



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN TEKNİĞİYLE
SULARDAN AMONYUM GİDERİMİ**

DOKTORA TEZİ

İsmail ŞİMŞEK

TEZ DANIŞMANI

Doç. Dr. Levent ALTAŞ

AKSARAY, 2015

AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ONAY BELGESİ

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 122311302 Numaralı Doktora öğrencisi, "İsmail ŞİMŞEK", ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN TEKİNİĞİYLE SULARDAN AMONYUM GİDERİMİ" başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

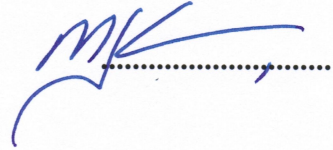
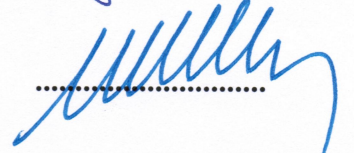
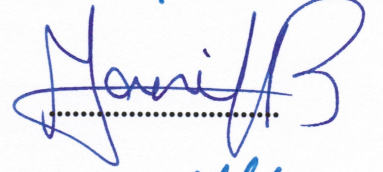
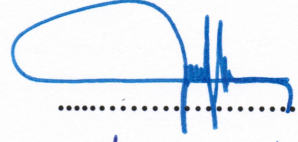
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Levent ALTAŞ
Aksaray Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Hanife BÜYÜKGÜNGÖR
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mustafa IŞIK
Aksaray Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ayfer MENTEŞ
Aksaray Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Mustafa KARATAŞ
Aksaray Üniversitesi



Teslim Tarihi: 11 Aralık 2014

Savunma Tarihi: 26 Ocak 2015

DOĞRULUK BEYANI

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışmanın tamamını; akademik kurallara ve bilimsel araştırma etik değerlerine bağlı kalarak gerçekleştirdim ve sundum. Bu kurallar ve ilkelere aykırı hiç bir yol ve yardıma başvurmadan bizzat kendim hazırladım. Yararlandığım eserlerin kaynaklar dizininde gösterilenlerden oluştuğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orijinalliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Tezimle ilgili yaptığım beyana aykırı bir durumda ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı şimdiden kabul ederim.

İsmail ŞİMŞEK

ÖNSÖZ

Çevre kirliliği; geçmişten geleceğe hızlı nüfus artışı, plansız kentleşme ve sanayileşme ile birlikte doğal kaynakların ölçsüz kullanımı sonucu giderek büyüyen bir problemdir. Çeşitli kaynaklardan katı, sıvı ve gaz halindeki kirleticiler çevreyi oluşturan unsurların eliminasyon kapasitesini aşacak şekilde çevreye bırakılması ve gereken önlemlerin tam olarak alınmaması çevre kirlenmesini tetiklemektedir. Özellikle temiz su kaynakları azalmakta ve temini zorlaşmaktadır. Bu bağlamda su kirliliğinin önlenmesi ve kirletici kaynaklarının kontrolü için mevcut arıtım yöntemleri yüksek verimlilik yönünde geliştirilmeli ve alternatif giderim yöntemleri araştırılmalıdır.

Bu çalışmada; ötrofikasyonu tetikleyen ve moleküler formda yüksek toksisiteye sahip amonyumun klasik arıtım yöntemlerinden farklı olarak Emülsiyon Sıvı Membran (ELM) tekniği ile sulardan giderimi araştırılmıştır. 1 dakikadan daha kısa bir sürede % 95'lere varan amonyum gideriminin gerçekleştirildiği ELM tekniği, kısa bir sürede endüstriyel atıksuların arıtımında klasik yöntemler arasında yer alacaktır.

Literatürde ELM yöntemiyle yapılan başta metal iyonlarının giderimi ve ekstaksiyonu olmak üzere zayıf asit/bazların giderimi, inorganik türlerin ayrılması, hidrokarbon ayrımı, biyokimyasal ve biyomedikal uygulamalar gibi birçok çalışma olmasına rağmen amonyumun bu teknik kullanılarak giderildiği çalışma sayısı sınırlıdır ve kullanılan kimyasallar farklıdır. Bu da "Emülsiyon Sıvı Membran Tekniğiyle Sulardan Amonyum Giderimi" başlıklı bu tezin akademik literatüre katkı sağlayacağını ortaya koymaktadır.

Yapılan bu çalışma Akasaray Üniversitesi 2013-37 Nolu BAP projesi ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bilgi ve birikimlerini her seferinde benimle paylaşan, tez çalışmalarım boyunca birçok fedakarlık gösteren ve hiçbir desteğini esirgemeyen saygı değer hocalarım Doç. Dr. Levent ALTAŞ ve Prof. Dr. Mustafa IŞIK'a ,

Bu çalışmam sırasında 2013-37 Nolu BAP projesi ile destek sağlayan Aksaray Üniversitesi'ne

Öğrenimim boyunca hep yanımda olan aileme,

Çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Emine BAŞTÜRK, Arş. Gör. Alper ALVER,

Arş. Gör. Şevket TULUN'a

Desteklerini hep yanımda hissettiğim bölümdeki diğer hocalarıma, arkadaşlarıma ve Jeoloji Mühendisliği Bölüm personeline Teşekkür Ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEŞEKKÜR	IV
ÖZET.....	VII
ABSTRACT	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
ÇİZELGELER DİZİNİ	XI
SİMGELER DİZİNİ	XIII
KISALTMALAR DİZİNİ	XIV
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Amonyum	3
2.2 Amonyum ve Çevresel Etkileri	4
2.3 Amonyum Azotu Kaynakları	6
2.4 Amonyum Giderim Yöntemleri	7
2.4.1 Fiziksel operasyonlar	7
2.4.2 Kimyasal prosesler	8
2.4.2.1 Kırılma noktası klorlaması.....	8
2.4.2.2 İyon değiştirme	8
2.4.2.3 Kimyasal çöktürme	9
2.4.3 Biyolojik yöntemler	9
2.4.3.1 Nitrifikasyon	10
2.4.3.2 Denitrifikasyon	11
2.4.3.3 Nitritasyon, denitritasyon.....	12
2.4.3.4 Anammoks prosesi.....	13
2.4.4 Membran prosesler.....	13
2.4.4.1 Katı membran prosesler	15
2.4.4.2 Sıvı membran prosesler.....	16
2.4.4.3 Elektrostatik yalancı sıvı membranlar	20
2.5 Emisyon Sıvı Membran Prosesleri	21
2.5.1 Yüzey aktif maddeler	22
2.5.2 Çözücüler	24
2.5.3 Taşıyıcılar	25
2.5.4 İç sucul faz	27
2.5.5 Kompozisyon	27
2.5.6 Emülsifikasyon	27
2.5.7 Şişme.....	28
2.5.8 Stabilite ve sızma	30
2.5.9 Demülsifikasyon	32
2.5.10 Emülsiyon sıvı membran taşınım mekanizmaları.....	34
2.5.10.1 Tip 1 taşınım	34
2.5.10.2 Tip 2 taşınım	34
2.5.10.3 ELM yöntemiyle amonyum giderim mekanizması	36
2.5.11 Ekstraksiyon hızı ve geçirimliliğe etki eden parametreler.....	37

2.5.11.1 İç sucul fazın bileşimi, konsantrasyonu ve hacimsel oranı...	37
2.5.11.2 Yüzey aktif madde konsantrasyonu	38
2.5.11.3 Taşıyıcı konsantrasyonu	39
2.5.11.4 Seyreltici ve katkı maddeleri	39
2.5.11.5 İç faz kürecik çapı.....	39
2.5.11.6 Dış sucul faz kirletici derişimi ve ortam pH değeri	40
2.5.11.7 Emülsiyon ve dış fazın hacimsel oranı	41
2.5.11.8 Karıştırma hızı, zaman ve sıcaklık.....	41
2.5.12 ELM teknolojisi ve uygulamaları	41
2.5.12.1 Metal iyonu ekstraksiyonu.....	42
2.5.12.2 İnorganik türlerin ayrılması	42
2.5.12.3 Zayıf asit/bazların giderimi.....	43
2.5.12.4 Hidrokarbon ayrımı.....	43
2.5.12.5 Biyokimyasal ve biyomedikal uygulamalar	43
2.5.13 ELM tekniğinin avantaj ve dezavantajları	44
3. MALZEME ve YÖNTEM.....	47
3.1 Emülsifikasyon	47
3.2 Dispersiyon / ekstraksiyon	48
3.3 Analizler	49
3.4 Kullanılan Kimyasal Maddeler, Malzemler ve Cihazlar.....	50
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	52
4.1 Ön Deneysel Çalışmalar	52
4.1.1 Taşıma mekanizmasının belirlenmesi.....	52
4.1.2 Uygun çözücünün belirlenmesi.....	54
4.1.3 Uygun yüzey aktif maddenin belirlenmesi	55
4.1.4 Farklı amonyum kaynağında taşıyıcı kullanılabilirliği	55
4.1.5 Uygun pH aralığının belirlenmesi.....	56
4.2 Optimum Koşulların Belirlenmesi	59
4.2.1 Emülsiyon faz hacimsel oranı	60
4.2.2 İç sucul fazı oluşturan asit türleri.....	62
4.2.3 İç sucul fazın hacimsel oranı.....	65
4.2.4 Asit konsantrasyonu.....	68
4.2.5 Yüzey aktif madde konsantrasyonu	71
4.2.6 Mineral yağ ve toluen oranı	73
4.2.7 Emülsifikasyon hız ve süreleri.....	75
4.2.8 Reaktör karıştırma hız ve süreleri	80
4.2.9 Atıksuyun pH değeri	82
4.2.10 Sıcaklık	84
4.2.11 Amonyum konsantrasyonu	85
4.3 Reaksiyon Kinetiği Çalışmaları.....	88
4.4 Gerçek Endüstriyel Atıksuda ELM Tekniğinin Kullanımı	89
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	94
KAYNAKLAR	98
ÖZGEÇMİŞ.....	104

ÖZET

EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN TEKNİĞİYLE

SULARDAN AMONYUM GİDERİMİ

Sulardan Emülsiyon Sıvı Membran (ELM) tekniği kullanılarak amonyumun giderildiği doktora tez çalışması üç aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada taşınım mekanizması ve çeşitli fazlarda etkin rol oynayan kimyasal maddeler belirlenmiştir. İlk aşama sonunda sistemin Tip 1 taşınım mekanizmasına sahip olduğu; organik faz çözücüsü Mineral Yağ ve Toluen, yüzey aktif madde (membran faz bileşeni) SPAN80 (sorbitan monooleate), amonyum (kirletici) kaynağı NH_4Cl (amonyum klorür) olarak belirlenmiş ve etkin arıtım için dış sucul faz (atıksu) pH değerinin 10'dan büyük olması gerektiği bulunmuştur.

Arıtım işleminde sistem verimini etkileyen fiziksel ve kimyasal parametreler için optimum değerlerin belirlendiği ikinci aşamada; iç sucul faz hacmi 15 mL, emülsifikasyon hızı 10000 rpm, süresi 1 dk, sistem karıştırma hızı 250 rpm, süresi 1 dk ve dış sucul faz pH değeri 10,79 olarak bulunmuştur. Optimum değerler belirlenirken bulanıklık gibi fiziksel gözlemlerle birlikte % 95'in üzerinde amonyum giderimi dikkate alınmıştır. Amonyum gideriminde reaksiyonların yalancı ikinci derece olduğu tespit edilmiştir.

Orjinal atıksudan (gübre endüstrisi; $C_{\text{NH}_4^+} = 700 \text{ mg/L}$) optimum sistem parametre değerleri kullanılarak amonyum gideriminin gerçekleştirildiği son aşamada yaklaşık olarak % 93'lük bir arıtım elde edilmiş ve SKKY'nde yer alan deşarj kriterleri (Tablo 14.7 a, b) sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Amonyum Giderimi, Emülsiyon Sıvı Membran Tekniği, Atıksu Arıtımı, Optimum değerler

ABSTRACT

AMMONIUM REMOVAL FROM WATERS

BY EMULSION LIQUID MEMBRANE TECHNIQUE

The study of doctorate thesis removing ammonium from waters by Emulsion Liquid Membrane (ELM) technique was carried out in three stages. At the first stage; facilitated mechanism and chemicals playing an active role in different phases were determined. At the end of the first stage, it was found that the system was Type 1 facilitated mechanism and determined mineral oil and toluene as organic phase solvent, SPAN80 (sorbitan monooleate) as surfactant (membrane phase component), NH_4Cl as ammonium (pollutant) source and for effective treatment the pH value of external phase (wastewater) should be greater than 10.

At the second stage determining optimum values for physical and chemical parameters effecting in treatment process, it was obtained internal phase volume, emulsification velocity and time, stirring velocity and duration of system and pH value of external phase as 15 mL, 10000 rpm (1 minute), 250 rpm (1 minute) and 10.79 respectively in order to determine of optimum value it was taken into account ammonium removal greater then 95 % with physical observations such as turbidity. The reaction rate of ammonium removal was identified as pseudo-second order.

At the and of stage carrying out ammonium removal using value of optimum system parameters from original wastewater (fertilizer industry; $C_{\text{NH}_4^+} = 700 \text{ mg/L}$), it was obtained removal efficiency approximately 93 % and discharge criteria located in SKKY (Table 14.7a,b) were ensured.

Key Words: Ammonium Removal, Emulsion Liquid Membrane Technique, Wastewater Treatment, Optimum Values

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1:	Amonyumun molekül yapısı.	3
Şekil 2.2:	Nitrit birikimiyle azot giderimi.	12
Şekil 2.3:	Membran proseslerin işletme boyut aralığı.	16
Şekil 2.4:	Yığın sıvı membran.	17
Şekil 2.5:	Düz levha destekli sıvı membran.	19
Şekil 2.6:	Elektrostatik yalancı sıvı membran prosesi.	20
Şekil 2.7:	W/O emülsiyonun şekli.	22
Şekil 2.8:	Tek kuyruklu bir yüzey aktif madde molekülü.	23
Şekil 2.9:	Membrandan sızma ve taşınım arasındaki ilişki.	31
Şekil 2.10:	İki tip taşınım mekanizmanın şematik gösterimi.	34
Şekil 2.11:	Tip 2 Taşınım için konsantrasyon profilleri.	35
Şekil 2.12:	Amonyak giderim mekanizması.	36
Şekil 3.1:	ELM sisteminin aşamaları.	47
Şekil 3.2:	Emülsifikasyon işlemi ve oluşan küreciklerin mikroskop görüntüsü... ..	48
Şekil 3.3:	Ekstraksiyon işleminde kullanılan karıştırıcının boyutları.	49
Şekil 3.4:	Ekstraksiyon ve numune alma işlemi.	49
Şekil 4.1:	Uygun yüzey aktif maddeyi belirleme çalışması.	55
Şekil 4.2:	pH 7,8,9,10,11 ve 12 de yapılan çalışmanın sıralı fotoğrafı.	57
Şekil 4.3:	Emülsiyonun hacimsel oranının belirlendiği çalışmanın görüntüsü.	60
Şekil 4.4:	Emülsiyon hacminin etkisi.	62
Şekil 4.5:	Asit türlerinin belirlendiği çalışmanın görüntüsü.	62
Şekil 4.6:	Farklı asit türlerinin etkisi.	64
Şekil 4.7:	İç sucul faz hacimsel oranı çalışmasının görüntüsü.	66
Şekil 4.8:	İç sucul faz ve organik faz oranının etkisi.	67
Şekil 4.9:	Asit konsantrasyonundaki değişim çalışmasının görüntüsü(1.Seri)....	68
Şekil 4.10:	Asit konsantrasyonunun etkisi (1.Seri).....	69
Şekil 4.11:	Asit konsantrasyonundaki değişim çalışmasının görüntüsü(2.Seri)....	70
Şekil 4.12:	Asit konsantrasyonunun etkisi (2. Seri).....	71
Şekil 4.13:	YAM konsantrasyonundaki değişim çalışmasının görüntüsü.....	71
Şekil 4.14:	YAM konsantrasyonunun etkisi.....	73
Şekil 4.15:	Mineral yağ ve toluen oranındaki değişim çalışmasının görüntüsü....	73
Şekil 4.16:	Mineral yağ ve toluen oranının etkisi.....	75
Şekil 4.17:	Emülsifikasyon hız ve sürelerindeki değişim çalışmasının görüntüsü (1.Seri).....	76
Şekil 4.18:	Emülsifikasyon hız ve sürelerindeki değişim çalışmasının görüntüsü (2.Seri).....	76
Şekil 4.19:	Farklı emülsifikasyon hızları ve sürelerindeki küreciklerinin mikroskop görüntüsü.....	77
Şekil 4.20:	Emülsifikasyon hız ve süresinin etkisi (1.Seri).....	78
Şekil 4.21:	Emülsifikasyon hız ve süresinin etkisi (2.Seri).....	79
Şekil 4.22:	Karıştırma hızları ve sürelerindeki değişim çalışmasının görüntüsü....	80

Şekil 4.23: Karıştırma hızları ve sürelerinin etkisi.....	81
Şekil 4.24: Atıksu pH değişim çalışmasının görüntüsü.....	82
Şekil 4.25: Atıksu pH değerinin etkisi	83
Şekil 4.26: Farklı amonyum konsantrasyonlarındaki çalışmanın görüntüsü.....	86
Şekil 4.27: Amonyum konsantrasyonu değişiminin ekisi.....	86
Şekil 4.28: Yalancı 2. reaksiyon derecesi grafiksel gösterimi.....	89
Şekil 4.29: Granül gübre üretimi proses akım şeması.....	90
Şekil 4.30: Gerçek atıksuda amonyum giderim çalışmasının görüntüsü.....	91
Şekil 4.31: Gerçek endüstriyel atıksudan amonyum giderimi.....	92

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1:	Amonyum içeren endüstriyel atıksuların kaynakları.....	6
Çizelge 2.2:	Biyolojik azot giderim proseslerinin avantaj ve dezavantajları.....	10
Çizelge 2.3:	Membran ayırma tekniklerinin temel özellikleri.....	15
Çizelge 2.4:	Yüzey aktif madde HLB aralıkları ve uygulamaları.....	24
Çizelge 2.5:	Taşıyıcı kullanılarak yapılmış metal ekstraksiyon çalışmaları.....	26
Çizelge 2.6:	ELM prosesleri ile yapılmış farklı metallerin ekstraksiyonu.....	42
Çizelge 2.7:	Metal ekstraksiyonu dışında yapılan çalışmalar	44
Çizelge 3.1:	Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.....	50
Çizelge 3.2:	Deneylerde kullanılan malzeme ve cihazlar	51
Çizelge 4.1:	Taşınım mekanizması deney koşulları.....	53
Çizelge 4.2:	Taşınım mekanizmasının belirlenmesinde elde edilen sonuçlar.....	53
Çizelge 4.3:	Uygun çözücü deney koşulları.....	54
Çizelge 4.4:	Uygun çözücünün belirlenmesinde elde edilen sonuçlar.....	54
Çizelge 4.5:	Taşıyıcı kullanılabilirliği deney koşulları	56
Çizelge 4.6:	Taşıyıcının belirlenmesinde elde edilen sonuçlar	56
Çizelge 4.7:	22 °C 'de farklı pH değerlerindeki amonyak yüzdeleri.....	57
Çizelge 4.8:	Uygun pH aralığının belirlendiği deney koşulları	58
Çizelge 4.9:	Uygun pH aralığının belirlenmesinde elde edilen sonuçlar	58
Çizelge 4.10:	Yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar.....	59
Çizelge 4.11:	Emülsiyonun hacimsel oranı deney koşulları.....	61
Çizelge 4.12:	Emülsiyon hacminin etkisi.....	61
Çizelge 4.13:	Asit türlerinin belirlendiği deney koşulları	63
Çizelge 4.14:	Farklı asit türlerinin etkisi	63
Çizelge 4.15:	İç sucul fazın hacimsel oranı deneysel koşulları.....	66
Çizelge 4.16:	İç sucul faz ve organik faz oranının etkisi.....	67
Çizelge 4.17:	Asit konsantrasyonundaki değişimin deney koşulları.....	68
Çizelge 4.18:	Asit konsantrasyonunun etkisi (1.Seri).....	69
Çizelge 4.19:	Asit konsantrasyonunun etkisi (2.Seri).....	70
Çizelge 4.20:	YAM konsantrasyonundaki değişimin deneysel koşulları.....	72
Çizelge 4.21:	YAM konsantrasyonunun etkisi	72
Çizelge 4.22:	Mineral yağ ve toluen oranındaki değişimin deneysel koşulları.....	74
Çizelge 4.23:	Mineral yağ ve toluen oranının etkisi.....	74
Çizelge 4.24:	Emülsifikasyon hız ve süresi deney koşulları.....	76
Çizelge 4.25:	Emülsifikasyon hız ve süresinin etkisi (1. Seri).....	78
Çizelge 4.26:	Emülsifikasyon hız ve süresinin etkisi (2.Seri).....	79
Çizelge 4.27:	Karıştırma hız ve süresi deney koşulları.....	80
Çizelge 4.28:	Karıştırma hızları ve sürelerinin etkisi	81
Çizelge 4.29:	Atıksu pH değişim çalışmasının deneysel koşulları.....	82
Çizelge 4.30:	Atıksu pH değerinin etkisi.....	83
Çizelge 4.31:	22 °C 'de farklı pH değerlerindeki amonyak yüzdeleri.....	84
Çizelge 4.32:	pH ve sıcaklığa bağlı olarak amonyak yüzdelerinin değişimi	85

Çizelge 4.33: Farklı amonyum konsantrasyonlarındaki çalışmasının deneysel koşulları.....	86
Çizelge 4.34: Amonyum konsantrasyonu değişiminin ekisi	87
Çizelge 4.35: Reaksiyon kinetiği çalışmasında elde edilen sonuçlar.....	88
Çizelge 4.36: Gerçek endüstriyel atıksudan amonyum giderimi deney koşulları..	91
Çizelge 4.37: Gerçek endüstriyel atıksudan amonyum giderimi.....	91
Çizelge 4.38: Su kirliliği kontrol yönetmeliği tablo 14.7.a.....	92
Çizelge 4.39: Su kirliliği kontrol yönetmeliği tablo 14.7.b.....	93

SİMGELER DİZİNİ

Φ_e	Emülsiyon Hacimsel Oranını
V_e	Emülsiyon Faz Hacmi
V_d	Dış Sucul Faz Hacmi
V_i	İç Sucul Faz Hacmi
V_m	Membran (organik) faz hacmini
V_s	Yüzey Aktif Madde Hacmi
Φ_i	İç Sucul Fazın Hacimsel Oranının

KISALTMALAR DİZİNİ

ELM	Emülsiyon Sıvı Membran
HFSLM	Hollow Fiber Destekli Sıvı Membran
HLB	Hidrofil Lipofil Dengesi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MAP	Magnezyum Amonyum Fosfat
SLM	Destekli Sıvı Membran
TOK	Toplam Organik Karbon
YAM	Yüzey Aktif Madde

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla çoğalması beraberinde getirdiği beslenme ihtiyacının karşılanabilmesi için tarımsal faaliyetler ve endüstrileşmedeki kontrolsüz artış çevre kirliliği ve problemlerinin en büyük sebeplerindendir. Günümüzde çevreye verilen önem azda olsa artmasına rağmen yeterli düzeye ulaşmamıştır. Alınan yasal önlemler de uygulama sırasında eksik kalmaktadır. Asıl yapılması gereken insanoğluna bozulan ve kirlenen çevre unsurlarının düzeltilmesinin kimi zaman maliyetli kimi zaman da imkansız olacağı bilincini yerleştirmektir.

Su korunması gereken çevre unsurlarının başında gelen önemli temel taşlardan birisidir. Bazı canlılar için yaşam alanı bazıları için de yaşam kaynağıdır. Dünyamızın büyük bir kısmı sularla kaplı olsa da doğrudan kullanabileceğimiz tatlı su kaynakları da bir o kadar azdır. Bu sebeple kaynakların korunması ve kirleticilerin ortamdan uzaklaştırılması olmazsa olmazlarımız arasındadır.

Sulara çeşitli yollardan karışan azot, fosfor ve karbon gibi besi maddelerinin artması su kaynaklarında bitki ve alglerin aşırı çoğalması sonucu su kalitesinin bozulması, su kaynağının doğal ömrünün azalmasına ve suyun kullanım olanaklarının azalmasına sebep olmaktadır.

Sularda azot kaynaklarından birisi olan amonyum; ortamın pH değerine bağlı olarak amonyağa ve biyolojik süreçlere katılarak nitrit ve nitrata dönüşerek azot döngüsünde yer alabilmektedir. Amonyak başta balıklar olmak üzere sucul ekosistemdeki birçok canlıya toksik etki yaparak ölümlerine sebep olmaktadır. Ayrıca amonyumun sudaki serbest klorla kolaylıkla reaksiyona girerek içme suyu dezenfeksiyon prosesinde veriminin düşmesinin yanında toksik etki gösterebilecek kloraminlerin oluşmasına neden olmaktadır. Yine uygun şartlarda biyolojik oksidasyonla amonyumdan kolayca oluşabilen nitrat ve nitrit mavi bebek hastalığının yanında amin ve amidlerle birleşerek kanser yapıcı nitrozaminlerin oluşmasına yol açabilmektedir (Kurama ve Poetzschke, 2002). Bahsedilen sebeplerden dolayı amonyum sularda belli sınır değerlerin altında tutulmalıdır. Bu da kirleticinin kaynağında azaltılmasıyla ya da çeşitli arıtma yöntemleriyle mümkün olabilmektedir.

Amonyum giderimi fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Bu yöntemler birbirlerine göre birçok avantaj ve dezavantajlara sahiptirler. Fizikokimyasal bir arıtım ve ekstraksiyon yöntemi olan Emülsiyon Sıvı Membran (ELM) tekniği günümüzde çevre, kimya ve biyokimya mühendislikleri ile tıp ve eczacılık gibi farklı disiplinlerde farklı amaçlar için kullanılan bir yöntemdir. ELM tekniğiyle elde edilmiş ekstrakte olan maddeler farklı endüstriler için hammadde olabilmektedir. Örneğin iç sucul fazda bulunan maddeye göre fosfat veya sülfatla bileşik oluşturan amonyum demülsifikasyon işlemi gerçekleştirilebildiğinde gübre hammaddesi veya doğrudan gübre olarak kullanılabilir.

Emülsiyon sıvı membran sistemleri dış sucul, membran ve iç sucul olmak üzere üç fazdan meydana gelir. Dış sucul fazda (atıksu) ekstrakte edilecek kirletici madde bulunur. İç sucul fazda dış fazdan ekstrakte edilmiş geri difüze olmasını engelleyici inorganik bir asit bulunur. İnorganik yapıda olan iç ve dış sucul fazı, organik yapıdaki membran faz birbirinden ayırır. ELM sistemi, birbirine karışmaz iki faz ile bir emülsiyon oluşturulması ve ekstraksiyon için bu emülsiyonun kirleticinin bulunduğu dış sucul fazda dağıtılmasıyla oluşturulur.

Emülsiyon sıvı membran tekniği ile çevre mühendisliğinde en çok ağırmetaller ve fenol gideriminde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada, ELM tekniği kullanılarak amonyum içeriği yüksek sentetik ve orijinal (gübre edüstrisi proses suyu) atıksudan amonyum giderimi incelenmiştir.

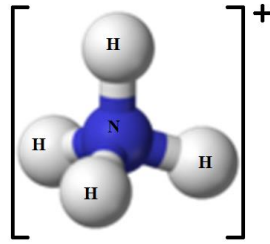
Çalışma kapsamında ELM sistemini oluşturan fiziksel ve kimyasal tüm parametreler incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. 100 mg/L civarında amonyum içeren sucul ortamdan 1 dakikadan daha kısa hidrolik alıkonma süresinde % 95'lere varan amonyum giderimi sağlanmıştır. Meydana gelen reaksiyonların yalancı ikinci derece kinetiğe uyduğu bulunmuştur. Arıtma çalışmalarında ulusal çevre mevzuatında (SKKY) belirlenmiş amonyumun alıcı ortama deşarj kriterleri hedef alınmıştır.

Sonuç olarak kısa sürede yüksek giderim verimi, özellikle biyolojik arıtım yöntemlerine göre toksik maddelerden ve çevresel koşullardan daha az etkilenmesi; ayrıca demülsifikasyon işleminin gerçekleştirilebilmesi durumunda membran fazın yeniden kullanılabilmesi ve iç sucul fazın ekonomik değeri olan bir maddeye dönüşmesi ELM tekniğini amonyum giderimi için etkin kılmaktadır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Amonyum

Amonyum kimyasal formülü NH_4^+ olan pozitif yüklü poliatomik iyonudur. Amonyanın pozitif yüklenmiş hali olan amonyumun molekül ağırlığı $18,03851 \text{ g mol}^{-1}$, pKa değeri 9,25 (25°C , 100kPa) ve moleküler şekli tetrahedraldır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Amonyumun molekül yapısı.

Amonyum aminlerin yada organik radikal grupların yerine bir yada daha fazla hidrojen atomlarının eklendiği kuaterner amonyum katyonlarının genel adıdır. Zayıf baz olan amonyanın proton verici asitlerle reaksiyona girmesi sonucu oluşmaktadır (2.1).



Zayıf asidik yapıya sahip olan amonyum iyonu bazlarla reaksiyona girerek yüksüz amonyak molekülüne dönüşmektedir (2.2).



Amonyum tuzlarının konsantre çözeltilerinin güçlü bazlarla reaksiyonu ortama amonyak vermektedir. Amonyak suda çözündüğünde bir kısmı amonyum iyonlarına dönüşmektedir (2.3).



Amonyum iyonlarının ne kadarının amonyak formunda olduğu ortamın pH değerine bağlıdır.

pH düşük olduğunda denge sağa kaymaktadır, daha fazla amonyak molekülü amonyum iyonlarına dönüşmektedir. pH yüksek olduğunda ise denge sola kayarak OH^- iyonu amonyumdaki protonu götürerek amonyağı oluşturmaktadır (2.3). Amonyumun; amonyum karbonat, amonyum klorür ve amonyum nitrat gibi suda kolay çözünebilen tuzları mevcuttur. Ayrıca hayvanların metabolizmalarının atık ürünü olan amonyum, balık ve diğer sucul canlılar tarafından da suya doğrudan verilmektedir. Ürenin daha az toksik olması ve etkili bir şekilde depolanabildiğinden memelilerde ve köpekbalıklarında amonyum üreye dönüştürülmektedir. Kuşlarda, sürüngenlerde ve salyangozlarda metabolik amonyum ürik aside dönüştürülmektedir. Başta hipoksik topraklarda yetişen türler olmak üzere bitkiler için de önemli bir azot kaynağıdır ancak tahılların bazı türleri için oldukça toksiktir (URL-1).

2.2 Amonyum ve Çevresel Etkileri

Azot nutrient döngüsünde sirkülasyona girdiğinde, proteinler gibi azotlu organik moleküllerden amonyak, nitrit ve nitrata dönüştürüldüğü bir seri tersinir oksidasyon redüksiyon reaksiyonları geçirir. Amonyak, azotlu organik maddelerin oksidatif parçalanmasındaki ilk üründür. Amonyak yüzey sularının çoğunda ve atıksularda doğal olarak bulunur (Weiner, 2007).

Suda amonyak ortamın pH değerine göre NH_3 ve NH_4^+ olmak üzere iki formda bulunmakta ve toplam amonyak olarak ölçülebilmektedir. Amonyak (NH_3) sucul ortamda toksik bir madde olup, ortama bitkisel ve hayvansal atıklardan, organik parçalanmadan, gübreleme ve endüstriyel atıklardan geçebilmektedir. Yine sulu ortamda balıklar, metabolik faaliyetlerinin bir sonucu olarak ortaya çıkarttıkları amonyağı solungaçlarından suya bırakmaktadırlar. Amonyagın balıklara etki eden toksisite değerleri balık türüne ve büyüklüğüne göre farklılık gösterse de, bu etki ortam pH değerine, suyun sertliği ve suyun oksijen içeriği gibi özellikleri ile yakından ilgilidir. Gökkuşağı alabalığında yapılan çalışmada $\text{NH}_3\text{-N}$ 'nin 96 saatlik LC_{50} (%50'sini öldüren konsantrasyon) değeri 0,16 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$ ile 1,1 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$ arasında bulunmuş, başka bir çalışmada ise bu değer 0,32 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$ olarak belirlenmiştir (Thurston ve Russo, 1983; Meade, 1985; Serezli ve Tabak, 2013). Sucul ortamda esas toksik olan madde amonyak olarak bilinse de vücut içinde toksik olan madde amonyumdur (NH_4^+). Vücutta birçok organ ve dokunun pH'ı 7,0-7,8 arasında değişir, bu pH değerinde amonyak % 95 oranında iyonize amonyak halinde bulunur.

Vücut içine iyonize olmamış olarak giren amonyak bu pH değerinde iyonize hale dönüşerek akut veya kronik etkiler gösterir (Serezli ve Tabak, 2013).

Çoğunlukla sebze tüketimi ve kirlilik içeren sular ile temas sonucu canlı vücuduna giren yüksek konsantrasyonlarda çözünmüş amonyum varlığı insan yaşamı için ciddi tehlike oluşturmaktadır. Amonyum (NH_4) iki basamaklı biyolojik oksidasyon ile uygun reaksiyon şartlarında kolaylıkla nitrite (NO_2) sonrasında nitrata (NO_3) dönüşür. Oluşan nitrit, özellikle sindirim sistemi gelişmemiş bebeklerde ölümcül methemoglobinemia (mavi hastalığı) sebep olurken, yetişkinlerde ise amin ve amidlerle birleşerek kanser yapıcı nitrozaminlerin sentezlenmesinde aktif rol oynar. Diğer yandan amonyumun sudaki serbest klorla kolaylıkla reaksiyona girerek kloraminleri oluşturması içme suyu arıtım tesislerinde dezenfeksiyon aşamasında klorlama veriminin düşmesine ve oluşan kloraminlerin düşük konsantrasyon seviyelerinde dahi (0,06-0,1mg/L) sucul ortam canlı yaşamını olumsuz etkilemesine sebep olmaktadır (Kurama ve Poetzschke, 2002). Ayrıca nitrat tiroidin işlevinin bozulmasına ve A vitamini eksikliğine de yol açar (Sivrioğlu, 2010). Bu tür problemlerin oluşmaması için, hem Avrupa hemde Türk standartları çerçevesinde amonyum konsantrasyonunun sucul ortamlarda 0,5 mg/L'nin altında olacak şekilde yaklaşımlarda bulunulmalıdır. Yüksek amonyum iyon konsantrasyonunun limit değerler altına indirilmesi için giderim verimi ve maliyet açısından en çok kullanılan arıtım yöntemleri; hava ile sıyırma (air stripping), nitrifikasyon-denitrifikasyon, iyon değişimi ve membran filtrasyon olarak sayılabilir. Bunun yanında; kırılma noktası klorlaması ve kimyasal çöktürme gibi amonyum giderim yöntemleri de mevcuttur. Suyun hava ile temasına dayanan hava sıyırma prosesi ekonomik açıdan her ne kadar cazip bir yöntem olarak kabul edilmekte ise de amonyak sıyırma kolonlarında oluşan biyolojik aktivite ve kalsiyum karbonat çökmesi problemleri nedeni ile kullanımı sınırlıdır. Amonyak azotunun iki kademeli biyokimyasal bozulması ile nitrata oksitlenmesi (nitrifikasyon) ve oluşan nitratın hetotrofik bakterilerce kullanılması ile azot gazına dönüşmesi olarak tanımlanabilen nitrifikasyon ve denitrifikasyon işlemi arıtım için oldukça pratik bir metottur. Ancak içme sularında düşük organik madde içeriği nedeni ile ilave karbon kaynağı kullanımına gerek duyulması, arıtılan sularda çeşitli mikroorganizmalara rastlanma riski, prosesin içme suyu arıtımında kullanımını geçersiz kılar. Her iki proseste sıcaklığa bağımlı metotlardır. 15 °C altındaki sıcaklık değerlerinde işlem verimi önemli oranlarda düşmektedir. İyon değişim işlemi diğer iki

metoda oranla gerek işlem performansı gerekse kullanım basitliği ve ucuzluğu ile oldukça cazip bir proses olarak görünmekle birlikte yüksek çıkış suyu kapasite değerleri için uygun bir seçenek olarak kabul edilememektedir (Kurama ve Poetzschke, 2002).

2.3 Amonyum Azotu Kaynakları

Amonyum organik parçalanmanın ilk ürünlerinden olduğu için atıksuların genel özellikleriyle ilgili fikir vermektedir. Ayrıca birçok endüstriyel atıksularda amonyuma rastlanabilmektedir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1: Amonyum içeren endüstriyel atıksuların kaynakları (Paterrson, 1985).

