

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIKSULARDAN KADMIYUM GİDERİMİNİN DESTEKLİ SIVI MEMBRAN-
ELEKTRODİYALİZ HİBRİT SİSTEMİNDE ARAŞTIRILMASI**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

BETÜL TUBA GEMİCİ

HAZİRAN 2016

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIKSULARDAN KADMIYUM GİDERİMİNİN DESTEKLİ SIVI MEMBRAN-
ELEKTRODİYALİZ HİBRİT SİSTEMİNDE ARAŞTIRILMASI**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Betül Tuba GEMİCİ

DANIŞMAN

: Doç. Dr. Süreyya ALTIN

ZONGULDAK

Haziran 2016

KABUL:

Betül Tuba GEMİCİ tarafından hazırlanan “Atıksulardan Kadmiyum Gideriminin Destekli Sıvı Membran-Elektrodiyaliz Hibrit Sisteminde Araştırılması” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 28/06/2016

Danışman: Doç.Dr. Süreyya ALTIN

Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

Üye: Prof. Dr. Ahmet ALTIN

Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

Üye: Prof. Dr. Türkan KOPAÇ

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Üye: Doç. Dr. Handan UCUN ÖZEL

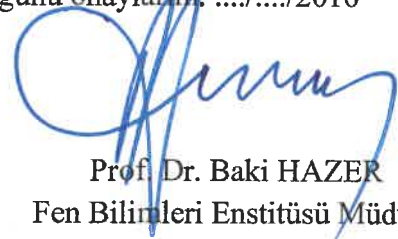
Bartın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

Üye: Yrd. Doç. Dr. Jülide YENER

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım./....../2016


Prof. Dr. Baki HAZER
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”



Betül Tuba GEMİCİ

ÖZET

Doktora Tezi

ATIKSULARDAN KADMİYUM GİDERİMİNİN DESTEKLİ SIVI MEMBRAN-ELEKTRODİYALİZ HİBRİT SİSTEMİNDE ARAŞTIRILMASI

Betül Tuba GEMİCİ

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Süreyya ALTIN

Haziran 2016, 133 sayfa

Yaşadığımız çevrede ağır metal seviyelerinin artması insan sağlığı, doğal kaynaklar ve ekolojik sistemler için önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Toksik etki gösteren ağır metaller, suda düşük derişimlerde bile insan sağlığına zarar vermekte, hatta ölümlere yol açabilmektedir. Sulu ortamlardan ağır metal uzaklaştırılmasının iki ana nedeni vardır. Bunlardan birincisi toksisitenin azaltılması, diğeri ise ekonomik değeri olan metallerin geri kazanımıdır. Son yıllarda özellikle seyreltik çözeltilerden kadmiyumun giderilmesinde elektrodializ (ED) ve destekli sıvı membran (DSM) sistemlerinin kullanılması diğeri yöntemlere göre daha fazla ilgi görmektedir. Her iki sisteminde avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. İyon seçici membranlar kullanılarak dizayn edilen ED sistemleri verimli bir şekilde katyon taşımını gerçekleştirir, ancak ayırmanın sonlarına doğru seyreltik çözeltinin bulunduğu bölmede, iyonların derişik çözelti bölmesine hareketi ile elektriksel iletkenlik azalmaktadır. Bu nedenle ED hücresinin elektriksel direncinin artmasıyla, sistemin enerji ihtiyacı da artmaktadır. Ayrıca, elektrodializin kimyasal iyon seçiciliği sıvı membranlara oranla daha düşüktür. DSM sistemleri ise içerdikleri taşıyıcılar ile giderilmesi istenilen iyonu yüksek seçicilik ve düşük enerji kullanımı ile ayırmaktadır. Sistemin en

ÖZET (devam ediyor)

önemli dezavantajı membran kararlılığının düşük olması ve sıyırma çözeltisinde metalin istenilen oranda biriktirilememesidir. Bu çalışmada DSM sisteminin yüksek iyon seçiciliği ED sisteminin ise iyonları konsantre edebilme özelliğinden faydalanarak iki sistemin bir arada kullanılması ile tekli sistemde meydana gelen dezavantajların giderilmesi ve ayırma veriminin artırılması amaçlanmıştır. Çalışmalarda düşük derişimlerde dahi yüksek toksik etki gösteren Cd(II) kullanılmıştır. Üç aşamada gerçekleştirilen çalışmada ilk olarak Cd(II) için DSM optimizasyonu yapılmıştır. Destekli sıvı membranda sıyırma çözeltisi türü, sıyırma çözeltisi derişimi, besleme çözeltisi pH'ı, besleme çözeltisi asit derişimi, başlangıç metal derişimi, akış hızı ve taşıyıcı derişimi parametreleri incelenmiştir. İkinci aşamada ED sistemi için akış hızı, başlangıç derişim, pH, uygulanan voltaj ve elektrolit çözelti derişimi parametreleri için optimize değerler belirlenmiştir. Son aşamada DSM ve ED prosesleri birlikte çalıştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda DSM için en iyi Cd(II) giderimine 0.01 M HCl sıyırma çözeltisi derişimi, 2 M HCl'de 75 mg/L Cd(II) derişimi, pH=3, 80 mL/dk. akış hızı ve 0.05 M Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi değerlerinde ulaşılmıştır. ED sisteminde optimum koşullar akış hızı 200 mL/dk., başlangıç Cd(II) derişimi 5 mg/L, uygulanan voltaj 45 V, pH= 6, elektrolit çözelti derişimi 0.1 M NaCl değerlerinde elde edilmiştir. Hibrit sistem oluşturularak yapılan çalışmalarda ise en iyi giderim DSM bölümünde 100 mg/L başlangıç Cd(II) derişimi, 2 M HCl besleme çözeltisi asit derişimi ve 0.1 M Toluen/Aliquat336 membran çözeltisi derişimi değerinde, ED bölümünde ise akış hızı 200 mL/dk. ve uygulanan voltaj 45 Volt değerinde elde edilmiş ve optimum giderim verimi %70.99 olarak belirlenmiştir. Hibrit sistem ile sıyırma çözeltisi ED prosesinden sürekli geçirilerek Cd(II) derişimi azaltılmış ve DSM için sınırlayıcı bir işletme parametresi olan sıyırma çözeltisinde derişimin artması önlenmiştir. Ayrıca ED prosesinin düşük derişimlerde metal ayırma özelliği ile Cd(II) konsantre edilmiştir. Sonuç olarak hibrit sistemde DSM sistemi ED sistemi ile desteklenerek iki sistemin verimli bir şekilde kullanımı gerçekleştirilmiş ve ayırma verimi artırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Destekli sıvı membran, Elektrodializ, Kadmiyum, Hibrit sistem

Bilim Kodu: 615.02.01

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

INVESTIGATION OF CADMIUM REMOVAL FROM WASTEWATER USING SUPPORTED LIQUID MEMBRANE-ELECTRODIALYSIS HYBRID SYSTEM

Betül Tuba GEMİCİ

Bülent Ecevit University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Thesis Advisor: Assoc. Prof.Dr. Süreyya ALTIN

June 2016, 133 pages

In the environment we live in, increased levels of heavy metals is a major threat to human health, natural resources and ecological systems. Even at low concentration in water, toxic heavy metals can cause damage to human health and may even lead to death. There are two main reasons for removal of heavy metals from aqueous environment. The first is reduction of toxicity, other one is recovery of valuable metals. In recent years, especially in the removal of cadmium from dilute solutions use of electrodialysis (ED) and supported liquid membrane (SLM) systems sees more interest than other methods. Both systems have advantages and disadvantages. ED systems that designed using ion selective membranes may perform cation transport efficiently, but towards the end of the separation electrical conductivity in the compartment containing the dilute solution is reduced with the movement of ions in the concentrated solution compartment. Thus the energy requirements of the system with the increase of electrical resistance of ED cells increases. Also, chemical ion selectivity of electrodialysis is lower than liquid membranes. On the other side SLM systems remove the desired ion with high selectivity and low energy use by the carriers that they contain. Major disadvantages of the system are low stability of the membrane and cannot accumulate metal

ABSTRACT (continued)

at desired rate in stripping solution. This study aimed to use of a combination of the two systems in a one system to eliminate the disadvantages and increase separation efficiency with taking advantage of high ion selectivity of SLM and ability to concentrate ion of ED systems. Cd(II) which shows highly toxic effect even at low concentration, is used in studies. Initially SLM optimization for Cd(II) carried out in this study that conducted in three stages. Stripping solution type, concentration of the stripping solution, the pH of the feed solution, acid concentration of feed solution, the initial metal concentration, flow rate and carrier concentration parameters were examined. For the second stage optimized values for flow rate, initial concentration, pH, applied voltage and electrolyte solution concentration parameters were determined for electrodialysis system. SLM and ED processes were run together in final stage. 0.05 M Toluene-Aliquat336 membrane solution, 2 M HCl 75 mg/L Cd(II) concentration, pH=3, 80 mL/min flow rate, 0.01 M HCl stripping solution values are where most Cd(II) removal obtained in SLM system. Optimal conditions for ED system are 200 mL/min flow rate, 5 mg/L initial Cd(II) concentration, 45 Volt applied voltage, pH=6 and 0.1 M NaCl concentration of electrolyte solution values. In the studies, best removal obtained with 100 mg/L initial Cd(II) concentration, 2 M HCl feed solution acid concentration, 0.1 M Toluene/Aliquat336 membrane solution concentration values at SLM side and 200 mL/min flow rate, 45 Volt applied voltage values at ED side by creating hybrid systems and 70.99% cadmium removal efficiency obtained. Cd(II) concentration decreased by continuous transport of stripping solution through ED process with consecutive run of system and increasing the concentration of the stripping solution which is a limiting operating parameter for SLM prevented. Also, Cd(II) concentrated with metal separation ability in low concentrations of ED process. As a result efficient use of the two systems was performed by supporting SLM system with ED system and separation efficiency was increased.

Keywords: Supported liquid membrane, Electrodialysis, Cadmium, Hybrid system

Science Code: 615.02.01

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince büyük ilgi ve anlayışını gördüğüm, tez çalışmasının başlamasından bitimine kadar her konuda bana yardımcı olan, bilgi ve desteği ile karar mekanizmasında en önemli rolü üstlenen tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Süreyya ALTIN'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda yardımlarını esirgemeyen, tecrübeleriyle bana ışık tutan tez izleme komite üyeleri Sayın Prof. Dr. Ahmet ALTIN'a ve Yrd. Doç. Dr. Jülide YENER'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında her türlü bilgi ve desteğini gördüğüm Bartın Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Doç. Dr. Handan UCUN ÖZEL'e ve çalışma arkadaşım Arş. Gör. Ercan BERBERLER'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktoranın en başından itibaren her konuda desteklerini esirgemeyen lisans, yüksek lisans ve doktora döneminden de sınıf arkadaşlarım Sayın Arş. Gör Ersin AYTAÇ, Arş. Gör. Ömer GÜNGÖR ve Gülçin DEMİREL BAYIK'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Elif ÖZTEKİN'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında manevi desteklerini sürekli hissettiğim değerli çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Hatice Gül UGRANLI ve Arş. Gör. Yasemin ERKAN'a sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Beni bugünlere getiren ve benden hiçbir zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen çok değerli annem, babam ve tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli kardeşim ve ablama sevgi ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu zahmetli süreçte desteklerinden dolayı değerli eşim Ercan GEMİCİ ve kızım Ela GEMİCİ'ye sevgi ve şükranlarımı sunarım.

TEŞEKKÜR (devam ediyor)

Bu çalışmayı Lisansüstü Öğrenim ve Araştırma Projesi (2014-77047330-07 nolu BAP projesi) ile destekleyen Bülent Ecevit Üniversitesi BAP Koordinatörlüğüne ve ilgili hazırlık ve değerlendirme komisyonlarına teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL:.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxi
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 AĞIR METALLER VE GİDERİM YÖNTEMLERİ.....	3
2.1 KADMİYUM ELEMENTİ.....	3
2.1.1 Kadmiyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	4
2.1.2 Kadmiyum Kaynakları.....	6
2.1.3 Kullanım Alanları	7
2.1.4 Kadmiyumun İnsan Sağlığına Etkileri	7
2.2 AĞIR METAL GİDERME YÖNTEMLERİ	8
2.2.1 Kimyasal Çöktürme	8
2.2.2 Adsorpsiyon	9
2.2.3 İyon Değiştirme.....	10
2.2.4 Ters Osmoz	11
2.2.5 Buharlaştırma	12
2.2.6 Destekli Sıvı Membranlar	13
2.2.7 Elektrodializ	13
BÖLÜM 3 SIVI MEMBRAN PROSESLERİ VE DESTEKLİ SIVI MEMBRANLAR.....	15
3.1 SIVI MEMBRANLARDA TAŞINIM	15

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

3.1.1 Basit Difüzyon	16
3.1.2 Pasif Taşınım.....	17
3.1.3 Kolaylaştırılmış Taşınım.....	18
3.1.4 Sıvı Membran Sistemlerinde Taşınımı Etkileyen Faktörler	21
3.2 SIVI MEMBRAN TÜRLERİ	22
3.2.1 Bulk Tipi Sıvı Membran	22
3.2.2 Emülsiyon Tipi Sıvı Membran	22
3.2.3 Destekli Sıvı Membran	24
3.3 DESTEKLİ SIVI MEMBRAN	25
3.3.1 Destekli Sıvı Membran Türleri.....	25
3.3.1.1 Düz Levha (Flat Sheet) Destekli Sıvı Membran.....	25
3.3.1.2 Gözenekli Fiber (Hallow Fiber) Destekli Sıvı Membran	26
3.3.2 Destekli Sıvı Membranı Oluşturan Bileşenler.....	27
3.3.2.1 Destekler	27
3.3.2.2 Taşıyıcılar.....	28
3.3.2.3 Çözücüler	28
3.3.3 Destekli Sıvı Membranlarda Taşınım Modelleri	29
3.3.3.1 Kararlı Hal Kütle Transfer Modeli (Fick'in Birinci Yasası)	30
3.3.4 Destekli Sıvı Membranda Kadmiyum Taşınımı.....	32
3.3.5 Destekli Sıvı Membranda Kadmiyum Taşınımını Etkileyen Parametreler	36
3.3.5.1 Besleme Çözeltisinde Başlangıç Metal Derişiminin Etkisi	36
3.3.5.2 Akış Hızının Etkisi.....	36
3.3.5.3 Besleme Çözeltisinde pH Etkisi	37
3.3.5.4 Taşıyıcı Türü ve Konsantrasyonunun Etkisi	37
3.3.5.5 Sıyırma Çözeltisi ve Derişiminin Etkisi.....	37
BÖLÜM 4 ELEKTRODİYALİZ	39
4.1 ELEKTROLİZ.....	41
4.2 ELEKTRODİYALİZ PROSESİNİN BİLEŞENLERİ	43
4.2.1 Elektrotlar	43
4.2.2 İyon Değişirici Membranlar	44
4.2.3 Güç Kaynağı	46
4.2.4 Besleme ve Elektrolit Çözeltileri.....	46
4.2.5 Elektrodializ Hücresi	46

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

4.3 ELEKTRODİYALİZ PROSESİNDE TAŞINIMI ETKİLEYEN İŞLETİM PARAMETRELERİ.....	47
4.3.1 Sınırlayıcı Akım Yoğunluğu ve Derişim Polarizasyonu.....	49
4.3.2 Tıkanma Problemi	52
4.3.3 Akım Verimi, Enerji Tüketimi ve Akı.....	53
4.3.4 Uygulanan Voltajın Etkisi.....	54
4.3.5 Başlangıç Metal Derişiminin Etkisi.....	54
4.3.6 Akış Hızının Etkisi	55
4.3.7 Başlangıç pH'ın Etkisi.....	55
4.4 ELEKTRODİYALİZİN FARKLI UYGULAMALARI.....	56
4.5 ELEKTRODİYALİZİN KULLANIM ALANLARI.....	59
BÖLÜM 5 MATERYAL VE YÖNTEM.....	61
5.1 KULLANILAN KİMYASALLAR.....	61
5.2 DESTEKLİ SIVI MEMBRAN REAKTÖRÜ	61
5.3 ELEKTRODİYALİZ REAKTÖRÜ.....	64
5.4 HİBRİT SİSTEM REAKTÖRÜ	66
BÖLÜM 6 BULGULAR VE TARTIŞMA	69
6.1 DESTEKLİ SIVI MEMBRAN SİSTEMİNİN OPTİMİZASYONU	69
6.1.1 Sıyırma Çözeltisi Özelliklerinin Etkisi	69
6.1.2 Sıyırma Çözeltisi Derişiminin Etkisi	73
6.1.3 Besleme Çözeltisinde Asit Derişiminin Etkisi	83
6.1.4 Besleme Çözeltisinde pH'ın Etkisi	85
6.1.5 Başlangıç Cd(II) Derişiminin Etkisi	88
6.1.6 Akış Hızının Etkisi	91
6.1.7 Taşıyıcı Derişiminin Etkisi	94
6.1.8. Destekli Sıvı Membranda Kadmiyum Optimizasyonun Değerlendirilmesi.....	97
6.2 ELEKTRODİYALİZ PROSESİNİN OPTİMİZASYONU	98
6.2.1 Akış Hızının Etkisi	98
6.2.2 Başlangıç Metal Derişiminin Etkisi.....	99
6.2.3 Uygulanan Voltajın Etkisi.....	101
6.2.4 Başlangıç pH Etkisi	102

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

6.2.5 Elektrolit Derişiminin Etkisi	104
6.2.6 ED Sisteminde Kadmiyum Optimizasyonunun Değerlendirilmesi	105
6.3 DSM VE ED PROSESİNİN ARDIŞIK ÇALIŞTIRILMASI	106
6.3.1 Hibrit Sistemde Besleme Çözeltisi Asit Derişimi Etkisi	106
6.3.2 Hibrit Sistemde Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	108
6.3.3 Hibrit Sistemde Taşıyıcı Derişiminin Etkisi	110
6.3.4 Hibrit Sistemde Uygulanan Voltajın Etkisi.....	112
6.3.5 Hibrit Sistemde Akış Hızının Etkisi	114
6.3.6 Hibrit DSM ve tekli DSM Sistemlerinin Karşılaştırılması	116
BÖLÜM 7 SONUÇLAR.....	119
KAYNAKLAR.....	123
ÖZGEÇMİŞ	133

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Kadmiyum elementi.....	5
Şekil 2.2 Terz ozmos sistemi	12
Şekil 3.1 Pasif taşınım	18
Şekil 3.2 Sıvı membranlarda kolaylaştırılmış taşınım.....	19
Şekil 3.3 Bulk tipi sıvı membranların farklı dizaynları.....	23
Şekil 3.4 Emülsiyon tipi sıvı membran	23
Şekil 3.5 Destekli sıvı membran	24
Şekil 3.6 Düz levha destekli sıvı membran.....	26
Şekil 3.7 Gözenekli fiber destekli sıvı membran	27
Şekil 3.8 Metal kompleksleştiricilerin yapısal formülleri	28
Şekil 3.9 Destekli sıvı membranda difüzyonla taşınım profili.....	31
Şekil 3.10 Kadmiyumun Aliquat336 ile destekli sıvı membranda taşınımı	34
Şekil 3.11 Farklı HCl derişimlerinde Cd(II) türlerinin dağılımı	34
Şekil 3.12 Kadmiyumun D2EHPA ile destekli sıvı membranda taşınımı.....	35
Şekil 4.1 Elektrodializin prensibi	40
Şekil 4.2 Elektroliz hücresi.....	42
Şekil 4.3 Bir iyon değişim membranının modeli	45
Şekil 4.4 Hücre çiftine uygulanan dirençler	48
Şekil 4.5 İyon seçici membran akım-gerilim karakteristiği.....	49
Şekil 4.6 Elektrodializ sırasında katyon değişim membranının her iki yüzeyinde laminer sınır katmanındaki katyonların derişim profillerinin şematik gösterimi (C: iyon derişimi, b ve m: yığın çözelti, c ve d: üst derişik ve seyreltik akım).....	50
Şekil 4.7 Membran yüzeyinde meydana gelen direnç türleri	51
Şekil 4.8 Membran kirlenmesi ve akı durumu	53
Şekil 4.9 Elektrodieyonizasyon projesi	57
Şekil 4.10 Tersinir elektrodializ çalışma prensibi.....	58
Şekil 4.11 Na ₂ SO ₄ 'ten H ₂ SO ₄ ve NaOH üretimi sağlayan 3 bölmeli bir EED prosesi.....	58
Şekil 5.1 a) Destekli sıvı membran düzeneği.....	62
Şekil 5.1 b) Destekli sıvı membran düzeneği şematik gösterimi	62
Şekil 5.2 Membran modülü.....	63
Şekil 5.3 Membran desteğinin modüle yerleştirelmesi	63
Şekil 5.4 a) Elektrodializ deney düzeneği	64
Şekil 5.4 b) Elektrodializ deney düzeneğinin şematik gösterimi	65

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

Şekil 5.5 Elektrodiyaliz sistemini oluşturan parçalar	65
Şekil 5.6 a) Hibrit sistem deney düzeneği	67
Şekil 5.6 b) Hibrit sistem deney düzeneğinin şematik gösterimi	67
Şekil 6.1 Toluen-Aliquat336 için farklı sıyırma çözeltileri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi	70
Şekil 6.2 Toluen-Aliquat336 için farklı çözeltileri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi	71
Şekil 6.3 Kerosen-D2EHPA için farklı sıyırma çözeltisi türleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi	72
Şekil 6.4 Kerosen-D2EHPA için farklı sıyırma çözeltileri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi	72
Şekil 6.5 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak HCl'nin farklı derişimleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi	74
Şekil 6.6 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak HCl'nin farklı derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi	75
Şekil 6.7 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak EDTA'nın farklı derişimleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi	75
Şekil 6.8 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak EDTA'nın farklı derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi	76
Şekil 6.9 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak H ₂ SO ₄ 'ün farklı derişimleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi	77
Şekil 6.10 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak H ₂ SO ₄ 'ün farklı derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi	77
Şekil 6.11 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak HCl'in farklı derişimleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi	78
Şekil 6.12 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak HCl'in farklı derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi	79

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

Şekil 6.13 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak H_3PO_4 'ün farklı derişimleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi	79
Şekil 6.14 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak H_3PO_4 'ün farklı derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi	80
Şekil 6.15 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak H_2SO_4 'ün farklı derişimleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi	81
Şekil 6.16 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak H_2SO_4 'ün farklı derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi	81
Şekil 6.17 Farklı besleme çözeltisi asit derişimleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi.....	83
Şekil 6.18 Farklı besleme çözeltisi asit derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi.....	84
Şekil 6.19 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için farklı pH değerleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi.....	85
Şekil 6.20 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için farklı pH değerleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi.....	86
Şekil 6.21 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için farklı pH değerleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi.....	86
Şekil 6.22 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için farklı pH değerleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi.....	87
Şekil 6.23 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için besleme çözeltisinde farklı başlangıç metal derişimleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi	88
Şekil 6.24 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için besleme çözeltisinde farklı başlangıç metal derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi	89
Şekil 6.25 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için besleme çözeltisinde farklı başlangıç metal derişimleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi	90
Şekil 6.26 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için besleme çözeltisinde farklı başlangıç metal derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının	

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi.....	90
Şekil 6.27 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için besleme çözeltisinde farklı akış hızları kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi.....	92
Şekil 6.28 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için besleme çözeltisinde farklı akış hızları kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi	92
Şekil 6.29 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için besleme çözeltisinde farklı akış hızları kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi.....	93
Şekil 6.30 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için besleme çözeltisinde farklı akış hızları kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi	93
Şekil 6.31 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için farklı taşıyıcı derişimleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi.....	95
Şekil 6.32 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için farklı taşıyıcı derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi.....	95
Şekil 6.33 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için farklı taşıyıcı derişimleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi.....	96
Şekil 6.34 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için besleme çözeltisinde farklı taşıyıcı derişimleri derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi	96
Şekil 6.35 a) Akış hızı değişimine göre Cd(II) iyonlarının zamanla değişimi b) Akış hızının etkisine göre seyreltik çözelti, derişik çözelti ve membranda Cd(II) derişimleri	98
Şekil 6.36 a) Başlangıç metal derişimine göre Cd(II) iyonlarının zamanla değişimi b) Başlangıç metal derişimine göre seyreltik çözelti, derişik çözelti ve membranda kalan Cd(II) derişimleri	100
Şekil 6.37 a) Uygulanan voltaja göre Cd(II) iyonlarının zamanla değişimi b) Uygulanan voltaja göre seyreltik çözelti, derişik çözelti ve membranda kalan Cd(II) derişimleri	101
Şekil 6.38 a) Başlangıç pH değişimine göre Cd(II) iyonlarının zamanla değişimi b) Besleme çözeltisinde pH değişimine göre seyreltik çözelti, derişik çözelti ve membran yüzeyinde kalan Cd(II) derişimleri	103
Şekil 6.39 a) Elektrolit çözeltisi derişimine göre Cd(II) iyonlarının zamanla değişimi b) Elektrolit çözelti derişimine göre seyreltik çözelti, derişik çözelti ve membranda kalan Cd(II) derişimleri	104
Şekil 6.40 Hibrit sistemde besleme fazı asit derişimine göre çözeltilerdeki Cd(II) derişim değerleri	106
Şekil 6.41 Hibrit sistemde besleme çözeltisinde 2 M HCl derişimine göre zamana bağlı Cd(II) derişiminin değişimi.....	108

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

Şekil 6.42 Hibrit sistemde başlangıç derişime göre çözeltilerdeki Cd(II) derişim değerleri.....	109
Şekil 6.43 Hibrit sistemde başlangıç derişime göre belirlenen optimum başlangıç kadmiyum derişim değeri için zamana bağlı derişim değışimi	110
Şekil 6.44 Hibrit sistemde taşıyıcı derişimine göre çözeltilerdeki Cd(II) derişim değerleri.....	111
Şekil 6.45 Hibrit sistemde taşıyıcı derişimine göre belirlenen optimum değer için zamana bağlı derişim değışimi.....	112
Şekil 6.46 Hibrit sistemde uygulanan voltaja göre çözeltilerdeki Cd(II) derişim değerleri.....	113
Şekil 6.47 Hibrit sistemde uygulanan voltaja göre optimum değer için zamana bağlı derişim değışimi	114
Şekil 6.48 Hibrit sistemde akış hızına göre çözeltilerdeki Cd(II) iyonlarının zamanla değışimi.....	115
Şekil 6.49 75 mg/L başlangıç derişimindeki tekli DSM ile hibrit DSM sisteminin karşılaştırılması	116

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri.....	4
Çizelge 2.2 Kadmiyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri	5
Çizelge 2.3 Kadmiyumun önemli bileşikleri.....	6
Çizelge 3.1 Ekstraksiyon deneylerinde kullanılan solventlerin fizikokimyasal özellikleri	29
Çizelge 4.1 En çok kullanılan elektrot malzemeleri	44
Çizelge 5.1 PVDF membranın özellikleri.....	63
Çizelge 5.2 Anyon değişim ve katyon değişim membranının özellikleri	66
Çizelge 6.1 Farklı sıyırma çözelti türleri için hesaplanan akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı değerleri.....	73
Çizelge 6.2 Farklı sıyırma çözeltisi hesaplanan akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı değerleri.....	82
Çizelge 6.3 Toluen- Aliquat336 membran çözeltisi kullanılarak farklı besleme çözeltisi asit derişimlerinde hesaplanan akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı	84
Çizelge 6.4 Besleme çözeltisinde farklı pH değerleri için hesaplanan akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı	87
Çizelge 6.5 Başlangıç metal derişimi değerleri için hesaplanan akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı değerleri.....	91
Çizelge 6.6 Akış hızı değerleri için hesaplanan akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı değerleri.....	94
Çizelge 6.7 Taşıyıcı derişimi değerleri için hesaplanan akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı	97
Çizelge 6.8 DSM prosesinde her bir parametre için belirlenen optimize değerler.....	97
Çizelge 6.9 ED prosesinde akış hızı parametresi için hesaplanan proses performans değerleri.....	99
Çizelge 6.10 ED prosesinde başlangıç derişim parametresi için hesaplanan proses performans değerleri.....	100
Çizelge 6.11 ED prosesinde uygulanan voltaj için hesaplanan proses performans değerleri	102
Çizelge 6.12 ED prosesinde pH için hesaplanan proses performans değerleri	103
Çizelge 6.13 ED prosesinde elektrolit çözeltisi derişimi için hesaplanan proses performans değerleri.....	105

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

Çizelge 6.14 ED prosesinde her bir parametre için belirlenen optimize değerler	105
Çizelge 6.15 Hibrit sistemde besleme çözeltisi asit derişimi için proses performans değerleri.....	107
Çizelge 6.16 Hibrit sistemde başlangıç kadmiyum derişimi için proses performans değerleri	109
Çizelge 6.17 Hibrit sistemde taşıyıcı derişimi için proses performans değerleri	111
Çizelge 6.18 Hibrit sistemde uygulanan voltaja göre proses performans değerleri	114
Çizelge 6.19 Hibrit sistemde akış hızı için hesaplanan proses performans değerleri.....	115
Çizelge 6.20 Hibrit sistemde aynı başlangıç derişimi için hesaplanan proses performans değerlerinin karşılaştırılması	116

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

C_{fi}	: Besleme/membran arayüzeyindeki metal iyonlarının derişimi, mol/L
C_{si}	: Sıyırma fazı tarafındaki membran yüzeyindeki maddenin derişimi
C_s	: Membran/sıyırma arayüzeyindeki metal iyonlarının derişimi, mol/L
C_f	: Besleme tarafındaki sulu çözeltide madde derişimi, mol/L
k_1 ve k_2	: Kütle transfer sabitleri, dk^{-1}
P	: Membranın permeabilitesi, $cm^3/cm^2.s$
V_f	: Sulu besleme fazının hacmi, cm^3
D	: Kompleksin difüzyon katsayısı
L	: Membran kalınlığı
C_m	: Membrandaki madde derişimi
F	: Besleme fazı
M	: Membran faz
S	: Sıyırma fazı
J_f	: Besleme/membran arayüzeyindeki akı, mol/cm^2s
J_s	: Membran/sıyırma arayüzeyindeki akı, mol/cm^2s
EC	: Enerji tüketimi
I	: Yığından geçen akım
R	: Yığının direnci
Q	: Akış hızı
F	: Faraday sabiti
z	: Metalin değeriği
Δn	: Molar derişim farkı
SP	: Giderim verimi, %
CE	: Akım verimi, %
N	: Elektrodializde bulunan hücre çifti sayısı
V_d	: Seyreltik çözeltinin hacmi, L

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

A	: Membranın alanı
C	: t anında seyreltik çözeltide bulunan kadmiyum derişimi
C ₀	: Başlangıç kadmiyum derişimi
dC/dx	: Derişim gradyanı
x	: Molekülün kat ettiği mesafe, cm
T	: Mutlak sıcaklık
μ	: Çözeltinin viskozitesi
r	: Parçacığın yarıçapı

KISALTMALAR

DSM	: Destekli sıvı membran
ED	: Elektrodializ
ELM	: Emülsiyon sıvı membran
Aliquat336	: Tricaprylmethylammoniumchloride
TOPO	: Trioktilfosforikasit
PVDF	: Polivinildiflorür
PTFE	: Politetrafloroetilen
HDSM	: Hibrit destekli sıvı membran sistemi
HED	: Hibrit elektrodializ sistemi
AAS	: Atomik adsorpsiyon spektrofotometresi
D2EHPA	: Di(2etilhekzil) fosforikasit

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Çevre kirliliği, yüzyılımızın en önemli problemlerinden birini oluşturmaktadır. Özellikle çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan ağır metaller, çevre kirleticiler arasında önemli bir yer tutmaktadır. Atıksulardan ağır metallerin seçici olarak giderimi ve yeniden kullanılması, hem deşarj edilen atıksuyun toksisitesini azaltması hem de değerli metallerin üretim sürecine yeniden kazandırılması açısından her zaman önem taşımıştır.

Kadmiyum endüstride sıkça kullanılan ancak yüksek toksisiteye sahip bir elementtir. Bu nedenle su ve atıksulardan ayrılması üzerinde önemle durulan metallerden biridir. Kimyasal çökteltme, adsorpsiyon, iyon değişimi, ters osmoz ve buharlaştırma gibi çeşitli ayırma yöntemleri ile su ve atıksulardan kadmiyumun giderilmesi önerilebilir. Ancak bu yöntemler ya çok pahalı ya da arıtım sonucunda çıkan atıklar açısından dezavantajlıdır. Son yıllarda sıvı membran ve elektrodializ sistemleri seyreltik çözeltilerden metal iyonlarının gideriminde üzerinde önemle durulan teknolojiler arasındadır.

Sıvı membran türlerinden biri olan destekli sıvı membranlar (DSM) taşıyıcı içeren organik solventin, hidrofobik bir membranın boşlukları içine sabitlenmesi ile oluşturulan sistemlerdir (Boyadzhiev and Lazarova 1995). Yüksek seçicilik ve ekstraksiyon ile sıyırma işlemlerinin tek bir fazda gerçekleşmesi gibi önemli özelliklerinden dolayı değerli metal iyonlarının ekstraksiyonu ve giderimi için umut veren teknolojilerden biri olmuştur. Elektrodializ (ED) ise elektrik akımı uygulanmasıyla anyon ve katyon değiştirici membranlar kullanılarak çözeltilerin hedeflenen bileşenlerinin ayrılması işlemidir. ED sistemleri, enerjinin verimli bir şekilde kullanılması, iyon değiştirici reçinelerde yapılan rejenerasyon aşamasına gerek duyulmaması ve işletme kolaylığı gibi bazı üstünlükleri sebebi ile diğer ayırma sistemlerine alternatif bir sistem olarak çoğu alanda tercih edilebilmektedir (Ergün 2008).

İyon değiştirici membranlar kullanılarak oluşturulan ED sistemleri katyon taşınımını verimli bir şekilde gerçekleştirebilir. Ancak elektrodializ prosesinin sonlarına doğru iyonların değişik

çözelti bölmesine hareketi ile seyreltik çözeltinin bulunduğu bölmenin elektriksel iletkenliği azalmaktadır. Ayrıca elektrodializ hücresinin elektriksel direncinin ve sistemin enerji ihtiyacı da artmaktadır. ED sistemlerinin sıvı membranlara kıyasla kimyasal iyon seçiciliği de daha düşüktür. DSM sistemleri ise içerdikleri taşıyıcılar ile giderilmesi istenilen iyonu yüksek seçicilik ve düşük enerji kullanımı ile ayırmaktadır. Destekli sıvı membranların en önemli dezavantajı ise sıyırma çözeltisine metalin taşınmasında istenilen değerlere ulaşamamasıdır.

Literatürde kadmiyumun tek başına ED veya tek başına DSM ile taşınımına ait çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalarda her bir proses için sulu çözeltilerden kadmiyum gideriminde çeşitli işletim parametrelerinin sistem üzerine etkisi incelenmiştir (Altın et al. 2011, Parhi et al. 2009, Rathore et al. 2009, Lee 2011, Marder et al. 2004, Mortaheb et al. 2010, Breembroek et al. 1998 a-b, Ali et al. 2014, Fontas et al. 2006, Choi et al. 2014).

Bu çalışmada DSM ve ED sistemleri birlikte çalıştırılarak, seyreltik bir çözeltiden Cd(II) gideriminin gerçekleştirildiği hibrit bir sistem oluşturulmuştur. Çalışmada öncelikle DSM ve ED proseslerinin veriminde etkili olan parametreler ile optimum işletme koşulları belirlenmiştir. Ardından iki sistemin birlikte çalıştırılması ile mevcut dezavantajlarının giderilerek ayırma veriminin arttırılması amaçlanmıştır.

BÖLÜM 2

AĞIR METALLER VE GİDERİM YÖNTEMLERİ

Son yıllarda doğanın ekolojik dengesinde meydana gelen değişiklikler, çevreye verilen toksik madde miktarlarının artması nedeniyle oluşmaktadır. Antropojenik faaliyetlerin yoğun olduğu kentsel alanlardan ve çeşitli endüstri kuruluşlarından doğal ortama yayılan toksik maddeler çevre kirliliğine neden olmaktadır. Meydana gelen bu kirliliğin en önemli kaynaklarından birini de ağır metaller oluşturmaktadır. Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir ve yoğunlukları 5 g/cm^3 'den büyük olan elementlerin oluşturduğu bir grup olarak tanımlanmaktadır. İnsan bünyesine eser miktarlarda besin zinciri, içme suyu ve hava yolu ile girebilirler. İz elementler gibi bazı ağır metaller (örneğin bakır, selenyum, çinko) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için gerekli olmakla birlikte yüksek derişimlerde toksik olabilirler.

Ağır metallerin ve bileşiklerinin üretimi, kullanımı esnasında oluşan atıksular yüksek derişimde toksik ağır metal ve bileşikleri olan kirleticileri içerirler. Bunlardan bakır, çinko, nikel, mangan, kobalt ve molibden yüksek derişimlerde tehlikelidirler. Civa, kadmiyum, kurşun ve krom ise çok düşük derişimlerde dahi toksiktir (Sezgin 2012).

2.1 KADMİYUM ELEMENTİ

Kadmiyum 1817' de Almanya'da Friedrich Strohmeyer tarafından çinko karbonat (kalamın) içerisinde keşfedilmiştir (Maciel et al. 2003). Çinko üretiminin bir yan ürünü olan kadmiyum, 1920 yılından itibaren çinko üretiminin artışı ile birlikte artmıştır. Daha sonrasında kadmiyumun elektro-kaplama sanayinde kullanıma girmesi kadmiyum üretimini arttırmıştır (Tsalev 1993).

Kadmiyum geniş yayılım gösteren bir çevresel kirletici olup, çeşitli organlardaki toksisitesi ile karakterize olan bir metaldir (Gunnarsson et al. 2003). Amerikan Çevre Koruma Örgütü EPA (Environmental Protection Agency, USA) tarafından kadmiyum bileşikleri kanserojen

listesine alınmıştır (Huang et al. 1978, Gaballah and Kilbertus 1998, Brown et al. 1995). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyunda kadmiyumun izin verilen sınır değerini 3 ppb olarak bildirmiştir (WHO 2011). Türk Standartları Enstitüsü için bu değer 0.005 mg/L'dir (TSE 266). Çizelge 2.1'de bazı ağır metallerin Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde bulunan Kıta İçi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri yer almaktadır ve kadmiyum civadan sonra ikinci ağır metal olarak dikkat çekmektedir (Anonim 2012). Tüm bu sebeplerden dolayı kadmiyumun içme sularından veya atıksu sistemlerinden uzaklaştırılması önem taşımaktadır.

Çizelge 2.1 Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri (Anonim 2012)

SU KALİTE SINIFLARI				
C) İnorganik Kirlenme Parametreleri	I	II	III	IV
1) Civa ($\mu\text{g Hg/L}$)	0.1	0.5	2	>2
2) Kadmiyum ($\mu\text{g Cd/L}$)	3	5	10	>10
3) Kurşun ($\mu\text{g Pb/L}$)	10	20	50	>50
4) Arsenik ($\mu\text{g As/L}$)	20	50	100	>100
5) Bakır ($\mu\text{g Cu/L}$)	20	50	200	>200
6) Krom (toplam) ($\mu\text{g Cr/L}$)	20	50	200	>200

2.1.1 Kadmiyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kadmiyum periyodik cetvelde 2B grubunda bulunan, "Cd" simgesi ile gösterilen, yumuşak, bükülüp şekil verilebilen gümüş gibi parlak renkli bir metaldir (Şekil 2.1). Kadmiyum, rölatif olarak yüksek buhar basıncına sahiptir ve atmosfere hızla kadmiyum oksit olarak oksitlenir. Kadmiyum sülfür, kadmiyum karbonat ve kadmiyum oksit gibi bazı kadmiyum bileşiklerini pratik olarak suda çözünmezler. Bu suda çözünmeyen kadmiyum bileşiklerini, doğada oksijen ve asitlerin etkisi altında, kadmiyum sülfat ve kadmiyum nitrat gibi suda çözünür bileşiklere dönüşebilirler (Tsalev 1993). Kadmiyumun fiziksel ve kimyasal özelliklerini Çizelge 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Kadmiyum elementi (Yoloğlu 2012)

Kadmiyum metali çinko endüstrisinde bir yan ürün olarak meydana gelir. Çinkonun elde edilmesi, yani destilasyonu ve indirgenmesi sırasında kadmiyum da inkoyla birlikte ayrılır. Kadmiyum oksit (CdO) inko oksitten (ZnO) daha kolay kömür ile indirgenebilen bir oksittir ve metalik kadmiyum çinkodan daha uçucudur (Cd: k.n.: 767 °C , Zn: k.n.: 906 °C). Bu nedenle destilasyon sırasında ilk ele geçen çinko yanında kadmiyum daha çok bulunur. Destilasyonu yinelemekle saf kadmiyum ele geçer (Sağlam 2002).

Çizelge 2.2 Kadmiyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Parametre	Özellik
Renk	Gümüş Beyazı
Atom Numarası	48
Yoğunluk	8.7 g/cm ³ at 20 °C
Kristal Yapısı	Hekzagonal
Yoğunluğu	8.65 g/cm ³
Erime Noktası	320.9 °C
Kaynama Noktası	765 °C
Spesifik Isısı	0.055 cal/g.°C
Buharlaşma Gizli Isısı	286.4 cal/g
Molar Hacmi	13 mL/mol
Buharlaşma Entalpisi	100 kJ/mol
Atomlaşma Entalpisi	112 kJ/mol
Erime Gizli Isısı	13.2 cal/g

Kadmiyumun en önemli bileşikleri oksijenli, halojenli ve kükürtlü bileşiklerdir. Kadmiyum bileşiklerinde +2 ve +1 değerlikli olur. Kadmiyum +1 değerlikli bileşikleri (Cd_2O , $Cd_2(OH)_2$ gibi) çok kararsızdır. Bu nedenle en önemli değeri +2' dir. Kadmiyumun önemli bileşiklerinin isimlendirilmesi Çizelge 2.3'te gösterilmektedir (Sağlam 2002).

Çizelge 2.3 Kadmiyumun önemli bileşikleri

Bileşik Yapısı	Bileşik Formülü	Bileşik Formülü İsmi
Oksijenli	CdO	Kadmiyum oksit
	$Cd(OH)_2$	Kadmiyum hidroksit
Halojenli	CdF_2	Kadmiyum florür
	$CdCl_2$	Kadmiyum klorür
	$CdBr_2$	Kadmiyum bromür
	CdI_2	Kadmiyum iyodür
Kükürtlü	CdS	Kadmiyum sülfür

2.1.2 Kadmiyum Kaynakları

Çevre sorunu oluşturan maddelerin en önemlilerinden biri olan kadmiyumun atmosfere yayılmasında önemli rol oynayan kaynaklar aşağıda belirtilmektedir.

- Pb ve Zn rafinerileri (yan ürün olarak),
- Petrokimya ve çelik endüstrileri,
- Gübre, insektisit ve antiparazitik ürün endüstrileri,
- Plastik renklendirme ve fotoğrafçılık işlemleri,
- Seramik yapımı,
- Cu, Pb, Ag, Al gibi alaşımların üretimi,
- Kömür, petrol gibi fosil yakıtların yanması,
- Motorlu araç ve uçak endüstrileri,
- Metal kaplama sanayileri (korozyonu önlemek amacıyla),
- Motorlu taşıtlar (Cd, motorlu taşıtların akümülatör ve karbüratörlerinde alaşım olarak bulunur ve yanma ürünü halinde dışarıya atılır. Ayrıca motor yağının yanması ve lastiklerin aşınması sonucu atmosfere yayılmaktadır) (Bayçu and Önal 1992).

Kadmiyumun ek olarak, sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecekler, su boruları, kahve, çay, kabuklu deniz ürünleri, kadmiyum alaşımlı maddelerin kullanıldığı elektrik materyalleri, dış materyalleri, depolama bataryaları gibi çeşitli kaynakları vardır (Sönmez 2011).

2.1.3 Kullanım Alanları

Kadmiyum özellikle deniz ve alkali ortam korozyonuna karşı mukavemeti nedeniyle demir, çelik, pirinç ve alüminyum kaplamasında kullanılmaktadır. Kadmiyum kaplamaları elektrik, elektronik, otomotiv ve uzay sanayisinde çok yaygındır. Kadmiyumun en önemli kullanım alanı nikel-kadmiyum, gümüş-kadmiyum ve civa-kadmiyum pilleridir. Normal nikel-kadmiyum pilleri günlük hayatta kullanılan elektronik cihazlarda, büyük kapasiteli olanları ise uçak ve gemilerde geniş bir tüketim alanı bulmuştur. Kadmiyumun yoğun olarak kullanıldığı diğer bir alanda boya endüstrisidir. Kadmiyum bunlardan başka stabilizör olarak plastik ve sentetik elyaf sanayinde, televizyon tüpleri ve florasan lamba imalinde, nükleer reaktör kontrol sistemlerinde ve alaşımlarda kullanım alanı bulmuştur (Usta Dikmen 2008).

2.1.4 Kadmiyumun İnsan Sağlığına Etkileri

Kadmiyum yeme, içme, teneffüs etme yoluyla ve çoğunlukla çinko ile birlikte vücuda alınır. (Sönmez 2011). Diğer ağır metal toksisitelerinde olduğu gibi kadmiyum, hemen tüm sistemler üzerinde toksik etkiye sahiptir. Günümüzde bu toksik etkilerin yelpazesi ve hangi mekanizmalar ile gerçekleştiği konusunda yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Kronik kadmiyum toksisitesinin en önemli hedef organları; böbrekler ve akciğerlerdir. Kadmiyum böbreklerde yoğun olarak bulunmaktadır. Bu durum böbrek dokusuna zarar verebilir ve hipertansiyonu meydana getirebilir. Bununla beraber böbrek taşlarının büyümesine neden olabilir (Sağlam 2002).

Kadmiyumun bazı bağışıklık fonksiyonlarını azalttığı bilinir. Bunun anlamı ise bakteri ve virüslere karşı vücudun direnme gücünün azalmasıdır. Böyle bir durumda kanser riski, belki akciğer ve prostat kanseri riski artabilir. Kadmiyum toksitesinin prostat büyümesine yol açtığı karıştırılmamalıdır (Sağlam 2002).

Kadmiyum etkisiyle böbrek üstü bezi etkileri, kansızlık, kadın ve erkek yumurtalıklarında doku hasarı (testis ve overler de nekroz) ve indirgenmiş hemoglobin düzeyleri gözlenmiştir (İmamoğlu 1996).

Balıkların karaciğer ve böbreklerinde yoğun miktarda kadmiyum bulunur. Kadmiyum zehirlenmesi sonucunda idrar yollarında iltihaplanma ve idrarda siyahlık görülür. Kadmiyum zehirlenmesi sonucu kalsiyum metabolizması etkilenir. İnsan vücudu yaklaşık 30 mg kadar kadmiyum içerir ve normal olarak günde 0.2- 0.5 mg kadmiyum özümленir (İmamoğlu 1996).

2.2 AĞIR METAL GİDERME YÖNTEMLERİ

Toksik ağır metal içeren atıksuların arıtılmadan alıcı ortama verilmesi çok zararlı ve kalıcı çevresel etkiler meydana getirirler. Bu kirleticiler havadan suya ve toprağa, atıksudan toprağa ve suya geçerler. Doğada kontrolsüz olarak dağılmış ağır metalleri ve bileşiklerini bertaraf etmek çok zor ve pahalıdır. Dolayısıyla bu tür atıkları doğal ortamlara dağılmadan kontrol etmek daha ekonomiktir. Bu nedenle ağır metal içeren atıksular doğal ortama verilmeden önce mutlaka arıtılmalıdırlar. (Sezgin 2012).

Metal kirliliğinin madencilik, eritme, yakma, endüstriyel atıklar, kömür kullanımı ve pestisit üretimi gibi pek çok kaynağı olduğu ve metallerin sucul ekosistemlere atmosferden, endüstriyel atıklarından, tarımsal ve kentsel atıklarının boşaltılması ile geçtiği bilinmektedir. Asit yağmurları ve asidik atıklar ağır metallerin sucul ortamdaki etkisini artırmaktadır. (Köse 2012). Aşağıda atıksulardan ağır metallerin giderimi için uygulanan proseslerden bazılarını kısaca değinilmiştir.

2.2.1 Kimyasal Çöktürme

Atıksu arıtımında kimyasal çöktürme, çözünmüş ve askıda katıların fiziksel durumunu değiştirmek ve sedimantasyonla giderimlerini kolaylaştırmak için kimyasalların eklenmesini kapsamaktadır (Tchobanoglous and Burton 1991).

Kimyasal çöktürme işleminin, endüstriyel atıksu arıtımında en yaygın uygulaması ağır metallerin giderilmesi amacına yöneliktir. Bu işlemin hareket noktası, atıksuda çözünür bileşik halinde bulunan ağır metallerin en az çözünür hale dönüştürülmeleri; ya da atıksuda

bulunan kimyasal dengenin, çeşitli kimyasal maddeler eklenerek bozulup yeni bir kimyasal dengeye dönüştürülmesidir (Gürel 2005).

Tipik olarak çözeltilerden metali çöktürmek için kullanılan form hidroksit formudur. Ağır metalin çözünürlük değerlerine göre yüksek pH değerlerinde ağır metaller genel olarak çözünür olmayan yapıya dönüşmektedir ve hidroksitle çöktürme işlemi, uygun pH aralığında ağır metal hidroksitlerinin çözünürlüğünün en düşük olması esasına dayanır. Çünkü ağır metallerin çözünürlüğü çok düşük olan bileşikleri, metal hidroksit (OH⁻) bileşikleridir. Bazı durumlarda metal karbonat (CO₃⁻²) bileşikleri de oluşmaktadır (Tünay 2003, Benefield and Morgan 1999, USEPA 2000). Kadmiyum hidroksitin çözünürlüğünün en düşük olduğu pH aralığı 10.0 ila 12.0 değerleri arasındadır.

Kimyasal çöktürme ile ağır metallerin giderimi en ekonomik yollardan biridir. İşletmesi basittir. Kimyasal çöktürmenin dezavantajı ise çöktürme sonucu aşırı miktarda çamur oluşumudur.

2.2.2 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasında ki ara yüzeyde derişiminin artması ya da bir başka ifadeyle moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeyle birleşmesi olarak tanımlanır. Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halinde buna “pozitif”, azalması halinde ise “negatif adsorpsiyon” denir.

Adsorpsiyon işlemi fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak gerçekleşebilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon elektrostatik kuvvetler aracılığıyla gerçekleşmekte olup, kimyasal bir bağlanma söz konusu değildir. Kimyasal adsorpsiyonda kirletici ve adsorplayıcı arasında kimyasal bir bağlanma meydana gelmektedir. Biyolojik adsorpsiyonda ise canlı veya ölü halde bulunan mikroorganizmalar, kirleticileri fiziksel ve kimyasal olarak adsorplamaktadır (Gürel 2005). Fiziksel adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyona karşı en büyük üstünlüğü tersinir olmasıdır. Yani fiziksel adsorbent rejenere edilip yeniden kullanılabilirken kimyasal adsorbent rejenere edilebilirliği etkileşimde olduğu adsorbata göre değişir. Fiziksel adsorpsiyonda etkileşim hızlı

gerçekleşirken kimyasal adsorpsiyonda etkileşim hızı sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir (Şenol 2025).

Adsorpsiyonda, adsorbentin özellikleri, yüzey etkileşimleri, sistemin özellikleri, adsorbat ve çözücünün özellikleri önemli etkenlerdir. Adsorbantın yüzey özellikleri arasında adsorbsiyon işlemini etkileyen en önemli parametre yüzey alan değeridir ve artan yüzey alan değeri ile adsorbsiyon miktarı artış gösterir. Dolayısıyla gözenekli malzemeler veya çok ufak parçalara bölünmüş katılar yüksek adsorbsiyon kapasitesi sağlamaktadırlar. Sıkça kullanılan adsorbentler arasında aktif karbon, kitosin, zeolitler, killer, bazı endüstriyel atıklar ve tarımsal atıklar yer almaktadır. Bunların arasında aktif karbon en çok kullanılan adsorbenttir. Aktif karbon, yapısında ağırlıklı olarak karbon atomu bulunan (%85 – %95) gözenekli yüzeye sahip, tabakalı yapıda ve insan sağlığı için zararsız bir maddedir (Şenol 2015).

