, ℓ_{md} ve ℓ_{ma} film tabakaları içine tiyosiyanat-taşıyıcı kompleksin (QSCN) difüzyonudur.

Tabaka kalınlıkları yüksek karıştırma hızlarında azalmakta olup, film tabaka kalınlıklarının kontrol edilmesi ile taşınım hızı artırılabilir. Karıştırma hızı arttıkça, tiyosiyanat iyonunun taşıma verimi artmakta ve literatürde verilen sonuçlarla uyum içinde olduğu gözlenmektedir(135,123,127).

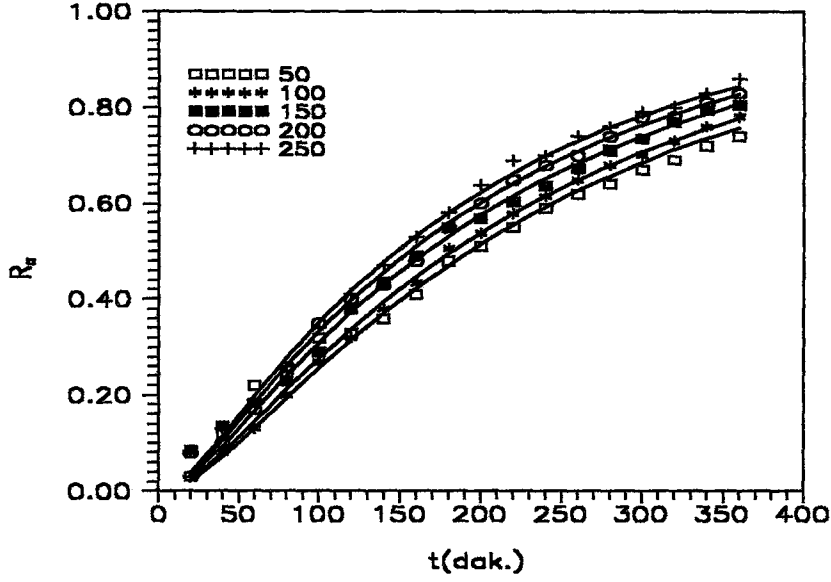
Membran giriş ve çıkış hız sabitlerinin (k_{1d} , k_{2m} , k_{2a}), 50-250 rpm karıştırma hız aralığında lineer bir şekilde değiştiği görülmüş olup, membran giriş hızı k_{1d} 'nin karıştırma hızı ile değişimi Şekil 3.12 'de, membran çıkış hızları k_{2m} ve k_{2a} 'nın değişimi ise Şekil 3.13 'de verilmiştir.



Şekil 3.9. Farklı Karıştırma Hızlarında Sıvı Membranlar ile Verici fazda (R_d) Tiyosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşınımının Zamanla Değişimi



Şekil 3.10. Farklı Karıştırma Hızlarında Sıvı Membranlar ile Membran fazda (R_m) Tiyosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşınımının Zamanla Değişimi

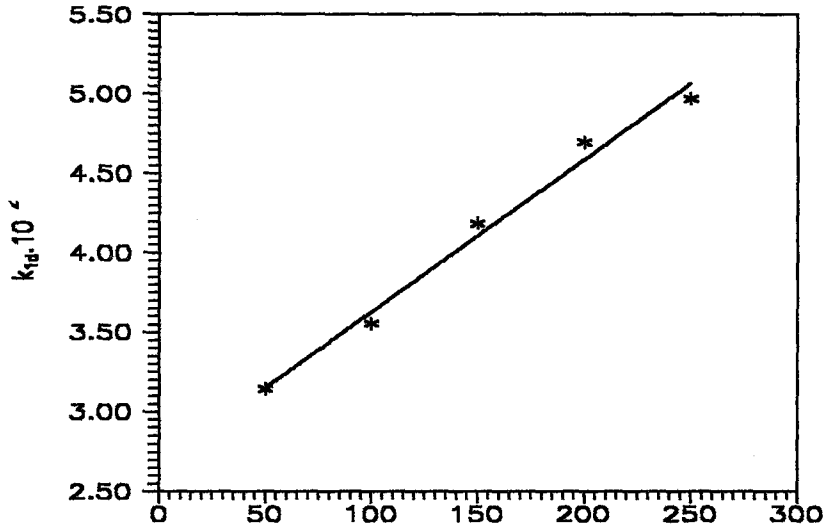


Şekil 3.11. Farklı Karıştırma Hızlarında Sıvı Membranlar ile Yakalayıcı fazda (R_a) Tiyosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşınımının Zamanla Değişimi

Tablo 3.3. Değişik Karıştırma Hızlarında Sıvı Membranlar ile Tiyosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşınımı için Kinetik Parametreler

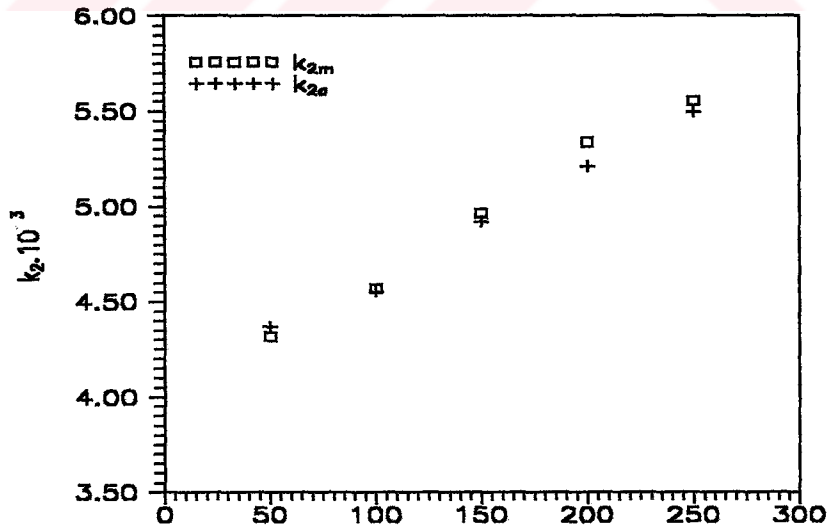
ω (rpm)	$k_{1d} \cdot 10^2$ (dak^{-1})	$k_{2m} \cdot 10^3$ (dak^{-1})	$k_{2a} \cdot 10^3$ (dak^{-1})	$R_{m,max}$	t_{max} (dak.)	(k_{1d}/k_{2m})
50	3.143 ± 0.025	4.316 ± 0.036	4.367 ± 0.035	0.729	73.203	7.282
100	3.553 ± 0.007	4.568 ± 0.055	4.552 ± 0.056	0.739	66.251	7.778
150	4.186 ± 0.008	4.964 ± 0.024	4.920 ± 0.024	0.751	57.782	8.433
200	4.695 ± 0.018	5.338 ± 0.019	5.211 ± 0.020	0.757	52.254	8.795
250	4.969 ± 0.009	5.554 ± 0.067	5.496 ± 0.070	0.759	49.647	8.947

Pratik açıdan, yüksek karıştırma hızlarında taşınımın olması, sadece membran/su faz arayüzeylerindeki hidrodinamik kararsızlıklardan ileri gelmemektedir. Membran fazındaki taşıyıcı moleküllerde de zamanla kayıplar olmaktadır.



Şekil 3.12. Membran Giriş Hızı, k_{1d} 'nin Karıştırma Hızı (ω) ile değişimi

Tüm karıştırma hızlarında taşınım deneyleri sonucu $R_p > 0.999$ değerleri elde edilmiştir. Tüm karıştırma hızlarında, verici fazdaki tiyosiyanat iyonlarının hemen hemen hepsi membran faza, oradanda yakalayıcı faza, taşınmış olup, bu durum Tablo 3.4 ve Şekil 3.9 'dan da anlaşılmaktadır.



Şekil 3.13. Membran Çıkış Hızı, (k_{2m} ve k_{2a}) 'nin Karıştırma Hızı (ω) ile değişimi

Deney süresince (360 dak.), tiyosiyanat taşınım verimi % 99.999 olarak gerçekleşmiştir. Karıştırma hızı arttıkça, membran fazdan yakalayıcı faza, tiyosiyanat iyonlarının taşınımını artmıştır. En yüksek karıştırma hızı olan 250 rpm 'de, başlangıçtaki tiyosiyanat iyonu derişiminin yaklaşık %10 'nun kaldığı, büyük bir kısmının yakalayıcı fazda toplandığı, en yüksek ayırma veriminin 250 rpm 'de gerçekleştiği görülmektedir. Karıştırma hızlarının incelendiği bu sıcaklık aralığı, çift yönlü taşınım prosesleri için tercih edilen aralıktır(131,135).

Tablo 3.4. Taşınım Deneyle Sonucunda Membran Giriş ve Çıkış Akı Değerleri Reaksiyon Süresi Sonucunda R_d , R_m , R_a Değerleri

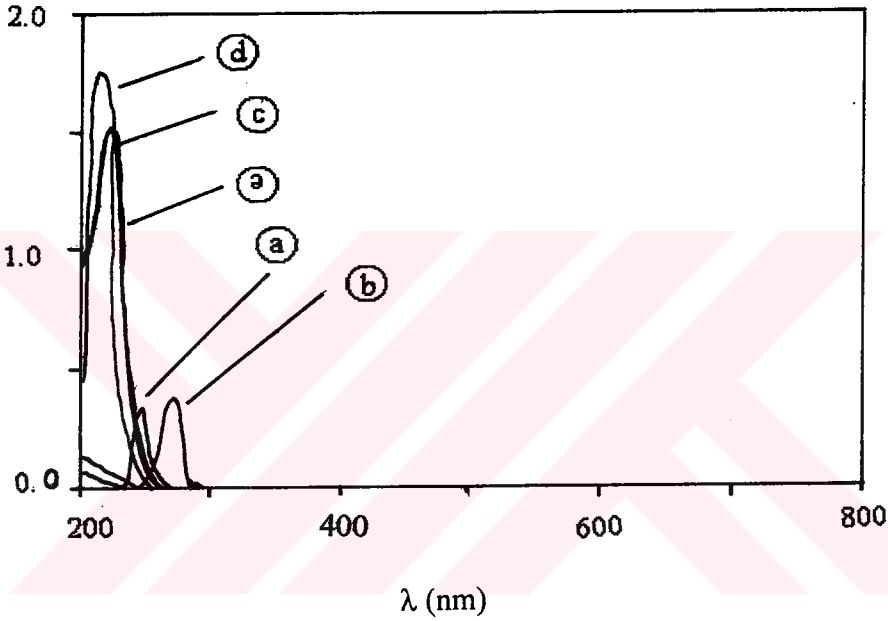
ω (rpm)	$J_{d,max} \cdot 10^3$ (dak ⁻¹)	$J_{a,max} \cdot 10^3$ (dak ⁻¹)	R_d	R_m	R_a	R_p
50	3.147	3.176	0.000	0.260	0.740	1.000
100	3.375	3.367	0.001	0.250	0.749	0.999
150	3.720	3.699	0.002	0.193	0.805	0.998
200	4.038	3.960	0.000	0.130	0.860	1.000
250	4.215	4.179	0.001	0.090	0.909	0.999

Yüksek karıştırma hızlarında, fazlarda deformasyonlar olduğu görülerek 250 rpm 'in üzerine çıkılmamıştır. Özellikle organik fazdan emülsiyon damlacıkları şeklinde kayıpların olması sözkonusudur. Bu durum taşınım verimini düşürmesinin yanısıra, sistemin kontrolünüde zorlaştırmaktadır. Taşınım sistemi için hesaplanan membran giriş ve çıkış akı değerlerinin karıştırma hızı arttıkça arttığı Tablo 3.4 'de görülmektedir. Bu akı değerleri birbirine yakın değerler göstermiş olup, $R_{m,max}$ değerinin sıfıra eşit olmamasından dolayı eşit olamamıştır. Taşınım sisteminde kararlı durum sözkonusu olduğunda membran giriş ve çıkış akı değerleri dikkate alınıp yorumlanmalıdır. Bundan dolayı kararsız kinetik eşitlikler dikkate alınarak membran giriş ve çıkış hız değerlerine göre diğer kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Taşıyıcının organik membran fazdan, verici ve yakalayıcı sulu fazlarına sızması, taşınım verimini düşürmektedir. Bu olasılık dikkate alınarak; taşınım deneyleri öncesi ve sonrasında verici, membran ve yakalayıcı fazlardan alınan örnekler spektrofotometrede

analizlenmiştir. Spektrofotometreden alınan dalga boyu taramaları Şekil 3.14 'de verilmiştir.

Başlangıçta; taşıyıcı HDTMABr içeren kloroform çözeltisinin UV spektrumu Şekil 3.14a' da ve taşıyıcı HDTMABr içeren membran fazın tiyosiyanat iyonu ile taşıyıcı-tiyosiyanat kompleksi oluşturduğu durumdaki UV spektrumu Şekil 3.14b 'de verilmiştir. Şekil 3.14a ve Şekil. 3.14b 'deki absorpsiyon eğrilerinin çok keskin olduğu görülmüştür.



Şekil 3.14. Tiyosiyanat İyonunun Taşınımı Olayında Fazların UV Spektrumu

Bundan dolayı sulu fazlarda taşıyıcı ve taşıyıcı-anyon komplekslerin eser miktarda bile olmadığı belirlenmiştir. Verici fazdaki tiyosiyanat iyonları tamamen taşındıktan sonra, verici ve yakalayıcı fazların UV spektrumları alınmıştır (Şekil 3.14c ve Şekil 3.14d). Yakalayıcı fazdaki tiyosiyanat derişimi ve NaCl derişimlerinin miktarı deneylerde kullanılan stok çözeltilerden hazırlanarak UV spektrumları karşılaştırılmıştır. (Şekil 3.14e).

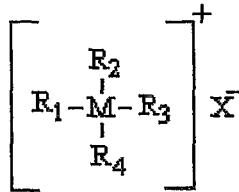
Spektrumlarından, taşınım deneyleri sonucunda yakalayıcı fazda, ne taşıyıcı, nede taşıyıcı-tiyosiyanat kompleksinin olmadığı görülmektedir. Aynı gözlem, verici faz içinde geçerlidir. Heriki sulu fazda HDTMABr taşıyıcısının bulunmayışı, organik faz tarafından iyi absorblandığı ve sulu fazlara sızarak çözünmediğini göstermektedir. Buradan, tiyosiyanat iyonunun taşınım reaksiyonu sulu fazlar ile organik membran arayüzeyinde

olduğu anlaşılmaktadır. Gerçekte, bu tipteki taşınım reaksiyonlarının organik membran fazda olduğu düşünülmektedir⁽¹³⁶⁾.