Kaynak	Konsantrasyon (NH ₃ -N mg/L)	Kaynak	Konsantrasyon (NH ₃ -N mg/L)
Kok atıkları		Gıda endüstrisi atıkları	
Zayıf amonyak çözeltisi	8-7300	Tavuk	3,1-11,6
Amonyak damıtma çıkışı	0.04-94	Soya işleme	0,2-12,7
Demir yüksek fırını atıkları	1,41-12,3	Sirke üretimi	0.7-28
Demir-mangan yüksek fırını atıkları	114	Karides paketlenme	1.8-13,8
Gri demir döküm atıkları	3,8-7,5	Mezbahane	125
Kömür gazlaştırma atıkları		Et paketlenme	7-50
Kok	5-1000	Et işleme	52-80
Taş kömürü	5-1000	Bezelye işleme	35
Linyit kömürü	2500	Mısır işleme	45
Turba kömürü	1000-10000	Kahve atıkları	11-78
Odun kömürü	50-1500	Süt atıkları	5-625
Petrol rafineri atıkları		Patates nişastası üretim atıkları	5-40
Rafineri	0-5000	Patlayıcı endüstrisi atıkları	
Rafineri acı su	135-6550	Kompleks tesisler	22.6-413,5
Tepe/üst	0,05-20	Nitrogliserin	0-33,7
Parçalanma	0,05-200	Dinamit fabrikası atıkları	1270
Yağlama	1-120	İçki fabrikası atıkları	114-380
Petrokimya	4-1810	Deri endüstrisi atıkları	83-159
Gübre atıkları		Boya ve mürekkep atıkları	0-1,7
Amonyak ve üre azot üretimi	200-940	İkincil alüminyum eritme	0,33-350
Amonyak-nitrik asit atıkları	130	Sentetik kauçuk atıkları	14,7
Kompleks gübre	600	Yapay ipek atıkları	800
Tantal tesis atıkları	35000	Kağıt ve hamur üretimi	264
Elektrolitik demir alaşımları		Ahşap koruyucu endüstrisi	32
Elektrolitik mangan	16-4208	İlaç ve tıbbi kimyasallar	475
Mangandioksit	75	Yün işleme atıkları	
Elektrolitik krom	1076	Yıkama suyu	160
Cam imalatı	300-650	Durulama suyu	5
Tarımsal sanayi		Sodyumbisülfid üretimi	260
Kümes süprüntüsü	196-4197	Baskılı devre levhası atıkları	>300
Kümes atıkları	440	Elektrik santrali temizleme atıkları	2830
Büyükbaş hayvan yetiştiriciliği			
Süprüntü	14-8600		
İdrar	11-7163		
Domuz atığı	322-8300		

2.4 Amonyum Giderim Yöntemleri

Amonyum ortamın pH değerine bağılı olarak amonyak formuna dönüşebilmektedir. 3 mg/L'den daha büyük amonyak konsantrasyonları canlılar için toksik olduğundan arıtım işlemleri sonucunda bu değerin altına indirilmesi gerekir. Ayrıca uygun şartlarda biyolojik olarak nitrata yükseltgenirken ortamdaki oksijen konsantrasyonunun azalmasına sebep olur. Nitratlarda, yosunların ve sucul canlıların aşırı büyümesine neden olduğundan istenmez (Reynolds ve Richards, 1996). Ülkemizde deşarj kriterlerinin belirlendiğı “Su Kirliliğı Kontrolü Yönetmeliğı (SKKY)”de amonyum azotu deşarj limiti sektörlere göre farklılıklar göstererek 5 ile 400 mg/L arasında değışmektedir. Amonyum giderimi fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle gerçekleştirilebilir.

2.4.1 Fiziksel operasyonlar

Sulardan amonyağın uzaklaştırılması için kullanılan fiziksel işlemler temeli sıyırma işlemine dayanan operasyonlardır. Amonyumun sucul ortamdan sıyrılabilmesi için çözünmüş gaz formunda (NH_3) olması gerekir. Bunun için ortam pH değerinin 10,8'den büyük olması gerekir (Reynolds ve Richards, 1996).

Hava ile Sıyırma

Sıyırma kuleleri, çözücü gazın (hava) ve çözücünün (su) birbiriyle temas haline getirildiğı ünitedir. Temas haline getirme genellikle daha verimli olması sebebiyle zıt akış prensibine göre yapılır. Amaç mümkün olduğunca sıvı – gaz ara yüzey oranının büyütülmesidir.

Ortam pH değerinin 10,8'e yükseltilmesi, amonyumun büyük kısmının amonyağa dönüşmesine neden olur ve sıyırma yüksek verimde kolaylıkla gerçekleşir. Sıyırma kulesi işletiminde, atıksuyun ve havanın sıcaklığı, iki etki nedeniyle önemlidir. Birincisi, eğer kuleden geçen suyun sıcaklığı 0 °C 'ye düşerse kule, içindeki buz oluşumundan etkilenecektir. Buna göre çıkan suyun ortalama günlük sıcaklığının, ortalama hava sıcaklığına yakın olması beklenir. İkincisi, amonyağın çözünürlüğünün sıcaklık düştükçe artması nedeniyle sıyırma için daha fazla hava gerekir. Buna göre kulenin işletimi sıcak işletme koşulları ile sınırlıdır. Soğuk iklimlerde püskürtmeli havuzlar gibi seçeneklerin kullanılması uygun olabilir. Püskürtücülü havuzlar, sıyırma kuleleri kadar iyi amonyak giderim verimine sahip olmamakla birlikte havuzun donma

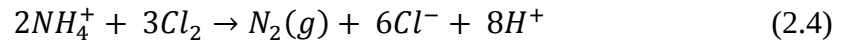
noktasından daha düşük sıcaklıklarda işletilmesi mümkündür. Yüksek pH'lı püskürtücü havuzlar, düşük sıcaklık koşullarında amonyak giderimi için uygulanabilir bir yöntemdir (Reynolds ve Richards, 1996).

2.4.2 Kimyasal prosesler

Amonyumun giderildiği kimyasal proseslere kırılma noktası klorlaması, iyon değiştirme ve kimyasal çöktürme örnek olarak verilebilir. Bu proseslerle ilgili açıklamalar aşağıda verilmiştir.

2.4.2.1 Kırılma noktası klorlaması

Kırılma noktası klorlamasında amonyum, azot gazına oksitlenir. Proses etkindir ve amonyağın klorla reaksiyonu sonucu monokloramin (NH_2Cl), dikloramin (NHCl_2) ve amonyumtriklorür (NCl_3)'ün oluştuğu bir seri kompleks reaksiyonlar meydana gelir. Azot gazına ilave olarak başta nitrat olmak üzere diğer azot oksidasyon türleri de oluşur. Bu tür reaksiyonların doğal mekanizması oldukça kompleks olmasına rağmen kırılma noktası reaksiyonlarının stokiyometrisi basittir (2.4).



Kırılma noktası prosesinin alkali tüketen önemli miktarda asit (HCl) ürettiği de dikkate alınmalıdır (14,28 mg $\text{CaCO}_3/\text{mg NH}_4\text{-N}$). Klor oldukça reaktif oksitleyicidir ve kendisiyle ilişkili diğer ara ürünleri meydana getirir. Kırılma noktası esnasında zehirli gazın salınımıyla sonuçlanan amonyumtriklorür meydana gelir. Sudaki organik bileşenlerle reaksiyonlar kloroform (CHCl_3) gibi birincil trihalometanları ve çeşitli halojenli organik maddelerin oluşumuna neden olur. Klorlu organik maddeler potansiyel kanserojen olarak bilinmektedir (Şimşek, 2011).

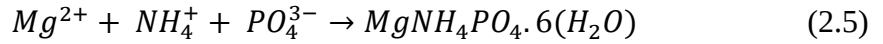
2.4.2.2 İyon değiştirme

Klinoptilolit olarak adlandırılan doğal zeolit kullanılarak katyon değişimi ile amonyak giderimi yapılmaktadır. Bu süreçte, ikincil arıtmadan çıkan su bir filtrede, karbonla adsorbsiyon ve daha sonra da klinoptilolit içeren sabit yataklı bir kolonda iyon değişimi ile arıtılır. Tükendikten sonra klinoptilolit kolon, % 2'lik NaCl ' den oluşan bir tuz çözeltisi kullanılarak yenilenir ve tuz çözeltisi elektrolizle geri kazanılır. Yenileme çözeltisi, kolondan çıktıktan sonra anotta Cl_2 , katotta H_2 üreten bir elektroliz hücresinden geçirilir. Klor, kırılma noktası klorlaması ile amonyakla N_2 gazı

oluşturmak üzere tepkimeye girer ve N₂ ve H₂ gazları olarak uzaklaştırılır (Reynolds ve Richards, 1996).

2.4.2.3 Kimyasal çöktürme

Mg²⁺, NH₄⁺, PO₄⁻ iyonlarının 1:1:1 molar oranında birleşmesi sonucu katı halde struvit (*MgNH₄PO₄.6(H₂O)*; Magnezyum amonyum fosfat; MAP) meydana gelir (2.5) (Nelson, vd., 2003).



Magnezyum amonyum fosfat beyaz bir kristaldir ve ortorombik kristal yapıya sahiptir (Parsons vd., 2001). Bir mol MAP 245 gram olup; 1 gram NH₄-N 18 gram MAP oluşturmaktadır (Shin ve Lee., 1997). Magnezyum amonyum fosfat katısının yüzde ağırlık bakımından teorik içeriği: % 9,8 Mg, % 7,3 NH₄, % 38,8 PO₄ ve % 44,1 su ve organik maddelerdir (Durrant vd., 1999, Tatlı, 2006).

İlk çalışmalar MAP'ın anaerobik sistemlerde boru çeperi ve teçhizatlarda birikmesi sonucu oluşan problemlerin çözümü amacı ile gerçekleştirilmiştir. Fakat daha sonraları nutrient bakımından zengin içeriğe sahip atıksulara magnezyum ilavesi ile amonyak ve fosforun MAP çöktürmesi ile ortamdan uzaklaştırılması biyolojik arıtma ile nutrient giderimine alternatif bir arıtma yöntemi olarak önerilmiş ve çeşitli endüstriyel atıksulardan yüksek konsantrasyonlardaki amonyağın giderimi için etkin bir arıtma yöntemi olarak gösterilmiştir (Tatlı, 2006).

2.4.3 Biyolojik yöntemler

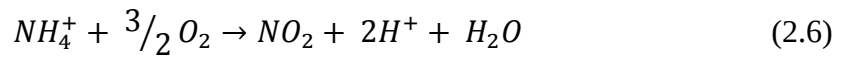
Biyolojik azot giderim yöntemlerinde çeşitli mikroorganizmalardan faydalanılmaktadır. Nitrifikasyon ve denitrifikasyon sağlanarak azotun giderildiği birçok modifiye prosesler mevcuttur. Bunların birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.2'de verilmiştir (Metcalf ve Eddy, 2004).

Çizelge 2.2: Biyolojik azot giderim proseslerinin avantaj ve dezavantajları.

Proses	Avantajlar	Dezavantajlar
Modifiye Ludzack-Ettinger	Mevcut aktif çamur prosesine kolayca adapte edilebilir 5-8 mg/L TN konsantrasyonuna ulaşılabilir	Azot giderim kabiliyeti içsel geri devirin bir fonksiyonudur. Nocardia büyüme potansiyeli vardır. Geri devir öncesi çözünmüş oksijen kontrolü gerekir
Kademeli Besleme	Mevcut kademeli besleme aktif çamur prosesine kolayca adapte edilebilir. Geri devirle azot konsantrasyonu 5 mg/L nin altına düşürülebilir.	Azot giderim kabiliyeti akışı dağıtmanın bir fonksiyonudur. İşletmesi MLE'den daha komplekstir. Akış dağılımını kontrol etmek gerekir. Nocardia büyüme potansiyeli vardır. Her bir zonda çözünmüş oksijen kontrolü gerekir
Bardenpho (4 kademeli)	Çıkışta 3 mg/L azot konsantrasyonunun altına ulaşılabilir.	Geniş reaktör hacmi gereklidir. İkinci anoksik tank düşük verime sahiptir.
Bio- denitro	5-8 mg/L TN konsantrasyonuna Geniş reaktör hacmi şok yüklemelere dirençlidir.	Sistemin işletilmesi karmaşıktır. İki oksidasyon hendeği reaktörü gerekir, bu da inşaat maliyetini artırır.
Oksidasyon hendeği	Geniş reaktör hacmiyle çıkış kalitesi etkilenmeden yükleme salınımlarına dirençlidir. Çıkışta 10 mg/L azot konsantrasyonunun altına ulaşılabilir.	Azot giderim kapasitesi metotların kontrolü ve işletme personelinin yeteneğiyle ilişkilidir.

2.4.3.1 Nitrifikasyon

Nitrifikasyon, aerobik şartlarda amonyaktan başlayarak, nitrit üzerinden nitrata yükseltgenme reaksiyonları her bir adımı aslında aynı zamanda gerçekleşen enerji ve sentez reaksiyonlarının toplamı olarak ifade edilebilmektedir. Nitrifikasyon iki kademeli bir reaksiyon olup, amonyağın önce nitrite sonra nitrata oksidasyonudur. Nitrifikasyon reaksiyonlarında amonyağın nitrite oksidasyonu nitrosomonas,



nitritin nitrata oksidasyonunu,



nitrobakter türü bakteriler etkili olarak gerçekleştirmekle birlikte nitrifikasyon yapan bakterilere genel olarak nitrifier adı verilir. Biyolojik nitrifikasyon sürecinde inorganik azot kaynağının enerjisinin bir kısmı ototrofik organizmaların hücre bakımı (maintenance) reaksiyonları için, bir kısmı aynı organizmalara uygun çevre koşulları

sağlandığı takdirde yeni biyokütle sentezi için kullanılırken, bir kısmı da ısı enerjisi olarak kaybolmaktadır. Diğer bir ifade ile inorganik azot kaynağının yükseltgenirken verdiği elektronların bir kısmı oksijene transfer olurken, bir kısmı da sentezlenen biyokütlede kalmaktadır (Taybuğa, 2013).

2.4.3.2 Denitrifikasyon

Bu proses nitratin önce nitrite ve daha sonra da inert azot gazına dönüştürülmesi aşamalarını içerir. Böylece azotun doğal çevreye zararlı olan çözünmüş formları, zararsız gaz formuna dönüştürülmüş olur. Bu reaksiyonda, mikrobiyal solunumda oksijenin yerini nitrat ve nitrit alır. Bu nedenle denitrifikasyon genellikle, çözünmüş oksijenin bulunmadığı anoksik ortamlarda gerçekleşir. Hücre solunumunda oksijenin yerini nitrit ve nitratin aldığı anoksik koşullarda, denitrifikasyon bakterilerinin, nitrati indirgemelerine nitrat disimilasyonu adı verilir. Nitrifikasyonun tersine, denitrifikasyon bakterileri çok çeşitli olup, fakültatif özelliktedirler. Ortamda nitrat ile birlikte oksijenin de bulunması durumunda, bu bakteriler derhal oksijeni elektron alıcısı olarak kullanmaya başlamakta ve denitrifikasyon prosesi inhibe olmaktadır.

Denitrifikasyon prosesi, farklı elektron alıcılarının kullanılması dışında, karbon giderim prosesi ile tamamen aynı ilkelere dayanmaktadır. Bununla beraber karbon gideriminde elektron vericisi olan organik maddenin son ürünlere dönüştürülebilmesi için yeterince elektron alıcısının sisteme verilmesi gerekmektedir. Denitrifikasyon prosesinde ise esas amaç, yeterince organik madde mevcut olması durumunda, elektron alıcısı olan nitrati gidermektir. Biyolojik denitrifikasyonun gerçekleşebilmesi için aşağıdaki dört temel koşulun sağlanması gereklidir:

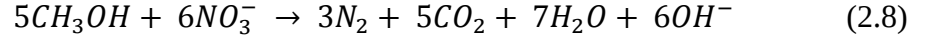
- Nitratin (veya nitritin) varlığı
- Ortamda çözünmüş oksijenin bulunmaması
- Fakültatif bir biyokütle topluluğu
- Uygun bir elektron vericisinin (enerji kaynağı) varlığı

Denitrifikasyon sistemlerinde elektron vericisi olarak kullanılabilecek üç farklı karbon kaynağı söz konusudur.

- Dışarıdan karbon ilavesi (metanol, etanol, asetik asit vb.)
- Atıksudaki organik karbonun kullanılması

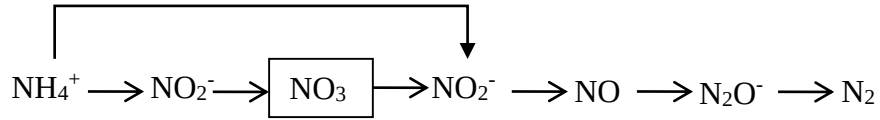
- İçsel solunumdan kaynaklanan karbonun kullanılması

Atıksudaki organik karbon ve metanol en çok kullanılan karbon kaynaklarıdır (Taybuğa, 2013). Elektron kaynağı olarak metanol kullanıldığında denitrifikasyon işlemi aşağıdaki gibi gerçekleşir (2.8).



2.4.3.3 Nitritasyon, denitritasyon

Atıksularda günümüzde yaygın olarak kullanılan nitrifikasyon ve denitrifikasyon oldukça güç şartlarda gerçekleştirilebilmektedir (Uzun alıkonma süresi, ek oksijen ve karbon kaynağı gereksinimi gibi). Kısmi nitrifikasyon ve denitrifikasyonda (Nitritasyon-Denitritasyon) nitrat oluşmadan, nitrit birikimi gerçekleştirilmekte ve denitrifikasyon bu aşamada başlatılmaktadır (Şekil 2.2). Bu süreç, amonyum oksitleyen bakterilerin aktivitelerinin etkilenmeden nitrit oksitleyen bakterilerin aktivitelerinin azaltılmasıyla gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil 2.2: Nitrit birikimiyle azot giderimi.

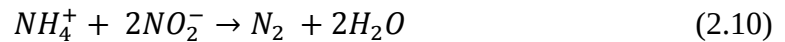
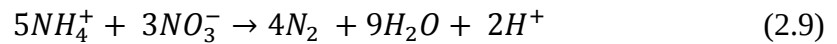
Nitritasyon/Denitritasyonun klasik nitrifikasyona göre avantajları şu şekildedir.

- % 25'ten daha az oksijen harcanmaktadır.
- % 40'dan daha az BOİ gerekmektedir.
- Daha düşük biyokütle üretimi olmaktadır.
- Biyolojik reaksiyon 1,5–2 kez daha hızlı gerçekleşmektedir.
- Nitritasyonda daha az organik karbon tüketilmesi yanında biyolojik süreçte atmosfere daha az CO₂ verilmektedir (Gülbüz, 2008).

2.4.3.4 Anammoks prosesi

Yakın geçmişte amonyumun anaerobik koşullar altında doğrudan azot gazına indirgendiği yeni bir biyolojik proses (anammoks) tanımlanmıştır. Anammoks prosesi, amonyağın anaerobik koşullar altında azot gazına indirgendiği yeni bir prodestir. Bu proses konsantre atıksulardan amonyumun gideriminde düşük maliyet fırsatı sağlayabilir. Ana ürün azot gazı olmakla birlikte bir miktar nitrat ta oluşmaktadır. Nitrat, anammoks aktivitesi sonucu oluşmakta ve reaktör içinde zamanla birirmektedir. Bu prodeste amonyak elektron verici, nitrit ise elektron alıcı olarak kullanılır.

Anaerobik amonyum oksidasyonu, çok kısa bir zaman öncesine kadar biyolojik azot döngüsünün keşfedilmemiş bir bölümünü oluşturmaktaydı. Bu prosesi oluşturan mikroorganizma topluluğu Planktomiset türünün ototrofik grubunun bir üyesi olarak tanımlanmaktadır. Şimdiye kadar amonyum oksidasyonu için sadece aerobik prosesler tartışılmış olmasına rağmen, Mulder vd. (1995)'nin yaptıkları çalışmada anoksik şartlarda, nitrat tüketimi ve $N_2(g)$ üretimi sürekli yükselirken yüksek miktarda amonyumun yok olduğu gözlenmiştir (2.9). Daha sonra NO_2 gazının varlığında anoksijenik şartlarda amonyak oksitleyiciler tarafından amonyağın oksitlenebildiği belirtilmiş ve proses için elektron alıcı olarak nitritin tercih edildiği gözlemlenmiştir (2.10) (Doğan ve Kırli, 2008).



2.4.4 Membran prosesler

Herhangi bir membran proses; iki kitlesel fazın birbirinden membran adı verilen üçüncü bir fazla fiziksel ayrılması olarak tanımlanabilir. Membran faz; gözeneksiz katı madde, porlarında sıvı veya gaz bir akışkan bulunan mikrogözenekli veya makrogözenekli katı madde, ikinci faza sahip veya ikinci faz içermeyen bir sıvı faz, jel fazlarından biri veya kombinasyonu şeklinde olabilir. Hollow fiberler ve emülsiyon sıvı membranlar membran kalınlığı konusunda istisnaya sahiptirler.

Herhangi bir türün membranın bir tarafından diğer tarafına hareketine bir veya daha fazla sürücü kuvvet sebep olur. Bu sürücü kuvvetler, kimyasal veya elektriksel

potansiyel farkından ortaya çıkar. Kimyasal potansiyeldeki herhangi bir fark, konsantrasyon veya basınç veya her ikisinin farkı sebebiyle oluşur (Winston Ho ve Sirkar, 1992).

Toksik türlerin ortadan kaldırılması veya değerli türlerin ekstraksiyonu ve geri kazanım için etkili ve ekonomik proseslere ihtiyaç vardır. Ayırma mühendisliğinin ihtiyaçlarının artması ve yeni ekstraktant (ektrakte edici) maddelerin oluşumuyla birlikte solvent ekstraksiyon teknolojisi hızla gelişmiştir ve mühendislik alanlarında önemli rol oynamıştır. Son zamanlarda solvent ekstraksiyonunu diğer proseslerle birleştirilmesi ekstraksiyon kromatografisi elektrostatik ekstraksiyon, süper kritik ekstraksiyon, süper kritik ekstraksiyon ve membran bazlı ekstraksiyon gibi birçok yeni ayırma prosesleri oluşturmuştur. Bu membran bazlı ayırma teknikleri absorpsiyon, adsorpsiyon, distilasyon ve kriyajenik (dondurarak) ayırma gibi geleneksel proseslerle karşılaştırıldığında ekonomik açıdan daha etkindir. Membran bazlı teknoloji düşük enerji tüketimi, diğer proseslerle entegrasyonunun uygunluğu, kolay kurulunu ve makul membran karakteristiklerinden dolayı fazlasıyla dikkat çekmektedir.

Genel olarak membran ayırma prosesleri boyutuna (mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon) kirletici ile yakınlığına (ters osmoz, pervaporasyon, gaz ayırma) yüküne (diyaliz, elektrodializ)ve kimyasal yapısına (taşıyıcıyla ayırma) göre sınıflandırılmıştır. Aynı zamanda katı ve sıvı membran ayırmasına görede sınıflandırılabilir. Membran ayırma prosesleriyle alakalı temel konular; ayırma amacı, kalan türlerin yapısı membran taşıyan türlerin yapısı besleme fazını membrandan taşıyan minar veya majör türler, sürücü kuvvetler taşınım mekanizması ve beslenme süzüntüsü fazlarıdır. Çizelge 2.3 çeşitli membran ayırma tekniklerinin temel özelliklerini özetlemektedir. Ultrifrikasyon, ters osmoz, ve elektro diyaliz gibi katı membrana (organik veya polimerik ve inorganik) bağlı ayırımlar daha stabil olmasına rağmen düşük akış hızı, membran tıkanması düşük seçicilik ve büyük boyutlu ekipman ihtiyacı gibi problemlerle karşılaşabilir (Mohanty ve Purkait, 2012).

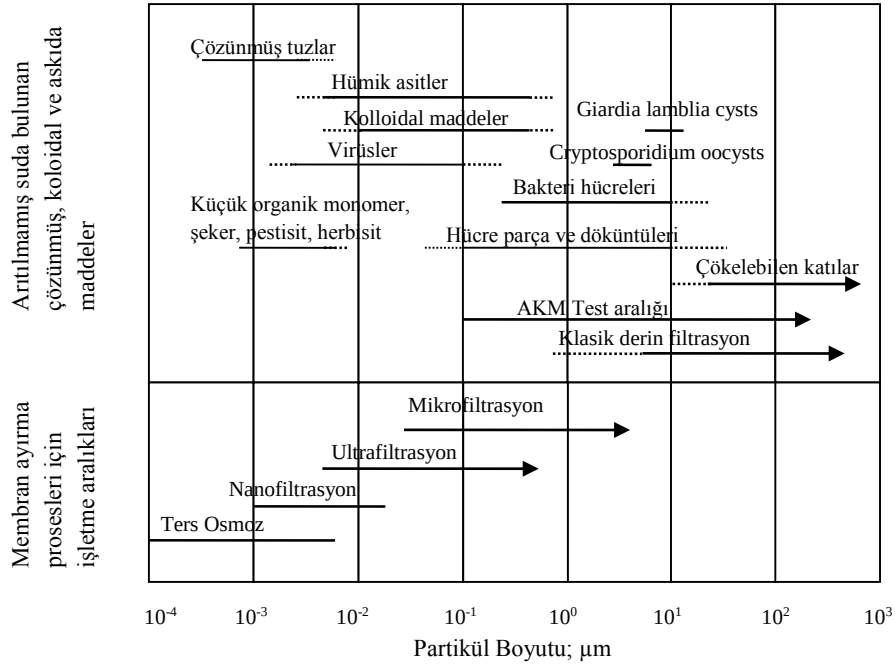
Çizelge 2.3: Membran ayırma tekniklerinin temel özellikleri.

Ayırma Prosesi	Ayırma Amacı	Tutulan Türlerin Yapısı (boyut)	Membrandan Geçen Min/Maj Türler	Sürücü Güç	Besleme ve Süzüntü Akım Fazı
Gaz Permeasyonu	Belirli bir tür için deriştirilen veya tüketilen akım(lar)	Yüksek çözünürlüğe sahip olmadıkça büyük türler	İkisinden biri	Konsantrasyon gradyanı (kısmi basınç farkı)	Gaz
Pervaporasyon	Yukarıdaki ile aynı	Yukarıdaki ile aynı	Öncelikli olarak minör türler	Konsantrasyon gradyanı, sıcaklık gradyanı	Sıvı besleme, gaz süzüntü
Elektrodiyaliz (ED)	Mikroiyon içermeyen çözelti, derişik mikroiyon çözelti, mikroiyonların ayrılması	Ortak-iyonlar, makroiyonların ve suyun tutulması	Minör iyonik türler, elektroosmoz ile düşük miktarda su	Elektriksel potansiyel gradyanı, elektro – osmoz (düşük ölçüde)	Sıvı
Ters Osmoz (RO)	Hiç bir çözünen içermeyen çözücü, mikro çözünenlerden ibaret konsantre çözelti	1 – 10 Å° mikroçözünen türler	Major türler, çözücü	Osmotik basınç gradyanına karşılık hidrostatik basınç gradyanı	Sıvı
Ultrafiltrasyon (UF)	Makroçözünen içermeyen çözelti, mikroçözünen içermeyen makroçözünen çözeltisi, makroçözünen fraksiyonlanması	10 – 200 Å° makroçözünen türler	Major çözücü, minör mikroçözünenler	Küçük osmotik basınç gradyanına karşılık hidrostatik basınç gradyanı	Sıvı
Mikrofiltrasyon (MF)	Partikül madde içermeyen çözelti, partikül madde içermeyen gaz	0.02 – 10 µm partikül maddeler	Major çözücü, minör mikroçözünenler/ makroçözünenler	Hidrostatik basınç gradyanı	Sıvı veya gaz
Emülsiyon Sıvı Membran (ELM)	Akım / belirli bir maddenin zenginleştirildiği veya tüketildiği akımlar	Konak-misafir kimyası haricinde genelde boyut seçici özellik yoktur	Minör türler. Organik karışımların ayrılmasında majör türler olabilir	Konsantrasyon gradyanı, pH gradyanı	Genelde sıvı besleme, süzüntü içeren emülsiyon

2.4.4.1 Katı membran prosesler

Mikrofiltrasyon (MF) ve Ultrafiltrasyonda (UF) partikül ayrılması birincil olarak perdeleme (elekleme) mekanizmasıyla gerçekleşir. Nanofiltrasyon (NF) ve Ters Osmozda (RO) küçük partiküller yoğun membran olarak bilinen membranın yüzeyinde adsorbe olmuş su tabakası tarafından reddedilir. İyonik türler, membranı oluşturan makromoleküllerin gözenekleri arasından difüzyonla geçiş yaparlar. Genelde NF; 0,001µm kadar küçük bileşenlerin reddedilmesinde kullanılırken, RO; 0,0001µm kadar küçük boyuttaki partikülleri reddedebilir. Daha büyük gözenek boyutu açıklığının kullanıldığı NF membranlarda elekleme mekanizması önemlidir. Membranlarda gözenek boyutları; makroporlar (>50 nm), mezoporlar (2 – 50 nm) ve mikroporlar (<2 nm) olarak ifade edilir. RO membranlarda gözenek boyutları oldukça küçük olduğundan dolayı, membranlar *yoğun* olarak tanımlanır. Ayırma boyutu

temelinde membran proseslerin sınıflandırıldığı Şekil 2.3'e dikkat edilecek olursa, NF ve RO arasında, giderilen partikül bağlamında çakışma olduğu görülebilir. Su yumuşatma işlemlerinde NF, kimyasal çöktürme yerine daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Metcalf ve Eddy, 2004).



Şekil 2.3: Membran proseslerin işletme boyut aralığı.

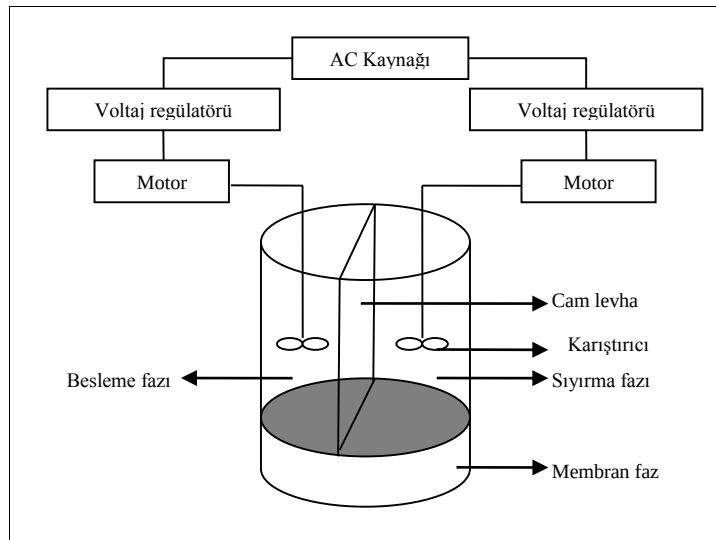
2.4.4.2 Sıvı membran prosesler

Sıvı membranlar membran metaryelinin sıvı olarak çalıştırılmasıyla elde edilir. Karışmayan bir sıvı iki sıvı veya gaz faz arasında membran olarak işler görmektedir. Buna ilaveten genel olarak sıvı membran homojen, gözeneksiz, farklı yapıdaki iki sıvı faz arasındaki bulunan ince film tabakalı organik sıvıdır. Sıvı fazlar birbirleriyle karışabilir fakat organik faz diğerleriyle karışmaz. Sıvıda difüzyon katsayısı ve çözünürlüğü ve her çözücü için farklıdır. Sıvılarda difüzyon katsayılarının polimer ve inorganik membranlardan (katı) fazla olmasından dolayı yüksek (geçiş hızı) akış elde edilmektedir. Bu yüzden sıvıların seçici geçirgenliği ve ayırımı daha verimlidir. Sıvı membrana bağlı olan ayırmlar; küçük boyutlu ekipmanda daha fazla yüzey alanı oluşturması, tek aşamada kendiliğinden ekstraksiyonu, yüksek ayırma verimi ve seçiciliği gibi avantajları vardır. Sıvı membran ayırımının etkinliği sıvılardaki çözücünün difüzyon kapasitesi katı membrana göre daha büyük olmasına bağlıdır (10⁻⁶ ile 10⁻⁵ cm²/ sn; katı ≤10⁻⁸ cm²/ sn). Sıvı membran kullanımının yararlarından bir tanesi de membran faz boyunca kirleticinin geçişini kolaylaştıran

taşıyıcının kullanılmasıdır. Buda sıvı membran kullanımının seçiciliğini artırır. Taşıyıcı bazen sıvı membran faz boyunca geçirimi kompleks hale getirmektedir. Bu kompleks için difüzyon katsayısı değeri küçük parçacıklarınkinden daha küçük olmasına rağmen dağıtım katsayısının (m) artması daha yüksek hızda taşınımı sağlamaktadır. Bu sebeple sıvı membranlar özellikle endüstriyel uygulamalara bakıldıklarında oldukça yüksek verime sahiptir. Sıvı membran tekniğinin uygulamaları; Hidrometalurji, kimyasal endüstriyel atıksu arıtımı, gaz ayrımı, medikal uygulamalar ve biyoteknoloji alanındadır. Buna rağmen sıvı membranların etkili olabilmesi için stabilite gereklidir. Basınç farkları ve türbülanslardan dolayı sızma olursa çalışmazlar (Mohanty ve Purkait, 2012).

Yığın sıvı membranlar:

Yığın tipi sıvı membranlar, sulu beslenme ve alıcı fazları birbirinden ayıran organik fazdan oluşmaktadır. Genellikle sulu fazların organik faza oranı 2/1' dir ve taşınımın mekanizması, çözücü ekstraksiyon işlemlerine benzerlik göstermektedir. Sıyırma çözeltilisinin hem altında hem de üstünde tabakalar halinde olan yığın tipi sıvı membranlar için laboratuvar donanımlarının çok değişik tipleri tasarlanmıştır. Genel olarak yığın (bulk) tipi membranlar difüzyon direncini azaltmak için karıştırılırlar. Yığın tipi sıvı membranlar değişik geometrilerde olabilir. İlk yığın tipi sıvı membran, Schulman köprüsü olarak adlandırılan membran şeklindedir. Bu membran sistemi, merkezden düz bariyerlerle ayrılmış bir kuyu ve bir silindirik hücre içermekte ve bu bariyer sayesinde iki sulu faz birbirinden ayrılmaktadır (Şekil 2.4).

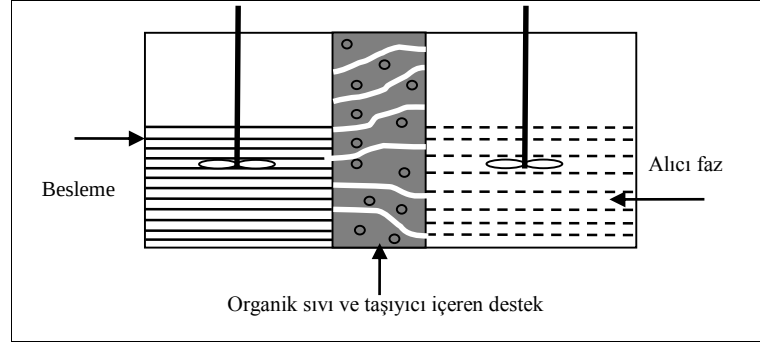


Şekil 2.4: Yığın sıvı membran (Mohanty ve Purkait, 2012).

Membran, sistemin dip kısmında olup manyetik karıştırıcı ile diğer iki sulu faz ise mekanik karıştırıcılar ile genellikle 300 devir/dakikadan daha yavaş karıştırılmaktadır. Bir diğer yığın tipi membran sistemi, U tüpü hücresidir. Bu sistemde, organik faz U tüpünün dip kısmında, sulu fazlar ise ayrılmış kollarda bulunmaktadır. Bu sistemde de sulu fazlar mekanik, organik faz manyetik karıştırıcıyla karıştırılmakta ve maksimum karıştırma hızı ise 250 devir/dakikaya kadar çıkmaktadır. Bir başka yığın tipi membran sistemi de eş merkezli halka olarak adlandırılır. Bu yapıda iç faz iç halkada, dış faz ise dış halkada toplanmaktadır; organik faz ise 120 devir/dakika ile karıştırılmaktadır. Bu sistemde ara yüzey alanları farklı olup, sulu faz hacimleri de aynı değildir. Bu sistemde fazların yoğunluğu da önemlidir. Üç tabaka bir test tüpünün içerisine konulur ve sistem değişik hızlarda karıştırılır. Her üç tipte de, karıştırma hızı önemlidir. En iyi karıştırma hızı belli kurallara uyularak veya belli kurallar uygulamak suretiyle sağlanır. Bu yapılmadığı zaman, bariyer kayıpları kaçınılmaz olur. Yığın sıvı membran transfer deneylerini taşıyan cihazların basitliği avantajlıdır. Bununla birlikte membranın kalınlığından dolayı, transfer edilen türlerin miktarı çok düşüktür. Bu yüzden, yığın sıvı membran transfer sistemleri transfer etkinliği ve seçicilik üzerine taşıyıcı yapının etkisi ve transfer mekanizmaları çalışmalarında faydalanılmaktadır, fakat potansiyel pratik uygulamalara sahip değildir (Alğan, 2009).

Destekli sıvı membranlar:

Destekli sıvı membranlar esas itibariyle bir desteğin küçük gözeneklerinde hareketsiz organik bir sıvı içerir. Bu yüzden hareketsiz sıvı membran olarak isimlendirilir. Çözücü/seyreltici membran fazda basit difüzyon taşınımı ile hareket eder. Taşıyıcıya bağlı taşınım için membran faz çözücü içinde taşıyıcının çözülmesi ile hazırlanır. Gözenekli destek malzemesi membran faz için çerçeve yada destek tabakası olarak hizmet eder. Uygun kimyasal özellikler ve mekanik stabiliteyle birlikte inorganik yada organik (polimer) olabilir. Bu tür destek materyallerinin yüksek geçirgenlik oranı ya da akışını elde etmek için yüksek poroziteye sahip olanıdır. Gözenekliğin yanı sıra akı membran kalınlığı ile ters orantılı olduğu için geçiş hızı membran kalınlığına bağlıdır. Bu yüzden destek yüksek akı elde etmek için mümkün olduğunca ince olmalıdır ama aynı zamanda mekanik olmakta stabil olmalıdır. Desteklerin geometrisine göre SLM genellikle üç tiptir; düz levha, hollow fiber ve spiral sarım.



Şekil 2.5: Düz levha destekli sıvı membran.