Adsorbsiyon verileri genellikle “adsorbsiyon izotermi” şeklinde sunulur. Sabit sıcaklıkta birim adsorbent miktarı tarafından adsorblanan miktarın denge çözelti derişimi (veya basıncı) ile ilişkisi “adsorbsiyon izotermi” olarak bilinir. Adsorpsiyon işlemi sırasında sistem dengeye geldiği anda, adsorban maddenin birim kütesinin adsorpladığı madde miktarı, sıcaklık, derişim, basınç veya denge basıncının bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi için önerilen bazı matematiksel modeller vardır. Bunlardan bazıları Freundlich, Langmuir, Polonyi, Sylgin-Frumkin, Hill, Temkin, Fowler ve BET (Brunauer, Emmett, Teller) izotermidir. Freundlich ve Langmuir izotermi diğeri izotermilere göre daha çok kullanılmaktadır (Şenol 2015).

Adsorbsiyon ile ağır metal gideriminde iyi sonuçlar elde edilmesine rağmen, pahalı ekipman ve takip sistemleri gerektirmesi, fazla kimyasal ve enerji ihtiyacının olması, toksik çamur ve diğeri atık ürünler oluşturması gibi dezavantajları vardır (Özgüven 2010).

2.2.3 İyon Değişirme

İyon değişirme, iyonların çözültiden katı bir yüzeye ya da katı bir yüzeyden çözültiye transfer edildiği bir işlemdir. Bu işlem temelde çözülti içerisindeki iyonların katı bir yüzeyde elektrostatik güçlerle tutulan benzer yüklü iyonlarla değiştirilmesi esasına dayanır. Atıksu içerisinde çözültür halde bulunan ağır metaller iyon değişirmeci bünyesinde bulunan katyonlar (hidrojen, sodyum, potasyum gibi) ile yer değiştirir. Böylece su fazında çözültür halde

bulunan ağır metaller iyon değiştirici bünyesine bağlanırlar. Hidrojen iyonu (H^+) ise hidroksil iyonunu (OH^-) nötrale ederek metal iyonların iyon değiştiriciye bağlanmasını sağlar. Bu tür reaksiyonlar tersinir reaksiyonlardır (Rengaraj et al. 2003).

Atıksu içindeki bakır, kurşun, kadmiyum, nikel, civa gibi ağır metalleri gidermek için uygun iyon değiştiriciler seğilmelidir. Ağır metallerin giderilmesinde genel olarak kuvvetli asidik katyonik iyon değiştiriciler kullanılmaktadır. Genelde karşılaşılan sentetik katyon değiştiriciler arasında; sodyum silika alüminatlar, sülfonlanmış karbonlu, fenolik ve polistirenli maddeler, karboksilik maddeler, anyon değiştiriciler arasında; alifatik ve aromatik poliaminler, toluen poliviniller sayılabilir (Altaş 2002).

Ağır metallerin iyon değiştiriciler için seçicilik sıralaması, $Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Zn(II)$ olarak tespit edilmiştir. Bazı iyon değiştiriciler için seçicilik sıralaması; Klinoptilolit için $Pb > Cu > Cd > Zn > Cr > Co > Ni$, Sabazit için $Pb > Cd > Zn > Co > Cu > Ni > Cr$ olarak tespit edilmiştir (Kurniawan et al. 2006).

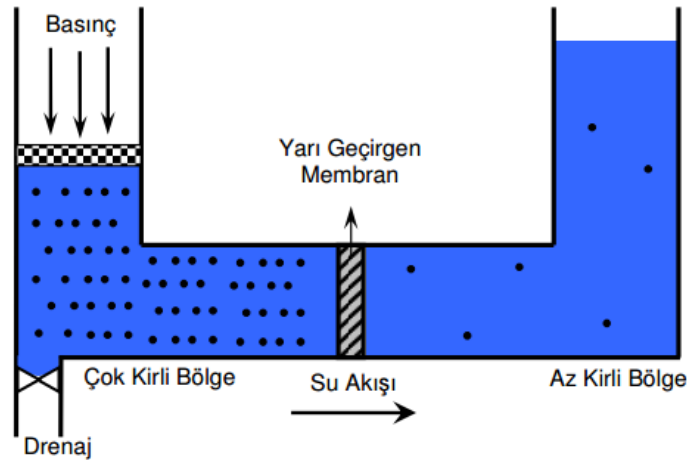
İyon değişimi yöntemi, ağır metal gideriminde etkin bir yöntem olmasına rağmen uygulama ekonomik açıdan sınırlanmaktadır. İyon değiştirici reçinelerin değiştirme kapasiteleri tamamlandığında, tehlikeli atık kapsamında düzenlenmesi gereken önemli miktarda atık ortaya çıkması sistemin ağır metal kullanımındaki en önemli dezavantajdır (Özgüven 2010). Ayrıca iyon değiştirme, metalik iyonların geri kazanımına olanak sağlamakla birlikte, pahalıdır ve karmaşık bir yapıya sahiptir (Taty-Costodes et al. 2003).

2.2.4 Ters Osmoz

Klasik arıtım sistemlerinin yetersiz kaldığı durumlarda uygulanan, suyun içindeki istenmeyen tüm organik ve inorganik maddeleri sudan ayıran, profesyonel su eldesine yönelik bir membran filtrasyon işlemidir. Ters osmoz işleminin çalışma prensibi, cihaz üzerinde bulunan yarı-geçirgen membranlar sayesinde. Atıksu membranlar üzerinde bulunan 2×10^{-6} mm çapındaki gözeneklerden, yüksek basınç altında geçmeye zorlanır (şekil 2.2). Bu işlem esnasında su molekülleri ve bazı inorganik moleküller bu gözeneklerden geçebilirken suyun içindeki maddelerin çoğu bu gözeneklerden geçemez ve konsantre su olarak dışarı atılır (Kasap 2007).

Genelde kullanılan ters ozmos membranları asimetrik veya kompozit yapıdadır. İnce, yoğun ve yüksek dirençli membran tabakası kullanımından dolayı yüksek basınç (30-100 bar) uygulamalarına dayanabilmektedir. Ayrıca membranların yüksek sıcaklık, uzun çalışma periyodu, yüksek klor derişimi, kimyasal ve biyolojik etkilere ve geniş ölçüde değişen pH aralıklarına karşı dirençli olması gerekmektedir. Ters Ozmos membranların gözenek çapları oldukça küçük olduğundan tıkanma riskleri yüksektir. Tıkanmayı önlemek adına ters osmoz öncesinde iyi bir ön arıtma gerekmektedir (Yazıcı 2012).

Ters osmoz ilk olarak deniz ve kuyu suyu arıtımında kullanılmakla birlikte, tekstil endüstrisinde renk gideriminde, elektro kaplama endüstrisinde metal geri kazanımı, mezbaa atıksularının arıtımı, gıda endüstrisinde geri kazanım, sızıntı suyu arıtımı, kağıt endüstrisinde renk giderimi ve madencilikte uygulanmaktadır (Yazıcı 2012).



Şekil 2.2 Terz ozmos sistemi (Naharcı 2007)

Atık olarak çamur üretilmemesi ve iyon değişim metodundan daha düşük maliyetle yüksek geri kazanım elde edilmesi bu metodun avantajlarıdır. Buna rağmen metal ayırımındaki düşük seçicilik ve zar ömrünün yeterince istenen seviyede olmaması dezavantajları arasında yer almaktadır (Sarıkaya 2011).

2.2.5 Buharlaştırma

Buharlaştırma çözücünün kaynatılarak uzaklaştırılması yolu ile çözeltilinin konsantre edilmesi işlemidir. Buharlaştırma işlemi ile çözeltide bulunan katı maddenin derişimi arttıkça

çözeltilinin viskozitesi ve yoğunluğu da artar. Bu ısı transferi için uygun olmayan bir durumdur. Bazen doymuş hale gelen çözelti daha da buharlaştırılırsa kristal meydana gelebilir. Bu durumda borunun tıkanarak izole olma durumu meydana gelir (Kasap 2007). Buharlaştırma yöntemi ekonomik olmamakla birlikte geri kazanım için zorunlu durumlarda kullanılan metal giderme yöntemlerinden biridir (Özgüven 2010).

2.2.6 Destekli Sıvı Membranlar

Destekli sıvı membran sistemlerinde sıvı film, boşluklu bir membranın boşlukları içinde sabitlenmiştir. Boşluklu membran; sıvı film için bir destek veya çerçeve olarak görev yapar. Bu tip sıvı membranlar hareketsizleştirilmiş destekli membranlar veya destekli sıvı membranlar olarak adlandırılırlar. Sözü edilen membranlar hidrofobik, mikro gözenekli bir membranın uygun organik çözücü ile doyurulması ile kolaylıkla hazırlanabilir. Sıvı membran faz aynı zamanda taşıyıcı (kompleksleştirici) türleri de içermelidir. Destekli sıvı membranların avantajları; düşük işletme maliyeti, tek adımda gerçekleşmesi, sistemin seçiciliği ve esnekliği sayılabilir. Dezavantajları arasında solvent kaybı meydana gelebilmesi, basınç farkıyla desteğin boşluk yapısının bozulması, yine basınçtan dolayı taşıyıcının boşluklu yapıdan geçebilmesi, taşıyıcının kaybı olarak sayılabilir. Son yıllarda tüm dezavantajların giderilebilmesi ve tekniğin geliştirilmesi amacıyla yapılan çalışmalar hızla artmaktadır (Sönmezoğlu 2008). DSM prosesi detaylı olarak Bölüm 3'te anlatılmaktadır.

2.2.7 Elektrodializ

Yarı geçirgen membranlar kullanılarak iyonların bir çözeltiden başka bir çözeltiye elektrik akımı yardımıyla aktarılması işlemidir. Elektrodializin diğer membran filtrasyon yöntemlerinden (ultrafiltrasyon, ters osmoz ve nanofiltrasyon) farkı, partikülleri boyutlarına göre değil, elektriksel yüklerine göre ayırmasıdır. Elektrodializ yönteminde iyon değişim membranları kullanılmaktadır. Bunlar; anyon değişim ve katyon değişim membranları olmak üzere iki tiptedir (Fu and Wang 2011). Anyon değişim membranları katyonik grupları içererek katyonları geri çevirirler ve sadece anyonların geçişine izin verirler. Aynı şekilde katyon değişim membranları, anyonik grupları içerirler ve sadece katyonların geçişine izin verirler. Bu yöntem, deniz suyundan içme suyu eldesinde, endüstriyel atıksuların arıtılmasında ve atıksulardaki yararlı maddelerin geri kazanımında oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Sadrazadeha et al. 2009). Elektrodializ prosesi detaylı olarak Bölüm 4'te anlatılmıştır.

BÖLÜM 3

SIVI MEMBRAN PROSELERİ VE DESTEKLİ SIVI MEMBRANLAR

Bir önceki bölümde bahsedildiği gibi ağır metallerin giderilmesi ve geri kazanılmasında birçok geleneksel yöntem bulunmasına rağmen her birinin düşük verim, hassas işletim koşulları, çamur üretimi, yüksek işletim ve yatırım maliyeti gibi kendine özel kısıtlamaları mevcuttur. Bu yöntemlere alternatif olarak son yıllarda sıvı membranlar sulu çözeltilerden ağır metallerin giderilmesi ve kazanılması konularında araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmektedir (Parhi 2013).

Sıvı membranlar, sıvı-sıvı ekstraksiyon proseslerindeki ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon adımlarının tek bir adımda gerçekleştirilmesi olarak basitçe açıklanabilir (Zhang et al. 2003). Sıvı membran prosesinin esası; iki homojen ve birbiri içinde tamamen karışabilen sıvıların üçüncü bir sıvı ile ayrılmasıdır. Bu ayırıcı sıvı diğer iki sıvı içinde çözünmeyen ve karışmayan bir grup olup membran fazı oluşturur (Puvvada 1999).

Sıvı membran sistemleri özellikle; hidrokarbonların ayrılmasında, alkali ve toprak alkali metallerin ayrılmasında, eser elementler ve radyoaktif maddelerin tutulmasında, değerli metallerin geriye kazanılmasında, toksik maddelerin giderilmesinde, biyoteknolojide ve tıbbi uygulamalarda kullanılabilir (Puvvada 1999).

3.1 SIVI MEMBRANLARDA TAŞINIM

Sıvı membran sistemlerinde kompleks oluşumu taşınım olaylarında sıklıkla görülen bir olaydır. Kompleks oluşumu bir veya daha fazla elektron bulunduran bir türün metal iyonları ile bağ oluşturma işlemidir. Bir iyonun taşınımında sulu faz ile organik faz arasında bir ara yüzey oluşur. Bu ara yüzeyde sulu fazdaki iyon organik fazdaki taşıyıcı molekül ile kompleks oluşturarak organik faza difüzlenir. Organik fazdaki kompleks ikinci sıvı fazda dekompleksleşme ile sıyırma faza verilir ve taşınım işlemi tamamlanmış olur (Koyuncu 2005).

Taşınım olayının aslında pasif ve kolaylaştırılmış taşınım olmak üzere iki önemli kategorisi olmasına rağmen difüzyonu idare eden kuralların içerisinde ayrıca difüzyon olayının da anlaşılması gereklidir. Bu nedenle taşınım mekanizmaları üç alt başlıkta toplanabilir (Esen Erden 2013).

1. Basit Difüzyon
2. Pasif Taşınım
3. Kolaylaştırılmış taşınım

3.1.1 Basit Difüzyon

Difüzyon, herhangi bir maddenin moleküllerinin tek tek, bireysel ve rastgele hareketlerle derişim farkına bağılı olarak yoğun olarak buldukları bir ortamdaki daha az yoğun oldukları başka bir ortama doğru hareket etmesidir. Moleküllerin difüzyonu kinetik bir olaydır ve Fick kanunları ile matematiksel olarak ifade edilir. Difüzyonun kolay veya zor olması moleküllerin karşılaştıkları dirence bağılıdır (Tırnaksız 2009).

Moleküllerin bir bölgeden diğeri bir bölgeye difüzyon hızına akı (J, flux) denir ve bu değer birim zamanda (t) birim alandan (A) geçen madde miktarını (C) gösterir. Difüzlenen kütle (C) gram veya mol olarak, enine kesit alanı (A) cm² olarak ve zaman (t) saniye olarak alındığında, akının birimi g/cm².sn veya mol/cm².sn olur (Eşitlik 3.1).

$$J = \frac{dC}{dt.A} \quad (3.1)$$

Fick'in birinci difüzyon yasası

Akı değeri iki bölge arasındaki derişimle ilişkilidir. Buna göre bu eşitlik, derişim farkı esas alınarak tekrar yazılırsa, Fick'in Birinci Kanunu olarak bilinen Eşitlik 3.2 elde edilir (Flynn vd 1974). Bu eşitliğe göre, molekül hareketi iki bölge arasında derişim gradienti "sıfır" oluncaya kadar devam eder (Tırnaksız 2009).

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (3.2)$$

Bu kanun, difüzyonun denge durumu koşullarında gerçekleşmesi durumunda geçerlidir. dC/dx , derişim gradyanı olup, zamandan bağımsız bir değerdir. Bu, difüzyonun gerçekleştiği bölgedeki her birim mesafede az yoğun bölge ile çok yoğun bölge arasındaki derişim farkının zamanla değişmediği anlamına gelir

İlgili eşitlikte D , molekülün difüzyon katsayısını (alan/zaman, $cm^2/saniye$); C , derişimi (miktar/hacim, g/cm^3) ve x , molekülün yüzeye paralel olarak kat ettiği mesafeyi (cm) gösterir. D değeri, molekülün bulunduğu ortamda birim zamanda ne kadarlık bir alanı geçebildiği veya ortamdaki uzaklaşma yeteneğini gösterir. Eşitlikteki "-" işaret, molekül hareketinin daha az yoğun bölgeye doğru olduğunu, yoğun bölgeden uzaklaştıkça derişimin azaldığını ve bu nedenle akı değerinin her zaman "+" olacağını ifade eder.

Bir molekülün D değeri sabit olmayıp, sıcaklık, basınç ve molekülün hareket ettiği (difüzlendiği) ortamın özelliklerine bağılı olarak değişir. 1 atm basınç altında çalışıldığı zaman, basınç değişkeninin D değerini etkilemediği kabul edilir. Sonuç olarak D değeri sıcaklık veya ortam viskozitesine göre değişebilen bir değer olması nedeniyle, difüzyon sabiti olarak değil, difüzyon katsayısı olarak belirtilir.

Stokes-Einstein veya Sutherland-Einstein eşitliği olarak bilinen eşitlik, çözelti ortamında bulunan küresel bir molekülün veya parçacığın difüzyon katsayısı ile sıcaklık, ortam viskozitesi ve parçacığın yarıçapı arasındaki ilişkiyi vermektedir.

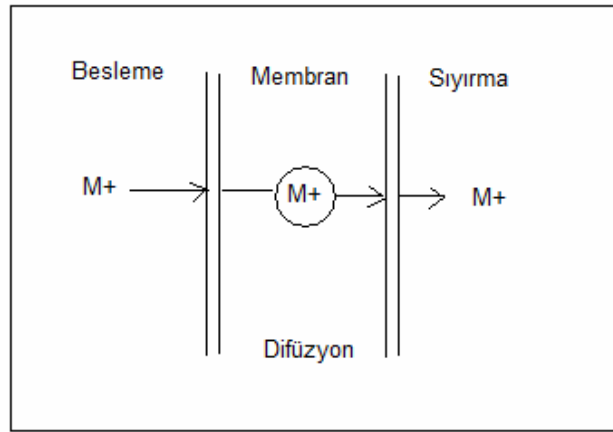
$$D = \frac{RT}{6\pi\mu rN} \quad (3.3)$$

Burada R , molar gaz sabiti ($8.31 \text{ erg/mol.derece}$); T , mutlak sıcaklık ($^{\circ}K$); μ , çözeltinin viskozitesi ($g/cm.saniye$); r , parçacığın yarıçapı (cm) ve N , Avogadro sayısıdır. Anlaşılacağı gibi sıcaklık ve viskozitenin aynı olması durumunda moleküllerin difüzyon katsayısını sadece molekülün boyutu etkilemektedir (Tırnaksız 2009).

3.1.2 Pasif Taşınım

Pasif taşınımında taşınacak maddenin derişim farkından faydalanılarak membranın diğer tarafına taşınması esas alınmaktadır (Şekil 3.1). Ancak bu tür taşınım çok yavaştır ve istenilen

taşıyım verimine ulaşmakta karşılaşılan güçlükler nedeni ile tercih edilmemektedir. Basit taşıyımında organik membran fazda bir taşıyıcı bulunmamaktadır. Besleme fazındaki bir M türü organik fazda çözünürlüğünün bir sonucu olarak membran faza geçer. Başlangıçta sıyırma fazında M türünün derişimi sıfırdır. Zamanla membran fazdaki M türünün derişiminin artmasıyla membran fazdan sıyırma fazına geçmeye başlar. M türünün besleme fazdan membran faza ve membran fazdan sıyırma fazına geçmesinin sebebi derişim farkıdır. M türünün besleme fazdan sıyırma fazına taşıyımını her iki fazdaki derişimlerin eşitlenmesine kadar devam eder. Basit taşıyımında herhangi bir türün taşıyımının gerçekleşmesi için organik çözücüde çözünebilmesi gerekir. Aksi halde taşıyım gerçekleşmez (Saf 2005).



Şekil 3.1 Pasif taşıyım (Özgüven 2010)

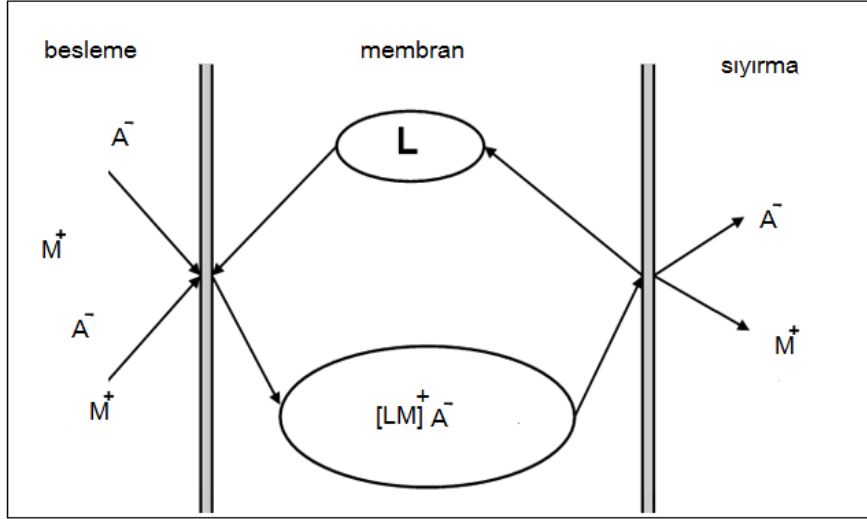
3.1.3 Kolaylaştırılmış Taşıyım

Kolaylaştırılmış taşıyımında bir A türünün taşıyımını kolaylaştırmak için bu maddeyle uygun kararlılıkta (geri dönüşümlü) kompleks oluşturan bir taşıyıcı organik faza eklenir. Kolaylaştırılmış taşıyımında sıvı membranda A türünün çözünmemesi ve çözünmesine bağlı olarak iki mekanizma verilebilir. A türü sıvı membranda çözünmüyor ise taşıyım sadece taşıyıcı vasıtasıyla gerçekleşir (Saf 2005).

Kolaylaştırılmış taşıyım mekanizması dört adımda gerçekleşir (Şekil 3.2);

1. Besleme/membran arayüzeyinde taşıyıcı ve taşınmak istenilen madde arasında kompleksleşme meydana gelir (kompleks oluşumu).
2. Oluşan taşıyıcı- taşınan madde kompleksi membran boyunca taşınır (taşıyım).

3. Taşınan kompleks, membran/sıyırma arayüzeyine ulaştığında bozunur (dekompleksleşme).
4. Kompleksin bozunması sonucu serbest kalan taşıyıcı madde yeniden besleme/membran ara yüzeyine döner.



Şekil 3.2 Sıvı membranlarda kolaylaştırılmış taşınım (Özgüven 2010)

A türü sıvı membranda çözünüyor ise yukarıdaki mekanizma ile birlikte basit taşınım mekanizmasına göre de taşınım işlemi gerçekleşebilir ve iki mekanizma aynı anda meydana gelir.

Kolaylaştırılmış taşınım tek yönlü ve çift yönlü olmak üzere iki şekilde gerçekleşebilir. Tek yönlü taşınımında A türünün besleme fazdan alınarak sıyırma faza taşınımı gerçekleşir. A taşınacak türü ve L taşıyıcıyı göstermek üzere besleme/membran (B/M) ara yüzeyinde ve membran/sıyırma M/S ara yüzeyinde aşağıdaki tepkimeler gerçekleşir (Saf 2005).



Bu iki tepkime eş zamanlı olarak gerçekleştiğinden tersinir bir kompleksleşmedir ve aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$A + L \leftrightarrow LA \quad (3.6)$$

Çift yönlü taşınımında, A türünün besleme fazından alınarak sıyırma fazına taşınımı gerçekleşirken, B türünün de sıyırma fazından alınarak besleme fazına taşınımı gerçekleşir (Şekil 3.3). Bu taşınımında amaç A türünün taşınımıdır. Ancak, A türü besleme fazdan alındıktan sonra bu fazın yük denkliliği için aynı yüklü olan B fazının bırakılması gereklidir. B türü de sıyırma fazdan alınarak besleme faza bırakılır. B/M ara yüzeyinde ve M/A ara yüzeyinde aşağıdaki tepkimeler gerçekleşir (Saf 2005).



Bu tepkime eş zamanlı olarak gerçekleştiğinden LB ve LA kompleksleşmesi tersinir bir tepkimedir ve aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Taşıyıcı molekül, taşınmak istenilen madde ile seçici, aynı zamanda da hem madde akısını hem de seçiciliği iyileştirmek için tersinir bir reaksiyon vermelidir (Izatt et al. 1986). Aksi halde taşınan madde, taşıyıcının tamamı ile kompleks oluşturduktan sonra taşınım durur. Bu nedenle sıvı membran sistemlerinde kullanılacak taşıyıcının belirlenmesi sistemden yeterli verimi alabilmek için çok önemlidir. Teorik olarak her madde kendi özel taşıyıcısına gereksinim duyar. Ancak pratikte bunu sağlamak her zaman mümkün olmaz. Taşınması istenilen maddenin özelliğine (anyon veya katyon olması gibi) bağlı olarak bazı taşıyıcı maddeler tanımlanmıştır (Noble and Koval 1989). Sıvı membranlarda taşıyıcı kullanılmasının sistemin verimi üzerine olumlu etkileri aşağıda verilmiştir (Izatt et al. 1986).

1. Taşıyıcının taşıma kapasitesinin etkisiyle sıvıdaki difüzyon artar, dolayısıyla membrandan geçen madde akısı yüksek olur.
2. Taşıyıcı ile tutulması istenilen maddenin arasında meydana gelen kompleksleşme reaksiyonunun seçici yapısı, sadece çözünürlük ve difüzyonla sağlanabildiğinden çok daha iyi ayrımlar elde edilmesini sağlar.

3. Çiftli taşınım mekanizması ile maddenin kendi derişim farkına karşı taşınımı sağlanabilir.
4. Pahalı ekstrantların kullanılması durumunda, taşıyıcının düşük miktarları ile büyük verimler elde edilebileceğinden gerekli ekstraktant hacmi oldukça azalabilir.

3.1.4 Sıvı Membran Sistemlerinde Taşınımı Etkileyen Faktörler

Sıvı membran sistemlerinde taşınım olayını etkileyen faktörler; taşıyıcı, membran solventi, destek materyalinin türü ve kalınlığı, sıyırma ve besleme çözeltilerinin özellikleri gibi birçok faktöre bağlıdır.

Taşınan madde ile taşıyıcı arasında kompleks oluşurken, meydana gelen bağlanma reaksiyonları, taşıyıcıya bağlı fonksiyonel gruplar, taşıyıcının zincir yapısı ve sistemin fizikokimyasal özellikleri taşınım verimini etkileyen faktörlerden bazılarıdır (Noble and Koval 1989, Calzado vd. 2001, Izatt vd. 1986). Uygun taşıyıcının belirlenmesi için, birçok taşıyıcının denenmesi ve taşıyıcının etkisini artırmak için modifiyerler kullanılması çalışılan sistem şartlarında en iyi verime ulaşabilmek için gerekli olabilmektedir (Bansal et al. 2005, Breembroek et al. 1998b).

Sıvı membran sisteminde verimi etkileyen diğer önemli bir bileşen ise membran sıvısı olarak kullanılan organiklerdir. Membran sıvısının suda çözünürlüğü, yapısal farklılıkları, karbon zincirinin uzunluğu, kullanılan taşıyıcıyla ve taşınan madde ile etkileşimi, dielektrik sabitleri, viskozitesi ve polarlığı taşınım verimi üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bu nedenle membran sıvısının sistem verimi üzerine etkisi ayrıntılı olarak incelenmelidir.

Sıvı membran sistemlerinde optimum taşınım verimine ulaşmak için, membran kalınlığının minimum, membran temas yüzeyinin ise maksimum olması istenir. Ancak, bu durumda membranın dayanımı ve kararlılığı ile ilgili işletim problemleri ortaya çıkmaktadır. Endüstriyel ölçekli kullanımının sağlanması için bu problemlerin çözülmesi gerekmektedir. Bu amaçla birçok teknik geliştirilmiştir. Bu teknikler arasında destekli sıvı membranlara özel bir önem verilmektedir (Mulder 1991, Boyadzhiev and Lazarova 1995).

3.2 SIVI MEMBRAN TÜRLERİ

Sıvı membran sistemlerinde iki sıvıyı birbirinden ayırmak için kullanılan membranın minimumu kalınlıkta olması, büyük yüzey alanı ihtiyacı ve kararlılığın sağlanmasında karşılaşılan zorluklar, sıvılar arasındaki ayırmayı güçleştirmektedir. Bu nedenle sıvı membranların büyük boyutta kullanımını oldukça zordur. Ancak bu olumsuzluklara rağmen son yirmi yıldır, sıvı membran tekniklerinin endüstriyel alanda kullanımını sağlamak için cabalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Bu amaçla bir çok teknik geliştirilmiştir (Noble 1989).

Yapılış şekillerine göre sıvı membranlar üç kısma ayrılabilirler:

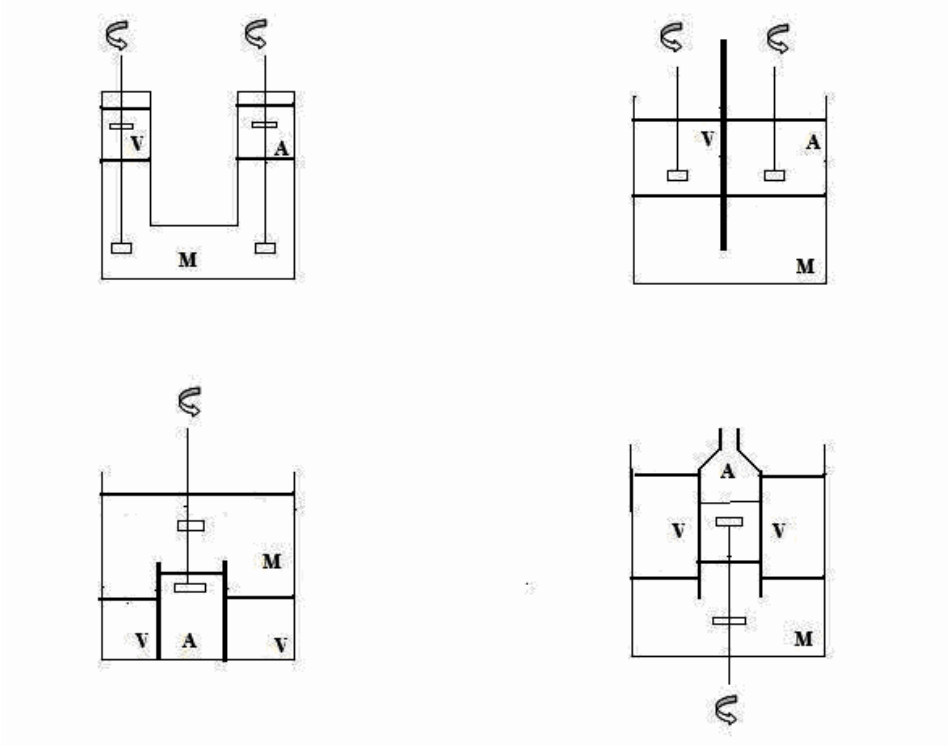
- a) Bulk tipi sıvı membran
- b) Emülsiyon tipi sıvı membran
- c) Destekli sıvı membran

3.2.1 Bulk Tipi Sıvı Membran

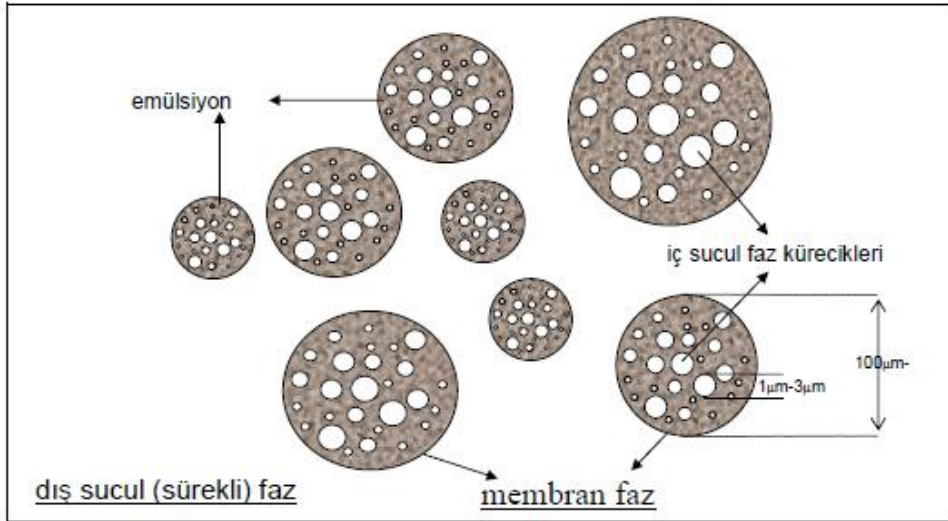
Bulk tipi sıvı membran Şekil 3.3'te görülen sıvı membran sistemleridir ve yapılması en basit tasarımlardır. Bu yöntemde membran reaktörü iki kısımdan oluşur. Membran sıvısını içeren ortak bir bölüm, diğer kısımda ise geçirimsiz katı bir engel ile ayrılmış alıcı (A) ve verici faz (V) çözeltileri bulunmaktadır. Membran sıvısı (M) diğer iki sıvıyla temas halindedir ve bunların arasındaki taşınmayı sağlar. Alıcı ve verici sıvıların karışmasını engelleyecek bir hızda üç fazda karıştırılır. Sabit ara yüzey alanları, sabit hidrodinamik koşullar, reaktörlerin basit tasarımı ve kolay denetlenmesi, ucuz ve az miktarda madde kullanımı nedeniyle bu sistemler laboratuvar çalışmalarında tercih edilir. Ancak düşük ara yüzeye sahip olması, bu yöntemin laboratuvar kullanımıyla sınırlanmasına neden olmaktadır.

3.2.2 Emülsiyon Tipi Sıvı Membran

1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon tip sıvı membran ayırma sistemi (Şekil 3.4) üç fazdan oluşan bir sistemdir. Bu fazlar dış, membran ve iç fazlardır. Dış faz (besleme, sürekli ve ya kaynak faz) ekstrakte edilecek olan çözünmüş maddeyi içerir. Membran faz, fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon stabilitesini korumak için yüzey aktif madde içermektedir (Kasap 2007).



Şekil 3.3 Bulk tipi sıvı membranların farklı dizaynları (Boyadzhiev and Lazarova 1995)



Şekil 3.4 Emülsiyon tipi sıvı membran (Ayyıldız Turan vd. 2004)

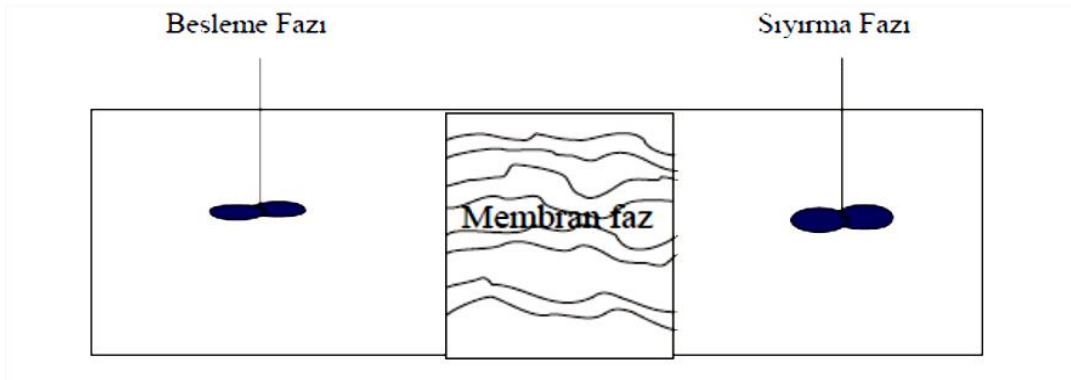
Bir emülsiyon tipi sıvı membran sistemi, birbirine karışmayan iki faz arasında su-yağ emülsiyonu gibi stabil bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonrasında bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü bir sürekli faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır (Kumbasar 2002). Atıksu ve emülsiyon arasındaki temas

sırasında, çözülmüş madde taşınımı membran fazdan konsantre edildiği iç alıcı faza doğru meydana gelir. Böylece ekstraksiyon ve tekrar ekstraksiyon (sıyırma) tek bir adımda yürütülmüş olur (Kasap 2007).

Bu düzenekte çok ince bir membran kullanılması ve geniş bir yüzey alanına sahip olması membranın taşınma hızını artırır. Kararlılık hem membran çözücüsünün hem de taşıyıcı molekülün az da olsa hidrofobik olmasıyla sağlanır (Saf 2005). Bu sistemin hepsi emülsiyon oluşumuyla ilgili olmak üzere bir takım dezavantajlara sahiptir. Emülsiyon sıvı membran sistemlerinde pH parametresini kontrol etmek zordur. Eğer herhangi bir nedenle işlem sırasında membran bozulursa bu noktaya kadar yapılan ayırma işlemi zarar görür. İç sucul fazı geri kazanmak ve membran fazı tekrar doldurmak için emülsiyonu bozmak zorunda kalınır (Pattillo 1995).

3.2.3 Destekli Sıvı Membran

Destekli sıvı membran (DSM), organik bir çözücüde çözülmüş taşıyıcıdan oluşan membran sıvısının mikro gözenekli polimer desteğin gözenekleri içerisine hapsedilmesiyle oluşan sistemlerdir (Manzak et al. 2006). Destekli sıvı membran sistemi Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5 Destekli sıvı membran (Sarıkaya 2011)

Membran sistemi kendisine bitişik biri besleme ve diğeri de sıyırma çözeltisi olan iki sulu fazla temas halindedir. Bu tip membranlar yüksek porozite, küçük boşluk çapı, ince tabaka, hidrofobik materyal, dayanıklı kimyasal polimer özelliklere sahip olmalıdır (Acar ve Malkoç 2000).

Destekli sıvı membran yönteminin en önemli avantajı; destek matriksinin oluşması için gerekli olan membran sıvısının miktarının çok düşük olmasıdır. Ayrıca düşük işletme maliyeti, sistemin seçiciliği ve esnekliği de diğer avantajlar olarak sıralanabilir. Dezavantajları arasında ise, destek içindeki çözücünün sulu fazlara geçebilmesi, oluşabilecek basınç farkıyla desteğin deformasyonu sonucu taşıyıcının boşluklu yapıdan kaçabilmesi, geri dönüşümsüz ara yüzey reaksiyonlarıyla taşıyıcının kaybı sıralanabilir (Calzado et al. 2001, Boyadzhiev and Lazarova 1995, Izatt et al. 1986).

3.3 DESTEKLİ SIVI MEMBRANLAR

3.3.1 Destekli Sıvı Membran Türleri

Destekli sıvı membranlar farklı geometride hazırlanabilmektedirler. Destekli sıvı membranlarda, membran sıvısını içeren destek materyali, ince düz levha (flat-sheet) veya gözenekli fiber (hollow fiber) olarak seçilebilir. Her iki destek materyali de genellikle oleofilik ve membran sıvısı tarafından ıslatılabilen polimerlerden hazırlanırlar.

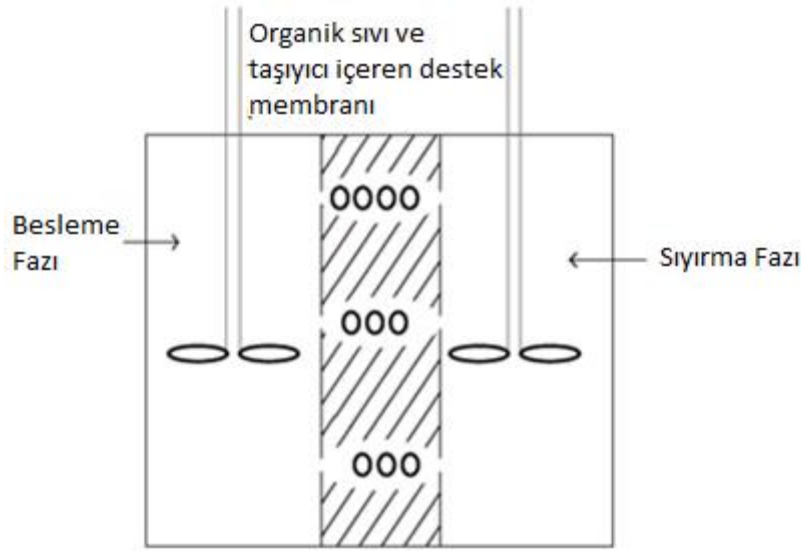
3.3.1.1 Düz Levha (Flat Sheet) Destekli Sıvı Membran

Düz levha destekli sıvı membran, sıvı membranların en basit formudur ve mikro gözenekli katı destekten oluşur. Taşıyıcıya batırılan katı destek, iki eşit bölme oluşturmak için conta yardımıyla hücre arasına sıkıştırılmıştır (Şekil 3.6). Bir bölmede besleme çözeltisi diğer bölmede ise sıyırma çözeltisi bulunmaktadır ve her iki faz mekanik karıştırıcılarla karıştırılmaktadır (Parhi 2013). Düz levha destekli sıvı membran, basit olduğundan, az miktarlarda çözücü ve taşıyıcı madde gerektirdiğinden ve iyi tanımlanmış difüzyon tabakasından (membran kalınlığı; 100 µm) dolayı elverişli bir sistemdir (Christoffels et al. 1996).

Düz levha destekli sıvı membranlarda taşınım mekanizması genel olarak aşağıdaki basamaklar dizisinden oluşur (Özgüven 2010):

- a. Metal iyonu ve herhangi bir çözünen madde sulu fazdaki difüzyon tabakası boyunca membran ara yüzeyine difüzenir.
- b. Taşıyıcı, besleme ara yüzeyindeki çözünen madde ile reaksiyona girer.

- c. Çözünen madde ile kompleks yapan taşıyıcı, membran boyunca difüzenir.
- d. Çözünen madde ve taşıyıcı sıyırma ara yüzeyinde serbest hale geçer.
- e. Serbest hale geçen çözünen madde (metal iyonu gibi) sıyırma ara yüzeyinden sulu fazdaki difüzyon tabakası boyunca kitlesel faza difüzenir.
- f. Taşıyıcı, ara yüzeyden membran boyunca geriye difüzenir.

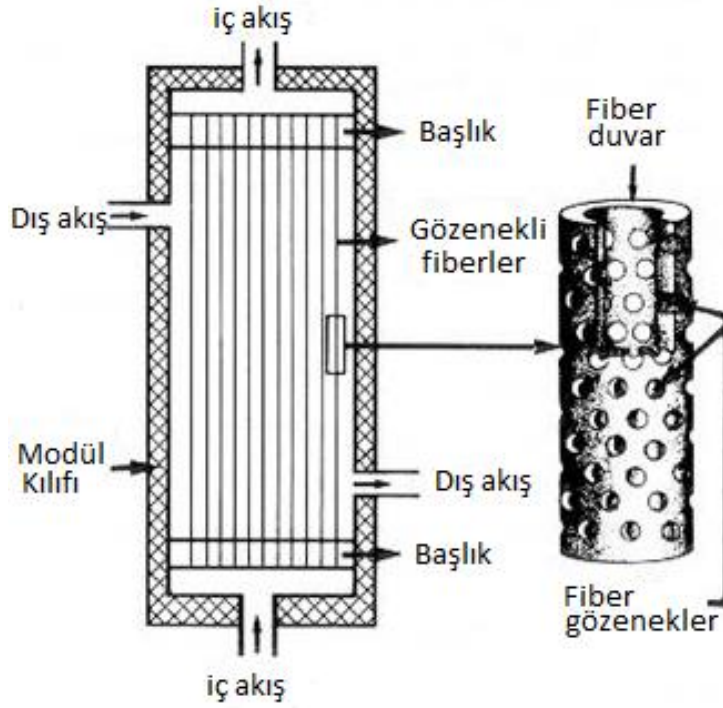


Şekil 3.6 Düz levha destekli sıvı membran (Parhi 2013)

3.3.1.2 Gözenekli Fiber (Hallow Fiber) Destekli Sıvı Membran

Gözenekli fiber destekli sıvı membranların dizaynı geniş bir elektrik kablosuna benzer. Bu membranlarda gözeneksiz basit bir malzemeden oluşan dış kabuk mevcuttur. Bu kabuk boyunca içteki malzemeler dışarı taşınamazlar. Dış kabuğun iç tarafında kabuk boyunca peş peşe düzenli bir şekilde sıralanmış olan çok sayıda ince fiber mevcuttur.

Besleme fazı sistem boyunca yukarıdan aşağıya doğru akar ve fiberlerin üzerindeki gözenekler organik faz ile doludur. Bu fazın içindeki taşıyıcılar (membran) besleme fazından alıcı faza transferi sağlar ve fiberin iç kısmı boyunca yukarı doğru akan alıcı faz kabuğun üst kenarından dışarı çıkar (Şekil 3.7). Gözenekli fiber destekli sıvı membranların dezavantajları, hidrofobik membran çözücülerinin muhafaza edilmesindeki zorlukların yanısıra yüksek maliyetli olmalarıdır (Eyice 2013).



Şekil 3.7 Gözenekli fiber destekli sıvı membran (Eyice 2013)

3.3.2 Destekli Sıvı Membranı Oluşturan Bileşenler

3.3.2.1 Destekler

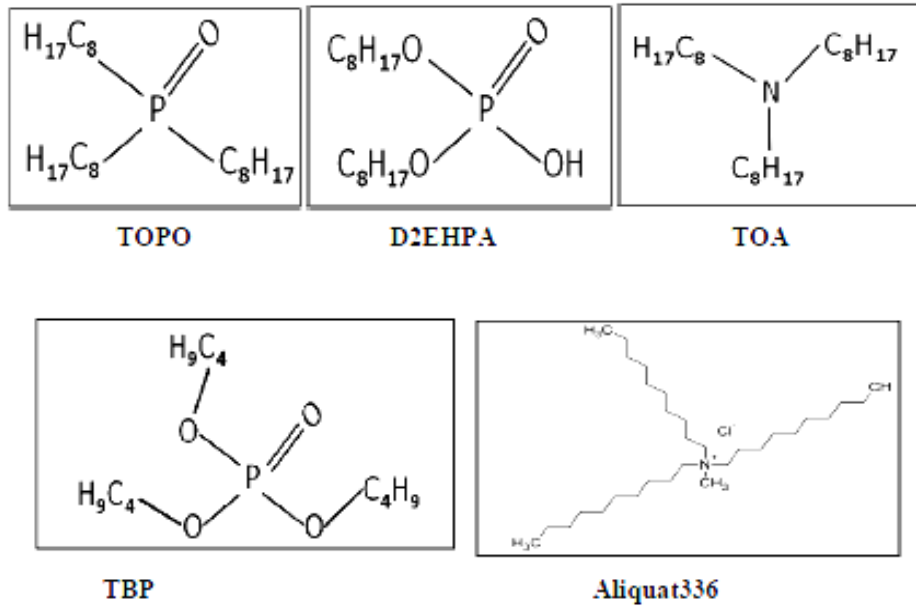
Sıvı membranda katı destek, yapısına göre heterojen ya da homojen, simetrik ya da asimetrik ve yük bakımından nötr, pozitif, negatif veya hem pozitif hem negatif yüke sahip hidrofobik/hidrofilik bir polimerdir (Parhi 2013). Sıvı membran kullanımına bağlı olarak katı destek çok çeşitli materyal ve yapı içerir. Ancak özellikle DSM sisteminde katı destek yapı olarak hidrofobik olmalıdır, böylelikle kapiler hareketlerle membran boşluklarında organik çözeltinin tutulması sağlanır.

Membran desteğinin seçiminde; destek maddesinin kalınlığı, yüzey kimyası, boşluk boyutu ve boşluğun geçirgenliği önemlidir (Noble and Koval 1989). Bir diğer önemli husus ise besleme ve sıyırma fazlara maruz kaldığında ve çözücüye batırıldığında termal ve kimyasal olarak stabil olmasıdır. Destekli sıvı membranın hazırlanmasında uygun birçok destek materyali mevcuttur ve ticari olarak film ve boru şekilli olarak temin edilebilir (Boyadzhiev and Lazarova 1995, Parhi 2013). Birçok destekli sıvı membran çalışmasında PVDF

(polivinildiflorür) veya PTFE (Politetrafloroetilen) membranlar kullanılmıştır (Zhang et al. 2003, Bansal et al. 2005, Breembroek et al. 1998b). Ayrıca hollow fiber kullanılan bazı çalışmalar da bulunmaktadır (Breembroek et al. 1998a, Marchese and Campderros 2004).

3.3.2.2 Taşıyıcılar

Destekli sıvı membran için kullanılan taşıyıcılar, besleme fazında bulunan bileşenin seçiciliği temel alınarak kullanılan organik çözücüdür (Parhi 2013). Destekli sıvı membran sisteminde metal iyonlarının taşınımı için sıklıkla kullanılan, TBP (Tribütilfosfat), TOA (Trioktilamin), TOPO (Trioktilfosfinoksid), D2EHPA (Di(2etilhekzil)fosforik asit) ve Aliquat336 (tricapryl methyl ammonium chloride) kompleksleştiricilerin yapısal formülleri aşağıda verilmiştir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 Metal kompleksleştiricilerin yapısal formülleri (Özgüven 2010)

3.3.2.3 Çözücüler

Sıvı membran sisteminde verimi etkileyen diğer önemli bir bileşen ise membran sıvısı olarak kullanılan organik çözücüdür. Çözücüler genel olarak metal iyonlarının ekstraksiyonu için kullanılan organik taşıyıcıların farklı derişimlerde hazırlanması için kullanılırlar. Çözücü (solvent) ve taşıyıcı arasında bulunan hem kimyasal hem de fiziksel etkileşimden dolayı metallerin ekstraksiyonunda çözücünün etkisi çok önemlidir (Parhi 2013). İyi bir taşınım için öncelikle

taşıyıcının solvent ile tepkimeye girmemesi gerekir. Solvent içinde taşıyıcının çözünürlüğünün yüksek olması, taşıyıcıyı daha fazla miktarda içerebilmesi açısından önemlidir. Böylece membran arayüzeylerinde daha fazla kompleks oluşabilir. Kompleksin membranda hareketinin kolay olması için, solventin viskozitesi yüksek olmamalıdır. Ayrıca solventin dielektrik sabiti de taşıyıcının iletimini sağlayacak kadar büyük ve suda çözünürlüğü çok düşük olmalıdır (Altın vd. 2009). Çizelge 3.1’de bazı solvent türlerinin fizikokimyasal özellikleri yer almaktadır.

Çizelge 3.1 Ekstraksiyon deneylerinde kullanılan solventlerin fizikokimyasal özellikleri (Perry et al. 1999)

<i>Solvent</i>	<i>Kimyasal Formül</i>	<i>Molar kütlesi g/mol</i>	<i>Dipol moment D</i>	<i>Çözünürlük g/100 mL</i>	<i>Viskozite Cp (25 °C)</i>	<i>Dielektrik sabiti (20 °C)</i>	<i>Yoğunluk g/cm³</i>
Toluen	C ₇ H ₈	92.14	0.31	0.05	0.59	2.38	0.86
Kerosen	C _n H _{2n+2}	C(10-15)			2.71	1.8	0.78
Dekanol	C ₁₀ H ₂₂ O	158.28	1.80	0.37	14.1	8.1	0.82
Dilorometan	CH ₂ Cl ₂	84.93	1.15	1.3	0.44	8.93	1.32
Kloroform	CHCl ₃	119.4	1.14	0.8	0.57	4.81	1.48

3.3.3 Destekli Sıvı Membranlarda Taşınım Modeli

Destekli sıvı membran proseslerinde kütle taşınımını ortaya koymak için farklı modelleme çalışmaları yapılmıştır (Breembroek et al. 1998b, Zhang et al. 2002, Bansal et al. 2005, Alhusseini and Ajbar 2000, Danesi et al. 1981, Alguacil et al. 2001, Marchese and Campderros 2004, Ata 2005, Altın et al. 2011). Büyük ölçekli taşınım prosesi modellemek veya tasarlamak için taşınım hızını belirleyici adımın bilinmesi çok önemlidir. Destekli sıvı membranlarda iyonun permeabilitesini etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Besleme ve sıyırma çözeltilerinin akış hızı, taşıyıcının türü ve konsantrasyonu, sıyırma çözeltilisinin özelliği, modifiyer kullanımı, membran sıvısının özellikleri, membran materyalinin özellikleri bunlardan bazılarıdır. Birçok araştırmacı tarafından yapılan destekli sıvı membranlarda taşınım modelinin tanımlanması çalışmalarında, iyonun membranda ki difzyonunu ortaya

koymak için Fick kanunu temel alınmıştır. (Alhousseini and Ajbar 2000, Daniesi et al. 1981, Alguacil et al. 2001, Marchese and Campderros 2004, Ata 2005).