Karıştırma hızının membran giriş ve çıkış hız sabitlerini etkilediği belirlenmiş olup, hız sabitlerinin karıştırma hızı ile lineer olarak arttığı görülmüştür. Bu artış sonucunda, yüksek taşınım verimlerinin yanında ayırma verimlerinde yüksek olduğu saptanmıştır. Ayırma veriminin enyüksek değerde gerçekleştiği 250 rpm karıştırma hızı sayesinde, verici ve yakalayıcı fazlar arasındaki film tabakaları küçülerek, yüksek taşınım verimlerinin elde edilmesini sağlamıştır. Tüm taşınım deneylerinde organik membran fazdaki taşıyıcının ve taşıyıcı kompleksin yanısıra organik fazında verici ve yakalayıcı fazlara sızmadığı tesbit edilmiştir.

3.3. Tiyosiyanat İyonunun Çift Yönlü Taşınımı Üzerine, Taşıyıcı Türünün Etkisi

Taşıyıcıların yüksek seçici olmasının yanısıra geri kazanılabilirliği ve yüksek verime sahip olması gerektiğinden sıvı membran proseslerinde taşıyıcının seçimi önemlidir. Sıvı membran prosesleri için farklı kimyasal özelliklere ve gruplara sahip taşıyıcıların sentezlenmesi gün geçtikçe artmaktadır. Bu amaçla daha önce yapılmış olan çalışmalar, sıvı membranlar ile atıksulardan anyonların giderilmesi için en uygun taşıyıcıların, kuaterner tuzları olduğunu göstermiştir^(137,138). Kuaterner bileşiklerine ait bileşikler V. grup elementlerine dayanılarak sentezlenirler. Kuaterner bileşiği, merkezde V. grup elementlerinden birisi ve merkez elemente bağlı organik gruplar, bunların tümüne bağlı anyon gruplarından oluşmaktadır. Bir kuaterner bileşiğinin formülü genel olarak aşağıda verilmiştir.



(3.2)

Bu formülde, M = N, P veya As, V. grup elementleridir. R₁, R₂, R₃ ve R₄ aril veya alkil karbon zincir grupları ve X⁻ = Cl⁻, Br⁻, I⁻ veya (HSO₄)⁻ gibi anyon gruplarıdır. Farklı kuaterner tuzları ile tiyosiyanat iyonlarının ekstraksiyonu üzerine yapılan çalışmalarda, karbon atomu sayısı arttıkça ekstraksiyon veriminin arttığı saptanmıştır⁽¹³⁹⁾. Bazı

araştırmacıların daha önce yapmış olduğu çalışmalarda belirttikleri gibi kuaterner fosfonyum ve arsenyum tuzları, pahalı ve ticari olarak piyasada yaygın bir şekilde bulunmazlar.

Yapılan çalışmada, farklı karbon atomu sayılarına sahip kuaterner amonyum bromür tuzları kullanılmıştır. Diğer kuaterner tuzlarına göre temini kolay ve ucuz olduğundan tercih edilmişlerdir. Çalışmalarda kullanılan kuaterner amonyum bromür tuzlarının kapalı formülleri ile % saflıkları materyal ve metod kısmında verilmiştir.

Tiyosiyanat iyonunun çift yönlü taşınımında kullanılan kuaterner amonyum bromür tuzları ile yapılan taşınım çalışmalarında herbiri için 10^{-3} M derişimde olacak şekilde kloroformda çözülmüştür. Çalışmalar 298°K sıcaklıkta yürütülmüş olup, Şekil 2.1. 'deki reaktörde yapılan deneylerde verici, membran ve yakalayıcı fazlara sırasıyla 150, 200, 150 ml çözelti konulmuştur. Verici fazda başlangıçta derişimi $8.62 \cdot 10^{-4}$ M olan tiyosiyanat çözeltisi ve yakalayıcı fazda ise, 2M NaCl çözeltisi kullanılmıştır.

Yukarıdaki deneysel koşullarda yürütülen çalışmalardan herbir kuaterner amonyum bromür tuzu için verici, membran ve yakalayıcı fazlarda tiyosiyanat iyonlarının deney süresince (360 dak.), zamanla değişimi sırasıyla Şekil 3.15, Şekil 3.16 ve Şekil 3.17 'de verilmiştir.

Tablo 3.5. Farklı Tipte Taşıyıcı İçeren Sıvı Membranlar ile Tiyosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşınımı için Kinetik Parametreler

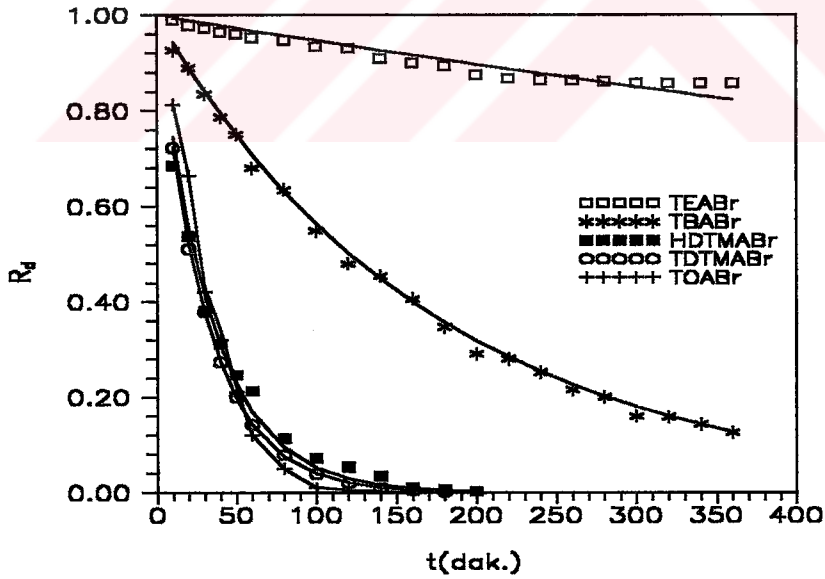
Taşıyıcı	$k_{1d} \cdot 10^2$ (dak. ⁻¹)	$k_{2m} \cdot 10^3$ (dak. ⁻¹)	$k_{2a} \cdot 10^3$ (dak. ⁻¹)	$R_{m,max}$	t_{max} (dak.)	(k_{1d}/k_{2m})
TEABr	0.053 ± 0.016	3.453 ± 0.009	3.108 ± 0.008	0.708	637.08	0.156
TBABr	0.571 ± 0.031	9.496 ± 0.006	8.240 ± 0.039	0.731	52.100	0.601
TDTMABr	3.233 ± 0.015	4.323 ± 0.026	4.350 ± 0.020	0.740	56.390	7.477
HDTMABr	4.186 ± 0.008	5.338 ± 0.019	5.211 ± 0.020	0.757	52.254	8.795
TOABr	2.036 ± 0.021	5.481 ± 0.016	5.632 ± 0.014	0.616	88.197	3.729

Farklı tipteki kuaterner amonyum bromür tuzları için yapılan deneylerden elde edilen deneysel verilerle teorik eğrilerin çok iyi bir uyum içinde olduğu, Şekil 3.15, Şekil 3.16

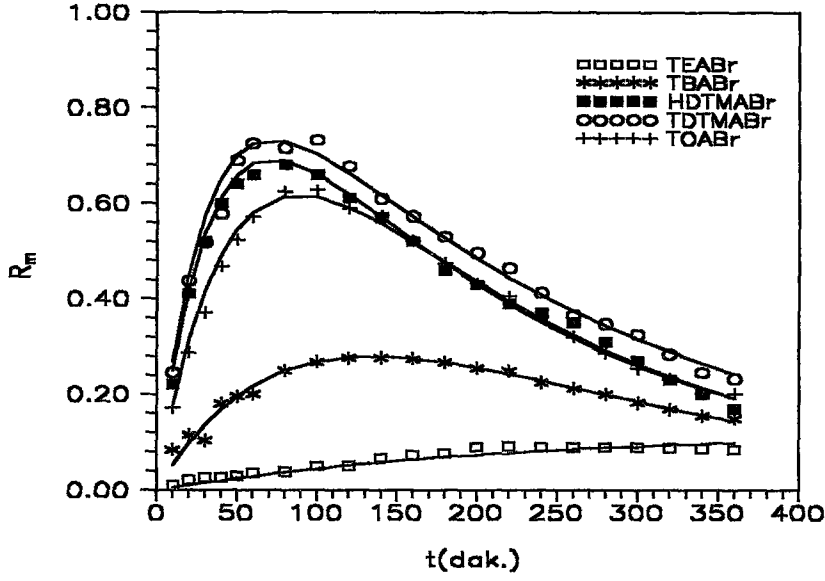
ve Şekil 3.17 'de görülmektedir. Deneysel verilerden elde edilen kinetik parametre değerleri Tablo 3.5 ve Tablo 3. 6 'da verilmiştir.

Tablo 3.6. Taşınım Deneyleri Sonucunda Membran Giriş ve Çıkış Akı Değerleri
Reaksiyon Süresi Sonucunda R_d , R_m , R_a Değerleri

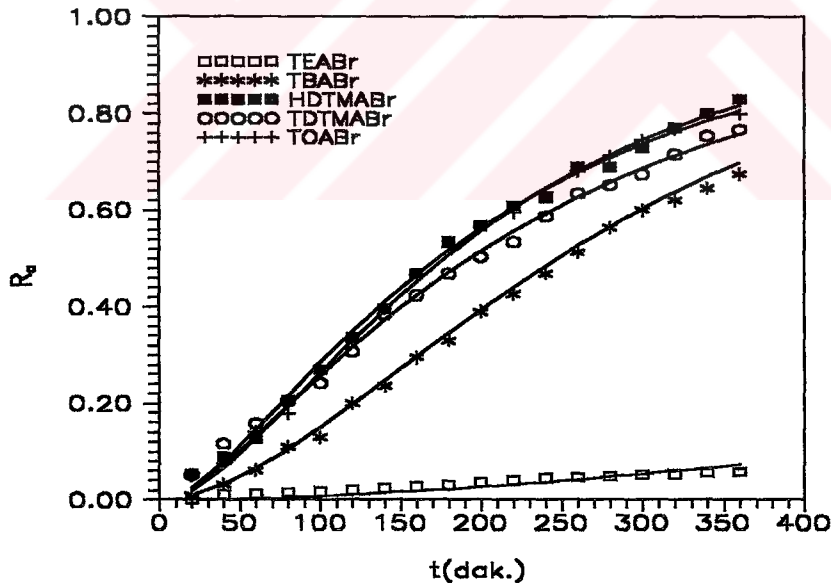
Taşıyıcı	$J_{d,max} \cdot 10^3$ (dak. ⁻¹)	$J_{a,max} \cdot 10^3$ (dak. ⁻¹)	C_N	R_d	R_m	R_a	R_p
TEABr	38.277	37.370	8	0.857	0.058	0.085	0.143
TBABr	2.653	2.496	16	0.188	0.571	0.239	0.812
TDTMABr	3.169	3.185	17	0.000	0.233	0.767	1.000
HDTMABr	3.718	3.699	19	0.001	0.193	0.805	0.999
TOABr	3.370	3.445	32	0.000	0.201	0.799	1.000



Şekil 3.15. Farklı Tipte Taşıyıcı İçeren Sıvı Membranlar ile Verici fazda (R_d)
Tiyosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşınımının Zamanla Değişimi



Şekil 3.16. Farklı Tipte Taşıyıcı İçeren Sıvı Membranlar ile Membran fazda (R_m) Tiyosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşınımının Zamanla Değişimi



Şekil 3.17. Farklı Tipte Taşıyıcı İçeren Sıvı Membranlar ile Yakalayıcı fazda (R_a) Tiyosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşınımının Zamanla Değişimi

Tablo 3.6 'da karbon atom sayısı (C_N) verilen taşıyıcıların Şekil 3.15, Şekil 3.16 ve Şekil 3.17 'de kinetik eğrilerinden görüldüğü gibi, karbon atom sayısı 8 olan tetraetilamonyum bromür tuzunun, tiyosiyanat iyonlarının taşınımında çok az etkili olduğu söylenebilir. Bu taşıyıcı için hesaplanan kinetik parametre değerleride, diğer taşıyıcılara göre düşük değerdedir. Taşınım yavaş olup, taşınım verimide çok düşüktür.

Tetraetilamonyum bromür tuzunun, tiyosiyanat iyonlarının taşınımında, tetraetilamonyum bromür tuzuna göre daha etkili olduğu görülmektedir. Ancak bu taşıyıcısında 360 dakikalık deney süresince tiyosiyanat iyonlarının hepsinin taşınmadığı saptanmıştır.

Tablo 3.5, Tablo 3.6 'daki değerlerden de görülebileceği gibi karbon atom sayısı 16 'nın üzerinde olan tetradeciltrimetilamonyum bromür, heksadesiltrimetilamonyum bromür ve tetraoktilamonyum bromür tuzları, R_p değerleride çok yüksek olup, tiyosiyanat iyonlarının taşınımı için çok idealdir. Yüksek miktarlarda taşınım verimleri elde edildiğinden, Tablo 3.5 'deki membran giriş ve çıkış hız sabitleri arasında bir ilişkinin olmadığı açıkça görülmektedir.

Karbon atom sayısı 16 'nın üzerindeki taşıyıcılardan iyi sonuçlar elde edilmiş olup, karbon atom sayısı arttıkça, tiyosiyanat iyonlarını çekme gücü veya kompleks yapma eğilimi artmaktadır. Tiyosiyanat iyonlarının çift yönlü taşınımı için karbon atom sayısı 16 'dan büyük kuarterner bromür tuzları çok idealdir. Çalışmalarda sadece karbon atom sayıları farklı kuarterner amonyum bromür tuzlarının, tiyosiyanat iyonunun taşınımını nasıl etkilediği araştırılmıştır.