Düz levha destekli sıvı membranda levha şeklinde destek malzemesi kullanılır (Şekil 2.5), basit ve düşük maliyetlidir ancak geniş bir alan gerekir. Membranda küçük hacimlerde organik bileşiklerin oluşu ve tek bir teknolojik kademede ekstraksiyonun gerçekleşmesi pahalı taşıyıcıların kullanılmasında avantaj sağlar. SLM prosesinde yüksek ayırma faktörü, kolay ölçeklendirilmesi düşük enerji gereksinimi düşük yatırım ve işletme maliyetine sahiptir.

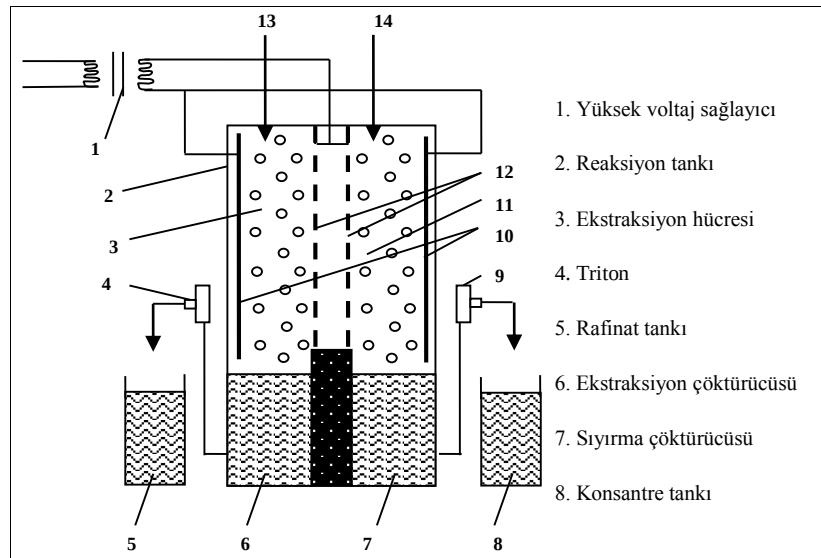
Hollow fiber destekli sıvı membranlar brim hacim başına yüksek bir kütle transfer alanı (HFSLM) bir hüzm borulu ısı eşanjörü gibidir. Bir dış kabuk içine çok sayıda ince gözenekli filtreden oluşan tüpler yerleştirilir. Liflerin gözenekleri membran faz ile doldurulur. Beslenme ve sıyırma fazları lif ve kabuk tarafından her ikiside ayrı ayrı geçirilir. Membran fazdaki taşıyıcı beslenme fazından sıyırma fazına çözücünün hızlı taşımına yardımcı olur. HFSLM nin bazı avantajları aşağıda verilmiştir.

- Yüzey alanı ve membran kalınlığı hızlı taşımını sağlar.
- Kaynak /alıcı fazlar emülsiyon sistemden daha kolay geri kazanılabilir.
- Tüm kaynak ve alıcı faz hiçbir zaman membran temas
- Sızma ve kirlenmek kolayca kontrol altına alınır.
- Bu sistemle ilgili bazı problemler aşağıdaki gibidir.
- Bütünlüğü korumak için çok hidrofobik membran çözücüler gerekir.
- Hollow-fiber sistem kullanımlar arasında temizlenmelidir.
- Sistemdeki parçacıklar ve yüzey etkileri sebebiyle sık sık gözeneklerin yıkanması ve kabuklaşması meydana gelir.
- Yüksek yatırım maliyetleri.

Gözeneklerdeki düşük kararlılıktaki organik sıvı fazın sebep olduğu sorunları önlemek için diğer bir çalışma modunda lif duvarlarının gözenekleri boyunca sucul ve organik çözücü fazların ikisi birden sürekli akmalıdır. Bu nedenle sadece tek bir işlemle ekstraksiyon veya geri ekstraksiyon her ikisi de bir modülde gerçekleşmiştir ve bütün süreç için iki modül kullanmak gerekir. Faz karışımını önlemek için basınç farkı uygulanır (Mohanty ve Purkait, 2012).

2.4.4.3 Elektrostatik yalancı sıvı membranlar

Elektrostatik yalancı sıvı membranlar, elektrostatik tekniğinin sıvı membran prensibiyle birleştirilmesiyle elde edilen bir prosestir. Bu proses, bir reaksiyon tankında ekstraksiyon ve sıyırmanın eş zamanlı olarak gerçekleştirildiği bir prosestir. Şekil 2.6'da bu prosesin şematik bir görünümü verilmiştir. Bu proseste reaksiyon tankı ekstrakte edici ve çözücü ile doldurulur ve reaksiyon tankının üst kısmı ayırıcı bir levha ile ekstraksiyon ve sıyırma hücrelerine ayrılır. İşletme sırasında, ekstraksiyon ve sıyırma hücrelerine ara yüzeysel gerilimi azaltmak için eş zamanlı olarak yüksek voltajlı elektrostatik bir alan uygulanır. Faz dispersiyonu için yeterli ölçüdeki elektriksel alan altında, ekstraksiyon hücresine eklenen besleme çözeltisi ve sıyırma hücresine eklenen sıyırma çözeltisi sürekli organik faz içerisindeki sayısız kürecikler halinde disperse edilir. Ekstraksiyon hücresinde, sulu küreciklerdeki çözünmüş madde organik faza ekstrakte edilir. Ekstraksiyon hücresinde oluşan kompleks kendi konsantrasyon gradyanıyla hareket eder ve delikli ayırıcı levha içerisinde geçerek sıyırma hücresine difüze olur.



Şekil 2.6: Elektrostatik yalancı sıvı membran prosesi.

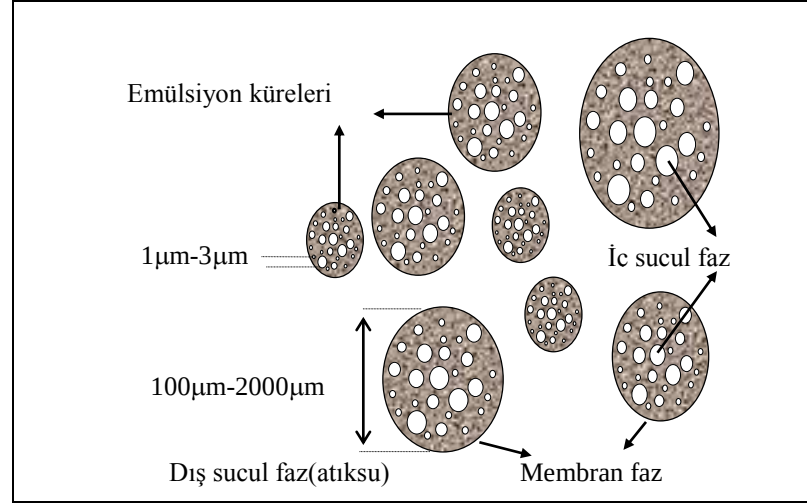
Bu prosesde emülsifikasyon ve demülsifikasyon sistemine gerek yoktur. Sonuç olarak oldukça basit bir prosestir. Basit bir proses olduğundan, işletimi kolaydır ve yatırım maliyeti düşüktür. İşletme sırasında, çözelti reaksiyon tankında kalırken sadece besleme ve sıyırma çözeltileri taşınır. Bu nedenle de organik reaktif maddelerinin kaybı en aza inmektedir. Bu prosesde sızma, işletme sırasında sıyırıcı çözeltinin sıyırma hücresinden ekstraksiyon hücresine sızması anlamına gelir. Sızma hızı, bölücü duvarın yapısına ve uygulanan voltaja göre değişmektedir. Bu prosesin bütün bu avantajlarına rağmen bazı olumsuz yanları da bulunmaktadır. Özellikle bu teknolojiye membran faz, düşük polariteli bir organik çözücüyle ve disperse edilen faz, sulu çözelti oluşturmadıkça etkili bir ayırmadan söz etmek mümkün değildir (Alğan, 2009).

2.5 Emülsiyon Sıvı Membran Prosesleri

1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon sıvı membran (ELM) ayırma sistemi üç fazdan oluşan bir prosestir. Bu fazlar dış, membran ve iç fazlardır. Dış faz (sürekli, kaynak veya besleme faz) ekstrakte edilecek olan çözünmüş maddeyi içermektedir. Membran faz fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon stabilitesini korumak için bir yüzey aktif madde içermektedir. ELM sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su-yağ-su (W/O/W) ve yağ-su-yağ (O/W/O) şeklinde dizayn edilebilmektedirler. W/O/W sisteminde iki sucül fazı ayıran yağ fazı sıvı membran görevini üstlenirken O/W/O sisteminde ise iki yağ fazı ayıran su fazının membran olarak işlev görmesinden söz edilebilir. W/O/W çoklu emülsiyonunda, yağ kürecikleri küçük su küreciklerini içermektedir ve yağ kürecikleri kendi başlarına sürekli su fazında disperse olmaktadır (Şekil 2.7). O/W/O çoklu emülsiyonları diğer taraftan büyük su kürecikleri içinde tutulmuş küçük yağ küreciklerinden ibaret olup sürekli bir yağ fazında disperse olmaktadır.

Uygulamada çoğunlukla su-yağ-su (W/O/W) sistemi kullanım alanı bulmaktadır. Bir ELM sistemi birbirine karışmayan iki faz arasında su-yağ (W/O) emülsiyonu gibi stabil bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonrasında bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü, sürekli bir faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır. Atıksu ve emülsiyon arasındaki temas esnasında, çözünmüş madde taşınımı membran fazdan, konsantre edildiği iç alıcı faza doğru meydana gelir. Böylece ekstraksiyon ve tekrar ekstraksiyon (sıyırma) tek bir adımda yürütülmüş olur. Emülsiyondan çıkan suyun yerçekimi etkisiyle çöktürülmesinden

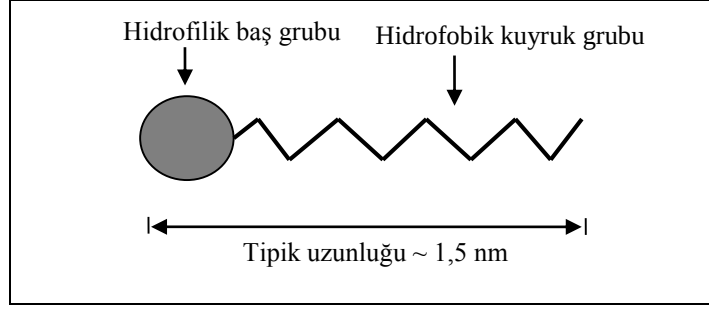
sonra, çözülmüş maddenin geri kazanımı için emülsiyonun kırılması (demülsifikasyon) işlemi yürütülür. Emülsiyonu kırmak suretiyle iç fazda konsantre edilen madde geri kazanılabilmektedir (Gürel ve Büyükgüngör, 2006).



Şekil 2.7: W/O emülsiyonun şekli (Altaş, 2002).

2.5.1 Yüzey aktif maddeler

İki karışmayan sıvının stabil olmayan saniyeler içerisinde tamamen ayırmanın olduğu karışım emülsiyonun oluşumuyla sonuçlanmaktadır. Stabil emülsiyonun oluşması için üçüncü bir bileşen gerekmektedir. Bu üçüncü bileşen emülsifiyer veya yüzey aktif maddedir ve yağ-su arayüzeyinde adsorplayarak iki karışmayan faz arasında istenmeyen arayüzey gerilimini azaltmak için emülsiyon karışımına eklenmektedir. Emülsifiyer ara yüzeyde adsorplar, küreciklerin etrafında film oluşturur. Ayrıca iki karışmayan faz arasında arayüzey gerilimini azaltmaktadır. Bu önemli özellik, onların amfifilik özelliğinin sonucudur. Yüzey aktif madde molekülleri iki kısma ayrılmaktadır. Şekil 2.8’de gösterildiği gibi hidrofilik baş grubu ve hidrofobik kuyruğudur. Yağ-su arayüzeyinde adsorplandığı zaman, hidrofilik baş grubu su fazında, hidrofobik kuyruk grubu yağ fazındadır ve böylece yüzey aktif madde molekülü arayüzeyde köprü kurmaktadır (Johnson, 2013).



Şekil 2.8: Tek kuyruklu bir yüzey aktif madde molekülü (Johnson, 2013).

Emülsiyon tipi (o/w veya w/o) yüzey aktif maddenin çözünürlüğüne bağlıdır. Emülsiyon tipinin tahmin edilmesinin bir yoluda amülsiyona Griffin eklemektir. Hidrofil lipofil denge sayısı (HLB), yüzey aktif madde molekülünün hidrofilik ve hidrofobik özellikleri arasındaki dengenin miktarsal ölçümüdür. Hidrofilik yüzey aktif madde yüksek HLB sayısına sahiptir ve bu yüzden o/w emülsiyonlarını stabilize etmektedir. Buna karşıt olarak, düşük HLB sayısına sahip hidrofobik yüzey aktif maddeler, w/o emülsiyonlarını stabilize etmektedir. HLB sistemi, elektrolit derişimi, sıcaklık, yağ tipi, zincir uzunluğu ve yüzey aktif madde derişimi gibi bir çok parametreden etkilenmektedir. Bu olay, yüzey aktif maddenin geometrisi modifiye edildiğinde oluşmaktadır ve yüzey aktif maddenin eğriliğini değiştirmektedir ve buda tercih edilen emülsiyon tipini etkilemektedir (Johnson, 2013).

Yüzey aktif maddeler, anyonik, katyonik, iyonik olmayan ve çift yüklü olmak üzere 4 gruba ayrılmaktadır (Balasubramanian, 2013)

- Anyonik (Sülfat, sülfonat veya karboksilat anyonlarına dayalı): Sodyum dodesil sülfat (SDS), amonyum lauril sülfat, yağ asitleri tuzları vb.
- Katyonik (Dörtlü amonyum katyonlarına dayalı): Setil trimetilamonyum bromid (CTAB) vb.
- Çift yüklü (Amfoterik): Dodesil betain, dodesil dimetilamin oksit, kokamidopropil betain, koko amfo glisinat vb.
- İyonik olmayan: Alkil poli (etilen oksit), poli (etilen oksit) lerin kopolimerleri ve poli (propilen oksit), alkil poliglukozidler vb.

Hidrofil-lipofil dengesi HLB olarak gösterilmiştir. Düşük HLB si olan yüzey aktif maddeler yağı daha fazla sevmektedirler ve buda yağ içinde su emülsiyonu oluştururke, yüksek HLB si olan maddeler su içinde yağ emülsiyonu

oluşturmaktadırlar. Karışımın HLB sayısı HLB A yüzey aktif maddeleri % x ve HLB B yüzey aktif maddeleri % y sinin birleştirilmesiyle elde edilmektedir. Eşitlik (2.15);

$$HLB(A+B) = (Ax + By) / (x + y) \quad (2.15)$$

HLB sayısı 1-10 arasında ise suya göre yağda daha iyi çözünmekte, bu sayı 10-20 arasında ise yağa göre suda daha iyi çözünmektedir (Balasubramanian, 2013). Yüzey aktif madde HLB aralıkları ve uygulamaları Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4: Yüzey aktif madde HLB aralıkları ve uygulamaları
(Balasubramanian, 2013).

HLB Sayısı	Tipi
1-3,5	Köpük gidericiler
3,5-8	Yağ içindeki su emülsifiyerleri
7-9	Islatma ve yayıltma ajanları
8-16	Su içindeki yağ emülsifiyerleri
13-16	Deterjanlar
15-40	Çözücüler

Yüzey aktif madde kararlı bir emülsiyon oluşumu için önemli bir bileşendir. İdeal bir yüzey aktif maddenin özelliği toksik olmaması ve daha ucuz olmasıdır (Pabby,2009). Bununla birlikte;

- İşletim süresi boyunca osmotik şişmeyi azaltmak için mümkün olduğunca az su taşınmalıdır.
- Ekstrakte edilmiş maddenin yapısını bozmaması için bununla reaksiyona girmemelidir.
- Kütle transferinde düşük yüzey direncine sahip olmalıdır.
- Demülsifikasyonu engellemelidir.
- İç ve dış fazda değil membran fazda çözünür olmalıdır.
- Asit, baz ve bakteri varlığında kararlı olmalıdır.

2.5.2 Çözücüler

Çözücü, ekstrakte edici maddelerin ve yüzey aktif maddenin çözündüğü, ELM sisteminin en önemli parçasıdır. Çözücüler, membran sistemin etkinliği, dağılım ve difüzyon katsayısı gibi membran özellikleri üzerinde etkilidir. Ucuz olmasının dışında çözücü için istenen özellikler aşağıda sıralanmaktadır:

- İç ve dış sucul fazda düşük çözünürlük
- Taşıyıcı ve yüzey aktif madde ile sıkıştırılabilirlik ve yeni fazlar oluşturmaması
- Ortalama viskozite
- Sucul faz için yeterli yoğunluk
- Düşük toksisite ve yüksek parlama noktası

Genel olarak, yukarıda listelenen özellikler için aromatlere göre alifatikler tercih edilmektedir. Günümüze kadar, ELM sistemleri için en fazla kullanılan çözücüler; kerosen, izoparafin, siklohekzan, kloroform, tolüen, Shellsol T, heptan, dekan, dodekan ve nitrobenzendir (Balasubramanian, 2013).

2.5.3 Taşıyıcılar

Taşıyıcılar, lipofilik özelliktedir ve yüksek arayüzey aktivite sergilemektedir. Arayüzeyde olan adsorpsiyona bağlı olarak, taşıyıcılar ELM nin stabilitesini azaltmaktadır. Buna ek olarak bazı taşıyıcılar su için yüksek bağlanma eğilimine sahiptirler. Kompleks oluşturmak için taşıyıcı ve yüzey aktif maddenin etkileşimi, emülsiyondaki serbest yüzey aktif madde içeriğini azaltmaktadır (Balasubramanian, 2013).

Bu taşıyıcıların kimyasal davranışları üç kategoriye ayrılmaktadır (Pabby, 2009):

1. Asidik taşıyıcılar, şelatlaştırıcı yada şelatlaştırıcı olmayanyanlarla iyonize protonlar yükümlü kompleks oluşturmak üzere metal iyonları ile bir araya gelmektedir. hydroxyoximes (P50 (Acorga), LIX 84, LIX 65N, LIX 64N, LIX R60 (Cognis), SME529 (Shell)); β -hydroxyquinolines (Kelex 100 (Witco)); β -diketones (LIX 54, acetylacetone); karboksilik asit (naphthenic acids, versatic acids); organofosforik asitler(DEHPA, DBP); organofosfonik asitler(PC 88A, Ionquest 801); organophosphinic acids (Cyanex 272, DTPA); gibi alkali fosfor bileşikleri ve iyonize taç eterleri bu kategorideki taşıyıcılardır.
2. Anyon değiştiriciler, dördüncül amonyum bileşikleri ve alkilaminlerin ekstraksiyonu sucul fazda anyonik türler oluşturmak için metal iyonunun yeteneğine bağlıdır ve daha sonra amin tuzları tarafından bir iyon çifti olarak ekstrakte edilir. Bu kategoride, yüksek molekül ağırlıklı birincil aminler (Primene JMT), ikincil aminler Amberlite LA-2); Üçüncül aminler (TOA, TNOA, Alamine 336) ve dördüncül alkali amonyum tuzları (Aliquat 336) yer alır.

3. Çözücü ekstraktantlar, metal iyonun yüzeyinde ilk çözünme durumuna göre suyla rekabet halindedir. Su moleküllerinin yer değiştirmesi, bu reaktiflerin organik fazdaki metal iyonların transferini sayesinde kolaylaştırır.

Ekstrakte edici maddeler membran fazda bulunmaktadır ve taşıyıcı olarak bilinmektedir. Taşıyıcı, çözücünün membran boyunca geçişini sağlamaktadır. Örneğin, metal iyonlarının geçişinde kullanılan asidik taşıyıcılar; -COOH, -SO₃H veya LIX ajanları gibi bağlayıcı gruplar, bazik taşıyıcılar ise; aminler veya dördü amonyum tuzlarıdır. Çizelge 2.5'te değişik tipteki ekstrakte edici maddelerin kullanıldığı geçmişte yapılmış metal ekstraksiyon çalışmaları gösterilmiştir (Kislik, 2010).

Çizelge 2.5: Taşıyıcı kullanılarak yapılmış metal ekstraksiyon çalışmaları.

Ekstrakte edici	Metal İyonları	Besleme çözeltisi	Yüzey aktif madde	Sıyırma Çözücü çözeltisi(seyreltici)
Cyanex 272	Cu	CuSO ₄	ECA5025	6N Tetradekan
LIX 63/LIX 64N		Cu tuzu	DNP-8	H ₂ SO ₄
LIX 860		CuSO ₄	SPAN80	HCl Kerosen
			ECA 5025	0.25- Kerosen
			DNP-8	2.5M
Acorga P17/Acorga P50				H ₂ SO ₄
KELEX 100/SME 529		Cu tuzu	SPAN80	H ₂ SO ₄ Tetradekan
Cyanex 272	Ni	NiNO ₃	ECA 5025	6N Tetradekan
			DNP-8	H ₂ SO ₄
D2EHPA		NiCl ₂		HNO ₃ Kerosen
PC-88A		NiSO ₄	SPAN80	H ₂ SO ₄ n-Heptan
Cyanex 272/	Zn	ZnSO ₄	ECA 5025	6N Tetradekan
D2EHPA			DNP-8	H ₂ SO ₄
D2EHPA		ZnCl ₂	SPAN80	HNO ₃ Kerosen
DEHMTPA		ZnSO ₄	ECA 5025	Thiourean-Dodekan
			SPAN80	
D2EHPA	Ag	AgNO ₃	SPAN80	HNO ₃ Toluen
D2EHPA	Pb	Pb(NO ₃) ₂	ECA5025	HCl Toluen
PC-88A	Co	CoSO ₄	PX100	H ₂ SO ₄ Parafin
MSP-8	Pd	Simule	ECA 4360	H ₂ SO ₄ n-Heptan
		atık	SPAN80	
TOA	Hg	HgCl ₂	SPAN80	NaOH Toluen
Adogen 364	Cd	Saf Cd	SPAN80	NaOH Dimetilbenzen
Primene JMT	Ag	Ag tuzu	-	H ₂ SO ₄ Tetradekan
Aliquat 336	Mo	Na-Mo tuzu	Monesan	NaOH Kerosen, Heptan
Aliquat 336	Cr	Cr(IV)	SPAN80	NaOH Kerosen
Calix[4]arene	Nadir	Lantanitklorit2C ₁₈ Δ ⁹ GE		H ₂ SO ₄ Toluen
Carboxyl/	toprak			
p-Tertoctylcalix[n] arene				
(1,4,6)				

Son zamanlarda, yeşil solvent olarak kullanılan iyonik sıvılar, klasik organik solventlerin yerini almışlardır. İyonik sıvılar, iyonlardan oluşan sıvılardır ve diğer taşıyıcılar ile karşılaştırıldığında, ayırma tekniklerinde daha fazla kullanılmaktadırlar. Bunun dışında elektrolitler, ısı tutma, sıvı kristaller, çözücüler, elektroelastik malzemeler, yağlar ve katkılarında da kullanılmaktadır (Balasubramanian, 2013).

2.5.4 İç sucul faz

İç sucul fazın hacim fraksiyonu, pH, ve ELM sisteminin çalışmasına etki eden iç sucul fazın membran faza hacimsel oranı gibi parametreler iç fazla ilgilidir (Pabby, 2009). ELM prosesleri için, ekstrakte edilecek krleticiye göre iç veya sıyırma fazında asit veya baz kullanılabilir. Örneğin, atıksudan fenol giderimi için iç fazda NaOH çözeltisi kullanılmışlardır. H₂SO₄ çözeltisi, iç fazda amonyak giderimi için kullanılmıştır. Emülsiyonda bulunan iç sucul fazın kimyasal miktarının artmasıyla birlikte, çözücü ekstraksiyon hızı da artmaktadır (Kislik, 2010).

2.5.5 Kompozisyon

Sucul faz içinde dağılmış bir yağ içindeki su emülsiyonu (W/O/W ELM) genel olarak bir yüzey aktif madde eklemek suretiyle stabilize edilir. Tip 2 taşınım durumunda, bir taşıyıcı madde türü de mevcuttur. İç sucul fazın bu ilave edilenlerin tümünün konsantrasyonlarıyla birlikte kompozisyonları, dış sucul fazlar ve bu sızma (geçirgenlik) koşulları ELM sistemin özelliklerini etkilemektedir. Bu etkiler aşağıdaki gibi özetlenmiştir (Pabby, 2009).

2.5.6 Emülsifikasyon

Bir emülsiyon sıvı membran sisteminin bileşenlerinde çözücü, yüzey aktif madde, iç sucul faz, sürekli faz, ve taşıyıcı bulunmaktadır. Emülsifikasyon genellikle yarı kesikli işlemler için yüksek hızlarda ya da ultrasonik karıştırıcılar tarafından, sürekli işlemler için yüksek basınçlı statik dağılımlarda ya da kolloid durumlarda elde edilmektedir. Yüzey aktif maddenin bulunması ekstraksiyon işlemi sırasında emisyon karalılığını sağlamak için gereklidir. Fakat demülsifikasyon aşamalarında zorluklara neden olmasından dolayı ultra stabil bir emülsiyonda istenen bir durum değildir. Bir ELM etkin çalışması için tüm bileşenleri dikkatlice seçilmelidir ve her bir bileşen oldukça önemlidir. (Pabby vd., 2009).

2.5.7 Şişme

Daha önce belirtildiği gibi, ELM sistemlerin dezavantajlarından biriside şişme eğiliminde olmasıdır. Emülsiyon ozmotik ve karıştırma ile şişme olmak üzere iki tür şişme vardır. W / O / W sistemlerde, ozmotik şişme iç ve dış sucul faz arasındaki büyük ozmotik basınç farkına bağlı olarak sürekli fazdan iç sucul faza su transferi sonucunda oluşur. Karıştırma ile şişme, karıştırma nedeniyle dış sucul fazın iç sucul faz ile tekrar birleşmesiyle ve emülsiyon küreciklerinin karıştırma sırasında yeniden dağılmasıyla iç sucul fazın hacminde bir artışa sebep olur. Şişmenin dezavantajları; iç sucul fazdaki ayrılmış ürünün seyrelmesi, membran kırılabilirliğinde atış ve emülsiyonun dağılması için gerekli karıştırma gücünde artıştır. Şişme daha önce tanımlandığı gibi W/O/W küreciklerinin başlangıç (t_0) ve t süre sonundaki çaplarının oranına bağlı olarak ölçülür(Wan ve Zhang, 2002; Pabby, 2009).

Yan ve Pal'a göre (2001) şişme;

- İç sucul fazın hacminde artış
- Emülsiyonun viskozitesinde keskin bir artış
- Küreciklerin kırılmasına imkan sağlamak
- Zenginleştirme işleminde yavaşlama
- Ayırma veriminde düşüş
- Nihai demülsifikasyon işleminde olumsuz etkilere sebep olur.

ELM küreciklerinin şişmesini açıklayan çeşitli mekanizmalar ileri sürülmüştür.

- Dış fazdan iç faza suyun moleküler difüzyonu
- Kürecikler arasında dış sucul fazdan iç sucul faza suyun taşınımı
- Yüzey aktif madde moleküllerinin su tutması sonucu taşınımı
- Karıştırma ile şişme olarak adlandırılan aşırı yüzey aktif madde varlığı nedeniyle emülsifikasyonun dış sucul faz ile karışması.Emülsiyon şişmesinin ölçümünde hacim değişimi, iç faz damlacık büyüklüğünün değişimi, viskozite değişimleri, yoğunluk değişimi, izleyici yöntemi, Karl-Fischer yöntemi ve elektriksel iletkenlik gibi farklı yöntemler çalışılmıştır (Wan ve Zhang, 2002).

Elde edilen veriler kullanılan yöntem gibi farklı olma eğilimindedir. Önemli bir dezavantajı ise yukarıdaki yöntemlerin hiçbiri aynı deneyde emülsiyon şişmesi ve membran kırılmasının her ikisi de belirleme yeteneğine sahip değildir. Ayrıca,

ozmotik şişme ve karışma ile şişme ayırt edilemez. ELM sistemlerinde şişme oranı bazı çalışmalara göre dört faktöre bağlıdır (Pabby, 2009).

Yüzey aktif maddenin tipi ve konsantrasyonu: Wan ve Zhang'a göre (2002) karıştırma ile şişme ve ozmotik şişmenin yüzey aktif maddeye bağlı olduğu görülmektedir, şişme artan sırasıyla; SPAN80> Lan113A> ENJ-3029> LMA şeklindedir. Yüksek elektronegatifliğe sahip oksijenden oluşan büyük hidrofilik grupta yer alan düşük moleküler ağırlıklı Span80, düşük elektronegatifliğe sahip azottan oluşan hidrofilik grupta yer alan yüksek molekül ağırlıklı maddelere göre daha yüksek su tutma kapasitesine ve geçirgenliğe sahip olduğu belirtilmiştir. LMA ise en düşük su tutma ve geçirimliliğe sahiptir. Li ve Shi (1993) verilen şartlar altında şişmenin SPAN80> E644 > EM30I şeklinde arttığını gözlemlemiştir. Yan ve Pal (2003) şişme hızının yüzey aktif madde konsantrasyonunun (EMSORB2500) %5 in üzerine çıktığında ve bir damla yüzey aktif madde ilave edildiğinde arttığını gözlemlemiştir (Pabby, 2009).

Mevcut elektrolit konsantrasyonu: Dış ve iç fazlar arasındaki kimyasal potansiyel fark osmotik şişme için itici güç olduğundan kimyasal potansiyel farkındaki bir artış osmotik şişmede bir artışla sonuçlanacaktır. Wan ve Zhang (2002) iç ve dış fazlar arasındaki elektrolit konsantrasyonu farklarının osmotik şişmedekinin tersine karıştırma ile şişmede önemli olmadığını göstermektedir (Pabby, 2009).

Yağ (membran) fazın iç faza hacimsel oranı: Emülsiyon şişmesini etkileyen bu parametre membran / sulu fazların ara yüzeyinde ve yığın membran fazda yüzey aktif madde konsantrasyonu etkileyebilir. Karıştırma ve osmotik şişmenin her ikisinde de yağ (membran) fazın iç faza hacimsel oranının atışı şişmeyi artırır. Bu parametrenin etkisi yüzey aktif maddenin varlığına bağlıdır (Wan ve Zhang, 2002; Pabby, 2009).

Karıştırma hızı: Emülsiyon genellikle sürekli fazın içinde dağılır. Maksimum kütle transferi için geniş bir ara yüzey alanı bunun için de hızlı bir karıştırma gerekir. Karıştırma hızındaki artış sadece ara yüzey alanını artırmaz aynı zamanda membranda şişmeye ve kırılmaya da neden olabilir. Bu nedenle karıştırma hızının optimizasyonu gerekir. Bu işlemin yüzey aktif madde türüne bağlı olduğu bulunmuştur. Emülsiyon şişmesi bu teknolojinin endüstriyel kullanımında büyük bir dezavantajdır. Örneğin, ELM' nin ekonomik avantajları, geleneksel çözücü ekstraksiyonun kullanıldığı bakır prosesinde 30-40'ı aşan oranında bir şişme ile kaybolur. Bu prosesle ilgili olarak yaklaşık %10'luk bir şişme kabul edilebilir (Pabby, 2009).

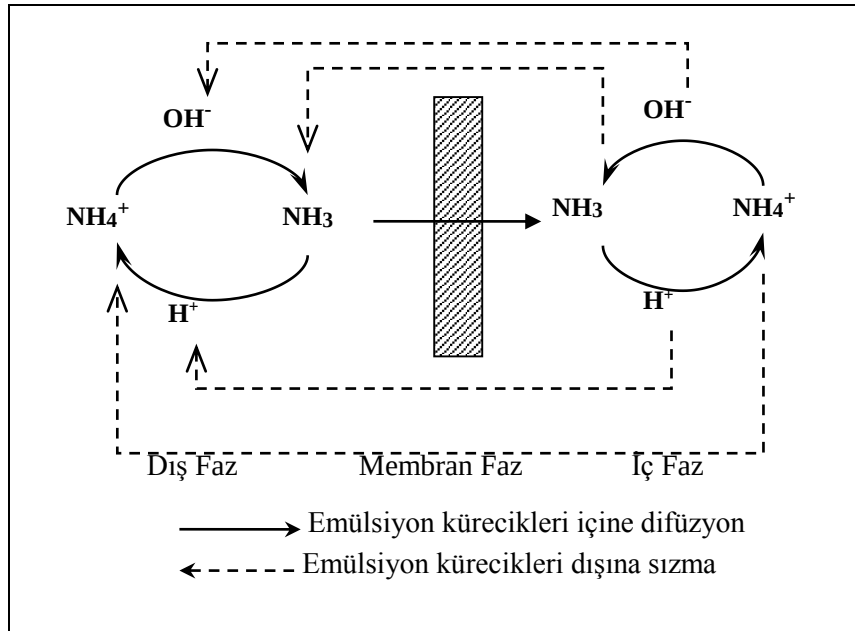
2.5.8 Stabilite ve sızma

ELM Endüstriyel ayrımların geniş bir bölümünde 1968 yılından bu yana çok fazla gelişim göstermiştir. Emülsiyon küreciklerinin stabilitesinin olmaması sık sık meydana gelen verim kaybı nedeniyle endüstriyel ekipmanda bu teknolojinin uygulanmasını engeller. Emülsiyon çiftinin stabilitesi küreciklerin birleşmeye karşı direnciyle anlaşılır. W/O/W tip dağılımların bozulmasını birkaç mekanizma ile açıklanmaktadır. i) İç sucul damlacıkların daha büyük bir içsel damlacıklar halinde birleşmesi, ii) dış sucul fazdaki askıda emülsiyon küreciklerinin birleşmesi, iii) iç ve dış sürekli fazların etkileşimi esnasında ince film membranın yırtılmasıyla iç damlacıkların dışarı atılması ve iv) w/o/w emülsiyonlarının difüzyonla yağ membran boyunca suyun sızmasından dolayı şişmesi yada büzülmesidir. Kırılmaya taşıyıcı ya ELM da tuz konsantrasyonu, karıştırma süresi, emülsiyon küreciklerinin boyutu ve emülsifiye ajanının konsantrasyonu ve iç sucul faz pH değeri gibi değişkenlerin etkileri birçok çalışmada incelenmiştir (Kislik, 2010).

Membran kırılması/sızma/delinmesi ile besleme fazında serbest kalan daha önce ekstrakte olmuş çözelti ve sıyırma ajanı ELM sisteminin ekstraksiyon verimi üzerinde etkilidir. Genellikle yüzey aktif maddenin özellikleri, seyreltici, içsel faz ve oranının membranın sızıntısı üzerinde önemli etkilere sahip olduğu kabul edilir. Bir proses için pratik olarak % 0,1 oranında sızmaya izin verilebilir. ELM sistemlerinde sızma yeterince araştırılmıştır. Bunge vd. (1988) bakır iyonlarının ELM ekstraksiyonu süresince membrandan sızıntısını çalışmışlardır. ECA4360 sızmasının ECA5025 ten daha fazla olduğunu göstererek yüzey aktif madde türünün önemli olduğunu bulmuşlardır. Ağırlıkça % 3 oranına kadar yüzey aktif madde konsantrasyonundaki artış ile sızma azalmıştır. Membran fazın hacimsel fraksiyonu % 5' ten büyük olduğu zaman buna bağlı olarak sızma da artar. Yüzey aktif taşıyıcıların varlığının sızıntıya katkıda bulunduğu belirtilmiştir. Borwanker ve ark. membran yırtılmasıyla oluşan sızma hızının genellikle yüzey aktif madde konsantrasyonu ve karıştırma hızının bir fonksiyonu olduğunu bulmuştur. Okazaki vd. (1990) W/O emülsiyon küreciklerinin emülsiyonun görünür viskozitesinden etkilenmediğini ancak organik fazın viskozitesinden etkilendiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca sızmanın iç sucul fazın hacminin artışıyla arttığı, osmotik basınç farkından etkilendiği, izleyici türünden ise etkilenmediği görülmektedir. Shere ve Cheung (1988) iç fazın hacim fraksiyonunun, yüzey aktif madde konsantrasyonunun, karıştırma hızı ve emülsifiye edici cihazın

sızmaya etkisini araştırmışlardır. Beklendiği gibi, sızmanın hacim fraksiyonu ve yüzey aktif madde konsantrasyonuna bağlı olduğu görülmüştür. Genel olarak, emülsiyonlar yüksek bir enerji yoğunluğu girişiyle ultrasonik yöntem gibi daha küçük damlacıkları olacak şekilde hazırlanır. Bu, yüzey aktif madde konsantrasyonu yeterince yüksek olması koşuluyla membran stabilitesini yükseltecektir. Daha küçük damlacıklar kütle transferi için geniş bir alan oluşturur (Pabby, 2009).

Amonyanın emülsiyon sıvı membrane tekniğiyle ekstraksiyonu esnasında sızma iç sucul faza difüze olan amonyak moleküllerinin dış sucul faza geri dönmesine neden olur (Şekil 2.9). Ayrıca dış faza asitin sızması NH_3 'ü membran fazdan geçemeyen NH_4^+ molekülüne dönüşmesine neden olur. Bunlarda ekstraksiyon verimi üzerine olumsuz etkilerdir (Lee ve Chan, 1990).



Şekil 2.9: Membrandan sızma ve taşınım arasındaki ilişki

2.5.9 Demülsifikasyon

Daha önce belirtildiği gibi ekstraksiyondan sonra membran kırılmalı ve çözünen geri kazanılmalıdır. Yüklenen bir emülsiyonun kırılması ya da demülsifikasyonu membran fazın geri dönüşümüne imkan sağlayabilmek için proste çok önemli bir aşamadır. Demülsifikasyon prosesi üç aşamaya ayrılabilir.