3.3.3.1 Kararlı Hal Kütle Transfer Modeli (Fick'in Birinci Yasası)

Difüzyonla taşınım yaklaşımı uygulanırken bazı kabullerin yapılması gereklidir (Alguacil et al. 2001, Sastre et al. 1998, Molinari et al. 2006).

- 1- Metal-taşıyıcı kompleksinin organik fazdan taşınımı Fick yasasına uymaktadır. Bunun bir sonucu olarak membran kalınlığı ile derişim dağılımı lineer değişir.
- 2- Besleme-membran arayüzeyinde ve membran sıyırma arayüzeyinde taşıyıcının ve rejenere olmuş taşıyıcının difüzyonu ihmal edilebilir.
- 3- Besleme-membran arayüzeyinde ve membran-sıyırma arayüzeyindeki reaksiyonlar hızlıdır.
- 4- Besleme-membran ve membran-sıyırma taraflarında membran yüzeyindeki metal derişimleri sırasıyla besleme ve sıyırma sulu çözeltilerindeki derişimler ile aynı kabul edilir.
- 5- Sistemdeki madde taşınımının sınırlayıcı adımı membrandan kompleksin difüzyonudur. Bu durumda sistemin akısı aşağıdaki şekilde yazılabilir. Madde taşınım profili de Sekil 3.7'de verilmiştir.

$$Ak_1 = k_f (C_f - C_{fi}) = P(C_{fi} - C_{si}) = k_s (C_{si} - C_s) \quad (3.10)$$

C_{fi} : besleme fazı tarafındaki membran yüzeyindeki maddenin derişimi

C_{si} : sıyırma fazı tarafındaki membran yüzeyindeki maddenin derişimi

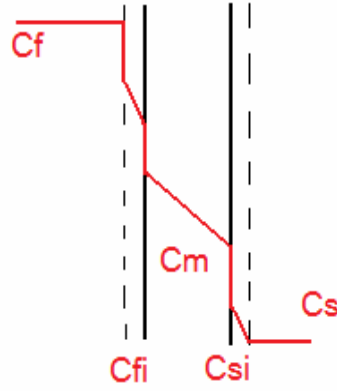
C_s : sıyırma tarafındaki sulu çözeltide madde derişimi

C_f : besleme tarafındaki sulu çözeltide madde derişim

k_f ve k_s : kütle transfer sabitleri

C_m : membrandaki madde derişimi

P : Membranın Permeabilitesi



Şekil 3.9 Destekli sıvı membranda difüzyonla taşınım profili (Altın vd. 2009)

Destekli sıvı membran sistemlerinde k_s/k_f 'nin çok düşük değerlere sahip ise sistemde lineer derişim gradientleri ve kararlı halin olduğu kabulü yapılır.

Kararlı hal madde taşınımında hız sınırlayıcı adım, membrandan difüzyondur ve Fick'in birinci yasası tarafından açıklanmaktadır (Alguacil 2001, Sastre et al. 1998, Marchese et al. 1993, Molinari et al. 2006).

Kararlı durumda, metal iyonlarının taşınımının ve derişim farklarının (gradientleri) lineer olduğu kabul edilir. Destekli sıvı membran sistemlerinde kolaylaştırılmış taşınımın akısı (J) Fick'in birinci kanununun (difüzyon) uygun bir formülasyonu ile verilir.

$$J = -\frac{V_f dC_f}{A dt} = \frac{D}{L} (C_{fi} - C_{si}) \quad (3.11)$$

Burada, V_f sulu besleme fazının hacmi, A membranın alanı, D kompleksin difüzyon katsayısı, L membran kalınlığı, C_{fi} besleme/membran arayüzeyindeki metal iyonlarının derişimi ve C_{si} membran/sıyırma arayüzeyindeki metal iyonlarının derişimidir. Verimli sıyırma şartları altında ($C_{fi} \gg C_{si}$) olur ve bu durumda sulu sabit tabakadan difüzyon ihmal edildiğinde ($C_f \sim C_{fi}$) yazılabilir. Eşitlik 3.11 yeniden düzenlendiğinde;

$$J = \frac{dC_f}{dt} = -\frac{DA_e}{LV_f} C_f \quad (3.12)$$

$$J = \ln\left(\frac{C_f}{C_{fo}}\right) = -\frac{DA_e}{LV_f}t \quad (3.13)$$

$$A_e = A\varepsilon \quad (3.14)$$

Eşitlik 3.13'te; C_f , t zamanında sulu besleme fazındaki metal iyonlarının derişimi ve C_{fo} , başlangıç metal derişimidir. A_e , Eşitlik 3.14'den belirlenen etkin membran alanıdır. ε , membran materyalinin porozitesidir. Bu durumda Eşitlik 3.13 aşağıdaki şekilde düzenlenebilir.

$$J = \ln\left(\frac{C_f}{C_{fo}}\right) = -\frac{A\varepsilon}{V_f}Pt \quad (3.15)$$

$\ln\frac{C_f}{C_{fo}} - t$ grafiğinin eğiminden ortalama bir P (permeabilite katsayısı) bulunması mümkündür.

Membrandan geçen kütle akısı, besleme ve sıyırma fazındaki derişimler yazılarak belirlenebilir. Besleme ve sıyırma taraflarındaki dispersiyon ihmal edilirse membrandan geçiş için bulunan permeabilite bir kütle transfer katsayısı gibi kabul edilebilir. Permeabilite birçok faktörü kapsayabilir. Permeabilite, membranın besleme tarafında metalin adsorbsiyonu, membrandan geçen eriyiğın difüzyonu ve membranın diğeri tarafında metalin desorbsiyonunu içerir. Membranın boşluklu desteğinin direnci de etkilidir. Destek materyalinin direnci tüm membran direnci içinde verilmektedir (Altın vd. 2009).

3.3.4 Destekli Sıvı Membranda Kadmiyum Taşınımı

Önceki bölümlerde bahsedildiğii gibi sıvı membran sistemlerinde kullanılan solvent ile taşıyıcının uyumlu olması taşınım için oldukça önemlidir. Çalışma kapsamında Toluen-Aliquat336 ile Kerosen-D2EHPA membran sıvıları kullanılmıştır.

Kerosen ve toluen apolar solventlerdir. D2EHPA anyonik, Aliquat336 ise katyonik taşıyıcıdır. D2EHPA membran içerisinde çözüldüğünde, membran solventinin türüne göre farklı dimerleşme derecelerine sahiptir. Kerosen, D2EHPA'nın dimerizasyonu için uygun bir solvent olduğundan taşıma etkinliğı de daha yüksektir (Özgüven 2010). Aliquat 336 ise apolar

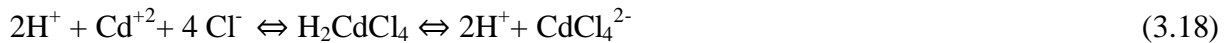
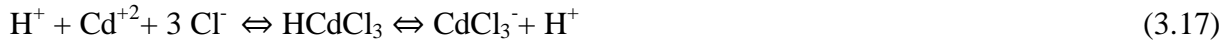
solventleri tercih etmesinin yanısıra toluenin amin kompleksi barındıran halka yapısında bulunan “p” elektronlarının etkileşimi, çözünme üzerinde pozitif etkiye sahiptir. Dolayısıyla, Aliquat336 toluen içerisinde öncelikli ekstraksiyon etkinliğine sahiptir (Hasdemir et al. 2002). Solventin dielektrik sabiti de kutuplaşmayı etkilemektedir. Toluenin yüksek dielektrik sabiti (2.38) Aliquat336’nın çözünmesini olumlu etkilerken, kerosenin düşük dielektrik sabiti (1.80) D2EHPA’nın çözünmesini kolaylaştırmıştır (Özgüven 2010). Literatüre bakıldığında da sıvı membran sistemlerinde, taşıyıcı olarak başarılı bir şekilde Aliquat336 (Juang et al. 2004, Wang et al. 2000) ve D2EHPA (Parhi et al. 2009) taşıyıcı türleri kullanıldığı görülmektedir.

Kadmiyumun Aliquat336 ile gerçekleştirdiği kompleksleşme reaksiyonları aşağıda yer almaktadır.

Cd(II) iyonları sulu fazda iyonize olur:



CdCl_2 sulu fazda ortamın asit ve klorür içeriğine bağlı olarak CdCl_4^{2-} kompleksini oluşturduğu belirlenmiştir (Safavi et al. 1999).



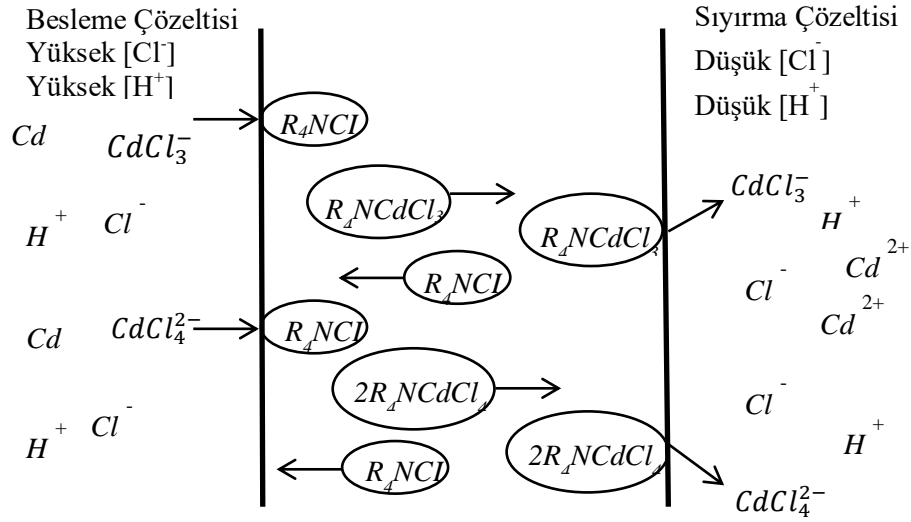
Oluşan bu kompleks Aliquat336 (R_4NCl) ile aşağıdaki tepkimeleri vermiştir (He et al. 2000);



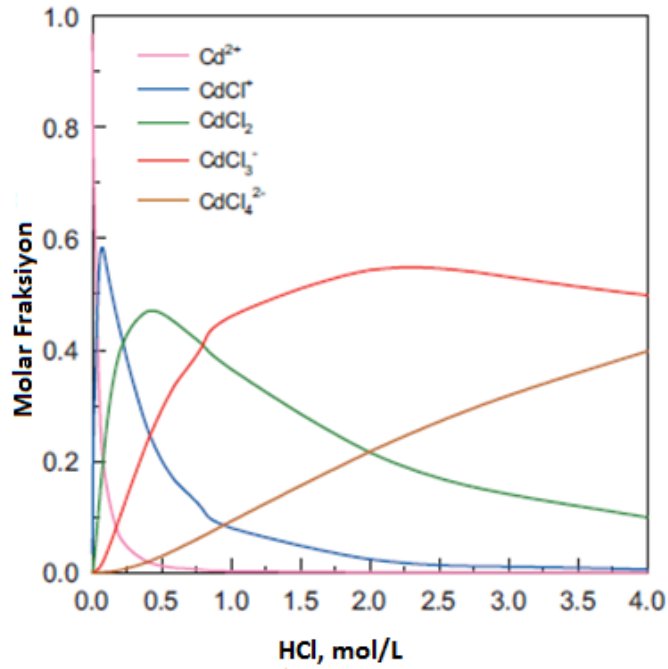
Şekil 3.10’da kadmiyumun Aliquat336 solventi kullanılarak destekli sıvı membranda taşınımı şematik olarak gösterilmektedir.

Kuartener amonyum tuzu hem CdCl_3^- hem de CdCl_4^{2-} ile tepkimeye girebilmektedir. Her iki kadmiyum kompleksi ile tepkime verebildiği için ayırma işlemlerinde, kuaterner amonyum tuzlarının kullanılması kaynak çözeltilde uygun pH ve klorür içeriği olması durumunda

oldukça verimli olabilir (Altin et al. 2011). Ayrıca yukarıdaki tepkimelerde de görüldüğü gibi klorür bulunan ortamlarda Cd(II) farklı türlerde bulunmaktadır ve bu türlerin ortamda bulunan farklı HCl derişimlerine göre dağılımı Şekil 3.11’de verilmiştir.



Şekil 3.10 Kadmiyumun Aliquat336 ile destekli sıvı membranda taşınımı (Özgüven 2010)



Şekil 3.11 Farklı HCl derişimlerinde Cd(II) türlerinin dağılımı (Choi vd. 2014)

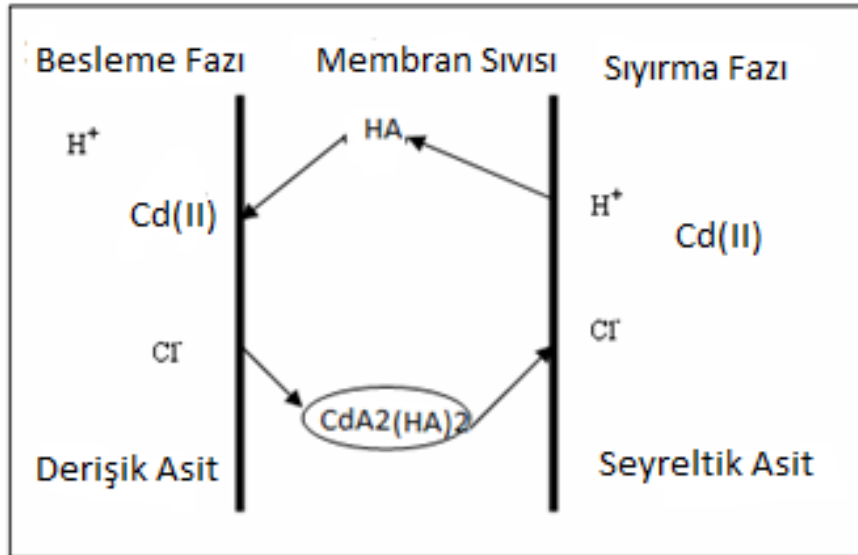
D2EHPA'nın polar olmayan solventlerde dimer formunda bulunduğu (Wieczorek 1997) dikkate alınarak, besleme/membran arayüzeyinde D2EHPA (HA) ve Cd(II) iyonları arasındaki reaksiyon şöyle ifade edilebilir:



Böylelikle tüm ekstraksiyon prosesi Eşitlik 3.26'daki gibi ifade edilebilir:



Şekil 3.12'de kadmiyumun D2EHPA solventi kullanılarak destekli sıvı membranda taşınımı şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.12 Kadmiyumun D2EHPA ile destekli sıvı membranda taşınımı (Özgüven 2010)

3.3.5 Destekli Sıvı Membranda Kadmiyum Taşınımını Etkileyen Parametreler

Destekli sıvı membran sisteminde ayırma verimine etki eden parametreler besleme çözeltilisinde başlangıç metal derişimi, pH, akış hızı, taşıyıcı derişimi, sıyırma çözeltilisinin özellikleri ve membran solventi olarak sıralanabilir.

3.3.5.1 Besleme Çözeltilisinde Başlangıç Metal Derişiminin Etkisi

Destekli sıvı membran sistemlerinde besleme çözeltilisinde kadmiyum iyon derişiminin etkisini gözlemek amacıyla literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Bazı çalışmalarda başlangıç derişimin artmasıyla giderilen kadmiyum derişiminin arttığı (Alonso et al. 2006), bazı çalışmalarda ise başlangıç kadmiyum derişiminin belirli bir değere kadar kadmiyum taşınımını artırdığı, daha sonraki artışlarda ise ya düşürdüğü ya da sabit kaldığı gözlemlenmiştir (Breembroek et al. 1998, Parhi et al. 2009, Mortaheb et al. 2010, Alonso et al. 2006). Bunun kadmiyum-taşıyıcı kompleksinin tamamen doyunluğa ulaşmasından kaynaklı olduğu belirtilmiştir.

3.3.5.2 Akış Hızının Etkisi

Akış hızı, besleme- membran ara yüzeyinde, sıvı film sınır tabakasını ve metal iyonlarının kalış süresini etkilediğinden metal iyonlarının ekstraksiyonunda önemli hidrodinamik bir faktördür (Parhi et al. 2009). Destekli sıvı membran sistemlerinde akı Fick'in birinci yasasına göre belirlenmektedir. Eşitlik 3.10'da görülebileceği gibi k_f ve k_s katsayıları sıra ile besleme/membran ve membran/sıyırma arayüzeylerinde sulu çözeltilinin membranın yüzeyi ile temas halinde olan bulk kısımdan geçiş katsayılarıdır. Bu katsayıların büyük olması akışı olumlu yönde etkilemektedir. Bu katsayılar ise, membranın yüzeyi ile temas halinde olan bulk kısmın ince olması ile artar. Çünkü bu durumda Fick'in birinci yasasına göre de difüzyon, yol ile ters orantılı olarak gerçekleştiğinden bulk kısım içindeki madde derişimi sulu çözeltideki derişime çok daha yakın olacak ve permeabilitesi de artacaktır. Bununla birlikte membranın her iki tarafındaki arayüzey reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi için membran kenarlarındaki bulk tabakanın uygun bir kalınlıkta olması da istenir (Altın vd. 2009). Literatüre bakıldığında akış hızı parametresinin belirli bir değere kadar taşınımını olumlu etkilediği, daha sonrasında verimin düştüğü bildirilmiştir (Parhi et al.2009).

3.3.5.3 Besleme Çözeltisinde pH Etkisi

Destekli sıvı membran çalışmalarında pH önemli parametrelerden biri olmuştur. Literatürde pH ile ilgili farklı çalışmalar ve sonuçlar mevcuttur. Bazı çalışmalarda pH 6.5 (Bhatluri et al. 2014), pH 7.5 (Parhi et al. 2009) değerlerinde maksimum Cd(II) taşınımı sağlanırken bazı çalışmalarda pH'ın sistem üzerine herhangi bir etkisi görülmemiştir (Hoh et al. 1990).

3.3.5.4 Taşıyıcı Türü ve Konsantrasyonunun Etkisi

Taşıyıcı derişimi destekli sıvı membran prosesi çalışmalarında önemle üzerinde durulan konularından biri olmuştur. Bu konuda çalışma yapan araştırmacıların büyük bir çoğunluğu taşıyıcı derişiminin etkisini çalışmıştır (Nowier et al. 2000, Azzoug et al. 2013, Mortaheb et al. 2010, Parhi et al. 2009, Bahtluri vd. 2014, Breembroek et al. 1998, He et al. 2000, Alonso et al. 2006).

Literatüre bakıldığında bazı çalışmalarda taşıyıcı derişimi arttıkça metal için giderim yüzdelerinin arttığı gözlemlenirken (Hoh vd. 1990), bazı çalışmalarda ise taşıyıcı derişiminin artırılması taşınım verimini önce artırmakta ancak belli bir derişimin üzerine çıkıldığında çok fazla değiştirmemekte veya düşürmektedir (Nowier et al. 2000, Azzoug et al. 2013, Mortaheb et al. 2010, Parhi et al. 2009, Bhatluri et al. 2014). Çoğu çalışmada bu durumun yüksek organik faz viskozitesine ulaşılmasından kaynaklı olduğu belirtilmiştir (Azzoug et al. 2013, Mortaheb et al. 2010, Bhatluri et al. 2014). Ayrıca bu durum kullanılan taşıyıcının özellikleri, membran sıvısı olarak kullanılan solventin taşıyıcı ne kadar çözebildiği veya çökelebilmesi, taşıyıcının derişimin artırılmasının ortamın viskozitesini dolayısıyla hareketliliğini ne kadar etkilediği veya taşıyıcının besleme ve sıyırma çözeltilerinin pH değerleri üzerinde ne gibi bir etki yaptıği ile ilgili olabilir (Nowier et al. 2000, Breembroek et al. 1998, He et al. 2000, Alonso et al. 2006).

3.3.5.5 Sıyırma Çözeltisi ve Derişiminin Etkisi

Destekli sıvı membranlar ile metal iyonlarının taşındığı deneylerde kullanılan sıyırma çözeltilerinin özellikleri de önemli oranda bir etkiye sahiptirler. Bu yüzden çalışmalarda farklı sıyırma çözeltileri kullanılmıştır. Bunlar genellikle düşük derişimli asitlerdir (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃). Ancak birkaç çalışmada CH₃OONH₄ (He vd. 2000), EDTA (Nowier et al. 2000, Altin et al. 2011) ve NaOH (Breembroek et al. 1998) kullanılmıştır. Bazı çalışmalarda

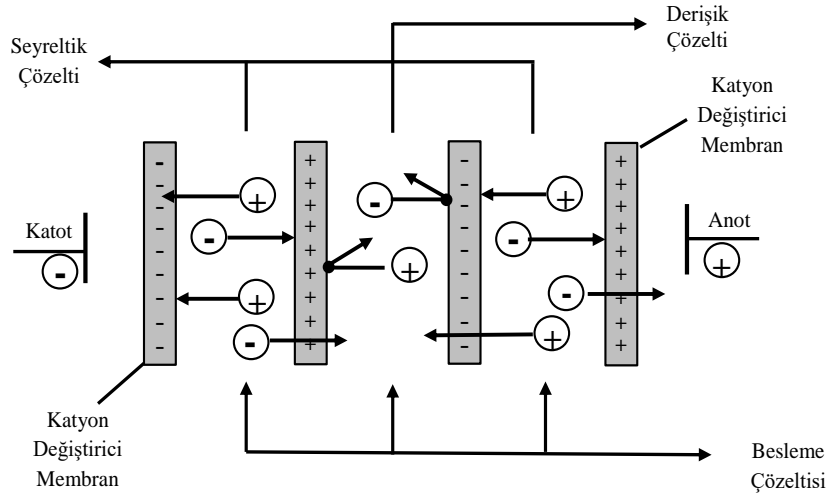
da taşınımı iyileştirmek için sıyırma fazına, taşınan metale ilgisi olan yardımcı iyonlar ilave edilmiştir. Yapılan çalışmalarda belirli bir derişim değerine kadar artışın kadmiyum taşınımını arttırdığı elde edilmiştir (Parhi et al. 2009). Kadmiyum giderimi ile ilgili yapılan bir çalışmada kullanılan sıyırma çözeltileri ile $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{HCl} > \text{HNO}_3$ sıralaması (Mortaheb 2010), başka bir çalışmada deiyonize su $< \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HCl} < \text{EDTA}$ (Altın vd. 2009) sıralamasını elde edilmiştir.

BÖLÜM 4

ELEKTRODİYALİZ

Bir elektrik alanının etkisi altında seçici geçirgenliğe sahip membranlar boyunca iyonların aktarıldığı bir elektrokimyasal ayırma prosesi olan elektrodializ (Perrez- Herranz et al. 2000), diyaliz ve elektrolizin bileşiminden oluşan bir süreçtir. Bu iki sürecin birlikte kullanımı ilk kez 1890 yılında Maigrot ve Sabates tarafından şeker çözeltisinin demineralizasyonunda gerçekleştirilmiştir. Elektrodializ hakkında bilimsel bir dergide yayımlanan ilk makale ise 1903 yılında Morse ve Pierce tarafından yapılmıştır (Shaposhnik and Kesore 1997). Günümüze kadar pek çok bilim insanı tarafından yapılan çalışmalarla elektrodializ yönteminde önemli ilerlemeler kaydedilmiş ve iyon değişim membranlarındaki yenilikler sayesinde bugünün en önemli süreçleri arasında yerini almıştır. Bir giderim mekanizması olması yanı sıra ED aynı zamanda geri kazanım prosesi olarak çok daha yaygın bir kullanım alanı bulmuştur. Elektrodializ dünya çapında işlem gören sistemlerde kullanılan iyi gelişmiş bir teknolojidir ve geniş olarak saflaştırmada, ayırmada, kimyasal, petrokimyasal ve metalürjik süreçlerden değerli bileşenlerin geri kazanımında kullanılır (Mishra and Battacharya 1984, Shah and Scamehorn 1987, Rockstraw and Scamehorn 1997).

İyon seçici membranları kullanan elektrodializ, genelde sürücü kuvvet olarak hem elektriksel potansiyel hem de derişim farkının etkisi altında çalışmaktadır (Yazıcı 2012). Anot ve katot kutupları arasına anyon değiştirici ve katyon değiştirici membranlar yerleştirilerek elektrodializ düzeneği elde edilir. Kutuplar arasına belli bir potansiyel uygulanması halinde, besleme çözeltisindeki katyonlar katoda doğru, anyonlar ise anoda doğru hareket ederler. Anyon değiştirici membranlar anyonların, katyon değiştirici membranlar ise katyonların geçmesine izin vererek, besleme çözeltisindeki anyon ve katyonlar birbirinden ayrılmış yani çözelti temizlenmiş olur. Buna ilave olarak, ayrılmak istenen katyon ve anyon bakımından daha konsantre olan bir çözelti de elektrodializ işlemi sonunda elde edilmektedir. Bu şekilde geri kazanılmak istenilen iyonlar (özellikle değerli metallerin iyonları) daha konsantre halde ayrılırken besleme çözeltisinin arıtımı da gerçekleştirilmiş olmaktadır (Deveci 2007). Şekil 4.1 genel bir elektrodializ hücresindeki ayırma işlemini göstermektedir.



Şekil 4.1 Elektrodiyalizin prensibi (Mulder 1997)

Arıtım proseslerinin atıksu tipine bağlı olarak avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. ED prosesi, birçok avantajla diğer arıtım proseslerinden sıyrılmaktadır. ED prosesinin en fazla karşılaştırıldığı proses olan ters osmoza ve diğer arıtım yöntemlerine göre avantaj ve dezavantajlarından bazıları aşağıda verilmiştir (Hayes 2004).

- Bu proses öncesinde küçük ve basit bir ön arıtım yeterli olabilmektedir.
- Düşük basınçlarda işletilebilir.
- Yüksek basınçlı pompalara gerek olmamasının yanı sıra proses çok sessiz, basit ve sorunsuzdur.
- Membran koruyucu (antiscalant) gerekli değildir.
- Eşdeğer proseslere oranla işletme ve bakım maliyeti daha düşüktür.
- Derişimi yüksek sularda da oldukça etkindir (10000 mg/L TDS).
- Ters osmoz gibi diğer yöntemlerin aksine ürün miktarı giriş suyunun %90'ını bulmaktadır. Aynı şekilde yine ters osmozun aksine konsantre kısım da %10 gibi oldukça düşük seviyelerde kalmaktadır.
- Ters osmoza oranla yaklaşık 5 kat daha fazla uzun ömürlüdür (ters osmoz 1-2 yıl, ED ise 8-10 yıl).
- Ters osmoza oranla konsantre kısmın iki ayrı şekilde toplanabilmesi ve geri kazanımını kolaylaştırması söz konusudur.
- Yüklü bileşenler içi yüksek seçicilik sağlar.

- Yüksek ürün geri kazanma oranına sahiptir.
- Besleme çözeltisi için kimyasal madde gerektirmez
- Besleme çözeltisi bileşenlerini en az değişikliğe uğratmaktadır (Yazıcı 2012).

ED Prosesinin dezavantajları ise aşağıda verildiği gibidir (Hayes 2004).

- Elektrik tüketimi,
- Bu konuda yetişmiş elemanın azlığı
- Mikroorganizmalar ve çoğu antropojenik organik kirleticiler üzerinde çok etkin olmamasıdır.

ED prosesi elektroliz prosesi ile iyon değiştirme prosesinin birlikte kullanılması esasına göre çalışmaktadır. Elektrolizin iyonları elektriksel itici kuvvet ile hareket ettirmesinden, iyon değiştirici membranların ise seçiciliğinden faydalanılır.

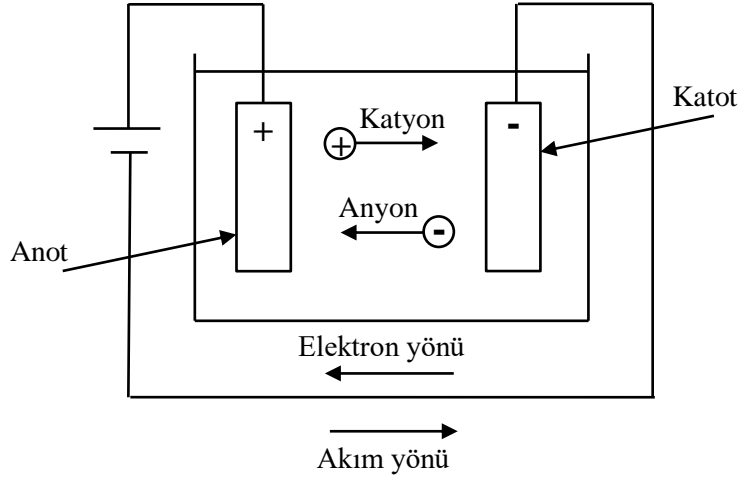
4.1 ELEKTROLİZ

Bir elektrolit içine iki elektrot daldırılıp, bu hücreye dıştan bir akım uygulayarak elektrotlarda kimyasal reaksiyonlar meydana getirilmesi olayına elektroliz denir. Elektrolizin meydana gelmesi için, hücreye anot ve katot denge potansiyellerinin toplamından daha büyük potansiyelde bir dış akımın uygulanması gerekir. Katotta yürüyecek olan indirgenme reaksiyonları için elektrona ihtiyaç vardır. Bu elektronlar dış akım kaynağından sağlanır.

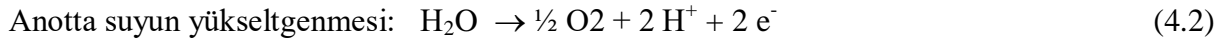
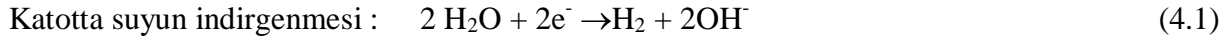
Asit, baz ve tuzlar ya da çözeltileri elektrik akımını iletirler. Elektrik akımını ileten bu sıvılara elektrolit denir. Elektrolit maddelerden, elektrik akımı geçirilirse bunların çözeltilerinde bulunan katyonlar indirgenerek katot elektrotunda, anyonlar yükseltgenerek anot elektrotunda toplanırlar. Elektroliz bölmesinde birden fazla türde anyon ve katyon varsa; katyonlar sahip oldukları indirgenme potansiyeline göre sırasıyla indirgenirken, anyonlar da sahip oldukları yükseltgenme potansiyeline göre yükseltgenme potansiyeli en büyük olan önce olmak üzere sırasıyla yükseltgenirler (Köseoğlu 2013). Şekil 4.2’de bir elektroliz hücresi gösterilmiştir.

Bir elektroliz hücresinde akım hücre dışında anottan katota doğru hücre içinde ise, katottan anota doğrudur. Hücre içindeki elektrik akımını sağlayabilmek için anot tarafındaki su

molekülleri yükseltgenirken, katot etrafındaki su molekülleri indirgenir. Bunun bir sonucu olarak anot etrafı bir miktar asidik iken katot etrafı bazik özellik gösterir.



Şekil 4.2 Elektroliz hücresi (Şahin 2006)



Bir elektroliz olayında kullanılan elektrik enerjisi ile yapılan kimyasal iş arasındaki ilişkiler Faraday Kanunu ile belirlenmektedir. Bu nedenle Faraday kanunlarının bilinmesi elektrodializ sistemlerinin proses performans değerlendirilmesinde önem arz etmektedir.

Elektroliz Yasaları (Faraday Kanunları)

Elektrik ile maddesel değişiklikler arasındaki bağıntıyı 1832-1833 yılında İngiliz bilgin Michael Faraday ortaya atmıştır. Buna göre;

- Elektrolizde elektrotlarda açığa çıkan madde miktarı, devreden geçen yük miktarına bağlıdır. (96500 coulomb =1 F yük=1 mol elektron yükü=eşdeğer gram)
- Elektroliz prosesinde aynı elektrik miktarı geçirildiğinde, elektrotlarda toplanan maddelerin eşdeğer gram sayıları birbirine eşittir. Devreden 1 mol elektron geçirildiğinde, anotta ve katotta 1 eşdeğer gram madde toplanır. (A/e) Elektrolizde toplanan madde miktarı:

$$M = \frac{I.t.A}{n.96500} \quad (4.3)$$

Burada; M: Elektrolizde toplanan madde miktarı (gram), I: Akım şiddeti (amper), t: zaman (saniye), A: Metalin atom ağırlığı, n: Metalin aldığı değerlik (Köseoğlu 2013).

4.2 ELEKTRODİYALİZ PROSESİNİN BİLEŞENLERİ

Bir elektrodializ hücresi genellikle plaka ve çerçeve tasarımına sahiptir. Hücrenin içerisine elektrik akımının uygulandığı iki elektrot, bu elektrotlar arasına iyon değişim membranları yerleştirilmiştir. Membran tabakaları arasındaki uzaklık olabildiğince küçük olmalıdır. Endüstride bulunan elektrodializ hücrelerindeki membran mesafeleri 0.5 ile 2 mm arasında değişmektedir (Koparal 1996). Elektrodializ sistemde anyon ve katyonların doğru transferini sağlayan elektriksel gerilimi ve akımı ayarlanabilen bir akım kaynağı mevcut olmalıdır.

Tüm membran esaslı süreçlerde olduğu gibi, uzun süreli kullanımda elektrodializin verimi iyon değişim membranlarının kirlenmesi veya tıkanması ile bozulmasından etkilenebilir. Çoğu laboratuvar uygulamalarında kirlenmiş membran ve elektrotların yenileri ile değiştirilmesinin kolay olması bakımından kesikli işlemler tercih edilir. (Parulekar 1998).

4.2.1 Elektrotlar

Elektrokimyasal reaksiyonlar açısından reaksiyonların çıkış noktası olan elektrotların seçimi ve özellikleri büyük önem taşımaktadır. Elektrodializ hücresi içinde kullanılan her iki elektrot yeterli mekanik dayanıklılığa, erozyona karşı dirençliliğe, tepkimeye girenler ve ürünler tarafından oluşabilecek fiziksel etkilere dayanabilme özelliklerine sahip olmalıdır. İnert elektrotların kimyasal etkilere karşı direnci önemlidir ve korozyon, istenilmeyen oksit, hidrür veya istenilmeyen organik filmlerden hem işlem koşulları altında hem de pasif durumlarda kaçınılmalıdır. Tasarlanan ED hücresine uygun fiziksel şekillerde elektrot seçimi hücre bakımı ve elektriksel bağlantıları sağlayabilmek açısından önem arz etmektedir. Bir elektrodun yüzey koşulları ve şekli, ürün ayırımındaki gaz veya katılar gibi madde çeşidine bağlı olarak dikkate alınmalıdır. Ayrıca, elektrot maliyeti düşük olmalı ve uzun süre verimli bir şekilde kullanılabilmelidir (Walsh 1993). Elektrodializ sistemlerinde kullanılan elektrot malzemeleri Çizelge 4.1’de yer almaktadır.

Elektrot malzemesinin seçimi çalışılan prosese bağlı olarak değişmektedir. Bununla beraber kullanılacak elektrotun seçimi yapılırken yüksek fiziksel dayanıklılık, yüksek kimyasal kararlılık, yüksek elektriksel iletkenlik, uygun bir fiziksel biçime getirmek için işlem kolaylığı, uygun elektrokatalitik özellikler, uzun kullanım ömrü, kirlilik oluşturmaması, düşük maliyet, güvenlik, kolayca elde edilebilir ve onarılabilir olması gibi özelliklere dikkat edilmesi önemlidir (Tezakıl 2008).

Çizelge 4.1 En çok kullanılan elektrot malzemeleri (Walsh and Pletcher 1993)

Katotlar	Anotlar
Hg, Pb, Ni	Pt, Pt/Ti, Ir/Ti, Pt-Ir, (Pt/Nb, Pt/Ta)
Grafit ve çoğu zaman polimerlerle, porozite, yoğunluk, korozyon direnci, nemliliği iyileştirmek için belli sıcaklıklarda işlem görmüş karbonun diğer şekilleri	Grafit veya karbonun diğer şekilleri (işlenmiş), Asit-sülfat ortamında Pb, Ti-Nb veya C üzerinde PbO ₂
Çelikler	Alkali ortamda Ni
Paslanmaz Çelikler	
Çelik üzerinde düşük H ₂ aşırı gerilim materyalleri kaplaması (Ni, Mo, Fe veya Ni, Mo, Cr)	Boyutsal olarak kararlı anotlar (Ti oksit karışımı, Ti üzerinde O ₂ için IrO ₂)
Ni, Mo, Fe veya Ni, Mo, Cr	Fe ₃ O ₄
TiO _x	İletken seramikte Ti ₄ O ₇

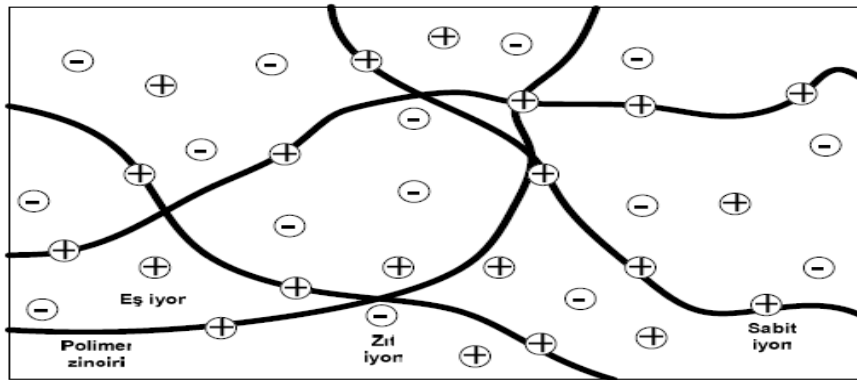
4.3.2 İyon Değiştirici Membranlar

Bir elektrodializ sürecinin en önemli kısmı iyon değişim membranları olup, özellikleri büyük ölçüde sürecin teknik uygunluğunu ve ekonomisini belirler (Strathmann 1994). İyon değişim materyalleri katyonlar ve anyonlar arasında bir ayırım sağlayacak özelliğe sahiptir. Bunun yanında elektrokimyasal hücrelerde anot ve katot süreçlerinin ayrılması yüksek verim ve seçiciliğin yanında işlemin emniyetini de sağlar. Bir elektrodializ hücresinde iyon değişim membranlarının iki işlevi vardır. Birincisi, bir bölmeden diğerine geçen anyon ve katyonları kontrol altında tutması, ikincisi ise, bölmelerde pH değerini kontrol altında tutmasıdır. Örneğin anyon değişim membranının kullanımı anotta oksijen üretimi sırasında ortaya çıkan H⁺ iyonlarının katot bölmesine taşınımını engeller ve böylece hücreler arasında pH farkının kurulmasına izin verir (Scott 1994).

İyon değiştirici membranlar, katyon değiştirici membranlar ve anyon değiştirici membranlar olmak üzere ikiye ayrılır. Hazırlanan iyon değiştirici membranın katyon değiştirici mi yoksa anyon değiştirici mi olduğunun belirlenmesi polimer matrisinin sabit yüküne, fonksiyonel grubun türü ve derişimine bağlı olarak değişir.

Katyon değiştirici membran hazırlamak için hemen hemen tüm pH aralığında tamamen ayrışabilen kuvvetli asit özelliği gösteren sülfonik asit ($-SO_3^-$) grupları ile zayıf asit özelliği gösteren karboksilik asit (COO^-) grupları kullanılır. Anyon değiştirici olarak ise çoğunlukla geniş pH aralığında ayrışabilen kuaterner amonyum grupları kullanılır. Ayrıca fosfonyum grupları da anyon değiştirici membran hazırlamada kullanılan gruplar arasındadır.

Bir anyon değişim membranının tipik yapısı Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Membran sabit pozitif yüklü gruplar içeren bir polimer matrisinden oluşur. Bu pozitif yüklü gruplar elektro-nötralliği sağlamak için karşı-iyon olarak adlandırılan sabit negatif yüklü katyonlarla karşılıklı denge halindedir. Eş iyon olarak adlandırılan hareketli anyonlar sabit pozitif yüklü gruplar ile aynı yükü taşıdıklarından elektrostatik kuvvetler tarafından az ya da çok itilirler. Bu süreç Donnan itmesi olarak adlandırılır. Sabit negatif yüklü gruplar taşıyan bir katyon değişim membranında eş iyonların itilmesi nedeniyle yalnızca katyonların geçişine izin verilir. Anyon değişim membranları ise polimer matrisinde sabit pozitif yükler taşıdığından tüm katyonlar itilir ve yalnızca anyonlarının geçişine izin verilir (Scott 1994).



Şekil 4.3 Bir iyon değişim membranının modeli (Mulder 1997)

Aşağıda iyon değiştirici membranlarda bulunması gereken bazı özellikler verilmiştir (Scott 1994, Strathmann 1994, Juarez-Islas et al. 1999).

- *Düşük elektriksel direnç:* Elektrik potansiyel farkının yürütücü kuvveti altında membrandaki enerji kayıplarını ve böylece sistemin güç gereksinimini azaltmak için mümkün olduğunca düşük olmalıdır.
- *Yüksek seçici geçirgenlik:* Karşı-iyonlar için çok iyi geçirim sağlarken, es-iyonlar, iyonlaşmamış moleküller ve çözücüler için geçirgen olmamalıdır.
- *Membranın mekanik özelliklerinin ve şekil kararlılığının derecesi:* Membran seyreltikten derişik iyonik çözeltilere geçiste elektrolit çözücüsü ile yüksek derecede şişme ve ozmotik etkiler nedeniyle büzüşmeye karşı mekaniksel olarak dayanıklı olmalıdır. Ancak membranda meydana gelebilecek kırışma veya gerilmeleri önlemek için membranı sürekli nemli tutmak önemlidir.
- *Yüksek kimyasal kararlılık:* Membranın kararlılığı sürecin başarısı için en önemlisidir. Yüksek maliyetleri nedeniyle membran materyalleri birkaç yıl süreyle işlem görmeyi gerektirir. İyon değişim membranları yükseltgeyici ajanların varlığında geniş bir pH aralığında ve geniş sıcaklık aralıklarında iyi kimyasal kararlılık sergilemelidir.
- *Membranın iyon değişim aktivitesi:* Değişen sıcaklık, yüksek akım yoğunluğu ve pH koşulları altında aktif olarak iyon değişimi yapabilmelidir.

4.2.3 Güç Kaynağı

Elektrodiyaliz sistemde anyon ve katyonların doğru transferini sağlayan elektriksel gerilimi ve akımı ayarlanabilen bir akım kaynağı mevcut olmalıdır (İlhan 2012).

4.2.4 Besleme ve Elektrolit Çözeltileri

Elektrotlar katot ve anot arasında akım taşıyıcılarıyken, besleme ve elektrolit çözeltileri membranlar arasındaki boşluğu doldurarak iyon taşınımı için bir süreklilik sağlamaktadır. Çözeltilerin türü ve çözünürlüğü, elektrik direnci ve ED hücrelerinin enerji tüketimi için kritiktir. Bu durum aynı zamanda işlem kararlılığını da etkilemektedir. Bazı çözeltiler membranların fonksiyon için ihtiyaç duydukları besleme sıvılarıdır (Tezakıl 2008).

4.2.5 Elektrodiyaliz Hücresi

Elektrodiyaliz hücresi genellikle çerçeve ve plaka membran tiplerine göre tasarlanır. Hücrenin en dış bölümünde zıt yüklü iki elektrot vardır. İyon seçici membranlar bu iki elektrot arasına

yerleştirilmiştir. Membranların birbirine olan uzaklığı mümkün olduğunca kısa olmalıdır. Membranlar 2-5 mm aralıklarla dizi halinde anot ve katot arasına dizilirler. Böylece farklı derişimlerde çözeltilerin oluşacağı ayrı bölmeler meydana gelir (Çetin 2006).

Pek çok hücre tasarımında hem membranı desteklemek hem de besleme çözeltilisinin akış dağılımını kontrol etmek için membran tabakaları arasına bazı tip dağıtıcılar yerleştirilir (Kraaijeveld et al., 1995). Büyük hücre yığınlarında, yığın gerilimini orta değerlerde tutmak için orta elektrotlarda kullanılabilir. Bir hücre çiftinde tek bir hücre direncini yenmek için gerekli gerilim çoğunlukla seyreltik ve derişik akımların iyonik derişimleri ve tuz giderme derecesi ile belirlenir. Tipik tuz giderme işlemlerinde, yüksek iyon derişimine sahip derişik bölmedeki direnç, seyreltik bölme ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilecek düzeyde olmaktadır (Scott 1996).

Elektrodiyaliz sürecinde kesikli ve sürekli olmak üzere iki farklı işlem türü vardır. Tüm membran esaslı süreçlerde olduğu gibi, uzun süreli kullanımda elektrodiyalizin verimi iyon değişim membranlarının kirlenmesi veya tıkanması ile bozulmasından etkilenebilir. Çoğu laboratuvar uygulamalarında kirlenmiş membran ve elektrotların yenileri ile değiştirilmesinin kolay olması bakımından kesikli işlemler tercih edilir. Endüstriyel uygulamalarda ise kesikli geri döngülü veya sürekli olarak uygulanır (Parulekar 1998).

4.3 ELEKTRODİYALİZ PROSESİNDE TAŞINIMI ETKİLEYEN İŞLETİM PARAMETRELERİ

Membrana doğru taşınan iyonların miktarı, elektriksel akım I (A) veya akım yoğunluğu e (A/cm^2) ile orantılıdır. Elektriksel akım aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir:

$$I = z \cdot \Delta c \cdot F \cdot q \quad (4.4)$$

Burada, z ; değerlik, F ; Faraday sabiti, q ; akış hızı, Δc ; besleme ve sızıntı arasındaki derişim farkı (eq/l) olarak ifade edilmektedir. Ohm kanununa göre, elektriksel akım elektriksel potansiyel ile ilişkilidir:

$$E = I \cdot R \quad (4.5)$$

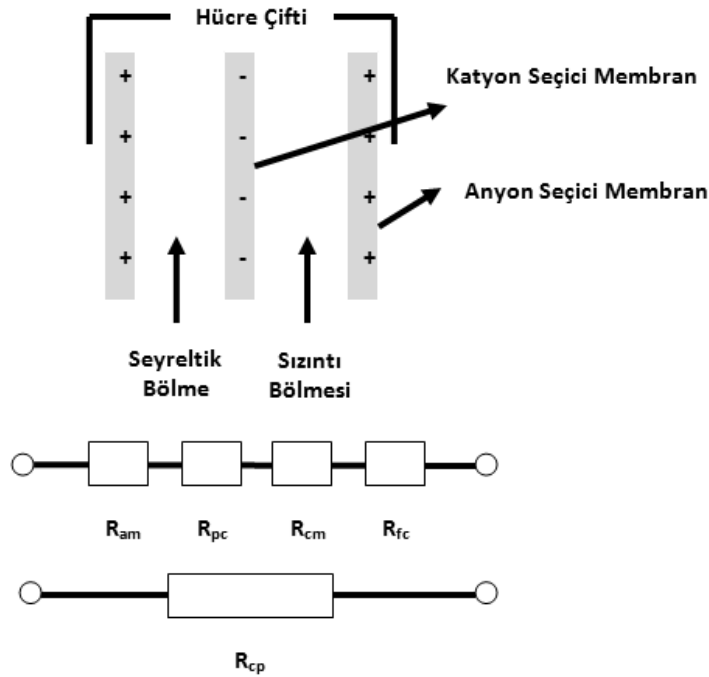
Membran yığına uygulanan toplam direnç R ile ifade edilebilir. R 'nin değeri yığındaki hücre çifti sayısı (N) ile hücre çiftinin direnci R_{cp} 'nin çarpımına eşittir.

$$R = R_{cp} \cdot N \quad (4.6)$$

Hücre çiftinin direnci seri içindeki dört direncin toplamına eşittir.

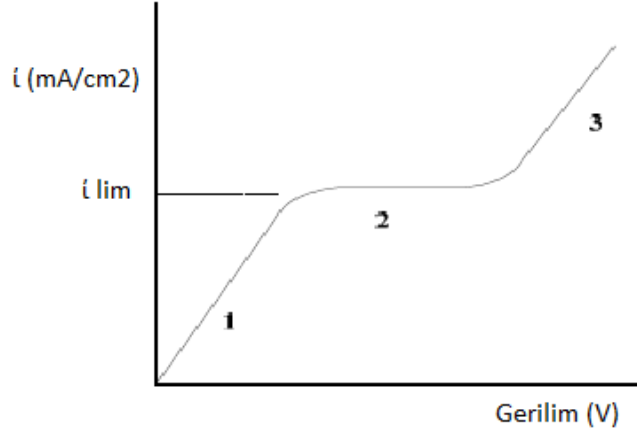
$$R_{cp} = R_{am} + R_{pc} + R_{cm} + R_{fc} \quad (4.7)$$

Burada, anyon değiştirici membranın direnci R_{am} , sızıntı bölümünün direnci R_{pc} , kayon değiştirici membranın direnci R_{pc} , kation değiştirici membranın direnci R_{cm} , besleme bölümünün direnci R_{fc} 'dir. Bahsedilen tüm dirençler Şekil 4.4'de gösterilmektedir.



Şekil 4.4 Hücre çiftine uygulanan dirençler (Hacıoğlu 2006)

Akım yoğunluğu, membran yığının toplam direnci ve uygulanan gerilim ile tanımlanır. Akım yoğunluğunun artması taşınan iyon sayısının arttığını göstermektedir. Bunun yanı sıra, akım yoğunluğu sonsuz miktarda arttırılamaz. Şekil 4.5'te akım-gerilim karakteristiği görülmektedir (Hacıoğlu 2006).



Şekil 4.5 İyon seçici membran akım-gerilim karakteristiği (Hacıoğlu 2006)

Burada, akım – gerilim karakteristiğinin çiziminde üç bölge elde edilebilir. Birinci bölge, elektriksel akım veya akım yoğunluğunun Ohm kanununa göre elektriksel potansiyel farkı ile ilişkili olduğu ohmik bölgedir. İkinci bölgede; akım, ohmik direncin arttığını gösteren plato değerine ulaşır ki burası sınırlayıcı akım yoğunluğu bölgesidir. Gerilim daha da arttırıldığında, yük taşıyımını gerçekleştirecek hiçbir uygun iyon kalmayacaktır. Bu bölge sınırlayıcı akım yoğunluğunun üzerindeki bölgedir. Yan süreçlerin tüm çeşidi bu bölgede meydana gelir.

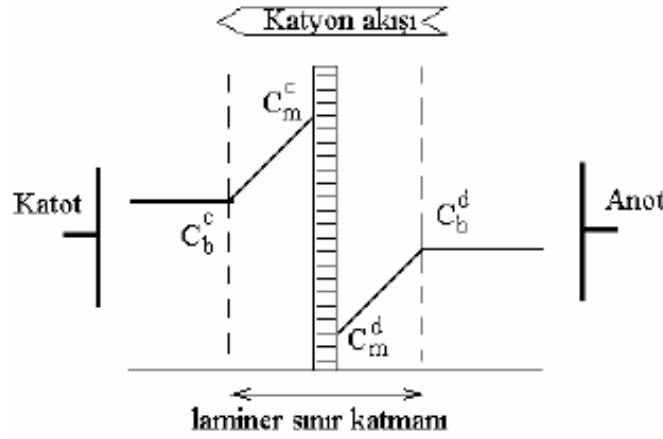
Elektrodiyaliz prosesi üzerinde etkili olan sınırlayıcı akım yoğunluğu ve derişim polarizasyonu, akım verimi ve enerji tüketimi, tıkanma problemi, uygulanan voltaj, başlangıç metal derişimi, akış hızı ve başlangıç pH'n etkisi parametreleri bu bölümde incelenmiştir.