3.4. Tiyosiyanat İyonunun Çift Yönlü Taşınımı Üzerine, Taşıyıcı Değişiminin Etkisi

Sıvı membran çalışmalarında genellikle, taşıyıcı derişimi küçük tutulmaktadır. Ancak organik membran faz içinde taşınması düşünülen iyonların etkili bir şekilde taşınımının sağlanması açısından, ortamda yeteri miktarda taşıyıcı molekölü bulunması gerekir. Yüksek miktarlardaki taşıyıcı derişimlerinden kaçınılmaktadır. Çünkü bu durum organik membran fazın viskozitesini artırmakta ve membranın şişmesine neden olmaktadır. Viskozitesi artan membran fazdan iyonların taşınımı güçleşmektedir⁽¹²⁶⁾.

Taşıyıcı derişiminin tiyosiyanat iyonlarının taşınımında etkisi için HDTMABr taşıyıcı olarak kullanılarak kloroformda çözülüp organik membran faz oluşturulmuştur. Taşınım deneyleri 298 °K 'de yürütülmüştür.

Tiyosiyanat iyonlarının, 10^{-3} M derişimde taşıyıcı içeren organik membran faz ile etkili bir şekilde taşındığı bir önceki kısımda görülmüş olduğundan, daha küçük taşıyıcı derişimlerinde çalışılmıştır.

Tablo 3.7 'den de görülebileceği gibi taşıyıcı derişiminin artması ile membran giriş hız sabiti olan k_{1d} , azalmakta, membran çıkış hız sabitleri ise artmakta ve daha sonra düşmektedir. En yüksek verim 10^{-3} M derişimde elde edilmiştir. Bu derişimden daha yüksek derişimlerde çalışılmasının pek ekonomik olmayacağı düşünülmektedir. Tiyosiyanat iyonlarının taşınımı için 10^{-3} M derişimdeki taşıyıcının kullanılmasının uygun olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 3.7. Taşıyıcı Derişimi ile Tiyosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşınımı için Hesaplanan Kinetik Parametreler

Taşıyıcı derişimi	$k_{1d} \cdot 10^2$ (dak. ⁻¹)	$k_{2m} \cdot 10^3$ (dak. ⁻¹)	$k_{2a} \cdot 10^3$ (dak. ⁻¹)	R_d	R_m	R_a
10^{-5} M	533.2±0.012	3.438±0.007	3.123±0.006	0.850	0.057	0.093
10^{-4} M	57.14±0.031	9.496±0.006	8.140±0.040	0.179	0.570	0.251
10^{-3} M	4.18±0.008	5.338±0.019	5.211±0.020	0.001	0.193	0.806

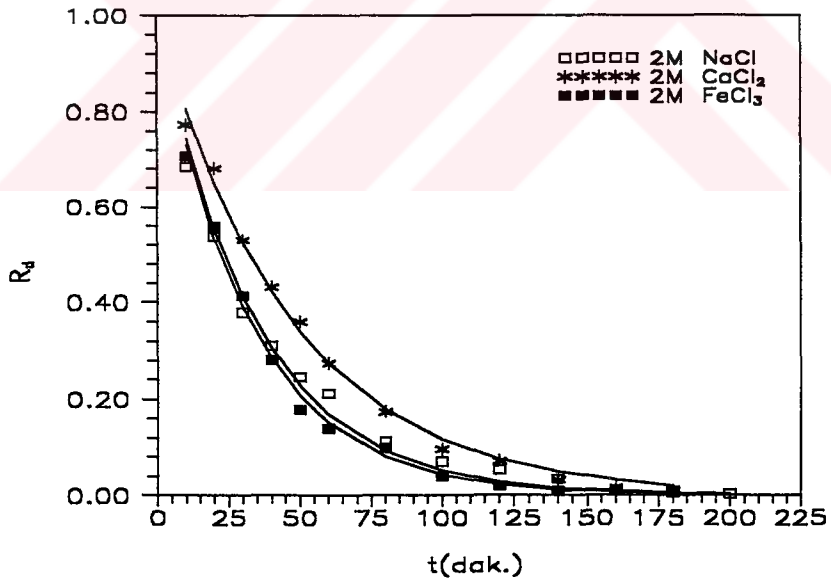
3.5. Tiyosiyanat İyonunun Çift Yönlü Taşınımı Üzerine, Yakalayıcı Faz Türünün Etkisi

Membran fazda, kuaterner amonyum bromür tuzu, tiyosiyanat ile kompleks oluşturur. Kuaterner amonyum bromür tuzu, membran verici faz arayüzeyinde bromür iyonunu bırakarak tiyosiyanat iyonuyla kompleks oluşturmaktadır. Membran faz, yakalayıcı faz arayüzeyinde ise kompleks bozulmaktadır. Kompleksliğin bozulması sonucu tiyosiyanat iyonu yakalayıcı faza bırakılarak yakalayıcı fazdaki tiyosiyanat iyonu derişimi artmaktadır. Kompleksin bozulması sonucunda yakalayıcı fazdaki klorür veya bromür iyonları

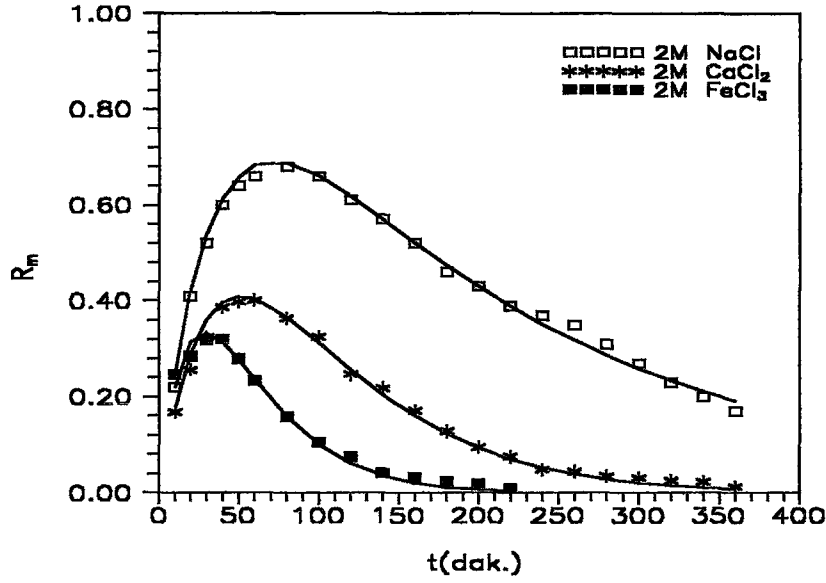
kuaterner amonyum grubu ile kompleks oluşturmaktadır. Taşıyıcı molekül görevini yapan kuaterner amonyum tuzuna bağlı olan anyon, tiosiyanatla kompleks oluşturarak tiosiyanatın yakalayıcı faza sürekli taşınımını sağlamış olmaktadır. Bu olayı ifade eden reaksiyonlar $Q^+Br^- + SCN^- \rightleftharpoons Q^+SCN^- + Br^-$, kuaterner bromür tuzunu ifade edecek şekilde aşağıda verilmiştir.



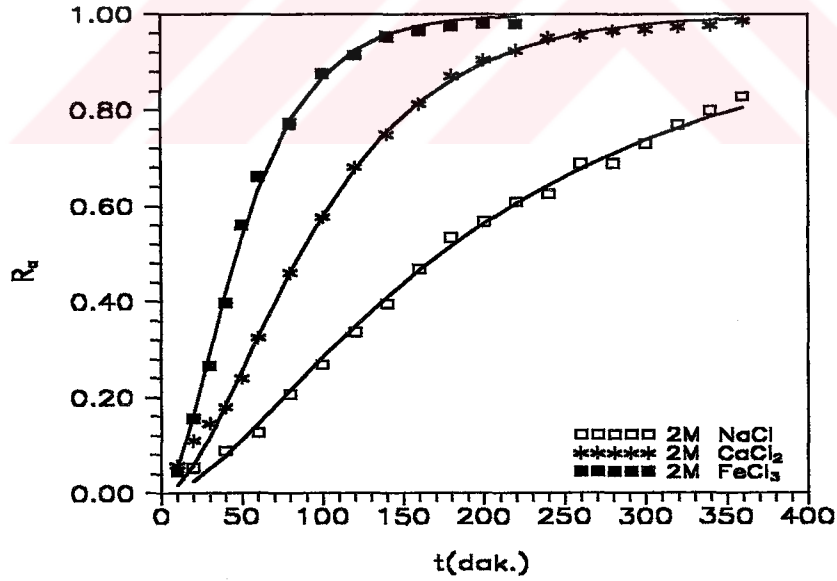
Taşıyıcı olarak HDTMABr tuzu, 10^{-3} M kullanılarak, kloroformda çözülüp organik membran faz oluşturulmuştur. Taşınım deneyleri 298 °K 'de yürütülmüş olup, yakalayıcı faz için 2 M, NaCl, CaCl₂ ve FeCl₃ çözeltileri kullanılmıştır. Yakalayıcı fazdaki çözelti türü ile verici, membran ve yakalayıcı fazlar için elde edilen deneysel verilerle teorik eğrilerin zaman ile değişiminin iyi bir uyum gösterdiği Şekil 3.18, Şekil 3.19 ve Şekil 3.20 'den anlaşılmaktadır.



Şekil 3.18. Farklı Yakalayıcı Faz Türü ile, Verici Fazdan (R_d) Tiosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşınımının Zamanla Değişimi



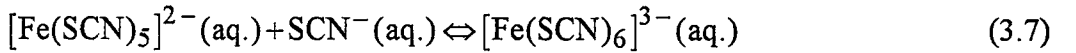
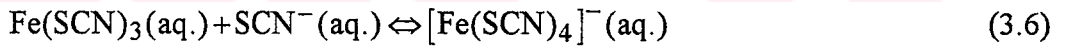
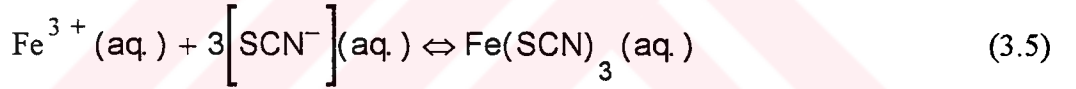
Şekil 3.19. Farklı Yakalayıcı Faz Türü ile Membran Fazdan (R_m) Tiyosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşınımının Zamanla Değişimi



Şekil 3.20. Farklı Yakalayıcı Faz Türü ile Yakalayıcı Fazdan (R_a) Tiyosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşınımının Zamanla Değişimi

Tablo 3.8 'den de görülebileceği gibi yakalayıcı, taşıyıcı türleri için hesaplanan membran giriş ve çıkış hız sabitleri arasında bir ilişki saptanamamıştır. Ancak verici, membran ve

yakalayıcı fazlarda 360 dakikalık deney süresi sonucunda farklılıklar göze çarpmaktadır. FeCl_3 , diğerlerine göre tiyosiyanat iyonları ile daha iyi kompleks oluşturduğu, membran fazdan, tiyosiyanat iyonlarının %99.99'unun yakalayıcı faza taşındığı gözlenmiştir. Eğer yakalayıcı faz çözeltisi FeCl_3 'den oluşuyorsa, bu çözeltide pH ayarlaması yapılarak demir-tiyosiyanat kompleksinin çökeltilerek uzaklaştırılması, diğerlerine göre kolay olabilmektedir. Sonuçta taşıyıcı ile kompleks oluşturan tiyosiyanat iyonları NaCl , CaCl_2 ve FeCl_3 deki klorür iyonları ile yer değiştirmektedir. Sodyum ve kalsiyum iyonlarının tiyosiyanat iyonu ile suda çok fazla çözünürlüğe sahip NaSCN , $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ zayıf kompleksler oluşmakta, bu kompleksler yakalayıcı faz içinde hemen çözünmektedirler⁽¹⁴⁰⁾. Ancak; tiyosiyanat iyonlarının, demir iyonları ile kuvvetli kompleksler yaptığı bilinmektedir^(141,142). Demir iyonları ile tiyosiyanat iyonlarının yapmış olduğu kuvvetli kompleksler aşağıdaki mekanizmaya göre gerçekleşebilmektedir. $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ve $\text{Fe}(\text{SCN})_6$ kompleksleri suda çözünmektedir. Yakalayıcı fazdan tiyosiyanat iyonlarının daha sonra ayrılması aşağıdaki mekanizmaya göre uygun olacağı gerçektir. FeCl_3 çözeltisi, diğer yakalayıcı faz çözeltilerine göre tiyosiyanat iyonları ile kuvvetli kompleks oluşturması ve membran fazdan tiyosiyanat iyonlarının hemen hemen hepsi ile kompleks oluşturması avantajlı bir yönünü göstermektedir.