- Damlacıkların birleşmesi ve büyümesi
- Damlacıkların çökmesi
- Birleştirici içinde büyük su ve yağ damlacıklarının ilgili sürekli faz ları ile birleştirilmesi

Bu güne kadar demülsifikasyon için kimyasal ve fiziksel arıtım kullanılan yöntemlerdir (Pabby, 2009).

Kimyasal işlemler:

Bu arıtım bir emülsiyon kırıcı (demülsifiyer) ilave edilmesini içerir. Örneğin aseton(85) n-bütanol(130,131) ve 2-propanol(132)'un belirli uygulamalar için etkili demülsifikasyon ajanı olduğu bulunmuştur. Bu yöntemin etkili olmasına rağmen geri kazanım ve geri dönüşüm için ilave ayırma kademesi gerektirir ve geri kullanımını engeller ve özelliklerini değiştirir. Ayrıca emülsiyon kırıcının distilasyonla geri kazanımında pahalıdır (Pabby, 2009).

Fiziksel işlemler:

Fiziksel arıtmalar ısıtma, santrüfuj, yüksek parçalama, ultrases, çözücü ile çözme ve yüksek voltaj elektrostatik alanları içerir. Mikrodalga demülsifikasyon ve gözenekli cam membranlar gibi klasik olmayan diğer metotlarda çalışılmıştır.

Isıtma:

Isıl işlemin avantajları Yağın yoğunluğu ve viskozitesinin azalması ve yağ ve su fazın her ikisinde de yüzey aktif maddelerin çözünürlüğünün artmasıdır. Buda arayüzey filminin zayıflamasına yol açar. Asıl dezavantajı ısıtma işlemin demülsifikasyon kinetiklerinin yavaş olmasıdır.

Yüksek parçalama:

Emülsiyon sıvı membranlar yüksek parçalama ile etkili bir şekilde demülsifikasyon olur. Bunun bir yüksek varyasyonunda yüksek parçalama cihazında gerçekleşen işlemin devamında bir santrifüj kullanılmasıdır.

Yüksek voltaj elektriksel alanlar:

Yüksek voltaj elektriksel alanlar kullanıldığında sadece hızlı bir birleşme sağlamaz aynı zamanda organik faz geri dönüştürülebilir. Elektrostatik demülsifikasyonun mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır. Genel kanı elektriksel alanla kutuplaşmanın olmasıdır ve ince uzun su damlacıkları, yanlarındaki damlacıklar elektriksel alanla yüklendikten sonra birbirini çeker ve daha büyük bir damla oluşturmak için birleşirler. Elektrostatik alanların demülsifikasyonda kullanımının çok etkili olduğu ve ekonomik bir yöntem olduğuna inanılmaktadır. Kullanılan ekipmanlar, işletme parametreleri ve prosesleri için önerilmiş modeller ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

Ekipman: AC ve DC elektrostatik birleştiricilerin birkaç tipi geliştirilmiştir. Elektrostatik demülsifikasyon için ekipmanlar; İzole edilmiş sürekli elektrot birleştirici, iki fazlı izole edilmiş paralel elektrotlar, dairesel birleştirici, sürekli birleştirici, yatay izole edilmiş elektrot, kutu elektrosatetik demülsifiye edici, kanallı birleştirici ve kesikli silindir demülsifiye ediciyi içerir.

İşletme şartları:

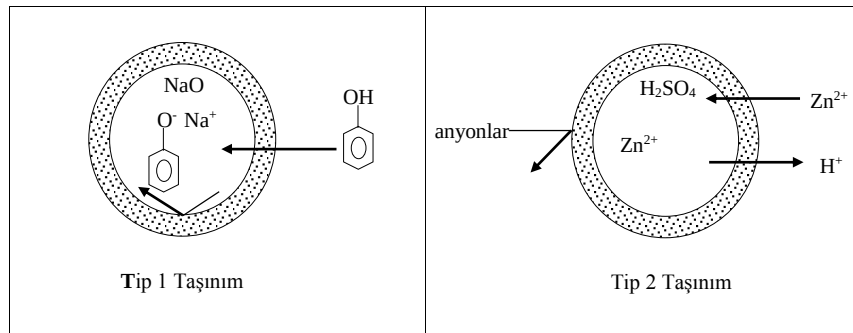
Uygulanan voltaj, frekansı, dalga tipi, sıcaklık, sıyırma, katkı maddeleri gibi parametreler belirlenmiştir. Voltajın arttırılmasıyla demülsifikasyonu geliştirmiştir. Buna rağmen maksimum voltaj uygulamadan önce stabil bir gözenekli emülsiyon türünün sınırı vardır. Artan frekansla birleştiricinin veriminin daha iyi olabileceği ve demülsifikasyon için verilecek voltajın azaltılabildiğini belirlenmiştir. Sabit voltaj altında, demülsifikasyon hızı yüksek frekansla arttırıldığı görülmüştür ancak frekans artışı devam ettiğinde hız azalmıştır. Bir kare dalga türünün üçgen ya da sinüs türünden etkili olduğu görülmüştür. Aynı pik voltajda kare dalga türü su damlacıklarının birleşmesi için daha uzun süre etkilidir. Hem karıştırma hem de sıcaklık yükselişinin demülsifikasyonu hızlandırdığı görülmüştür (Pabby, 2009).

2.5.10 Emülsiyon sıvı membran taşıyım mekanizmaları

Emülsiyon sıvı membran proseslerinde iki tip taşıyım mekanizması mevcuttur. Bunlar Tip 1 taşıyım ve Tip 2 taşıyım şeklinde ifade edilir.

2.5.10.1 Tip 1 taşıyım

Bu tip taşıyımında, alıcı fazda (iç faz) meydana gelen reaksiyon fiilen sıfır kirlenici konsantrasyonunda sürdürülür. Bu durum alıcı faza difüzenen türlerin minimizasyonunu sağlar. Difüze olan türün alıcı faz reaktifi ile reaksiyona girmesiyle geri difüze olamayan bir ürün meydana gelir. Atıksudan fenol ekstraksiyonunun gerçekleştirildiği Tip1 taşıyım, Şekil 2.7’de gösterilen ELM küreciğinin basitleştirilmiş modelinin yer aldığı Şekil 2.10’da şematize edilmiştir.



Şekil 2.10: İki tip taşıyım mekanizmanın şematik gösterimi.

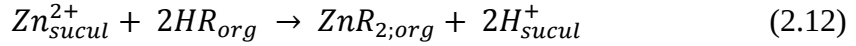
Şekil 2.10’da gösterilen Tip1 taşıyımında, dış sucul fazdaki fenol membran fazda çözünür ve daha sonra iç faza difüze olur. Fenol, iç fazda bulunan sodyum hidroksit ile reaksiyona girerek sodyum fenolat oluşturur. Sodyum fenolat membran fazda çözünmediği için iç fazda tutuklu kalır. Yüksek sürücü kuvvet ve dolayısıyla yüksek ekstraksiyon hızı, reaksiyonun iç fazda sıfır fenol konsantrasyonunda yürütülmesinden sağlanır. Sürücü kuvvet, dış ve iç fazdaki fenol konsantrasyonu farkından meydana gelir. Sodyum hidroksit ve fenol reaksiyonuyla sürücü kuvvet artırılır. Ayrıca, iç faza yeterli sodyum hidroksit ilavesiyle ekstraksiyon kapasitesi de artırılır (Altaş, 2002).

2.5.10.2 Tip 2 taşıyım

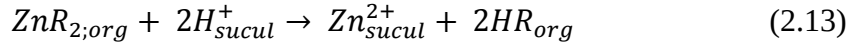
Tip 2 taşıyım; taşıyıcıyla hızlandırılmış nakil olarak da ifade edilir. Difüze olan maddeler membran fazda bulunan bir taşıyıcı bileşen (kompleksleştirici-ekstrakte edici) vasıtasıyla nakledilirler. Bu tip taşıyımında, taşıyıcı bileşen difüze olan türleri

nakleder ve reaksiyonlar; hem dış arayüzeyde dış ve membran faz arasında, hem de iç arayüzeyde membran ve iç faz arasında meydana gelir.

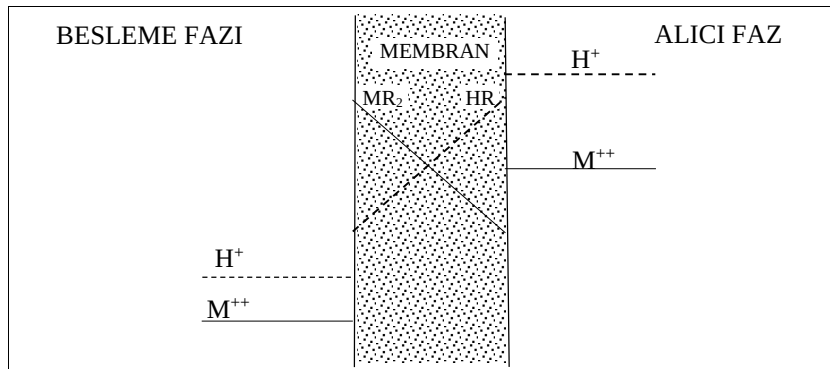
Bu tür taşınım ile gerçekleşen atıksudan çinko giderimi şematik olarak Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Dış sucul fazdaki çinko iyonu (Zn^{2+}), membran fazın taşıyıcı bileşeniyle (HR) dış faz arayüzeyinde reaksiyona girer ve aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi bir kompleks (ZnR_2) meydana gelir (ekstraksiyon reaksiyonu).



Taşıyıcı (HR), sıvı iyon değiştirici ekstraktantın protonlanmış formudur. Yukarıdaki reaksiyon sonucu membran fazda çinko kompleksi oluşur ve dış sucul faza proton verilir. Oluşan çinko kompleksi (2.13) nolu reaksiyonda gösterildiği gibi iç arayüzeyden sıyırma reaksiyonlarının meydana geldiği konsantre sülfürik asit içeren iç faza difüze olur (sıyırma reaksiyonu):



İç fazdaki konsantre asit çinkoyu iyon olarak iç faza sıyrır ve membran fazdaki ekstraktanta proton verir yani protonlar ile çinko iyonları yer değiştirirler. Konsantre asit, (2.13) reaksiyonunun sağ tarafında görüldüğü gibi sıyırma reaksiyonunu sürükler ve dış faz-iç faz arasında çinko kompleksi (ZnR_2) konsantrasyon farkı vasıtasıyla yüksek sürücü kuvvet oluşturmak üzere iç fazın arayüzeyine yakın yerlerinde düşük çinko kompleksi konsantrasyonunu devam ettirir. Bu tip taşınım için konsantrasyon profilleri Şekil 2.11'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.11: Tip 2 taşınım için konsantrasyon profilleri

Yüksek ekstraksiyon hızı, iç fazdan dış faza protonların sürekli taşınımından kaynaklanan sürücü kuvvet ile gerçekleşir. İç fazdaki asit, çinko iyonunun etkin bir

biçimde konsantre olmasını sağlar. İç fazdaki çinko iyonu konsantrasyonu dış faza göre 70 kat daha fazla olabilir. Şekil 2.11’de gösterildiği gibi dış fazdaki anyonlar ekstrakte edici ile kompleks oluşturmazlar ve transfer olamazlar.

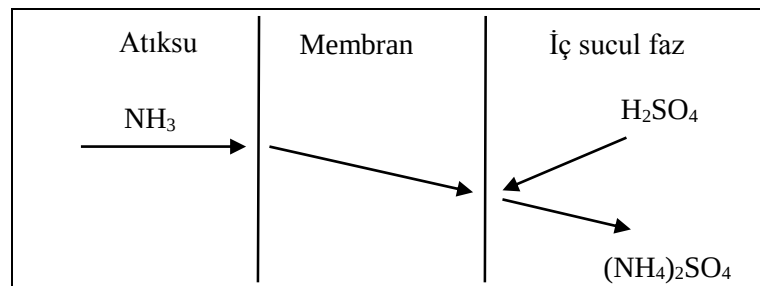
Her iki tip taşınım mekanizmasında da tek bir adımda ekstraksiyon ve sıyırma işlemleri gerçekleşir. Bu ELM sisteminin çözücü ekstraksiyonuna karşı önemli avantajlarından biridir. Yine aynı anda gerçekleşen ekstraksiyon ve sıyırma özelliği, çözücü ekstraksiyonunun tabiatında var olan denge sınırlamasını bertaraf eder. Böylece, dış fazdan kirleticinin tamamen giderimi tek kademe ELM ekstraksiyonu ile gerçekleştirilebilir (Altaş, 2002).

2.5.10.3 ELM yöntemiyle amonyum giderim mekanizması

ELM yöntemiyle amonyum giderim mekanizması fenol ile tamamen aynı, farkı sadece amonyağın alkali bir madde olmasıdır. Bu yüzden amonyum iyonlarının membran fazda çözünebilir serbest amonyağa dönüşebilmesi için atık suyun pH’ı 10 un üzerinde olmalıdır. Doğal olarak sıyırma fazı asidik olmalıdır.(Sülfirik asit veya fosforik asit gibi) ve amonyak amonyum sülfat (yada fosfat) olarak tutulur. Bu konuda bazı yayınlarda diğer proseslerle ekonomik olarak karşılaştırmaları yapılmıştır. Hava buhar sıyırma gibi diğer proseslere karşın şüphesiz avantajları olmasına rağmen ELM proseslerinin önemli bir dezavantajı bulunmaktadır. Hava yada buhar sıyırmanın tersine ürün asla bir NH_4OH çözeltisi olamaz ancak bir amonyum tuzunun çözeltisi olur. Amonyum tuzu çözeltisi için bir kullanım alanı ortaya çıkarsa (gübre fabrikaları gibi) ELM atıksulardan amonyak giderimi için çok uygun bir prosestir



Bir taşıyıcıyla reaksiyona girmeden basit difüzyona dayalı amonyak giderimi mekanizması şematik olarak gösterilmiştir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12: Amonyak giderim mekanizması.

Amonyagi çözünmemiş formda tutabilmek için atıksuyun pH'ı yüksek olmalıdır. Bu formda amonyak sadece bir çözücü ve yüzey aktif maddeden meydana gelen organik membran fazla çözünür. İç sucul fazda (sıyırma fazı) H₂SO₄ ile reaksiyonunda amonyum sülfat oluşur. Amonyum sülfat artık membran fazla çözünmez ve iç sucul fazla konsantre hale gelir (Winston Ho ve Sirkar, 1992).

2.5.11 Ekstraksiyon hızı ve permeabiliteye etki eden parametreler

Emülsiyon sıvı membran sistemlerinde ekstraksiyon hızı ve permeabiliteye etki eden iç sucul fazın bileşimi, konsantrasyonu ve hacimsel oranı, yüzey aktif madde konsantrasyonu, taşıyıcı konsantrasyonu, seyreltici ve katkı maddeleri, iç faz kürecik çapı, dış sucul faz kirlenici derişimi ve pH'ı, emülsiyon ve dış fazın hacimsel oranı, karıştırma hızı, zaman ve sıcaklık, gibi parametreler ele alınmıştır.

2.5.11.1 İç sucul fazın bileşimi, konsantrasyonu ve hacimsel oranı

Sürekli fazda olduğu gibi iç sucul faz, özellikleri de emülsiyon sıvı membranın özelliklerini etkileyebilmektedir. İyon kuvveti, pH ve organik türlerin bulunması emülsiyon, sıvı membranın stabilitesi üzerinde etkisi olmaktadır. ELM' lerin çalışma prensibi genellikle yüksek derişimlerde asit veya baz içeren geçirimsiz membrana göredir. Ancak, yüzey aktif maddenin varlığı ters küreciklerin oluşumuyla bu bileşiklerin tutulmasına neden olabilir (Pabby, 2009).

Kirlenici ekstraksiyon hızı, emülsiyondaki iç sucul fazın miktarının artmasıyla artmaktadır. İç sucul fazın miktarı, iç sucul faz derişimi ve iç sucul faz hacim fraksiyonu ayarlanarak değiştirilebilmektedir. İç faz hacim fraksiyonu optimum seviyenin üstüne çıkarsa, faz inversiyonu (tersilmesi) olmaktadır. Fakat iç sucul faz derişimi iç ortam hacim fraksiyonu gibi sonsuza kadar yükselemez. İç sucul faz derişimi sınır değerin üstünde ise, membranın stabilitesine zarar verebilir ve aşırı şişmeye sebep olan membrandan suyun geçirgenliğinin artırabilmektedir. Buda iç ve dış fazlardaki osmotik basınç gradyanından kaynaklanmaktadır (Kislik, 2010).

İç fazın hacim fraksiyonun azalması, iç faz damlacıkları etrafındaki membran faz tabakasının artmasından dolayı, osmoz ve sızıntı açısından daha stabil bir emülsiyon sağlanacaktır. Ancak, bu olay emülsiyon içinde yüzey aktif madde miktarında artışa yol açar. Adsorbe edilen yüzey aktif madde tabakası doyunluğa ulaştığında maksimum stabilite elde edilir. Spesifik yüzey aktif madde derişiminde yüksek hacimli

fraksiyon olduğu durumlarda, adsorplanan tabaka doymamışsa, emülsiyon stabilitesi azalmaktadır. Bu nedenle, yüzey aktif madde konsantrasyonundaki artış iç fazın stabilitesini artırırken, ELM' nin mutlak stabilitesini azaltabilmektedir. Emülsiyon sıvı membran sistemiyle asetik asit gideriminde kırılma hızı üzerindeki iç sucul faz bileşiminin etkisi incelendiğinde belirli bir yüzey aktif madde konsantrasyonunda ve karıştırma hızında NaOH konsantrasyonunun artırılması iç faz içindeki emülsiyon kırılmasında bir artışa yol açtığı bulunmuştur. Yüksek iç sucul faz konsantrasyonları emülsiyon sıvı membranın stabilitesinin azalmasına, elektriksel çift tabakanın incelenmesine, osmozun üstel olarak artmasına neden olmaktadır. Bu sebeple çözünen maddenin giderimi için iç faz derişiminin yeterli olduğuna fakat sistem stabilitesini bozacak kadar yüksek olmadığından emin olmak gerekir (Pabby, 2009).

Mortaheb vd., (2008) yaptıkları fenol giderim çalışmasında iç sucul fazdaki NaOH konsantrasyonundaki artışın sürücü kuvvetlerle birlikte giderim verimini arttırdığını ancak yüksek konsantrasyonlarda şişme ve yüzey aktif maddenin hidrolizine neden olduğundan giderim veriminde etkin olduğunu ortaya koymuşlardır.

2.5.11.2 Yüzey aktif madde konsantrasyonu

Araştırmalar yüzey aktif madde derişiminin artması ile başlangıç ekstraksiyon hızının da arttığını göstermektedir. Daha fazla yüzey aktif madde eklenmesi yüzey gerilimini azaltmaktadır ve daha büyük kütle transfer alanı ve daha etkili kirletici ekstraksiyonu sağlayan W/O emülsiyonunun boyutunun küçülmesiyle sonuçlanması gerçeğine dayanmaktadır. Yüzey aktif madde derişimi az olduğunda, sürekli faz direnci hız kontrol eden faktör olarak bulunmuştur (Kislik, 2010).

Emülsiyon stabilitesi genellikle artan yüzey aktif madde konsantrasyonu ile artar. Yüzey aktif madde konsantrasyonundaki artış membranın mekanik direncindeki artıştan dolayı, sızmanın düşmesine neden olmaktadır. Bu parametredeki bir artış membran fazın viskozitesini de arttıracaktır ayrıca osmozu azaltarak kütle transferini zorlaştırır. Ancak yüzey aktif madde konsantrasyonunun arttırılması kürecik damla boyutlarını azaltılarak kullanılabilir ara yüzey alanını arttırılması böylece hem suyun hem de çözücünün kütle transferine izin vererek dezavantaj oluşturmaktadır. Bu etki su için bir afiniteye sahip olduğu yüzey aktif moleküller olduğu durumlarda geliştirilmiştir. Eğer yüzey aktif madde konsantrasyon kritik kürecik konsantrasyonu (CMC) 'ı geçerse kürecikler tarafından W/O/W sistemlerinde su transferi oluşabilir.

SPAN80 gibi bazı yüzey aktif madde konsantrasyonundaki artış yüzey aktif madde moleküllerinin fazlalığıyla sızma süresince dış fazın karışmasında artışa yol açar. Penisilin G ayrılma çalışmasında, yüzey aktif madde tercihi yalnızca ekstraksiyon hızı değil aynı zamanda hidroliz olmuş ürünlerinin geri transfer hızının kontrol edilebileceğini bulmuştur (Pabby, 2009).

Yan ve Pal (2001) yaptıkları çalışmada membran fazda yer alan yüzey aktif madde konsantrasyonundaki artışın şişme oranını da arttırdığını görmüşlerdir.

2.5.11.3 Taşıyıcı konsantrasyonu

Taşıyıcı madde konsantrasyonunun artması, kütle transfer hızını artırabilir. Fakat taşıyıcı madde konsantrasyonunun artması, genellikle şişmeyi artırır ve emülsiyon stabilitesini azaltır. Yapılan çalışmalarda, vizkozite artışından dolayı taşıyıcının hareketi engelleneceği için ekstraksiyon oranlarının daha da artmayacağından taşıyıcı konsantrasyon limitleri bulunmuştur (Pabby, 2009).

Taşıyıcılar metal elementleriyle membran boyunca mekik dokurlar. Bu yüzden membran fazda çözünür, iç ve dış sucul fazda çözünmez olmalıdır. Ayrıca emülsiyon kırılmalarını önlemek ve maliyeti ekonomik kılmak için konsantrasyonu minimum tutulmalıdır (Ahmad vd., 2011)

2.5.11.4 Seyreltici ve katkı maddeleri

Membran bileşimi, membranın stabil olduğu ve kirletici ekstraksiyon kapasitesi olan yapıda olmalıdır (Kislik, 2010). Hiç şüphesiz hem seyrelticiler hemde katkı maddeleri ELM sisteminin verimliliği üzerinde bir etkiye sahiptir. Alifatik hidrokarbonlar hakkında, mekanik zorlamalara karşı dayanıksız toluen gibi aromatik bağda olduğu halde karbon atomlarının sayısı arttıkça daha stabil hale gelen ELM sistemlerine dikkat çekilmiştir. (Pabby, 2009).

2.5.11.5 İç faz kürecik çapı

ELM nin kullanıldığı ayırma proseslerinde dağılmış küreciklerin boyutları ile iç küreciklerin boyutları ekstraksiyon verimini belirlemek, sıvı membranların stabilitesini ve arayüzey temas alanının değerlendirilmesi için önemlidir. Yüksek ayırma faktörü ve yüksek kütle transfer hızı sağlanarak emülsifikasyon süresince optimum pedal hızı, yüzey aktif madde konsantrasyonu, yüzey aktif madde hacim

oranı, taşıyıcı konsantrasyonu ve uygun bir besleme fazı bileşimi seçilerek düzgün dağılmış stabil bir emülsiyon elde edilebilir (Kislik, 2010). Küre boyutu artıkça hacim artmaktadır. Fakat artan küre boyutu membran fazın kalınlığını azaltacak ve daha düşük bir kütle transfer direncine yol açacaktır. Arayüzey alan azaltılması ve kütle transfer hızının artırılması arasında optimizasyon olmalıdır. Çünkü membranın kalınlığı azalmakta ve buna bağlı olarak kütle transfer direnci küçülmektedir (Pabby, 2009).

2.5.11.6 Dış sucul faz kirletici derişimi ve ortam pH değeri

Kirletici derişimi ekstraksiyon ve derecesini etkilemektedir. Bu nedenle, ELM metodu, kirleticinin seyreltik çözeltilerden giderimi için daha uygun olduğu söylenebilir. Kirletici derişimi arttıkça, taşınım hızı iç fazın kapasitesinin azaltmasına bağlı olarak azalmaktadır. Aynı zamanda, yüksek kirletici derişiminde, iç yüzey damlacıkları daha doygun haldedir. Kirletici derişimi düşük olduğunda, dış kütle transfer kontrolü ve ekstraksiyon hızı yüksek olana göre daha yüksektir. Besleme suyundaki düşük kirletici derişimi ile gerekli olan giderim seviyesine, pratik geri kazanım proseslerinde çok kademeli karıştırıcı kullanarak ulaşılabilmektedir (Kislik, 2010). Emülsiyon sıvı membranın özellikleri dış sucul fazın bileşiminin değiştirilmesi ile ciddi anlamda etkilenebilir. Emülsiyonun stabilitesi, sıvı filmler arasındaki sıvı geçiş hızındaki azalmanın bir sonucu olarak viskozitenin artırılmasıyla geliştirilebilir. Geçiş boyunca dış sucul fazdaki iyonik kuvvet artışı, sürüklenmede azalmaya neden olduğu gösterilmiştir. Bu dış faz içindeki elektrolit varlığıyla emülsiyonun faz ve dış faz arasındaki ara yapısının yükseldiği bir değişikliğe bağlı olmaktadır. Membranın iki tarafındaki kimyasal potansiyel farkındaki azalmadan dolayı osmozda bir azalma meydana gelir (Pabby, 2009).

Dış fazın pH'ı taşıyıcının kullanıldığı ekstraksiyonda çok önemli bir rol oynamaktadır. Bu durum, dış faz pH'ına duyarlı emülsiyon küreciklerindeki taşıyıcı ve kirletici madde arasındaki reaksiyon denge sabiti gibi durumlara bağlıdır (Kislik, 2010).

2.5.11.7 Emülsiyon ve dış fazın hacimsel oranı

Emülsiyon ve dış fazın hacimsel oranı arttıkça, membranın kapasitesinin artması ve iç fazdaki kirlenici sıyrılmasına bağlı olarak, ekstraksiyon hızı artmaktadır. Ayrıca, bu oranın artması emülsiyon sisteminde dispersiyonu artırmaktadır. Fakat büyük emülsiyon hacimleri, iç fazdan dış faza sızıntıyı artırabilir bu da ekstraksiyonu geciktirebilmektedir (Kislik, 2010).

2.5.11.8 Karıştırma hızı, zaman ve sıcaklık

Sıcaklık reaksiyon hız sabitlerini güçlü bir şekilde etkilediğinden kirlenici ekstraksiyonunu etkileyen önemli parametrelerdendir. Ekstraksiyonu etkileyen diğer bir parametrede karıştırma hızıdır. Araştırmalar ELM ekstraksiyonu verimliliğinin, karıştırma hızının artması ile arttığını göstermektedir. Bu olay, ekstraksiyon boyunca karıştırma hızının artmasıyla daha fazla kütle transfer alanı sağlayan emülsiyon damlacıklarının küçülmesiyle alakalıdır. Fakat karıştırma hızı arttıkça, emülsiyon damlacıkları daha kararsız olmakta ve iç faza sızma olmaktadır. Bu da daha uzun ekstraksiyon sürelerinde çözünenin ekstraksiyon hızını etkilemektedir. Aslında, karıştırma hızının artması arayüzey alanını ve kütle transfer katsayısını artırmaktadır. Fakat belirli bir seviyeden sonra emülsiyon damlacıklarının kırılmasıyla ve dolayısıyla ekstraksiyon derecesinin azalması ile sonuçlanmaktadır (Kislik, 2010). Sürekli türbülanslı emülsiyon fazları, emülsiyon içindeki sürekli fazda emülsifikasyona yol açabilmektedir (ikincil emülsifikasyon) .Şişme, karıştırma hızının artmasıyla artmaktadır. Birçok çalışma karıştırma hızını optimize etmek ve sızmayı minimize etmek için yapılmıştır, şişmenin temas süresi ile arttığını ve emülsiyonda kopmaya neden olabilecek işletme temas süresini incelemişlerdir. Membran boyunca suyun transferi, yüzey aktif kümelerin oluşumunu, membranın viskozitesini ve emülsiyon viskozitesini etkileyen sıcaklığa bağlıdır (Pabby, 2009).

2.5.12 ELM teknolojisi ve uygulamaları

Emülsiyon sıvı membran teknolojisi başta metal iyonlarının giderimi ve ekstaksiyonu olmak üzere zayıf asit/bazların giderimi, inorganik türlerin ayrılması, hidrokarbon ayrımı, biyokimyasal ve biyomedikal uygulamalar gibi birçok alanda tercih edilen yöntemlerdendir.

2.5.12.1 Metal iyonu ekstraksiyonu

Ayrırma mekanizması, proses kinetiği, kütle transfer modeli metallerin yeniden kullanımı ve ekstraksiyona etki eden parametrelerin optimizasyonu konuları çalışılmıştır. Bu çalışmalara Çizelge 2.6’da bazı örnekler verilmiştir.

2.5.12.2 İnorganik türlerin ayrılması

Sıvı membranla ekstrakte edilen amonyak dışında bazı diğer inorganik türlerin taşınımında nitrik asit gibi güçlü asitler ve sulu çözeltilerdeki tiyosiyanat iyonu bağlı taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. tiyosiyanat ve nitrat emulsiyon sıvı membran tekniğiyle giderilebilen inorganik türlerdir (Kislik, 2010).

Çizelge 2.6: ELM prosesleri ile yapılmış farklı metallerin ekstraksiyonu.

Araştırmacı	Kirletici	Taşıyıcı, çözücü	Yüzey aktif madde	İç sucul faz
Eyupoğlu ve Kumbasar, 2014	Ni(II)	LIX 63 ve 2BDA, kerosen	SPAN80, ECA 4360 J	HCl
Sulaiman vd., 2014	İyonize nanosilver	Cyanex 302, Kerosen	SPAN80	Thiourea
Goyal vd.,2011	Cr	TOMAC, Kerosen	SPAN80	NaOH
Benyahia vd., 2014	Bi(III)	D2EHPA,	TritonX-100	H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HCl
Kiani ve Mousavi, 2013	As (V)	Cyanex 921, Parafin	SPAN80, Tween 20	Na ₂ SO ₄
Fouad ve Bart, 2008	Zn	D2EHPA	SPAN80	H ₂ SO ₄
Ahmad vd., 2012	Cd (II)	TOA, Kerosen	SPAN80	NH ₃
Kargari vd., 2004	Au (III)	MIBK, Parafin	LK-80	Na ₂ SO ₃
Kulkarni vd., 2002	U (VI)	Parafin	TOPO	Na ₂ CO ₃
Kondo ve Matsumoto, 1998	In (III)	DISPA	SPAN80	HCl
Gasser vd., 2008	Co (II)	CYANEX 923	SPAN80	H ₂ SO ₄
Sabry vd., 2007	Pb (II)	D2EHPA, Kerosen	SPAN80	H ₂ SO ₄
Hasan vd., 2009	Gd(III)	8-Hydroxyquinoline, Toluen	SPAN80, Arlacyle-A Tween-85 SPAN85	HNO ₃
Chiha vd., 2010	Cu (II)	D2EHPA, Hekzan	SPAN80	H ₂ SO ₄
Kulkarni ve Mahajani, 2002	Mo	Aliquat 336, Kerosen	Monesan	NaOH
Bhowal vd., 2012	Cr (VI)	Kerosen, Aliquat 336	SPAN80, Dekanol	NaOH
Chakraborty vd., 2003	Ni(II)	D2EHPA, n-Heptan, Kerosen	SPAN80	HCl
Wan vd., 2001	K	Kerosen	LMA	NaOH, H ₂ SO ₄

2.5.12.3 Zayıf asit/bazların giderimi

Fenol ve kresol gibi zayıf asitler ve amonyum ve aminler gibi zayıf bazlar başarıyla atıksulardan giderilmiştir. Bunlar arasında fenol giderimi yoğunlukla araştırılmıştır. Bu sistemlerin çoğunda membran vasıtasıyla fenol ekstraksiyonu, sulu ve organik fazlar arasındaki fenol çözünürlük farklılığı dayanmaktadır. Bir miktar yağda çözünebilir olan fenol, membran fazına aktarılır ve daha sonra kostik ile hemen nötralize olacağı iç sucul faza difüze edilir ve yağda çözünmeyen fenolata bağlanır böylelikle tekrar yayılımı mümkün olmaz. Bunun sonucu olarak değişen miktarlardaki fenol konsantrasyonu sıvı membranda tutulur ve böylece fenol dış sucul fazdan ayrılmış olur. Yine yapılan bazı çalışmalarda fenol ve kresol, amonyum sülfid, Amin, amino asit, 2-kloro fenol ve anilin ELM kullanılarak ekstraksiyonu çalışılmış ve giderimi sağlanmıştır (Kislik, 2010). Bu konuda yapılan çalışmalara bazı örnekler Çizelge 2.7’de verilmiştir.

2.5.12.4 Hidrokarbon ayırımı

Sıvı membran teknolojisi doymuş ve aromatik hidrokarbonların karışımları ayırma için yaygın olarak uygulanmıştır. Araştırmalar sıvı membran prosesinin, nafta gibi petrol atıklarının dearomatizationu sağlamada ve açığa çıkan kerosenin nafta kırıcı hammadde ürün stoklarını karşılamak ve uçak yakıtı olarak kullanıldığını ortaya koymaktadır (Kislik, 2010).

2.5.12.5 Biyokimyasal ve biyomedikal uygulamalar

ELM biyoteknoloji ve biyomedikal alanlarında uygulanmaktadır ve organik asitlerin ayrılması, yağ asitleri ve amino asitlerinin ekstraksiyonu, antibiyotik saflaştırılması, enzim katalizörlü reaksiyonlar, kan detoksifikasyonu vb. uygulamalara sahiptir (Çizelge 2.7).

Çizelge 2.7: Metal ekstraksiyonu dışında yapılan çalışmalar.

Araştırmacı	Ekstaksiyonu yapılan kirletici	Taşıyıcı, çözücü	Yüzey aktif madde	İç sucul faz
Bahloul vd., 2014	AcidYellow 99 (boya)	Aliquat 336	Span80	H ₂ SO ₄
Chaouchi ve Hamdaoui, 2014b	Propylparaben (endokrin bozucu)	Trioctylphosphine oxide,	SPAN80	Na ₂ CO ₃
Chaouchi ve Hamdaoui, 2014	Acetaminophen (ilaç)	Aliquat 336, Hekzan	SPAN80	KCl, H ₂ SO ₄
Jiao vd., 2013	Bisphenol A	Kerosen	OP-4	NaOH
Chanukya vd., 2013	Laktik asit	Toa, Heptan	SPAN80	Na ₂ CO ₃
Balasubramanian ve Venkatesan, 2012	Fenollü bileşikler	[Bmim] ⁺ [pf6] ⁻ , tbp, kerosen	SPAN80	NaOH
Kaghazchi vd., 2006	L-lysine (amino asit)	D2EHPA, n- Dekan	Span 60	HCl
Peng vd., 2012	Piridin	Kerosen,	OP-4	HCl
Lee, 2004	Penicillin G	Amberlite la-2, kerosen	PARANOX 147, SPAN80	Na ₂ CO ₃
Lee, 2013	Asetik asit	Kerosen, aliquat 336	C9232, SPAN	NaOH
Teresa vd., 2006	2- (4 hydroxyphenyl) ethanol	Shellsol t, Hostarex a327, Alamine 336, aliquat 336,	ECA4360J	NaOH
Nakano vd, 1997	Eicosapentaenoic acid ethyl ester	N-Hekzan	Tween-20, Triton X-100, SPAN80	AgNO ₃
Lee, 2011	Suksinik asit	1-oktanol, Amberlite la-2,		Na ₂ CO ₃
Berrios vd., 2010	Giberellik asit (bitki gelişim)	N-Heptan, Aliquat 336	SPAN80	KCl
Bahloul vd., 2013	Metilen mavi (boya)	D2EHPA	SPAN80	H ₂ SO ₄
Yordanov ve Boyadzhiev, 2004	Sitrik asit	Alamine 336, Kloroform	C 9232	NaOH

2.5.13 ELM tekniğinin avantaj ve dezavantajları

Emülsiyon tipi sıvı membran sistemlerinin avantajlarını şu şekilde sıralamak mümkündür

- Katı membranlar (10 m²/m³) karşılaştırıldığında yüksek yüzey alanı/ hacim oranına sahiptirler (katı destekli için 100-200 m²/m³ ve ELM için 3000 m²/m³)
- Sıvı içerisinde birçok molekülün difüzyonu polimer membranlarda olandan daha yüksektir. Polimer membranların endüstriyel olarak kullanılabilmesi için son derece ince üretilmesi gerekir bu da üretimde büyük sorun oluşturur.

- Membranın yüksek kirletici transfer akısı ve seçiciliği bileşenlerin kendi içerisinde taşınımını gerçekleştiren membran fazda herhangi bir kimyasal maddenin kullanılmasıyla geliştirilebilir. Sıvı membran prosesler sürekli olarak işletilebilirler ve ölçeklendirilebilirler. Sıvı sıvı ekstaraksiyon işlemine yakın olduğu için mevcut sıvı sıvı ektraksiyon prosesleri ölçeklendirilebilir.
- Membran fazın dış sucul faza oranı çok yüksek olabilir (1/40). Membran sıvısı çözücü ektraksiyonunda çözücüye karşılık geldiğinden özellikle daha düşük kirletici konsantrasyonlarında bu durum sıvı membran proseslerinde önemli seviyede daha düşük çözücüye ihtiyaç gösterir.
- Sıvı membran ayırma proseslerinde hem ektraksiyon hem de sıyırmatek kademedeydane geldiğinden ekipman hacminde önemli bir kazanç oluşur. Ektraksiyon ve sıyırma prosesleri için ayrı bir tanka ihtiyaç duyulmaz.
- Sıyırıcı fazın hacmi ektraksiyon boyunca kirletici konsantrasyonunu sağlayan dış sucul fazdan oldukça küçüktür.
- Eşli (coupled) taşınım durumunda seyreltik kirleticileri sıvılardan ayırmak mümkündür (Kislik, 2010).