4.3.1 Sınırlayıcı Akım Yoğunluğu ve Derişim Polarizasyonu

Sınır akım yoğunluğu; işletim şartlarının, yüksek elektriksel direnç, düşük akım verimi ya da membranın kirlenmesi yönünde değişmesi sonucunda ortaya çıkan etkiler olmaksızın membran alanından geçebilen en yüksek akımdır.

Sınırlayıcı akım yoğunluğu, bir elektrodiyaliz sürecinde katyon değişim membranının yüzeyindeki sınır katmanında katyonların derişim profilini gösteren Şekil 4.6'da verildiği gibi derişim polarizasyon etkileri ve seyreltik akımdaki iyon derişimi tarafından belirlenir. Bir elektrodiyaliz işlemi sırasında membranın seçici geçirgenliği nedeniyle membran yüzeyinde

çözeltideki iyonların birikimi ya da tükenmesi gerçekleşebilir. Böylece membran yakını ve çözelti arasında bir derişim farkı kurulur. Bu olay polarizasyon olarak bilinir. Polarizasyondaki artış genellikle membrandan daha kolay geçebilen bileşenin akısını azalttığından sürecin ayırma verimini azaltır (Scott 1994).

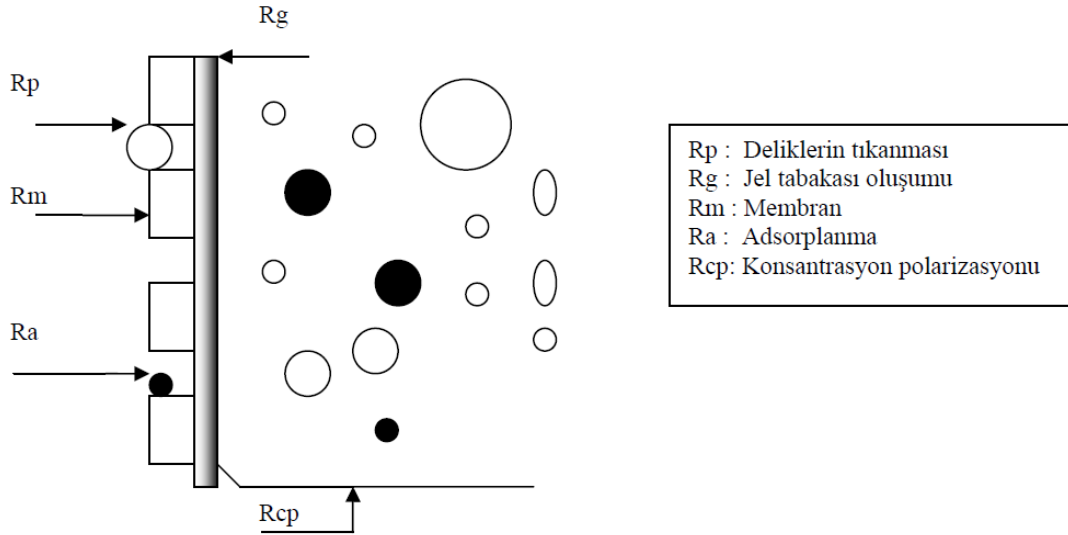


Şekil 4.6 Elektrodializ sırasında katyon değişim membranının her iki yüzeyinde laminer sınır katmanındaki katyonların derişim profillerinin şematik gösterimi (C: iyon derişimi, b ve m: yığın çözelti, c ve d: derişik ve seyreltik akım) (Tezakıl 2008)

Bir iyon değişim membran serisi boyunca katot ve anota iyonların taşınımı, seyreltik hücre tarafına bakan membran yüzeyindeki laminer sınır katmanında karşı iyonların derişiminin azalmasına ve derişik taraftaki membran yüzeyinde ise karşı iyon derişiminin artmasına yol açar. Derişik bölmedeki derişimin artmasının neden olduğu derişim polarizasyonunun etkisi çok önemli değildir. Zıt iyonların derişiminin azalması doğrudan sınırlayıcı akım yoğunluğunu etkiler ve sınır katmanındaki çözeltinin elektriksel direncini artırır (Strathmann 1994).

İdeal bir durumda akışkana karşı oluşan tek direnç, R_m ile ifade edilen membran direncidir. Membran, çözelti içindeki çözülmüş maddeleri geri çevirdiğinden, membran yakınında çözülmüş madde konsantrasyonunda artış meydana gelmektedir. Bu da konsantrasyon polarizasyonu direnci (R_{cp}) olarak adlandırılan ek bir dirence sebep olmaktadır. Zamanla membran kenarında meydana gelen konsantrasyon artışı daha da yükselmektedir. Bunun sonucu jel polarizasyonu (R_g) olarak adlandırılan bir direnç daha oluşmaktadır. Diğer bir direnç türü özellikle boşluklu membranlarda membran deliklerinin tıkanmasıyla oluşan direnç (R_p) türüdür. Son olarak oluşan bu direnç membran boşlukları üzerinde kirleticilerin

adsorblanması ile oluşmaktadır. Aynı zamanda membran delikleri üzerinde konsantrasyon artışı boşluk çapının daralmasına da sebep olmaktadır. Bu da (R_a) ile gösterilmektedir(Kaleli 2006) (Şekil 4.7).



Şekil.4.7 Membran yüzeyinde meydana gelen direnç türleri (Mulder 1997)

Polarizasyonun en önemli etkisi hücre gerilimi ve taşınması istenen maddeler yerine istenmeyen türlerin taşınımını artırmasıdır. Örneğin metal katyon derişimi seyreltik çözeltide sıfıra yaklaştığı zaman, H^+ iyonları yüksek hareketlilik özellikleri nedeniyle membranda kolayca taşınır. H^+ iyonlarının kaynağı su elektrolizi olayı ile desteklenebilir. Benzer etki anyon değişim membranlarında OH^- iyonlarının hareketliliği nedeniyle yaşanır. Bu olaylar elektrolit çözeltilerinde anyon ve katyonların hareketliliklerindeki farklılıklar nedeniyle pH'da değişikliklere yol açar (Scott 1994). Konsantrasyon polarizasyonun neden olduğu etkiler aşağıda belirtilmektedir.

1. Membran yüzeyinde akı düşüşü ve ozmotik basınç artışı
2. Membran yüzeyinde oluşan konsantrasyon artışı sonucu gözeneklerin tıkanması ve akı düşüşü
3. Membran performansının ve veriminin değişmesi
4. Membranda kirlenme meydana gelmesidir.

Konsantrasyon polarizasyonu azaltmak ve kütle transferini arttırmak için;

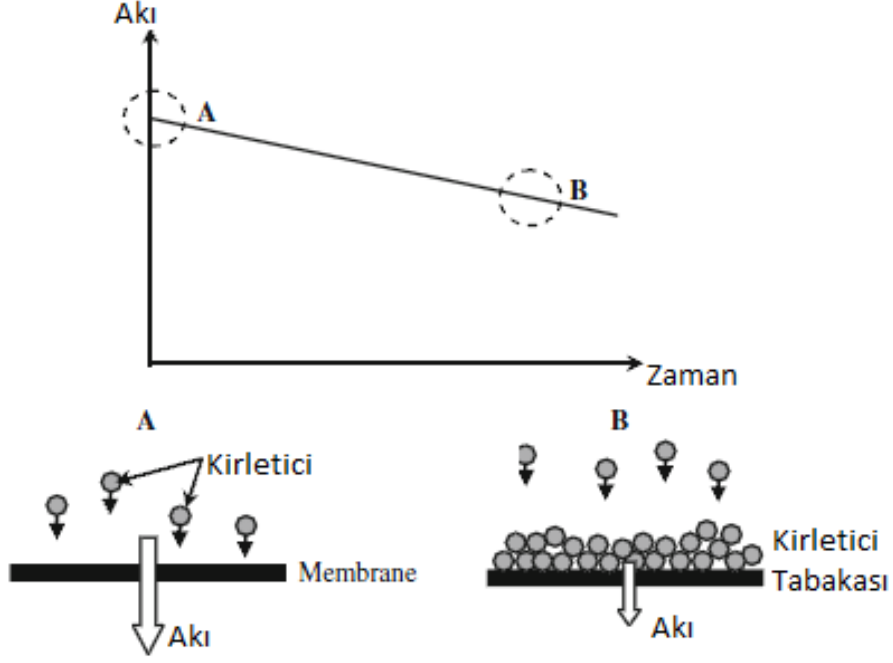
1. Membran yüzeyine yakın bölgede iyi bir karışım sıvısı oluşturulmalıdır.
2. Membran yüzeyinde oluşan konsantrasyon polarizasyon direncini düşürmek için ön arıtma uygulamaları kullanılmalıdır.
3. Oluşan kek tabakasını gidermek için geri yıkama yapılmalıdır (Yazıcı 2012).

4.3.2 Tıkanma Problemi

Membran sistemler, klasik arıtma sistemlerine göre birçok avantaj sağlamasının yanı sıra en önemli dezavantajı kolayca ve kısa sürede kirlenmesidir. Kirlenme membran performansını ve arıtma verimini düşürmektedir. Bu sebeple membranda meydana gelebilecek kirliliği en aza indirmek ana hedef olarak ortaya konmaktadır. Membran kirlenmesi, sıvıdan ayrılması istenen çözülmüş veya katı haldeki maddelerin membran yüzeyine doğru, sürücü kuvvet ve akı etkisi ile sürüklenerek birikmeleri sonucu meydana gelmektedir (Acun 2008).

Membran yüzeyinde kirlenme tabakası formasyonu azalması çok sayıda faktöre bağlıdır. Bu faktörlere kategorilere göre ayrıldığında 3 ana başlığa bölünebilir: sürücü basınç, membran yüzeyi fizikokimyasal özellikleri ve boyutları, besleme suyu karakterizasyonudur. Membran boyunca su süzülürken kirliliklerin membran yüzeyinde sıvı akışının azalmasına neden olduğu anlaşılmıştır. Süzüntü ilk olarak sürücü basınç ile hareket etmektedir ve sürücü basınç artışı ile membran yüzeyinde kirletici birikimi artacaktır. Sürücü basınç kirletici tabakanın porozitesini etkilemektedir. Daha yoğun bir kirletici tabaka, membran yüzeyinde izin verilen su miktarını azaltırken tıkanma oranını artırır (Yazıcı 2012).

Kirletici tipi ve derişimi, iyonik kuvvet ve pH gibi besleme suyu karakteristik özelliklerinin membran tıkanıklığına büyük bir etkisi olabilir. Daha yüksek bir kirletici konsantrasyonu doğal olarak daha büyük bir tıkanma sorunu teşkil etmektedir. Kirletici tipi ve konsantrasyonu hidrolik direnci belirleyen kirletici tabaka porozitesine tesir etmektedir. ED membran sistemlerinde çalışılan çözeltilerin çözünürlük, hidrofobiklik, yük ve moleküler boyut gibi fiziksel özellikleri tıkanmayı etkilemektedir (Lindstrand et al. 2000). Şekil 4.8'de membran yüzeyinde kirlenme durumunda akıda meydana gelen değişiklik şematize edilmiştir.



Şekil 4.8 Membran kirlenmesi ve akı durumu (Wang 2011)

4.3.3 Akım Verimi, Enerji Tüketimi ve Akı

Akım verimi CE(%), transfer edilen iyon için etkin akım kullanımını hesaplayan bir parametredir. Akım verimi, transfer edilen iyonların toplam elektriksel yük miktarının uygulanan toplam elektriksel yüke oranı ile tanımlanır ve seyreltik çözeltide transfer edilmesi istenen iyonun derişim değışiminden hesaplanabilir (Gherasim et al. 2014).

$$CE(\%) = \frac{zF\Delta n}{NQ} \times 100 \quad (4.8)$$

$$Q = \int_0^t Idt \quad (4.9)$$

F Faraday sabiti (96485 As/mol), z taşınan iyonun yükü, Δn seyreltik çözeltide kadmiyumun mol miktarındaki değışim (mol), N elektrodializde bulunan hücre çifti sayısı, Q elektrodializ prosesinde t anında geçen elektrik miktarı (A.s), I ise Akım (A) değerini ifade etmektedir.

Elektrodializ süreçlerinde toplam verimin tanımlanmasındaki kilit faktör, ayırma işlemi için harcanan enerjidir. Spesifik enerji tüketimi (kWh/m^3) için Eşitlik 4.10 kullanılmaktadır (Gherasim et al. 2014).

$$EC = \frac{E \int_0^t I dt}{V_d} \quad (4.10)$$

Burada E, ED hücresine uygulanan güç (V) değerini V_d ise seyreltik çözeltinin hacmini (L) ifade etmektedir. ED hücresinde taşınan iyonlar için enerji talebi, çözelti ve membranlara doğru iyonların taşınımı için kullanılan enerji ve elektrotlarda tüketilen enerjiden oluşmaktadır.

Akı eşitliği ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{dk}$) için ise Eşitlik 4.11 kullanılmaktadır (Gherasim et al. 2014).

$$J = \frac{V_d(C-C_0)}{At} \quad (4.11)$$

Burada A membran alanını ifade etmektedir.

4.3.4 Uygulanan Voltajın Etkisi

Elektrodiyaliz prosesinde temel olan ve verimi birinci dereceden etkileyen iyon taşınımıdır. Bu iyon taşınımı da elektrolitik reaksiyonlarla sağlanmaktadır. Dolayısıyla elektrodiyaliz prosesinde sisteme verilen akım, reaksiyonları ve dolayısıyla da verimi direkt olarak etkilemektedir. Fazla verilen akım membranlara zarar verebilir ve ekonomik açıdan çalışmayı bir çıkmaza doğru sürükleyebilir. Bu nedenle uygulanacak akım değeri büyük önem taşımaktadır (İlhan 2012). Yapılan bazı çalışmalarda voltajın artışı bir yere kadar taşınımı artırmış, voltaj değerlerinin daha fazla artması sonucu sınırlayıcı akım yoğunluğuna ulaşıldığından dolayı demineralizasyon hızı ve iyonik akı da önemli bir artış meydana gelmemiştir (Ali vd. 2014). Yapılan bazı çalışmalarda ise voltaj artışı ile işletim süresinin azaldığı ve membranda iyon transfer hızının arttığı belirtilmiştir (Gherasim et al. 2014, Karabacakoglu 2001).

4.3.5 Başlangıç Metal Derişiminin Etkisi

Membran süreçlerinde akı zamanla azalmaktadır. Azalma; derişim polarizasyonu, adsorpsiyon, jel tabaka oluşumu ve gözeneklerin tıkanması gibi pek çok faktörler nedeniyle gerçekleşmektedir. Tüm bu faktörler besleme tarafındaki membran yüzeyinde ilave dirençlere neden olmaktadır. Bu olay kullanılan membranın tipine ve kullanılan besleme çözeltisine

bağlı olmaktadır. Akı azalması bir membran sürecinin ekonomisi üzerinde negatif etkiye sahip olması nedeniyle gerekli önlemler alınmalıdır (Mulder 1997). Elektrodializ ile yapılan bazı deneysel çalışmada başlangıç metal derişimi arttıkça arıtım için geçen sürenin arttığı ancak besleme derişimi arttığında membranlara doğru metal akısında güçlü bir artış meydana geldiğini belirtilmiştir (Lee 2011, Gherasim et al. 2014). Bazı çalışmalarda ise başlangıç metal derişiminin artışının metal iyonlarının uzaklaştırılmasına herhangi bir etkisi görülmemiş ancak yüksek derişimlerde akım veriminde artış gözlemlenmiştir (Karacacakoğlu 2001). Bir diğer çalışmada ise başlangıç metal derişiminin artışı giderim yüzdesini artırmıştır (Mohammadi 2004).

4.3.6 Akış Hızının Etkisi

Derişik ve seyreltik bölmelerdeki sulu çözeltilerin akış hızı, yüksek voltajların kullanımı ile beraber derişim polarizasyonuna neden olduğundan akış hızı önemli parametrelerden biri olmuştur. Uygun akış hızının kullanılması, membran yüzeyindeki sınır tabakanın kalınlığını düşürerek, derişim polarizasyonunu azaltmaktadır. (Gherasim et al. 2014). Membran kirliliği açısından da bakıldığında, en uygun akış hızında çalışmak membran yüzeyinde kirliliğe yol açan unsurları elimine etmekte ve kirlenmeyi ortadan kaldırmaktadır (Mulder 1997). Literatüre bakıldığında, bazı çalışmalarda akış hızı artarken metal gideriminde de artış gözlemlenmiştir (Gherasim et al. 2014). Bu durumun derişim polarizasyonunun azalmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Bazı çalışmalarda ise akış hızı arttıkça kadmiyum gideriminde düşüş gözlemlenmiştir (Ali 2014, Mohammadi 2005). Bu durum hücrede farklı bölmelerdeki iyonların kalış süresiyle ilişkilendirilmiştir. Ayrıca akış hızının azalması ile iyonların bir bölmeden diğerine taşınımı için yeterli zamanın olmasının toplam taşınan tuz miktarının artışına ve ayırma yüzdesinin artışına neden olduğu belirtilmiştir (Ali 2014).

4.3.7 Başlangıç pH'ın Etkisi

Elektrodializ çalışmalarda pH parametresi numune içerisindeki fraksiyonel değişim söz konusu olduğu sistem üzerinde direkt olarak etkilidir. Yapılan çalışmaların çoğunda başlangıç pH değeri üzerinde değişiklikler yapılmaktadır. Ayrıca çıkış pH değerlerine bakılarak derişik kısımdaki asit ve baz oluşum değerlerinin de verimliliği tayin edilebilmektedir. pH ile ilgili farklı çalışmalar mevcuttur (İlhan 2012). Kadmiyumun sulu çözeltideki yapısından dolayı ve sulu çözeltide kadmiyum türlerinin yüklü veya yüklü olmamasından kaynaklı olarak pH etkisi

farklılık göstermektedir. Kadmiyum ile gerçekleştirilen çalışmalarda yüksek pH değerlerinin ($\text{pH} > 7$) kadmiyum hidroksitlerin çökmesi, konsantrasyon polarizasyonu ve çökelti tabakası oluşumuna sebep olduğunu belirtilmiştir. pH 7 değerinden sonra yüklü kadmiyum hidroksit komplekslerinin varlığından dolayı bu türlerin taşınımı ve kadmiyum giderim hızı azalır. pH 9 değerinden sonra ise kadmiyumun yüksüz hidroksit türleri vardır ve bu türlerin elektrodializ prosesiyle taşınımı söz konusu değildir. (Ali et al. 2014). Bunun yanısıra pH değişiminin sistem üzerine etkisinin görülmediği çalışmalarda mevcuttur (Karabacakoglu 2001).

4.4. ELEKTRODİYALİZİN FARKLI UYGULAMALARI

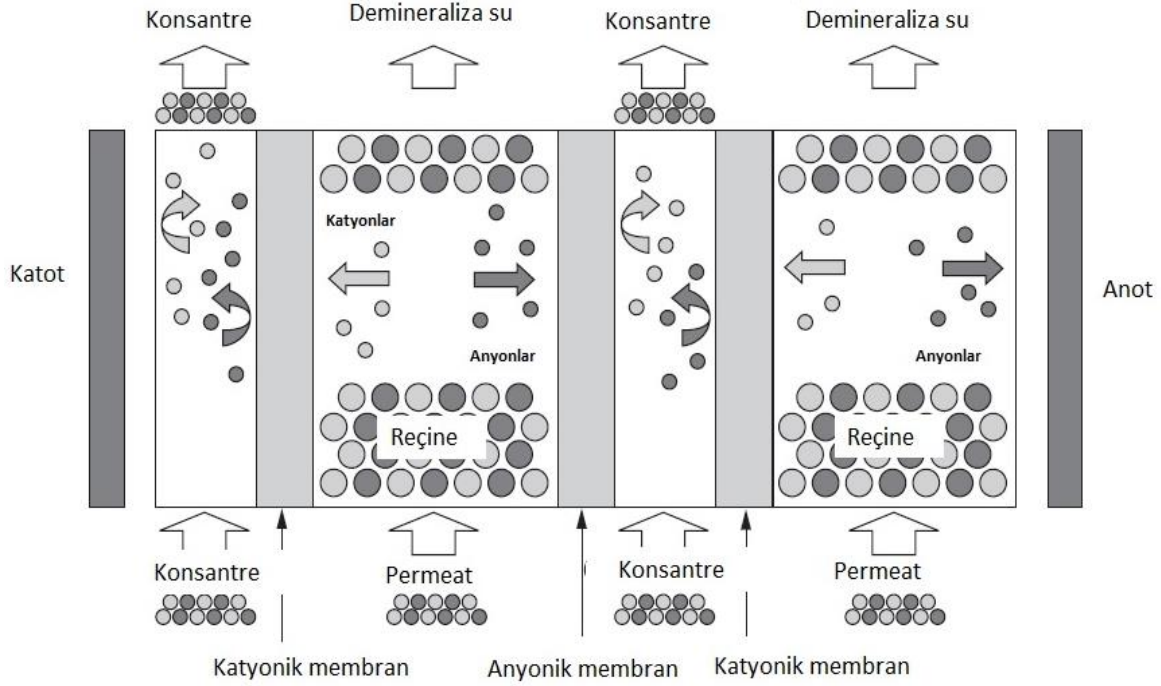
Elektrodializ prosesi istenilen ayırmanın amacına uygun olarak elektrodeionizasyon (EDI), terselektrodializ (EDR), ters elektrodeionizasyon (EDIR) ve elektro-elektrodializ gibi farklı uygulamalara sahiptir.

Elektrodeionizasyon

Elektrodeionizasyon iyon değişim ve elektrodializin bir bileşimidir (Şekil 4.9). Elektrik yükü, aralarında reçine bulunan membranların dışındaki elektrotlara uygulanmaktadır. EDI sürecinde, iyon taşınımı iyon değişim reçineleri boyunca meydana gelir ve suyun mukavemetinden etkilenmez. Elektriksel direnci $18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ 'den büyük olan ultra saf su üretiminde sıklıkla iyon değiştirici reçineler kullanılır. Bununla beraber reçinelerin yenilenme işlemi (rejenerasyon) bu sürecin dezavantajıdır. Ancak ED sistemiyle birlikte kullanılması kimyasallar kullanılmaksızın sürekli bir yenilenmeyi mümkün kılar (Mulder 1997).

Elektrik alanının etkisiyle çözeltildeki katyonlar katoda, anyonlar anoda doğru yönelirler. İyon değişim reçineleri ise iletken bir orta bölme gibi davranır. Bu bölüme gelen iyonlar; iyon değişim reçinesi tarafından tutulurlar. Sonuç olarak reçine içerisinden iyon geçişi sağlanır. ED hücrenin seyreltik bölmesinde iyon değişim reçinelerinin kullanımı pek çok avantaj sağlar. Bir taraftan düşük derişim ED uygulamalarında oluşan polarizasyon olayını sıklıkla düşürür ve hücrenin elektrik direncini güçlü bir şekilde azaltır. Ayrıca iyon derişiminin olduğu yatağın alt kısmına (akımı taşıyacak yeterli iyonların olmadığı zaman) doğru belirli bir miktar H^+ ve OH^- (suyun ayrışması) gerçekleşir. Suyun ayrışmasıyla oluşan hidrojen ve hidroksil iyonları reçinenin elektrokimyasal rejenerasyonuna neden olur. Bu iyonların varlığı anyon değişim

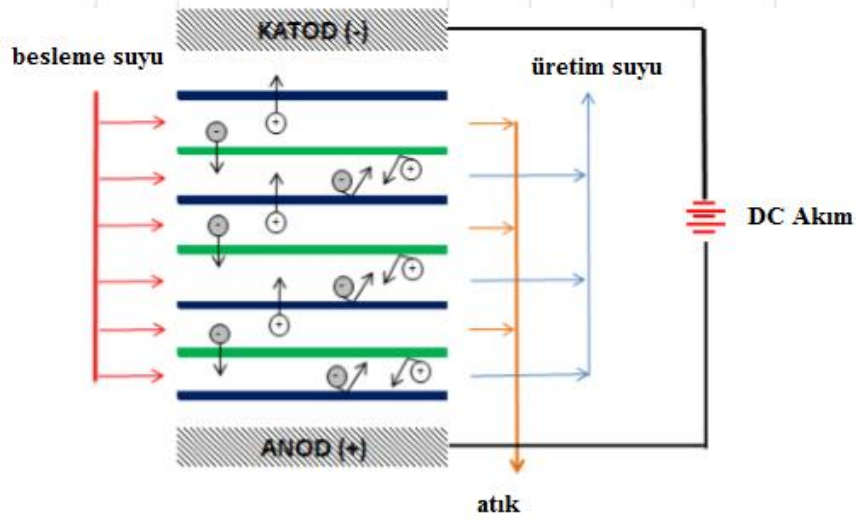
reçinesinde yüksek pH ve kation değişim reçinesinde düşük pH değerlerinin oluşmasına neden olur. Bu tür iyileştirilmiş ED sistemleri iyonlaşabilen katıları düşük seviyelerde indirgeyebilirler. Bu koşullar altındaki sistem sürekli deiyonizasyon işlemleri ile sonuçlanarak, kimyasal rejenerasyon döngüsüne gerek duymaz. Sürekli deiyonizasyon sürecinin ekonomikliği özellikle 10g/L'den daha düşük besleme tuzu derişimleri için ilgi çekicidir (Dejean et al. 1998).



Şekil 4.9 Elektrodieyonizasyon prosesi

Tersinir Elektrodializ (EDR)

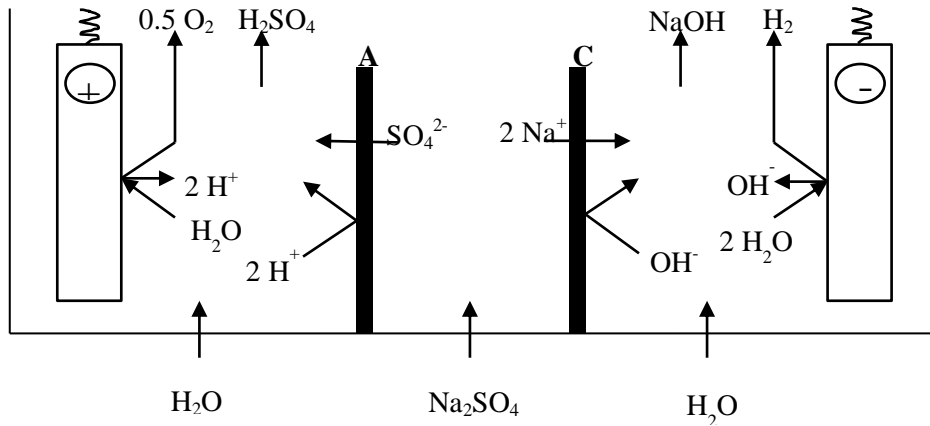
Tersinir Elektrodializ (EDR) sistemi elektrodializ sisteminin bir türevi olup, membran yüzeyinin temizlenmesi için elektrot kutuplarının otomatik olarak ters çevrilmesini sağlayan bir süreçtir. Tersinir elektrodializ sistemi de aynı elektrodializ sistemi gibi çalışır fakat elektrik kaynağının kutupları süreç boyunca saat başına iki ila dört kez tersine çevrilir (Valero et al. 2011). Tersinir elektrodializ sistemi Şekil 4.10'da gösterilmektedir.



Şekil 4.10 Tersinir elektrodializ çalışma prensibi

Elektro- Elektrodializ (EED)

Elektro-elektrodializ (EED), elektroliz ve elektrodializ sistemleri özelliklerinin kombine edildiği bir tekniktir. EED ürünleri, iyon seçici membranların seçici geçirgenliği ve elektrot reaksiyonlarının bir sonucu olarak anot ve katot bölümlerinde oluşur. Tuzsuzlaştırılmış çözelti orta bölmede bulunmaktadır (Koter and Warszawski 2000). Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 ve NaOH üretimi sağlayan 3 bölmeli bir EED prosesi Şekil 4.11'de gösterilmektedir.



Şekil 4.11 Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 ve NaOH üretimi sağlayan 3 bölmeli bir EED prosesi (Koter and Warszawski 2000)

4.5 ELEKTRODİYALİZİN KULLANIM ALANLARI

Elektrodiyaliz sistemleri, enerjinin verimli bir şekilde kullanılması, iyon değiştirici reçinelerde yapılan rejenerasyon aşamasına gerek duyulmaması ve işletme kolaylığı gibi bazı üstünlükleri sebebi ile diğer ayırma sistemlerine alternatif bir sistem olarak çoğu alanda tercih edilebilmektedir (Ergün 2008). Elektrodiyaliz yöntemi, tuzlu ve acı sulardan içilebilir düzeyde su elde edilmesi, klor-alkali tesislerinde kostik soda üretimi, ağır metal geri kazanımı, meyve sularının asitliğinin giderilmesi gibi birçok endüstri alanlarında yaygın kullanım alanı bulunmaktadır.

Elektrodiyaliz uygulamasının esası; iyonik türlerin nötr türlerden ayrılması, giderim, geri kazanım ve minerallerin ayırımıdır. Elektrodiyaliz yöntemi tuz giderme için geniş ölçüde kullanılmasına rağmen, bu alanda ters osmoz elektrodiyalizin en güçlü rakibi durumundadır.

Tuzlu suyun içilebilir suya dönüştürülmesi sırasındaki hemen hemen tüm durumlarda ya ters ozmos ya da elektrodiyaliz kullanılır. Membran teknolojisindeki hızlı gelişmeler özellikle ters ozmosda enerji tüketimi, maliyet ve operasyon koşullarının basitleştirilmesi anlamında yukarıdaki yöntemlere alternatif örneğin evaporasyon gibi teknikler geliştirmiştir. Elektrodiyaliz genel olarak içilebilir su üretimi maliyeti açısından ters ozmosa göre daha ekonomiktir. Elbette ki bu durum ülkeden ülkeye değişerek elektrik enerjisi fiyatları gibi çeşitli faktörlere bağlanmıştır (Scott 1996).

Herhangi bir tuz giderme işlemi için membran ayırımından önce sistemin kendi ihtiyaçlarına özgü gereksinimlere yer vermek gerekir. Soğutma, yumuşatma, pıhtılaşma ve asidifikasyon gibi ön çalışmalar; sonrasında çalışılacak olan membranın ömrü için gereklidir. Tipik bir membranın kullanım ömrü iki ila üç yıldır.

Tuz giderme işlemi ile tuzlu sudan yüksek saflıkta içilebilir su eldesi işlemi; sürekli bir süreçte reçine, membran ve elektriksel akım kullanılarak gerçekleştirilir (Scott 1996).

Membran süreçleri; süt ve gıda endüstrilerinde önemli bir rol oynarlar. Özellikle elektrodiyaliz meyve sularının, şarabın, sütün ve peynir altı suyunun, deiyonizasyonu veya deasidifikasyonun da kullanılan bir yöntemdir. Bu uygulamalarda elektrodiyaliz özellikle

sürekli sistem koşullarında daha ekonomik olmasından ötürü iyon değıştirciler ile rakip durumundadır (Scott 1996).

Gıda endüstrisinde peynir altı suyundan organik asitlerin elektrodiyaliz yöntemi ile geri kazanımı çok yaygındır. Peynir altı suyunun ticari değeri laktik asit fermantasyonu ile daha da artmıştır. İşlem görmemiş peynir içinde de kalsiyum, fosfor ve diğer inorganik tuzlar bulunur ve tüm bunlar bebek maması, ekmek, dondurma gibi gıdaların üretiminde kullanılmak amacıyla peynirden ayrılır. Bu amaçla da elektrodiyaliz yöntemi kullanılır (Scott 1996).

Portakal, elma ve limon gibi meyve sularının deasidifikasyonunda da elektrodiyaliz kullanılır. Portakal suyunun deasidifikasyonu için ticari olarak geliştirilmiş hücreler sadece anyon değıştirici membran içerirler. Bu sayede, sadece anyonlar, meyve sularından sitrat iyonlarının ekstraksiyonu ve onların hidroksil iyonlarının yer değıştirmesi ile membranlardan geçebilirler (Scott 1996).

Elektrodiyaliz ilaç ve biyokimyasal endüstrilerinde de önemli uygulamalara sahiptir. Amino asitlerin üretilmesi, ilaç ve biyokimyasal endüstrilerinin atıklarından amonyum sülfat gibi maddelerin geri kazanımı, biyolojik oksijen ihtiyacı gibi problemlerin giderilmesinde vb. birçok alanda elektrodiyaliz kullanılır (Scott 1996)

BÖLÜM 5

MATERYAL VE YÖNTEM

5.1 KULLANILAN KİMYASALLAR

Deneysel çalışmalarda, destekli sıvı membran sistemi için taşıyıcı olarak Aliquat336 (tricapryl methyl ammonium chloride) ve D2EHPA (diethylhexylphosphoric asit), solvent olarak toluen ve kerosen kimyasalları kullanılmıştır. Besleme çözeltisinde HCl asit çözeltisi ve destile su, sıyırma fazında ise HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ ve EDTA çözeltileri ile çalışmalar yürütülmüştür. pH çalışmalarında ise ayarlamalar HCl ve NaOH çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan çözeltiler analitik saflıktaki kimyasallar ile saf su kullanılarak hazırlanmıştır.

ED hücresinde seyreltik çözelti olarak CdCl₂, elektrolit çözeltisi olarak NaCl çözeltisi kullanılmıştır. pH ayarlamaları için HCl ve NaOH kimyasalları kullanılarak istenen pH değerleri elde edilmiştir.

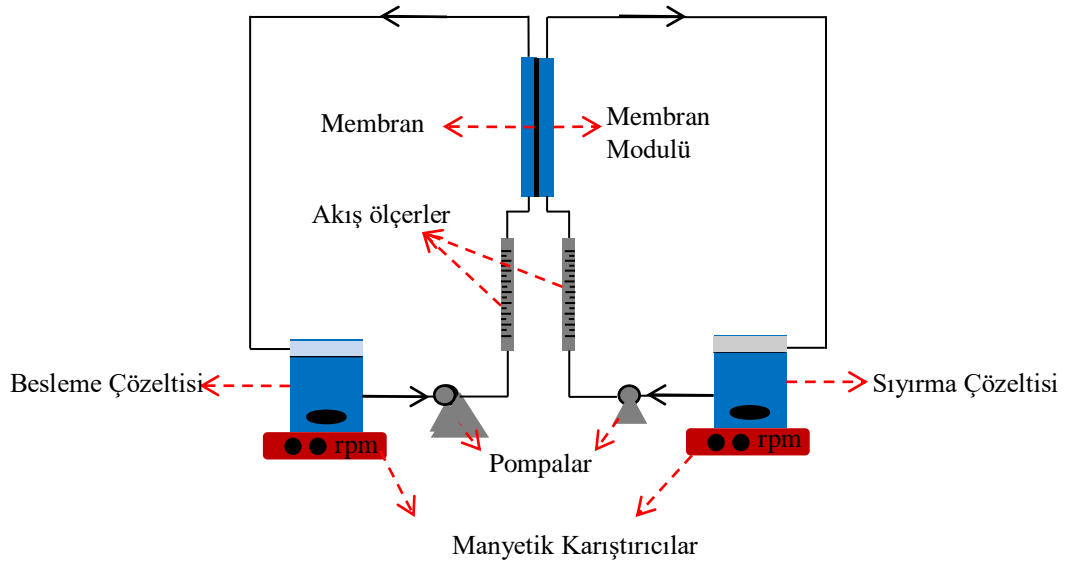
Deneysel çalışmalarda kullanılan HCl, NaOH, H₂SO₄, H₃PO₄, EDTA Merck firmasından, CdCl₂, D2EHPA Sigma ve Aliquat336 Fluka firmasından temin edilmiştir.

5.2 DESTEKLİ SIVI MEMBRAN REAKTÖRÜ

Deneysel çalışmalarda Şekil 5.1 a'da verilen DSM sistemi kullanılmıştır. DSM sisteminde besleme fazı ve sıyırma fazı olmak üzere iki çözelti bulunmaktadır. Reaktör sistem, çözeltilerdeki akışı sağlamak için iki peristaltik pompa (Heidolph PD5206) ve iki akış ölçer (Raczek KFR 4256NS), çözeltileri karıştırmak için ise iki dijital manyetik karıştırıcıdan (Heidolph MR 3004S) oluşmuştur. Destekli sıvı membran deney sistemi şematik olarak Şekil 5.1 b'de gösterilmektedir.



Şekil 5.1 a) Destekli sıvı membran deney düzeneği



Şekil 5.1 b) Destekli sıvı membran deney düzeneği şematik gösterimi

Şekil 5.1 a-b'de gösterilen besleme ve sıyırma çözeltilerinin hacmi 250 mL'dir ve deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda düz levha (flat-sheet) destekli sıvı membran deney düzeneği olarak teflon malzemeden membran modülü kullanılmıştır (Şekil 5.2). Membran destek materyali olarak Durapore PVDF membran seçilmiştir. Kullanılan membranın fiziksel özellikleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. DSM çalışmalarından önce

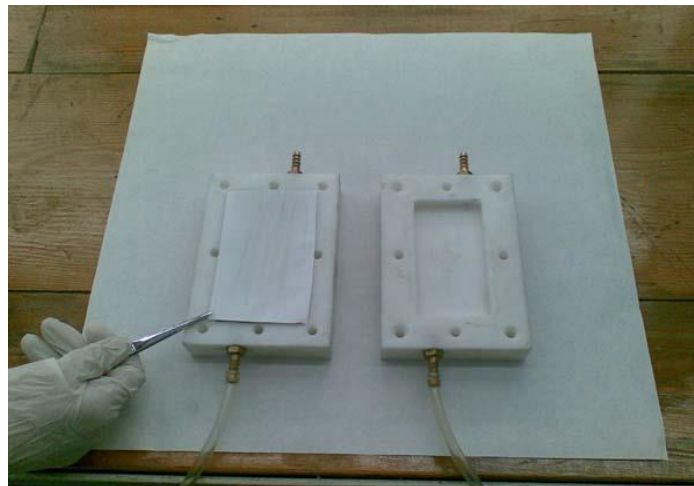
membran, membran modülüne uygun boyutta kesilip 24 saat boyunca taşıyıcı-solvent çözeltisine batırılmıştır. Membran daha sonra organik çözeltilerden uzaklaştırılarak ve fazla sıvıyı gidermek için kurutma kağıdı ile temizlenmiştir. Ardından membran modülüne yerleştirilerek DSM haline getirilmiştir (Şekil 5.3).

Çizelge 5.1 PVDF membranın özellikleri

Özellikleri	Birimi	Tipik Değeri
Gözeneklilik	%	60
Gözenek çapı	μm	0.22
Kalınlık	μm	120



Şekil 5.2 Membran modülü



Şekil 5.3 Membran desteğinin modüle yerleştirilmesi

Deneylerin her biri 120 dakika devam ettirilmiş ve 0, 15, 30, 60, 90 ve 120. dakikalarda besleme ve sıyırma çözeltilerinden örnekler alınarak Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresinde (Thermo Scientific Ice 3000 Series) kadmiyum analizi yapılmıştır. Destekli sıvı membrandan taşınan iyonun membrandaki difüzyonunu ortaya koymak için Fick'in birinci yasası temel alınmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler için bir iterasyon programı kullanılmış ve her bir parametre için permeabilite (P) değerleri bulunmuştur.

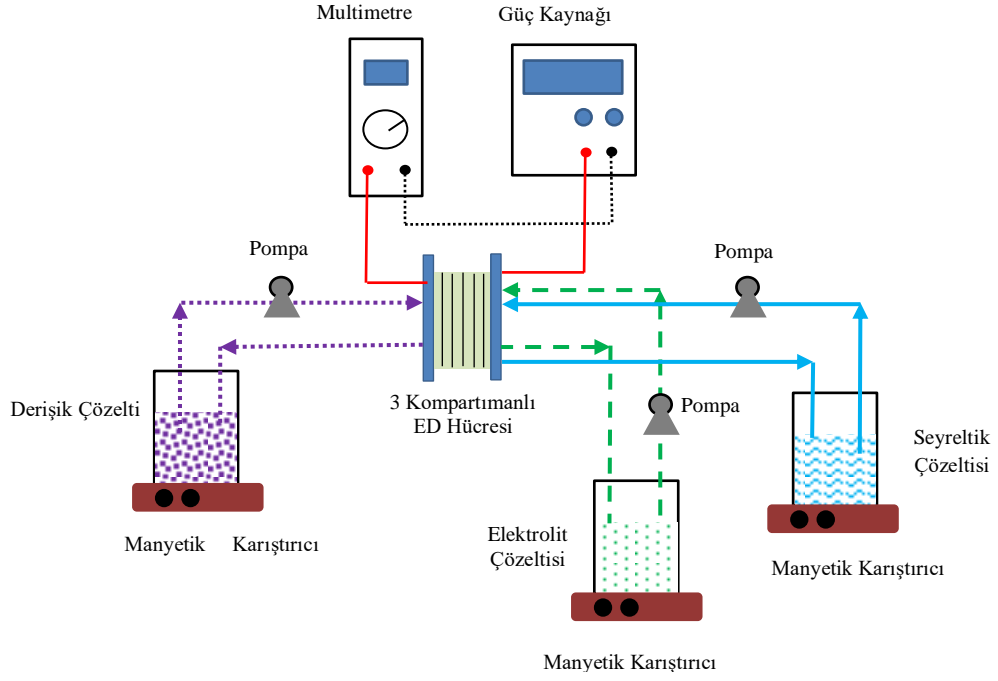
5.3 ELEKTRODİYALİZ REAKTÖRÜ

Deneylerde kullanılan ED sistemi Şekil 5.4 a-b' de gösterilmiştir. Elektrodializ düzeneğinde çözelti akışları 3 başlıklı peristaltik pompa (Longer Pump WT600-2J) vasıtasıyla sağlanmıştır. Sulu çözeltileri karıştırmak için dijital manyetik karıştırıcılar (IKA RCT Basic) kullanılmıştır. Elektrodializ sisteminde bir anyon değişim membranı (Neosapta® ACM) ile bir katyon değişim membranı (Nafion® 117) bulunmaktadır. Anyon ve katyon değişim membranlarının özellikleri Çizelge 5.2'de verilmiştir. Sistem için gerekli elektrik akımı güç kaynağından (TT-Technic RXN605D) sağlanmış ve ED hücreinde akım-voltaj değişikliklerini belirlemek amacıyla bir multimetre cihazı (Mastech MS8268) kullanılmıştır. Elektrodializ hücresi 3 bölmeden oluşmakta ve ED hücrelerini oluşturan parçalar Şekil 5.5'te gösterilmektedir.

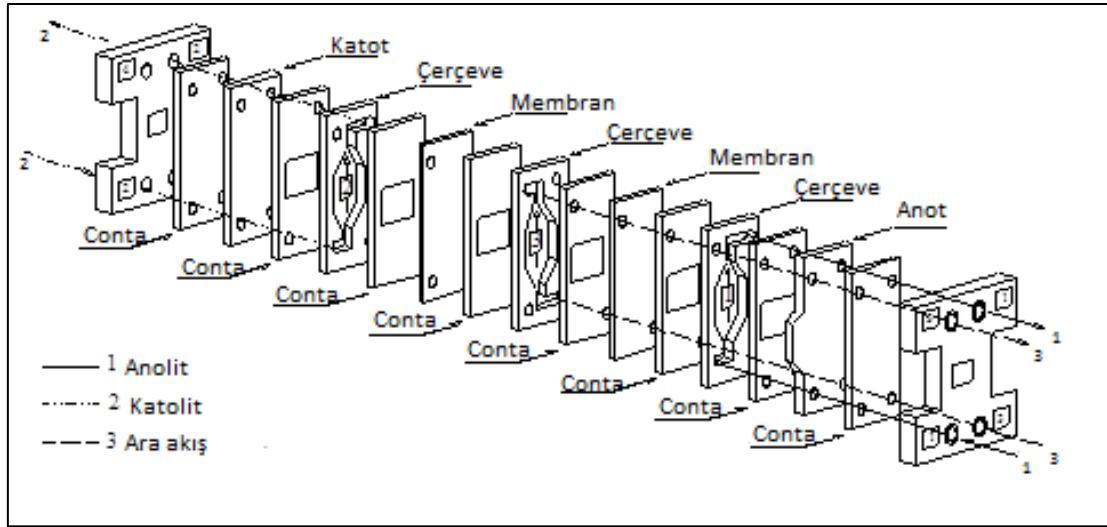
Çözelti reaktör hacmi 250 mL'dir. 0, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300 ve 360. dakikalarda seyreltik ve derişik çözeltilerden örnekler alınarak Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde kadmiyum analizi yapılmıştır.



Şekil 5.4 a) Elektrodializ deney düzeneği



Şekil 5.4 b) Elektrodiyaliz deney düzeneğinin şematik gösterimi



Şekil 5.5 Elektrodiyaliz sistemini oluşturan parçalar

Çizelge 5.2 Anyon değişim ve katyon değişim membranının özellikleri

Özellikler	Nafion 117	Neosepta ACM
Membran Türü	Katyonik	Anyonik
İyon Değişim Kapasitesi (meq/g)	0.9	1.4- 1.7
Kalınlık (mm)	0.183	0.120
Elektriksel Direnç (ohm/cm ² , 25 °C)	1.5	3.5- 5.5 (0.5 N NaCl)
Su İçeriği	-	0.13- 0.18 (0.5 N NaCl Çözeltisi)
Mullen Burst Dayanıklılığı (kg/cm ²)	-	2.0
İletkenlik (S/cm)	0.083	-
Ağırlık (g/m ²)	360	-

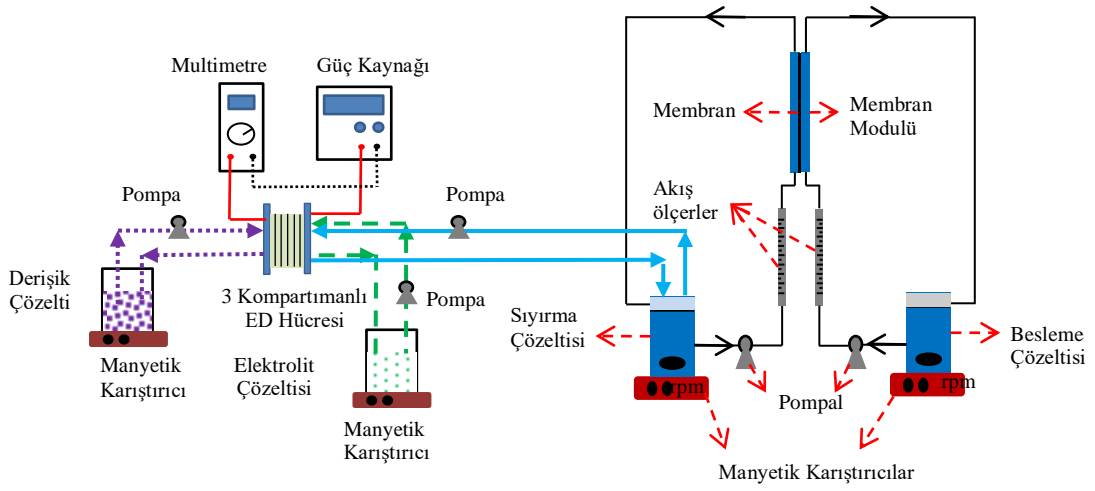
5.4 HİBRİT SİSTEM REAKTÖRÜ

DeneySEL çalışmaların üçüncü bölümünde ilk iki bölümde kullanılan reaktör tasarımları biraraya getirilerek hibrit sistem reaktörü oluşturulmuştur. Hibrit reaktörde destekli sıvı membran sisteminin sıyırma çözeltisi, elektrodializ sistemine besleme çözeltisi olarak verilmiştir. Elektrodializ sisteminden çıkan arıtılmış çözelti sıyırma çözeltisine geri devir ettirilmiştir. DeneySEL çalışma sistemi Şekil 5.6 a' da deneySEL çalışma sisteminin şematik gösterimi ise Şekil 5.6 b'de gösterilmektedir.

Hibrit sistem deneylerinin ilk 15 dakikası boyunca sıyırma çözeltisine yeterli kadmiyum taşımını sağlamak için DSM sistemi tek başına çalıştırılmıştır. 15. dakikadan itibaren ED sistemi de işleme alınmış ve böylelikle aynı anda iki sistemin beraber çalışması sağlanmıştır. Çalışmalarda ilk olarak ED tekli sisteminde optimum olarak belirlenen parametreler sabit tutularak, hibrit DSM sistemi için besleme asit çözeltisi derişimi, başlangıç metal derişimi ve taşıyıcı derişimi parametreleri incelenmiştir. Ardından hibrit sistemde DSM için yeniden belirlenen optimum şartlar sabit tutularak, ED tekli sisteminde de çalışılan voltaj ve akış hızının etkisi incelenmiştir. Besleme ve sıyırma çözeltilerinden 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120. dakikalarda numuneler alınarak Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde kadmiyum analizi yapılmıştır.



Şekil 5.6 a) Hibrit sistem deney düzeneği



Şekil 5.6 b) Hibrit sistem deney düzeneğinin şematik gösterimi

BÖLÜM 6

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada DSM ile ED prosesinin bir arada kullanılması ile her iki sistemin dezavantajlarının giderilerek ayırma veriminin artırılması amaçlanmıştır. DSM ile ED sisteminin ardışık çalıştırıldığı deneysel çalışmalar üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci ve ikinci aşamada Cd(II) giderimi için sırasıyla DSM ve ED sistemlerinin optimizasyonu yapılmıştır. Üç aşamada ise her iki sistem için belirlenen optimum değerler kullanılarak iki sistem ardışık olarak çalıştırılmıştır.

6.1 DESTEKLİ SIVI MEMBRAN SİSTEMİNİN OPTİMİZASYONU

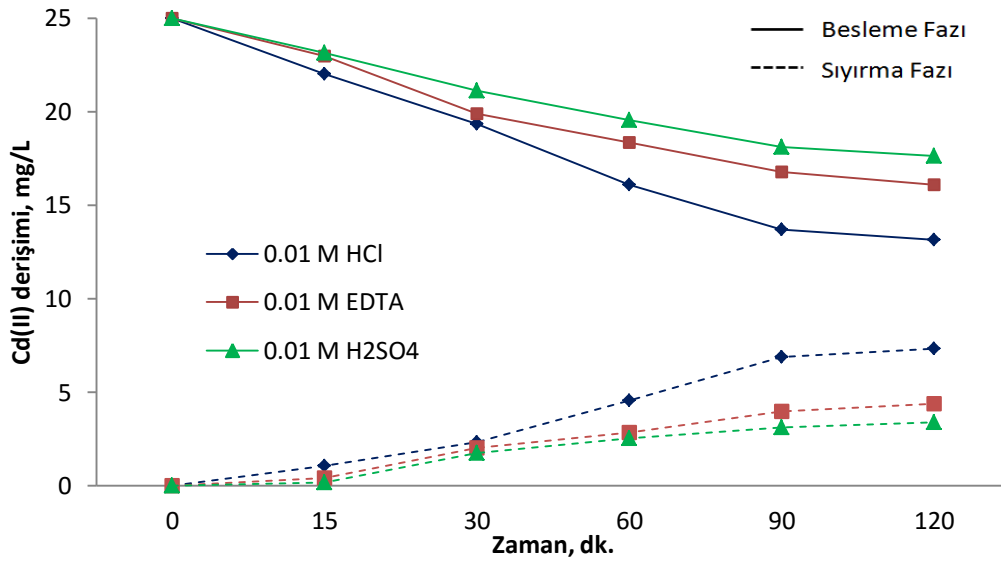
Deneysel çalışmaların birinci aşamasında iki farklı membran çözeltisi (Toluen-Aliquat336 ve Kerosen-D2EHPA) kullanılarak Cd(II) için DSM optimizasyonu yapılmıştır. DSM sisteminde sıyırma çözeltisi özellikleri, sıyırma çözeltisi derişimi, besleme çözeltisinde asit derişimi, besleme çözeltisinde pH, başlangıç Cd(II) derişimi, akış hızı ve taşıyıcı derişimi parametreleri incelenerek optimum çalışma koşulları belirlenmiştir.