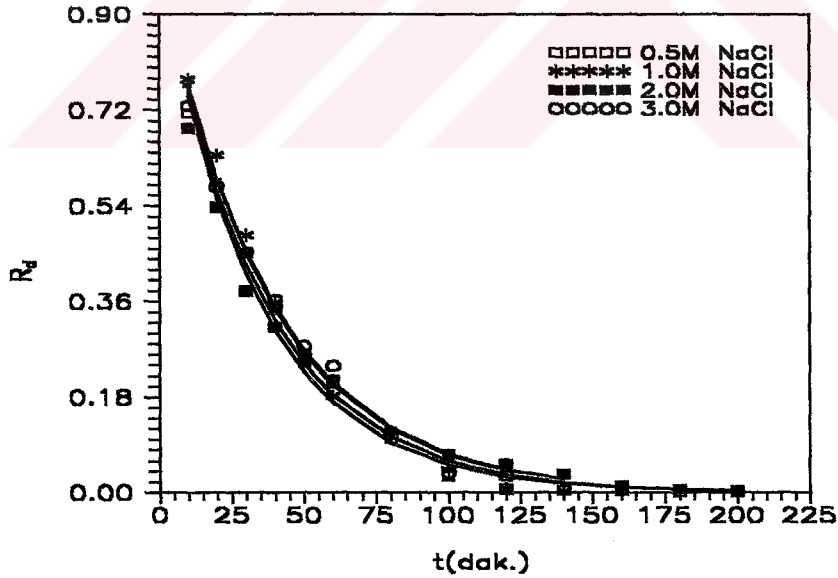


Tablo 3.8. Farklı Yakalayıcı Faz Türü ile Tiyosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşınımı İçin Hesaplanan Kinetik Parametreler

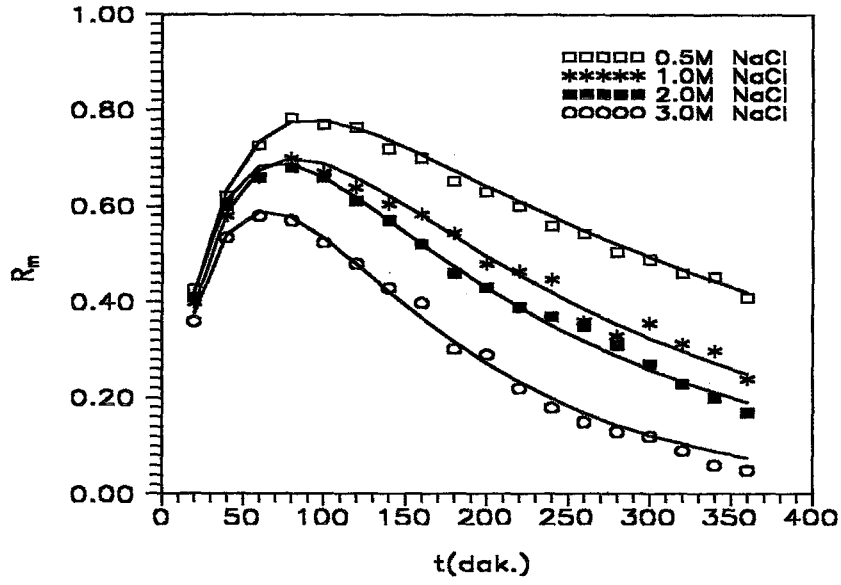
Yakalayıcı faz türü	$k_{1d} \cdot 10^2$ (dak. ⁻¹)	$k_{2m} \cdot 10^3$ (dak. ⁻¹)	$k_{2a} \cdot 10^3$ (dak. ⁻¹)	R_d	R_m	R_a
2M NaCl	4.186±0.008	5.3338±0.019	5.211±0.020	0.001	0.190	0.809
2M CaCl ₂	2.139±0.018	0.171±0.014	0.177±0.013	0.000	0.012	0.988
2M FeCl ₃	3.131±0.016	0.379±0.014	0.414±0.017	0.000	0.001	0.999

3.6. Tiyosiyanat İyonunun, Çift Yönlü Taşımını Üzerine, Yakalayıcı Faz Derişiminin Etkisi

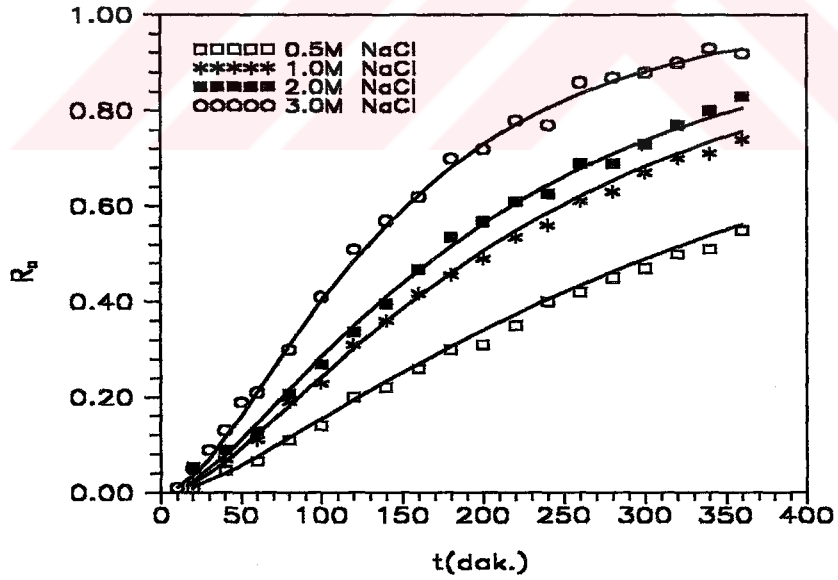
Tiyosiyanat iyonlarının taşımını üzerine yakalayıcı fazda kullanılan NaCl çözeltilisinin derişiminin etkisi olup olmadığı incelenmek amacı ile 298 °K sıcaklıkta $10^{-3}M$ HDTMABr taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Verici (150ml), membran (200ml) ve yakalayıcı (150ml) fazların karıştırma hızları sırası ile 150, 200 ve 150 rpm 'e ayarlanmıştır. Yakalayıcı fazdaki NaCl çözeltilisi 0.5, 1, 2, 3 M derişimlerde kullanılarak yürütölen deneylerden elde edilen verilerle, teorik eğrilerin zaman ile değişimi, verici, membran ve yakalayıcı fazlar için sırası ile Şekil 3.21, Şekil 3.22 ve Şekil 3.23 'de göröldüğü gibidir. Verici fazın zaman ile değişimi incelendiğinde, 2 M NaCl çözeltilisi kullanılması halinde, tiyosiyanat iyonlarının membran faz içine taşımınının daha hızlı olduğı görölmektedir. Membran fazdaki tiyosiyanat iyonlarının 3 M NaCl çözeltilisi kullanıldığında ise daha fazla tiyosiyanat iyonunun yakalayıcı faza taşındığı, Şekil 3.23 'de görölmektedir. NaCl derişimi, tiyosiyanatın taşımın verimini artırmakta olup, bu durum Tablo 3.9 'deki değerlerde de görölmektedir.



Şekil 3.21. Farklı Yakalayıcı Faz Derişimlerinde, Tiyosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşımında Verici Faz (R_d) 'nin Zaman ile Değişimi



Şekil 3.22. Farklı Yakalayıcı Faz Derişimlerinde Tiyosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşınımında Membran Faz (R_m) 'nin Zaman ile Değişimi



Şekil 3.23. Farklı Yakalayıcı Faz Derişimlerinde Tiyosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşınımında Yakalayıcı Faz (R_a) 'nin Zaman ile Değişimi

Tablo 3.9. Yakalayıcı Faz Derişimi ile Tiyosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşınımı İçin Hesaplanan Kinetik Parametreler

Yakalayıcı faz derişimi	$k_{1d} \cdot 10^2$ (dak. ⁻¹)	$k_{2m} \cdot 10^3$ (dak. ⁻¹)	$k_{2a} \cdot 10^3$ (dak. ⁻¹)	R_d	R_m	R_a
0.5M NaCl	2.818±0.023	2.685±0.025	2.560±0.031	0.000	0.453	0.547
1.0M NaCl	2.628±0.026	4.339±0.033	4.448±0.025	0.000	0.375	0.625
2.0M NaCl	4.181±0.008	5.338±0.019	5.211±0.020	0.001	0.263	0.736
3.0M NaCl	2.651±0.018	8.213±0.025	8.409±0.029	0.000	0.278	0.722

Tablo 3.9 'daki kinetik parametre değerleri incelendiğinde, k_{1d} değerleri artmakta ve daha sonra azalmaktadır. k_{2m} ve k_{2a} değerleri NaCl çözeltisi derişimine bağıli olarak artmaktadır. R_m ve R_a değerlerinden de görülebileceğı gibi 2 ve 3 M NaCl çözeltilerinde yakalayıcı faza, tiyosiyanat iyonlarının hemen hemen aynı miktarda taşındığı görülmektedir. Aralarında çok az fark olup, yakalayıcı fazda 2 veya 3 M NaCl çözeltilerinden en uygunu 2 M NaCl çözeltisinin kullanılmasıdır. Çünkü diğeri derişimlere göre membran verimi enyüksek derişim değeridir. 2 M derişimin altında membran verimi %60 'lar civarına düşmektedir. Taşıyıcı-tiyosiyanat kompleksinin bozularak klor iyonları ile tiyosiyanat iyonlarının yer değıştirmesi ve iyi bir taşınım için 2 M NaCl çözeltisinin kullanılması daha uygun ve ekonomik olacağı anlaşılmaktadır.

3.7. İkili (Binary) Sıvı Membranlar ile Tiyosiyanat İyonlarının Çift Yönlü Taşınımı

Tek organik çözücüden oluşan sıvı membranların yanısıra son yıllarda birden fazla organik çözücünün kullanılmasıyla oluşturulan organik membran faz üzerine yapılan araştırmalar, son yıllarda hız kazanmıştır. İyonların taşınımı üzerine membran materyallerinin etkisi olduğu, birçok araştırmacı tarafından belirtilmiştir^(143,144). Taşınım olayını daha verimli ve hızlı bir hale getirebilmek için çiftli sıvı membranların kullanımı gündeme gelmiştir. Bu yönde yapılan çalışmalar ağırlık kazanmıştır. Fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı organik çözücülerin birarada bulunması, birçok probleminde doğmasına neden olmuştur. Ancak daha etkili bir taşınım olayını gerçekleştirmek için ikili sıvı membranların kullanımı düşüncesi güngeçtikçe ağırlık kazanmaktadır.

Çalışmanın bu bölümünde, fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirine yakın olan kloroform ve diklorometandan oluşan çiftli karışımlar ile tiyosiyanat iyonlarının çift yönlü taşınımı araştırılmıştır. Kloroform (s) ve diklorometan (z) 'dan 0.90; 0.75; 0.50; 0.25 ve 0.10 hacimsel yüzdelerde (% Y) çiftli karışımlar hazırlanmıştır. Y_s kloroformun hacimsel yüzdesini ve Y_z ise, diklorometanın hacimsel yüzdesini ifade etmektedir. Y_s ve Y_z 'nin yüzdelerinin toplamı 1 'e eşittir ($Y_s + Y_z = 1$). Sıvı membran içeriğinde kloroform (C_s) ve diklorometanın (C_z) derişimleri aşağıdaki eşitlikler ile verilebilir. Burada kloroform ve diklorometanın molar hacimleri sırasıyla v_s ; v_z ile ifade edilmiştir.

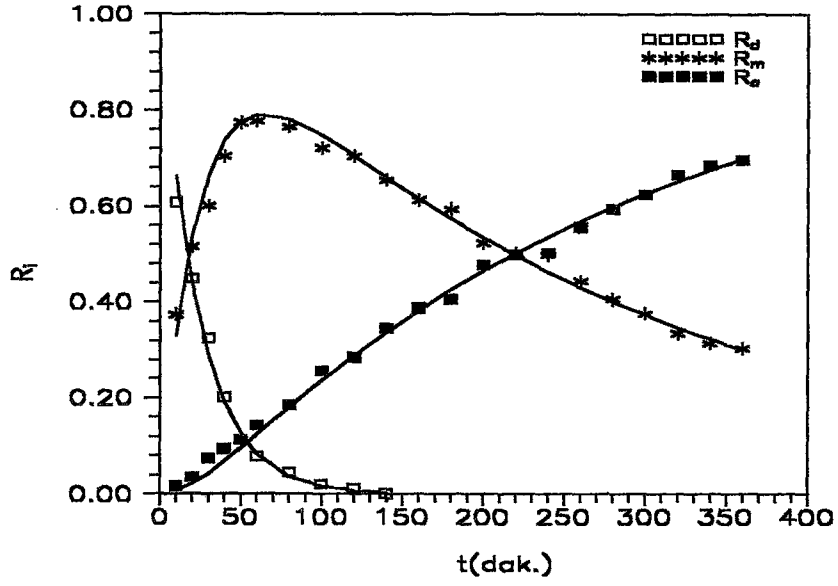
$$C_s = \frac{Y_s}{v_s} \quad (3.8)$$

$$C_z = \frac{Y_z}{v_z} \quad (3.9)$$

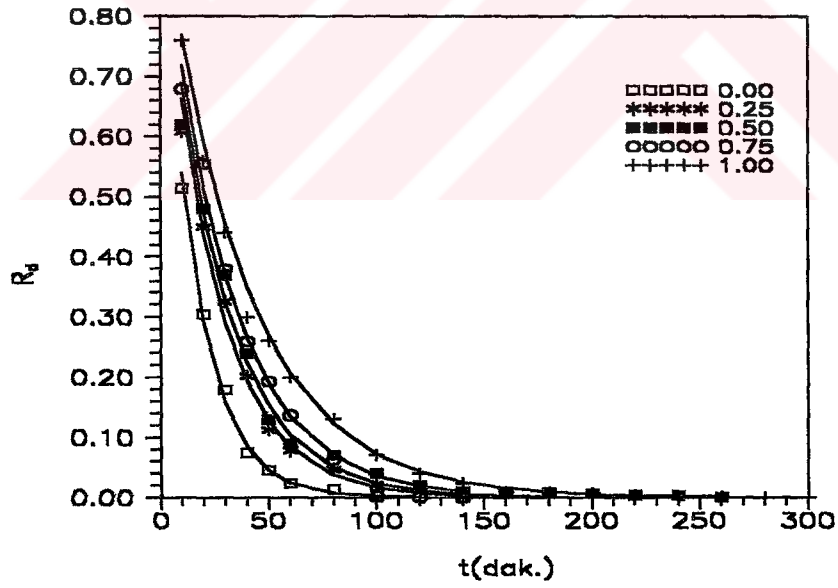
İkili sıvı membranla tiyosiyanat iyonlarının taşınımında, Şekil 2.1 'deki deney düzeneği kullanılmış, taşıyıcı 10^{-3} M HDTMABr ile 298 °K 'de çalışılmıştır. Verici, membran ve yakalayıcı faz karıştırma hızları sırasıyla 150, 200 ve 150 rpm 'e ayarlanmış olup, verici, membran ve yakalayıcı fazların hacimsel miktarları 150, 200 ve 150 ml olarak alınmıştır.

Çift karışımların yanısıra sadece kloroform ve diklorometandan oluşan membranlar ile ayrıca deneyler yapılmıştır. Farklı hacimsel yüzdelerde çift karışımdan oluşan sıvı membranlar ile yapılan deneylerden elde edilen kinetik parametreler Tablo 3.10 'da verilmiştir. Kloroform ($Y_s = 0.25$) ve diklorometandan ($Y_z = 0.75$) oluşan çiftli sıvı membran için verici, membran ve yakalayıcı fazın zamana bağlı olarak tipiksel değişimi Şekil 3.24 'de ki gibidir.