Emülsiyon tipi sıvı membran sistemleri bütün bu avantajlarına rağmen dezavantajlara da sahiptir. Bunlar

Demülsifikasyon; herhangi bir sürekli sıvı membran prosesinin inşasında en önemli problemlerden bir tanesi demülsifikasyon ve çözücünün geri kazanımıdır. Demülsifikasyon yer çekiminin etkisiyle disperse olmuş küreciklerin daha büyük kürecikleri oluşturduğu ve ayrı bir işemi içerir. En yaygın metot bu prosesi destekleyen bir elektriksel alan uygulanmasından ibarettir. Bu durum sıvı membran tesislerini enerji hassasiyetine dikkat çeker.

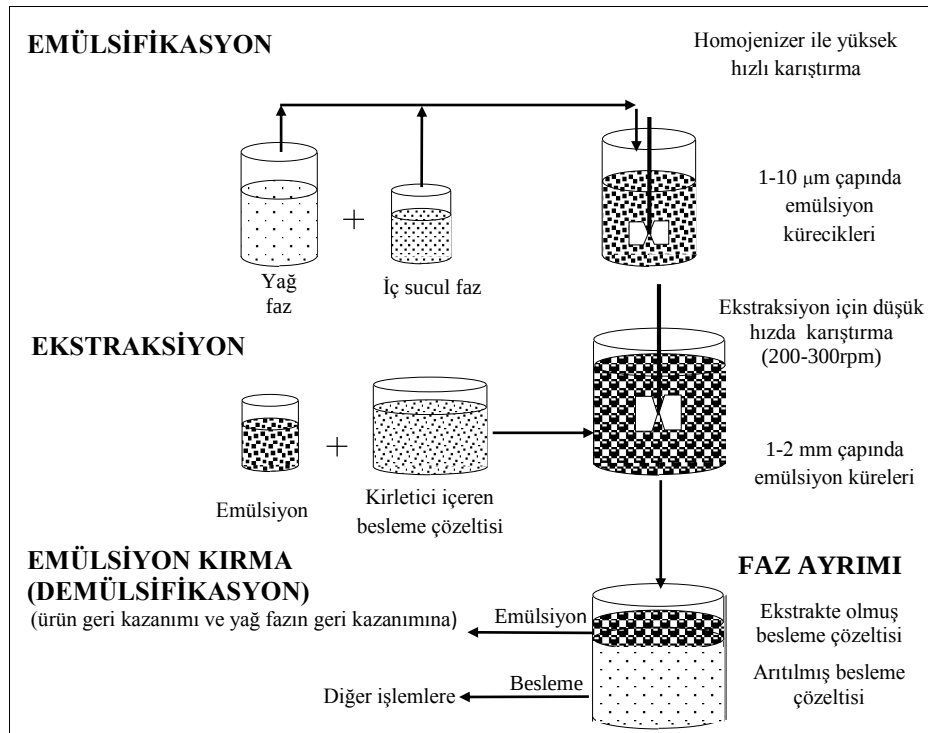
Emülsiyonların stabilitesi; endüstriyel ayırma işlemine ELM uygulamasında bir diğer engel emülsiyonların stabilitesidir. Emülsiyon stabilitesinde iki etken vardır. Biricisi kürecik çatlaması, ikincisi osmotik şişmedir. Sürekli ve membran faz arasındaki yüseyse kesme kuvveti sıvı membran incelmeye ve bazı durumlarda çatlamasına sebep olur. Bu durum da ayırma işlemini etkiler. Emülsiyon şişmesi sürekli fazdaki suyun organik membran boyunca difüzyonuyla oluşur ve difüze olan su iç kürecik fazı

şişirerek hacim artışına ve küreciğin kırılmasıyla daiç fazın seyrelmesine sebep olur (Kislik, 2010).

ELM sisteminin en önemli dez avantajlarından birisi de emülsiyon oluşturmak için kullanılan organik kimyasalların dış sucul fazda Toplam organik karbon ve Kimyasal oksijen ihtiyacı değerlerinde bir miktar artışa sebep olmasıdır.

3. MALZEME ve YÖNTEM

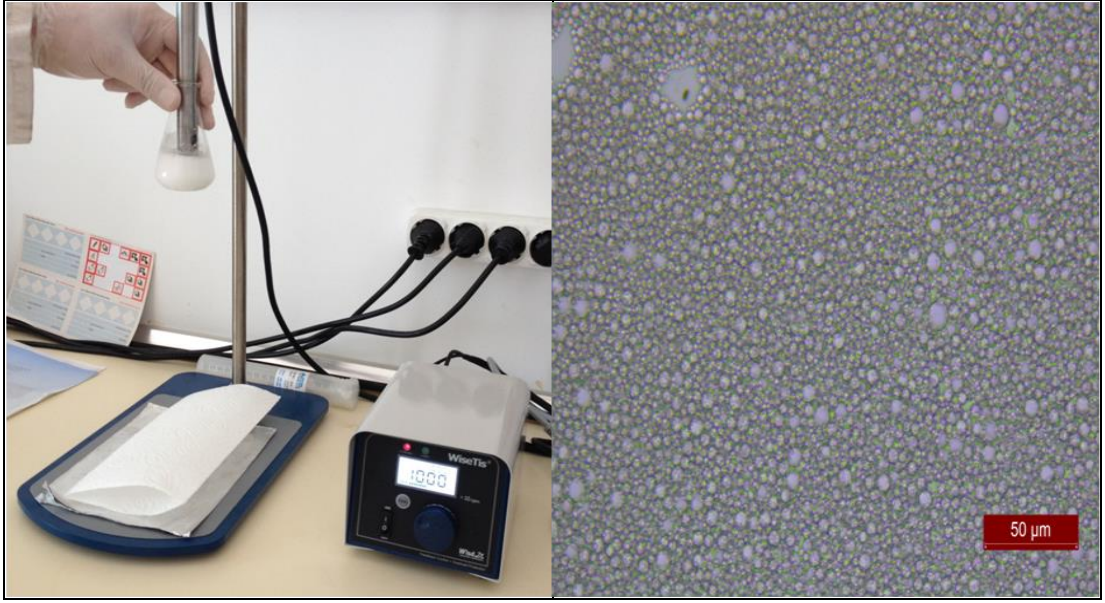
Emülsiyon sıvı membran tekniği kullanılarak sulardan amonyum gideriminin gerçekleştirildiği bu çalışmada deneyler emülsifikasyon, dispersiyon / ekstraksiyon ve analiz olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1: ELM sisteminin aşamaları (Altaş, 2002)

3.1 Emülsifikasyon

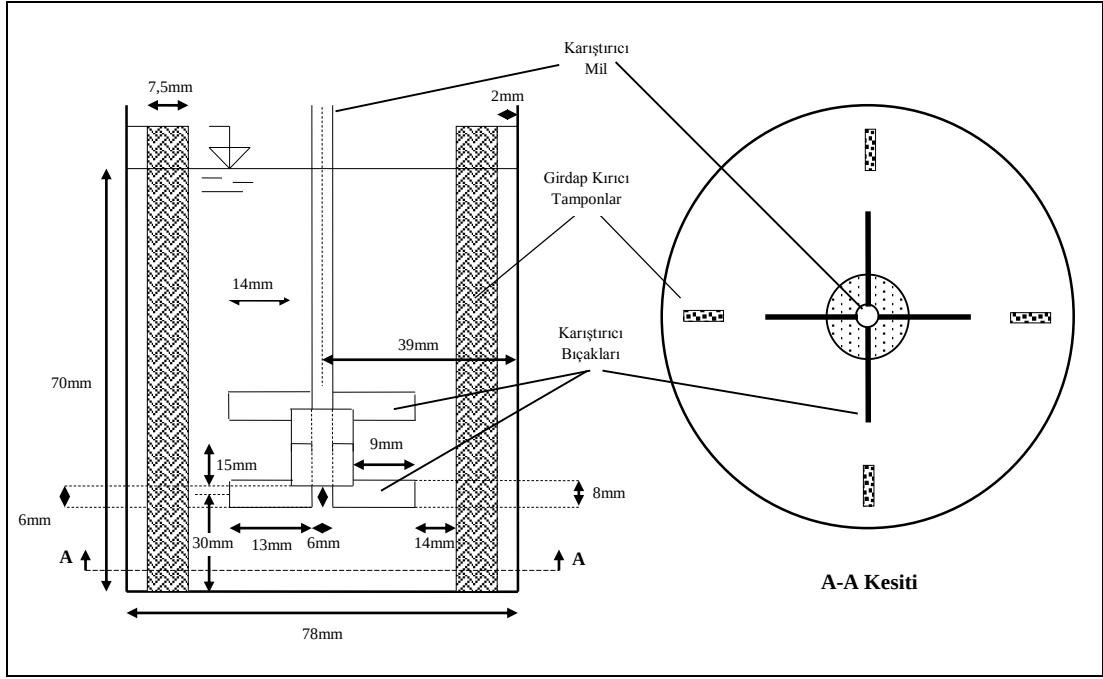
Deneylerin ilk aşaması olan emülsifikasyonda belirli konsantrasyon ve hacimlerde iç sucul fazı oluşturan asitler (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , HCl), organik (membran) fazı oluşturan çözücü (mineral yağ, toluen, parafin, S100N), yüzey aktif madde (SPAN80, Tween 85) ve bazı denemelerde kullanılan taşıyıcı (Tribütil fosfat, Bis(2etilheksil)fosfat) mekanik homojenizer kullanarak yüksek hızlarda (5000-20000 rpm) karıştırılarak emülsiyon kürecikleri elde edilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Emülsifikasyon işlemi ve oluşan küreciklerin mikroskop görüntüsü.

3.2 Dispersiyon / ekstraksiyon

Emülsifikasyon aşamasında elde edilen membran faz 400 mL hacmindeki beher içerisinde yer alan sentetik olarak hazırlanmış 250 mL kirleticinin bulunduğu dış sucul faza ilave edilerek 150 – 300 rpm hızlarda jar testi düzeneğinde karıştırılmıştır (Şekil 3.4). Karıştırma esnasında kısa devreleri engellemek ve etkin bir karışım sağlamak için beher içerisine metal şaşırtma perdeleri ile Şekil 3.3'te gösterildiği gibi pedallar kullanılmıştır. Böylece kirleticinin emülsiyon kürecikleriyle teması gerçekleştirilerek difüzyona imkan sağlanmıştır. Karıştırma esnasında belirli sürelerde 10 mL örnekler alınarak filtre kağıdından geçirilmiş ve analizler için hazır hale getirilmiştir (Şekil 3.4). Karıştırma sonrasında kürecikler içerisinde kararlı bileşikler oluşturan kirletici, yoğunluk farkından yararlanarak süpernatanttan ayrılmış ve bu işlem esnasında geçen süre faz ayırım verimini belirlemek için izlenmiştir. Faz ayırımından sonra köpük ve süpernatant yükseklikleri ölçülerek şişme oranları belirlenmiştir.



Şekil 3.3: Ekstarksiyon işleminde kullanılan karıştırıcının boyutları.



Şekil 3.4: Ekstarksiyon ve numune alma işlemi.

3.3 Analizler

Filtre kağıdından geçirilerek köpük – sıvı ayrımı sağlanan örneklerin sıvı kısmında pH (SM 4500-H⁺ B) , Toplam Organik Karbon (TOK) (EN 1484) , Toplam Azot (TN) (EN 12260), Amonyum azotu (NH₄-N) (EPA 350.1), iç sucul fazı belirleme çalışmalarında anyon analizleri iyon kromatografisinde (SM 4110 B) yapılmıştır. Ayrıca membran faz da mikroskopta incelenerek kürecikler görüntülenmiş ve çapları belirlenmiştir.

3.4 Kullanılan Kimyasal Maddeler, Malzemeler ve Cihazlar

Deneyle sırasında kullanılan kimyasal maddeler ve bunların özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1: Deneylede kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.

Kimyasal madde	Kimyasal formülü	Firma	CAS numarası
Amonyum Klorür	NH ₄ Cl	Merck	12125-02-9
Amonyak çözeltisi(%25)	NH ₄ OH	Merck	1336-21-6
SPAN80 (noniyonik yüzey aktif madde)	C ₂₄ H ₄₄ O ₆	Sigma	1338-43-8
Solvent Neutral 100		Aldrich	64741-88-4
Mineral yağ		Sigma- Aldrich	8042-47-5
Toluen	C ₇ H ₈	Sigma- Aldrich	108-88-3
Tribütil fosfat (TBP,TBPA)	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	Fluka	126-73-8
Kerosen		Sigma- Aldrich	8008-20-6
Bis(2etilheksil)fosfat (D2EHPA)	C ₁₆ H ₃₅ O ₄ P	Merck	298-07-7
Parafin	C _n H _{2n+2} , n=16~24	Sigma- Aldrich	8012-95-1
Tween 85	C ₆₀ H ₁₀₈ O ₈ .(C ₂ H ₄ O) _n	Acros Organics	9055-70-3
Sülfirik asit	H ₂ SO ₄	Merck	7664-93-9
Orto-fosforik asit	H ₃ PO ₄	Merck	7664-38-2
Nitrik asit	HNO ₃	Merck	7697-37-2
Hidroklorik asit	HCl	Merck	7647-01-0
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck	1310-73-2

Deneylerde kullanılan malzeme ve cihazlar Çizelge3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2: Deneylerde kullanılan malzeme ve cihazlar.

Cihaz/Malzeme	Marka	Model
Dijital homojenizatör	Daihan	HG-15D
Jar Test Cihazı	Velp	JLT6
İyon kromatografisi	Dionex	ICS-1000
Toplam Organik Karbon ve Toplam Azot Ölçüm Cihazı	Shimadzu	TOC-VCPN/TNM-1
Spektrofotometre	Thermo Spectronic	Aquamate
Mikroskop	Leica	DM750 P
pH metre	Hach	HQ440D
Dijital takometre	Cem	AT-6
Hassas terazi	Precisa	XB 220A
Etüv	Memmert	UNB-400
Dijital fotoğraf makinesi	Olympus	FE-115
Termometre		
Kronometre		

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada deneyler üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada hızlandırma mekanizmasının belirlenmesi, uygun çözücünün belirlenmesi, uygun yüzey aktif maddenin belirlenmesi, farklı amonyum kaynağında ekstrakte edici kullanılabilirliğinin araştırılması ve uygun pH aralığının belirlenmesi gibi ön deneysel çalışmalar yapılmıştır. Buradan elde edilen sonuçlara göre emülsiyonun hacimsel oranının, iç sucul fazı oluşturan farklı asit türlerinin, İç sucul fazın hacimsel oranındaki değişimin, sıyırıcı konsantrasyonundaki değişimin, yüzey aktif madde konsantrasyonundaki değişimin, çözücüyü oluşturan mineral yağ ve toluen yüzdelilerindeki değişimin, emülsiyon fazın oluşturulmasında karıştırma süresi ve hızlarındaki değişimin, ekstraksiyon aşamasında karıştırma süresi ve hızlarındaki değişimin, dış sucul fazı oluşturan atıksudaki pH değişiminin, sıcaklığın ve kirletici konsantrasyonunun giderim verimine etkileri incelenmiştir, reaksiyon kinetiğinin belirlenmesi ve son olarak üçüncü aşamada amonyum içeriği yüksek gerçek gübre endüstrisi proses suyunda ELM tekniğinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda arıtımın 1 dakikadan çok daha kısa sürede gerçekleştiği ve atıksuyun pH değerinin iç sucul fazdaki sızmalardan dolayı aniden 7'nin altına düştüğü böylece atıksuda amonyak formunda bulunan kirleticinin amonyum formuna dönüştüğü görülmüştür. Bu sebeple karıştırma esnasında sistemden amonyak kaçışının ihmal edilecek kadar az olduğu ortaya konulmuştur.

4.1. Ön Deneysel Çalışmalar

4.1.1. Taşınım mekanizmasının belirlenmesi

Taşıyıcı veya diğer ismiyle ekstrakte edici ELM sistemi temel bileşenlerinden birisidir. Membran fazı oluşturan çözücü ve yüzey aktif madde dışında taşıyıcı kullanımı sistemin taşınım mekanizmasının belirlenmesinde etkin rol oynamaktadır. Bu amaçla yapılan deneyde taşıyıcının olduğu ve olmadığı membran fazlar kullanılarak taşınım mekanizması belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında % 25’lik amonyak çözeltisi (NH₄OH) ile hazırlanan 113,3 mg/L amonyum içeren sentetik atıksudan 250 mL alınarak dış sucul faz oluşturulmuştur.

Çizelge 4.1: Taşınım mekanizması deney koşulları.

Sistem		İç Sucul Faz (mL)	Membran Faz (mL)				Dış Sucul Faz (mL)	Reaktör Karıştırma ve Emülsifikasyon Hızı (rpm)
			Parafin	Toluen	SPAN80	D2EHPA		
1	Parafin	H ₂ SO ₄ (2N), 18,00	10,00	10,00	0,66	0,00	NH ₄ OH 250	300, 10000
2	Parafin + D2EHPA					1,00		

İç sucul faz 2N’lik H₂SO₄ Çizelge 4.1’de belirtildiği gibi 18 mL kullanılmıştır. Membran faz ise parafin ve toluenden 10’ar mL, yüzey aktif madde olarak SPAN80’den 0,66 mL ve taşıyıcının yer aldığı sette D2EHPA’dan 1 mL alınarak oluşturulmuştur. Emülsifikasyon işlemi 10000 rpm karıştırma hızında 1 dk, da homojenizer kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen emülsiyon vakit kaybetmeden sentetik atıksuya ilave edilerek 300 rpm de ekstraksiyon sağlanmıştır. Bu işlem süresince 2. ve 10. dakikalarda örnekler alınarak Çizelge 4.2’de yer alan analizler yapılmıştır.

Çizelge 4.2: Taşınım mekanizmasının belirlenmesinde elde edilen sonuçlar.

Sistem		pH	NH ₄ ⁺ (mg/L)	TOK (mg/L)	%NH ₄ giderimi	Köpük Hacmi (mL)
S	Stok	10,39	113,30	0,00	0,00	0,00
1a	Parafin 2. dk.	5,87	4,19	20,48	96,31	39,75
1b	Parafin 10. dk.	3,76	7,91	28,53	93,02	39,75
2a	Parafin + D2EHPA 2.dk.	3,94	19,99	62,26	82,36	35,33
2b	Parafin + D2EHPA 10.dk.	3,01	52,00	62,38	51,87	35,33

Taşıyıcının (D2EHPA) eklendiği ve eklenmediği durumda elde edilen sonuçlarda (Çizelge 4.2) D2EHPA’nın kullanılmadığında % 96 lık maksimum amonyum giderim verimi sağlanmıştır. Buna göre Winston Ho ve Sirkar’ın (1992) belirttiği gibi bir taşıyıcıyla reaksiyona girmeden basit difüzyona dayalı amonyak giderimi mekanizmasının gerçekleştiği görülmüştür.

4.1.2 Uygun çözücünün belirlenmesi

Bu aşamada membran fazı oluşturan çözücülerin amonyum gideriminde hangisinin daha etkin olduğunu belirlemek amacıyla taşınım mekanizmasının belirlendiği çalışmadaki çözücü parafinden farklı Mineral yağ ve S100N sırasıyla 1:1 ve 1,66:1 hacimsel oranlarında toluenle seyreltilerek membran faz oluşturulmuştur. Dış sucul faz NH_4OH 'ten iç sucul faz da 2N'lik H_2SO_4 'ten elde edilmiştir (Çizelge 4.3). Önceki çalışmada 10dk.lık ekstraksiyon süresinin fazla olduğu üstelik verimi % 3 düşürdüğü görüldüğünden bu çalışmada 1., 2., ve 5. dk'larda örnekler alınarak analizler yapılmış elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.3: Uygun çözücü deney koşulları

Sistem	İç Sucul Faz (mL)	Membran Faz (mL)			Dış Sucul Faz (mL)	Reaktör Karıştırma ve Emülsifikasyon Hızı (rpm)
		Çözücü	Toluen	SPAN80		
1	S100N	H_2SO_4 (2N), 12,50	7,50	0,66	NH_4OH 250	300, 10000
2	Mineral Yağ	Mineral Yağ 10,00	10,00			

Çizelge 4.4: Uygun çözücünün belirlenmesinde elde edilen sonuçlar.

Sistem	pH	NH_4^+ (mg/L)	TOK (mg/L)	% NH_4 giderimi	Köpük Hacmi (mL)
S Stok	10,90	131,41	0,00	0,00	0,00
1a S100N 1. dk.	8,56	52,81	20,49	59,81	30,91
1b S100N 2. dk.	2,62	53,34	20,67	59,41	30,91
1c S100N 5. dk.	1,83	58,49	26,27	55,49	30,91
2a Mineral Yağ 1.dk.	6,77	5,23	22,40	96,02	39,75
2b Mineral Yağ 2.dk.	6,42	4,60	22,96	96,50	39,75
2c Mineral Yağ 5.dk.	4,20	7,16	25,35	94,48	39,25

Çizelge 4.4'ten de anlaşılabacağı gibi S100N kullanıldığında % 60 civarında amonyum giderim verimi elde edilirken Mineral yağın kullanıldığında bu değer % 96 ya çıkmaktadır. Parafinin çözücü olarak kullanıldığında Mineral yağdaki verime benzer şekilde % 96'lık giderim verimi elde edilmiştir (Çizelge 4.2). Ancak kullanığımız bu çözücülerin birim hacim fiyatları karşılaştırıldığında (34,7 € /L, 41,2 € /L) Mineral yağın daha ekonomik olduğu görülmüştür. Bu sebeple çözücü olarak Mineral yağ tercih edilmiştir.

Önceki çalışmalarda (Çizelge 4.1, Çizelge 4.3). yüzey aktif madde olarak SPAN80 kullanılmıştır. Bir diğer yüzey aktif madde olan Tween 85 ile de farklı kombinasyonlarda çalışmalar yapılmış ancak SPAN80'deki gibi emülsiyon oluşturulamadan kirletici içerisinde dağılmıştır (Şekil 4.1). Bunun sebebini HLB değeri 4,3 olan SPAN80'in Yağ içinde su emülsifiyeri, HLB değeri 11 olan Tween 85'in de su içinde yağ emülsifiyeri oluşturmada kullanıldığı, hidrofilik-lipofilik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bu sebeple SPAN80 uygun yüzey aktif madde olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1: Uygun yüzey aktif maddeyi belirleme çalışması.

4.1.4 Farklı amonyum kaynağında taşıyıcı kullanılabilirliği

Çalışmanın bu kısımda öncekilerden farklı olarak NH_4OH yerine amonyum kaynağı NH_4Cl kullanılmış, başlangıç pH değeri 5,26 olan sentetik atıksu 2N, NaOH ile pH değeri 10'a çıkarıldıktan sonra taşıyıcı olarak D2EHPA ve Tributülfosfat (TBP)'in yer aldığı emülsiyon faz (Çizelge 4.5) dış sucul faza ilave edilerek analizler yapılmıştır. Çizelge 4.2'de olduğu gibi Çizelge 4.6'da taşıyıcı maddelerin kullanıldığında verimin oldukça düşük olması, gerek TOK gerekse NH_4 değerlerindeki artış amonyum gideriminde Tip 1 taşınımın meydana geldiği ve ekstrakte edici kullanımına gerek olmadığını bir kez daha ortaya koymuştur. Amonyum giderim veriminin önceki çalışmalara göre daha düşük (% 80) olmasının nedeni, dış sucul faz için amonyum kaynağı olarak NH_4OH kullanıldığında ortam pH değeri 10,39 ve 10,90 iken yaptığımız çalışmada pH'ın bu değerlerden daha düşük (10,07) olmasıdır.

Çizelge 4.5:Taşıyıcı kullanılabilirliği deney koşulları.

Sistem		İç Sucul Faz (mL)	Membran Faz (mL)				Dış Sucul Faz (mL)	Reaktör Karıştırma ve Emülsifikasyon Hızı (rpm)
			Çözücü	Toluen	SPAN80	Taşıyıcı		
1	Mineral Yağ	H ₂ SO ₄ (2N), 18,00	M. Yağ 10,00	10,00	0,66	0,00	NH ₄ Cl 250	300, 10000
2	Parafin		Parafin 10,00			0,00		
3	M.Yağ + D2EHPA		M. Yağ 10,00			D2EHPA 1,00		
4	Parafin + TBP		Parafin 10,00			TBP 1,00		

Çizelge 4.6: Taşıyıcının belirlenmesinde elde edilen sonuçlar.

Sistem		pH	NH ₄ ⁺ (mg/L)	TOK (mg/L)	%NH ₄ giderimi	Köpük Hacmi (mL)
S	Stok	10,07	89,25	0,00	0,00	
1a	Mineral Yağ 2. dk.	4,43	17,71	27,72	80,16	48,58
1b	Mineral Yağ 5. dk.	3,74	21,30	31,25	76,13	48,58
2a	Parafin 2.dk.	5,95	16,00	23,42	82,07	53,00
2b	Parafin 5.dk.	4,17	18,70	26,42	79,05	53,00
3a	Mineral Yağ + D2EHPA 2. dk.	2,95	45,04	32,27	49,53	53,00
3b	Mineral Yağ + D2EHPA 5. dk.	2,69	49,74	31,85	44,27	53,00
4a	Parafin + TBP 2.dk.	1,55	83,71	51,97	6,20	30,91
4b	Parafin + TBP 5.dk.	1,51	80,08	55,30	10,27	30,91

4.1.5 Uygun pH aralığının belirlenmesi

Uygun pH aralığının belirlendiği bu çalışma Çizelge 4.8’de verilen koşullarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerde ve literatürden elde edilen bilgilerde emülsiyon sıvı membran tekniği kullanarak amonyumun giderilebilmesi için ortamın bazik olması gerekmektedir. Yani amonyum iyonunun amonyağa dönüşmesi ve bu şekilde emülsiyonla temas ettirilerek membran fazdan geçişi sağlanmakta ve iç sucul fazdaki asit kürecikleri içerisinde amonyum şeklinde tutularak ekstrakte edilmektedir. Dış sucul fazdaki amonyak ve amonyum yüzdeleri ortamın pH ve sıcaklığına bağlı

olarak değişmektedir. Bu oranlar aşağıdaki eşitliklerden hesaplanabilmektedir (4.1, 4.2, 4.3).

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \text{ (Erickson,1985; Körner vd. 2001)} \quad (4.1)$$

$$pK_a = \frac{0.09108+2729.92}{(273.2+T)} \text{ (Emerson vd., 1975; Körner vd. 2001)} \quad (4.2)$$

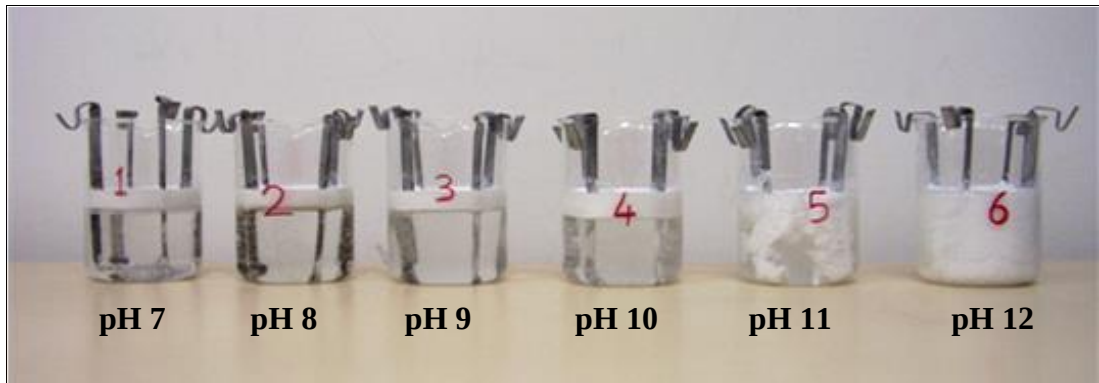
$$\%NH_3 = \frac{100}{[1+10^{(pK_a-pH)}]} \text{ (Clement ve Merlin, 1995; Körner vd. 2001)} \quad (4.3)$$

Ortam sıcaklığının 22 °C olduğunda amonyak yüzdeleri Çizelge 4.7'deki gibi hesaplanmıştır;

Çizelge 4.7: 22 °C 'de farklı pH değerlerindeki amonyak yüzdeleri.

pH	7,00	8,00	9,00	10,00	11,00	12,00
pKa	9,248	9,248	9,248	9,248	9,248	9,248
% NH ₃	0,56	5,35	36,10	84,96	98,26	99,82

Çizelge 4.7'deki %NH₃ değerleri ile Çizelge 4.9'daki belirtilen amonyum giderim verimleri karşılaştırıldığında amonyağa dönüşen amonyumun tamamının emülsiyon sıvı membran tekniğiyle ekstrakte edildiği görülmektedir. pH 11 ve 12 de yapılan çalışmalarda ortamda çok fazla bulunan OH⁻ iyonlarının emülsiyon kürecikleri içinde yer alan H⁺ iyonlarıyla tepkimeye girerek su oluşturduğu ve oluşan bu suyun emülsiyonun şişmesine neden olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.2). Bu sebeple uygun pH aralığı 10-11 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.2: pH 7,8,9,10,11 ve 12 de yapılan çalışmanın sıralı fotoğrafı.

Çizelge 4.8: Uygun pH aralığının belirlendiği deney koşulları.

Sistem		İç Sucul Faz (mL)	Membran Faz (mL)			Dış Sucul Faz (mL)	Reaktör Karıştırma ve Emülsifikasyon Hızı (rpm)
			Mineral Yağ	Toluen	SPAN80		
1	pH 7	H ₂ SO ₄ (2N), 18,00	10,00	10,00	0,66	NH ₄ Cl 250 (pH 7)	300, 10000
2	pH 8					NH ₄ Cl 250 (pH 8)	
3	pH 9					NH ₄ Cl 250 (pH 9)	
4	pH 10					NH ₄ Cl 250 (pH 10)	
5	pH 11					NH ₄ Cl 250 (pH 11)	
6	pH 12					NH ₄ Cl 250 (pH 12)	

Çizelge 4.9: Uygun pH aralığının belirlenmesinde elde edilen sonuçlar.

Sistem	pH	NH ₄ ⁺ (mg/L)	TOK (mg/L)	%NH ₄ giderimi	Köpük Hacmi (mL)
S1 pH 7,00 Stok	7,00	86,83	0,00	0,00	48,58
1a pH 7,00 2.dk.	4,10	85,23	25,90	1,84	48,58
1b pH 7,00 5.dk.	3,66	86,21	28,66	0,71	48,58
S2 pH 8,00 Stok	8,00	86,88	0,00	0,00	48,58
2a pH 8,00 2.dk.	4,88	80,93	27,43	6,84	48,58
2b pH 8,00 5.dk.	3,32	83,50	34,08	3,88	48,58
S3 pH 9,00 Stok	9,00	82,55	0,00	0,00	44,17
3a pH 9,00 2.dk.	5,30	55,66	18,91	32,57	44,17
3b pH 9,00 5.dk.	3,35	56,90	26,13	31,07	44,17
S4 pH 10,00 Stok	10,00	85,45	0,00	0,00	61,83
4a pH 10,00 2.dk.	6,24	12,38	22,13	85,50	61,83
4b pH 10,00 5.dk.	3,17	18,02	31,85	78,90	61,83
S5 pH 11,00 Stok	11,00	88,50	0,00	0,00	132
5a pH 11,00 2.dk.	2,93	6,01	30,63	93,20	132
5b pH 11,00 5.dk.	2,97	6,10	38,34	93,10	132
S6 pH 12,00 Stok	12,00	89,79	0,00	0,00	265
6a pH 12,00 2.dk.	2,45	0,77	52,71	99,13	265
6b pH 12,00 5.dk.	2,20	13,14	37,46	85,36	265

4.2 Optimum Koşulların Belirlenmesi

Taşıyım mekanizmasının, uygun çözücünün, Uygun yüzey aktif maddenin, farklı amonyum kaynağında ekstrakte edici kullanılabilirliği ve uygun pH aralığının belirlenmesi çalışmaları önceki aşamada yapılmış ve ideal koşullar Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10: Yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar.

ÇALIŞMA	SONUÇ
Taşıyım mekanizmasının belirlenmesi	Tip1 taşıyım
Uygun çözücünün belirlenmesi	Mineral Yağ
Uygun yüzey aktif maddenin belirlenmesi	SPAN80
Farklı amonyum kaynaklarının kullanımı	NH ₄ Cl
Ortamin uygun pH aralığının belirlenmesi	> 10

Çalışmanın bu aşamasında ise yukarıdaki veriler ışığında;

- Emülsiyonun hacimsel oranının,
- İç sucul fazı oluşturan farklı asit türlerinin,
- İç sucul fazın hacimsel oranındaki değişimin,
- Asit konsantrasyonundaki değişimin,
- Yüzey aktif madde konsantrasyonundaki değişimin,
- Çözücüyü oluşturan mineral yağ ve toluen yüzdelerindeki değişimin,
- Emülsiyon fazın oluşturulmasında karıştırma süresi ve hızlarındaki değişimin,
- Reaktör karıştırma süresi ve hızlarındaki değişimin,
- Dış sucul fazdaki pH değişiminin,
- Sıcaklığın ve kirletici konsantrasyonunun giderim verimine etkileri incelenmiştir.

Alınan numunelerde pH, Toplam Organik Karbon (TOC), Toplam Azot (TN) ve Amonyum (NH₄⁺) analizleri yapılmıştır. Ayrıca köpük hacmi ve membran fazın mikroskopta kürecik çapları belirlenmiştir.

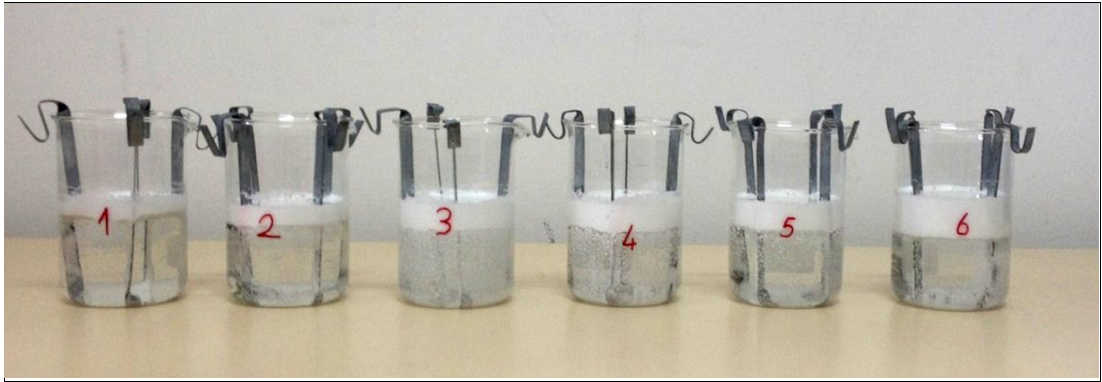
Bu kısımda V_i: İç sucul faz hacmini, V_m: Membran (organik) faz hacmini, V_e: Emülsiyon hacmini, V_d: Dış sucul faz hacmini, V_s: Yüzey aktif madde hacmini ifade etmektedir.

4.2.1 Emülsiyon faz hacimsel oranı

Çalışmanın bu aşamasında emülsiyon fazı oluşturan H_2SO_4 , Mineral yağ, Toluen ve SPAN80'in aralarındaki oranları sabit tutularak hacimleri (V_e) değiştirilmiş, dış sucul faz (atıksu) hacmi (V_d) 250 mL sabit tutularak (Çizelge 4.11), emülsiyonun hacimsel oranının (ϕ_e) giderim verimine olan etkisi incelenmiştir. Emülsiyon fazın hacminin amonyum giderim verimine etkisini belirlemek amacıyla 1, 2 ve 5. dk'larda örnekler alınarak amonyum konsantrasyonları ve pH değerleri belirlenmiştir.

$$V_e = V_m + V_i \quad (4.4)$$

$$\phi_e = \frac{V_e}{V_e + V_d} \quad (4.5)$$



Şekil 4.3: Emülsiyonun hacimsel oranının belirlendiği çalışmanın görüntüsü.