6.1.1 Sıyırma Çözeltisi Özelliklerinin Etkisi

Çalışmalarda kullanılan toluen apolar solvent, taşıyıcı olarak kullanılan Aliquat336 ise katyonik bir taşıyıcıdır ve Aliquat336 apolar solventleri tercih etmektedir (Hasdemir et al. 2002). Kerosen ise D2EHPA' nın dimerizasyonu için uygun bir solvent olduğundan taşıma etkinliği yüksektir (Wieczorek and Drapala 2004).

Sıyırma fazının taşınım üzerindeki etkisini belirlemek için daha önceki çalışmalarda kullanılmış olan sıyırma çözeltileri ve farklı asit çözeltileri kullanılmıştır. Bunlar EDTA (Nowier et al. 2000, Altin et al. 2011), H₂SO₄ (Parhi et al. 2009), HCl (Fontas et al. 2006) ve H₃PO₄ (Özgüven 2010) çözeltileridir. DSM sisteminde sıyırma çözeltisi etkisini belirlemek amacıyla Toluen-Aliquat336 membran sıvısının kullanıldığı deneylerde 0.01 M HCl, 0.01 M

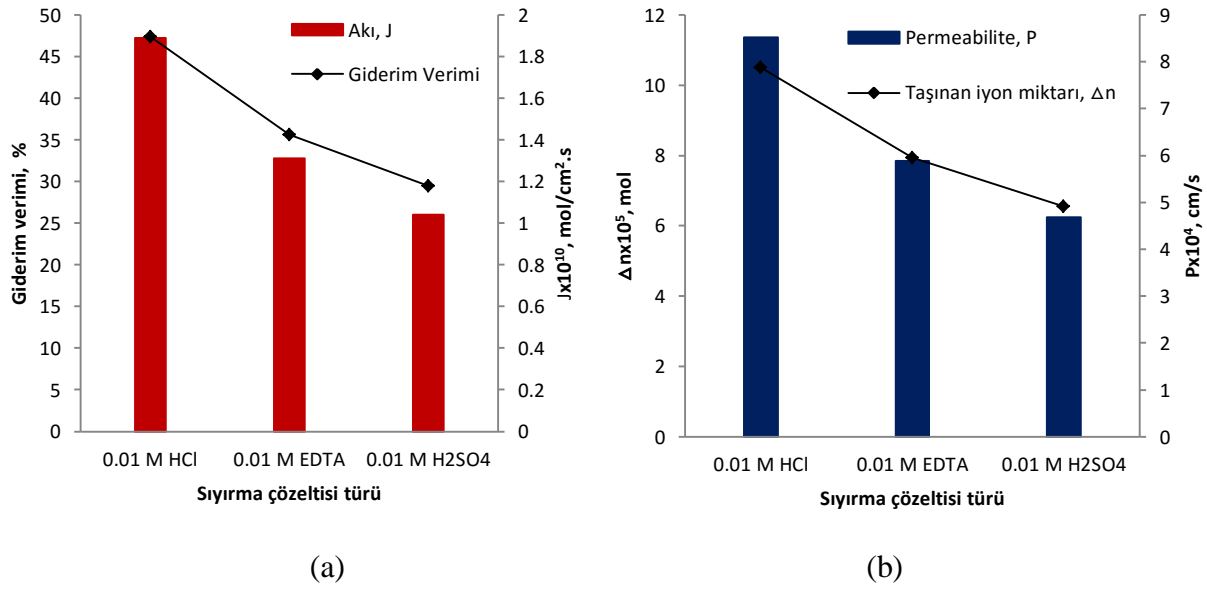
EDTA, 0.01 M H₂SO₄, Kerosen-D2EHPA membran sıvısı için ise 0.01 M HCl, 0.01 M H₃PO₄, 0.01 M H₂SO₄ sıyırma çözeltilerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Toluene-Aliquat336 için, besleme çözeltisi 1 M HCl'de 25 mg/L Cd(II) derişimi, 80 mL/dk. akış hızı, 0.01 M membran çözeltisi derişimi ve PVDF membran desteği ile gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar Şekil 6.1 ve 6.2 a-b'de gösterilmektedir. Kerosen-D2EHPA için, besleme çözeltisi destile suda 25 mg/L Cd(II) derişimi, 80 mL/dk. akış hızı, 0.01 M membran çözeltisi derişimi ve PVDF membran desteği ile gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar ise Şekil 6.3 ve 6.4 a-b'de gösterilmektedir. Kerosen-D2EHPA ve Toluene Aliquat336 membran çözeltileri ile farklı sıyırma çözeltisi türleri için hesaplanan akı (J), permeabilite (P), giderim verimi (%SP) ve taşınan iyon miktarı (Δn) değerleri Çizelge 6.1'de yer almaktadır.



Şekil 6.1 Toluene-Aliquat336 için farklı sıyırma çözeltileri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değışimi

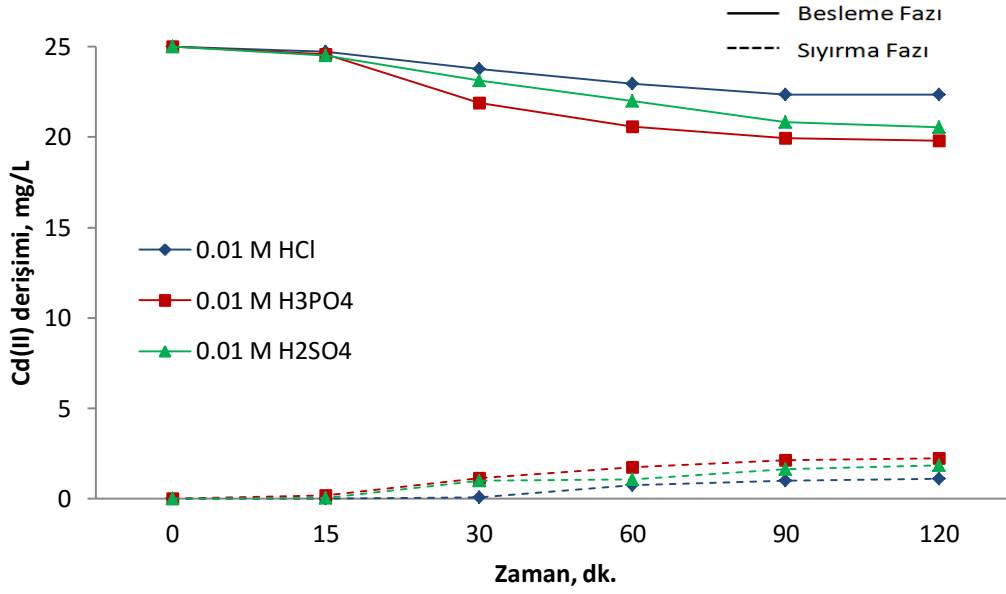
Deneyisel çalışmada Aliquat336 içeren toluenden oluşan membran çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda Cd(II) taşınımı, besleme/membran (B/M) arayüzeyinde Cd(II)-Aliquat336 kompleksinin oluşmasına ve kompleksin membrandan difüzyonuna bağlıdır. Membran/sıyırma (M/S) arayüzeyinde ise Cl⁻ iyonları ile CdCl₃⁻ ve CdCl₄²⁻'nin yer değışirmesine bağlıdır. Farklı sıyırma çözeltileri ile yapılan Cd(II) giderimi deneylerinde Toluene/Aliquat membran çözeltisi için HCl>EDTA>H₂SO₄ sıralaması elde edilmiştir. Besleme çözeltisinde bulunan Cl⁻ iyonları ve çözeltinin pH değeri B/M ara yüzeyinde (3.17) ve (3.18) tepkimelerine göre CdCl₃⁻ ve CdCl₄²⁻ kompleks oluşumunu sağlar. Sıyırma

çözeltisinde bulunan Cl^- ise, M/S ara yüzeyinde $(\text{R}_4\text{N})_2\text{CdCl}_4$ kompleksindeki CdCl_4^{2-} ve CdCl_3^- 'nin Cl^- iyonları ile yer değiştirmesini destekleyebilir. Bu nedenle sıyırma fazında HCl kullanılması yapısında bulunan Cl^- iyonları nedeniyle diğer sıyırma çözeltilerine göre ara yüzey tepkimelerinin gerçekleşmesinde kolaylık sağlamış olabilir. Sonuç olarak HCl sıyırma çözeltisi ile besleme fazında kadmiyumun alınması ve sıyırma fazında kadmiyumun taşınmasında diğer çözeltilere göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan çalışmalarda optimum sıyırma çözeltisi 0.01 M HCl olarak belirlenmiştir.



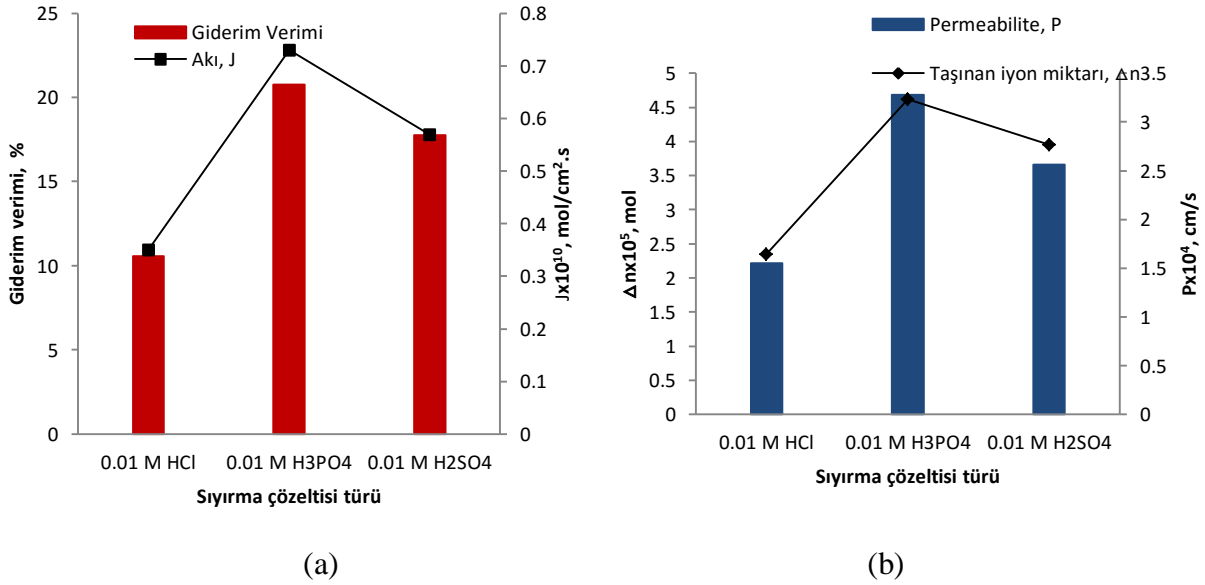
Şekil 6.2 Toluen-Aliquat336 için farklı sıyırma çözeltileri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi

En iyi kadmiyum taşınımının elde edildiği HCl'in sıyırma çözeltisi olarak kullanıldığı deneylerde giderim verimi, akı, taşınan iyon miktarı ve permeabilite değerleri de yüksektir. Akı değerinde HCl için yüksek değerlerin elde edilmesi kadmiyum taşınımının dolayısıyla taşınan iyon miktarının arttığına da bir göstergesidir. HCl, EDTA, H₂SO₄ sıyırma çözeltileri ile gerçekleştirilen deneylerde giderim verimleri sırasıyla %47.36, %35.64, %29.48 olarak bulunmuştur. Yapılan deneysel çalışmalarda EDTA için H₂SO₄'e göre daha iyi giderim veriminin elde edilmesi ise EDTA'nın Cd(II) ile kompleks yapabilme yeteneğinden kaynaklandığı söylenebilir (Altın vd. 2009).



Şekil 6.3 Kerosen-D2EHPA için farklı sıyırma çözeltileri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi

D2EHPA içeren kerosenin membran çözeltileri olarak kullanıldığı deneylerde ise, en iyi Cd(II) taşınımı H₃PO₄ sıyırma çözeltilerinde elde edilmiştir. Cd(II) iyonlarının sıyırma çözeltilerine taşınma sıralaması H₃PO₄>H₂SO₄>HCl şeklindedir. Bu durum sıyırma çözeltilerinde bulunan H⁺ iyonlarının sayısı ile ilişkili olabilir.



Şekil 6.4 Kerosen-D2EHPA için farklı sıyırma çözeltileri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi

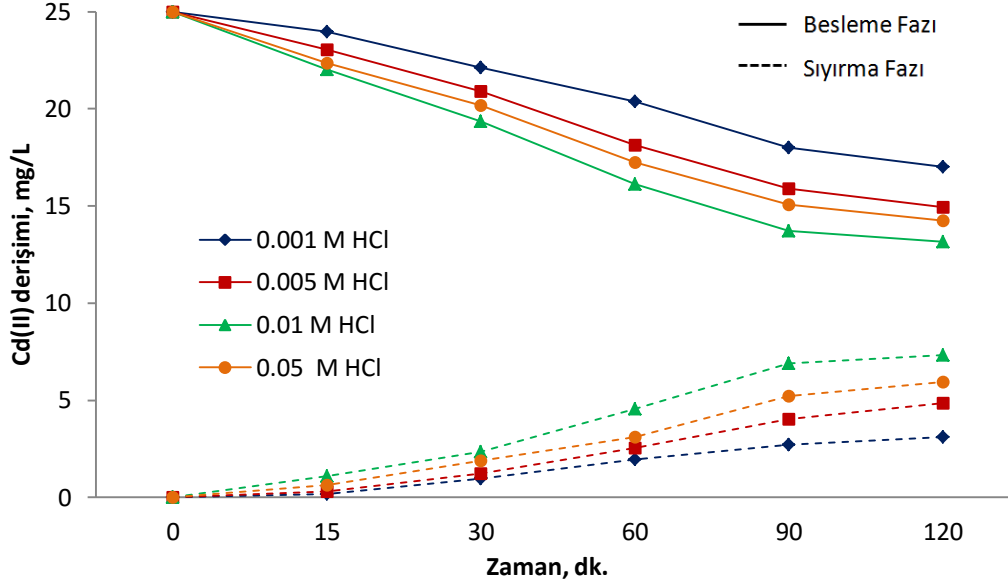
Çizelge 6.1 Farklı sıyırma çözelti türleri için hesaplanan akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı değerleri

<i>Membran Çözültisi</i>	<i>Sıyırma Çözültisi (M)</i>	<i>Jx10¹⁰ (mol/cm².s)</i>	<i>Px10⁴ (cm/s)</i>	<i>%SP</i>	<i>Δnx10⁵ (mol)</i>
Toluen- Aliquat336	0.01 M HCl	1.89	8.52	47.36	10.5
	0.01 M EDTA	1.31	5.89	35.64	7.93
	0.01 M H ₂ SO ₄	1.04	4.68	29.48	6.55
Kerosen- D2EHPA	0.01 M HCl	0.35	1.55	10.56	2.35
	0.01 M H ₃ PO ₄	0.73	3.28	20.76	4.62
	0.01 M H ₂ SO ₄	0.57	2.56	17.76	3.95

H₃PO₄'ün sıyırma çözeltisi olduğu deneylerde Cd(II) gideriminin fazla olmasının yanı sıra, taşınan iyon miktarı, giderim verimi, akı ve dolayısıyla permeabilite değerlerinde de diğer sıyırma türlerine göre yüksek değerler elde edilmiştir. Ayrıca Toluen-Aliquat336 çözeltisine göre Kerosen-D2EHPA için daha düşük giderim verimleri elde edilmiştir. Benzer bir sonuç Altin vd. (2011) tarafından yapılan ekstraksiyon deneylerinde de elde edilmiştir. Söz konusu çalışmada Toluen-Aliquat336 için ekstraksiyon verimi %70 iken, Kerosen-D2EHPA için bu değer daha düşük bulunmuştur.

6.1.2 Sıyırma Çözeltisi Derişiminin Etkisi

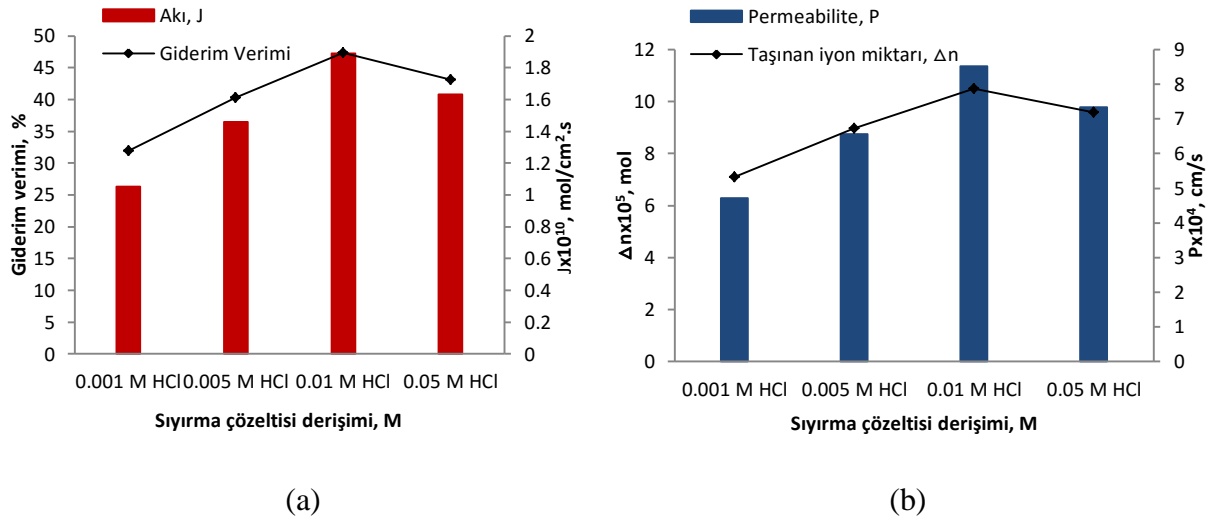
Sıyırma çözeltisi olarak kullanılan HCl, EDTA, H₂SO₄'ün 0.001, 0.005, 0.01 ve 0.05 M derişimlerinde Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için deneysel çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarda besleme çözeltisi 1 M HCl'de 25 mg/L Cd(II), membran desteği PVDF, akış hızı 80 mL/dk. olarak alınmıştır. Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi ile gerçekleştirilen çalışmalarda HCl'in farklı derişimleri kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 6.5 ve Şekil 6.6 a-b'de gösterilmektedir. EDTA sıyırma çözeltileri ile gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları Şekil 6.7 ve Şekil 6.8 a-b'de, H₂SO₄ sıyırma çözeltilerinin farklı derişimleri kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları ise Şekil 6.9 ve 6.10 a-b'de gösterilmektedir.



Şekil 6.5 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak HCl'nin farklı derişimleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi

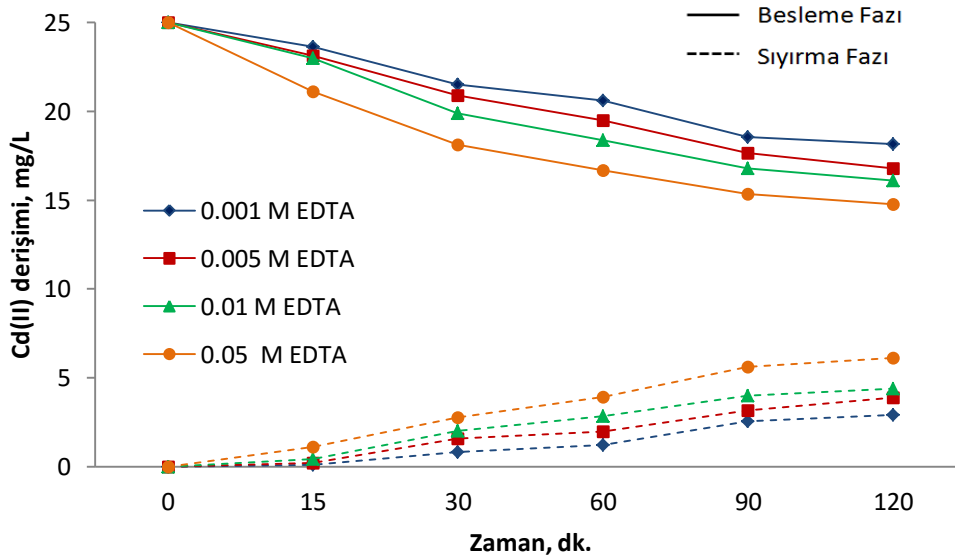
Yapılan alışmalarda HCl sıyırma çözeltisi kullanıldığında, 0.001-0.01 M aralığında HCl derişimi arttıkça taşınım veriminde artış gözlemlenirken, 0.05 M HCl değerinde taşınım veriminde bir miktar azalma görölmektedir. Sıyırma fazında HCl özeltisinin kullanılması nedeniyle Cl⁻ iyonlarının fazla olması, M/S ara yüzeyinde CdCl₄²⁻ kompleksi ile Cl⁻ iyonlarının yer değiştirmesini kolaylaştırmış olabilir. Cd(II) taşınımı sırasında sıyırma özeltisi M/S ara yüzey tepkimeleri ile daha fazla Cl⁻ kazanmış ve sıyırma çözeltisindeki Cl⁻ derişimi başlangıç değerine göre artmıştır. Yüksek Cl⁻ derişimleri taşınım sırasında Cl⁻ alımını zorlaştıracalığından taşınım verimini düşürmüş olabilir. Benzer bir sonuç, Parhi vd. (2009) tarafından yapılan destekli sıvı membran kullanarak seyreltik çözeltiden kadmiyum ekstraksiyonu çalışmasında da elde edilmiştir. Yapılan alışmada H₂SO₄ sıyırma çözeltisi derişimi arttıkça akıda artış elde edildiği, ancak belirli bir değerden sonra artışın durduğu belirtilmiştir.

HCl'in farklı sıyırma çözeltisi derişimleri ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, giderim verimi, akı, taşınan iyon miktarı ve permeabilite değerleri hesaplanmıştır. 0.001 M, 0.005 M, 0.01 M, 0.05 M HCl derişim değerlerinde giderim verimleri sırasıyla %31.96, %40.32, %47.36 ve %43.08 olarak bulunmuştur. 0.001 M HCl'den 0.01 M HCl değerine kadar tüm değerlerde artış elde edilirken 0.05 M HCl derişim değerinde azalma tespit edilmiş ve optimum HCl sıyırma çözeltisi derişimi 0.01 M HCl olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.6 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak HCl'nin farklı derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değışimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değęerlerinin değışimi

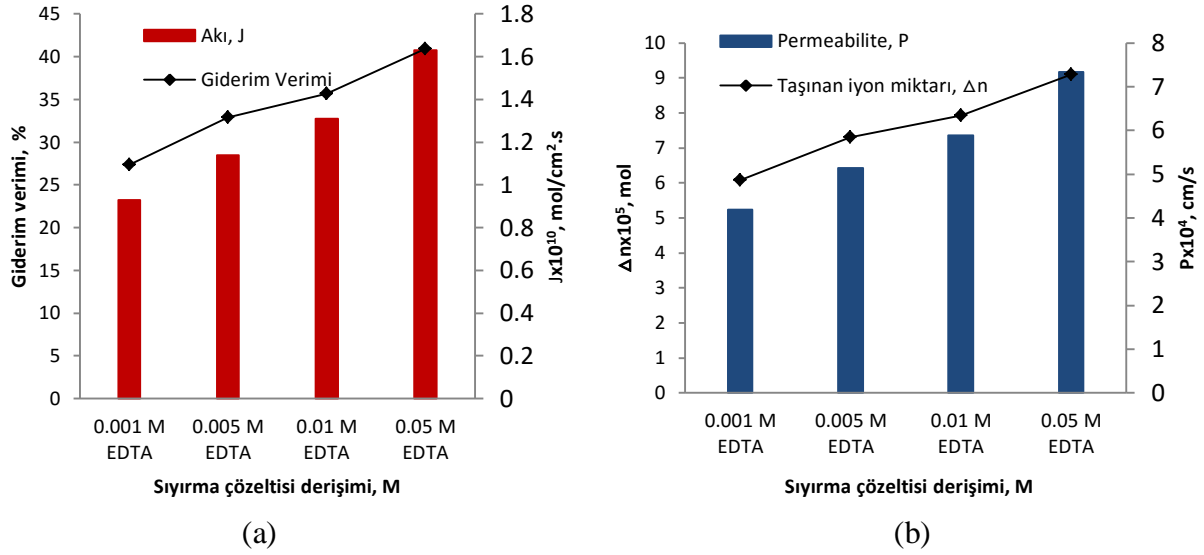
Yapılan çalışmalar sonucunda sıyırma çözeltisinde Cl⁻ iyonlarının artışı belirli bir yere kadar taşınımı desteklemiştir. 0.05 M HCl derişiminde Cd(II) iyonlarının besleme fazından sıyırma fazına taşınımı azalmış ve optimum sıyırma çözeltisi 0.01 M HCl olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.7 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak EDTA'nın farklı derişimleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değışimi

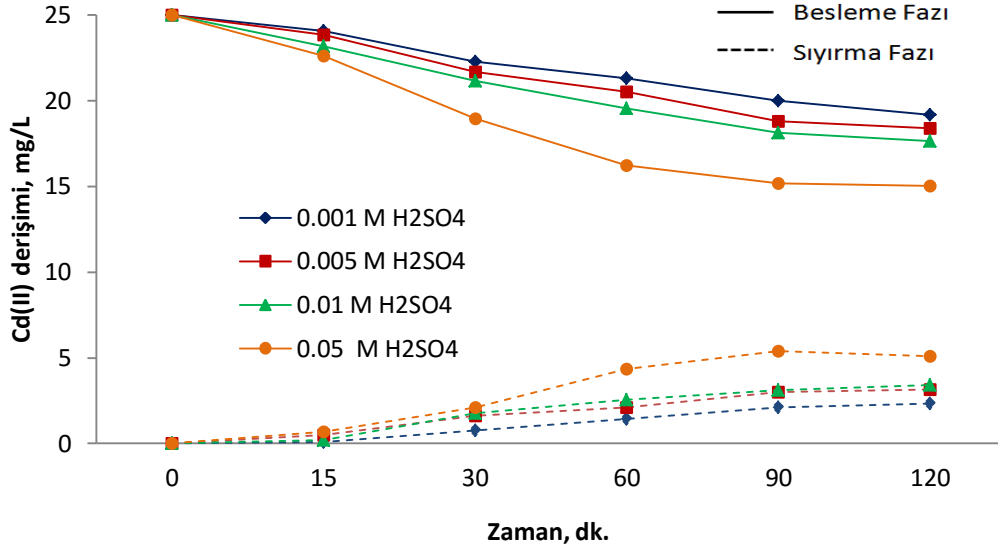
Sıyırma çözeltisi olarak farklı derişimlerde EDTA'nın kullanıldığı deneylerde, EDTA derişimi arttıkça kadmiyum taşınımında artış meydana gelmiş ve optimum EDTA derişimi

0.05 M olarak belirlenmiştir. Sıyırma çözeltisinde derişimin artması ve EDTA'nın Cd(II) 'yi kompleks yapabilme yeteneğinden dolayı M/S ara yüzeyinde gerçekleşen tepkimeleri kolaylaştırmış olabilir. (Altın vd. 2009). Ayrıca sıyırma çözeltisinde Cl⁻ bulunmaması M/S arayüzeyinden taşınan Cl⁻ derişiminin sıyırma fazına kolaylıkla geçebilmesini sağlamış olabilir.



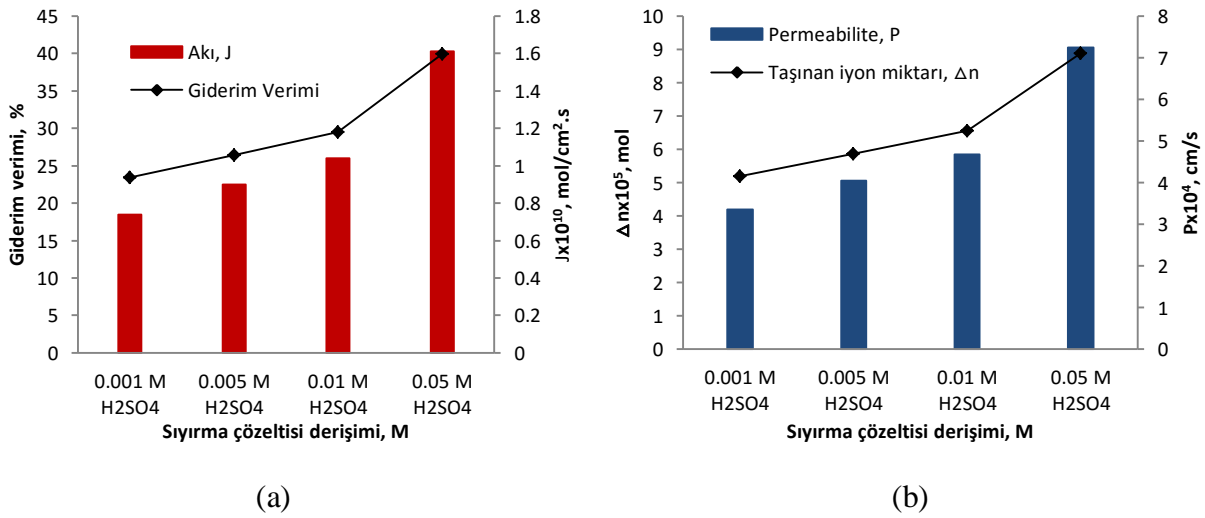
Şekil 6.8 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak EDTA'nın farklı derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değışimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değışimi

Sıyırma çözeltisinde EDTA'nın farklı derişimleri kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde derişim değeri arttıkça giderim verimi, akı, taşınan iyon miktarı, permeabilite değerlerinde de artış görölmektedir. Hesaplanan permeabilite değerleri 0.001M, 0.005 M, 0.01 M, 0.05 M EDTA için sırasıyla 4.19×10^{-4} , 5.14×10^{-4} , 5.89×10^{-4} , 7.33×10^{-4} cm/s olarak bulunmuştur. Elde edilen değerlerde de göröldüğü gibi en yüksek permeabilite değeri 0.05 M EDTA değerinde elde edilmiştir. Sıyırma çözeltisinde başlangıçta Cl⁻ iyonlarının bulunmaması Cd-taşıyıcı kompleksinden Cd(II) iyonlarının serbest kalarak sıyırma fazına taşınmasını desteklemiş ve derişim arttıkça B/M ve M/S ara yüzeyinde gerçekleşen tepkimelerin devamlılığı sağlanmış olabilir.



Şekil 6.9 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak H₂SO₄'ün farklı derişimleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi

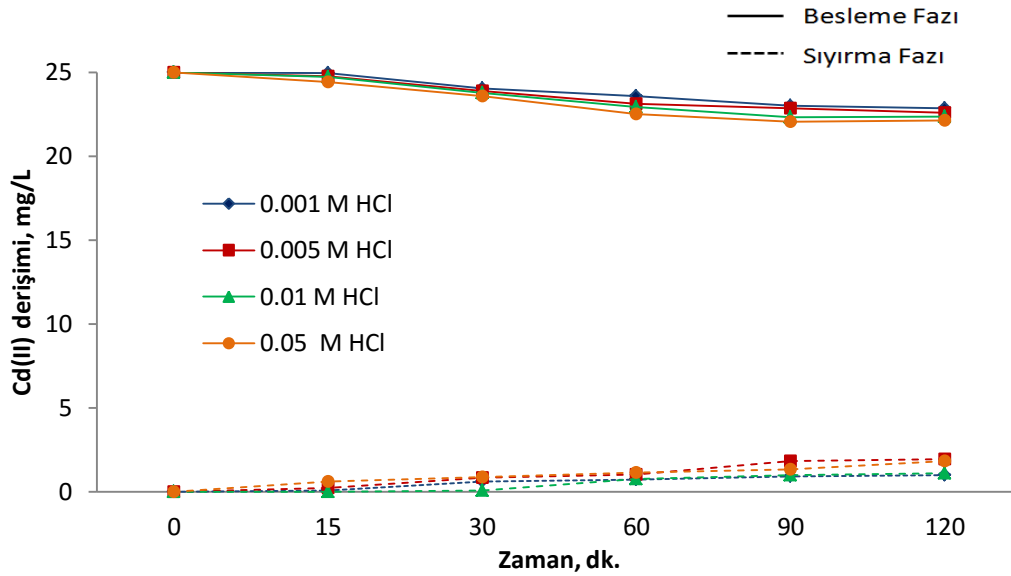
H₂SO₄ sıyırma çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda 0.05 M H₂SO₄ derişiminde en iyi Cd(II) taşınımı elde edilmiştir. Sıyırma çözeltisindeki H⁺ derişiminin artması M/S ara yüzeyine gelen (R₄N)₂CdCl₄ kompleksinden, CdCl₄²⁻'ü ayırmada kolaylık sağlamış ve sıyırma çözeltisinde derişim değerinin artması M/S ara yüzey tepkimelerini kolaylaştırarak Cd(II) taşınımını artırmış olabilir. Ayrıca yukarıda belirtildiği gibi sıyırma çözeltisinde Cl⁻ bulunmaması Cl⁻ iyonlarının derişim farkından dolayı geçişini kolaylaştırmış olabilir.



Şekil 6.10 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak H₂SO₄'ün farklı derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi

Yapılan çalışmalarda sıyırma çözeltisi olarak H_2SO_4 kullanıldığında derişim değeri arttıkça akı, giderim verimi, taşınan iyon miktarı ve permeabilite değerlerinin arttığı tespit edilmiş ve 0.05 M H_2SO_4 derişimi optimum değer olarak belirlenmiştir.

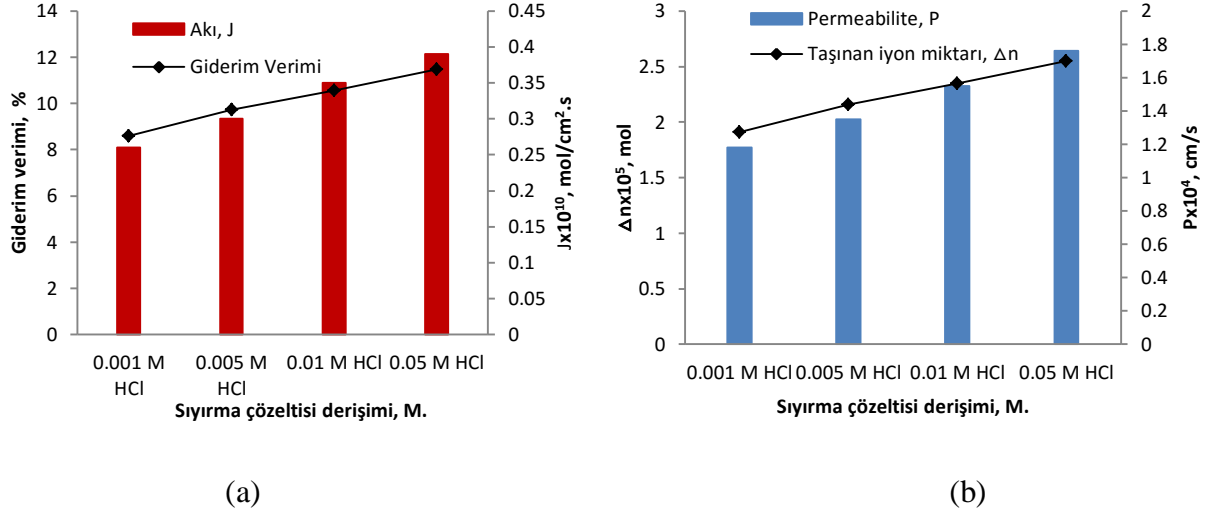
Sıyırma çözeltisi olarak kullanılan HCl, H_3PO_4 , H_2SO_4 'ün 0.001, 0.005, 0.01 ve 0.05 M derişimlerinde ve Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda, besleme çözeltisi destile suda 25 mg/L Cd(II), membran desteği PVDF, akış hızı 80 mL/dk., membran çözeltisi derişimi 0.01 M olarak alınmıştır. HCl sıyırma çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalara ait sonuçlar Şekil 6.11 ve 6.12 a-b'de gösterilmektedir. H_3PO_4 kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalara ait sonuçlar Şekil 6.13 ve 6.14 a-b, H_2SO_4 kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar ise Şekil 6.15 ve 6.16a-b'de gösterilmektedir. Farklı sıyırma çözeltisi derişimlerinde hesaplanan akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı değerleri ise Çizelge 6.2'de gösterilmektedir.



Şekil 6.11 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak HCl'in farklı derişimleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değışimi

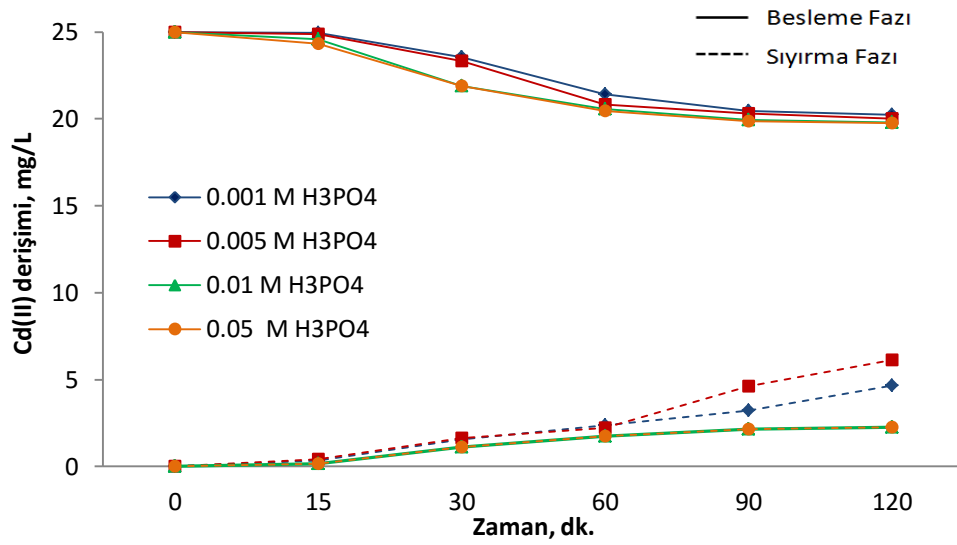
Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi kullanılarak, sıyırma fazında HCl'in farklı derişimlerinin Cd(II) giderimine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda birbirine yakın değerler elde edilmesine rağmen derişim değeri arttıkça taşınımın bir miktar arttığı tespit edilmiştir. Derişim değerinin artması M/S ara yüzeyinde bulunan kompleksin sıyırma

çözeltisinde H^+ iyonlarını almasını ve metal iyonlarını sıyırma fazına bırakmasını kolaylaştırmış olabilir.

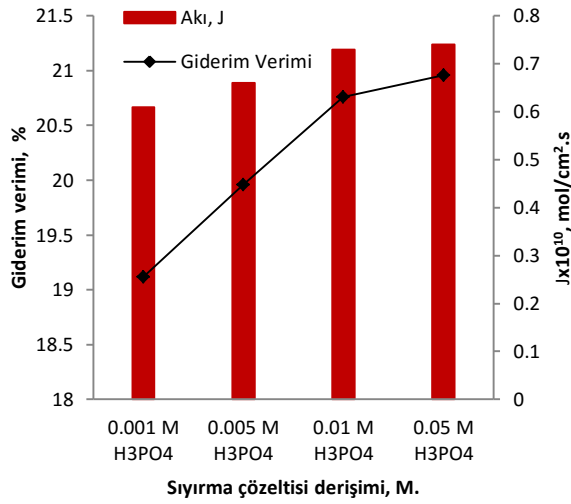


Şekil 6.12 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak HCl'in farklı derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değışimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değęerlerinin değışimi

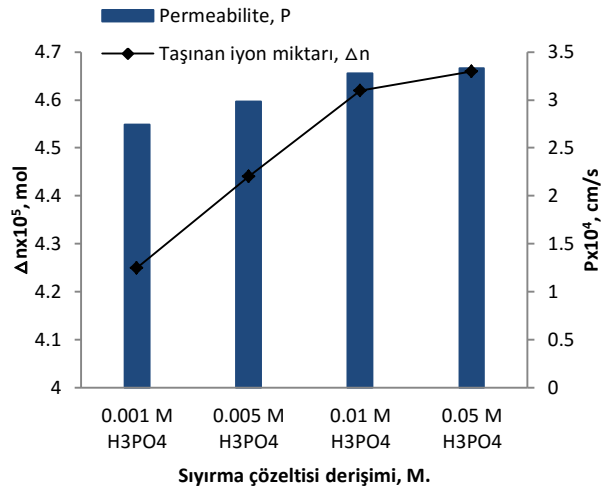
Sıyırma çözeltisinde HCl derişim değęerinin artması besleme fazından sıyırma fazına taşınan Cd(II) derişimini artırmış ve dolayısıyla akı, giderim verimi, taşınan iyon miktarı ve permeabilite değęerleri de artış göstermiştir.



Şekil 6.13 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak H₃PO₄'ün farklı derişimleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değışimi



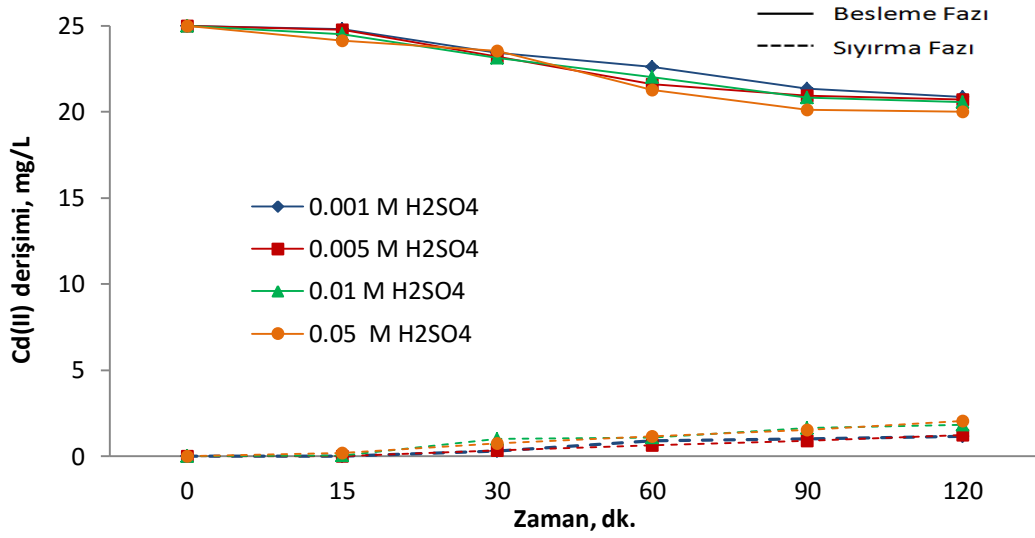
(a)



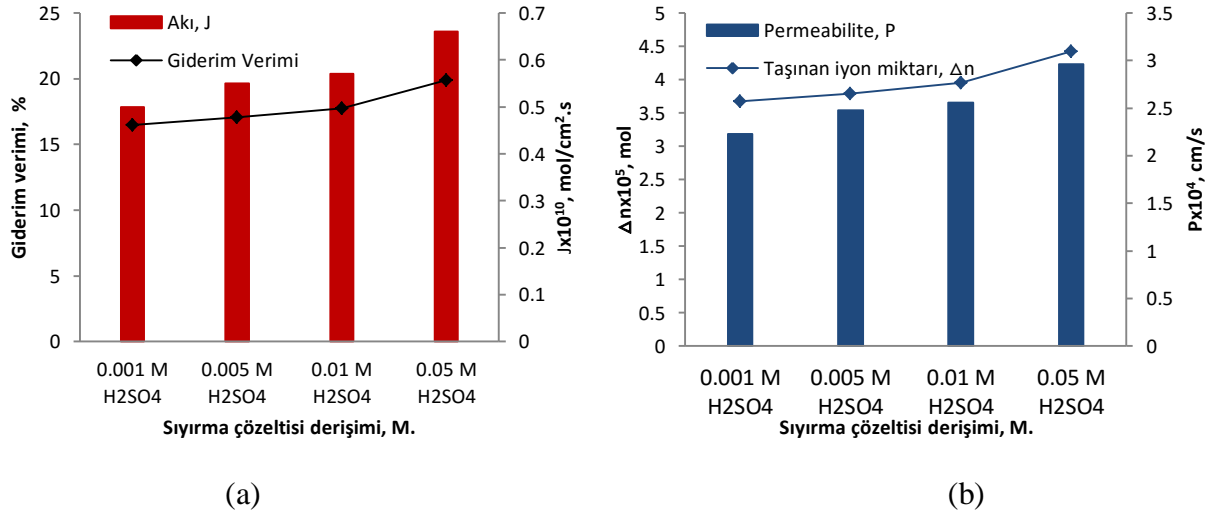
(b)

Şekil 6.14 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak H₃PO₄'ün farklı derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değışimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değeri değerlerinin değışimi

Sıyırma çözeltisi olarak H₃PO₄'ün farklı derişim değeri değerlerinin kullanıldığı deneylerde optimum sıyırma çözeltisi 0.05 M H₃PO₄ olarak belirlenmiştir. B/M ara yüzeyinde kadmiyum ile kompleks yapan taşıyıcı membran boyunca difüzlendikten sonra, M/S ar yüzeyinde kadmiyum serbest hale geçerek sıyırma arayüzeyinden sıyırma tarafındaki difüzyon tabakasından çözelti içine difüzlendir. H₃PO₄ derişiminin artırılması membran/sıyırma arayüzeyinde oluşan kompleksin H⁺ iyonlarını almasını ve metali bırakmasını kolaylaştıracağından taşınım verimini de artırmaktadır (Ata 2005). Ayrıca artan H₃PO₄ derişimi ile birlikte akı, permeabilite, taşınan iyon miktarı ve giderim verimi değeri de artış göstermiştir. Sonuç olarak sıyırma çözeltisindeki H⁺ derişiminin artması membran/sıyırma arayüzeyinde meydana gelen tepkimeleri kolaylaştırmış, kadmiyumun çözelti içine difüzyonu kolaylaştırmıştır.



Şekil 6.15 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak H₂SO₄'ün farklı derişimleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi



Şekil 6.16 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için sıyırma çözeltisi olarak H₂SO₄'ün farklı derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi

Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi kullanılarak gerçekteştirilen çalışmalarda, H₂SO₄ sıyırma çözeltisinin farklı derişimlerinde yürütölen çalışmalarda artan derişimlerde Cd(II) taşınımının arttığı belirlenmiştir. Sıyırma çözeltisinde H₂SO₄ derişiminin artması M/S ara yüzeyinde meydana gelen tepkimeleri kolaylaştırmış olabilir. Ayrıca artan H₂SO₄ derişimiyle %SP, J, P, Δn değerlerinde artış gözlemlenmiş ve H₂SO₄ sıyırma çözeltisi için optimum derişim değeri 0.05 M olarak belirlenmiştir.

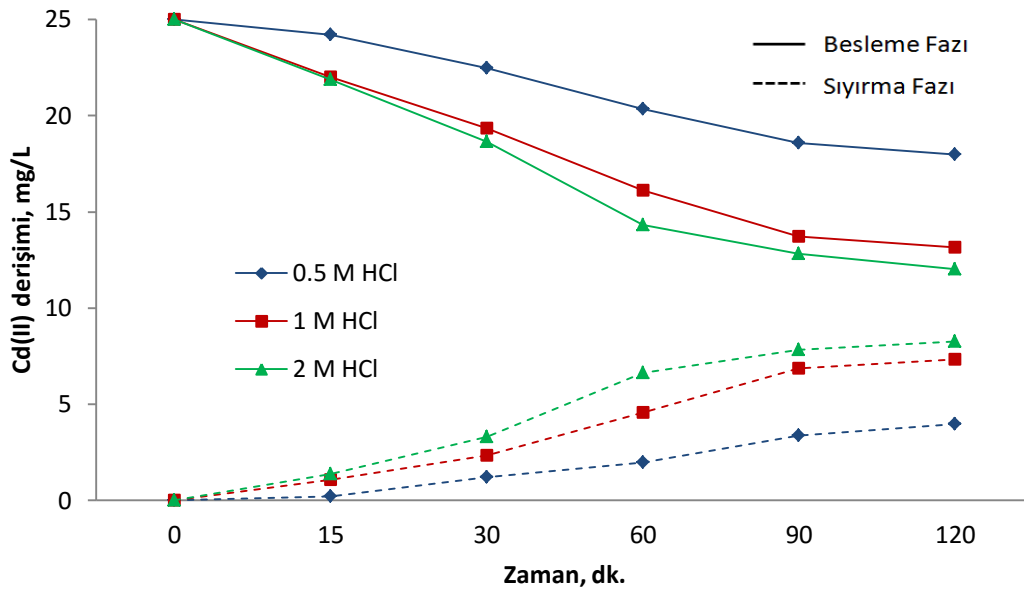
Çizelge 6.2 Farklı sıyırma çözeltisi hesaplanan akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı değerleri

<i>Membran Çözeltisi</i>	<i>Sıyırma Çözeltisi (M)</i>	<i>Jx10¹⁰ (mol/cm².s)</i>	<i>Px10⁴ (cm/s)</i>	<i>%SP</i>	<i>Δnx10⁵ (mol)</i>
Toluen- Aliquat336	0.001 M HCl	1.05	4.72	31.96	7.11
	0.005 M HCl	1.46	6.57	40.322	8.97
	0.01 M HCl	1.89	8.52	47.36	10.5
	0.05 M HCl	1.63	7.33	43.08	9.58
Toluen- Aliquat336	0.001 M EDTA	0.93	4.19	27.36	6.08
	0.005 M EDTA	1.14	5.14	32.86	7.31
	0.01 M EDTA	1.31	5.89	35.64	7.93
	0.05 M EDTA	1.63	7.33	40.93	9.10
Toluen- Aliquat336	0.001 M H ₂ SO ₄	0.75	3.36	23.40	5.20
	0.005 M H ₂ SO ₄	0.90	4.05	26.40	5.87
	0.01 M H ₂ SO ₄	1.04	4.68	29.48	6.56
	0.05 M H ₂ SO ₄	1.61	7.24	39.96	8.89
Kerosen-D2EHPA	0.001 M HCl	0.26	1.18	8.60	1.91
	0.005 M HCl	0.30	1.35	9.72	2.16
	0.01 M HCl	0.35	1.55	10.56	2.35
	0.05 M HCl	0,39	1.76	11.48	2.55
Kerosen-D2EHPA	0.001 M H ₃ PO ₄	0.61	2.74	19.12	4.25
	0.005 M H ₃ PO ₄	0.66	2.98	19.96	4.44
	0.01 M H ₃ PO ₄	0.73	3.28	20.76	4.62
	0.05 M H ₃ PO ₄	0.74	3.33	20.96	4.66
Kerosen-D2EHPA	0.001 M H ₂ SO ₄	0.50	2.23	16.48	3.67
	0.005 M H ₂ SO ₄	0.55	2.48	17.04	3.79
	0.01 M H ₂ SO ₄	0.57	2.56	17.76	3.95
	0.05 M H ₂ SO ₄	0.66	2.96	19.88	4.42

Çizelge 6.2’den de görüldüğü gibi Kerosen-D2EHPA membran sıvısında Toluen-Aliquat336 membran sıvısına göre daha düşük giderim verimi değerleri elde edilmiştir. Kerosen-D2EHPA membran sıvısı kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde en iyi giderim verimi %20.96 ile 0.05 M H₃PO₄ derişiminde, Toluen- Aliquat336 için ise %47.36 giderim verimi ile 0.01 M HCl derişiminde elde edilmiştir.