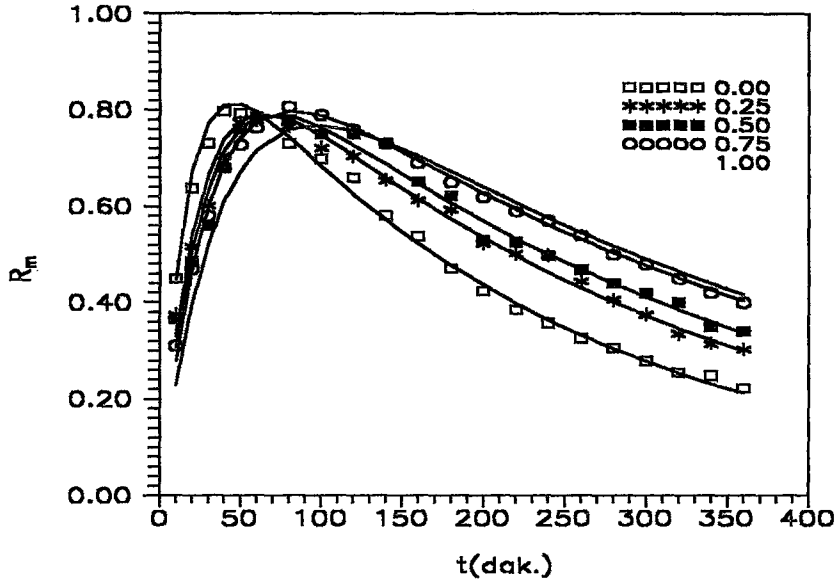
Kloroform ve diklorometandan oluşan, $Y_z = 0; 1$ arasında hacimsel oranda değişen çift karışimli sıvı membranlar için elde edilen deneysel verilerle teorik eğrilerin zamana bağlı olarak değişimi, verici, membran ve yakalayıcı fazlar için ayrı ayrı Şekil 3.25, Şekil 3.26 ve Şekil 3.27 'de gösterilmiştir. Bu şekillerden deneysel veriler ile teorik eğriler uyum içinde olduğu görülmektedir.



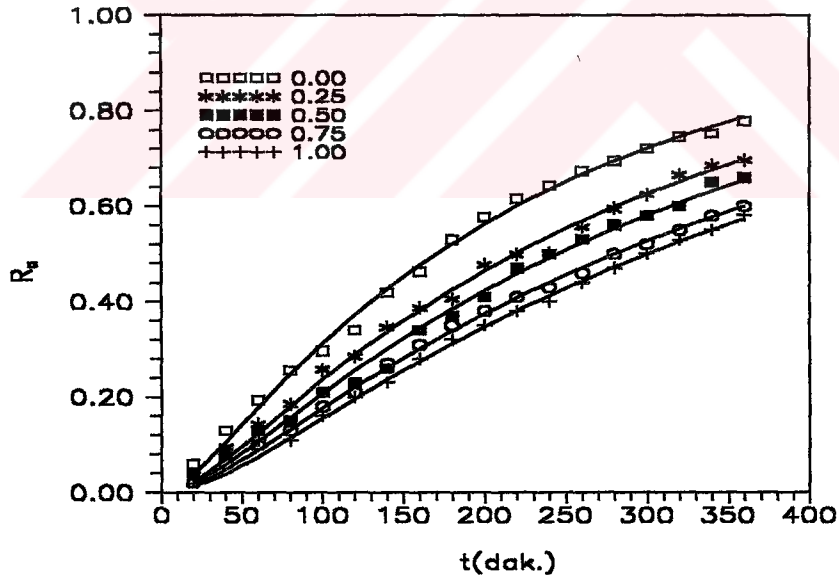
Şekil 3.24. Kloroform ($Y_s = 0.25$) ve Diklorometandan ($Y_z = 0.75$) Oluşan, Çift Sıvı Membranlar İle Tiyosiyanat İyonunun Taşınımı



Şekil 3.25. Çift Karışım Sıvı Membranlar ile Tiyosiyanat İyonlarının İyonlarının Taşınımında, Verici Fazın (R_d) Zaman ile Değişimi



Şekil 3.26. Çift Karışimli Sıvı Membranlar ile Tiyosiyanat İyonlarının Taşınımında, Membran Fazın (R_m) Zaman ile Değişimi

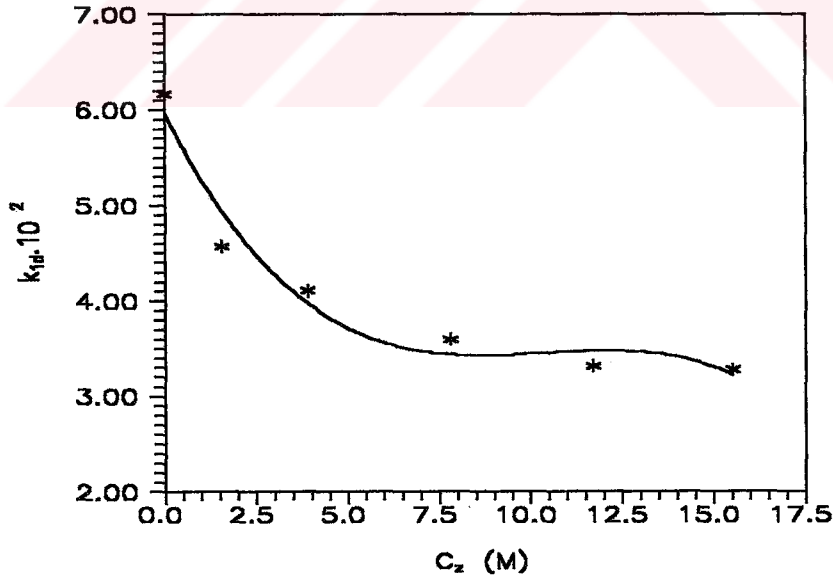


Şekil 3.27. Çift Karışimli Sıvı Membranlar ile Tiyosiyanat İyonlarının Taşınımında, Yakalayıcı Fazın (R_d) Zaman ile Değişimi

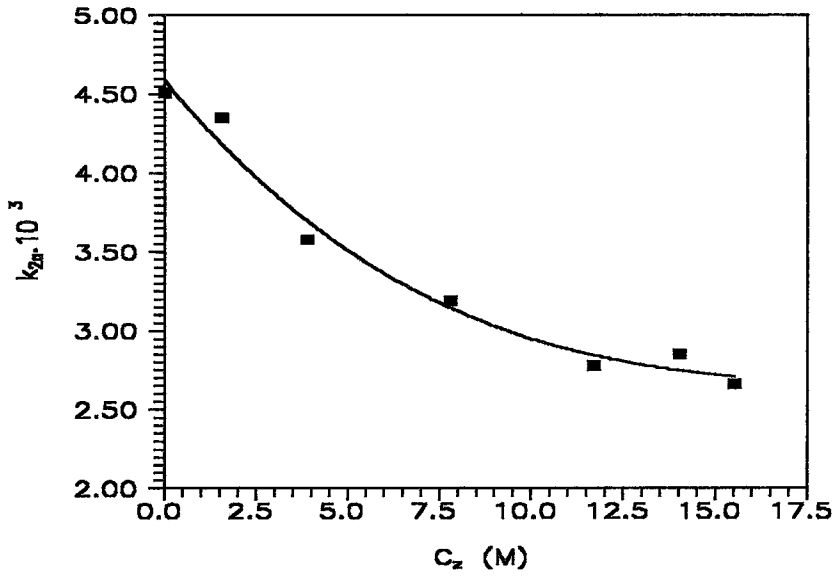
Tablo 3.10. Çift Karışimli Sıvı Membranlar ile Tiyosiyanat İyonlarının Taşımını İçin Elde Edilen Kinetik Parametreler

Y_z (%)	C_z (M)	$k_{1d} \cdot 10^2$ (dak. ⁻¹)	$k_{2m} \cdot 10^3$ (dak. ⁻¹)	$k_{2a} \cdot 10^3$ (dak. ⁻¹)	$R_{m,max}$	t_{max} (dak.)	(k_{1d}/k_{2m})
0.00	0.00	6.17±0.013	4.52±0.018	4.51±0.016	0.810	45.71	13.65
0.10	1.56	4.57±0.014	4.50±0.014	4.35±0.014	0.790	56.88	10.50
0.25	3.90	4.11±0.021	4.59±0.024	3.58±0.016	0.792	65.05	11.48
0.50	7.80	3.74±0.024	3.26±0.029	3.19±0.018	0.792	71.47	11.47
0.75	11.70	3.32±0.023	2.76±0.009	2.78±0.008	0.798	81.71	12.02
0.90	14.04	2.86±0.023	2.89±0.039	2.85±0.037	0.772	89.15	9.89
1.00	15.52	2.62±0.024	2.74±0.032	2.66±0.033	0.768	96.24	9.56

s = kloroform ($C_s = 15.523$ M); z = diklorometan ($C_z = 12.252$ M)



Şekil 3.28. Çift Karışimli Sıvı Membranlar ile Tiyosiyanat İyonlarının Taşımını Üzerine Membran İçeriğinin Etkisinin k_{1d} ile Değişimi



Şekil 3.29. Çift Karışimli Sıvı Membranlar ile Tiyosiyanat İyonlarının Taşınımı Üzerine, Membran İçeriğinin Etkisinin k_{2a} ile Değişimi

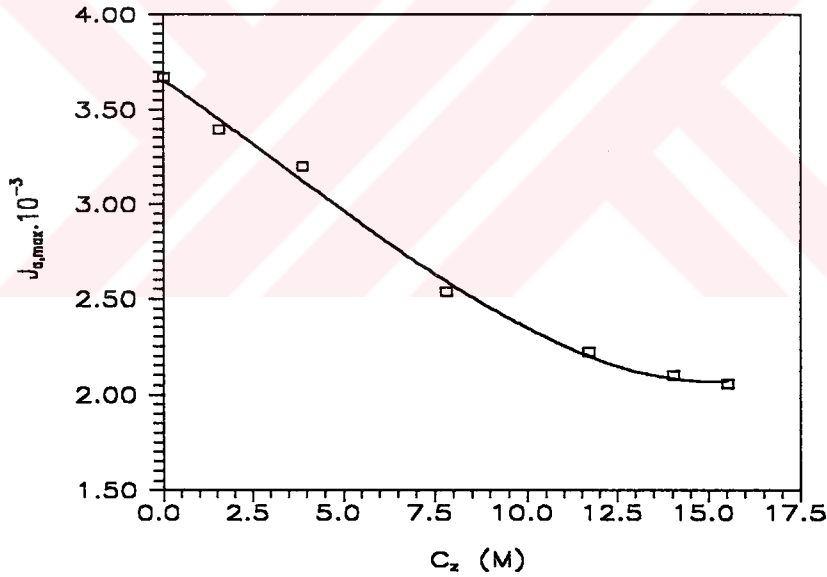
Membran içindeki diklorometanın hacimsel olarak yüzdesi arttığında (C_z); k_{1d} , k_{2m} , k_{2a} ve k_{1d}/k_{2m} oranı sürekli azalmaktadır. Bu sabitlere bağlı olarak, $R_{m,max}$ azalmakta, t_{max} ise artmaktadır. Tablo 3.10 ve Tablo 3.11 'deki kinetik değerlerden de görülebileceği gibi düşük diklorometan içeriklerinde daha etkili bir taşınım elde edilmiştir.

Tablo 3.11. Taşınım Deneyleri Sonuçunda, Membran Giriş ve Çıkış Akı Değerleri, Reaksiyon Süresi Sonuçunda R_d , R_m , R_a Değerleri

Y_z (%)	C_z (M)	$J_{d,max} \cdot 10^3$ (dak. ⁻¹)	$J_{a,max} \cdot 10^3$ (dak. ⁻¹)	R_d	R_m	R_a
0.00	0.00	3.677	3.673	0.000	0.221	0.778
0.10	1.56	3.491	3.395	0.000	0.234	0.765
0.25	3.90	3.484	3.536	0.000	0.303	0.697
0.50	7.80	2.585	2.537	0.001	0.469	0.530
0.75	11.70	2.201	2.221	0.000	0.400	0.600
0.90	14.04	2.233	2.208	0.000	0.390	0.610
1.00	15.52	2.104	2.057	0.000	0.400	0.599

Membrandaki diklorometan içeriği artırıldığında, (C_z , M), membran giriş hız sabiti, k_{1d} ve membran çıkış hızı, k_{2a} azalmaktadır. Membran içindeki diklorometanın derişiminin k_{1d} ve k_{2a} ile değişimi sırası ile Şekil 3.28 ve Şekil 3.29 'da verilmiştir.

Tablo 3.10 ve Tablo 3.11 'deki hesaplanan kinetik parametre değerleri, membran içindeki diklorometan yüzdesinin artmasının, membran giriş hız sabitinden ziyade, membran çıkış hız sabiti üzerine etkisi daha fazladır. $R_{m,max}$ azalmasının yanısıra, t_{max} değerlerinin artması tiyosiyanat iyonlarının kararsız durum kinetik eşitliklerine göre, taşınımının hızlı ve membran içinde birikiminin az olduğunu ifade etmektedir. Böylece tiyosiyanat iyonlarının taşınım süresi artmaktadır. C_z 'nin artması ile birlikte $J_{a,max}$ azalan (monotonik) bir eğri verecek şekilde azalmakta olup, Şekil 3.30 'de gösterildiği gibidir. Bu membran giriş ve çıkış hız sabitleri değerleri arasındaki boyutsal farklılıktan oluşmaktadır.



Şekil 3.30. Membran Çıkış Akısının C_z ile Değişimi

Sonuç olarak membran materyalinin tiyosiyanatın taşınımında kinetik parametreler üzerinde etkili olduğu saptanmıştır. Membran materyali olarak kloroformun diklorometandan daha etkili olduğu saptanmıştır.

3.8. Sonuç ve Öneriler

Sulu ortamdan tiyosiyanat iyonlarının sıvı membran prosesi ile taşınımı için; sıcaklık, karıştırma hızı, taşıyıcı tipi, taşıyıcı derişimi, yakalayıcı faz türü, yakalayıcı faz derişimi ve çift sıvı membranların kullanımı gibi kinetik parametrelerin etkileri araştırılmıştır.