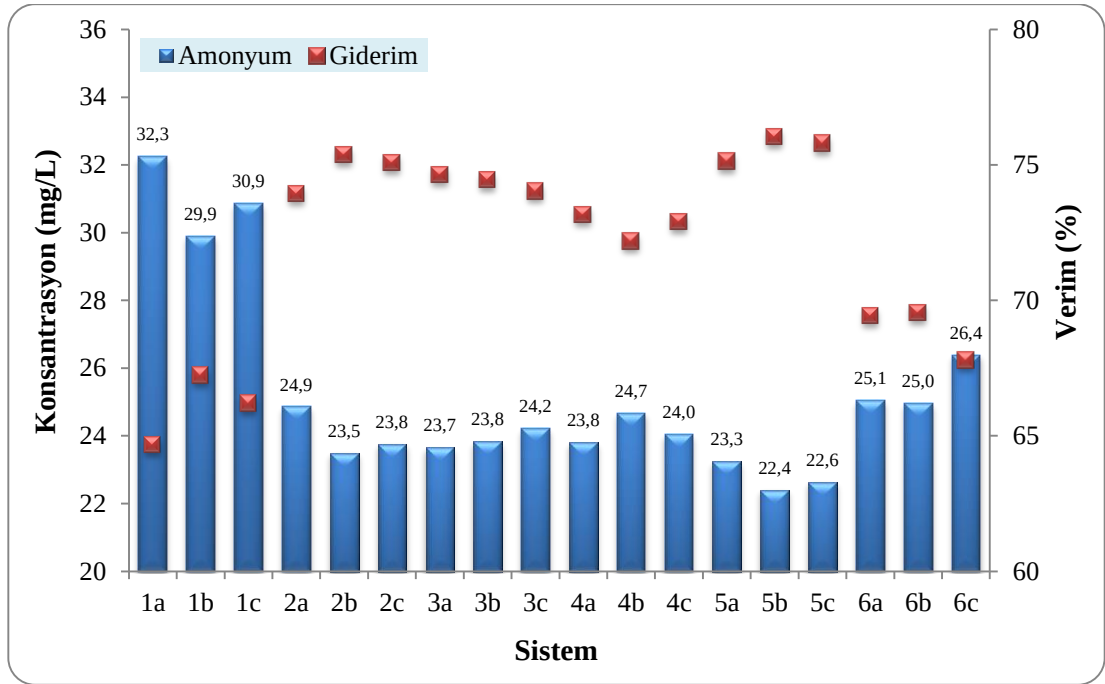
Emülsiyon faz hacmindeki (V_e) artışın (Şekil 4.3) amonyum gideriminde geniş kütle transfer yüzey alanı oluşturacağı bilinmektedir. Ancak Şekil 4.4 ve Çizelge 4.12'de görüldüğü gibi emülsiyonun hacimsel oranı, $\phi_e=0,12$ ve daha büyük olduğunda giderim veriminde fazla bir değişim olmaması ve kürecik çaplarının emülsiyon hacminin artışına bağlı olarak artması karıştırma sırasında birim emülsiyon hacmine uygulanan gücün düştüğünü ortaya koymaktadır. Amonyum giderim verimini arttırabilmek için emülsiyon faz hacmiyle birlikte uygulanan gücüde arttırmak gerekmektedir. Bu da ekonomik şartlar göz önüne alındığında tercih edilmemektedir. 250 mL lik dış sucul faz için 35 mL emülsiyon fazın yeterli olduğu görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda da $\phi_e=0,12$ olarak kullanılmıştır.

Çizelge 4.11: Emülsiyon hacimsel oranı deney koşulları.

Sistem		İç Sucul Faz (mL)	Membran Faz (mL)			Dış Sucul Faz (mL)	Reaktör Karıştırma ve Emülsifikasyon Hızı (rpm)
			Mineral yağ	Toluen	SPAN80		
1	Ve=30mL, $\phi_e=0,10$	H ₂ SO ₄ , 13,50	8,00	8,00	0,49	NH ₄ Cl, 250	300, 10000
2	Ve=35mL, $\phi_e=0,12$	H ₂ SO ₄ , 15,75	9,33	9,33	0,57		
3	Ve=40mL, $\phi_e=0,13$	H ₂ SO ₄ , 18,00	10,67	10,67	0,66		
4	Ve=45mL, $\phi_e=0,15$	H ₂ SO ₄ , 20,25	12,00	12,00	0,74		
5	Ve=50mL, $\phi_e=0,17$	H ₂ SO ₄ , 22,50	13,33	13,33	0,82		
6	Ve=75mL, $\phi_e=0,23$	H ₂ SO ₄ , 33,75	20,00	20,00	1,23		

Çizelge 4.12:Emülsiyon hacminin etkisi.

Sistem	pH	NH ₄ ⁺ (mg/L)	TOK (mg/L)	%NH ₄ giderimi	Köpük Hacmi (mL)	Kürecik Çapı (µm)
S Stok	10,0	90,74	0,00	0,00	0,00	0,00
1a Ve=30mL, $\phi_e=0,10$, 1.dk	4,31	32,25	24,55	64,68	35,34	3,57
1b Ve=30mL, $\phi_e=0,10$, 2.dk	4,08	29,90	19,50	67,25	35,34	3,85
1c Ve=30mL, $\phi_e=0,10$, 5.dk	3,55	30,86	27,02	66,21	35,34	
2a Ve=35mL, $\phi_e=0,12$, 1.dk	4,67	24,86	23,25	73,95	48,59	3,57
2b Ve=35mL, $\phi_e=0,12$, 2.dk	4,57	23,49	17,91	75,38	48,59	4,17
2c Ve=35mL, $\phi_e=0,12$, 5.dk	4,03	23,76	15,43	75,10	48,59	
3a Ve=40mL, $\phi_e=0,13$, 1.dk	5,08	23,66	11,72	74,65	66,26	3,85
3b Ve=40mL, $\phi_e=0,13$, 2.dk	5,15	23,84	10,05	74,46	66,26	3,85
3c Ve=40mL, $\phi_e=0,13$, 5.dk	4,03	24,22	16,8	74,04	66,26	
4a Ve=45mL, $\phi_e=0,15$, 1.dk	4,67	23,81	6,66	73,17	79,52	3,85
4b Ve=45mL, $\phi_e=0,15$, 2.dk	4,45	24,68	8,51	72,20	79,52	4,17
4c Ve=45mL, $\phi_e=0,15$, 5.dk	3,97	24,04	12,39	72,91	79,52	
5a Ve=50mL, $\phi_e=0,17$, 1.dk	5,53	23,25	17,04	75,15	75,10	4,17
5b Ve=50mL, $\phi_e=0,17$, 2.dk	4,32	22,40	14,16	76,06	75,10	4,17
5c Ve=50mL, $\phi_e=0,17$, 5.dk	5,14	22,63	29,91	75,81	75,10	
6a Ve=75mL, $\phi_e=0,23$, 1.dk	4,44	25,05	11,68	69,45	110,4	4,55
6b Ve=75mL, $\phi_e=0,23$, 2.dk	4,44	24,96	19,03	69,56	110,4	4,55
6c Ve=75mL, $\phi_e=0,23$, 5.dk	4,4	26,39	25,86	67,81	110,4	



Şekil 4.4: Emülsiyon hacminin etkisi ($C_0 = 91 \text{ mg NH}_4/\text{L}$).

4.2.2 İç sucul fazı oluşturan asit türleri

İç sucul fazı oluşturmak için her biri 2N'lik asitlerden Şekil 4.5'te gösterilen 1. sisteme H_2SO_4 , 2. sisteme HNO_3 , 3. sisteme H_3PO_4 , 4. sisteme HCl , $V_i = 15,75$ 'er mL eklenmiştir. Membran faz $V_m = 19,25 \text{ mL}$ (9.336 mL mineral yağ, 9.336 mL toluen, 0,5775 mL SPAN80) ve dış sucul faz $V_d = 250 \text{ mL}$ kullanılmıştır (Çizelge 4.13).



Şekil 4.5: Asit türlerinin belirlendiği çalışmanın görüntüsü.

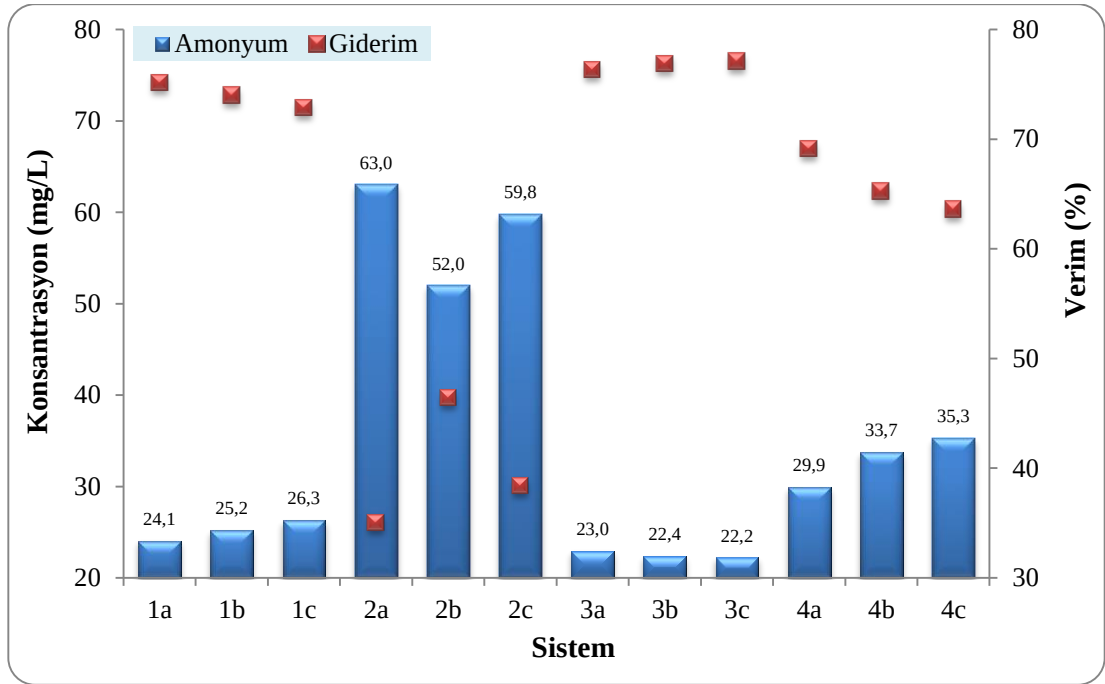
Çizelge 4.13: Asit türlerinin belirlendiği deney koşulları

Sistem		İç Sucul Faz (mL)	Membran Faz (mL)			Dış Sucul Faz (mL)	Reaktör Karıştırma ve Emülsifikasyon Hızı (rpm)
			Mineral yağ	Toluen	SPAN80		
1	H ₂ SO ₄	2N, H ₂ SO ₄ , 15,75	9,33	9,33	0,57	NH ₄ Cl, 250	300, 10000
2	HNO ₃	2N, HNO ₃ , 15,75					
3	H ₃ PO ₄	2N, H ₃ PO ₄ , 15,75					
4	HCl	2N, HCl, 15,75					

300 rpm ekstraksiyon hızında 1, 2 ve 5. dk’larda alınan örneklerde amonyum giderim verimleri dikkate alındığında H₂SO₄ ve H₃PO₄’ten yakın değerler elde edilmiştir (Şekil 4.6 ve Çizelge 4.14). Ancak sentetik olarak hazırlanan atıksuda fosfat bulunmazken H₃PO₄ kullanıldığında ekstraksiyon işlemi sonucunda dış sucul fazda 30 mg/L civarında fosfat tespit edilmiştir.

Çizelge 4.14: Farklı asit türlerinin etkisi.

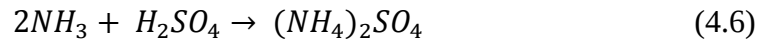
Sistem	pH	NH ₄ ⁺ (mg/L)	TOK (mg/L)	%NH ₄ giderimi	Köpük Hacmi (mL)	Kürecik Çapı (µm)
S Stok	9,99	97,03	0,00	0,00	0,00	
1a H ₂ SO ₄ 1.dk	4,87	24,06	7,135	75,20	39,76	3,13
1b H ₂ SO ₄ 2.dk	4,20	25,19	7,817	74,03	39,76	4,16
1c H ₂ SO ₄ 5.dk	3,81	26,30	9,47	72,88	39,76	
2a HNO ₃ 1.dk	3,75	63,02	7,185	35,04	22,08	4,54
2b HNO ₃ 2.dk	2,58	51,97	7,827	46,44	22,08	4,54
2c HNO ₃ 5.dk	2,03	59,75	9,47	38,41	22,08	
3a H ₃ PO ₄ 1.dk	6,66	22,95	8,635	76,35	44,17	4,16
3b H ₃ PO ₄ 2.dk	6,40	22,39	19,157	76,92	44,17	4,16
3c H ₃ PO ₄ 5.dk	5,77	22,21	9,537	77,10	44,17	
4a HCl 1.dk	4,43	29,93	3,5725	69,15	38,34	3,33
4b HCl 2.dk	3,67	33,72	6,68	65,25	38,34	4,54
4c HCl 5.dk	3,18	35,27	9,737	63,64	38,34	



Şekil 4.6: Farklı asit türlerinin etkisi ($C_0 = 97 \text{ mg NH}_4/\text{L}$).

H_2SO_4 kullanıldığında sülfat konsantrasyonunda yine 30 mg/L artış görülmesine rağmen fosfatın nutrient etkisinden dolayı iç sucul fazın H_2SO_4 ile oluşturulmasının daha uygun olacağı düşünülmüştür. Ayrıca Çizelge 4.14 ve Şekil 4.5'te köpük hacimleri dikkate alındığında H_2SO_4 kullanılan 1. sistemde $39,76 \text{ mL}$ ve H_3PO_4 kullanılan 3. sistemde $44,17 \text{ mL}$ olması sülfirik asitin uygun asit türü olduğunu ortaya koymaktadır. Yapılan çalışmada kullanılan asit türlerine göre verimlerin H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl ve HNO_3 şeklinde büyükten küçüğe sıralanmasının nedeninin iyon yüklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

İç sucul fazda kullanılacak asit H_2SO_4 seçildiğinde membran içerisinde amonyum sülfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oluşur (4.6). Oluşan amonyum sülfat demülsifikasyon işlemiyle geri kazanıldığında;



100 mg/L NH_4 içeren 250 mL atıksudan mevcut şartlarda 15 mL de $\approx 1300 \text{ mg/L N}$ içeren derişik sıvı elde edilmektedir. Bu da $91,66 \text{ mg}$ Amonyum Sülfat gübresine denk gelmektedir.

Amonyum Sülfat gübresi, amonyum (NH_4) formunda % 21 oranında azot (N) ve bitkilerin alabileceği sülfat (SO_4) formunda % 24 oranında kükürt (S) içeren bir gübredir. Kristal yapısı şekere benzediği için çiftçiler arasında “şeker gübre” olarak da

bilinir. Bünyesinde bulunan sülfat formundaki kükürt, bitkilerin ihtiyacını tamamen karşılayacak durumdadır. Tüm taban (ekim öncesi kullanılan) gübrelerde olduğu gibi azotu amonyum (NH_4) formunda olduğu için bitkinin fosfor alınımını artırır. Amonyum Sülfat gübresi, başta çeltik olmak üzere önce soğan, sarımsak, brokoli, karnabahar, lahana, kanola, aspir, haşhaş, turp ve havuç gibi kükürdü seven bitkiler ile soya, yerbıstığı ve ayçiçeği gibi yağ bitkilerinde ekim öncesinde, ekimle beraber, çapada ve sulama öncesinde emniyetle kullanılır. Zeytin ve bağ dahil tüm meyve ağaçlarında (elma, armut ve ayva hariç) ve sebzelerde üst gübre olarak uygulanır. Çeltik tarımında kullanılan azotlu gübrenin tamamına yakını Amonyum Sülfat gübresi ile karşılanır. Amonyum Sülfat gübresi uzun dönemde asit karakterli bir gübredir. İçeriğindeki amonyum formundaki azot toprakta bakteriler tarafından enzimatik reaksiyonla nitrata çevrildiğinde, toprağa geçen amonyumdaki hidrojen toprakta zamanla pH değerinin azalmasına neden olabilir. Bu nedenle asit toprak özelliğine sahip yerlerde kullanılmamalıdır. Kullanılması durumunda kireçleme yapmak gerekebilir (URL-2). Kireçli topraklarda dengeleme için kullanımı uygundur. Bitkinin gelişimini teşvik ettiği gibi, kök ve sapların incelmelerini engeller, dayanımını artırır. Kükürt bitkinin tepe ve kök gelişimi üzerine doğrudan etkilidir. Özellikle kurak geçen yıllarda toprakta kükürt noksanlığını daha fazla görüldüğünden bu dönemlerde de kullanılabilir. Amonyum sülfat gübresi kolay yıkanmamaktadır, bu nedenle birçok bitkide ekimle birlikte verilebilmektedir (URL-3).

4.2.3 İç sucul fazın hacimsel oranı

Bu kısımda deneysel parametrelerin Çizelge 4.15'te belirtildiği gibi emülsiyon fazı oluşturan iç sucul fazı H_2SO_4 'ün hacmi (V_i) değiştirilmiş, Mineral yağ, Toluen ve SPAN80'in aralarındaki oranları sabit tutularak membran faz hacimleri (V_m) değiştirilmiş ve toplam emülsiyon hacmi (V_e) sabit tutularak iç sucul fazın hacimsel oranının (ϕ_i) giderim verimine olan etkisi incelenmiştir.

$$V_e = V_m + V_i \quad (4.7)$$

$$\phi_i = \frac{V_i}{V_e} \quad (4.8)$$



Şekil 4.7: İç sucul faz hacimsel oranı çalışmasının görüntüsü.

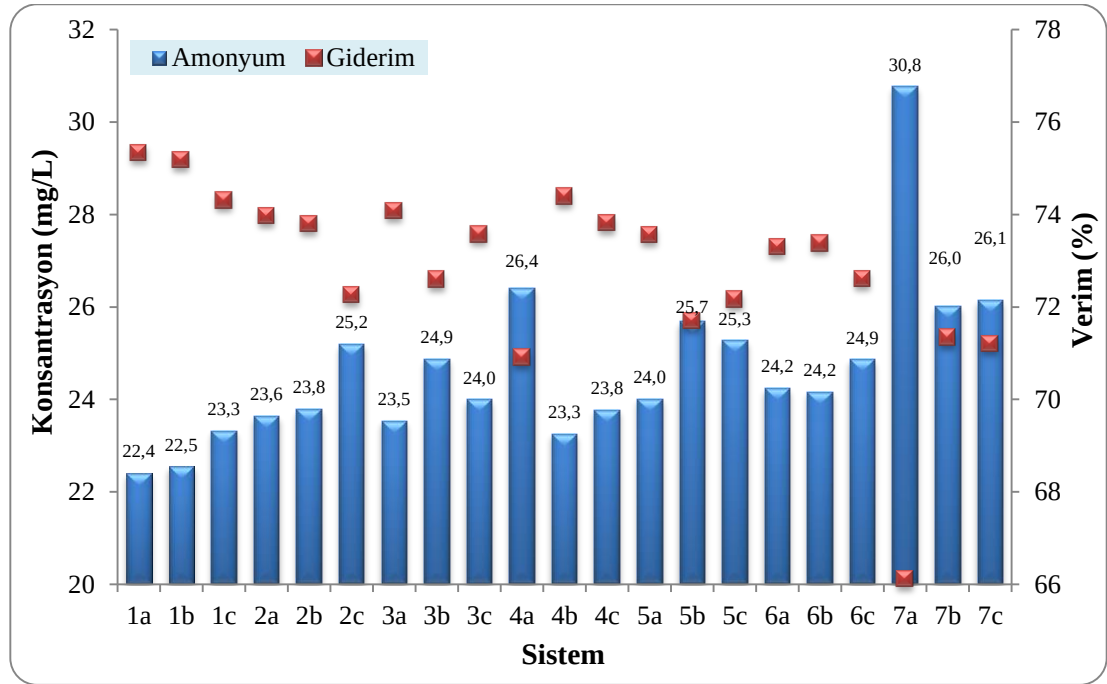
Çizelge 4.15: İç sucul fazın hacimsel oranı deneysel koşulları.

Sistem		İç Sucul Faz (mL)	Membran Faz (mL)			Dış Sucul Faz (mL)	Reaktör Karıştırma ve Emülsifikasyon Hızı (rpm)
			Mineral yağ	Toluen	SPAN80		
1	$V_i=10\text{mL}$, $\phi_i=0,28$	H_2SO_4 , 10,00	12,12	12,12	0,75	NH_4Cl , 250	300, 10000
2	$V_i=12,5\text{mL}$, $\phi_i=0,35$	H_2SO_4 , 12,50	10,91	10,91	0,67		
3	$V_i=15\text{mL}$, $\phi_i=0,42$	H_2SO_4 , 15,00	9,70	9,70	0,60		
4	$V_i=15,75\text{mL}$, $\phi_i=0,45$	H_2SO_4 , 15,75	9,33	9,33	0,58		
5	$V_i=16\text{mL}$, $\phi_i=0,46$	H_2SO_4 , 16,00	9,21	9,21	0,57		
6	$V_i=17,5\text{mL}$, $\phi_i=0,50$	H_2SO_4 , 17,50	8,48	8,48	0,52		
7	$V_i=20\text{mL}$, $\phi_i=0,57$	H_2SO_4 , 20,00	7,27	7,27	0,45		

Toplam hacimleri 35 mL olan iç sucul faz ve membran fazın hacimsel oranlarının amonyum giderimine etkisini değerlendirebilmek için 1,2, ve 5. dk'larda örnekler alınarak amonyum ve pH değerleri belirlenmiştir. Amonyum giderim verimleri karşılaştırıldığında en yüksek verim 10/25 (iç sucul faz / organik faz) hacimsel oranında elde edilmiştir (Şekil 4.8). Ancak iç sucul fazın organik faza göre daha ucuz olması ve köpük hacimleri karşılaştırıldığında (Çizelge 4.16 ve Şekil 4.7) en uygun iç sucul faz / membran faz hacimsel oranı 15/20 ($\phi_i=0,42$) olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.16: İç sucul faz ve organik faz oranının etkisi.

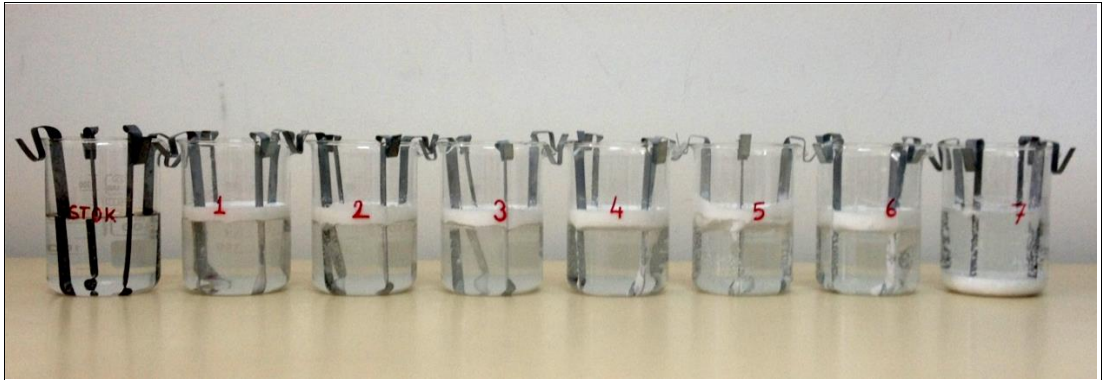
Sistem	pH	NH ₄ ⁺ (mg/L)	TOK (mg/L)	% NH ₄ Giderimi	Köpük Hacmi (mL)	Kürecik Çapı (µm)
S Stok	10,00	90,82	0,00	0,00	0,00	
1a Vi=10mL, φi=0,28, 1.dk	6,64	22,40	19,08	75,34	53,01	3,33
1b Vi=10mL, φi=0,28, 2.dk	6,02	22,54	18,73	75,19	53,01	3,84
1c Vi=10mL, φi=0,28, 5.dk	5,81	23,32	23,98	74,32	53,01	
2a Vi=12,5mL, φi=0,35, 1.dk	6,12	23,63	17,13	73,98	48,59	3,13
2b Vi=12,5mL, φi=0,35, 2.dk	6,09	23,79	18,13	73,80	48,59	3,57
2c Vi=12,5mL, φi=0,35, 5.dk	5,50	25,19	18,48	72,27	48,59	
3a Vi=15mL, φi=0,42, 1.dk	5,90	23,53	15,21	74,09	44,17	3,13
3b Vi=15mL, φi=0,42, 2.dk	5,67	24,88	11,53	72,61	44,17	3,84
3c Vi=15mL, φi=0,42, 5.dk	5,41	23,99	16,36	73,58	44,17	
4a Vi=15,75mL, φi=0,45, 1.dk	6,36	26,41	18,16	70,92	39,76	3,13
4b Vi=15,75mL, φi=0,45, 2.dk	6,03	23,25	11,22	74,40	39,76	3,54
4c Vi=15,75mL, φi=0,45, 5.dk	6,08	23,77	13,86	73,83	39,76	
5a Vi=16mL, φi=0,46, 1.dk	6,47	24,01	11,75	73,57	39,76	3,54
5b Vi=16mL, φi=0,46, 2.dk	6,06	25,69	11,98	71,70	39,76	3,84
5c Vi=16mL, φi=0,46, 5.dk	5,76	25,27	15,73	72,18	39,76	
6a Vi=17,5mL, φi=0,5, 1.dk	6,72	24,24	14,68	73,31	35,34	3,13
6b Vi=17,5mL, φi=0,5, 2.dk	6,37	24,16	11,70	73,39	35,34	3,54
6c Vi=17,5mL, φi=0,5, 5.dk	5,45	24,86	9,71	72,62	35,34	
7a Vi=20mL, φi=0,57, 1.dk	7,07	30,77	11,34	66,12	30,92	3,54
7b Vi=20mL, φi=0,57, 2.dk	6,62	26,01	6,59	71,35	30,92	3,86
7c Vi=20mL, φi=0,57, 5.dk	6,30	26,14	13,21	71,22	30,92	



Şekil 4.8: İç sucul faz ve organik faz oranının etkisi ($C_0 = 91 \text{ mg NH}_4/\text{L}$).

4.2.4 Asit konsantrasyonu

Önceki çalışmada $\phi_i=0,42$ 'nin optimum olarak belirlenmesiyle birlikte bu çalışmada iç sucul faz hacmi 15 mL alınarak H_2SO_4 konsantrasyonları değiştirilmiş (Çizelge 4.17) ve amonyum giderim verimine etkileri ortaya konulmuştur. Arıtımın 2 dk'dan daha kısa sürelerde gerçekleştiği düşünüldüğünden ilk seride 0,5-1-2. dk'larda, ikinci seride ise 15- 30- 45 ve 60. sn'lerde örnekler alınarak gerekli analizler yapılmıştır (Çizelge 4.18, Çizelge 4.19).



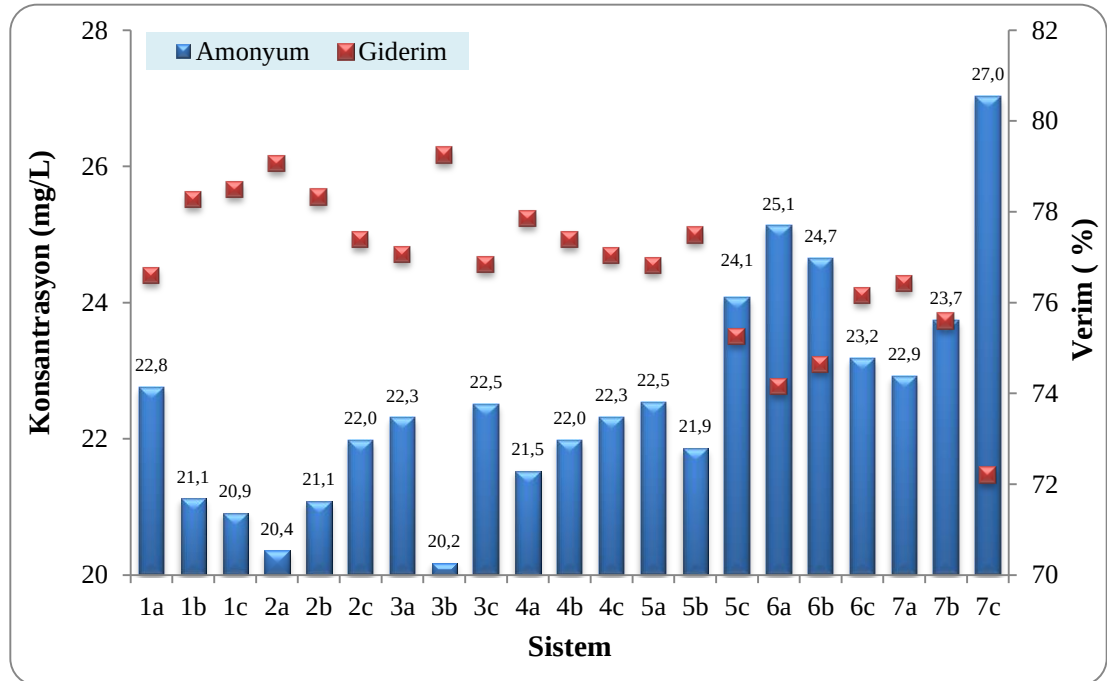
Şekil 4.9: Asit konsantrasyonundaki değişim çalışmasının görüntüsü (1.Seri).

Çizelge 4.17: Asit konsantrasyonundaki değişimin deney koşulları.

Sistem		İç Sucul Faz (mL)	Membran Faz (mL)			Dış Sucul Faz (mL)	Reaktör Karıştırma ve Emülsifikasyon Hızı (rpm)
			Mineral yağ	Toluen	SPAN80		
1	0,045, H_2SO_4	0,045N H_2SO_4 , 15,00	9,70	9,70	0,60	NH_4Cl , 250	300, 10000
2	0,09N, H_2SO_4	0,09N H_2SO_4 , 15,00					
3	0,1N, H_2SO_4	0,18N H_2SO_4 , 15,00					
1	0,36 N, H_2SO_4	0,36N H_2SO_4 , 15,00					
2	0,9 N, H_2SO_4	0,9N H_2SO_4 , 15,00					
3	2 N, H_2SO_4	2N H_2SO_4 , 15,00					
4	2,4 N, H_2SO_4	2,4N H_2SO_4 , 15,00					
5	3,6 N, H_2SO_4	3,6N H_2SO_4 , 15,00					
6	4,8 N, H_2SO_4	4,8N H_2SO_4 , 15,00					
7	7,2 N, H_2SO_4	7,2N H_2SO_4 , 15,00					

Çizelge 4.18: Asit konsantrasyonunun etkisi (1.Seri).

Sistem	pH	NH ₄ ⁺ (mg/L)	TOK (mg/L)	%NH ₄ giderimi	Köpük Hacmi (mL)	Kürecik Çapı (µm)
S Stok	10,00	97,25	0,00	0,00	0,00	
1a 0,36 N 0,5.dk	6,64	22,76	15,66	76,60	39,76	3,84
1b 0,36 N 1.dk	6,02	21,12	16,36	78,27	39,76	4,16
1c 0,36 N 2.dk	5,81	20,91	20,01	78,49	39,76	
2a 0,9 N 0,5.dk	6,12	20,36	16,54	79,06	44,17	4,54
2b 0,9 N 1.dk	6,09	21,08	13,98	78,32	44,17	5,00
2c 0,9 N 2.dk	5,50	21,98	15,67	77,39	44,17	
3a 2N 0,5.dk	5,90	22,31	15,85	77,06	44,17	5,00
3b 2N 1.dk	5,67	20,18	15,08	79,25	44,17	5,56
3c 2N 2.dk	5,41	22,51	17,06	76,84	44,17	
4a 2,4N 0,5.dk	6,36	21,53	12,61	77,85	53,01	4,54
4b 2,4N 1.dk	6,03	21,98	10,02	77,40	53,01	5,00
4c 2,4N 2.dk	6,08	22,32	14,62	77,04	53,01	
5a 3,6N 0,5.dk	6,47	22,54	10,61	76,81	53,01	4,54
5b 3,6N 1.dk	6,06	21,86	15,26	77,48	53,01	4,54
5c 3,6N 2.dk	5,76	24,07	12,62	75,25	53,01	
6a 4,8N 0,5.dk	6,72	25,13	12,82	74,15	57,43	4,16
6b 4,8N 1.dk	6,37	24,65	10,42	74,64	57,43	4,54
6c 4,8N 2.dk	5,45	23,18	13,63	76,15	57,43	
7a 7,2N 0,5.dk	7,07	22,92	11,99	76,42	dip 53,01	4,54
7b 7,2N 1.dk	6,62	23,74	10,78	75,59	dip 53,01	5,00
7c 7,2N 2.dk	6,30	27,03	15,76	72,20	dip 53,01	



Şekil 4.10: Asit konsantrasyonunun etkisi (1.Seri) (C₀= 97mg NH₄/L).

İç sucul faz konsantrasyonundaki artışın dış sucul faz ile arasındaki farkı açacak olması nedeniyle ekstraksiyon hızı ve difüzyonu kolaylaştırması beklenmektedir. Ancak meydana gelen sızmalar artan konsantrasyonla birlikte dış sucul fazın pH'ını kısa sürede 7'nin altına düşürmektedir. Bu da membranda çözünerek iç sucul faza geçebilen amonyağı çözünemeyen ve membrandan geçemeyen amonyum iyonu formuna dönüştürmektedir. Böylece artması beklenen giderim verimi sabit kalmaktadır.



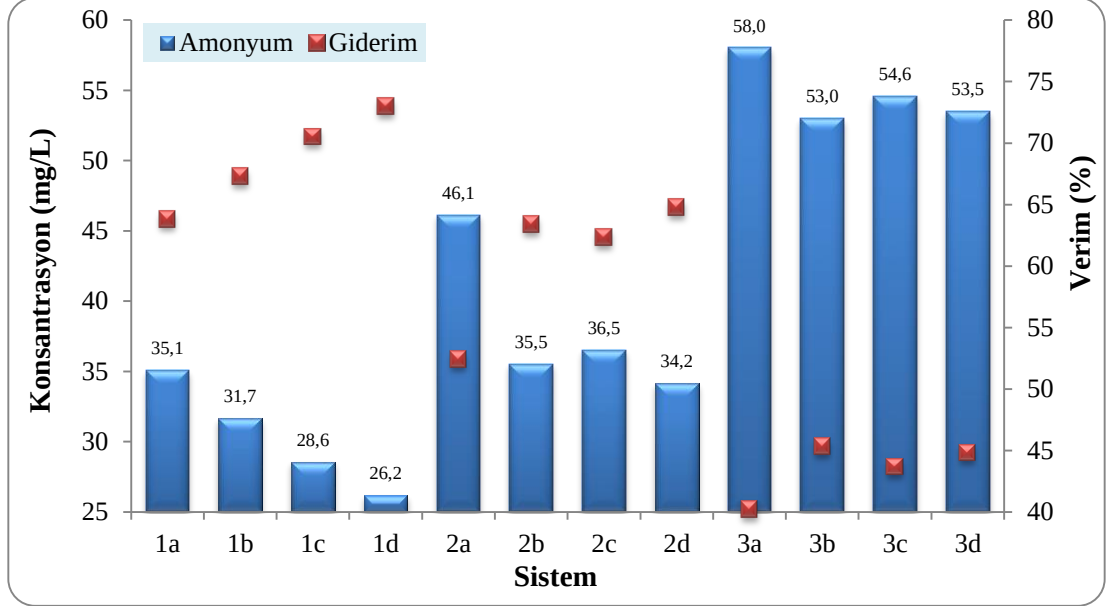
Şekil 4.11: Asit konsantrasyonundaki değişim çalışmasının görüntüsü (2.Seri).

Çizelge 4.19: Asit konsantrasyonunun etkisi (2.Seri).

Sistem	pH	NH ₄ ⁺ (mg/L)	TOK (mg/L)	%NH ₄ giderimi	Köpük Hacmi (mL)	Kürecik Çapı (µm)
S Stok	10,00	96,99	0,00	0,00	0,00	
1a 0,18N 15.sn	8,82	35,07	18,39	63,84	30,92	3,33
1b 0,18N 30.sn	8,54	31,67	17,43	67,34	30,92	3,33
1c 0,18N 45.sn	8,19	28,56	20,63	70,54	30,92	
1d 0,18N 60.sn	7,57	26,18	16,46	73,01	30,92	
2a 0,09N 15.sn	9,29	46,13	17,72	52,43	48,59	3,13
2b 0,09N 30.sn	9,13	35,51	19,23	63,39	48,59	3,13
2c 0,09N 45.sn	9,03	36,51	16,92	62,35	48,59	
2d 0,09N 60.sn	8,77	34,15	22,18	64,79	48,59	
3a 0,045N 15.sn	9,55	58,03	20,40	40,24	53,01	3,84
3b 0,045N 30.sn	9,43	53,01	21,20	45,35	53,01	3,13
3c 0,045N 45.sn	9,49	54,60	18,34	43,69	53,01	
3d 0,045N 60.sn	9,42	53,51	23,08	44,83	53,01	

Şekil 4.10 ve Şekil 4.12. incelendiğinde 0,36 N ve daha yüksek derişimlerde H₂SO₄ kullanıldığında giderim verimleri birbirine yakın olduğu görülmektedir. Yine artırım sonrasında ortam pH değerinin nötre yakın olması ve düşük derişimlerin maliyetinin az olması uygun konsantrasyonun 0,36 N seçilmesinde etkili olmuştur. Konsantrasyon

artışı fazlar arasındaki yoğunluk farkını azalttığından 7,2 N'lik iç sucul faz denemelerinde emülsiyon faz dibe çökelmiştir (Şekil 4.9 ve Şekil 4.11). Bu yüzden düşük konsantrasyondaki asit tercih edilmelidir.



Şekil 4.12: Asit konsantrasyonunun etkisi (2. Seri) ($C_0 = 97 \text{ mg NH}_4/\text{L}$).

4.2.5 Yüzey aktif madde konsantrasyonu

Çalışmanın bu aşamasında önceki çalışmalarda belirlenen 20 mL membran faz içindeki yüzey aktif madde (SPAN80) yüzdelerindeki değişimin amonyum giderim verimine etkileri incelenmiştir. Çizelge 4.20'de belirtilen deney koşullarında 15-30 ve 60. sn'lerde örnekler alınarak sistem verimini belirlemek amacıyla amonyum ve pH değerleri belirlenmiştir.



Şekil 4.13: YAM konsantrasyonundaki değişim çalışmasının görüntüsü.