6.1.3 Besleme Çözeltisinde Asit Derişiminin Etkisi

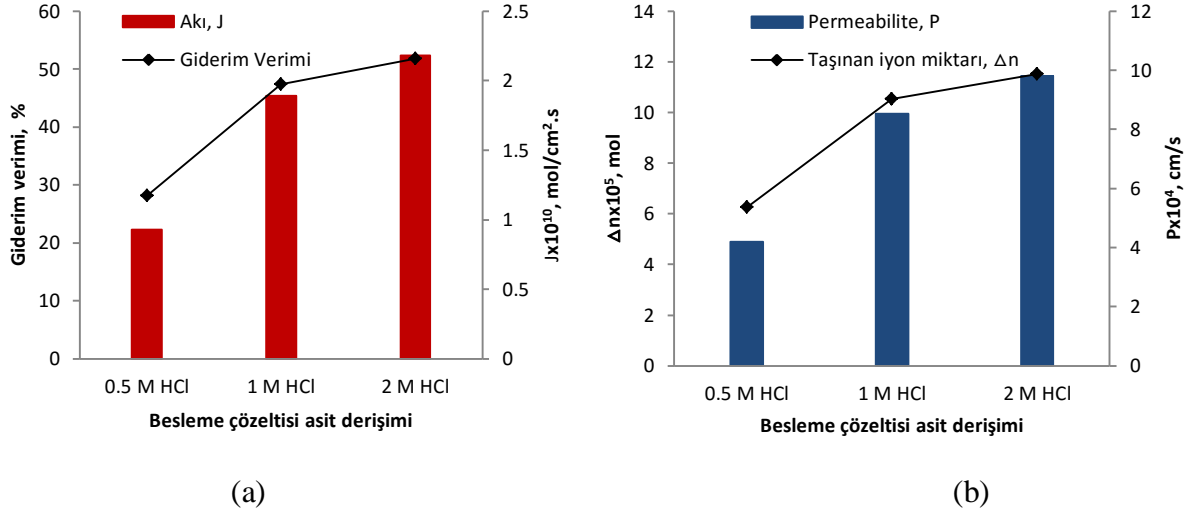
Besleme fazındaki HCl derişiminin kadmiyum taşınımına etkisini incelemek amacıyla 0.5 M, 1 M ve 2 M HCl derişimlerinde çalışmalar yürütülmüştür. Besleme çözeltisi 25 mg/L Cd(II) derişimi, sıyırma çözeltisi 0.01 M HCl derişimi, 80 mL/dk. akış hızı, PVDF membran desteği ve 0.01 M Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar Şekil 6.17 ve 6.18 a-b’ de gösterilmektedir. Farklı besleme çözeltisi asit derişimlerinde hesaplanan akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı değerleri ise Çizelge 6.3’ te belirtilmektedir.



Şekil 6.17 Farklı besleme çözeltisi asit derişimleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi

Yapılan deneyler sonucunda besleme fazında HCl derişimi arttıkça Cd(II) iyonlarının taşınımında artış meydana gelmiş ve en iyi giderim besleme fazı asit derişimi 2 M HCl değerinde elde edilmiştir. Besleme çözeltisinde bulunan Cl⁻ iyonları ve çözeltinin pH değeri B/M ara yüzeyinde CdCl₃⁻ ve CdCl₄²⁻ kompleks oluşumunu sağlamaktadır. Dolayısıyla B/M

ara yüzeyinde Cd-Aliquat336 metal-taşıyıcı kompleksi de artmaktadır. Bu nedenle HCl derişiminin artması ile Cd(II) iyonlarının taşınımının da paralel olarak artırdığı söylenebilir.



Şekil 6.18 Farklı besleme çözeltisi asit derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değışimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değışimi

Çizelge 6.3 Toluen- Aliquat336 membran çözeltisi kullanılarak farklı besleme çözeltisi asit derişimlerinde hesaplanan akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı

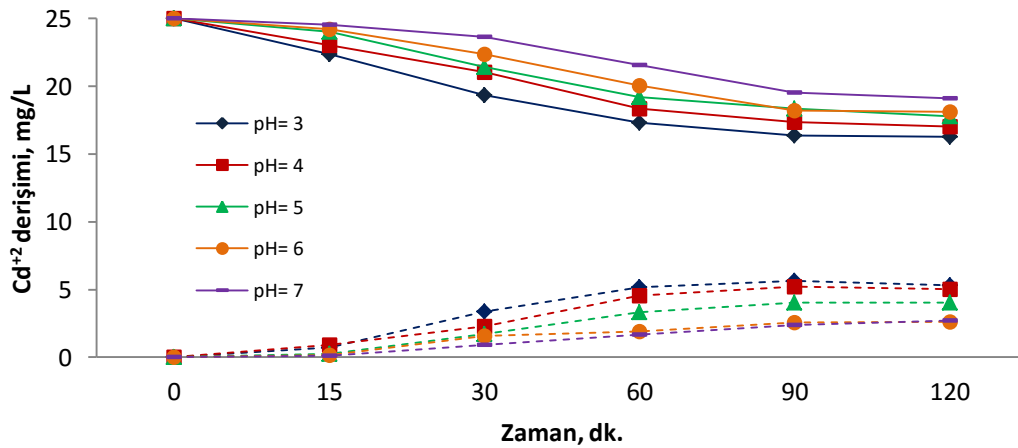
Besleme Çözeltisi Asit Derişimi(M)	$J \times 10^{10}$ (mol/cm ² .s)	$P \times 10^4$ (cm/s)	%SP	$\Delta n \times 10^5$ (mol)
0.5 M HCl	0.93	4.20	28.12	6.25
1 M HCl	1.89	8.52	47.36	10.5
2 M HCl	2.18	9.80	51.84	11.5

Yapılan çalışmalarda giderim verimi, akı, taşınan iyon miktarı ve permeabilite değerlerinde besleme fazı asit derişimi arttıkça artış tespit edilmiştir. Besleme çözeltisinde bulunan Cl⁻ iyonları B/M ara yüzeyinde CdCl₃⁻ ve CdCl₄²⁻ kompleks oluşumunu sağlamaktadır. Yapılan çalışmada HCl derişiminin artışı, kompleksleşme reaksiyonlarının oluşumunu desteklemiş ve sistemin verimini artırmıştır. Ayrıca Şekil 3.11'de de görüldüğü üzere farklı HCl derişimlerinde Cd(II) türleri farklılık göstermekte ve derişim değeri arttıkça CdCl₄²⁻ derişimi

artmaktadır. Dolayısıyla artan CdCl_4^{2-} kompleksi ile B/M ara yüzeyindeki metal-taşıyıcı kompleks oluşumu da artmaktadır.

6.1.4 Besleme Çözeltisinde pH'ın Etkisi

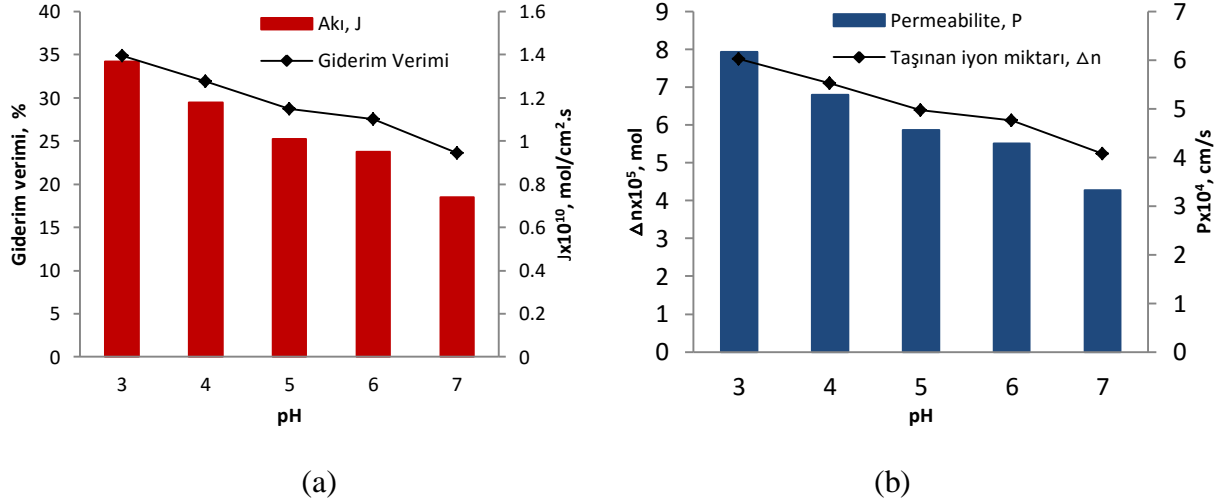
Besleme çözeltisinde pH'ın Cd(II) taşımına etkisini incelemek amacıyla 3-4-5-6-7 pH değerlerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Toluen-Aliquat336 membran sıvısı kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda besleme fazı olarak 0.01 M NaCl kullanılmıştır. Her iki solvent-taşıyıcı türü için, besleme çözeltisinde pH ayarlamaları HCl ve NaOH çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Toluen-Aliquat336 membran sıvısı ile gerçekleştirilen çalışmalarda, besleme çözeltisi 0.01 M NaCl'de 25 mg/L Cd(II) derişimi, 80 mL/dk. akış hızı, 0.01 M HCl sıyırma çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışma sonuçları Şekil 6.19 ve 6.20 a-b'de gösterilmektedir. Kerosen-D2EHPA kullanılarak gerçekleştirilen pH çalışmalarında 25 mg/L Cd(II) derişimi, 80 mL/dk. akış hızı, 0.01 M membran çözeltisi ve 0.05 M H_3PO_4 sıyırma çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı değerleri Çizelge 6.4'de yer almaktadır.



Şekil 6.19 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için farklı pH değerleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi

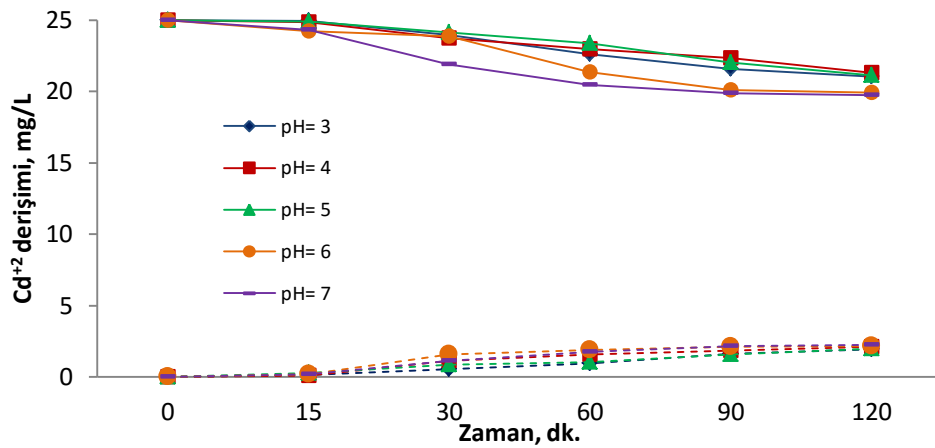
Yapılan çalışma sonucunda 3, 4, 5, 6, 7 pH değerlerinden en iyi verim Toluen-Aliquat336 için pH=3 değerinde elde edilmiştir. Klorür içeren ortamlarda Cd(II) ortamın pH değerine bağlı olarak farklı türler oluşturur (Altın 2016). Ortamın pH ve Cl^- miktarına bağlı olarak B/M

arayüzeyinde kompleksleşme reaksiyonları gerçekleşmektedir. Toluen-Aliquat336 membran çözeltisinde H^+ iyonlarının artışı B/M arayüzeyinde meydana gelen kompleksleşme reaksiyonlarını desteklemiş olabilir.

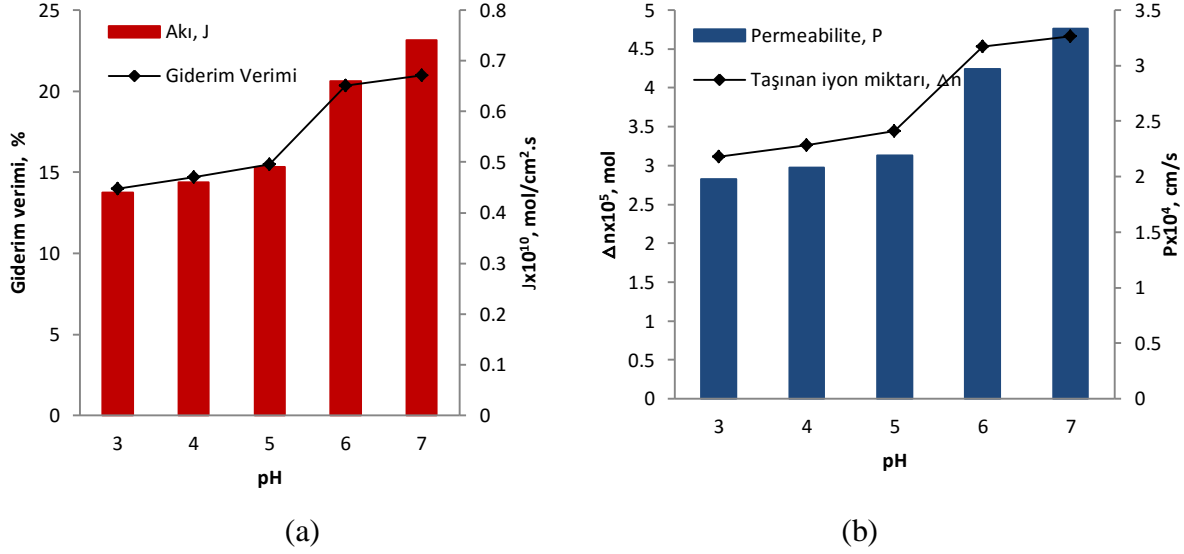


Şekil 6.20 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için farklı pH değerleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi

Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde, pH değeri azaldıkça akı, giderim verimi, permeabilite ve taşınan iyon miktarı değerleri artmıştır. Yapılan çalışma ile H^+ iyonlarının artışının B/M ara yüzeyinde gerçekleşen tepkimeleri kolaylaştırdığı ve ortamın pH değerinin kompleksleşme reaksiyonlarını önemli derecede etkilediği söylenebilir.



Şekil 6.21 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için farklı pH değerleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi



Şekil 6.22 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için farklı pH değerleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi

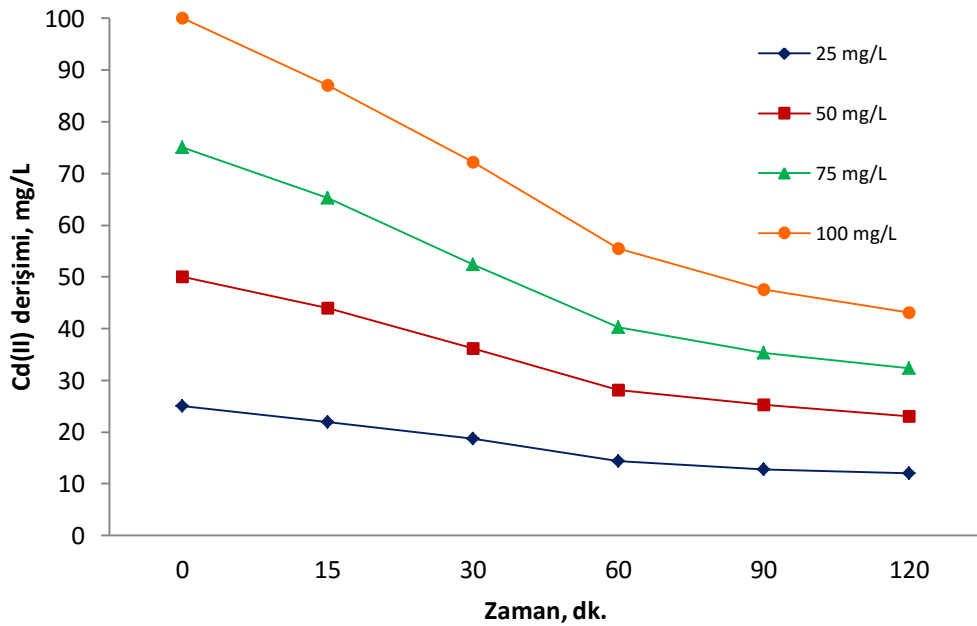
Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda 3, 4, 5, 6, 7 pH değerlerinde Cd(II) taşınımında birbirine yakın değerler bulunmuş ve optimum değer pH=7 olarak belirlenmiştir. Kerosen-D2EHPA için pH'ın artması ile besleme-membran arayüzeyinde taşıyıcının çözünmesinin arttığı ve böylelikle kadmiyum taşıyıcı kompleksinin ve kadmiyum gideriminin arttığı söylenebilir. pH çalışmalarında Toluene-Aliquat336 ve Kerosen-D2EHPA membran çözeltileri karşılaştırıldığında ise en iyi verim Toluene-Aliquat336 membran çözeltisinde elde edilmiştir.

Çizelge 6.4 Besleme çözeltisinde farklı pH değerleri için hesaplanan akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı

Membran Çözeltisi	Besleme Çözeltisinde pH	$J \times 10^{10}$ (mol/cm ² .s)	$P \times 10^4$ (cm/s)	%SP	$\Delta n \times 10^5$ (mol)
Toluene- Aliquat336	3	1.37	6.17	34.88	7.76
	4	1.18	5.29	31.92	7.10
	5	1.01	4.56	28.76	6.40
	6	0.95	4.29	27.52	6.12
	7	0.74	3.33	23.60	5.25
Kerosen-D2EHPA	3	0.44	1.98	14.00	3.11
	4	0.46	2.08	14.68	3.26
	5	0.49	2.19	15.48	3.44
	6	0.66	2.79	20.36	4.53
	7	0.74	3.33	20.96	4.66

6.1.5 Başlangıç Cd(II) Derişiminin Etkisi

Başlangıç Cd(II) derişiminin taşınımına etkisini incelemek amacıyla 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L ve 100 mg/L başlangıç Cd(II) derişim değerlerinde çalışmalar yapılmıştır. Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için akış hızı 80 mL/dk., membran çözeltisi derişimi 0.01 M, PVDF membran desteği ve sıyırma çözeltisi derişimi 0.01 M HCl ile gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar Şekil 6.23 ve 6.24 a-b’de yer almaktadır. Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için 80 mL/dk. akış hızı, 0.01 M membran çözeltisi derişimi, PVDF membran desteği ve 0.05 M H₃PO₄ sıyırma çözeltisi derişimi ile gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar Şekil 6.25 ve 6.26 a-b’ de gösterilmektedir. Başlangıç metal derişimi değerleri için hesaplanan akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı değerleri ise Çizelge 6.5’te gösterilmektedir.

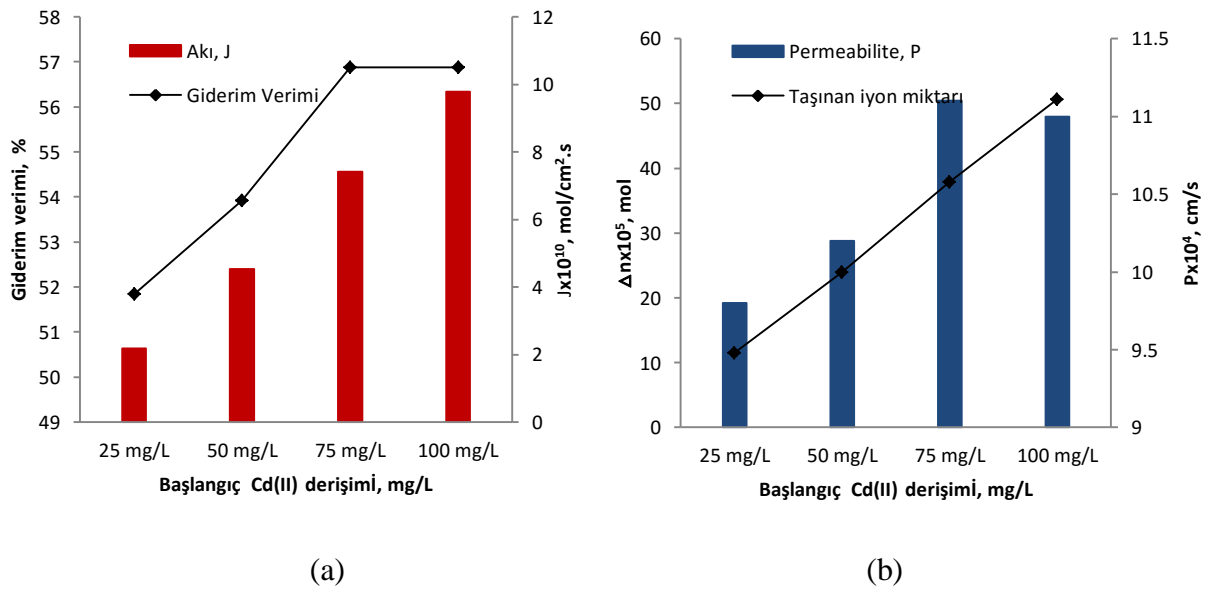


Şekil 6.23 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için besleme çözeltisinde farklı başlangıç metal derişimleri kullanıldığında Cd(II)’nin zamanla değışimi

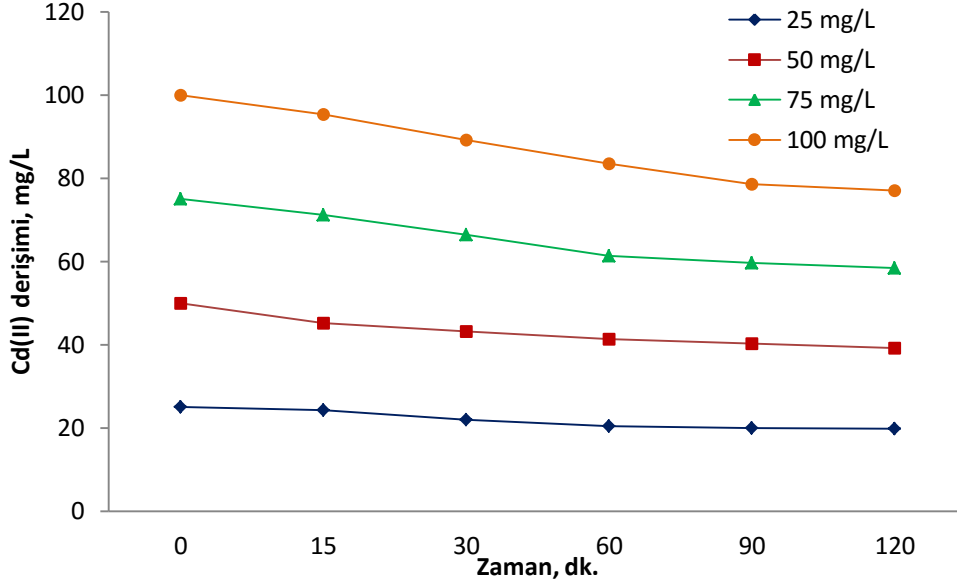
Yapılan çalışmada 25, 50, 75, 100 mg/L başlangıç kadmiyum derişim değerlerinde çalışmalar yürütülmüş ve Toluen-Aliquat 336 membran çözeltisi için derişim değeri arttıkça 75 mg/L derişim değeri kadar giderim veriminde artış tespit edilmiştir. Daha sonraki derişim değeri Cd(II) taşınımının sabit olduğu görülmüştür. Besleme-membran ara yüzeyinde kadmiyum derişimi arttıkça, ara yüzey kimyasal tepkimesi de orantılı olarak artmaktadır.

Böylelikle Cd(II) taşınımında da artış elde edilmiştir. 75 mg/L derişim değerinden sonra giderim veriminde sabit sonuçların elde edilmesinin sebebi daha sonraki artışlarda Cd(II) taşıyıcı kompleksinin doygunluğa ulaşmasından kaynaklı olduğu söylenebilir. Elde edilen sonuçlara göre optimum değer 75 mg/L olarak belirlenmiştir.

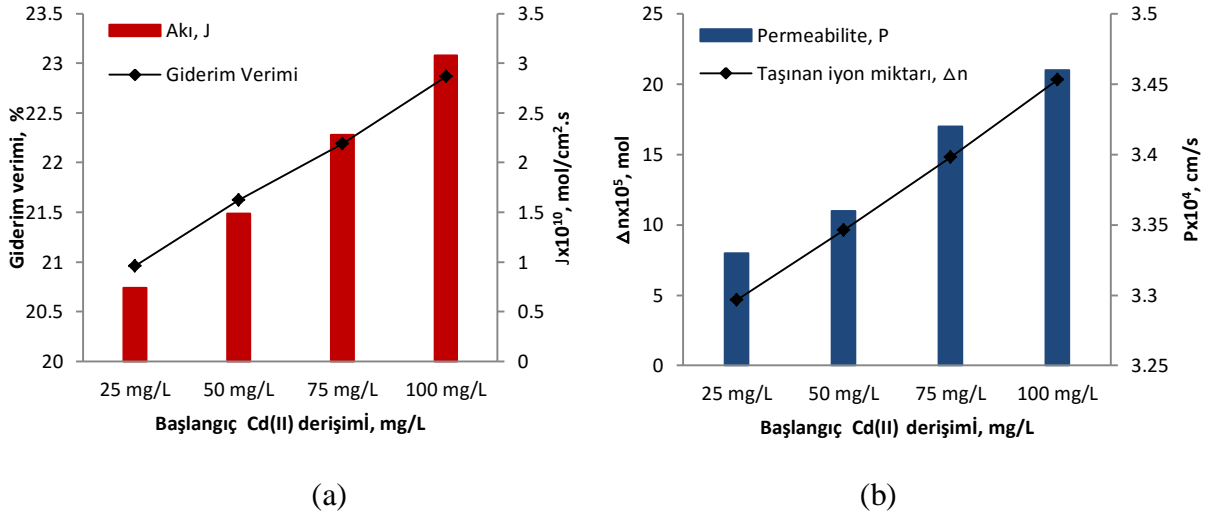
25, 50, 75, 100 mg/L başlangıç Cd(II) derişimleriyle yürütölen çalışmalarda giderim verimi, taşınan iyon miktarı ve permeabilite değerlerinde optimum değer 75 mg/L olarak belirlenmiştir. 100 mg/L başlangıç derişiminde ise en yüksek akı değeri elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda çözönen derişimiyle orantılı olarak çözöcü akısı artmıştır. Bu çalışmaya benzer olarak Mortaheb 2010, DSM sisteminde kadmiyum giderimi çalışmasında, başlangıç kadmiyum derişimlerinde artan derişimler ile (konsantrasyon itici gücü artırdığından) hem başlangıç hem de ortalama giderim akı değerlerinin arttığını belirtmiştir. Bununla birlikte giderim verimi başta artış gösterirken daha sonra azalma göstermiştir. Buna benzer sonuçlar diğer çalışmalarda da görölmektedir (Alonso 2006, Parhi, 2009, Breembroek et al. 1998).



Şekil 6.24 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için besleme çözeltisinde farklı başlangıç metal derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değışimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değışimi



Şekil 6.25 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için besleme çözeltisinde farklı başlangıç metal derişimleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi



Şekil 6.26 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için besleme çözeltisinde farklı başlangıç metal derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi

Kerosen-D2EHPA kullanılarak gerçekteşirilen çalışmalarda 100 mg/L başlangıç Cd(II) derişiminde en iyi taşınım değerleri elde edilmiştir. Besleme-membran ara yüzeyindeki artan kadmiyum derişimi ile ara yüzey kimyasal tepkimesi de artmıştır. Ayrıca artan derişim değerleri ile akı, giderim verimi, taşınan iyon miktarı ve permeabilite değerleri de artış göstermiştir. Toluen-Aliquat336 ve Kerosen-D2EHPA membran çözeltileri

karşılaştırıldığında en en iyi Cd(II) taşınımının Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi ile elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 6.5 Başlangıç metal derişimi değerleri için hesaplanan akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı değerleri

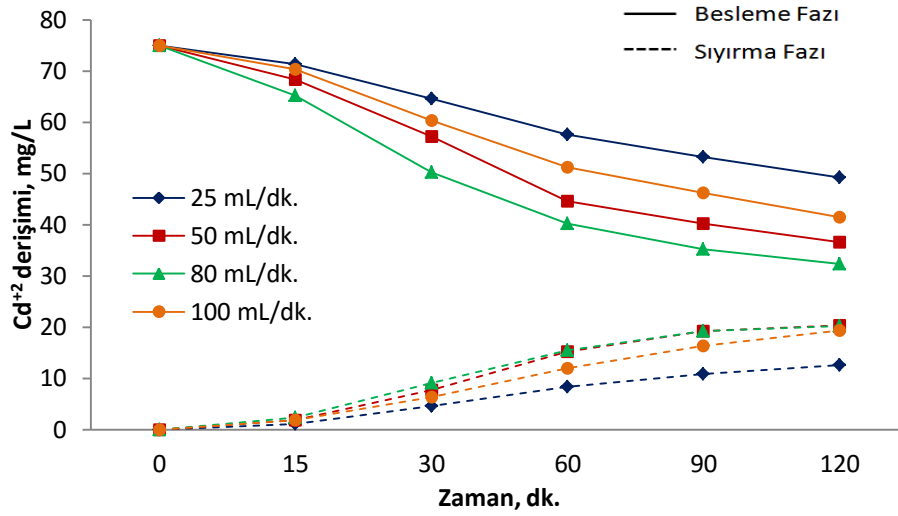
<i>Membran çözeltisi</i>	<i>Başlangıç Metal Derişimi, mg/L</i>	<i>$J \times 10^{10}$ (mol/cm².s)</i>	<i>$P \times 10^4$ (cm/s)</i>	<i>%SP</i>	<i>$\Delta n \times 10^5$ (mol)</i>
Toluen-Aliquat336	25	2.18	9.80	51.84	11.50
	50	4.54	10.2	53.92	24.0
	75	7.41	11.1	56.87	37.9
	100	9.79	11.0	56.89	50.6
Kerosen-D2EHPA	25	0.74	3.33	20.96	4.66
	50	1.49	3.36	21.62	9.62
	75	2.28	3.42	22.19	14.80
	100	3.08	3.46	22.87	20.30

6.1.6 Akış Hızının Etkisi

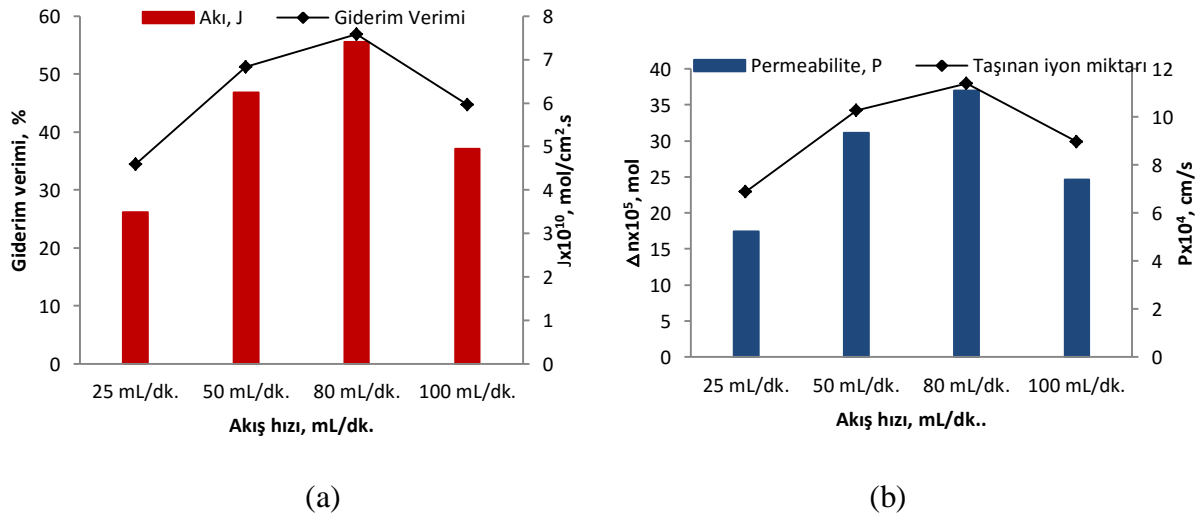
Yapılan çalışmalarda akış hızının kadmiyum giderimi üzerine etkisini incelemek amacıyla 25 mL/dk., 50 mL/dk., 80 mL/dk., 100mL/dk. akış hızlarında çalışmalar yapılmıştır. Toluen-Aliquat336 için 2 M HCl'de 75 mg/L Cd(II) derişim değerinde, 0.01 M HCl sıyırma çözelti derişiminde, 0.01 M membran çözeltisi derişiminde gerçekleştirilen çalışmalara ait sonuçlar Şekil 6.27 ve 6.28 a-b' de gösterilmektedir. Kerosen-D2EHPA için destile suda 100 mg/L Cd(II) derişim değerinde, 0.05 M H₃PO₄ sıyırma çözeltisi derişiminde, 0.01 M membran çözeltisinde gerçekleşen deneylere ait sonuçlar Şekil 6.29 ve 6.30 a-b'de belirtilmektedir. Akış hızı değerleri için hesaplanan akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı değerleri ise Çizelge 6.6'da verilmiştir.

DSM çalışmalarda akış hızı membranda difüzyon sınır tabakasındaki madde taşınımını etkilemesi nedeniyle önemli parametrelerden biri olmuştur. 25 mL/dk., 50 mLdk., 80 mLdk., 100 mLdk. akış hızı değerlerinde yürütülen çalışmalarda Toluen/Aliquat336 için en iyi kadmiyum giderimi 80 mL/dk. akış hızı değerinde elde edilmiştir. Membranın her iki tarafındaki ara yüzey reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi için membran difüzyon sınır tabakasının uygun bir kalınlıkta olması istenir. Yüksek verim için akış hızı, arayüzey tepkimelerinin gerçekleşebileceği kadar yavaş, difüzyon sınır tabakasından madde geçişine direncin en aza indirgenebileceği kadar da hızlı olmalıdır. Yapılan çalışma ile akış hızı

değerlerinin artırılması bir yere kadar taşınımı arttırmış daha sonraki artışlarda ise taşınım azalmıştır.

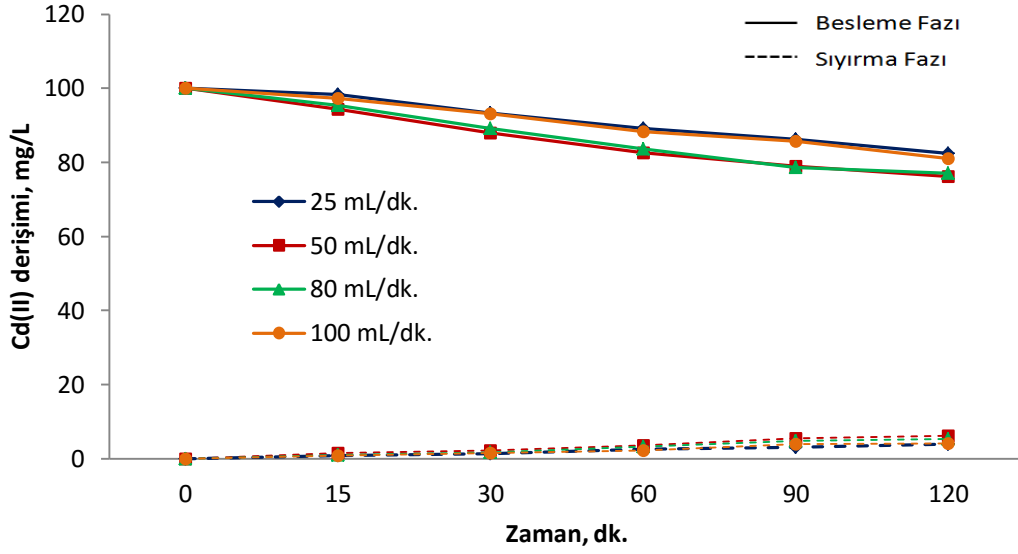


Şekil 6.27 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için besleme çözeltisinde farklı akış hızları kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi

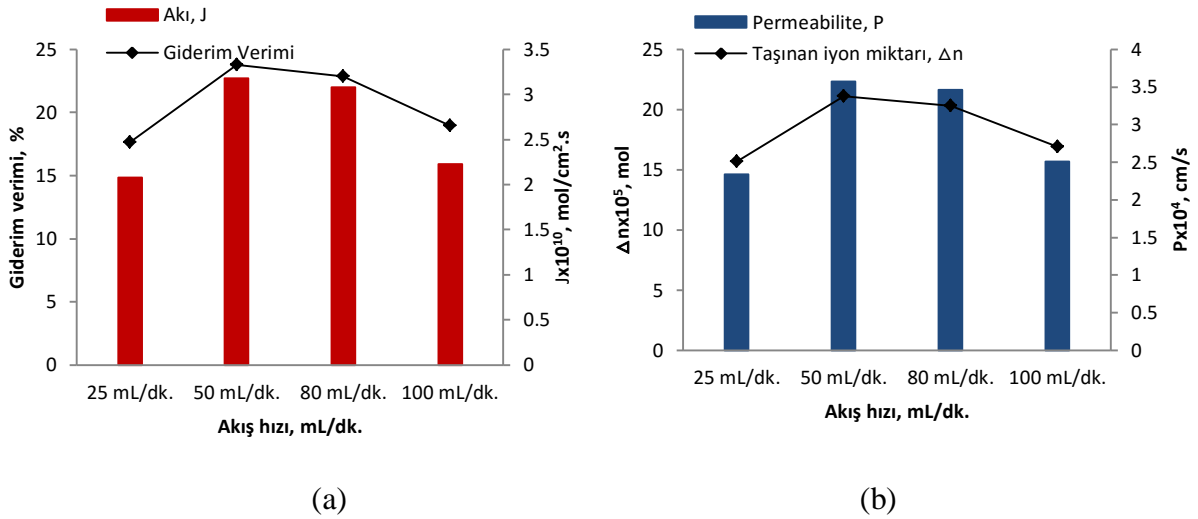


Şekil 6.28 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için besleme çözeltisinde farklı akış hızları kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi

Toluen-Aliquat336 kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde giderim verimi, akı, taşınan iyon miktarı ve permeabilite değerleri de 25mL/dk.'dan 80 mL/dk. debi değerine kadar artış göstermiş daha sonrasında ise azalma meydana gelmiştir. 80 mL/dk. akış hızında membran yüzeyinde tepkimelerin gerçekleşmesinin kolaylaştığı, aynı zamanda difüzyon sınır tabakasının madde geçişine direncinin de bu değerde azaldığı söylenebilir.



Şekil 6.29 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için besleme çözeltisinde farklı akış hızları kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi



Şekil 6.30 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için besleme çözeltisinde farklı akış hızları kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi

Kerosen-D2EHPA solvent taşıyıcı türü için ise 50 mL/dk. akış hızı değeri membran arayüzey tepkimelerinin verimli bir şekilde gerçekteşebilmesi için yeterli olmuştur. Giderim verimi akı, taşınan iyon miktarı ve permeabilite değerleri de 25 mL/dk. değerinden 50 mL/dk. değerine kadar artış gösterirken daha sonraki akış hızlarında bu değerlerde azalma meydana gelmiştir. Bu sonuca benzer olarak Parhi et al. (2009) akış hızının besleme-membran ara yüzeyinde

Cd(II) iyonlarının kalış süresini doğrudan etkilemesi nedeniyle yüksek değerlerde Cd(II) taşınımının azaldığını belirtmişlerdir.

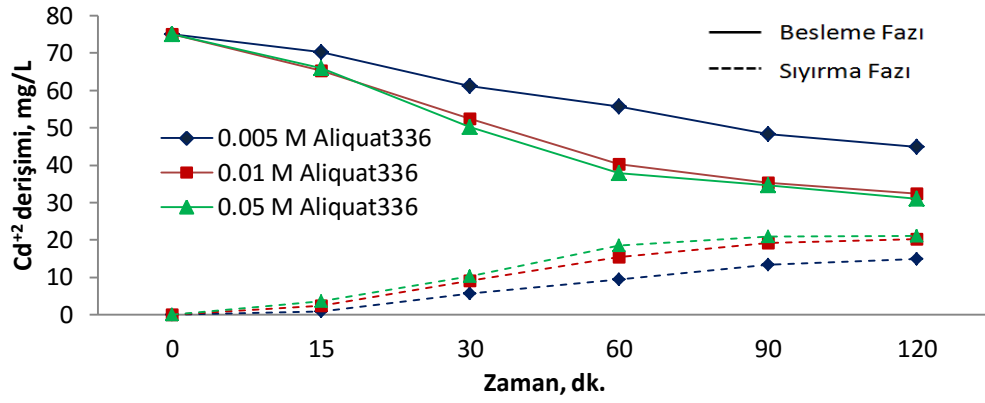
Çizelge 6.6 Akış hızı değerleri için hesaplanan akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı değerleri

<i>Membran çözeltisi</i>	<i>Akış hızı, mL/dk.</i>	<i>$J \times 10^{10}$ (mol/cm².s)</i>	<i>$P \times 10^4$ (cm/s)</i>	<i>%SP</i>	<i>$\Delta n \times 10^5$ (mol)</i>
Toluen-Aliquat336	25	3.49	5.23	34.44	2.30
	50	6.42	9.35	51.31	3.42
	80	7.41	11.2	56.87	3.79
	100	4.94	7.40	44.69	2.98
Kerosen-D2EHPA	25	2.08	2.34	17.64	15.7
	50	3.18	3.57	23.77	21.1
	80	3.08	3.46	22.87	20.3
	100	2.23	2.51	18.97	16.9

Çizelge 6.6’da iki farklı membran çözeltisi kullanılarak akış hızı parametresi için hesaplanan akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı değerleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en iyi Cd(II) taşınımı Kerosen-D2EHPA için 50 mL/dk., Toluen-Aliquat336 için 80 mL/dk. akış hızında elde edilmiştir. Optimum giderim verimi Kerosen-D2EHPA için %23.77, Toluen- Aliquat336 membran çözeltisi için %56.87 olarak bulunmuştur.

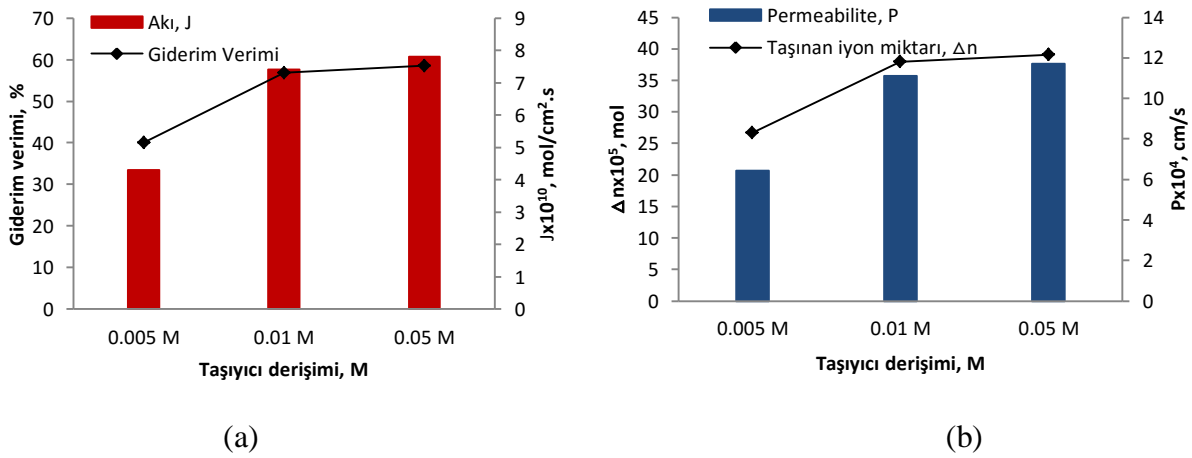
6.1.7 Taşıyıcı Derişiminin Etkisi

Taşıyıcı derişimi destekli sıvı membran çalışmalarında membran sıvısında viskoziteyi etkilediğinden önemle üzerinde durulan parametrelerden biri olmuştur. Destekli sıvı membran sisteminde taşıyıcı derişiminin (0.005 M, 0.01 M, 0.05 M) Cd(II) taşınımı üzerine etkisini incelemek amacıyla çalışmalar yürütülmüştür. Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için 80 mL/dk. akış hızında, 0.01 M HCl sıyırma çözeltisi derişiminde, 2 M HCl’de 75 mg/L Cd(II) derişiminde gerçekleştirilen deneysel çalışma sonuçları Şekil 6.31 ve 6.32 a-b’de yer almaktadır. Kerosen-D2EHPA için 50 mL/dk. akış hızında, 0.05 M H₃PO₄ sıyırma çözeltisi derişiminde, destile suda 100 mg/L Cd(II) derişiminde gerçekleştirilen deneysel çalışma sonuçları Şekil 6.33 ve 6.34 a-b’de gösterilmektedir. Taşıyıcı derişimi değerleri için hesaplanan akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı Çizelge 6.7’de yer almaktadır.



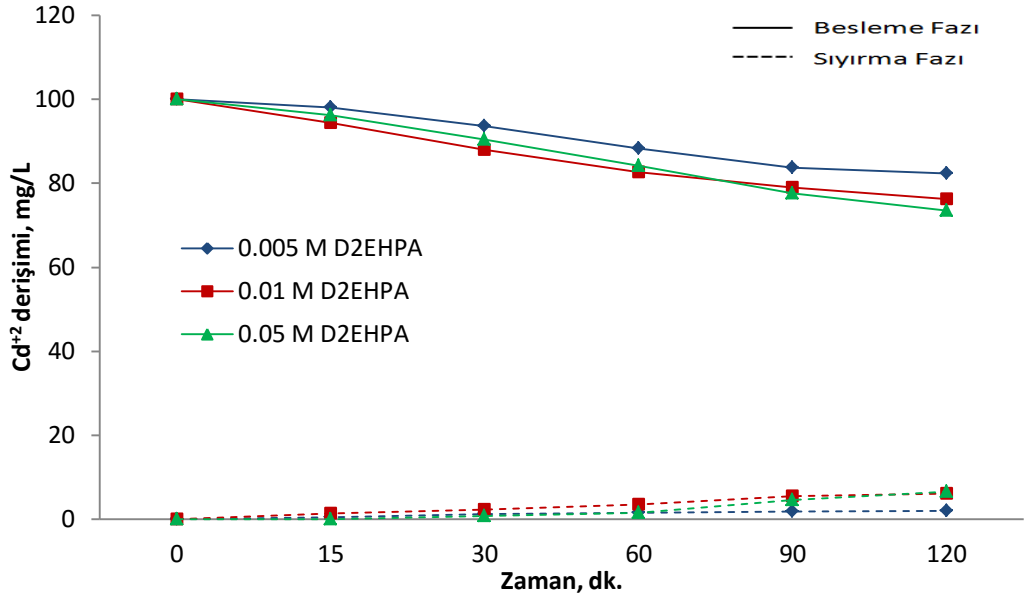
Şekil 6.31 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için farklı taşıyıcı derişimleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değişimi

Yapılan alışmalarda 0.005 M-0.05 M arasında taşıyıcı derişimi arttıkça Cd(II) taşınımında arttığı görülmektedir. Ancak 0.01 M ile 0.05 arasında çok az bir fark bulunmaktadır. Metal-taşıyıcı kompleks oluşumu Cd(II) taşınımını doğrudan etkilemektedir. Düşük taşıyıcı derişimlerinde yeterli metal-taşıyıcı kompleks oluşumu gerçekleşmediğinden taşınımı olumsuz etkilemektedir. Yüksek taşıyıcı derişimlerinde ise hareketliliği engelleyici yüksek vizkositeye ulaşıldığından dolayı taşınım azalmaktadır. Elde edilen deneysel verilere göre taşıyıcı derişimi arttıkça taşınım arttığından dolayı henüz hareketliliği engelleyecek vizkositeye ulaşılmamış olduğu söylenebilir. Ancak artan derişimlerle birbirine yakın sonuçlar elde edilmesi doygunluk değerine yaklaşıldığını göstermektedir. Sonuç olarak 0.05 M taşıyıcı derişimi Aliquat336'nın toluen solventi içinde hareketi için uygun değer olarak belirlenmiştir.

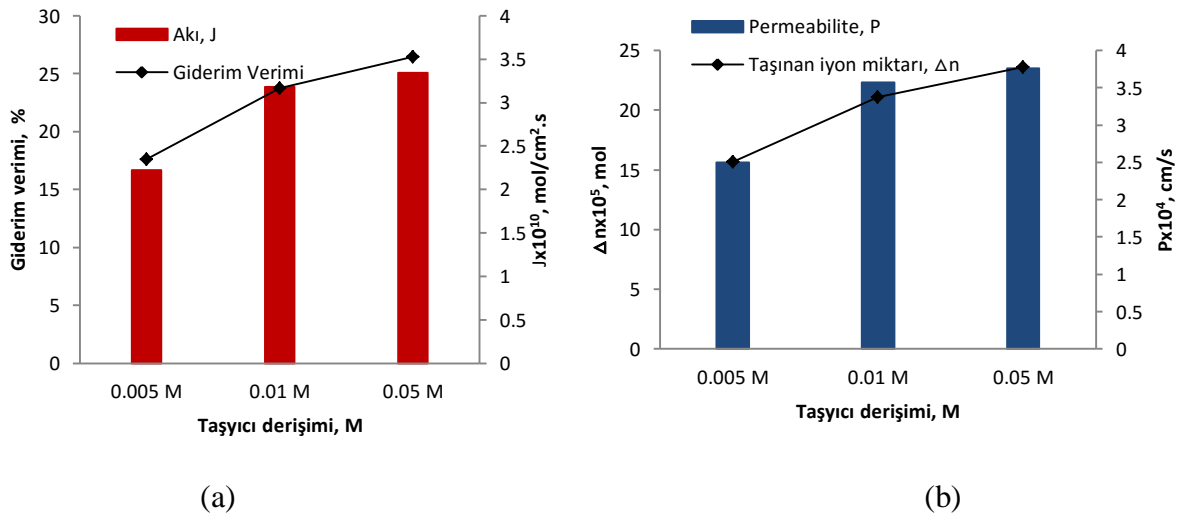


Şekil 6.32 Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi için farklı taşıyıcı derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değişimi b) Taşıyan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değişimi

Yapılan çalışmalarda taşıyıcı derişimi arttıkça giderim verimi, akı, taşınan iyon miktarı ve permeabilite değerlerinde artış elde edilmiştir. DSM sistemlerinde taşıyıcı madde solvent içerisinde bulunmakta ve taşınmada aktif olarak rol almaktadır. Elde edilen sonuçlara göre toluen içerisinde çözünen Aliquat336 taşınımı artırmaktadır.



Şekil 6.33 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için farklı taşıyıcı derişimleri kullanıldığında Cd(II)'nin zamanla değışimi



Şekil 6.34 Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi için besleme çözeltisinde farklı taşıyıcı derişimleri kullanıldığında a) Giderim verimi ve akının değışimi b) Taşınan Cd(II) miktarı ile permeabilite değerlerinin değışimi

Kerosen-D2EHPA membran çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda taşıyıcı derişimi arttıkça Cd(II) taşınımının arttığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte artan derişimlerle birlikte akı, permeabilite, taşınan iyon miktarı ve giderim verimi değerlerinde de artış görülmektedir. Elde edilen sonuçlar hareketliliği engelleyici yüksek vizkositeye ulaşılmadığını göstermektedir. Ayrıca taşıyıcının membran içerisinde rahat hareket edebildiğinin bir göstergesi olabilir (Altın vd. 2009).