Tiyosiyanat iyonlarının sıvı membran prosesiyle taşınımı üzerinde, sıcaklığın etkili olduğu, membran giriş ve çıkış hız sabitlerinin sıcaklık ile arttığı saptanmıştır. Sonuçta, $R_{m,max}$ artar iken, t_{max} 'da azalmaktadır. Buda tiyosiyanat iyonlarının, membran faza hızlı bir şekilde taşındığını (yaklaşık 150 dakika), ve membran fazda birikimin az olduğunu göstermektedir. Membran faza tiyosiyanat iyonlarının sızma dereceleri (R_p) 'nin yüksek oluşu, bu durumu açıklamaktadır. Sıcaklık arttıkça membran fazdaki tiyosiyanat iyonu derişiminin azaltığı ve buna paralel olarak yakalayıcı fazdaki tiyosiyanat iyonu derişiminin arttığı gözlenmiştir. İyonların taşınımı için kullanılan bu tip sıvı membran sisteminde, membran yoğunluğu (d)>1 olduğunda organik çözücü kayıpları, membran yoğunluğu<1 olan sistemlere nazaran daha az olmaktadır. Sıvı membran sistemlerinde genellikle yüksek sıcaklıklarda çalışılmamakta olup, organik çözücü kayıplarının az olması, membran fazın stabilitesinin bozulması, organik çözücünün toksisitesi gibi etkenlere dikkat edilmektedir. Membran giriş ve çıkış maksimum akı değerlerinin sıcaklık ile arttığı gözlenmiş olup, aktivasyon enerji değerleri sırasıyla, 7.75 ve 8.30 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Sıvı membran sistemlerinde 10 kcal/mol altındaki aktivasyon enerji değerinin gözlendiği taşınım sistemlerinin difüzyon kontrollü olabileceği belirtilmiştir.

Tiyosiyanat iyonlarının, sıvı membranlar ile çift yönlü taşınımı üzerinde, karıştırma hızının etkisi incelenmiş olup, membran giriş ve çıkış hız sabit değerlerinin, karıştırma hızı ile lineer olarak arttığı gözlenmiştir. Tüm karıştırma hızlarında membran faza yüksek sızma dereceleri tespit edilmiştir. Tiyosiyanat iyonunun taşınımı için 250 rpm, membran faz karıştırma hızında iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu karıştırma hızının üzerine çıkılması halinde organik membran fazdan emülsiyon zerrecikleri şeklinde kayıplar olmakta bu durum da sistemin stabilitesi bozulmaktadır. Membran giriş ve çıkış akı değerlerinin, karıştırma hızı ile birlikte arttığını göstermiştir. Membran giriş ve çıkış akı değerlerinin birbirine eşit olmaması kararsız durum kinetiklerinin bir sonucudur. Herbir fazdan alınan örneklerin spektrofotometrik analizi, membran fazdan sulu fazlara taşıyıcı molekül ve taşıyıcı-tiyosiyanat kompleksinin sızmadığı, sulu fazlardan da membran faza bir sızıntının olmadığını göstermiştir.

Tiyosiyanat iyonlarının çift yönlü taşınımında taşıyıcı olarak farklı karbon atom sayılarına sahip kuaterner amonyum bromür tuzları kullanılmış olup, karbon atom sayısının artması ile taşınım veriminin arttığı tespit edilmiştir. Kullanılan taşıyıcılar içinde özellikleri TDTMABr, HDTMABr ve TOABr tuzlarının tiyosiyanat iyonunun taşınımında çok etkili olduğu gözlenmiştir. Ancak kuaterner bileşiklerinin seçiminde, karbon zincir uzunluğu veya karbon atom sayısının yanısıra, merkezi atomun, karbon zincirindeki fonksiyonel grupların ve bağlı bulunan anyonunda etkisi olabilir. Özellikle kuaterner amonyum tuzları ucuz ve kolay rejenere edilebilmelerinden dolayı sıvı membran sistemleri için uygun taşıyıcılar olduğunu ortaya koymaktadır.

Taşıyıcı derişiminin tiyosiyanat iyonunun çift yönlü taşınımı üzerine etkiye sahip olduğu, düşük taşıyıcı derişimlerinin taşınım verimini azalttığı belirlenmiştir. 10^{-3} M taşıyıcı derişiminin, 10^{-4} M taşıyıcı derişimine göre daha etkili olduğu ve tiyosiyanat iyonlarının kısa sürede taşınımını gerçekleştirdiği gözlenmiştir. Sıvı membran proseslerinde yüksek taşıyıcı derişimlerinin kullanılmamasının başlıca nedeni membran fazın viskozitesini arttırdığından taşınım veriminde düşmektedir. Ayrıca taşıyıcının yüksek derişimlerde kullanımı maliyetide yükseltecektir.

Yakalayıcı fazda 2M NaCl, CaCl₂ ve FeCl₃ tuzları kullanılmış olup, tiyosiyanat iyonlarının taşınımı için CaCl₂ ve NaCl tuzlarının uygun olacağı sonucuna varılmıştır. Tuzdaki klorür iyonu arttıkça, yakalayıcı faza tiyosiyanat iyonlarının büyük çoğunluğunun taşındığı gözlenmiştir. Ancak maliyet ve toksisite gibi özellikler ele alındığında kalsiyum ve sodyum tuzları sıvı membran sistemi için uygun olacaktır.

Yakalayıcı faz derişiminin tiyosiyanat iyonlarının taşınımı üzerinde etkili olduğu, 2M NaCl kullanılması halinde tiyosiyanat iyonlarının daha kısa sürede membran faza taşındığı saptanmıştır. 2-3 M NaCl derişiminin kullanımının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Membran içindeki diklorometanın hacimsel olarak yüzdesi arttığında (C_z); k_{1d} , k_{2m} , k_{2a} ve k_{1d}/k_{2m} oranı sürekli azalmaktadır. Bu sabitlere bağlı olarak $R_{m,max}$ azalmakta, t_{max} ise artmaktadır. Düşük diklorometan içeriklerinde daha etkili bir taşınım elde edilmiştir. Membrandaki diklorometan içeriği artırıldığında (C_z , M), membran giriş hız sabiti k_{1d} ve membran çıkış hızı k_{2a} , t_{max} artarken; $R_{m,max}$ ve k_{1d}/k_{2m} azalmaktadır. Membran materyalinin tiyosiyanadın taşınımında, kinetik parametreler üzerinde etkili olduğu saptanmıştır. Membran materyali olarak kloroformun diklorometandan daha etkili olduğunu göstermiştir. İkili veya daha fazla organik çözücünden oluşan sıvı membranların

kullanılmasından amac daha etkili bir taşınımın sağlanmasıdır. Bu tip sıvı membranlarda membran fazın fizikokimyasal etkileri dikkate alınmalıdır. Yüksek kloroform içeriklerinde tiyosiyanat iyonlarının daha iyi taşındığı ortaya konulmuştur.

Bu çalışmada, sulu ortamdan tiyosiyanat iyonunun sıvı membran teknolojisi ile taşınımı gerçekleştirilmiştir. Atıksularda tiyosiyanat iyonunun yanısıra anyon ve katyonlarda mevcut olup, bu durum gözönüne alınmamıştır. Ayrıca atıksuların gerçek bileşimi dikkate alınarak bir pilot tesis çalışması yapılarak uygulanabilirliği araştırılmalıdır. Çalışmada kullanılan farklı kimyasal yapı ve özelliklere sahip taşıyıcı bileşiklerin tiyosiyanat iyonlarının taşınımı üzerine etkilerinin yanısıra; pH, farklı özelliklere sahip organik çözücü, birden fazla organik çözücü karışımları, reaktör sisteminin farklılığı, yüzey alanının etkisi, organik çözücülerin fizikokimyasal özelliklerinin etkisi (polarite, yüzey gerilimi, viskozite gibi) parametrelerinin incelenmesi yararlı olacağı kanısına varılmıştır.

Tiyosiyanat iyonları gibi toksik bileşiklerin, sıvı membran prosesi ile etkili bir şekilde taşınabileceği saptanmıştır. Taşınım sistemi üzerinde bazı kinetik parametrelerin etkileri incelenmiş, tiyosiyanat gibi toksik bileşiklerin sulu ortamdan taşınımı için sıvı membran teknolojisinin kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

EK AÇIKLAMALAR-A

A.1. Çift Yönlü Taşınım Kinetik Eşitliklerinin Türetilmesi

I. (2.16) eşitliğinin türetilmesi:

R_m 'nin t ile değişimini ifade eden eğri, büküm noktasında ikinci türevi sıfır ($d^2R_a/dt^2 = 0$) olmaktadır. (2.19) eşitliğinin zamana göre ikinci türevi alınır ve düzenlenirse aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$\frac{d^2R_a}{dt^2} = \frac{d}{dt} \frac{k_1k_2}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1t) - \exp(-k_2t)] \quad (E.1)$$

$$\frac{d^2R_a}{dt^2} = \frac{k_1k_2}{k_2 - k_1} [-k_1 \exp(-k_1t) + k_2 \exp(-k_2t)] = 0 \quad (E.2)$$

$t = t_{inf}$ olduğunda, (E.2) eşitliği yazılır.

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp[(k_1 - k_2)t_{inf}] \quad (E.3)$$

(E.3) eşitliğinin logaritması alınır (2.13), eşitliği ile karşılaştırılır ise (2.16) eşitliği elde edilir.

II. (2.15) eşitliğinin türetilmesi:

(2.15) eşitliği kullanılarak; (2.10) ve (2.13) eşitliğinde yerine yazılırsa, (E.4) eşitliği bulunur.

$$R_a^{inf} = 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \left[k_2 \exp\left(-k_1 \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2}\right) - k_1 \exp\left(-k_2 \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2}\right) \right] \quad (E.4)$$

(E.5) eşitliğindeki özdeşlik kullanılarak, (E.8) eşitliği elde edilir.

$$\exp[-a \ln(x)] \equiv x^{-a} \quad (\text{E.5})$$

$$R_a^{\text{inf}} = 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_1 / (k_1 - k_2)} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_2 / (k_1 - k_2)} \quad (\text{E.6})$$

$$R_a^{\text{inf}} = 1 - \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_2 / (k_1 - k_2)} \left[\frac{k_2}{k_2 - k_1} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-(k_1 - k_2) / (k_1 - k_2)} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} \right] \quad (\text{E.7})$$

$$R_a^{\text{inf}} = 1 - \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_2 / (k_1 - k_2)} \left(\frac{k_2^2 - k_1^2}{k_1(k_2 - k_1)} \right) \quad (\text{E.8})$$

(E.8) eşitliği basitleştirilirse (2.15), eşitliği türetilir.

III. (2.20) eşitliğinin türetilmesi:

(2.17) eşitliği, (2.13) eşitliğinde yerine yazılırsa (E.10) eşitliği elde edilir.

$$\frac{dR_d}{dt} \Big|_{\text{max}} = -k_1 \exp(-k_1 t_{\text{max}}) \quad (\text{E.9})$$

$$\frac{dR_d}{dt} \Big|_{\text{max}} = -k_1 \exp\left[-k_1 \ln(k_1 / k_2) / (k_1 - k_2)\right] \quad (\text{E.10})$$

Burada (E.5) özdeşliği kullanılarak, $x = k_1 / k_2$, $a = k_1 / (k_1 - k_2)$, (2.20) eşitliği elde edilir.

IV. (2.21) ve (2.22) eşitliklerinin türetilmesi:

(2.13) eşitliği, (2.19) eşitliğinde yerine yazılırsa, (E.11) eşitliği bulunur.

$$\frac{dR_a}{dt} \Big|_{\max} = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} \left\{ \exp\left[-k_1 \ln(k_1/k_2)/(k_1 - k_2)\right] - \exp\left[-k_2 \ln(k_1/k_2)/(k_1 - k_2)\right] \right\} \quad (\text{E.11})$$

(E.5) 'deki özdeşlik kullanılarak (E.12) eşitliği oluşturulur.

$$\frac{dR_a}{dt} \Big|_{\max} = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} \left[\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-k_1/(k_1 - k_2)} - \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-k_2/(k_1 - k_2)} \right] \quad (\text{E.12})$$

(E.12) eşitliğindeki köşeli parantezin içindeki ifade düzenlenirse (E.13) eşitliği bulunur.

$$\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-k_2/(k_1 - k_2)} \left[\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-(k_1 - k_2)/(k_1 - k_2)} - 1 \right] = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-k_2/(k_1 - k_2)} \left(\frac{k_2 - k_1}{k_1}\right) \quad (\text{E.13})$$

(E.12) eşitliği, (E.12) 'de yerine yazılırsa, (2.22) eşitliği bulunur. Eşitlik (E.12) 'deki köşeli parantezin içindeki ifadenin işareti değiştirilirse, (E.14) eşitliği elde edilir.

$$\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-k_1/(k_1 - k_2)} \left[1 - \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{(k_1 - k_2)/(k_1 - k_2)} \right] = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-k_1/(k_1 - k_2)} \left(\frac{k_2 - k_1}{k_2}\right) \quad (\text{E.14})$$

(E.14) eşitliği, (E.12) eşitliğinde tekrar yerine yazılırsa, (E.15) eşitliği elde edilir. (E.15) eşitliği ile (2.20) eşitliği birleştirilirse, (2.23) eşitliği bulunur.

$$\frac{dR_a}{dt} \Big|_{\max} = k_1 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_1/(k_1-k_2)} \quad (\text{E.15})$$



KAYNAKLAR

1. Newman, A.A., 1975, Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acid and Its Derivatives, Academic Press Inc., London, p 73-120.
2. Skoog, D.A. and West, D.M., 1963, Fundamentals of Analytical Chemistry, Holt Rinehart and Winston, Inc., New York, p 255-61.
3. Bailar, J.C.Jr. and Busch, D.H., 1956, The Chemistry of the Coordination Compounds, Reinhold Publishing Corporation, New York, Chapman Hall Ltd., London, p 75-7.
4. Treadwell, F.P. and Hall, W.T., 1956, Analytical Chemistry, Vol.I, Qualitative Analysis, Ninth English Edition, John Wiley and Sons., Inc., New York, p 339-43.
5. Wong-Chong, G.M. and Caruso, S.C., 1982, Biological Treatment of by-product Coke Plant Wastewater for the Control by BAT Parameters, Proc. Symp. on Iron and Steel Pollution, Abatement Technol., EPA-600/9-82 021.
6. Rubin, E.S. and McMichael, F.C., 1975, Impact of Regulations on Coal Conversion Plants, Env. Sci. Tech., 9(2), pp112-17.
7. EPA, 1974, Development Document for Effluent Limitation Guidelines and Performance Standards for the Steel Making Segment of the Iron and Steel Manufacturing Point Source Category, EPA-44011-74-024a, Washington, D.C.
8. Luthy, R.G., Bruce, S.G.Jr., Walters, R.W. and Nakles, D.V., 1979, Cyanide and Thiocyanate in Coal Gasification Wastewaters, J. Water Pollut. Control Fed., 51(9), pp2267-82.
9. Johnson, G.E., Neufeld, R.D., Drummond, C.J., Strakey, J.P., Haynes, W.P., Mack, J.D. and Valiknac, T.G., 1977, Treatability Studies of Condensate Water from Synthane Coal Gasification, U.S. Department of Energy, R117-13 Washington, D.C.
10. Luthy, R.G. and Jones, L.D., 1980, Biological Oxidation of Coke Plant Effluent, J. Env. Eng., Div., Am. Soc. C.v. Eng., 106 (EE4), pp847- 56.
11. Luthy, R.G. and Tallon, J.T., 1978, Biological Treatment of Hygas Coal Gasification Wastewater, DOE NTIS FE-2496-43.
12. Schilling, H.D., Bonn, B., Krauss, U. and Peters, W., 1981, Coal Gasification Existing, Processes and New Developments, Graham and Trotman.