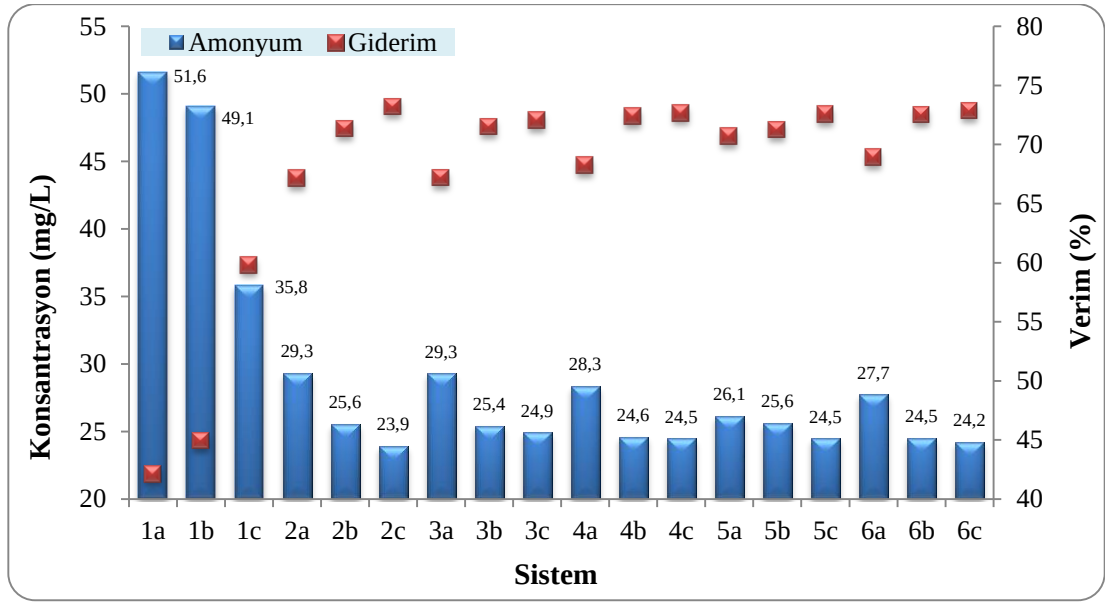
Çizelge 4.20: YAM konsantrasyonundaki değişimin deneysel koşulları.

Sistem		İç Sucul Faz (mL)	Membran Faz (mL)			Dış Sucul Faz (mL)	Reaktör Karıştırma ve Emülsifikasyon Hızı (rpm)
			Mineral yağ	Toluen	SPAN80		
1	%1 SPAN80	0,36N, H ₂ SO ₄ , 15,00	9,90	9,90	0,20	NH ₄ Cl, 250	300, 10000
2	%2 SPAN80		9,80	9,80	0,40		
3	%3 SPAN80		9,70	9,70	0,60		
4	%4 SPAN80		9,60	9,60	0,80		
5	%5 SPAN80		9,50	9,50	1,00		
6	%6 SPAN80		9,40	9,40	1,20		

Şekil 4.14’te görüldüğü gibi arıtım ivmesi % 2’lik SPAN80 yüzey aktif madde oranından sonra durağanlaşmış ve köpük oluşumu önceki dozlara göre % 60 civarında artmıştır (Çizelge 4.21, Şekil 4.13). Bunun sebebi yüzey aktif madde konsantrasyonundaki artışın arayüzey gerimilini düşürmesi böylece dış sucul fazdan emülsiyon kürecikler içerisine su geçişi olmasıdır. SPAN80 dozu arttıkça maliyetin de artacağı dikkate alınır % 2 ‘lik yüzey aktif madde kullanımı uygun görülmüş ve sonraki çalışmalarda bu oran kullanılmıştır.

Çizelge 4.21: YAM konsantrasyonunun etkisi.

Sstem	pH	NH ₄ ⁺ (mg/L)	TOK (mg/L)	%NH ₄ giderimi	Köpük Hacmi (mL)	Kürecik Çapı (µm)
S Stok	10,00	89,21	0,00	0,00	0,00	
1a %1 SPAN80 15.sn	9,50	51,63	16,29	42,14	22,08	3,84
1b %1 SPAN80 30.sn	9,35	49,12	12,29	44,95	22,08	4,16
1c %1 SPAN80 60.sn	8,91	35,84	16,35	59,83	22,08	
2a %2 SPAN80 15.sn	8,53	29,29	16,25	67,17	30,92	3,57
2b %2 SPAN80 30.sn	7,69	25,55	21,81	71,37	30,92	3,57
2c %2 SPAN80 60.sn	7,08	23,89	18,81	73,23	30,92	
3a %3 SPAN80 15.sn	7,89	29,27	26,09	67,19	35,34	3,13
3b %3 SPAN80 30.sn	7,59	25,40	17,23	71,54	35,34	3,84
3c %3 SPAN80 60.sn	6,93	24,91	18,44	72,08	35,34	
4a %4 SPAN80 15.sn	8,11	28,33	16,33	68,24	44,17	3,57
4b %4 SPAN80 30.sn	7,28	24,60	21,89	72,42	44,17	4,16
4c %4 SPAN80 60.sn	6,91	24,47	21,21	72,70	44,17	
5a %5 SPAN80 15.sn	7,49	26,12	19,36	70,73	48,59	4,54
5b %5 SPAN80 30.sn	7,06	25,62	23,76	71,29	48,59	3,84
5c %5 SPAN80 60.sn	6,79	24,47	24,61	72,57	48,59	
6a %6 SPAN80 15.sn	7,73	27,73	22,04	68,92	48,59	3,57
6b %6 SPAN80 30.sn	7,05	24,51	26,61	72,53	48,59	4,16
6c %6 SPAN80 60.sn	6,72	24,20	28,99	72,87	48,59	



Şekil 4.14: YAM konsantrasyonunun etkisi ($C_0 = 89 \text{ mgNH}_4/\text{L}$).

4.2.6 Mineral yağ ve tolüen oranı

Membran fazda yer alan mineral yağ ve tolüenin hacimsel yüzdelerindeki değişimin amonyum giderim verimine etkisinin araştırıldığı bu bu kısımda, toplam hacmi 20 mL olan organik fazın % 2 lik kısmı yüzey aktif maddeden oluşmaktadır. Geriye kalan % 98 lik kısmı ise mineral yağ ve çözücü tolüenden oluşmaktadır (Çizelge 4.22). Bu % 98 lik kısmın hacimsel oranlarındaki değişimin giderim verimine etkisi incelenmiş sonuçlar Çizelge 4.23'te verilmiştir. Buna göre 34/64 (Mineral yağ/ Tolüen) ve 49/49 oranlarında maksimum verim elde edilmiştir (Şekil 4.16). Tolüenin mineral yağa göre ucuz olması 34/64 ü optimum oran olarak seçilmesine katkı sağlamıştır.



Şekil 4.15: Mineral yağ ve tolüen oranındaki değişim çalışmasının görüntüsü

Çizelge 4.22: Mineral yağ ve toluen oranındaki değişimin deneysel koşulları.

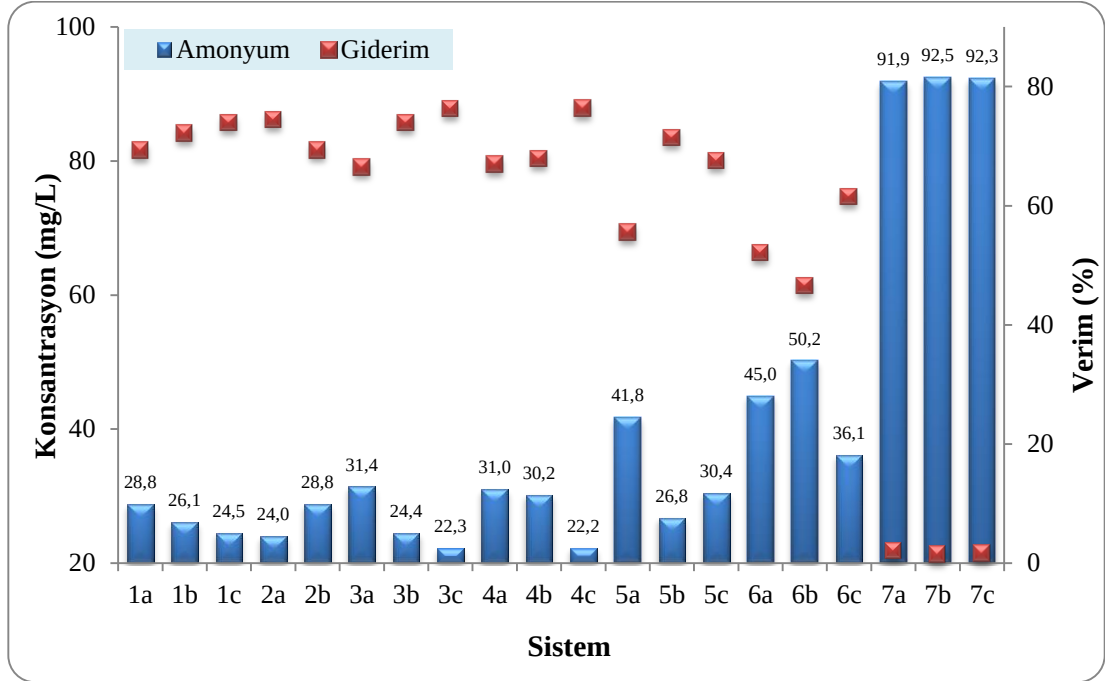
Sistem		İç Sucul Faz (mL)	Membran Faz (mL)			Dış Sucul Faz (mL)	Reaktör Karıştırma ve Emülsifikasyon Hızı (rpm)
			Mineral yağ	Toluen	SPAN80		
1	4/94	0,36N, H ₂ SO ₄ , 15,00	0,80	18,80	0,40	NH ₄ Cl, 250	300, 10000
2	19/79		3,80	15,80			
3	34/64		6,80	12,80			
4	49/49		9,80	9,80			
5	64/34		12,80	6,80			
6	79/19		15,80	3,80			
7	94/4		18,80	0,80			

Çizelge 4.23: Mineral yağ ve toluen oranının etkisi.

Sstem	pH	NH ₄ ⁺ (mg/L)	TOK (mg/L)	%NH ₄ giderimi	Köpük Hacmi (mL)	Kürecik Çapı (µm)
S Stok	10,00	93,92	0,00	0,00	0,00	
1a 4/94 , 15.sn	7,59	28,80	18,14	69,34	30,92	5,00
1b 4/94, 30.sn	6,93	26,10	22,20	72,21	30,92	5,56
1c 4/94, 60.sn	6,61	24,47	17,67	73,95	30,92	
2a 19/79, 30.sn	7,30	23,97	15,27	74,49	30,92	3,84
2b 19/79, 60.sn	6,79	28,76	15,18	69,39	30,92	4,54
3a 34/64, 15.sn	8,38	31,42	12,13	66,55	35,34	4,54
3b 34/64, 30.sn	7,4	24,43	14,47	73,99	35,34	4,54
3c 34/64, 60.sn	7,02	22,25	11,22	76,30	35,34	
4a 49/49, 15.sn	8,79	31,01	13,86	66,98	35,34	3,84
4b 49/49, 30.sn	7,61	30,15	11,31	67,90	35,34	4,16
4c 49/49, 60.sn	7,24	22,22	23,60	76,35	35,34	
5a 64/34, 15.sn	9,17	41,75	9,21	55,55	44,17	3,57
5b 64/34, 30.sn	8,00	26,76	12,20	71,50	44,17	3,57
5c 64/34, 60.sn	8,62	30,42	8,63	67,62	44,17	
6a 79/19, 15.sn	9,39	44,96	9,34	52,14	44,17	2,94
6b 79/19, 30.sn	9,18	50,20	9,83	46,57	44,17	3,84
6c 79/19, 60.sn	8,95	36,11	11,17	61,56	44,17	
7a 94/4, 15.sn	2,47	91,89	16,66	2,17	8,83su+17,67	4,16
7b 94/4, 30.sn	2,42	92,54	15,63	1,48	8,83su+17,67	3,84
7c 94/4, 60.sn	2,47	92,33	15,61	1,71	8,83su+17,67	

Mineral yağ oranının toluene göre aşırı artışı verimi olumsuz yönde etkilemiştir. Artan mineral yağ konsantrasyonu viskoziteyi de beraberinde arttırmıştır. Bunun sonucunda iç sucul faz membran faz ile kaplanamamaktadır ve emülsifikasyon tam anlamıyla

gerçekleşmemektedir. Ayrıca Şekil 4.15'te görüldüğü gibi 94/4 oranının çalışıldığı 7. sistemde bulanıklıkla birlikte membran faz iki dış sucul faz kütlesi arasına sıkışmıştır. Oluşan bulanıklığın dış sucul fazda bulunan amonyum iyonları ile iç sucul fazdaki sülfat iyonlarının meydana getirdiği $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ten kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.16: Mineral yağ ve tolüen oranının etkisi ($C_0 = 94 \text{ mg NH}_4/\text{L}$).

4.2.7 Emülsifikasyon hız ve süreleri

Şimdiye kadar elde edilen optimum koşullarda gerçekleştirilen bu çalışmada emülsifikasyon süresi ve hızının kirletici giderim verimine etkisi incelenmiştir (Şekil 4.17 ve Şekil 4.18). Bu amaçla 5000, 10000, 15000 ve 20000 rpm karıştırma hızları ve 0,5-1-2 dk karıştırma sürelerinde gerçekleştirilen deney koşulları Çizelge 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4.17: Emülsifikasyon hız ve sürelerindeki değişim çalışmasının görüntüsü (1.Seri).

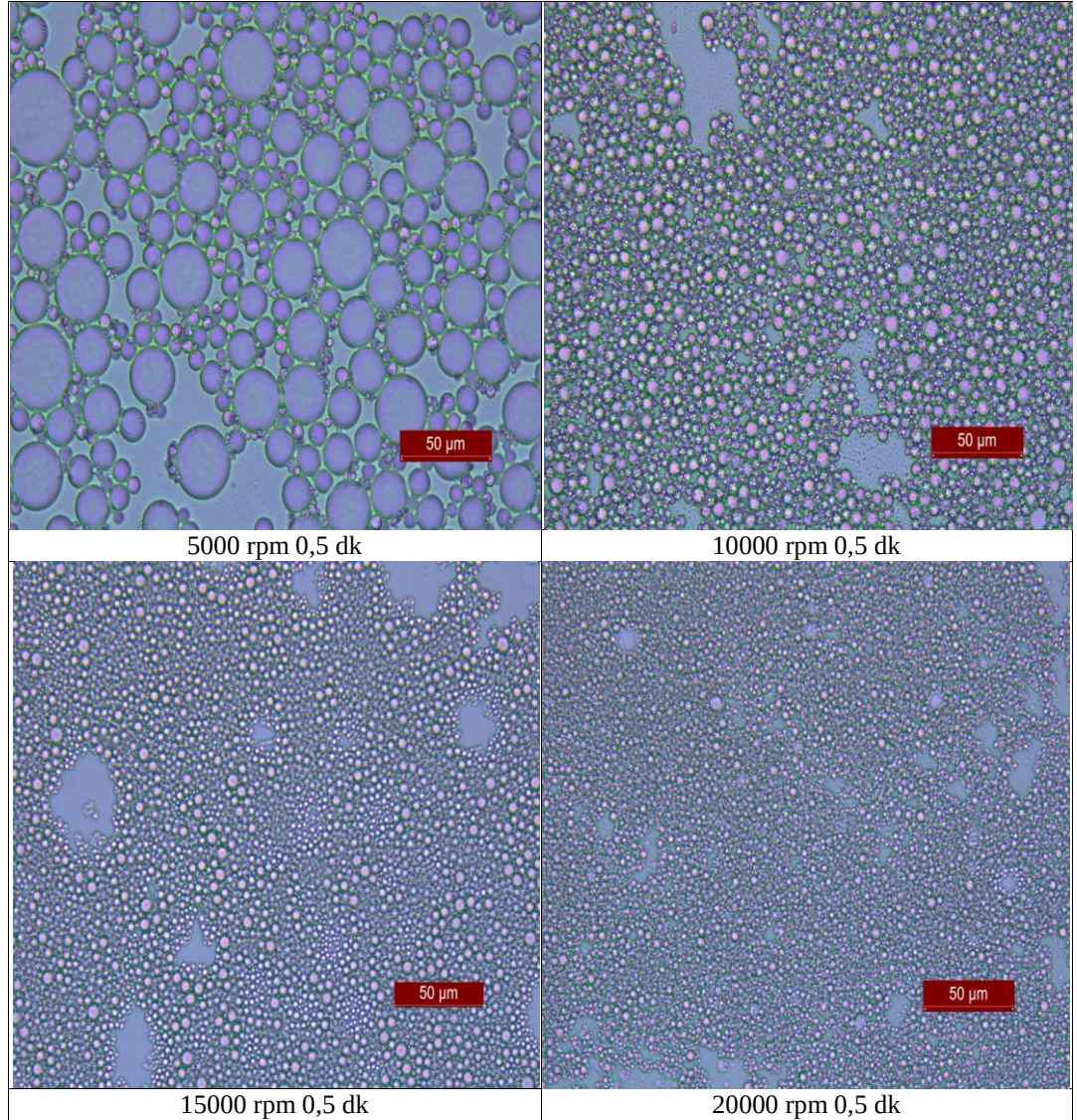


Şekil 4.18: Emülsifikasyon hız ve sürelerindeki değişim çalışmasının görüntüsü (2.Seri).

Çizelge 4.24: Emülsifikasyon hız ve süresi deney koşulları.

Sistem		İç Sucul Faz (mL)	Membran Faz (mL)			Dış Sucul Faz (mL)	Reaktör Karıştırma ve Emülsifikasyon Hızı (rpm)
			Mineral yağ	Toluen	SPAN80		
1	5000rpm, 0,5dk	0,36N, H ₂ SO ₄ , 15,00	6,80	12,80	0,40	NH ₄ Cl, 250	300, 5000
2	5000rpm, 1dk						
3	5000rpm, 2dk						
4	10000rpm, 0,5dk						300, 10000
5	10000rpm, 1dk						
6	10000rpm, 2dk						
1	15000rpm, 0,5dk						300, 15000
2	15000rpm, 1dk						
3	15000rpm, 2dk						
4	20000rpm, 0,5dk						300, 20000
5	20000rpm, 1dk						
6	20000rpm, 2dk						

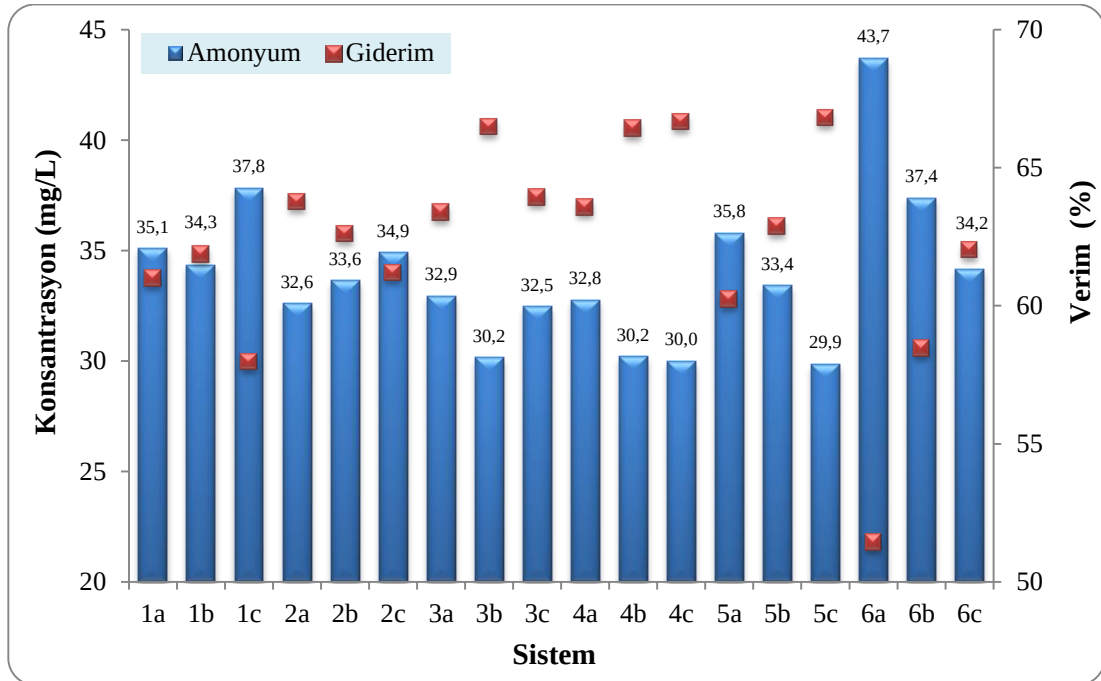
Emülsifikasyon hızı ELM tekniğine etki eden önemli parametrelerden birisidir. Gerek emülsiyon küreciklerinin stabilitesi gerekse kütle transferi için gerekli yüzey alanının sağlanmasında etkin rol oynamaktadır. Şekil 4.19’da görüldüğü gibi eşit sürelerde (30 sn) 5000 – 10000 – 15000 – 20000 rpm karıştırma hızlarından sonra elde edilen mikroskop görüntülerinde küreciklerin boyutları hızla ters orantılı olarak azalmaktadır. Ancak difüzyonun gerçekleşeceği yüzey alan karıştırma hızıyla birlikte artmaktadır.



Şekil 4.19: Farklı emülsifikasyon hızları ve sürelerindeki küreciklerinin mikroskop görüntüsü.

Çizelge 4.25: Emülsifikasyon hız ve süresinin etkisi (1. Seri).

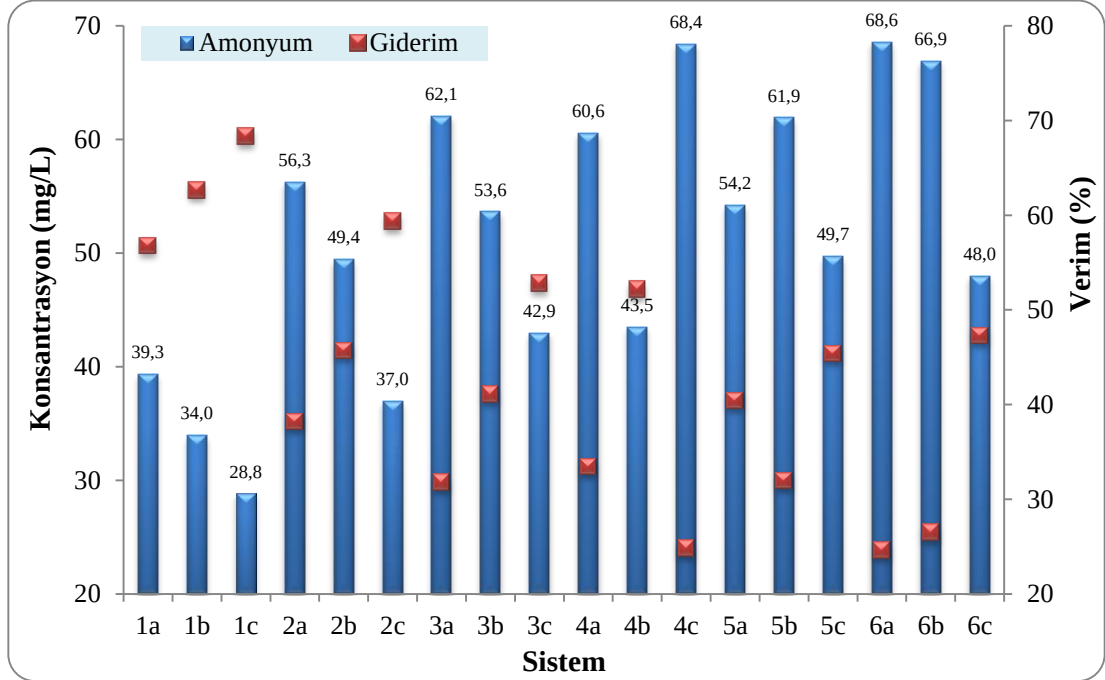
	Sistem	pH	NH ₄ ⁺ (mg/L)	TOK (mg/L)	%NH ₄ giderimi	Köpük Hacmi (mL)	Kürecik Çapı (µm)
S	Stok	10,00	89,99	0,00	0,00	0,00	
1a	5000rpm 0.5dk 15.sn	6,55	35,09	19,79	61,00	30,92	12,50
1b	5000rpm 0.5dk 30.sn	5,87	34,31	16,87	61,88	30,92	12,50
1c	5000rpm 0.5dk 60.sn	5,26	37,82	17,18	57,97	30,92	
2a	5000rpm 1dk 15.sn	6,61	32,60	17,31	63,78	44,17	7,14
2b	5000rpm 1dk 30.sn	6,11	33,64	20,42	62,62	44,17	10,00
2c	5000rpm 1dk 60.sn	4,42	34,91	15,53	61,20	44,17	
3a	5000rpm 2dk 15.sn	6,80	32,94	16,26	63,39	35,34	5,00
3b	5000rpm 2dk 30.sn	6,51	30,15	18,79	66,50	35,34	7,14
3c	5000rpm 2dk 60.sn	6,07	32,45	21,64	63,94	35,34	
4a	10000rpm 0.5dk 15.sn	7,55	32,76	14,17	63,59	44,17	3,33
4b	10000rpm 0.5dk 30.sn	7,07	30,20	15,81	66,44	44,17	4,54
4c	10000rpm 0.5dk 60.sn	6,67	29,99	15,03	66,67	44,17	
5a	10000rpm 1dk 15.sn	8,30	35,78	12,29	60,25	35,34	3,54
5b	10000rpm 1dk 30.sn	7,73	33,41	13,85	62,88	35,34	4,16
5c	10000rpm 1dk 60.sn	7,10	29,85	14,72	66,83	35,34	
6a	10000rpm 2dk 15.sn	8,85	43,70	15,80	51,45	30,92	3,25
6b	10000rpm 2dk 30.sn	8,62	37,39	12,96	58,46	30,92	3,33
6c	10000rpm 2dk 60.sn	7,49	34,17	14,88	62,03	30,92	



Şekil 4.20: Emülsifikasyon hız ve süresinin etkisi (1.Seri) (C₀= 90 mg NH₄/L).

Çizelge 4.26: Emülsifikasyon hız ve süresinin etkisi (2.Seri).

	Sistem	pH	NH ₄ ⁺ (mg/L)	TOK (mg/L)	%NH ₄ giderimi	Köpük Hacmi (mL)	Kürecik Çapı (µm)
S	Stok	10,00	91,04	0,00	0,00	0,00	
1a	15000rpm 0.5dk 15.sn	8,79	39,33	16,33	56,79	30,92	2,77
1b	15000rpm 0.5dk 30.sn	8,48	33,97	16,76	62,68	30,92	2,94
1c	15000rpm 0.5dk 60.sn	7,59	28,83	14,85	68,32	30,92	
2a	15000rpm 1dk 15.sn	9,36	56,25	15,42	38,20	26,50	1,92
2b	15000rpm 1dk 30.sn	9,25	49,43	16,09	45,71	26,50	1,78
2c	15000rpm 1dk 60.sn	8,79	36,97	17,94	59,39	26,50	
3a	15000rpm 2dk 15.sn	9,50	62,06	12,81	31,83	22,08	1,72
3b	15000rpm 2dk 30.sn	9,37	53,63	13,82	41,09	22,08	1,72
3c	15000rpm 2dk 60.sn	9,14	42,94	12,86	52,83	22,08	
4a	20000rpm 0.5dk 15.sn	9,54	60,55	11,43	33,48	22,08	1,78
4b	20000rpm 0.5dk 30.sn	9,41	43,50	13,44	52,21	22,08	2,00
4c	20000rpm 0.5dk 60.sn	9,11	68,41	15,42	24,85	22,08	
5a	20000rpm 1dk 15.sn	9,60	54,22	11,52	40,44	22,08	1,66
5b	20000rpm 1dk 30.sn	9,48	61,92	13,21	31,98	22,08	1,72
5c	20000rpm 1dk 60.sn	9,28	49,71	16,23	45,40	22,08	
6a	20000rpm 2dk 15.sn	9,52	68,59	16,60	24,66	22,08	1,35
6b	20000rpm 2dk 30.sn	9,51	66,90	12,05	26,51	22,08	1,42
6c	20000rpm 2dk 60.sn	9,22	47,97	19,71	47,30	22,08	



Şekil 4.21: Emülsifikasyon hız ve süresinin etkisi (2.Seri) ($C_0 = 91 \text{ mg NH}_4/\text{L}$).

Çizelge 4.25 ve Çizelge 4.26 incelendiğinde 15000 rpm den sonra karıştırma süresindeki ve hızlarındaki artış amonyum giderim verimlerini düşürmektedir. Kürecik çaplarındaki azalmayla birlikte kütle transfer yüzey alanında da artış olmuştur. Ancak çürecik çaplarındaki azalma devam ettiğinde membran kalınlığı artmakta ve kütle transferi zorlaşmaktadır. Bu sebeple belli karıştırma süresi ve hızından sonra verim düşüşü yaşanmaktadır. Kürecik çaplarının 5 mikrondan küçük olması ve giderim veriminin maksimum olduğu emülsiyon oluşturma süresi ve karıştırma hızları optimum 10000 rpm ve 1 dk olarak belirlenmiştir.

4.2.8 Reaktör karıştırma hız ve süreleri

Bu çalışmada reaktör karıştırma hızlarının ve sürelerinin amonyum giderim verimine etkisi araştırılmış ve deney koşulları Çizelge 4.27’de verilmiştir.



Şekil 4.22: Karıştırma hızları ve sürelerindeki değişim çalışmasının görüntüsü.

Çizelge 4.27: Karıştırma hız ve süreleri deney koşulları.

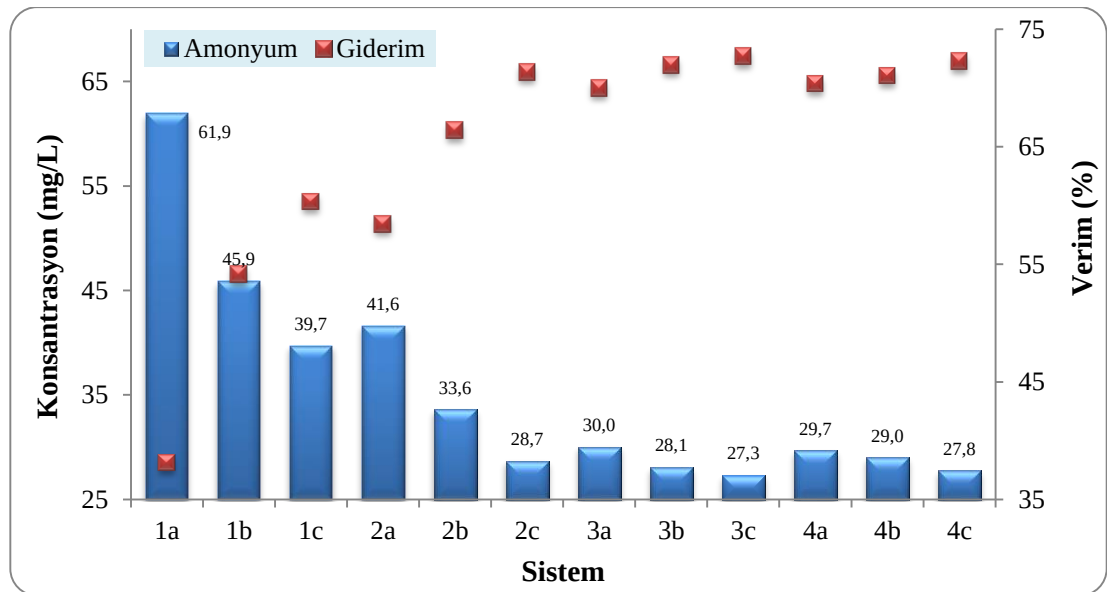
Sistem		İç Sucul Faz (mL)	Membran Faz (mL)			Dış Sucul Faz (mL)	Reaktör Karıştırma ve Emülsifikasyon Hızı (rpm)
			Mineral yağ	Toluen	SPAN80		
1	150rpm	0,36N, H ₂ SO ₄ , 15,00	6,80	12,80	0,40	NH ₄ Cl, 250	150, 10000 (1dk)
2	200rpm						200, 10000 (1dk)
3	250rpm						250, 10000 (1dk)
4	300rpm						300, 10000 (1dk)

Ekstarksiyon süresi ve karıştırma hızı kirleticinin emülsiyon kürecikleriyle temasında doğal olarakta amonyum gideriminde oldukça önemlidir. Bu hız düşük olduğunda yoğunluk farkından dolayı yukarı çıkma eğiliminde olan emülsiyon faz tam anlamıyla disperse olamadığından Çizelge 4.28 ve Şekil 4.23’te görüldüğü gibi 150 rpm karıştırma hızında amonyum giderim verimi oldukça düşüktür.

Hız arttırıldığında 250 rpm'ye kadar verim artmakta 300 rpm de sabit kalmaktadır. Ancak yüksek hızın etkisiyle parçalanmış emülsiyon kürecikleri aşırı şişerek reaktörü kaplayabilmektedir (Şekil 4.2). Köpük hacminin 300 rpm'e göre daha az olması (Şekil 4.22) verimlerinin birbirine yakın olması nedeniyle ekstraksiyon aşamasında en uygun karıştırma hızı 250 rpm olarak belirlenmiştir. Ayrıca yüksek pH değerlerinde (≥ 11) 300rpm karıştırma hızında görülen aşırı emülsiyon şişmesi 250 rpm'deki çalışmalarda görülmemiştir (Şekil 4.23).

Çizelge 4.28: Karıştırma hızları ve sürelerinin etkisi.

Sistem	pH	NH ₄ ⁺ (mg/L)	TOK (mg/L)	%NH ₄ giderimi	Köpük Hacmi (mL)	Kürecik Çapı (µm)
S Stok	10,00	100,12	0,00	0,00	0,00	
1a 150rpm 15.sn	9,55	61,93	16,95	38,14	35,34	3,57
1b 150rpm 30.sn	9,22	45,90	18,58	54,16	35,34	3,13
1c 150rpm 60.sn	8,86	39,69	16,75	60,35	35,34	
2a 200rpm 15.sn	8,94	41,60	19,97	58,45	30,92	3,57
2b 200rpm 30.sn	8,29	33,61	22,59	66,43	30,92	3,57
2c 200rpm 60.sn	6,89	28,67	15,88	71,37	30,92	
3a 250rpm 15.sn	8,18	30,02	16,32	70,02	35,34	3,57
3b 250rpm 30.sn	7,61	28,08	14,68	71,96	35,34	3,57
3c 250rpm 60.sn	7,04	27,33	16,11	72,71	35,34	
4a 300rpm 15.sn	7,94	29,68	16,59	70,36	44,17	3,57
4b 300rpm 30.sn	7,13	28,98	16,92	71,05	44,17	3,33
4c 300rpm 60.sn	7,22	27,77	17,85	72,27	44,17	



Şekil 4.23: Karıştırma hızları ve sürelerinin etkisi ($C_0 = 100 \text{ mg NH}_4/\text{L}$).

4.2.9 Atıksuyun pH değeri

Çalışmanın bu bölümünde ön deneysel çalışmada belirlenen dış sucul fazın pH 10-11 aralığındaki değişimin amonyum giderim verimindeki etkileri incelenmiştir.



Şekil 4.24: Atıksu pH değişim çalışmasının görüntüsü.

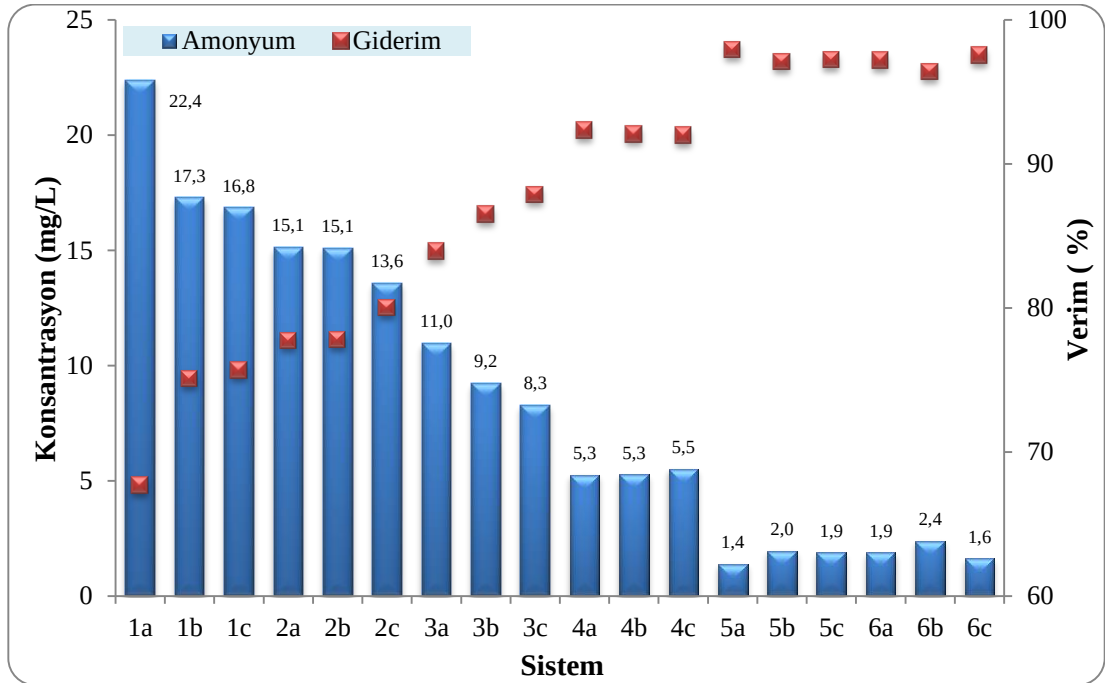
Çizelge 4.29: Atıksu pH değişim çalışmasının deneysel koşulları.