Çizelge 6.7 Taşıyıcı derişimi değerleri için hesaplanan akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı

<i>Membran Çözeltisi</i>	<i>Taşıyıcı Derişimi, M</i>	<i>Jx10¹⁰ (mol/cm².s)</i>	<i>Px10⁴ (cm/s)</i>	<i>%SP</i>	<i>Δnx10⁵ (mol)</i>
Toluen-Aliquat336	0.005	4.29	6.43	40.05	26.7
	0.01	7.41	11.10	56.87	37.9
	0.05	7.81	11.70	58.56	39.1
Kerosen-D2EHPA	0.005	2.22	2.50	17.63	15.7
	0.01	3.18	3.57	23.77	21.1
	0.05	3.34	3.76	26.48	23.6

6.1.8. Destekli Sıvı Membranda Kadmiyum Optimizasyonunun Değerlendirilmesi

Destekli sıvı membran prosesi ile yapılan deneysel çalışmaların ardından her bir parametre için belirlenen optimize değerler Çizelge 6.8’de gösterilmektedir. İki farklı membran çözeltisi kullanılarak, DSM taşınımını etkileyen parametrelerin değerlendirildiği optimizasyon çalışmalarında en iyi Cd(II) taşınımına Toluen-Aliquat336 membran çözeltisinde ulaşılmıştır. Bu nedenle hibrit sistem çalışmalarında aşağıda belirtilen optimize değerler ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilecektir.

Çizelge 6.8 DSM prosesinde her bir parametre için belirlenen optimize değerler

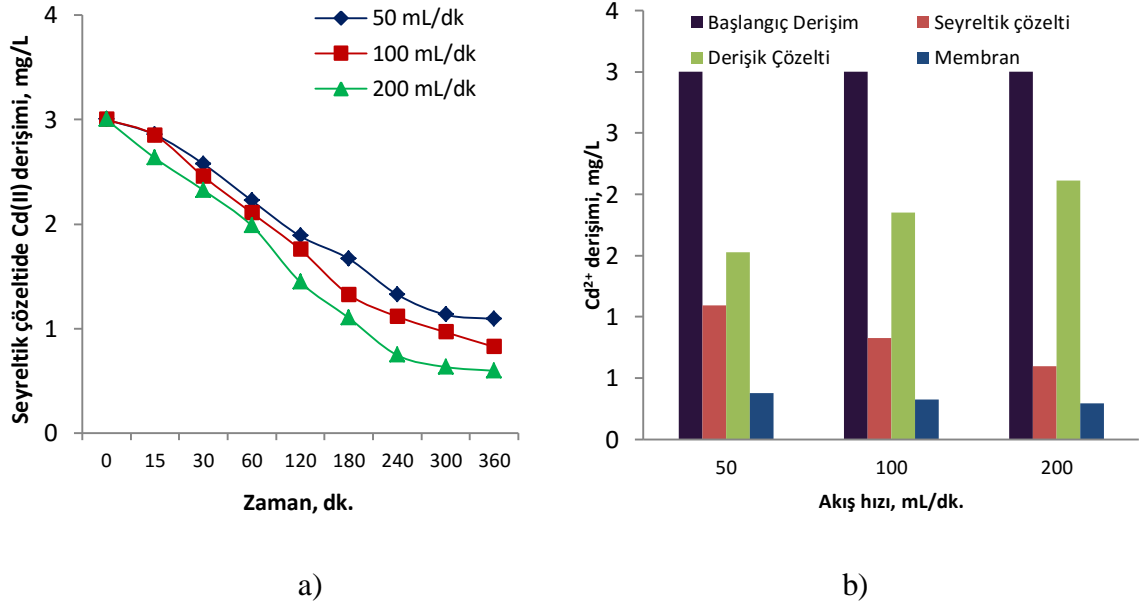
<i>Çalışılan Parametre</i>	<i>Optimize Değer</i>
<i>Sıyırma Çöz. ve Derişimi (M)</i>	0.01 M HCl
<i>Besleme Çözeltisinde Asit Derişiminin Etkisi (M)</i>	2M HCl
<i>Besleme Çözeltisinde pH</i>	3
<i>Başlangıç Cd(II) Derişiminin Etkisi (mg/L)</i>	75 mg/L
<i>Akış Hızının Etkisi (mL/dk.)</i>	80 mL/dk.
<i>Taşıyıcı Derişiminin Etkisi</i>	0.05 M Toluen-Aliquat336

6.2 ELEKTRODİYALİZ PROSESİNİN OPTİMİZASYONU

Destekli sıvı membran için optimum koşullar belirlendikten sonra, elektrodializ prosesinde akış hızı, başlangıç metal derişimi, uygulanan voltaj, başlangıç pH, elektrolit derişimi parametrelerinin kadmiyum giderimi üzerine etkisi incelenmiştir.

6.2.1 Akış Hızının Etkisi

ED prosesinde ayırma verimi üzerine akış hızının etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda 50, 100 ve 200 mL/dk. akış hızında çalışmalar yürütülmüştür. Deneysel çalışma şartları; başlangıç Cd(II) derişimi 3 mg/L, uygulanan voltaj 40 Volt, elektrolit çözeltisi 0.05 M NaCl ve pH= 6'dır. Deneysel çalışmalar sırasında besleme çözeltisinden periyodik olarak alınan örneklerde yapılan Cd(II) analizleri sonucu, Cd(II)'nin zamanla değişimi Şekil 6.35 a'da verilmiştir. Sistem üç bölmeli olduğu için katolitin geçtiği bölme aynı zamanda derişik bölme olarak da görev yapmaktadır. ED prosesinden geçirilen Cd(II) içeren besleme çözeltisinden, taşınan iyonların membranda ve derişik bölmedeki birikimini gösteren grafik ise Şekil 6.35 b'de verilmiştir. Çalışılan parametre için hesaplanan proses performans değerleri Çizelge 6.9'da verilmiştir.



Şekil 6.35 a) Akış hızı değişimine göre Cd(II) iyonlarının zamanla değişimi b) Akış hızının etkisine göre seyreltik çözelti, derişik çözelti ve membranda Cd(II) derişimleri

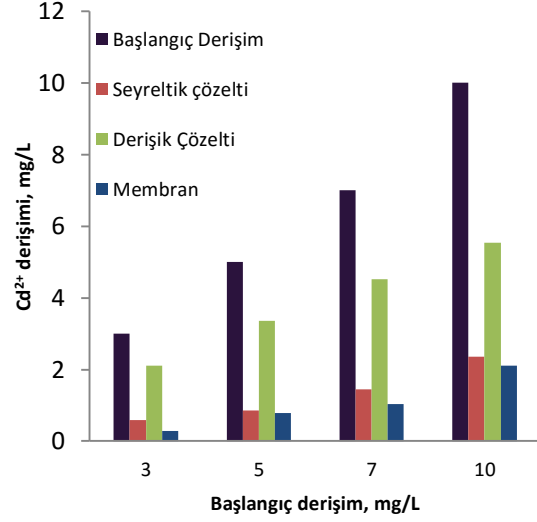
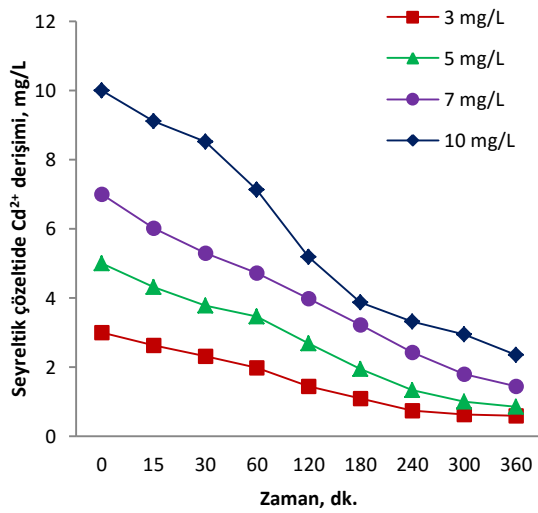
Çizelge 6.9 ED prosesinde akış hızı parametresi için hesaplanan proses performans değerleri

<i>Akış Hızı</i> (mL/dk.)	<i>Jx10¹⁰</i> (mol/cm ² .s)	<i>%CE</i>	<i>%SP</i>	<i>Δnx10⁵</i> (mol)	<i>ECx10⁻²</i> (kwatt.h/mol)	<i>EC</i> (kwatt.h/m ³)
50	0.78	54.15	63.59	1.70	40.06	68.00
100	0.89	45.50	72.50	1.93	48.23	93.33
200	1.05	45.17	80.13	2.27	46.99	106.93

Yapılan çalışmada akış hızı arttıkça kadmiyum iyonlarının gideriminde artış tespit edilmiştir ve en iyi Cd(II) taşınımına 200 mL/dk. akış hızında ulaşılmıştır. Ayrıca süre sonunda derişik çözelti, seyreltik çözelti ve membranda kalan Cd(II) derişimleri incelendiğinde akış hızı arttıkça seyreltik çözelti (1.09, 0.83, 0.60 mg/L) ve membranda kalan (0.38, 0.32, 0.29 mg/L) derişim değerinde azalma, derişik çözeltide ise artış meydana gelmiştir (1.53, 1.85, 2.11 mg/L). Elektrodializ sistemlerinde uygun akış hızının kullanılması, membran yüzeyindeki sınır tabakanın kalınlığını düşürerek, derişim polarizasyonunu azaltmaktadır (Gherasim et al. 2014). Hem seyreltik hem de derişik çözeltilerde membran yüzeyindeki difüzyon sınır tabakasının kalınlığı uygulanan akış hızı ile değişmektedir. Difüzyon sınır tabakasının kalın olması kütle transferi direncini arttırmakta ve iyon taşınımını olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle akış hızı, membran yüzeyi ile temasın gerçekleşebileceği kadar yavaş, difüzyon sınır tabakasının madde geçişine direncinin en aza indirgenebileceği kadar da hızlı olması gerekmektedir. 200 mL/dk. debi değerinde Cd(II) iyonlarının geçmesi gereken membran yüzeyindeki sabit film tabakasının kalınlığının azalmasının kadmiyum giderimini artırdığı düşünülebilir. 100 mL/dk. ve 200 mL/dk. akış hızları için akım verimleri ve mol başına tüketilen enerji değerleri birbirine oldukça yakındır. 200 mL/dk.'da daha fazla iyon taşındığı için (2.27 mol) birim hacim başına elektrik tüketimi daha fazla olmakla birlikte taşınan madde için tüketilen enerji daha azdır. Sonuç olarak en verimli taşınım koşullarına 200 mL/dk. akış hızında ulaşılmıştır.

6.2.2 Başlangıç Metal Derişiminin Etkisi

Başlangıç metal derişiminin Cd(II) giderimine etkisini gözlemlemek amacıyla, 3, 5, 7, 10 mg/L derişimlerinde çalışmalar yürütülmüştür. Elektrolit çözelti derişimi 0.05 M NaCl, pH= 6, akış hızı 200 mL/dk. ve uygulanan voltaj 40 Volt olan işletim şartlarında elde edilen sonuçlar Şekil 6.36 a-b'de gösterilmektedir. ED prosesinde başlangıç metal derişimi parametresi için hesaplanan proses performans değerleri ise Çizelge 6.10'da yer almaktadır.



a)

b)

Şekil 6.36 a) Başlangıç metal derişimine göre Cd(II) iyonlarının zamanla değişimi b) Başlangıç metal derişimine göre seyreltik çözelti, derişik çözelti ve membranda kalan Cd(II) derişimleri

Çizelge 6.10 ED prosesinde başlangıç derişim parametresi için hesaplanan proses performans değerleri

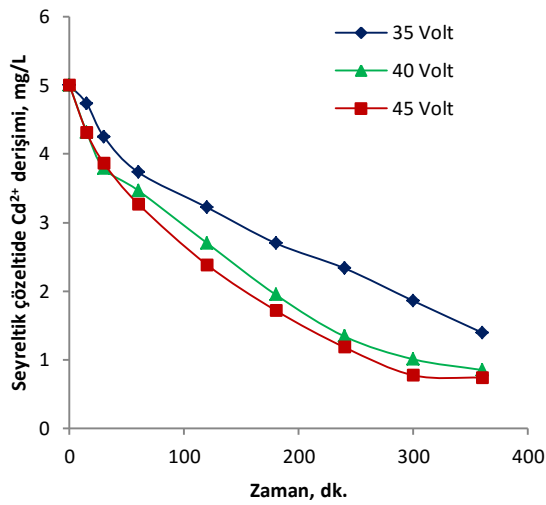
Başlangıç Derişim (mg/L)	$J \times 10^{10}$ (mol/cm ² .s)	%CE	%SP	$\Delta n \times 10^5$ (mol)	$EC \times 10^{-2}$ (kwatt.h/mol)	EC (kwatt.h/m ³)
3	1.05	45.17	80.13	2.27	46.99	106.93
5	1.71	53.22	83.03	3.69	40.28	148.80
7	2.28	56.56	79.30	4.94	37.90	187.20
10	3.14	74.06	76.41	6.80	28.95	196.80

Yapılan deneyler sonucunda başlangıç derişimiyle orantılı bir şekilde sistemin akısı (J) ve taşınan iyon miktarı (Δn) artmıştır. Ayrıca sistemde akım verimi artarken, taşınan mol başına enerji ihtiyacı da azalmıştır. Bu veriler derişimin artmasının sistem verimini olumlu etkilediğini göstermektedir. Bunun derişim artışıyla beraber katyon değerlerindeki artışın elektrik taşınımını artırmasının bir sonucu olduğu düşünülebilir. Ayrıca derişim değeri arttıkça deney süresi sonunda derişik çözelti, seyreltik çözelti ve membran yüzeyinde kalan Cd(II) derişimi de artmıştır. Başlangıç derişim değerlerinin artışı ile seyreltik çözeltide elde edilen Cd(II) derişimleri aynı artırım verimine ulaşmak için gerekli sürenin de arttığını göstermektedir. Bununla birlikte başlangıç derişimi 5 mg/L'nin üstüne çıktığında giderim

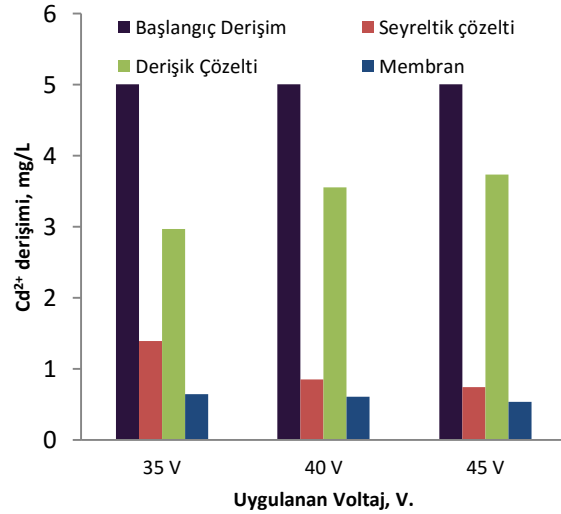
verimi de azalmaktadır. Başlangıç metal derişimi arttığında giderim veriminin azalması sistemdeki iyon değiştirici membranların temas yüzeyinin sınırlayıcı etkisinden olabilir. Bu nedenle çalışılan sistem için optimize edilen başlangıç derişimi 5 mg/L olarak belirlenmiştir. Buna benzer çalışmada Lee (2011), derişim değeri arttıka arıtım için sürenin arttığını ve başlangıç derişimi arttığında membranlara doğru metal akısında güçlü bir artış meydana geldiğini belirtmiştir.

6.2.3 Uygulanan Voltajın Etkisi

Uygulanan voltajın etkisini (35 V, 40 V, 45 V) incelemek amacıyla 200 mL/dk. akış hızında 5 mg/L başlangıç Cd(II), 0.05 M NaCl elektrolit çözeltisi derişiminde ve pH 6'da gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sonuçlar şekil 6.37 a-b'de gösterilmektedir. Uygulanan voltajın etkisini belirlemek için hesaplanan proses performans sonuçları ise izelge 6.11'de gösterilmiştir.



a)



b)

şekil 6.37 a) Uygulanan voltaja göre Cd(II) iyonlarının zamanla değişimi b) Uygulanan voltaja göre seyreltik çözelti, derişik çözelti ve membranda kalan Cd(II) derişimleri

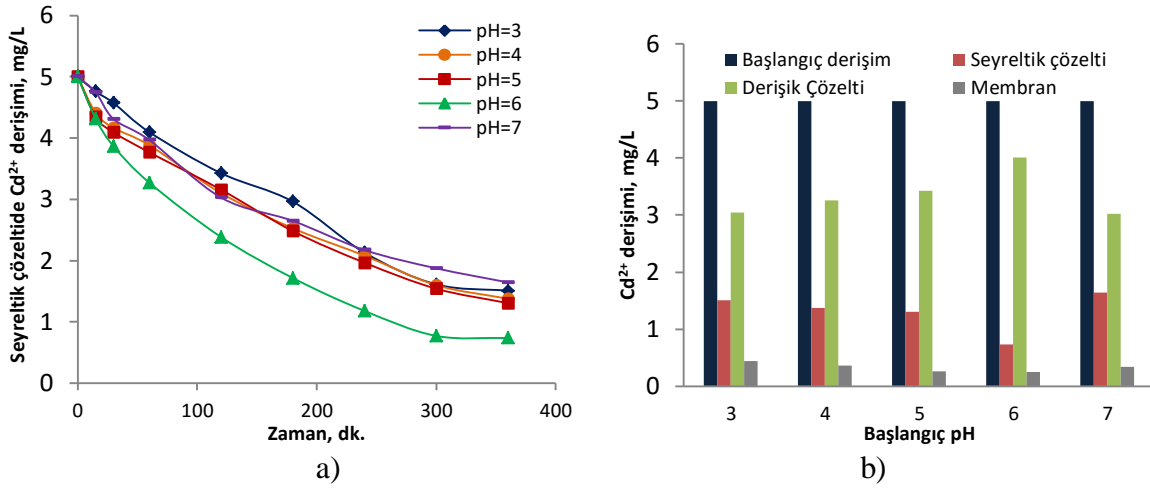
Çizelge 6.11 ED prosesinde uygulanan voltaj için hesaplanan proses performans değerleri

<i>Uygulanan Voltaj (V)</i>	<i>$J \times 10^{10}$ (mol/cm².s)</i>	<i>%CE</i>	<i>%SP</i>	<i>$\Delta n \times 10^5$ (mol)</i>	<i>$EC \times 10^2$ (kwatt.h/mol)</i>	<i>EC (kwatt.h/m³)</i>
35	1.49	76.34	72.14	3.21	24.21	77.70
40	1.71	53.22	83.03	3.69	40.28	148.80
45	1.73	75.29	85.25	3.79	31.72	120.30

Yapılan deneylerde voltaj değeri arttıkça Cd(II) taşınımında artış gözlemlenmiş ve en iyi giderim 45 Volt değerinde elde edilmiştir. Çözeltilerde ve membranda kalan Cd(II) derişimi incelendiğinde ise, seyreltik çözeltide 35, 40, 45 Volt değerleri için sırasıyla 1.39, 0.85, 0.74 mg/L Cd(II) değerleri elde edilmiştir. Derişim değeri arttıkça derişik çözelti bölmesine taşınan Cd(II) derişiminde ise artış tespit edilmiş (2.96, 3.55, 3.73 mg/L), membranda kalan Cd(II) derişim değerlerinde ise birbirine yakın sonuçlar bulunmakla birlikte değerlerde bir miktar azalma tespit edilmiştir (0.64, 0.60, 0.53 mg/L). Voltaj değerinde meydana gelen artış hücreden geçen akım yoğunluğunu ve akıyı artırmaktadır. Akı değerlerinde artış ile iyonların anot ve katoda taşınımının arttığı söylenebilir. Bu nedenle Çizelge 6.17’de de görüldüğü gibi voltaj değeri arttıkça aynı zamanda taşınan iyon miktarı değerinde de artış elde edilmiştir. Ancak, taşınan iyon miktarı uygulanan voltaj artışına göre oldukça azdır. Bu nedenle, akım verimi azalmakta, enerji tüketimi ise artmaktadır. ED prosesinde sistemden geçen akım metalin sulu çözeltideki iyonlarının miktarı ile ilişkilidir. Bu nedenle voltaj arttırılsa bile yeterli iyon olmadığında akım verimi düşebilir. Yapılan çalışmada, voltajın artışı akım verimi değerlerinin düşmesine neden olmuştur. Ayrıca voltajın artması anot ve katot bölmesinde iyonların taşınımını arttırırken, H₂ ve O₂ gazı çıkışı gibi elektrot tepkimelerini arttırabilmektedir. Bu da yüksek voltaj değerlerinde akım veriminin azalmasına yol açabilir. Benzer sonuçlar bazı çalışmalarda da elde edilmiştir (Karabacakoğlu 2001, Ali et al. 014, Gherasim et al. 2014).

6.2.4 Başlangıç pH Etkisi

Besleme çözeltisinde pH değışiminin giderim verimine etkisini incelemek amacıyla 3, 4, 5, 6, 7 pH değerlerinde çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarda pH ayarlamaları HCl ve NaOH çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma şartları; başlangıç Cd(II) derişimi 5 mg/L, uygulanan voltaj 45 Volt, elektrolit çözeltisi 0.05 M NaCl ve akış hızı 200 mL/dk.’dır. Yapılan çalışmaların sonuçları Şekil 6.38 a-b ve Çizelge 6.12’de gösterilmektedir.



Şekil 6.38 a) Başlangıç pH değerine göre Cd(II) iyonlarının zamanla değişimi b) Besleme çözeltisinde pH değerine göre seyreltik çözelti, derişik çözelti ve membran yüzeyinde kalan Cd(II) derişimleri

Çizelge 6.12 ED prosesinde pH için hesaplanan proses performans değerleri

<i>pH</i>	$J \times 10^{10}$ (<i>mol/cm².s</i>)	%CE	%SP	$\Delta n \times 10^5$ (<i>mol</i>)	$EC \times 10^{-2}$ (<i>kwatt.sa/mol</i>)	<i>EC</i> (<i>kwatt.sa/m³</i>)
3	1.43	9.88	69.83	3.10	244.42	758.70
4	1.49	28.79	72.45	3.22	83.77	270.00
5	1.52	45.18	73.88	3.29	53.39	175.50
6	1.73	75.29	85.25	3.79	31.72	120.30
7	1.38	59.28	67.12	2.98	40.69	121.50

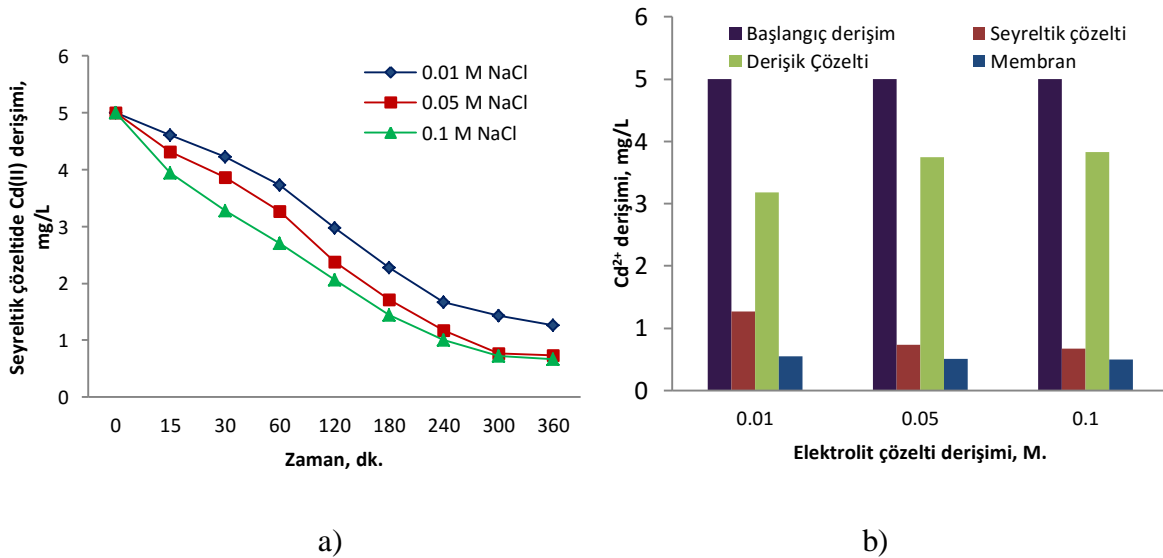
Yapılan deney sonucunda 3-5 pH aralığında kadmiyum taşınımında birbirine yakın sonuçlar elde edilmiş ve bu aralıklarda pH'ın elektrodializ sistemi üzerinde önemli bir etkisi görülmemiştir. pH=6 değerinde ise en iyi verim değeri elde edilmiştir. Ayrıca pH 3'den 6'ya yükseldiğinde ED sisteminde akı (J), ayırma (%SP) ve akım (%CE) verimi artarken kullanılan enerji ise azalmaktadır. Deneysel çalışma sonunda pH 6 değerinde seyreltik çözelti ve membranda kalan kadmiyum derişiminde diğer pH değerlerine göre azalma meydana gelmektedir.

Düşük pH değerlerinde hidrojen iyonları sisteme verilen akımın taşınmasında Cd(II)'ye göre daha aktif bir rol oynar. Bu nedenle H⁺ iyonlarının artışının Cd(II) iyonları ile rekabete girmesi, kadmiyum iyonlarının taşınımını azaltmış olabilir. H⁺ iyonlarının iletkenliği (350

birim) yüksek olduğundan Cd(II) iyonlarının sisteme verilen enerjiyi kullanabilme oranı azalır ve aynı iyon miktarını transfer etmek için gerekli enerji miktarı artar. Daha yüksek pH değerlerinde Cd(II)'nin kompleks türlerinin (hidroksitli bileşikler) oluşması ile katyon değiştirici membrandan geçen Cd(II) miktarı azalmış olabilir. Elde edilen veriler dikkate alındığında hem ayırma verimi hem de enerji tüketimi açısından optimum değer pH 6 olduğu söylenilebilir.

6.2.5 Elektrolit Derişiminin Etkisi

Elektrodiyaliz sisteminde elektrolit çözelti derişiminin Cd(II) taşınımına etkisini görmek amacıyla 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Deneysel çalışma şartları; başlangıç Cd(II) derişimi 5 mg/L, uygulanan voltaj 45 Volt, 200 mL/dk. akış hızı ve pH=6'dır. Deneysel çalışmalar sırasında besleme çözeltilerinden periyodik olarak alınan örneklerde yapılan Cd(II) analizleri sonucu, Cd(II)'nin zamanla derişimi Şekil 6.39 a'da verilmiştir. Sistem üç bölmeli olduğu için katolitin geçtiği bölme aynı zamanda derişik bölme olarak ta görev yapmaktadır. Ed prosesinden geçirilen Cd(II) içeren besleme çözeltilerinden, taşınan iyonların membranda ve derişik bölmedeki birikimini gösteren grafik ise Şekil 6.39 b'de verilmiştir. Çalışılan parametre için hesaplanan proses performans değerleri Çizelge 6.13'de verilmiştir.



Şekil 6.39 a) Elektrolit çözeltisi derişimine göre Cd(II) iyonlarının zamanla derişimi b) Elektrolit çözelti derişimine göre seyreltik çözelti, derişik çözelti ve membranda kalan Cd(II) derişimleri

Farklı elektrolit çözelti derişimlerinin Cd(II) giderimine etkisini incelemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda, elektrolit derişimi arttıkça Cd(II) gideriminde artış elde edilmiş ve optimum derişim değeri 0.1 M NaCl olarak belirlenmiştir. Çözeltilerde ve membranda kalan Cd(II) derişimi incelendiğinde ise, seyreltik çözeltide 0.01 M NaCl, 0.05 M NaCl ve 0.1 M NaCl çözeltileri için sırasıyla 1.27, 0.74, 0.67 mg/L Cd(II) değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 6.13 ED prosesinde elektrolit çözeltisi derişimi için hesaplanan proses performans değerleri

<i>Elektrolit Çözeltisi Derişimi (mg/L)</i>	<i>Jx10¹⁰ (mol/cm².s)</i>	<i>%CE</i>	<i>%SP</i>	<i>Δnx10⁵ (mol)</i>	<i>ECx10⁻² (kwatt.h/mol)</i>	<i>EC (kwatt.sa/m³)</i>
0.01 M NaCl	1.53	84.76	74.65	3.32	28.81	95.70
0.05 M NaCl	1.73	75.29	85.25	3.79	31.72	120.30
0.1 M NaCl	1.78	60.35	86.58	3.85	39.72	153.00

Derişim değeri arttıkça derişik çözelti bölmesine taşınan Cd(II) derişiminde ise artış tespit edilmiş (3.18, 3.75, 3.83 mg/L), membranda kalan Cd(II) derişim değerlerinde ise birbirine yakın sonuçlar bulunmuştur. Ayrıca elektrolit çözeltisi derişimi arttıkça akı değerlerinde ve mol başına enerji tüketimi değerlerinde artış, akım verimi değerlerinde de düşüş elde edilmiştir. Elektrolit çözelti derişiminin artışı elektrik akımının iletimini artırarak iyon transfer hızını dolayısıyla Cd(II) iyonlarının taşınımı kolaylaştırdığı söylenebilir. Taşınan iyon miktarı elektrolit çözelti derişimi artışına göre oldukça az olduğundan akım verimi değerlerinde azalma görülmüştür. Bu çalışmaya benzer olarak, Lee (2011), iki farklı elektrolit çözelti derişim değerinde en iyi giderim verimini, yüksek elektrolit derişiminde elde etmiştir.

6.2.6 ED Sisteminde Kadmiyum Optimizasyonunun Değerlendirilmesi

ED prosesi ile yapılan deneysel çalışmaların ardından her bir parametre için belirlenen optimize değerler Çizelge 6.14’de gösterilmektedir

Çizelge 6.14 ED prosesinde her bir parametre için belirlenen optimize değerler

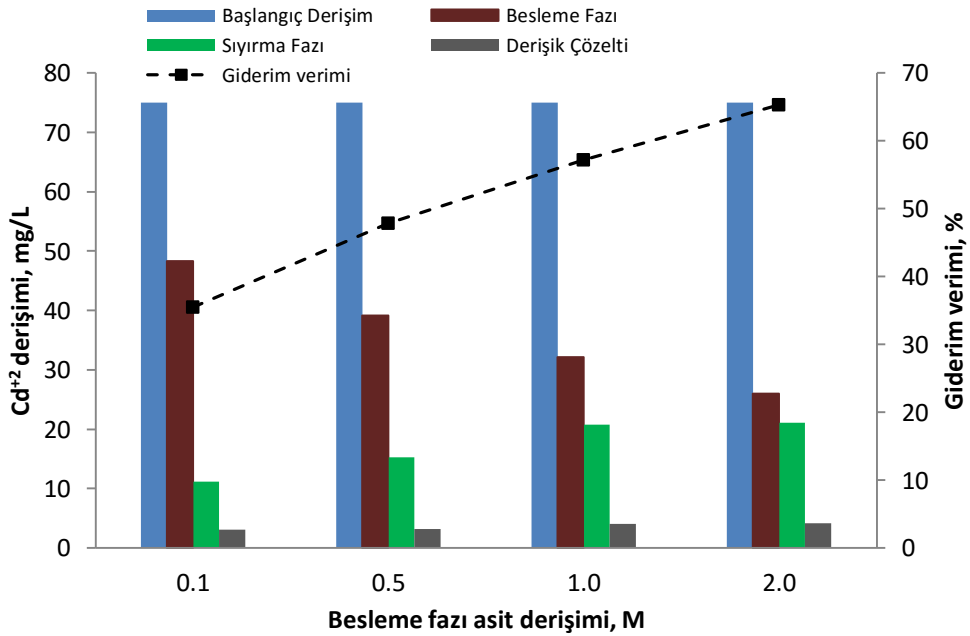
<i>Çalışılan Parametre</i>	<i>Optimize Değer</i>
<i>Akış Hızı</i>	200 mL/dk.
<i>Başlangıç Cd(II) Derişimi</i>	5 mg/L
<i>Uygulanan Voltaj</i>	45 V
<i>Besleme Çözeltisinde pH</i>	6
<i>Elektrolit Çözelti Derişimi</i>	0.1 M NaCl

6.3 DSM VE ED PROSESİNİN ARDIŞIK ÇALIŞTIRILMASI

Deneyel çalışmaların ilk iki aşamasında elektrodializ ve destekli sıvı membran için optimum çalışma parametreleri belirlenmiştir. Hibrit sistem çalışmalarında, DSM sisteminin ardına ED sistemi yerleştirilerek iki sistem ardışık olarak çalıştırılmıştır.

6.3.1 Hibrit Sistemde Besleme Çözeltisi Asit Derişimi Etkisi

Hibrit sistemde, önceki çalışmalarda elektrodializ prosesi için belirlenen optimum çalışma parametreleri sabit tutularak (Uygulanan voltaj 45 Volt, elektrolit çözelti derişimi 0.1 M NaCl, akış hızı 200 mL/dk.) hibrit destekli sıvı membran sistemi için besleme çözeltisinde asit derişiminin etkisi (0.1 M, 0.5 M, 1 M, 2 M HCl) incelenmiştir. Hibrit sistemin DSM bölümünde, başlangıç derişim 75 mg/L Cd(II) derişimi, 80 mL/dk. akış hızı, PVDF membran desteği ve 0.05 M Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi ile gerçekleştirilen deney sonuçları Şekil 6.40 ve Çizelge 6.15'te gösterilmektedir. Deneyel çalışma sonucunda belirlenen optimum değer için besleme, sıyırma ve derişik çözeltilerdeki kadmiyum derişiminin zamanla değişim değerleri Şekil 6.41'de belirtilmektedir.

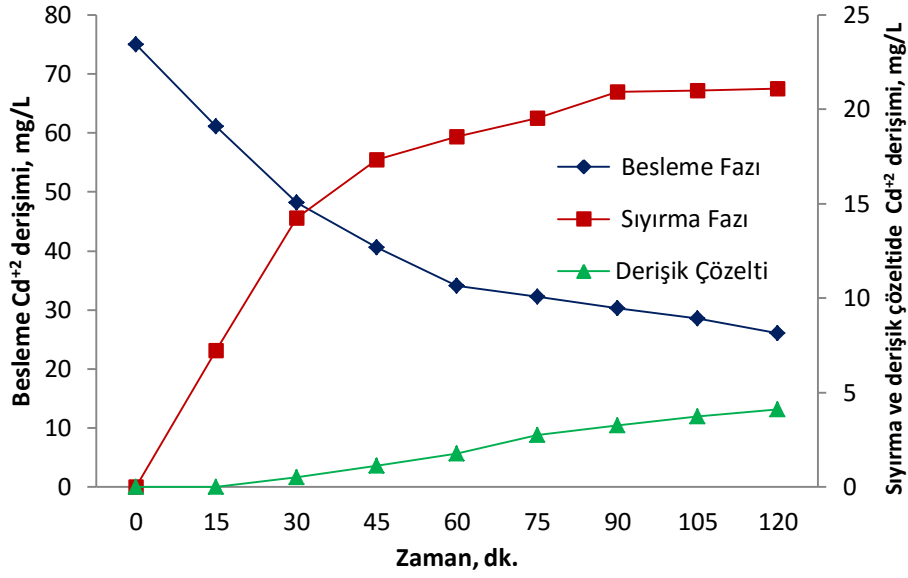


Şekil 6.40 Hibrit sistemde besleme fазı asit derişimine göre çözeltilerdeki Cd(II) derişim değerleri

Çizelge 6.15 Hibrit sistemde besleme çözeltisi asit derişimi için proses performans değerleri

<i>Proses</i>	<i>Parametre</i>	<i>0.1 M HCl</i>	<i>0.5 M HCl</i>	<i>1 M HCl</i>	<i>2 M HCl</i>
<i>DSM</i>	$J \times 10^{10} \text{ (mol/cm}^2 \cdot \text{s)}$	3.35	4.70	7.41	9.27
	$P \times 10^4 \text{ (cm/s)}$	5.02	7.04	11.1	13.90
	%SP	35.52	47.83	57.19	65.32
	$\Delta n \times 10^5 \text{ (mol)}$	23.7	31.9	38.15	43.59
<i>ED</i>	%CE	24.48	24.88	31.71	32.67
	$J_{\text{derişik}} \times 10^{10} \text{ (mol/cm}^2 \cdot \text{s)}$	1.27	1.29	1.64	1.69
	$EC_{\text{derişik}} \times 10^{-2} \text{ (kwatt.sa/mol)}$	98.53	96.95	76.06	73.83

Hibrit sistem çalışmalarında ED prosesinin DSM sistemini desteklemesi ile metal gideriminin artırılması amaçlanmıştır. Hibrit ED bölümünde derişik çözeltiye taşınan kadmiyum derişiminin fazla olması sıyırma çözeltisinin besleme çözeltisinden alacağı kadmiyum derişimini de arttıracaktır. Böylelikle Hibrit DSM bölümünde hesaplanan giderim verimi de artacaktır. Yapılan çalışmalar sonucunda, besleme çözeltisi asit derişimi artışı kadmiyum iyonlarının besleme çözeltisinden sıyırma çözeltisine taşınımını arttırmış ve optimum derişim değeri 2 M olarak belirlenmiştir. Ayrıca besleme asit derişiminin artışı ile Hibrit DSM bölümünde akı (J), permeabilite (P), yüzde giderim (%SP) ve taşınan iyon miktarı (Δn) değerlerinde artış tespit edilmiştir. 0.1 M besleme asit derişimi için giderim verimi %35.52 olarak elde edilirken, bu değer 2 M için %65.32 olarak tespit edilmiştir. HCl derişiminde meydana gelen artışın besleme-membran arayüzeyinde meydana gelen kompleksleşme tepkimelerini olumlu yönde etkilediği söylenebilir. Tepkimelerin artışı ile daha fazla kadmiyum iyon derişiminin sıyırma fazına taşınımı gerçekleşmektedir. Hibrit sistemin ED bölümünde ise sıyırma çözeltisinde bulunan kadmiyum iyonlarının derişik çözelti bölmesine taşınımı gerçekleşmiştir. Derişik çözeltide bulunan Cd(II) derişim değerleri ile taşınan iyon miktarı, akım verimi, akı ve enerji tüketimi hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda 2 M derişim değerinde enerji tüketiminde en düşük değer gözlemlenirken, akım verimi, akı ve taşınan iyon miktarında artış elde edilmiştir. ED sisteminin en büyük dezavantajı zamanla seyreltik bölmede meydana gelen derişim azalması nedeniyle sistemin direncinin artmasıdır. 2 M derişim değerinde sıyırma çözeltisine taşınan kadmiyum iyonlarının değeri daha yüksek olduğundan Hibrit ED sistemi yeterince kadmiyum derişimini membran yüzeyinden derişik çözelti bölmesine taşıyabilmiştir.

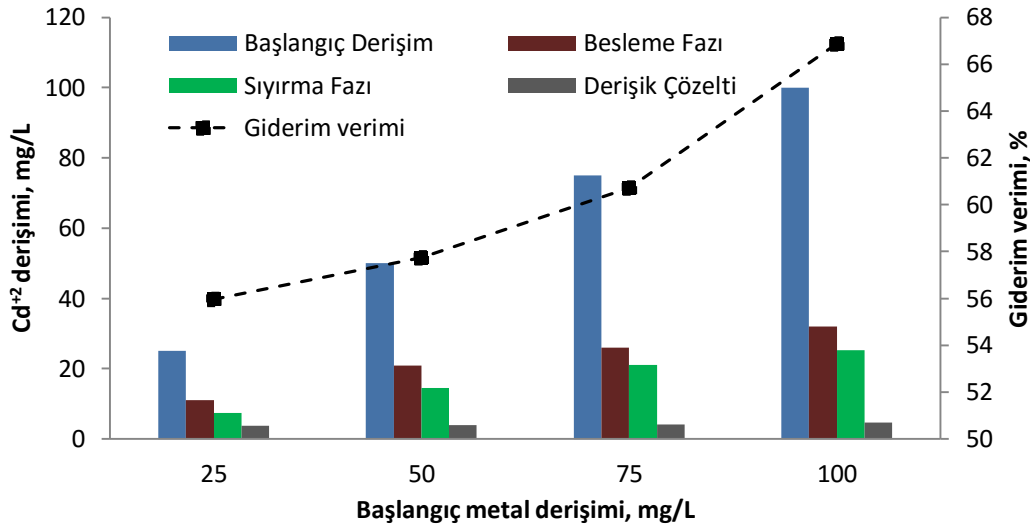


Şekil 6.41 Hibrit sistemde besleme çözeltisinde 2 M HCl derişimine göre zamana bağlı Cd(II) derişiminin değişimi

Optimum değer belirlendikten sonra, besleme, sıyırma ve derişik çözeltilerdeki kadmiyum derişimlerinin zamanla değişimi incelenmiştir. Artan besleme çözeltisi asit derişimleri ile hem sıyırma çözeltisinde hem de derişik çözelti bölmesinde kadmiyum derişimi zamanla artış göstermiştir.

6.3.2 Hibrit Sistemde Başlangıç Derişiminin Etkisi

Yapılan çalışmada yukarıda belirtildiği gibi tekli sistemde ED için önceden belirlenen optimum değerler sabit tutularak (Uygulanan voltaj 45 Volt, elektrolit çözelti derişimi 0.1 M NaCl, akış hızı 200 mL/dk.) Hibrit DSM sisteminde başlangıç derişiminin etkisi (25, 50, 75, 100 mg/L) incelenmiştir. 80 mL/dk. akış hızı, PVDF membran desteği, 0.05 M Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi ve 2 M HCl besleme asit çözeltisi kullanılarak elde edilen deneysel çalışma sonuçları Şekil 6.42 ve Çizelge 6.16'da gösterilmektedir. Belirlenen optimum değer için besleme, sıyırma ve derişik çözeltilerinde kadmiyum iyonlarının zamanla değişimi ise Şekil 6.43'de verilmiştir.

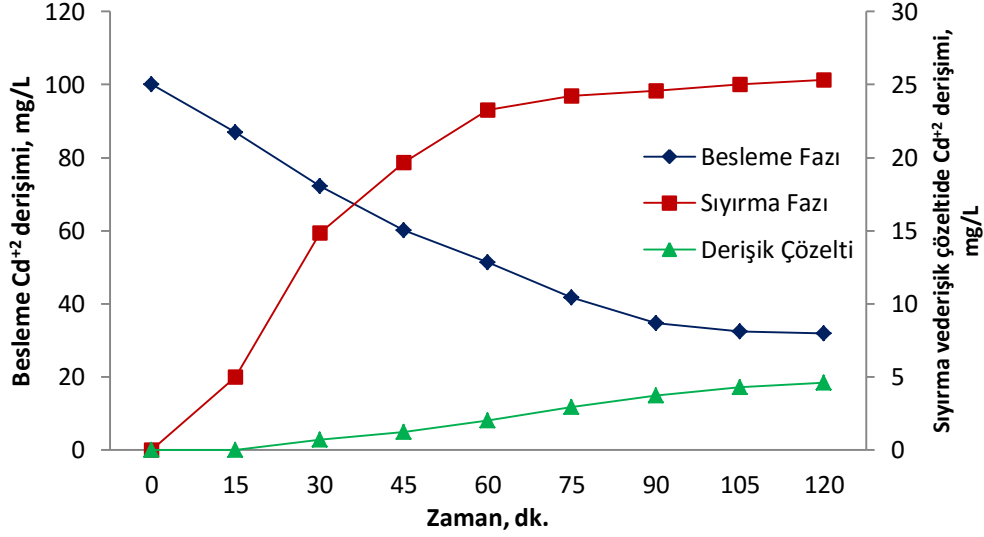


Şekil 6.42 Hibrit sistemde başlangıç derişime göre çözeltilerdeki Cd(II) derişim değerleri

Yapılan çalışmalar sonucunda başlangıç derişim değeri arttıkça giderim veriminde artış gözlemlenmiş ve 100 mg/L başlangıç derişim değeri optimum değer olarak belirlenmiştir. Membran yüzeyine düşen kadmiyum miktarının artması ile Hibrit DSM bölümünde akı, giderim verimi, taşınan iyon miktarı ve permeabilite değerleri de artmıştır. Tek başına DSM sisteminde başlangıç kadmiyum derişiminin etkisi çalışmalarında ise optimum başlangıç derişim değeri 75 mg/L olarak belirlenmiştir. Hibrit sistemde derişim artışıyla ED sisteminin DSM sistemini desteklemesi ile birlikte beslemeden sıyırmaya taşınımın devamlılığı sağlanmış ve 100 mg/L derişim değerinde besleme çözeltilerinden sıyırma çözeltilerine kadmiyum taşınımında en verimli sonuçlara ulaşılmıştır.

Çizelge 6.16 Hibrit sistemde başlangıç kadmiyum derişimi için proses performans değerleri

Proses	Parametre	25 mg/L	50 mg/L	75 mg/L	100 mg/L
DSM	$J \times 10^{10} \text{ (mol/cm}^2 \cdot \text{s)}$	2.50	4.49	9.27	12.9
	$P \times 10^4 \text{ (cm/s)}$	11.3	10.1	13.90	14.50
	%SP	56.16	58.32	65.32	67.99
	$\Delta n \times 10^5 \text{ (mol)}$	12.49	25.94	43.59	60.48
ED	%CE	29.89	30.84	32.67	36.80
	$J_{\text{derişik}} \times 10^{10} \text{ (mol/cm}^2 \cdot \text{s)}$	1.55	1.60	1.69	1.91
	$EC_{\text{derişik}} \times 10^2 \text{ (kwatt.sa/mol)}$	80.71	78.21	73.83	65.54



Şekil 6.43 Hibrit sistemde başlangıç derişime göre belirlenen optimum başlangıç kadmiyum derişim değeri için zamana bağlı derişim değışımi

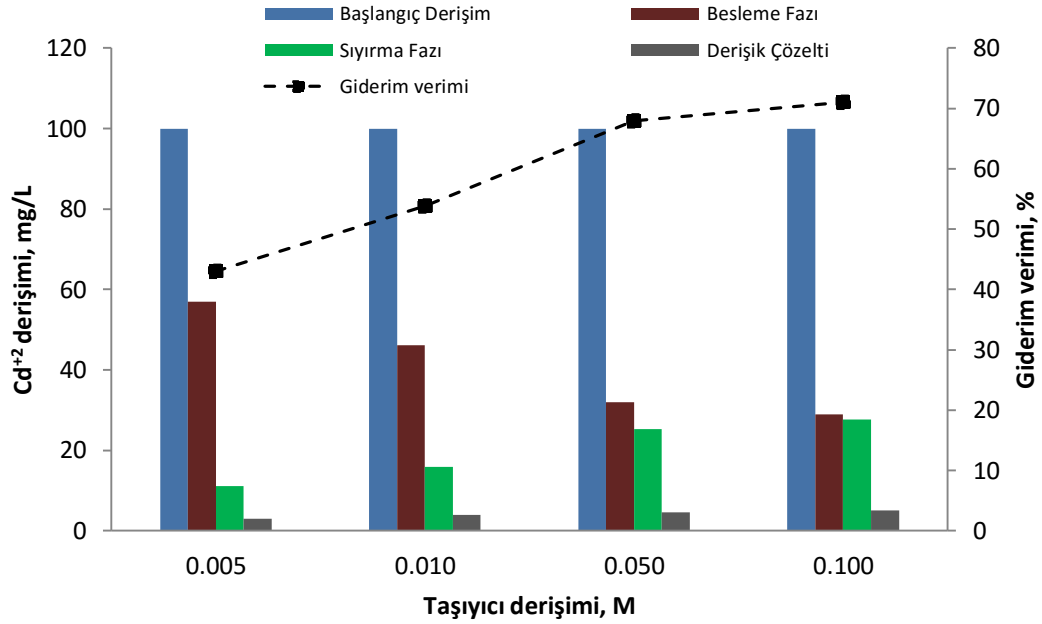
Hibrit ED değeri incelendiğinde ise artan derişim değeri ile akım verimi ve akı değeri artarken enerji tüketimi azalmıştır. Bu istenen bir durumdur. Derişim artışı membran yüzeyinden birim alandan geçen madde miktarının artışı sağlamıştır. Ara yüzey kimyasal tepkimelerinin gerçekleşmesini kolaylaştırmıştır. Derişim arttıkça besleme-membran ara yüzeyinde daha fazla kadmiyumun bulunması ara yüzey kimyasal tepkimelerini artırmıştır.

Optimum değeri olarak 100 mg/L belirlendikten sonra sistemin besleme, sıyırma ve derişik çözelti bölümlerinde bulunan Cd(II) derişim değeri incelenmiştir. Besleme bölümünde kadmiyum iyonları zamanla hızlı bir şekilde azalırken hem sıyırma hem derişik çözelti bölmelerinde kadmiyum taşınımı artmaktadır. Derişik çözeltilere taşınan iyon derişimi ne kadar fazla ise sıyırma çözeltisinin alabileceği derişim değeri o kadar artacaktır. Bu nedenle derişik çözelti bölümünde bulunan kadmiyum iyon derişim değeri önem arz etmektedir.

6.3.3 Hibrit Sistemde Taşıyıcı Derişiminin Etkisi

Yapılan çalışmada yukarıda belirtildiği gibi önceden belirlenen optimum ED değeri sabit tutularak (Uygulanan voltaj 45 Volt, elektrolit çözelti derişimi 0.1 M NaCl, akış hızı 200 mL/dk.) Hibrit DSM sisteminde taşıyıcı derişiminin etkisi (0.005, 0.01, 0.05, 0.1 M) incelenmiştir. Elde edilen deneysel çalışma sonuçları Şekil 6.44 ve Çizelge 6.17’de

gösterilmektedir. Belirlenen optimum değer için besleme, sıyırma ve derişik çözeltilerinde kadmiyum iyonlarının zamanla değişimi ise Şekil 6.45’de gösterilmektedir.

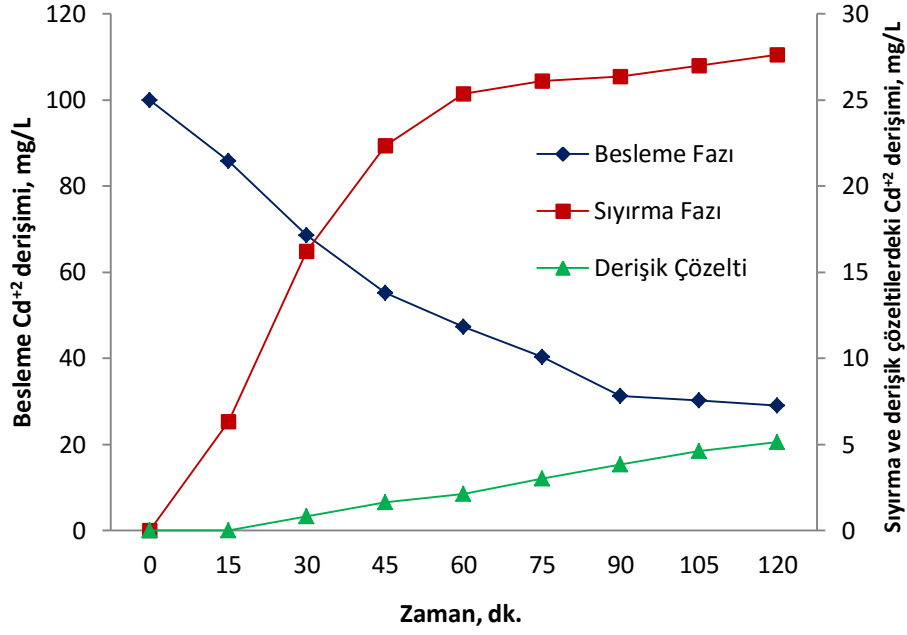


Şekil 6.44 Hibrit sistemde taşıyıcı derişimine göre çözeltilerdeki Cd(II) derişim değerleri

Çizelge 6.17 Hibrit sistemde taşıyıcı derişimi için proses performans değerleri

Proses	Parametre	0.005	0.01	0.05	0.1
DSM	$J \times 10^{10} \text{ (mol/cm}^2 \cdot \text{s)}$	6.33	8.01	12.9	14.1
	$P \times 10^4 \text{ (cm/s)}$	7.12	9.00	14.50	15.9
	%SP	42.97	53.89	67.99	70.99
	$\Delta n \times 10^5 \text{ (mol)}$	38.22	47.94	60.48	63.15
ED	%CE	24.08	31.95	32.67	40.77
	$J_{\text{derişik}} \times 10^{10} \text{ (mol/cm}^2 \cdot \text{s)}$	1.25	1.66	1.91	2.11
	$EC_{\text{derişik}} \times 10^{-2} \text{ (kwatt.sa/mol)}$	100.15	75.49	65.54	59.15

Yapılan çalışmalar sonucunda taşıyıcı derişimi artışının kadmiyum iyonlarının taşınımını olumlu etkilediği belirlenmiş ancak 0.05 M taşıyıcı derişiminden sonra daha yavaş bir artış elde edilmiştir. Hibrit sistemde optimum değer 0.1 M Toluen/Aliquat336 olarak belirlenmiştir. Taşıyıcı derişiminin artışının belli bir değerden sonra yavaş artması organik faz viskozitesinin artışından kaynaklı olduğu söylenebilir.