13. Finn, D.F. and Stockham, J.D., 1979, Survey of Biological Treatment in the Iron and Steel Industry, EPA-600-2-79-010.
14. Beychok, M.R., 1967, Aqueous Waste from Petroleum and Petrochem. Plants, Wiley and Sons Limited Inc., Chichester, p 1-180.
15. Clarence, K.Jr., 1979, Analytical Methods for Coal and Coal Products, Vol.III, Edited by Clarence K.Jr., Academic Press, Inc., 111 Fifth Avenue, New York, p 785-1100.
16. Nakles, D.V., 1978, Significance of Process Variable on Liquid Effluent Production in Coal Gasification, Avail. Univ. Microfilms Int., Order No. 7814230, From Diss. Abstr. Int. B 39(2), pp878-79.
17. Hill, W.H., 1945, Chemistry of Coal Utilization, Vol.2, Chapter 27, John and Wiley Sons., Inc., New York, p 75-86.
18. Luthy, R.G., Massey, M.J. and Dunlap, R.W., 1977, Analysis of Wastewaters from High-Btu Coal Gasification Plants, Proceedings of the 32nd Purdue Industrial Waste Conference, Purdue University, Lafayette, Ind., 32, pp518-36.
19. Williams, H.E., 1948, Cyanogen Compounds, 2nd ed., Edward Arnold and Co., Chapter XI., London, p 13-45.
20. Luthy, R.G. and Bruce, S.G. Jr., 1979, Kinetics of Reaction of Cyanide and Reduced Sulfur Species in Aqueous Solution, Env. Sci. Tech., 13(12), pp1481-87.
21. Massey, M.J., McMichael, F.C. and Dunlap, R.W., 1976, Environmental Assessment in Coal Gasification Processing, Proc. Synth. Pipeline Gas Symp. 8, pp203-21.
22. Chen, K.Y. and Morris, J.C., 1972, Kinetics of Oxidation of Aqueous Sulfite by Oxygen, Env. Sci. Tech., 6(6), pp529-37.
23. O'Brien, D.J. and Birkner, F.B., 1977, Kinetics of Oxygenation of Reduced Sulfur Species in Aqueous Solution, Env. Sci. Tech., 11(12), pp1114-20.
24. Paruchuri, Y.L., Shivaraman, N. and Kumaran P., 1990, Microbial Transformation of Thiocyanate, Environ. Poll., 68, pp15-28.
25. Kumaran, P. and Shivaraman, N., 1988, Biological Treatment of Toxic Industrial Wastes, In Biotreatment Systems, CRC Press, Inc., Boca Raton, p.249.

26. Brandstrom, A. and Strandlund, G., 1978, Ion Pair Extraction in Preparative Organic Chemistry. XI. Extraction of Sulfonic Acids as Ion Pairs with Amins, *Acta Chem. Scand.*, Ser. B, B32(7), pp 489-98.
27. Jensen, J.N. and Tuan, Y.J., 1993, Chemical Oxidation of Thiocyanate Ion by Ozone, *Ozone Sci. Eng.*, 15(4), pp343-60.
28. Sokratova, N.B., Klimova, V.T., Starodubtsev, D.S. and Chilikina, G.S., 1982, Removal of Cyanide Compounds from Coke Oven Gas, *Koks Khim.*, 9, pp28-29.
29. Emel'yanov, B.V. and Tregubov, B.A., 1980, Use of Redox Systems with Ozone, *Vodosnabzh. Sanit. Tekh.*, 10, pp15-22.
30. Tyrina, L.M. and Morozov, A.F., 1982, Electrochemical Treatment of Industrial Wastewater Containing Complex Copper Cyanides and Thiocyanates, *Khim. Tekhnol. Vody*, 4(5), pp462-4.
31. Christoskova, S. and Maric, S., 1993, The Effect of Anodic Material on the Electrochemical Oxidation of Cyanides, *Environ. Prot. Eng.*, A(3-4), pp93-8.
32. Gromov, S.L. and Zolotnikov, A.N., 1993, Wastewater Treatment by Electrochemical Coagulation, *Khim. Prom-St.*, (3-4), pp141-2.
33. Sukharev, Y.I., Volovich, A.I., Rekhtin, N.E., Patrushev, A.N. and Skuratovich, L.P., 1984, Detoxication of Wastewater from Metallurgical Plants, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Chern. Metall.*, 10, pp148-51.
34. Blatt, W., 1993, Getting Heavy Metals and Cyanides Under Control Metal Cyanide Containing Rinsing Water and Wastewater Electrochemical Treating, *Metalloberflaeche*. 47(10), pp497-99.
35. Ibraev, K.S. and Aleksandrov, I.V., 1993, Electrochemical Removal of Thiocyanate from Phenol-containing Wastewater, *Koks Khim.*, 3, pp35-8.
36. Udyrna, P.G., 1993, Progressive Methods for Protection of the Hydrosphere at Equipment Manufacturing Plants. *Khim. Neft. Mashinostr.*, 3, pp17-8.
37. Semionova, A.D., Shtyrkova, S.Y., Bogdanovskii, G.A., Kamkin, A.N. and Kirillov, E.A., 1992, Purification of Phenol-containing Wastewaters by Electrochemical Oxidation. *Vestn. Mosk. Univ., Ser.2:Khim.*, 33, pp558-60.
38. Pimenov, I.V., Komyakova, E.V. and Yurovskikh, G.E., 1987, Use of Oxygen-enriched Air in Biochemical Wastewater Treatment, *Koks Khim.*, 2, pp53-5.

39. Chlech, E., Kubaczka, E. and Brozda, J., 1982, Biological Treatment of Combined Wastewater from Coal Gasification and Municipal Sewage. *Gaz Woda Tech. Sanit.*, 56(9-10), pp 192-94.
40. Pimenov, I.V., Komyakova, E.V., Pavlov, V.V., Belova, O.I., Zhuravel, R.Y., and Gurin, M.A., 1981, Possible Biochemical Treatment of Wastewater whith high Thiocyanate Content, *Koks Khim.*, 6, pp 45-58.
41. Osantowski, R., Geinopolos, A., Meverden, J., and Milanowski, J., 1981, Two-Stage Biological Treatment of Coke Plant Wastewater, Report, EPA-600 12-81-052, Order no. PB 81-240798, p. 243.
42. Anonymus, 1980, Treatment of Coking Wastewaters, New Japan Steel and Chemical Co. Ltd., Tokkyo Koho, 8018, 152, p.5.
43. Anonymus, 1976, Treatment of Wastewater from Coking. Mitsubishi Heavy Ind. Ltd., Tokkyo Koho, p.7.
44. Klein, J.A., and Barker, R.E., 1977, Assessment of Environmental Control Technology for Hydrocarbonization, *Pac. Chem. Eng. Congr.*, 2(2), pp1036-43.
45. Kandler, W., 1984, Biological Treatment of Coke-Oven Wastewater of the Linz Metallurgical Works, *Berg-Huetten-Maenn (BHM)*, 129(11), pp410-15.
46. Popovic, M., 1983, Coke plant Wastewater Treatment an Activated Sludge Process, *Vodoprivreda*, 15(82-83), pp145-52.
47. Anonymus, 1983, Biological Treatment of Thiocyanate Containing Wastewater, Mitsubishi Heavy Ind. Ltd., Jpn. Tokkyo Koho , p.6.
48. Yamamoto, Y., and Kamiyo, Y., 1979, Environmental Problems and Treatment of by-product Waters in the Coal Gasification, *Nenryo Kyokaishi*, 58 (621), pp 43-8.
49. Prokof'ev, V.I. and Kharitonova, N.D., 1984, Improvement in the Oxidizing Power of Aeration Tanks for the Biochemical Treatment of Phenol-Containing Wastewaters, *Koks Khim.*, 5, pp47-8.
50. Hitzel, H., 1984, Treatment of Wastewater, Ger. offen. DE 3,229,019, p.15.
51. Anonymus, 1980, Automatic Control of Oxidation-Reduction Potential in Activated Sludge Process, Nippon Steel Corp. Jpn. Kokai, Tokkyo Koho, p. 6.

52. Anonymus, 1984, Activated-sludge Process for Industrial Wastewater,, Nippon Steel Corpn. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, p.12.
53. Neufeld, R.D., Matson, L.and Lubon, P., 1980, Thiocyanate Biooxidation Kinetics, Proc. Ind. Waste Conf., 35, pp 522-33.
54. Olthof, M. and Oleszkiewicz, J., 1983, Benzol Plant Wastewater Treatment in a Packet-bed Reactor, Proc. Ind. Waste Conf., 37, pp519-25.
55. Daniel, J.L., 1981, Study on Possibilities for Improving Final Treatment of Coking Plant Wastewater During the Second Biological Stage, Comm. Eur. Communities, EUR 7197, pp175-92.
56. Nutt S.G. 1984, Two-stage Biological Fluidized Bed Treatment of Coke Plant Wastewater for Nitrogen Control, J. Wat. Poll. Cont. Fed., 56(7), pp 851-57.
57. Nutt, S.G. and Zaidi, S.A., 1983, Treatment of Cyanide-containing Wastewaters by Copper-catalyzed sulfur Dioxide Air Oxidation Processes, 38 th Proc. Ind.Waste Conf., Canada, pp357-68.
58. Thompson, L.C., 1992, Developments in Mine Waste Biotreatment Processes, Emerging Process Technol. Environ. Proc. Symp., Littleton, Colo, pp197-204.
59. Garrasi, G. and Pierucci, F., 1982, Pilot-scale Biological Nitrification and Denitrification of Coke-Oven Effluents. Quad.-Ist. Ric. Acque, 60, pp 13.1-33.
60. Ganczarzyk, J.J., 1979, Second-stage Activated Sludge Treatment of Coke Plant Effluents, Water Res., 13(4), pp337-42.
61. Ilyaletdinov, A.N., Beisembaev, B.B., Kamalov, M.R. and Isaeva, A.U., 1993, Microbiological Purification of Cyanide-containing Wastewaters, Ogneupory, 3, pp39-43.
62. Ilyaletdinov, A.N., Beisembaev, B.B., Kamalov, M.R. and Isaeva, A.U., 1992, Microbiological Purification of Cyanide-containing Wastewaters, Kompleksn. Ispol'z. Miner. Syr'ya, 12, pp39-43.
63. Anonymus, 1982, Biological Purification of Wastewaters, Centre de Recherchas Metallurgiques Cockerill Sambre Belg., p.22.
64. Mudder, T.I. and Whitlock, J.L., 1984, Biological Treatment of Cyanidation Wastewaters, Miner. Metall. Process., 1(2), pp161-5.

65. Tauchnitz, J., Mahrla, W., Hanrieder, M., Kiesel, G. and Henning, H., 1984, Disposal on Industrial Waste Products 29. Example of Thiocyanate Formation in a Dump, *Z. Angew. Geol.*, 30(2), pp105-7.
66. Permyakov, R.P. and Grishaeva, V.D., 1983, *Thiobacillus thiocyanoxidans* Strain B-2384 Used for Removing Thiocyanates from Industrial Wastewater of by-product Coke Industries, *From Otkrytiya, Izobret, Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki*, 48, pp100-110.
67. Betts, P.M., Rinder, D.F. and Fleeker, J.R., 1979, Thiocyanate Utilization by an Arthrobacter, *Can. J. Microbiol.*, 25(11), pp1277-82.
68. Fleeker, J.R., 1978, Biodegradation of Thiocyanate by Microorganisms Isolated from Gas Liquor, Report W80-04605, p. 29.
69. Whitlock, J.L., 1992, Method for Biological Removal of Cyanides, Thiocyanate and Toxic Heavy Metals from Highly Alkaline Environments, US., pp.6.
70. Boucabeille, C., Bories, A., Ollivier, P. and Michel, G., 1994, Microbial Degratation of Metal Complexed Cyanides and Thiocyanate from Mining Wastewaters, *Environ. Pollut.*, 84(1), pp59-67.
71. Babu, G.R.V., Wolfram, J.H. and Chapaturla, K.D., 1993, Degradation of Inorganic Cyanides by Immobilized *Pseudomonas Putida* Cells, *Biohydrometall. Technol., Proc. Int. Biohydrometall. Symp.*, 2, pp167-75.
72. Burkov, V.V., Bakeva, T.V., Pimeno, I.V., Kagasov, V.M., Repina; Z.I., Smirnova, V.A., Khrapunova, G.G. and Khlopotina, L.I., 1992, Biosorption Removal Thiocyanate from Coking Plant Wastewater, *Koks Khim.*, 6, pp47-9.
73. Chinnaswamy, R.V. and Hovey, W.H., 1992, Kinetic of Biological Cyanide and Thiocyanate Removal, *Proc. Ind. Waste Conf.*, 47th, pp369-75.
74. Papkov, G.I., Mirgorodskaya, A.V., Voevodina, S.G. and Gol'dshtein, M.V., 1989, Kinetics of Biochemical Oxidation of Thiocyanates,, *Koks Khim.*, 9, pp53-5.
75. Caire, T.P., Lawler, D.F. and Humenick, M.J.Jr., 1983, Biological Treatability of Underground Coal Gasification Wastewater, *Proc. Ind. Waste Conf.* 38th, Canada, pp519-27.
76. Shieh, W.K. and Richards, D.J., 1988, Anoxic / Oxidic Activated Sludge Treatment Kinetics of Cyanides and Phenols, *J. Environ. Eng.*, 114(3), pp639-54.