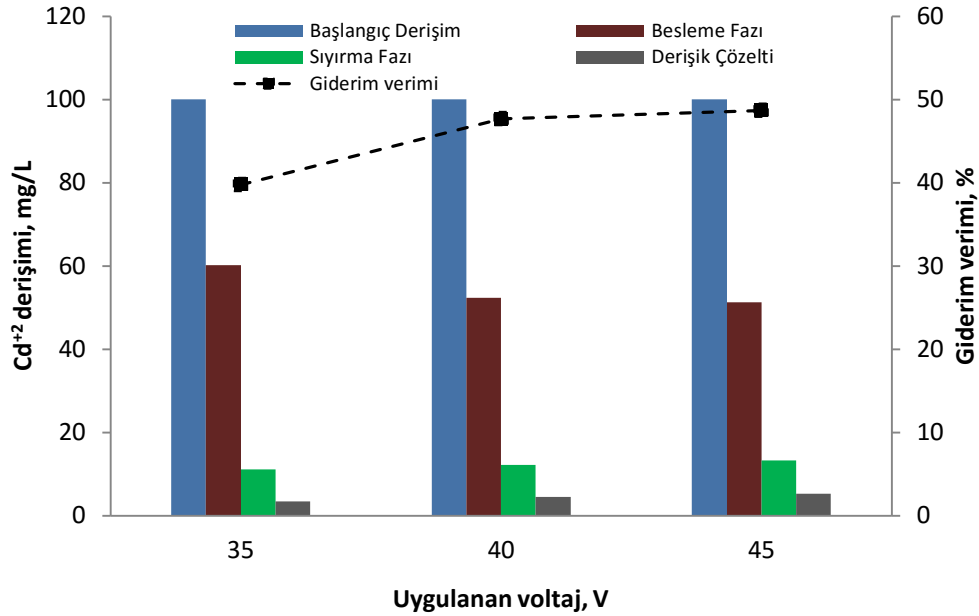
Şekil 6.45 Hibrit sistemde taşıyıcı derişimine göre belirlenen optimum değer için zamana bağılı derişim değişimi

Proses performans sonuçları ele alındığında ise Hibrit DSM sisteminde akı, permeabilite, taşınan iyon miktarı ve yüzde giderim verimi değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Düşük taşıyıcı derişimlerinde B/M arayüzeyi tam doygunluğa ulaşmadığından kadmiyum taşınımının azaldığı görülmektedir. Taşıyıcı derişiminin artması ise besleme/membran arayüzeyinde metal-taşıyıcı kompleks oluşumunu olumlu etkilemiştir. Hibrit ED bölümünde ise artan taşıyıcı derişimleri ile akı ve akım verimi değerlerinde artış tespit edilirken enerji tüketimi azalmıştır. Sonuç olarak taşıyıcı derişiminin artışı sistemi olumlu etkilemiştir. Optimum değer için besleme sıyırma ve derişik çözeltilerde kadmiyum derişim değişimi değerleri incelendiğinde ise başlangıçta sıyırma bölümünde hızlı bir taşınım meydana gelirken zamanla kadmiyum taşınımı yavaşlama göstermiştir. Meydana gelen bu duraksama viskozitenin etkisinden kaynaklanıyor olabilir.

6.3.4 Hibrit Sistemde Uygulanan Voltajın Etkisi

DeneySEL çalışmalarda, Hibrit DSM için yeniden belirlenen optimum değerler sabit tutularak (besleme çözeltisi asit derişimi 2 M, başlangıç derişim 100 mg/L ve taşıyıcı derişimi 0.1 M Toluen-Aliquat336) uygulanan voltajın kadmiyum taşınımına etkisi incelenmiştir. Hibrit ED için çalışma koşulları; 0.1 M NaCl elektrolit çözelti derişimi, 200 mL/dk. akış hızıdır. Elde

edilen çalışma sonuçları Şekil 6.46 ve uygulanan voltaj için hesaplanan proses performans sonuçları ise Çizelge 6.18’de gösterilmektedir. Belirlenen optimum değer için besleme, sıyırma ve derişik çözeltilerinde kadmiyum iyonlarının zamanla değişimi ise Şekil 6.47’de gösterilmektedir.

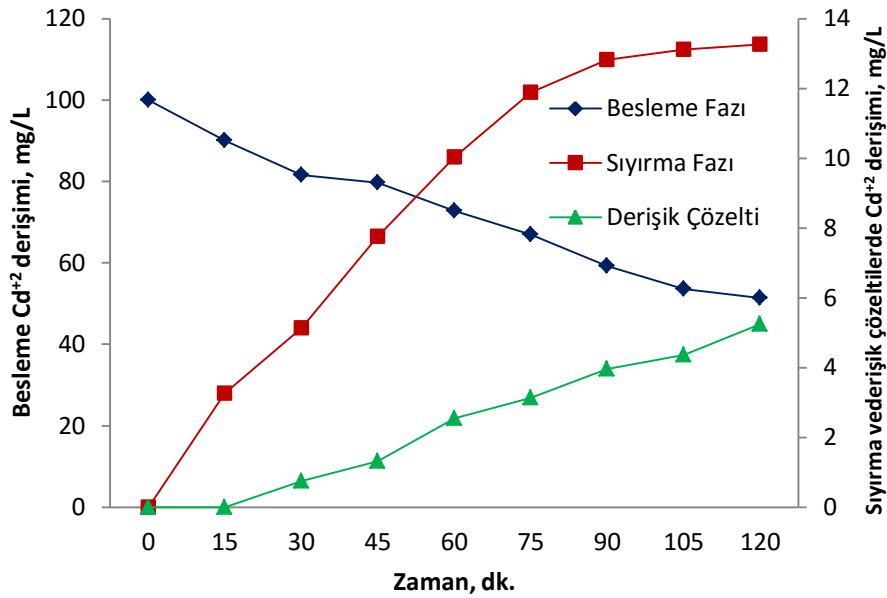


Şekil 6.46 Hibrit sistemde uygulanan voltaja göre çözeltilerdeki Cd(II) derişim değerleri

Yapılan çalışmada Hibrit ED sisteminde uygulanan voltajın artması ile derişik çözeltilerde Cd(II) derişiminde artış tespit edilmiş, derişik çözeltilerde derişiminin artışı ile sıyırma çözeltilerinde kadmiyum taşınımı kolaylaşmış ve dolayısıyla giderim verimi de artmıştır. Proses performans sonuçları ele alındığında ise voltaj artışıyla Hibrit DSM sisteminde akı, permeabilite, taşınan iyon miktarı ve giderim verimi değerlerinde artış elde edilmiş ancak 40 ile 45 Volt değerinde yakın sonuçlar belirlenmiştir. Hibrit ED sisteminde ise voltaj artışı ile akı, akım verimi ve enerji tüketimi artmıştır. Tekli ED sisteminde belirtildiği gibi uygulanan voltaj değeri arttıkça akıda artış elde edilmiş ve iyonların anot ve katoda taşınımının yani kütle aktarımının arttığı belirlenmiştir. Voltaj artışıyla sıyırma çözeltilerinden daha fazla kadmiyum iyonunun taşınması besleme çözeltilerinde verimini artırmıştır.

Çizelge 6.18 Hibrit sistemde uygulanan voltaja göre proses performans değerleri

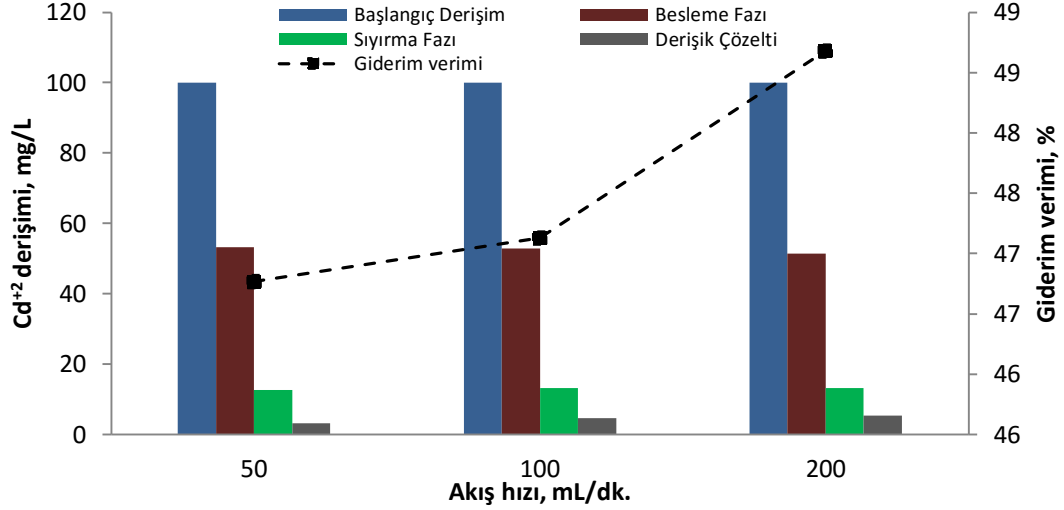
<i>Proses</i>	<i>Parametre</i>	<i>35 V</i>	<i>40 V</i>	<i>45 V</i>
<i>DSM</i>	$J \times 10^{10} \text{ (mol/cm}^2 \cdot \text{s)}$	5.72	7.53	7.86
	$P \times 10^4 \text{ (cm/s)}$	6.43	8.47	8.84
	<i>%SP</i>	39.78	47.67	48.68
	$\Delta n \times 10^5 \text{ (mol)}$	35.39	42.41	43.31
<i>ED</i>	<i>%CE</i>	45.43	51.89	52.16
	$J_{\text{derişik}} \times 10^{10} \text{ (mol/cm}^2 \cdot \text{s)}$	1.41	1.83	2.16
	$EC_{\text{derişik}} \times 10^{-2} \text{ (kwatt.sa/mol)}$	41.30	41.31	46.24



Şekil 6.47 Hibrit sistemde uygulanan voltaja göre optimum değer için zamana bağlı derişim değişimi

6.3.5 Hibrit Sistemde Akış Hızının Etkisi

Hibrit sistemde HDSM için bulunan optimum değerler sabit tutularak (besleme çözeltisi asit derişimi 2 M, başlangıç derişim 100 mg/L ve taşıyıcı derişimi 0.1 M Toluen-Aliquat336) HED bölümünde akış hızının (50, 100, 200 mL/dk.) etkisi incelenmiştir. Hibrit ED sistemi için çalışma koşulları; elektrolit çözelti derişimi 0.1 M ve uygulanan voltaj 45 Volttur. Elde edilen çalışma sonuçları Şekil 6.48'de ve Çizelge 6.19'da gösterilmektedir.



Şekil 6.48 Hibrit sistemde akış hızına göre çözeltilerdeki Cd(II) iyonlarının zamanla değişimi

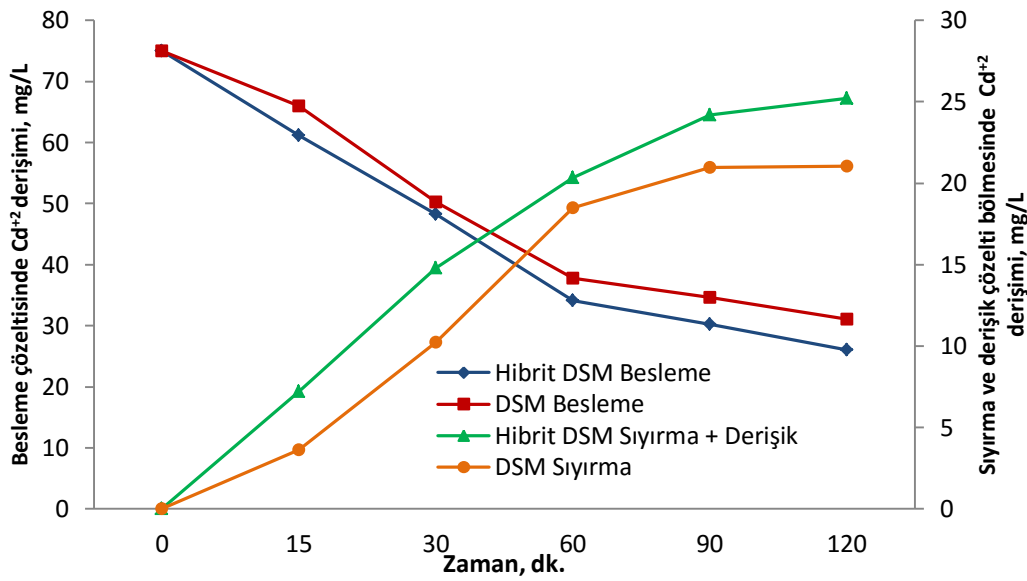
Çizelge 6.19 Hibrit sistemde akış hızı için hesaplanan proses performans değerleri

Proses	Parametre	50 mL/dk.	100 mL/dk.	200 mL/dk.
DSM	$J \times 10^{10} \text{ (mol/cm}^2 \cdot \text{s)}$	6.69	6.88	7.86
	$P \times 10^4 \text{ (cm/s)}$	7.52	7.73	8.84
	%SP	46.77	47.13	48.68
	$\Delta n \times 10^5 \text{ (mol)}$	41.61	41.93	43.31
ED	%CE	23.33	51.89	52.16
	$J_{\text{derişik}} \times 10^{10} \text{ (mol/cm}^2 \cdot \text{s)}$	1.09	1.91	2.16
	$EC_{\text{derişik}} \times 10^{-2} \text{ (kwatt.sa/mol)}$	91.61	52.43	46.24

Hibrit sistemde HED bölümünde akış hızının kadmiyum taşınımına etkisi incelenmiş ve akış hızı arttıkça kadmiyum taşınımının arttığı gözlemlenmiştir. Hesaplanan performans değerlerine bakıldığında ise Hibrit DSM bölümünde akış hızı artışıyla akı, permeabilite, giderim verimi ve taşınan iyon miktarı artmıştır. HED bölümünde ise akım verimi ve akı değerlerinde artış gözlemlenirken enerji tüketimi azalmıştır. Tek başına ED sisteminde olduğu gibi difüzyon sınır tabakasının kalınlığı akış hızı ile değişiklik göstermekte ve tabakanın kalınlığı direnç artışından dolayı taşınımı olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle en uygun akış hızını bulmak sistemin performansı açısından önemlidir. 200 mL/dk. akış hızında diğer değerlere göre difüzyon sınır tabakası kalınlığının azalması taşınımı olumlu etkilenmiştir. Tüm değerler göze alındığında 200 mL/dk. akış hızı optimum değer olarak belirlenmiştir.

6.3.6 Hibrit DSM ve tekli DSM Sistemlerinin Karşılaştırılması

Bu bölümde hibrit sistemde oluşturulan DSM ile tekli DSM sistemleri aynı çalışma koşullarında karşılaştırılmıştır. Çalışma koşulları; 75 mg/L başlangıç Cd(II) derişimi, 0.1 M Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi, 80 mL/dk. akış hızı, 0.01 M HCl sıyırma çözeltisidir. İki sistem için gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, besleme ve sıyırma çözeltilerinde bulunan Cd(II) derişimleri Şekil 6.49’da gösterilmektedir. İki sistem için elde edilen giderim verimi, akı, permeabilite ve taşınan iyon miktarı Çizelge 6.20’te belirtilmektedir.



Şekil 6.49 75 mg/L başlangıç derişiminde tekli DSM ile hibrit DSM sisteminin karşılaştırılması

Çizelge 6.20 Hibrit sistemde aynı başlangıç derişimi için hesaplanan proses performans değerlerinin karşılaştırılması

	%SP	$J \times 10^{10}$ ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)	$P \times 10^4$ (cm/s)	$\Delta n \times 10^5$ (mol)
DSM	58.56	7.81	11.70	39.70
HDSM	65.32	9.27	13.90	43.58

Yapılan çalışmada tek başına DSM sistemi ile hibrit DSM sisteminin performansları karşılaştırılmıştır. Hibrit sistemde DSM sisteminin metal iyonlarını seçici olarak ayırmasından

ED sisteminin ise metal iyonlarını konsantre edebilme özelliğinden faydalanılmıştır. Hibrit sistemde giderim verimi, akı, permeabilite ve taşınan iyon miktarı değerlerinde tek başına DSM sistemine göre daha yüksek değerler elde edilmiştir. DSM sisteminin en önemli dezavantajı sistemde membran kararlılığının sağlanamaması ve sıyırma fazında metalin istenilen değerde biriktirilememesidir. DSM sistemine ED sisteminin eklenmesi, sıyırma fazından derişik çözelti bölmesine Cd(II) taşınımından dolayı sıyırma fazının alabileceği Cd(II) derişimini artırmıştır. Tekli sisteme göre hibrit sistemde besleme çözeltisinden sıyırma fazına daha fazla Cd(II) iyonlarının taşınması giderim verimini de artırmıştır. ED sisteminde seyreltik çözeltide zamanla metal iyonlarının azalması ile elektriksel iletkenliğin azalması direnç artışına neden olabilmektedir. Hibrit sistem çalışmalarında besleme fazından sıyırma fazına (seyreltik çözelti) sürekli Cd(II) iyonlarının taşınması ile elektriksel iletkenliğin azalması önlenmiştir. Hibrit sistemin DSM bölümünde Cd(II) seçici olarak taşınmış, ED bölümünde ise Cd(II) konsantre edilmiştir. Böylece tek başına ED veya DSM sistemi yerine hibrit sistem ile her iki sistemin mevcut dezavantajları giderilerek, daha verimli bir sistem oluşturulmuştur.

BÖLÜM 7

SONUÇLAR

Kadmiyum, düşük derişimlerde bile biyolojik sistemler üzerinde son derece zararlı bir etkiye sahiptir. Bu nedenle su ve atıksu sistemlerinden uzaklaştırılması önem arz etmektedir. Kadmiyum gideriminde birçok geleneksel yöntem bulunmasına rağmen, toksik çamur üretimi, yüksek maliyet, düşük giderim verimi gibi sebeplerle kullanımları sınırlıdır. Son yıllarda özellikle seyreltik çözeltilerden kadmiyumun giderilmesinde elektrodializ ve destekli sıvı membran sistemleri sağladığı avantajlar sebebiyle diğer yöntemlere göre daha fazla ilgi görmektedir. Elektrodializ sistemlerinde enerjinin verimli bir şekilde kullanılması ve işletme kolaylığı gibi bazı üstünlükleri bu avantajlardan bazılarıdır. Destekli sıvı membran sistemleri ise düşük solvent kullanımı, yüksek seçicilik, düşük enerji kullanımı gibi avantajları nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Bununla birlikte her iki sistemin dezavantajları da bulunmaktadır. DSM sistemlerinde sıyırma çözeltilerinde metalin istenilen oranda biriktirilememesi ve membran kararlılığının düşük olması gibi dezavantajları kullanımını sınırlandırmaktadır. Elektrodializ sistemlerinin ise en önemli dezavantajı metal gideriminin sonlarına doğru seyreltik çözeltinin bulunduğu bölmenin elektrik iletkenliğinin azalması ile elektrodializ hücresinin elektriksel direncinin artmasıdır. Bu çalışmada DSM ve ED sisteminin ardışık çalışması sağlanarak her bir prosesin mevcut dezavantajların giderilmesine ve ayırma veriminin artırılmasına çalışılmıştır.

Deneysel çalışmalar üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada DSM sisteminde Cd(II) giderimi için iki farklı membran çözeltisi (Toluen-Aliquat336 ve Kerosen-D2EHPA) kullanılarak optimize değerler belirlenmiştir. DSM sisteminde taşınımı etkileyen parametrelerden sıyırma çözeltisi türü, sıyırma çözeltisi derişimi, besleme çözeltisi pH'ı, besleme çözeltisi asit derişimi, başlangıç metal derişimi, akış hızı ve taşıyıcı derişimi parametrelerinin Cd(II) giderimine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda en iyi Cd(II) giderimi 0.01 M HCl sıyırma çözeltisi derişimi, 2 M HCl'de 75 mg/L Cd(II) derişimi, pH=3, 80 mL/dk. akış hızı ve 0.05 M Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi değerlerinde elde edilmiş ve %58.56 giderim verimine ulaşılmıştır.

Destekli sıvı membranda taşınım, B/M ara yüzeyinde Cd(II)-taşıyıcı kompleksinin oluşmasına ve kompleksin membrandan difüzyonuna bağlıdır. M/S ara yüzeyinde ise taşınan Cd(II)-taşıyıcı kompleksinden Cd(II) iyonlarının serbest hale geçerek ara yüzey boyunca sıyırma fazına taşınmasına bağlıdır. Bu nedenle B/M ve M/S ara yüzeyinde meydana gelen tepkimelerin verimli bir şekilde gerçekleşmesi taşınımı artırmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre sıyırma çözeltisi derişimi, akış hızı ve başlangıç Cd(II) derişimi değerlerindeki artış belirli bir yere kadar taşınımı artırmış, daha sonraki artışlarda taşınım ya sabit kalmış ya da azalmıştır. Besleme fazı asit derişimi ve taşıyıcı derişimi arttıkça ise Cd(II) taşınımının arttığı belirlenmiştir. İki farklı membran türü kullanılarak yürütülen çalışmalarda en iyi verim Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi ile elde edilmiştir. Toluen apolar, Aliquat336 ise katyonik bir taşıyıcıdır. Aliquat 336 apolar solventleri tercih etmesinin yanısıra, toluenin amin kompleksi barındıran halka yapısında bulunan “p” elektronları çözünme üzerinde pozitif etkiye sahiptir. Dolayısıyla, Toluen-Aliquat336 membran çözeltisi ile gerçekleştirilen çalışmalarda yüksek Cd(II) giderim verimi değerleri elde edilmiştir. Sıyırma çözeltisi ve derişimi ile yürütülen çalışmalarda en iyi sıyırma çözeltisi türü HCl olarak belirlenmiş ve HCl sıyırma çözeltisinin farklı derişim değerlerinde yürütülen çalışmalarda Cd(II) taşınımı 0.001-0.01 M derişim değerine kadar artış göstermiştir. Bundan sonraki derişim artışı ile taşınımın azaldığı tespit edilmiştir. HCl çözeltisinin kullanılması M/S arayüzeyinde $CdCl_4^{2-}$ kompleksi ile Cl^- iyonlarının yer değiştirmesini kolaylaştırmış olabilir. Daha sonraki derişim artışlarda taşınımın durması sıyırma fazında bulunan Cl^- derişiminin sınırlayıcı etkisi olabilir. Besleme çözeltisinde bulunan Cl^- iyonları ve çözeltinin pH değeri $CdCl_3^-$ ve $CdCl_4^{2-}$ kompleks oluşumunu sağlamaktadır. Bu nedenle besleme fazında asit derişiminin artışı taşınımı olumlu etkilemiştir. DSM sisteminde besleme çözeltisi pH çalışmalarında, pH değeri değeri azaldıkça Cd(II) taşınımının arttığı belirlenmiştir. Toluen-Aliquat336 membran çözeltisinde artan H^+ iyonlarının B/M arayüzeyinde meydana gelen kompleksleme reaksiyonlarını desteklediği düşünülmektedir. Başlangıç metal derişimi arttıkça belli bir değere kadar Cd(II) taşınımında artış elde edilmiş, daha sonraki derişim artışında kadmiyum-taşıyıcı kompleksi doygunluğa ulaştığından taşınım durmuştur. Akış hızı parametresi ile yürütülen çalışmalarda ise akış hızının artması Cd(II) taşınımı arttırmış, ancak 80 mL/dk.’dan sonraki akış hızı değerinde azalma tespit edilmiştir. Bu durumun difüzyon sınır tabakasının kalınlığı ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Taşıyıcı derişiminin artışı ise metal-taşıyıcı kompleks oluşumunu artırmış ve dolayısıyla Cd(II) giderim verimi değerlerinde artış elde edilmiştir.

İkinci aşamada elektrodializ sistemi için akış hızı, başlangıç derişim, pH, uygulanan voltaj, elektrolit çözelti derişimi parametrelerinin kadmiyum giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Optimum koşullar akış hızı 200 mL/dk., başlangıç Cd(II) derişimi 5 mg/L, uygulanan voltaj 45 V, pH= 6, elektrolit çözelti derişimi 0.1 M NaCl değerlerinde elde edilmiştir. Optimum işletim şartlarında %86.58 giderim verimi değerine ulaşılmıştır. Deneysel çalışmalarda akış hızı değeri arttıkça giderim verimi artmış ve madde geçişini sağlayan en uygun difüzyon sınır tabakası kalınlığına 200 mL/dk. akış hızında ulaşılmıştır. Başlangıç Cd(II) derişimi değerlerindeki artış sistemin akı ve taşınan iyon miktarı değerlerini arttırmış, sistemde akım verimi artarken, taşınan mol başına enerji ihtiyacı da azalmıştır. Bu veriler derişimin artmasının sistem verimini olumlu etkilediğini göstermektedir. Bunun derişim artışıyla beraber katyon değerlerindeki artışın elektrik taşınımını artırmasının bir sonucu olduğu düşünülebilir. Uygulanan voltaj değerlerine bakıldığında voltaj değerinin artması, hücreden geçen akım yoğunluğunu ve akıyı artırmaktadır. Bu nedenle optimum voltaj değeri 45 Volt değerinde elde edilmiştir. Besleme çözeltisinde pH parametresi ile yürütülen çalışmalarda düşük pH değerlerinde Cd(II) taşınımının azaldığı belirlenmiştir. ED sisteminde pH değerine bağlı olarak hidrojen iyonları sisteme verilen akımın taşınmasında Cd(II)'ye göre daha aktif bir rol oynamaktadır. Bu nedenle pH değerinin azalması ile H⁺ iyonlarının Cd(II) iyonları ile rekabete girmesi taşınımı azaltmış olabilir. Elektrolit derişim değerinin artışı ise taşınım verimini arttırmış, elektrolit derişiminin artışı ile elektrik akımının iletiminin artması sistemi olumlu etkilemiştir.

Üçüncü aşamada DSM ve ED sistemleri birarada kullanılarak hibrit sistem oluşturulmuştur. İlk olarak tek başına ED sistemi için belirlenen optimum koşullar sabit tutularak DSM sisteminde başlangıç metal derişimi, besleme çözeltisi asit derişimi, taşıyıcı derişiminin etkisi incelenmiştir. En iyi sonuçlar 100 mg/L başlangıç kadmiyum derişimi, 2 M HCl besleme çözeltisi asit derişimi ve 0.1 M Toluen/Aliquat336 membran çözeltisi değerlerinde elde edilmiştir. Hibrit sistemin DSM bölümünde elde edilen optimum değerler belirlendikten sonra ED bölümünde uygulanan voltaj ve akış hızı parametreleri için optimize değerler belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda sonucunda 45 Volt ile 200 mL/dk. akış hızında en iyi giderim değerlerine ulaşılmıştır. Hibrit sistem çalışmalarda optimum giderim verimi %70.99 olarak belirlenmiştir. Hibrit sistem ile tekli DSM sistemi karşılaştırıldığında hibrit sistemde besleme fazından sıyırma fazına daha fazla Cd(II) iyonlarının taşınması sonucu giderim verimi artmıştır. Ayrıca taşınan iyon miktarı, akı, permeabilite değerlerinde de tekli sisteme göre artış elde edilmiştir. Hibrit sistem ile DSM bölümünde Cd(II) iyonları seçici olarak

taşınmış, ED bölümünde ise kadmiyum konsantre edilmiştir. Sistemin ardışık çalıştırılması ile sıyırma çözeltisi ED prosesinden sürekli geçirilerek Cd(II) derişimi azaltılmış ve DSM için sınırlayıcı bir işletme parametresi olan sıyırma çözeltisinde derişimin artması önlenmiştir. Ayrıca ED sisteminde seyreltik çözeltide zamanla metal iyonlarının azalması ile elektriksel iletkenliğin azalması direnç artışına neden olabilmektedir. Hibrit sistem ile besleme fazından sıyırma fazına (seyreltik çözelti) sürekli Cd(II) iyonlarının taşınması ile elektriksel iletkenliğin azalması da önlenmiştir. Böylece tek başına ED veya DSM sistemi yerine hibrit sistem ile her iki sistemin mevcut dezavantajları giderilerek, tekli DSM sistemine göre daha verimli bir sistem oluşturulmuştur.

KAYNAKLAR

- Acar F N ve Malkoç E** (2000) Sıvı Membran Mekanizması ve Uygulama Alanları. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8 (2): 255-263.
- Acun T** (2008) Çapraz Akışlı Membran Proseste Zeytin Karasuyun Arıtımının İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum, 59 s.
- Alguacil F J, Alonso M and Sastre A M** (2001) Modelling of Mass Transfer in Facilitated Supported Liquid Membrane Transport of Copper(II) Using MOC-55 TD in IBERFLUID. *J. Membr. Sci.*, 184: 117-122.
- Alhousseini A and Ajbar A** (2000) Mass Transfer in Supported Liquid Membranes; A Rigorous Model. *Mathematical and Computer Modelling*, 32: 465-480.
- Ali M S, Amor H, Mahmoud D, and Béchir H** (2014) Electrodialytic Removal of Cadmium from Brackish Water: Effects of Operating Parameters. *Journal of Membrane and Separation Technology*, 3: 67-77.
- Alonso M, Lopez-Delgado A, Sastre A M and Alguacil J** (2006) Kinetic Modelling of the Facilitated Transport of Cadmium(II) Using Cyanex 923 as Ionophore. *Chem. Eng. J.*, 118: 213-219.
- Altaş L** (2002) Emülsiyon Sıvı Membran Tekniğiyle Sulardan Kurşun Giderimi. *Doktora Tezi*, On Dokuz Mayıs Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Müh. Anabilim Dalı, Samsun, 175 s.
- Altın S, Altın A, and Yıldırım Y** (2009) Kadmiyum ve Gümüş İyonlarının Destekli Sıvı Membran Sistemlerinde Taşınımını Etkileyen Parametrelerin Bir Taşınım Modeli Kullanılarak İncelenmesi. *Tubitak Projesi*, Proje No: 106Y085, Ankara.
- Altın S, Alemdar S, Altın A, and Yıldırım Y** (2011) Facilitated Transport of Cd(II) Through a Supported Liquid Membrane with Aliquat 336 as a Carrier. *Separation Science and Technology*, 46: 754-764.
- Anonim** 2012 Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği. T.C. Orman Ve Su İşleri Bakanlığı Resmi Gazete Sayısı: 28483. Kasım, Ankara.
- Ata O N** (2005) Modelling of Copper Ion Transport Through Supported Liquid Membrane Containing LIX 984. *Hydrometallurgy*, 77: 269-277.

- Ayyıldız Turan N** (2006) Sularda bulunan Siyanürün Emülsiyon Sıvı Membran Tekniği kullanılarak Giderimi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Samsın, 181 s.
- Azzoug S, Arous O, Kerdjoudj H,** (2014) Metallic Ions Extraction and Transport in Supported Liquid Membrane Using Organo-Phosphoric Compounds as Mobile Carriers. *Journals of Environmental Chemical Engineering*, 2: 154-162.
- Bahatluri K K, Manna S M, Ghoshal A K, Saha P** (2015) Supported Liquid Membrane Based Removal of Lead(II) and Cadmium(II) from Mixed Feed: Conversion to Solid Waste by Precipitation. *Journal of Hazardous Materials*, 299: 504-512.
- Baker R W** (2004) *Membrane Technology and Applications*. Second Edition, ISBN: 9780470854457, John Wiley & Sons Ltd, Menlo Park, California, 552pp.
- Bansal B, Chen X D and Hossain M M** (2005) Transport of Lithium Through a Supported Liquid Membrane of LIX54 and TOPO in Kerosene. *Chem. Eng. Process*, 44: 1327-1336
- Bayçu G and Önal M** (1992) The Effects and the Accumulation of Cadmium in Ailanthus Altissima, *8th Congress Of The Federation Of European Societies Of Plant Physiology, Physiologia Plantarum*, 85(3), Part 2: A74, Antwerpen, Belgium.
- Benfield L D and Morgan J M** (1999) Chemical Precipitation. *Water Quality And Treatment: R. D. Letterman (Ed.)*, McGraw-Hill Inc., NY, 10.1–10.57.
- Boyadzhiev L and Lazarova Z** (1995) Liquid Membranes (Liquid Pertraction), *Membrane Separations Technology, Principles and Applications*, Noble R.D and Stern S.A., Elsevier, Amsterdam, 283-352.
- Breembroek G R M, Straalen A, Witkamp G J and Rosmalen G M** (1998a) Extraction of Cadmium and Copper Using Hollow-Fiber Supported Liquid Membranes. *Journal of Membrane Sci.*, 146: 185-195.
- Breembroek G R M, Witkamp G J and Rosmalen G M** (1998b) Extraction of Cadmium with Triaurylamine-Kerosene Through a Flat-Sheet-Supported Liquid Membrane. *Journal of Membrane Sci.*, 147: 195-206
- Brown S L, Chaney R L, Angle J S, Baker A J M** (1995) Zinc and Cadmium Uptake by Hyperaccumulator *Thlaspi Caerulescens* Grown in Nutrient Solution. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59: 125-133.
- Brown C. J.** (1992) Metal recovery by ion exchange and electrowinning, *Electrochemistry for a Cleaner Environment*, D. Genders and N. Weinberg(Eds.), Electroynthesis Company Inc., New York, 183-205.
- Calzado J A, Palet C and Valiente M** (2001) Facilitated Transport and Separation of Aromatic Amino Acids Through Activated Composite Membranes. *Analytica Chimica Acta*, 431: 59-67.
- Calzado J A, Palet C and Valiente M** (2001) Metal Affinity Liquid Membrane, Part(III): Characterization of Transport Selectivity. *Journal Separation Science*, 24: 533-543.

- Chen S S, Li C W, Hsu H D, Lee P C, Chang Y M, Yang C H** (2009) Concentration and Purification of Chromate from Electroplating Wastewater Bytwo-Stage Electrodialysis Processes. *Journal of Hazardous Materials*, 161: 1075–1080.
- Choi S Y, Nguyen V T, Lee J, Kang H, Pandey B D** 2014. Liquid–liquid extraction of Cd(II) from pure and Ni/Cd acidic chloride media using Cyanex 921: A selective treatment of hazardous leachate of spent Ni–Cd batteries. *J. Hazard. Mater.*, 278: 258–266.
- Chrisstoffels L A J, Jong F, Reinhoudt D N** (1996) Mechanistic studies of carrier-mediated transport through supported liquid membranes. *Chemical Separations with Liquid Membranes*, Bartsch R A , Way J D (Ed.), ACS Symp., 642,194–205.
- Çetin B** (2006) Bakır ve Nikel İyonlarının Hibrit İyon Değişim-Elektrodializ Süreç ile Giderilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Müh. Anabilim Dalı, Eskişehir, 123 s.
- Danesi P R, Horwitz E P, Vandegrift G F and Chiarizia R** (1981) Mass Transfer Rate Through Liquid Membranes; Interfacial Chemical Reactions and Diffusion as Simultaneous Permeability Controlling Factors. *Separation Sci. And Tech.*, 16: 201-211.
- Dejean E, Sandeaux J, Sandeaux R, Gavach C** (1998) Water Demineralization by Electrodeionization with Ion-Exchange Textiles. Comparison with Conventional Electrodialysis. *Separation Science and Technology*, 33(6): 801-818.
- Deveci F** (2007) Elektrodializ Yöntemi İle SO₄²⁻ ve BO₃³⁻'ün Endüstriyel Atık Sulardan Gideriminin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Kocaeli, 123 s..
- Ergün E** (2008) Elektrodializ Yöntemiyle Sulardan Florür'ün Giderilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya, 56 s.
- Esen Erden K** (2013) Sıvı membran tekniği ile uranyum iyonlarının farklı taşıyıcı ligandlarla seçimli ekstraksiyonunun incelenmesi. *Doktora Tezi*, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, İzmir, 192s.
- Eyice İ M** (2013) Emülsiyon Sıvı Membran Tekniği ile Cu²⁺ ve Cd²⁺ İyonlarının Ekstraksiyonunun İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, 134 s.
- Ferella F, Prisciandaro M, Michelis I D and Veglio F** (2007) Removal of Heavy Metals by Surfactant-Enhanced Ultrafiltration from Wastewaters, *Desalination*, 207:125-133.
- Fontas C, Pont N, Hidalgo M, Salvado V** (2006) Separation and Preconcentration of Cd(II) from Chloride Solutions Using Supported Liquid Membranes Systems, *Desalination*, 200:114-6.
- Fu F and Wang Q** (2011) Removal of Heavy Ions from Wastewaters: A Review, *Journal and Environmental Management*, 92: 407-418.

- Gaballah I and Kilbertus G** (1998) Recovery of Heavy Metal Ions Through Decontamination of Synthetic Solutions and Industrial Effluents Using Modified Barks. *Journal of Geochemical Exploration*, 62: 241-286.
- Gherasim C V, Krivcik J, Mikulasek P** (2014) Investigation of Batch Electrodialysis Process for Removal of Lead Ions from Aqueous Solutions, *Chemical Engineering Journal* 256: 324-334.
- Gunnarsson D, Nordberg G, Lundgren P, Selstam G** (2003) Cadmium-Induced Decrement of LH Receptor Expression and CAMP Levels in the Testis Of Rats. *Toxicology*, 183: 57–63.
- Gürel L** (2005) Akü Sanayi Atıksularından Kurşunun Emülsiyon Sıvı Membran Tekniği Kullanılarak Giderilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 161s.
- Hayes T** (2004) The Electrodialysis Alternative for Produced Water Management. Produced Water, GasTIPS.
- He D, Ma M, Zhao Z** (2000) Transport of Cadmium Ions Through a Liquid Membrane Containing Amine Extractants as Carriers. *J. Membr. Sci.*,169: 53-59.
- Hoh Y C, Lin T M, Hung T M, Chiu T M** (1990) Separation of Cadmium From Zinc in a Chloride Media by a Supported Liquid Membrane. *Solvent Extraction*, Sekine T(Ed.), 1543-1548, Elsevier, Amsterdam.
- Huang C P, Asce M, Ostovic F B** (1978) Removal of Cadmium (II) by activated carbon adsorption. *Journal of The Environmental Engineering Division*, EE5: 863-878.
- Izatt R M, Clark G A, Bradshaw J D, Lamb J D and Christensen J J** (1986) Macrocyclic Facilitated Transport of Ion in Liquid Membrane System. *J. Sep. Pur. Meth.*, 15 (1): 21-72.
- İlhan F** (2012) Sızıntı Sularının Elektrodializ Prosesiyle Arıtılabilirliğinin Ve Geri Kazanım Amaçlı Kullanılabilirliğinin Araştırılması. *Doktora Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 244 s.
- İmamoğlu M** (1996) Pirinç Kabuğundan Yapılmış Aktif Karbon Üzerinde Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adapazarı, 56s.
- Juaraz-Islas F, Carrillo-Romo F and Roman-Moguel G** (1999) Metals Separation by the Joint Process of Facilitated Transport and Electrodialysis, Employing a Liquid Membrane Compound by D2EHPA-Kerosene-Formamide. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 38 (3): 187-192.
- Karabacakoğlu B** (2001) Seyreltik Çözeltilerden Gümüş İyonlarının Uzaklaştırılmasında Elektrodializin Uygulanması. *Doktora Tezi*, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 136 s.

- Kasap S** (2007) Amonyaklı Çözeltilerden Nikelin Sıvı Membran Prosesiyle Selektif Olarak Ayrılması ve Zenginleştirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 98 s.
- Koparal A S** (1996) Nitratın Sudan Elektrokimyasal Yöntemlerle Uzaklaştırılması. *Doktora Tezi*, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 180 s.
- Koter S and Warszawski A** (2000) Electromembrane Processes in Environment Protection. *Polish Journal of Environmental Studies* 9 (1): 45-56.
- Koyuncu H** (2005) Civa Katyonunun, Sıvı Membranlarda Makrosiklik Bileşikler Kullanarak Bazı Transport Özelliklerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Müh. Anabilim Dalı, Konya, 63 s.
- Köseoğlu E** (2013) Suyun Elektrolizinde Hidrojen Gazı Üretimi için Yeni bir yöntem Geliştirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 72 s.
- Kraaijeveld G, Sumberova V, Kuindersma S. and Wesselingh H** (1995) Modeling Electrodialysis Using the Maxwell-Stefan Description, *Chem. Eng. J.*, 57: 163-176.
- Kumbasar R A** (2002) Asidik Çözeltilerden Sıvı Membranlarla Galyumun Ayrılması ve Zenginleştirilmesi. *Doktora Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sakarya, 186 s.
- Kurniawan T A, Chan G Y S, Lo W H and Babel S** (2006) Physicochemical Treatment Techniques for Wastewater Laden with Heavy Metals. *Chem. Eng. J.*, 118: 83-98.
- Lee G** (2011) Effects of Operating Parameters on the Removal Performance of Electrodialysis for Treating Wastewater Containing Cadmium. *Desalination and Water Treatment*, 35: 150-157.
- Lindstrand V, Sundström G, Jönsson, A S** (2000) Fouling of Electrodialysis Membranes by Organic Substances. *Desalination*, 128: 91-102.
- Manzak A, Tutkun O, Kumbasar R A** (2006) Destekli Sıvı Membran Prosesiyle PC-88A Kullanarak Kobalt ve Nikelin Ayrılması. *Yedinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, 5-8 Eylül 2006, Eskişehir.
- Marchese J and Campderros M** (2004) Mass Transfer of Cdmiun Ions in a Hollow Fiber Module by Petraction. *Desalination*, 164: 141-149.
- Marchese J, Campderros M** (2004) Mass Transfer of Cdmiun Ions in a Hollow Fiber Module by Petraction. *Desalination*, 164: 141-149.
- Marder L, Bernardes A M, Ferreira J Z** (2014) Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory- scale electrodialysis system, *Separation and Purification Technology*, 37: 247-255.
- Mishra A K and Bhattacharya P K** (1984) Alkaline Black Liquor Treatment By Batch Electrodialysis. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 62: 723-727.

- Mohammadi T, Razmi A, Sadrzadeh M** (2004) Effect of Operating Parameters on Pb²⁺ Separation from Wastewater Using Electrodialysis, *Desalination*, 167: 379-385.
- Molinari R, Poreio T and Argurio P** (2006) Selective Removal of Cu²⁺ Versus Ni²⁺, Zn²⁺ And Mn²⁺ by Using a New Carrier in a Supported Liquid Membrane. *J. Membr. Sci.*, 280: 470- 477.
- Mortaheb H R, Zolfaghari A, Mokhtarani B, Amini M H** (2010) Study on Removal of Cadmium by Hybrid Liquid Membrane Process. *Journal of Hazardous Materials*, 177: 660-667.
- Mulder M** (1991) *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publisher, Netherlands., 300-357 pp.
- Naharcı B** (2007) Ters Ozmos Yöntemi ile İçme Suyu Elde Edilmesinin Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Teknolojileri Anabilim Dalı, 153 s.
- Noble R D and Koval C A** (1989) Facilitated Transport Membrane Systems. *Chemical Engineering Progress*, 85: 58-70.
- Nowier H G, El-Said N and Aly H F** (2000) Carrier–Mediated Transport of Toxic Elements Through Liquid Membranes Transport of Cd(II) from High Salinity Chloride Medium Through Supported Liquid Membrane Containing TBP/Cyclohexane. *J. Membr. Sci.*, 177: 41-47.
- Özgülven M** (2010) Flat Sheet Destekli Sıvı Membranı Kullanılarak, Sulardan Çinko Gideriminin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 69 s.
- Parhi P K** (2013) Supported Liquid Membrane Principle and Its Practices: A Short Review. *Journal of Chemistry*, 1-11.
- Parhi P K, Das N N, Sarangi K** (2009), Extraction of Cadmium from Dilute Solution Using Supported Liquid Membrane. *Journal of Hazardous Materials*, 172: 773-779.
- Parulekar S J** (1998) Optimal Current and Voltage Trajectories for Minimum Energy Consumption in Batch Electrodialysis. *J. Membr. Sci.*, 148: 91-103.
- Perez-Herranz V, Gunion J L, Garcia–Anton J** (2000) A New Technique for the Visualization of the Concentration of the Concentration Boundary Layer in an Electrodialysis Cell. *J. Appl. Electrochem.*, 30: 809-816.
- Puvvada G V K** (1999) Liquid-Liquid Extraction of Gallium From Bayer Process Liquor Using Kelex 100 in the Presence of Surfactants. *Hydrometallurgy*, 52: 9-19.
- Rathore N S, Leopold A, Pabby A K, Fortuny A, Coll M T, Sastre A M** (2009) Extraction and Permeation Studies of Cd(II) in Acidic and Neutral Chloride Media Using Cyanex 923 on Supported Liquid Membrane. *Hydrometallurgy*, 96: 81-87.

- Rengaraj S, Joo C K, Kim Y H, Yi J H** (2003) Kinetics of Removal of Chromium from Water and Electronic Process Wastewater by Ion Exchange Resins: 1200H, 1500H, and IRN97H. *J. Hazard. Mater.*, 102 (2/3): 257–275.
- Rockstaw D A and Scamehorn F J** (1997) Use of Electrodialysis to Remove Acid, Soft and Heavy Metal Mixtures from Aqueous. *Separation Science and Technology*, 32 (11): 1861-1883.
- Saf A Ö** (2005) Sıvı Membranlarda Kromat İyonunun Transport Kinetiğinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Anabilim Dalı, Konya, 118s.
- Sağlam H B** (2002) Çay Türlerinde İki Farklı Demleme Metodu Kullanılarak Kadmiyum ve Vanadyum Tayini. *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adapazarı, 105 s.
- Sarıkaya V** (2011) Destekli Sıvı Membranlarla Sulu Çözeltilerden Krom ve Nikelin Ayrılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Kimya Anabilim Dalı, 145 s.
- Sastre A, Madi A and Cortina J L** (1998) Modelling of Mass Transfer in Facilitated Supported Liquid Membrane Transport of Gold(III) Using Phospholene Derivatives As Carriers, *J. Membr. Sci.*, 139:57-65.
- Scott K** (1994) *Membrane Materials, Transport and Electrodialysis*, An Intensive Course on Electrochemical Process Engineering, The University of Newcastle Upon Tyne, UK.
- Scott K** (1996) Overview of the Application of Synthetic Membrane Processes. *Industrial Membran Separation Technology*, K. Scott and R. Hughes (Eds), Blackie and Academic Professional, Chapman and Hall, Glasgow, 8-32.
- Sezgin N** (2012) Endüstriyel Arıtma Çamurlarından Ağır Metal Gideriminin İncelenmesi. *Doktora Tezi*, İstanbul Üni, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 160s.
- Shah P M and Scamehorn J F** (1987) Use of Electrodialysis to Deionize Acidic Wastewater Streams. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26: 269-277.
- Shaposhnik V A and Kesore K** (1997) An Early History of Electrodialysis with Permselective Membranes. *Journal of Membrane Science*, 136: 35-39.
- Sönmez E** (2011) Nikel Kadmiyum Sulu Çözeltilerinden Kadmiyumun Sinerjistik Ekstraksiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 93 s.
- Strathmann H** (1991) Electrodialysis. in membrane separation systems, 396-448.
- Strathmann H** (1994) Electrodialytic Membrane Processes and Their Practical Application. *Studies in Environmental Science 59 Environmental Oriented Electrochemistry*, C.A.C. Sequeira (Ed.), Elsevier Science, Amsterdam.
- Strathmann H and Koops G H** (2000) Process Economics of the Electrodialyticwater Dissociation for the Production of Acid and Base, in: A. J. B. *Handbook on Bipolar*

- Membrane Technology*, Kemperman (Ed.), Twente University Press, Enschede, 193-218 pp.
- Şahin M E** (2006) Senkron Buck Dönüştürücü ile Elektroliz Olayının Gerçekleştirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 102 s.
- Şenol H** (2015) Boyarmadde ve Ağır Metallerin Bentonit ile Adsorpsiyonunun İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas, 67 s.
- Tchobanoglous G and Burton F L** (1991) *Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse*. International Edition, McGraw-Hill Companies, 1334 pp.
- Tezaklı F** (2008) Sertlik Gideriminde Elektrodializ ve Elektrodeiyonizasyon Yöntemlerinin Kullanılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 127 s.
- Tırnaksız F** (2009) Modern Farmasötik Teknoloji. *Difüzyon*, TEB Eczacılık Akademisi Yayını, 113-118, Türkiye.
- Tsalev D L** (1993) *Cadmium*. Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice, Vol. I, Tsalev D L (Ed.), Florida.
- Tünay O** (2003) Developments in the Application of Chemical Technologies to Wastewater Treatment. *Water Sci. Technol.*, 48 (11/12): 43–52.
- Türk Standartları Enstitüsü** (2005) Sular - İnsanî Tüketim Amaçlı Sular, Standart. Ankara, Türkiye.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA)**, 2000, *Chemical Precipitation*, Washington, DC, (EPA832-F-00-018).
- Usta Dikmen A** (2008) Atık Sulardan Ağır Metallerin Giderilmesinde Doğal Zeolitlerin Kullanılması: Klinoptilolitin Çinko, Kurşun ve Kadmiyum için İyon Değişim Kapasitesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Ankara, 107 s.
- Valero F, Barceló A, and Arbós R** (2011) Electrodialysis Technology, Theory and Applications. *Desalination, Trends and Technologies*.
- Walsh F C** (1993) *A First Course in Electrochemical Engineering*. The electroynthesis Co. Inc., NewYork, 341 p.
- Walsh F C and Pletcher D** (1993) Industrial Electrochemistry. *The electroynthesis*, Co. Inc., NewYork, 92 p.
- Wang L K, Chen J P, Hung Y T and Shammas N K** (2011) *Membrane and Desalination Technologies*. Springer Science Business Media, LLC, London.
- World Health Organization** (2011) Guidelines for Drinking-Water Quality, vol. 4. 327- 383.

- Yazıcı S** (2012) Elektrodializ Bipolar Membran Proseslerin Tıkanma Mekanizması ve Önleme Çalışmalarının Analizi: Sızıntı Suyu Örneği. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Müh Ana Bilim Dalı, İstanbul, 167 s.
- Yoloğlu E** (2012) Kadmiyum, Kurşun, Bakır ve Kombinasyonlarının *Xenopus Laevis* İribaşlarında Bazı Biyobelirteçler Üzerine Etkileri. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Ana Bilim Dalı, Malatya, 132 s.
- Yurteri C, Yetiş Ü, Atımtay A ve Gökçay C F** (1992) *İleri atıksu arıtım yöntemleri*. Kimya Mühendisleri Odası Endüstriyel Atıksu Arıtımı Teknik Okulu, Ankara, 27 Nisan-1 Mayıs 1992, Endüstriyel Atıksu Arıtımı, 231-270, Türkiye.
- Zhang B, Gozzelino G and Dai Y A** (2002) Non-Steady State Model for the Transport of Iron(III) Across N-Decanol Supported Liquid Membrane Facilitated by D2EHPA. *J. Membr. Sci.*, 210: 103-111.

ÖZGEÇMİŞ

Betül Tuba GEMİCİ, 1984 yılında Ilıca'da doğdu. İlköğretim ve liseyi İzmir'de tamamladı. 2007 yılında Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2010 yılında ise Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisansını tamamladı. Bartın Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde 2010 yılından beri Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

ADRES BİLGİLERİ:

Adres: Bartın Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Kutlubey Yazıcılar Kampüsü 74100/BARTIN

Tel: 0 378 294 91 79

E-posta: btakcay@bartin.edu.tr