77. Lipunov, I.N., Balakin, V.M., Amelina, Z.D., Vydrin, A.F., and Rastuntseva, O.N., 1981, Removal of Thiocyanate from Wastewater by Pyridinium and Quinolinium Anion Exchangers, *Koks Khim.*, 2, pp51-2.
78. Avery, N.L., 1978, Removal of Iron Cyanide Complex Anions from an Aqueous Liquid, *Ger. Offen.*, p.25.
79. Chikin, Y.M., Lebedeva, V.T., Petrov, V.F., Balakin, V.M., and Dement'ev, V.E., 1978, Removal of Cyanide and Thiocyanates from Wastewaters by Ion Exchange, *From Otkrytiya, Izobret. Prom. Obraztsy. Tovarnye Znaki*, 55(26), pp71-83.
80. Kawasaki, S., and Kohara, N., 1994, Process for Recovering Thiocyanate, *Eur. Pat. Appl. EP 599*, p 491-97.
81. Williams, A.R., 1991, The use of Reverse Osmosis for the Purification of Coal Gasification Liquors, Effluent. *Ind. Membr. Processes: Benefits Oppor., Proc. Int. Conf. 2nd.*, ed. Turner, M.K., London, UK., p115-26.
82. Anonymus, 1983, Thiocyanate Removal from Wastewater, *Katayama Chem. Work Co. Ltd., Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, p.6.
83. Anonymus, 1983, Treatment of Thiocyanate Containing Wastewater, *Chiyoda Chem. Eng. and Construction Co. Ltd., Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, p.3.
84. Winston, W.S. and Sirkkar, K.K., 1992, *Membrane Handbook*, Chapman-Hall, New York, p 1-3, 725-885.
85. Noble, R.D. and Koval, C.A., 1989, Facilitated Transport Membrane Systems, *Chem. Eng. Prog.*, 21, pp 58-70.
86. Marr, R. and Kopp, A., 1982, Liquid Membrane Technology-a Survey of Phenomena Mechanisms, and Models. *Int. Chem. Eng.*, 22(1), pp 44-60.
87. Noble, R.D. and Way, J.D., 1989, Liquid Membrane Technology an Overview. In *Liquid Membranes Theory and Applications*, ACS Symp. Ser no.347, Washington, DC: American Chemical Society, p 1-189.
88. Way, J.D., Noble, R.D., Flynn, T.M. and Sloan, E.D., 1982, Liquid Membrane Transport: a Survey. *J. Mem. Sci.*, 12, pp239-59.
89. Schulz, G., 1988, Separation Techniques with Supported Liquid Membranes, *Desalination*, 68, pp191-202.

90. Marchese, J. and Quinn, J.A., 1985, Interfacial Transfer Kinetics Studied with Immobilized Liquid Membranes, *Rev. Latinoam. Transf. Cal. Mat.*, 9, pp 167-83.
91. Ho, W.S., Hatton, T.A., Lightfoot, E.N. and Li, N.N., 1982, Batch Extraction with Liquid Surfactant Membranes: a Diffusion Controlled Model, *AIChE J.*, 28(4), pp 662-70.
92. Ho, W.S., 1990, Emulsion Liquid Membranes: a Review, In *Proc. 1990 International Congress on Membranes and Membrane Processes*. Chicago, IL, Vol. I, pp 692-94.
93. Draxler, J. and Marr, R.J., 1986, Emulsion Liquid Membranes: Part I. Phenomenon and Industrial Application. *Chem. Eng. Process.*, 20, pp319-29.
94. Bürger, H.M. and Seebach, D., 1993, Cation Transport Across Bulk Liquid Organic Membranes With Oligomers of (R)-3-Hydroxybutanoic Acid, *Helvetica Chim. Act.*, 76, pp2571-80.
95. Lamb, J.D., Christensen, J.J., Izatt, S.R., Bedke, K., Astin, M.S. and Izatt, R.M., 1980, Effects of Salt Concentration and Anion on the Rate of Carrier-Facilitated Transport of Metal Cations Through Bulk Liquid Membranes Containing Crown Ethers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, pp3399-3403.
96. Mulder, M., 1990, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publ., Netherlands, p.244-59.
97. Thonchk, N.K., Jones, S.D., Reuben, B.G. and Mahi, P., 1988, Extraction of Thiocyanate Ions from Coal Gasification Effluents, *Chem. Eng. Res. Des.*, 66, pp503-9.
98. King, C.J., 1988, *Handbook of Separation Processes*, Rousseau, R., ed., Chapter 15, Wiley, New York, p 188-390.
99. Weast, C.R., 1985, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Weast, R.C., ed., 65 th Edition, CRC Press, Inc., p C65-158, E58-60, Florida.
100. Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E., 1987, *The Properties of Gases and Liquids*, Fourth edition, McGraw-Hill, Inc., New York, pp388-485.
101. Bailey, N.T. and Mahi, P., 1986, Solvent Extraction of Aluminum from Chloride and Chloride-fluoride Solutions with Organophosphorus Compounds (in particular, mono-nonyl phosphoric acid) *Trans.-Int. Min. Metall.*, Sect. C, 95(June), C70-8.

102. Ritcey, G.M. and Ashbrook, A.W., 1979, Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy, Part I, Elsevier, Amsterdam.
103. Hansen, C.M., 1967, The Three-dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficients: Dissertation, Danish Tech. Press, Copenhagen.
104. Hayworth, H.C., Ho, W.S., Burns, W.A.Jr. and Li, N.N., 1983, Extraction of Uranium from Wet Process Phosphoric Acid by Liquid Membranes, Sep. Sci. Tech., 18(6), pp493-521.
105. Bock, J., Klein, R.R., Valint, P.L. and Ho, W.S., 1981, Liquid Membrane Extraction of Uranium from Wet Process Phosphoric Acid-field Process Demonstration, AIChE Meeting, New Orleans, USA.
106. Frankenfeld, J.W., Cahn, R.P. and Li, N.N., 1981, Extraction of Copper by Liquid Membranes, Sep. Sci. Technol., 16(4), pp385-402.
107. Marr, R., 1984, Pilot Plant Studies of Liquid Membrane Separations, Presented at Eng. Found. Conf. on New Directions in Separation Techol., Davos, Switzerland.
108. Draxler, J., Fürst, W. and Marr, R. J., 1988, Separation of Metal Species by Emulsion Liquid Membranes, J. Mem. Sci., 38, pp281-93.
109. Hughes, R.D., Mahoney, J.A. and Steigelmann, E.J., 1986, in Recent Developments in Separation Science, Vol. IX, CRC Press, Boca Raton, pp173-95.
110. Babcock, W.C., 1984, Liquid Membranes for the Production of Oxygen Enriched Air, Presented at the DoE Membrane Technol. Res. and Dev., Workshop, Clemson, Univ., Clemson, SC.
111. Babcock, W.C., Chapella, E.D. and Kelly, D.J., 1983, Coupled Transport Membranes for Heavy Metal Recovery, AIChE Meeting, Denver. pp.320-27.
112. Marchese, J., Campderros, M.E. and Acosta, A., 1993, Mechanistic Study of Cobalt, Nickel and Copper Transfer Across a Supported Liquid Membrane, J. Chem. Tech. Biotechnol., 57, pp37-42.
113. Abou-Nemeh, I. and Van Peteghem, A.P., 1992, Extraction of Multi-component System of Metals from Simulation and Industrial Effluents by Liquid Surfactant Membranes(LSM), Hydrometallurgy, 31, pp149-62.

114. Izatt, R.M., Jones, M.B., Lamb, J.D., Bradshaw, J.S. and Christensen, J.J., 1986, Macrocycle-mediated Cation Transport from Binary Hg^{2+} - M^{n+} Mixtures in a 1M HNO_3 - CHCl_3 - 1M HNO_3 Liquid Membran System, *J. Mem. Sci.*, 26, pp241-50.
115. Schügerl, K., Mohrmann, A., Gutknecht W. and Hauertmann, H.B., 1985, Application of Liquid Membrane Emulsion for Recovery of Metals from Mining Waste Waters and Zinc Liquors, *Desalination*, 53, pp197-215.
116. Loiacono, O., Drioli, E. and Molinari, R., 1986, Metal Ion Separation and Concentration With Supported Liquid Membranes, *J. Mem. Sci.*, 28(2), pp123-38.
117. Molnar, W.J., Wang, C.P., Evans, D.F. and Cussler, E.L., 1978, Liquid Membranes for Concentrating Anions Using a Hydroxide Flux, *J. Mem. Sci.*, 4, pp129-40.
118. Sugiura, M. and Yamaguchi, T., 1983, Coupled Transport of Picrate Anion Through Liquid Membranes Supported by a Microporous Polymer Film, *Nippon Kagaku Kaishi.*, 6, pp854-59.
119. Ulrick, L.A., Lokkesmoe, K.D. and Kreevoy, M.M., 1982, Mechanism of Anion Pumping Through a Synthetic Liquid Membrane, *J. Phys. Chem.*, 86(18), pp 3651-57.
120. Neplenbroek, A.M., Bargeman, D. and Smolders, C.A., 1992, Nitrate Removal Using Supported Liquid Membranes: transport mechanism, *J. Mem. Sci.*, 67, pp107-19.
121. Kataoka, T., Nishiki, T., Tamura, Y.T. and Ueyama, K., 1980, Mechanism of Chloride Ion Transport Through Diaphragm-type Liquid Membrane, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 13, pp35-45.
122. Izatt, R.M., Clark, G.A., Bradshaw, J.S., Lamb, J.D. and Christensen, J.J., 1986, Macrocycle-facilitated Transport of Ions in Liquid Membrane Systems, *Sep. and Purif. Meth.*, 15(1), pp21-72.
123. Cahn, R.P., Li, N.N. and Minday, R.M., 1978, Removal of Ammonium Sulfite from Wastewater by Liquid Membrane Process, *Envir. Sci. Tech.*, 12(9), pp1051-56.
124. Frankelfeld, J.W. and Li, N.N., 1977, *Recent Developments In Separation Science*, Vol. 3B, CRC Press, Boca Raton, p.200.

125. Fyles, T.M., Malik-Diemer, V.A. and Whitfield, D.M., 1981, Membrane Transport Systems. II. Transport of Alkali Metal Ions Against Their Concentration Gradients, *Can. J. Chem.*, 59, pp1734-43.
126. Frost, A.A. and Pearson, R.G., 1953, *Kinetics and Mechanism*, Wiley, New York, p.1- 166.
127. Danesi, P.R., Chiarizia, R. and Vandegrift, G.F., 1980, Kinetics and Mechanism of the Complex Formation Reactions Between Cu(II) and Cu(III) Aqueous Species and a p-hydroxy Oxime in Toluene, *J. Phys. Chem.*, 84, pp3455-62.
128. Szpakowska, M. and Nagy, O.B., 1991, Membrane Material Effect on Copper Coupled Transport Through Liquid Membranes, *J. Mem. Sci.*, 64, pp129-43.
129. Szpakowska, M. and Nagy, O.B., 1993, Non-steady State vs. Steady State Kinetic Analysis of Coupled Ion Transport Through Binary Liquid Membranes, *J. Mem. Sci.*, 76, pp27-38
130. APHA, AWWA, WPCF, 1985, *Standart Methods for Water and Wastewater Examination*, New York, Sixteenth Edition, p348-52.
131. Lazarova, Z. and Boyadzhiev, L., 1993, Kinetics Aspects of Copper(II) Transport Across Liquid Membrane Containing LIX-860 as a Carrier, *J. Membrane Sci.*, 78, pp 239-245.
132. Kemp, N.J. and Noble, R.D., 1983, Heat Trasfer Effects in Facilitated Transport Liquid Membrane, *Sep. Sci. Technol.*, 18, pp1147-65.
133. Ihm, S.K., Lee, H.Y. and Lee, D.H., 1988, inetic Study of the Extraction of Copper(II) by di(2-ethyl-hexyl)phosphoric Acid in a Lewis-type Cell, *J. Membr. Sci.*, 37, pp181-94.
134. Draxler, J., 1983, *Die Flüssing-Membran-Permeation in der Hydrometlurgie*, Thesis, TU Graz, p.142.
135. Szpakowska, M, 1994, Investigation of the Rate-Limiting Step of Coupled Copper Ion Transport Through Liquid Membranes by Means of Variable Speed Experiments, *J Membr. Sci.*, 90, pp101-8.
136. Akiba, K. and Freiser, H., 1982, The Role of the Solvent in Equilibrium and Kinetic Aspects of Metal Chelate Extractions, *Anaal. Chim. Acta.* 136, pp329-42.

137. Thonchk, N.K., Reuben, B.G. and Mahi, P., 1988, Extraaction of Thiocyanate Ions from Coaal Gasification Effluents: Part II- Ion Exchange Extraction System, Chem. Eng. Res. Des., 66, pp510-17.
138. Calvaarin, L., Roche, B. and Renon, H., 1992, Anion Exchange and Aggregation of Dicyaanocobalamin with Quaternary Ammonium Salts in Apolar Environment, Ind. Eng. Chem. Res., 31, pp1705-09.
139. Thonchk, N.K., Jones, S.D., Reuben, B.G. and Mahi, P., 1988, Extraction of Thiocyanate Ions from Coal Gasification Effluents, Chem. Eng. Res. Des., 66, pp503-9.
140. Washburn, E.W., 1928, International Critical Tables of Numerical Data Physics, Chemistry and Technology, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.
141. Cotton, F.A. and Wilkinson, G., 1980, Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley and Sons., Chichester, 1-225.
142. Dyrssen, D., Liljenzin, J.O. and Rydbery, J., 1967, Solvent Extraction Chemistry, North-Holland, Amsterdam, p 35-120.
143. Szpakowska, M. and Nagy, O.B., 1990, Facilitated Passive Copper(II) Ion Transport Through Binary Liquid Membrane, Bull. Soc. Chim. Belg., 99, pp889-93.
144. Szpakowska, M. and Nagy, O.B., 1993, Interface Structure Effects on Coupled Transport of Cu(II) Ions Through Binary Liquid Membranes, J. Molec. Struct., 297, pp109-14.