Sistem		İç Sucul Faz (mL)	Membran Faz (mL)			Dış Sucul Faz (mL)	Reaktör Karıştırma ve Emülsifikasyon Hızı (rpm)
			Mineral yağ	Toluen	SPAN80		
1	pH 10,00	0,36N, H ₂ SO ₄ , 15,00	6,80	12,80	0,40	NH ₄ Cl, 250 (pH 10,00)	250, 10000 (1dk)
2	pH 10,17					NH ₄ Cl, 250 (pH 10,17)	
3	pH 10,35					NH ₄ Cl, 250 (pH 10,35)	
4	pH 10,55					NH ₄ Cl, 250 (pH 10,55)	
5	pH 10,79					NH ₄ Cl, 250 (pH 10,79)	
6	pH 11,00					NH ₄ Cl, 250 (pH 11,00)	

pH'in etkisiyle dış sucul fazdaki amonyum iyonunun amonyağa dönüşmesi ve bu şekilde membran fazdan geçişi sağlanarak, iç sucul fazdaki asit kürecikleri içerisinde amonyumsülfat şeklinde ekstrakte edilmektedir. Dış sucul fazdaki amonyak ve amonyum yüzdeleri ortamın pH ve sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Bu oranlar (4.1), (4.2) ve (4.3) eşitliklerinden hesaplanabilmektedir.

Çizelge 4.30: Atıksu pH değerinin etkisi.

Sistem	pH	NH ₄ ⁺ (mg/L)	TOK (mg/L)	%NH ₄ giderimi	Köpük Hacmi (mL)	Kürecik Çapı (µm)
S Stok	11,00	100,01	0,00	0,00	0,00	
1a pH10 15.sn	8,55	28,83	41,23	67,71	30,92	3,57
1b pH10 30.sn	6,98	22,25	24,18	75,10	30,92	3,57
1c pH10 60.sn	6,72	21,70	17,90	75,70	30,92	
2a pH10,17 15.sn	7,56	19,47	33,50	77,75	35,34	2,78
2b pH10,17 30.sn	6,89	19,45	17,55	77,79	35,34	3,13
2c pH10,17 60.sn	6,51	17,50	18,78	80,01	35,34	
3a pH10,35 15.sn	6,72	14,11	26,03	83,96	39,76	3,33
3b pH10,35 30.sn	6,58	11,89	28,83	86,50	39,76	3,33
3c pH10,35 60.sn	6,96	10,65	25,25	87,89	39,76	
4a pH 10,55 15.sn	7,17	6,77	31,98	92,37	44,17	3,85
4b pH 10,55 30.sn	6,66	6,79	28,63	92,08	44,17	3,33
4c pH 10,55 60.sn	6,43	7,10	21,50	92,00	44,17	
5a pH 10,79 15.sn	6,59	1,79	22,20	97,95	57,43	3,33
5b pH 10,79 30.sn	6,65	2,52	30,00	97,11	57,43	3,85
5c pH 10,79 60.sn	6,46	2,41	28,83	97,24	57,43	
6a pH 11 15.sn	6,77	2,42	32,85	97,19	66,26	3,33
6b pH 11 30.sn	6,41	3,07	33,45	96,43	66,26	3,85
6c pH 11 60.sn	6,52	2,10	31,23	97,56	66,26	



Şekil 4.25: Atıksu pH değerinin etkisi (C₀= 100 mg NH₄/L).

Çizelge 4.30 ve Şekil 4.25 'teki belirtilen amonyum giderim verimleri ile Çizelge 4.31'de bu pH'lardaki % NH_3 değerleri karşılaştırıldığında amonyağa dönüşen amonyumun tamamının emülsiyon sıvı membran tekniğiyle ekstrakte edilebildiği görülmektedir. pH'ta meydana gelen artış köpük hacimlerindeki artışı da beraberinde getirmektedir (Şekil 4.24). Bu yüzden köpük hacimleri de dikkate alındığında optimum atıksu pH değeri 10,79 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.31: 22 °C 'de farklı pH değerlerindeki amonyak yüzdeleri.

pH	T	pKa	% NH_3
10,00	22,00	9,25	85,00
10,17	22,00	9,25	89,31
10,35	22,00	9,25	92,67
10,55	22,00	9,25	95,25
10,79	22,00	9,25	97,21
11,00	22,00	9,25	98,26

4.2.10 Sıcaklık

Sıcaklık amonyum iyonlarının sucul ortamda membrandan geçebilecek amonyak formuna dönüşümünde oldukça önemlidir (4.2). Ancak sucul fazın pH değerinde meydana gelen değişim sıcaklıktan daha etkindir. Çizelge 4.32'de görüldüğü gibi optimum pH değeri olan 10,79 da sıcaklığın 25 °C'den 30 °C'ye 5 °C'lik bir artışla amonyak yüzdesi yalnızca 0,7 değişeceğinden bu aşamada sıcaklığın etkisiyle ilgili deneysel çalışmalara yer verilmemiştir. Büyük hacimlerin ısıtılması veya soğutulması yüksek maliyet gerektirdiği için çevre mühendisliği alanında yapılan çalışmalarda kullanılan yöntemlerin iklim şartlarına göre gerçek tesislerde veya reaktörlerde uygulanabilirliği önemlidir.

Çizelge 4.32: pH ve sıcaklığa bağlı olarak amonyak yüzdelerinin değişimi.

pH	T(°C)	pKa	NH ₃ (%)	pH	T	pKa	NH ₃ (%)	pH	T	pKa	% NH ₃
9,00	20	9,311	32,8	10,00	20	9,311	83,0	10,79	20	9,311	96,8
9,00	25	9,155	41,2	10,00	25	9,155	87,5	10,79	25	9,155	97,7
9,00	30	9,004	49,8	10,00	30	9,004	90,8	10,79	30	9,004	98,4
9,00	35	8,858	58,1	10,00	35	8,858	93,3	10,79	35	8,858	98,8
9,00	40	8,717	65,8	10,00	40	8,717	95,1	10,79	40	8,717	99,2
9,00	45	8,580	72,5	10,00	45	8,580	96,3	10,79	45	8,579	99,4
9,00	50	8,447	78,1	10,00	50	8,447	97,3	10,79	50	8,447	99,5
9,00	55	8,318	82,8	10,00	55	8,318	98,0	10,79	55	8,318	99,7
9,00	60	8,193	86,5	10,00	60	8,193	98,5	10,79	60	8,193	99,7
9,00	65	8,072	89,4	10,00	65	8,072	98,8	10,79	65	8,072	99,8
9,00	70	7,955	91,7	10,00	70	7,955	99,1	10,79	70	7,954	99,9
9,00	75	7,840	93,5	10,00	75	7,840	99,3	10,79	75	7,840	99,9
9,00	80	7,729	94,9	10,00	80	7,729	99,5	10,79	80	7,729	99,9
9,00	85	7,621	96,0	10,00	85	7,621	99,6	10,79	85	7,621	99,9
9,00	90	7,517	96,8	10,00	90	7,517	99,7	10,79	90	7,516	99,9
9,50	20	9,311	60,7	10,50	20	9,311	93,9	11,00	20	9,311	98,0
9,50	25	9,155	68,9	10,50	25	9,155	95,7	11,00	25	9,155	98,6
9,50	30	9,004	75,8	10,50	30	9,004	96,9	11,00	30	9,004	99,0
9,50	35	8,858	81,4	10,50	35	8,858	97,8	11,00	35	8,858	99,3
9,50	40	8,717	85,9	10,50	40	8,717	98,4	11,00	40	8,716	99,5
9,50	45	8,580	89,3	10,50	45	8,580	98,8	11,00	45	8,579	99,6
9,50	50	8,447	91,9	10,50	50	8,447	99,1	11,00	50	8,447	99,7
9,50	55	8,318	93,8	10,50	55	8,318	99,3	11,00	55	8,318	99,8
9,50	60	8,193	95,3	10,50	60	8,193	99,5	11,00	60	8,193	99,8
9,50	65	8,072	96,4	10,50	65	8,072	99,6	11,00	65	8,072	99,9
9,50	70	7,955	97,2	10,50	70	7,955	99,7	11,00	70	7,954	99,9
9,50	75	7,840	97,9	10,50	75	7,840	99,8	11,00	75	7,840	99,9
9,50	80	7,729	98,3	10,50	80	7,729	99,8	11,00	80	7,729	99,9
9,50	85	7,621	98,7	10,50	85	7,621	99,9	11,00	85	7,621	100,0
9,50	90	7,517	99,0	10,50	90	7,517	99,9	11,00	90	7,516	100,0

4.2.11 Amonyum konsantrasyonu

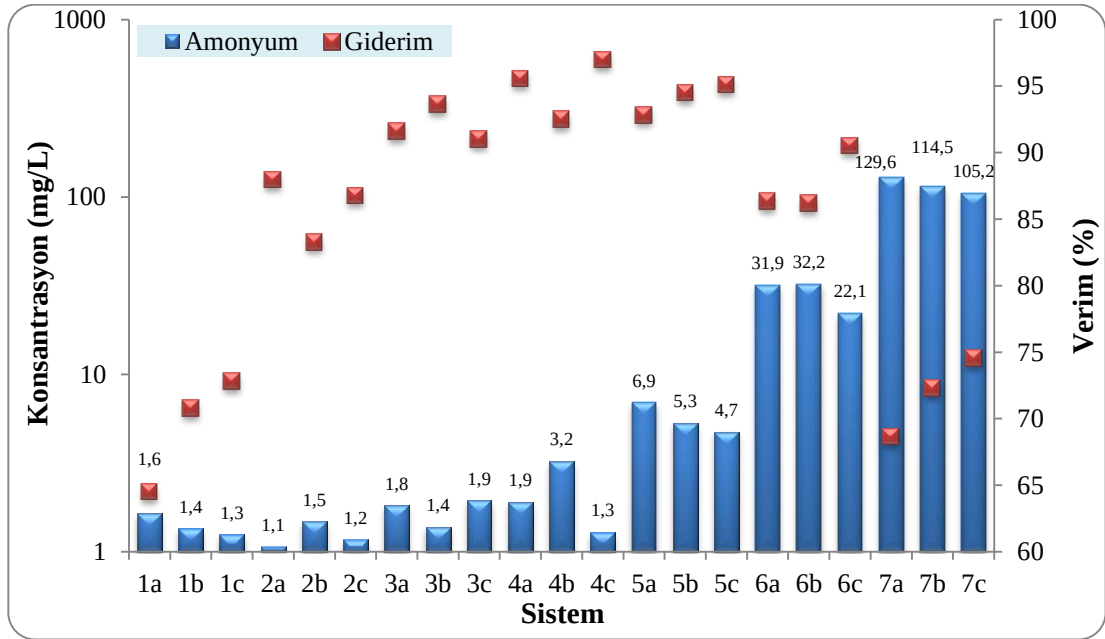
Önceki çalışmaların tamamında belirlenen optimum koşullar sağlanarak (Çizelge 4.33) mevcut emülsiyon hacmi ile giderilebilecek maksimum ve minimum amonyum konsantrasyonları belirlemek amacıyla bu çalışma yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde (Şekil 4.26 ve Çizelge 4.34) dış sucul faz kirletici konsantrasyonu 50 mg/L ve altında 1-1,5 mg/L civarına düşmektedir. 100 mg/L ve üzeri amonyum konsantrasyonlarında yüksek amonyum giderim verimi elde etmek istenirse arıtım iki veya daha fazla seri reaktörle gerçekleştirilebilir.



Şekil 4.26: Farklı amonyum konsantrasyonlarındaki çalışmanın görüntüsü.

Çizelge 4.33: Farklı amonyum konsantrasyonlarındaki çalışmasının deneysel koşulları.

Sistem		İç Sucul Faz (mL)	Membran Faz (mL)			Dış Sucul Faz (mL)	Reaktör Karıştırma ve Emülsifikasyon Hızı (rpm)
			Mineral yağ	Toluen	SPAN80		
1	5 mg/L NH_4^+	0,36N, H_2SO_4 , 15,00	6,80	12,80	0,40	NH_4Cl , 250 (pH10,79)	250, 10000 (1dk)
2	10 mg/L NH_4^+						
3	25 mg/L NH_4^+						
4	50 mg/L NH_4^+						
5	100 mg/L NH_4^+						
6	250 mg/L NH_4^+						
7	500 mg/L NH_4^+						



Şekil 4.27: Amonyum konsantrasyonu değişiminin ekisi ($C_0 = 5-9-22-43-97-234-414 \text{ mgNH}_4/\text{L}$).

Çizelge 4.34: Amonyum konsantrasyonu değişiminin ekisi.

	Sistem	pH	NH ₄ ⁺ (mg/L)	TOK (mg/L)	%NH ₄ giderimi	Köpük Hacmi (mL)	Kürecik Çapı (µm)
S1	Stok 5mg/L	10,79	4,61	0,00	0,00	0,00	
1a	5mg/L 15.sn	7,48	1,64	76,07	64,52	30,92	4,17
1b	5mg/L 30.sn	7,08	1,35	65,75	70,80	30,92	3,57
1c	5mg/L 60.sn	7,20	1,25	59,19	72,82	30,92	
S2	Stok 10mg/L	10,79	8,89	0,00	0,00	0,00	
2a	10mg/L 15.sn	7,31	1,07	30,72	87,97	35,34	3,57
2b	10mg/L 30.sn	7,16	1,48	40,39	83,28	35,34	4,17
2c	10mg/L 60.sn	7,07	1,17	38,13	86,77	35,34	
S3	Stok 25mg/L	10,79	21,71	0,00	0,00	0,00	
3a	25mg/L 15.sn	7,19	1,82	24,54	91,63	35,34	3,57
3b	25mg/L 30.sn	7,20	1,38	36,48	93,67	35,34	3,85
3c	25mg/L 60.sn	6,97	1,94	30,51	91,03	35,34	
S4	Stok 50mg/L	10,79	43,04	0,00	0,00	0,00	
4a	50mg/L 15.sn	7,20	1,91	30,13	95,58	35,34	3,85
4b	50mg/L 30.sn	6,94	3,23	37,14	92,50	35,34	4,55
4c	50mg/L 60.sn	6,94	1,29	31,29	97,01	35,34	
S5	Stok 100mg/L	10,79	96,91	0,00	0,00	0,00	
5a	100mg/L 15.sn	7,49	6,94	59,99	92,83	39,75	3,33
5b	100mg/L 30.sn	7,34	5,32	38,29	94,51	39,75	3,85
5c	100mg/L 60.sn	6,81	4,73	39,63	95,12	39,75	
S6	Stok 250mg/L	10,79	233,69	0,00	0,00	0,00	
6a	250mg/L 15.sn	8,60	31,86	39,83	86,36	53,00	3,33
6b	250mg/L 30.sn	8,60	32,23	37,96	86,20	53,00	5,56
6c	250mg/L 60.sn	7,73	22,13	28,76	90,53	53,00	
S7	Stok 500mg/L	10,79	413,58	0,00	0,00	0,00	
7a	500mg/L 15.sn	9,79	129,60	34,69	68,66	61,84	3,57
7b	500mg/L 30.sn	9,78	114,45	43,75	72,33	61,84	5,00
7c	500mg/L 60.sn	9,71	105,22	41,79	74,56	61,84	

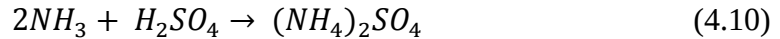
Yapılan bu çalışmada arıtım sonucunda sıfır kirletici konsantrasyonuna ulaşamadığından 5 mg/L amonyum konsantrasyonundan daha düşük 2 mg/L ve 1 mg/L kirletici konsantrasyonunda başka bir çalışma gerçekleştirilmiştir. 15. sn'de atıksudan alınan örneklerde sırasıyla 0,696 mg/L ve 0,345 mg/L amonyum kaldığı görülmüştür. Böylece sistemde meydana gelen sızmanın tam olarak engellenemediğinde atıksuda sıfır kirletici konsantrasyonuna ulaşamayacağı düşünülmektedir.

4.3 Reaksiyon Kinetiği Çalışmaları

Bir reaksiyon içinde geçen aşamaları, bu aşamaların oluş hızı ve hız üzerine reaksiyona giren maddelerin (reaktanların) ve reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin derişimlerinin (konsantrasyonlarının) ve ayrıca reaksiyona etki eden diğer etkenlerin (ısı, ılık, pH, vb) etkisi reaksiyon kinetiğiyle açıklanır. Aşağıdaki reaksiyonda (4.9),



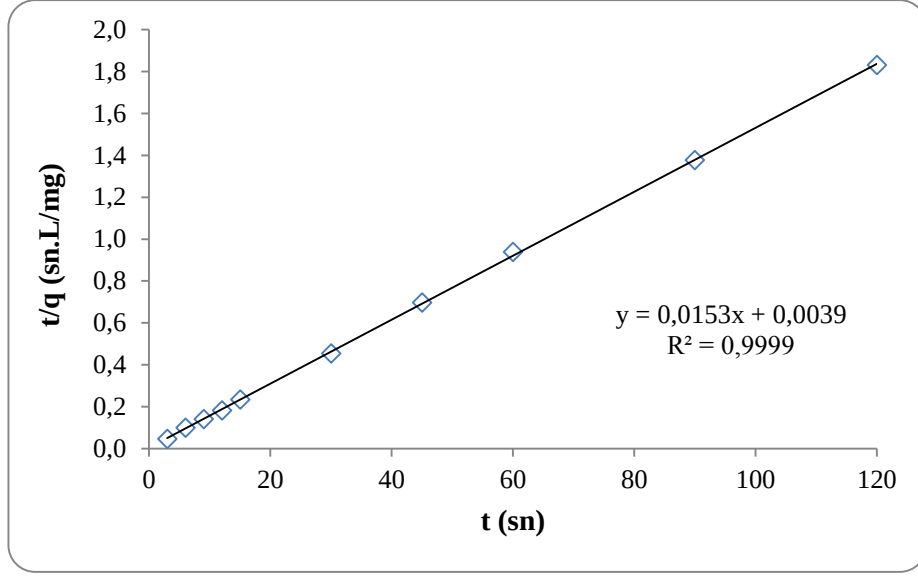
$V = k [A] [B] [B]$ veya $V = k [A] [B]^2$ ise $n = 1+2=3$ dür. Burada V: reaksiyon hızını, k: reaksiyon hız sabitini, [A] ve [B] reaksiyona giren madde konsantrasyonunu, n: reaksiyon derecesini ifade etmektedir (Acartürk, 2009). Bazı tepkimeler kinetik açıdan gerçek derecelерinden daha düşük derecelerde (psödo -derece) ele alınabilmektedir. Bu tür tepkimelerle çoğu kez hız bağıntısında yer alan maddelerden bir veya birkaçının derişiminin tepkime boyunca sabit kalması durumunda karşılaşılr. Daha çok çözücünün tepkimeye girdiği veya katalizörlerin kullanıldığı tepkimelerde psödo-dereceler söz konusudur (Saçak 1993).



ELM sistemiyle amonyumun giderildiği bu çalışmada (4.10)'da verilen reaksiyonun gerçekleştiği kabul edilmektedir (Winston Ho ve Sirkar, 1992). Bu reaksiyonun da teorik olarak derecesi 3'tür ancak yapılan deneysel çalışmada literatüre uyumlu olarak daha düşük yalancı ikinci derece olduğu ortaya konulmuştur. Elde edilen veriler ve grafik Çizelge 4.35 ve Şekil 4.28'de verilmiştir.

Çizelge 4.35: Reaksiyon kinetiği çalışmasında elde edilen sonuçlar.

Süre (sn)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	t/q	Reaksiyon Derecesi	R ²
0	75,01	0,00	0. Derece	0,1467
3	10,30	0,05	1. Derece	0,1458
6	14,05	0,10	2. Derece	0,1418
9	11,07	0,14	3. Derece	0,1350
12	9,20	0,18	Yalancı 1. Derece	0,1458
15	10,87	0,23	Yalancı 2. Derece	0,9999
30	8,88	0,45	Y = 0,0153X + 0,0039 R ² = 0,9999	
45	10,37	0,70		
60	11,06	0,94	q _e =65,35mg/L k=0,06 L/mg.sn	
90	9,62	1,38		
120	9,48	1,83		



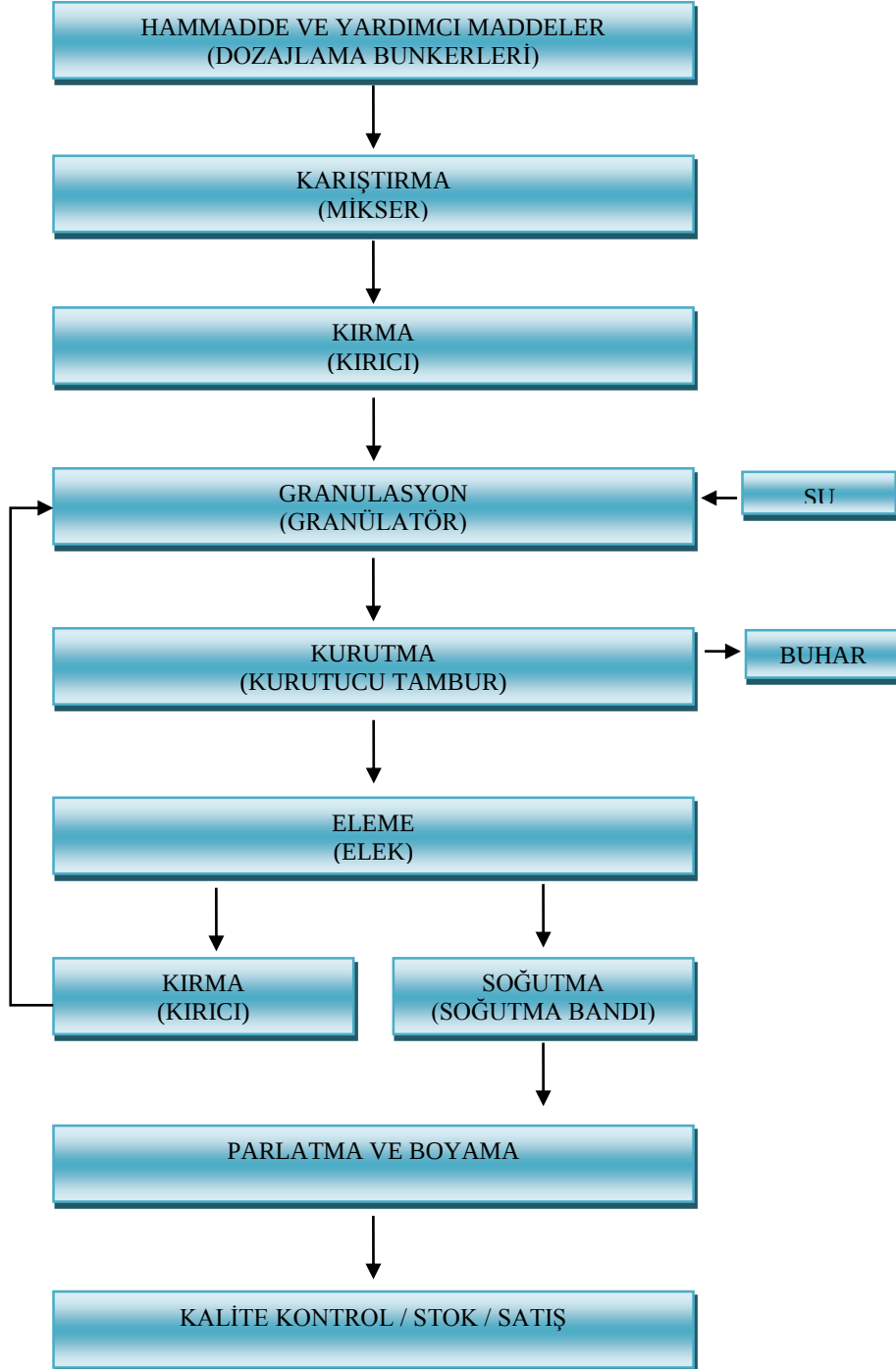
Şekil 4.28: Yalancı 2. reaksiyon derecesi grafiksel gösterimi

4.4 Gerçek Endüstriyel Atıksuda ELM Tekniğinin Kullanımı

Bu kısımda bir granül gübre üreten bir fabrikanın Şekil 4.29’da gösterilen proses akım şemasındaki gibi kurutma sırasında çıkan amonyak içeriği yüksek buhar bir kap içerisinde yoğunlaştırularak amonyak içeriği yüksek bir su elde edilmiştir. 700 mg/L amonyum içeriğine sahip bu su ELM tekniği kullanılarak arıtılmıştır.

Suyun alındığı fabrikada granül gübrenin üretimi şu şekildedir; Yurt içi ve yurt dışından hazır olarak alınan granül veya pril haldeki (% 46 N) Üre, (% 33 N) Amonyum Nitrat, Mono Amonyum Fosfat, (13.0.46) Potasyum Nitrat, (52,34)’lık MAP , (11.16)’lık Magnezyum Nitrat, (% 21 N)’lık Amonyum Sülfat, TSP (Triple Süper Fosfat), Normal Süper Fosfat, Potasyum Sülfat, 18,46 DAP Di Amonyum Fosfat ve Potasyum Sülfat dozajlama bunkerlerine konulur. Bu ürünler dozajlama bunkerlerinden belirli oranlarda alınarak oradan üretim mikserine aktarılır. Mikserde homojen hale gelen karışım kırıcıya aktarılır. Karışım kırıcılarda öğüterek toz haline getirilir. Toz halindeki karışım granül tamburuna alınır. Granül tamburunda ürüne su püskürtülerek birbirini tutması sağlanır. Granül haline gelen ürün içerisinde bulunan nemi atmak için kurutma tamburuna gönderilir. Doğal gazla çalışan bu hatta ürünün içerisinde bulunan nem atılır. Kurutulan ürün elek sistemine alınarak elenir ve elek üstü malzeme zincir kırıcıya alınıp tekrar toz haline getirilerek üretim hattına tekrar verilir. Elek altı ürün ise kurutma sırasında sıcaklığı arttığı için sıcaklığının normal

dereceye düşmesi için soğutucu bandına alınarak burada soğuk hava ile soğutulur. Son halini alan ürün parlaticı tamburuna alınarak boyama ve kalite artırıcı elementlerle kaplanması sağlanır. Kalite kontrolü yapılan nihai ürün dinlendirme silolarına alınır ve siparişe bağlı olarak ambalajlanarak piyasaya sunulur (URL-4). (Şekil 4.29).



Şekil 4.29: Granül gübre üretimi proses akım şeması



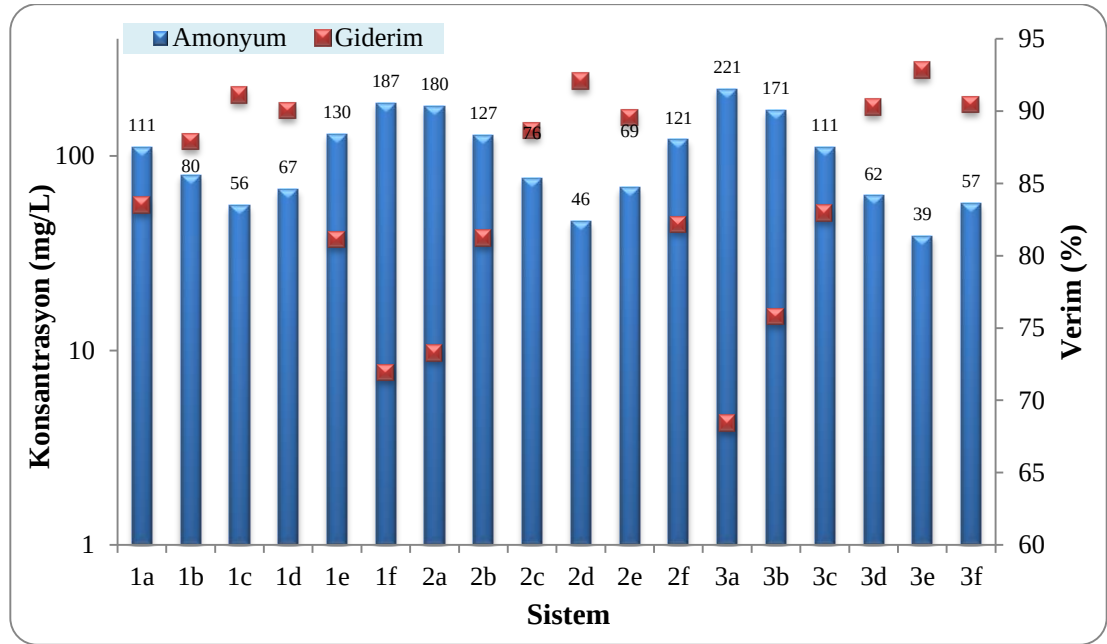
Şekil 4.30: Gerçek atıksuda amonyum giderim çalışmasının görüntüsü.

Çizelge 4.36: Gerçek endüstriyel atıksudan amonyum giderimi deney koşulları.

Sistem	İç Sucul Faz (mL)	Membran Faz (mL)			Dış Sucul Faz (mL)	Reaktör Karıştırma ve Emülsifikasyon Hızı (rpm)
		Mineral yağ	Toluen	SPAN80		
1	3,6N	3,6N, H ₂ SO ₄ , 15,00	6,80	12,80	Proses suyu, 250	250, 10000 (1dk)
2	2,6N	2,6N, H ₂ SO ₄ , 15,00				
3	1,3N	1,3N, H ₂ SO ₄ , 15,00				

Çizelge 4.37: Gerçek endüstriyel atıksudan amonyum giderimi.

Sistem	pH	NH ₄ ⁺ (mg/L)	TOK (mg/L)	%NH ₄ giderimi	Köpük Hacmi (mL)	Kürecik Çapı (µm)
S Stok	11,02	713,00	59,36	0,00	0,00	
1a 3,6 N 15.sn	9,78	110,93	48,26	83,51	44,17	3,85
1b 3,6 N 30.sn	9,37	79,55	33,39	87,89	44,17	
1c 3,6 N 60.sn	8,43	55,57	27,75	91,11	44,17	
1d 3,6 N 2.dk	6,19	67,50	39,00	90,04	44,17	
1e 3,6 N 5.dk	3,55	129,64	32,15	81,13	44,17	
1f 3,6 N 10.dk	2,93	187,24	25,96	71,94	44,17	4,17
2a 2,6 N 15.sn	10,22	180,12	22,80	73,30	35,33	
2b 2,6 N 30.sn	10,03	127,44	23,62	81,24	35,33	
2c 2,6 N 60.sn	9,52	76,42	19,10	88,68	35,33	
2d 2,6 N 2.dk	8,22	45,98	26,17	92,08	35,33	
2e 2,6 N 5.dk	4,69	68,64	27,75	89,56	35,33	5,00
2f 2,6 N 10.dk	3,43	121,19	24,84	82,17	35,33	
3a 1,3 N 15.sn	10,40	220,53	15,86	68,43	39,75	
3b 1,3 N 30.sn	10,04	171,40	21,43	75,80	39,75	
3c 1,3 N 60.sn	9,68	110,55	6,79	82,94	39,75	
3d 1,3 N 2.dk	9,00	62,36	14,63	90,27	39,75	
3e 1,3 N 5.dk	7,56	38,87	17,57	92,84	39,75	
3f 1,3 N 10.dk	6,97	57,00	19,87	90,47	39,75	



Şekil 4.31: Gerçek endüstriyel atıksudan amonyum giderimi ($C_0 = 713 \text{ mgNH}_4/\text{L}$).

Teorik olarak, 700 mg/L amonyum içeren bir sudan ELM tekniğiyle amonyum giderebilmek için optimum koşullarda 2,6 N H_2SO_4 kullanmak gerekmektedir. Bu sebeple deneylerde 1,3-2,6 ve 3,6 N H_2SO_4 kullanılmıştır (Çizelge 4.37). Şekil 4.29 ve Çizelge 4.36’ten anlaşılacağı gibi % 92-93 giderim verimi elde edilmiştir. Köpük hacimleri karşılaştırıldığında en az hacme sahip olan 2,6 N H_2SO_4 kullanımının uygun olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.38: Su kirliliği kontrol yönetmeliği tablo 14.7.a

Tablo 14. 7.a: Azot ve Diğer Nutrientleri İçeren Kompoze Gübre Üretimi

PARAMETRE	BİRİM	ANLIK NUMUNE	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	-	200
ASKIDA KATI MADDE (AKM)	(mg/L)	-	100
TOPLAM KADMİYUM	(mg/L)	-	0.5
AMONYUM AZOTU ($\text{NH}_4\text{-N}$)	(mg/L)	-	50
NİTRAT AZOTU ($\text{NO}_3\text{-N}$)	(mg/L)	-	50
FOSFAT FOSFORU ($\text{PO}_4\text{-P}$)	(mg/L)	-	35
FLORÜR (F^-)	(mg/L)	-	15
pH	-	6-9	6-9

Çizelge 4.39: Su kirliliği kontrol yönetmeliği tablo 14.7.b

Tablo 14.7.b: Sadece Azot İçeren Gübre Üretimi

PARAMETRE	BİRİM	ANLIK NUMUNE	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI KOİ)	(mg/L)	-	150
ASKIDA KATI MADDE (AKM)	(mg/L)	-	100
AMONYUM AZOTU (NH ₄ -N)	(mg/L)	-	50
NİTRAT AZOTU (NO ₃ -N)	(mg/L)	-	50
pH	-	6-9	6-9

Ayrıca çalışma sonucunda elde edilen giderim verimi ile Su kirliliği kontrol yönetmeliğinde belirtilen (Çizelge 4.38 ve Çizelge 4.39) yasal sınırların altında bir çıkış konsantrasyonu sağlanmıştır.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

ELM tekniğiyle sulardan amonyum gideriminin ön deneysel çalışmalarında taşınım mekanizmasının basit difüzyona dayalı Tip 1 taşınım olduğu, uygun çözücünün ekonomik şartlarda dikkate alındığında mineral yağ, HLB değeri göz önünde bulundurularak SPAN80'in yüzey aktif madde, sentetik atıksu hazırlamada kullanılacak amonyum kaynağının NH_4Cl ve dış sucul fazı oluşturan atıksuyun pH değerinin 10'dan büyük olması gerektiği bulunmuştur.

Emülsiyon faz hacimsel oranının kirletici giderimine olan etkisine bakıldığında emülsiyon fazı oluşturan H_2SO_4 , Mineral yağ, Toluen ve SPAN80'in aralarındaki oranları sabit tutularak toplam hacimleri değiştirilmiştir. Hacim artışına bağlı olarak karıştırma için uygulanan güç sabit olduğundan emülsiyon küreciklerinin çaplarında artış görülmüştür. Çaplardaki bu artış kütle transfer için gerekli yüzey alanının düşmesine sebep olmuştur. Emülsiyonun hacimsel oranı (ϕ_e) 0.12 ve daha büyük olduğunda giderim veriminde fazla bir değişim olmadığından 250 mL lik dış sucul faz için 35 mL emülsiyon fazın ekonomik şartlarda düşünüldüğünde yeterli olduğu görülmüştür.

İç sucul fazı oluşturacak farklı asit türlerinin etkilerini incelemek amacıyla eşit konsantrasyon ve hacimlerde H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 ve HCl kullanılmıştır. Çalışmanın bu aşamasında iyon yüklerine bağlı olarak verimler büyükten küçüğe H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl ve HNO_3 kullanıldığında elde edilmiştir. Ancak H_3PO_4 kullanıldığında artırım sonunda dış sucul fazda 30 mg/L civarında fosfat tespit edilmiştir. H_2SO_4 kullanıldığında ise dış sucul fazdaki sülfat konsantrasyonunda yine 30 mg/L artış görülmesine rağmen fosfatın nutrient etkisinden daha az etkiye sahiptir. Ayrıca H_2SO_4 kullanılmasıyla iç sucul fazda oluşacak $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ demülsifikasyonla geri kazanılabildiğinde gübre etkisiyle bitki gelişimini teşvik ettiği gibi asidik özelliğinden dolayı kireçli topraklarda dengeleme amacıyla kullanılabilmektedir. Tüm bu etkiler göz önüne alınarak iç sucul fazda H_2SO_4 kullanılmıştır.

İç sucul fazın hacimsel oranının (ϕ_i) giderim verimine olan etkisini belirlemek amacıyla Mineral yağ, Toluen ve SPAN80'in aralarındaki oranları sabit tutularak membran faz hacimleri (V_m) ve İç sucul faz hacimleri (V_i) değiştirilmiş ve toplam emülsiyon hacmi (V_e) sabit tutulmuştur. Amonyum giderim verimleri karşılaştırıldığında en yüksek verim 10/25 (iç sucul faz / organik faz) hacimsel oranında elde edilmiştir. Ancak iç sucul fazın organik faza göre daha ucuz olması ve köpük hacimlerinin daha düşük olması nedeniyle en uygun iç sucul faz / membran faz hacimsel oranı 15/20 ($\phi_i=0,42$) olarak belirlenmiştir.

Asit konsantrasyonundaki değişimin verime etkisi incelendiğinde, iç sucul faz konsantrasyonundaki artışın, dış sucul faz ile arasındaki konsantrasyon farkını arttırması nedeniyle ekstraksiyon hızı ve difüzyonu kolaylaştırması beklenmektedir. Ancak meydana gelen sızmalar artan konsantrasyonla birlikte dış sucul fazın pH değerini aniden 7'nin altına düşürmektedir. Sonucunda da membranda çözünerek iç sucul faza geçebilen amonyağı çözünemeyen ve membrandan geçemeyen amonyum iyonu formuna dönüştürmektedir. Böylece artması beklenen giderim verimi sabit kalmaktadır. 0,36 N ve daha yüksek derişimlerde H_2SO_4 kullanıldığında giderim verimlerinin birbirine yakın olması ile ortam pH'nın nötre yakın olması ve düşük derişimlerin maliyetinin az olması asit konsantrasyonunda 0,36 N seçilmesinde etkili olmuştur.

Yüzey aktif madde konsantrasyonundaki artış arayüzey gerilimini düşürerek dış sucul fazdan emülsiyon kürecikleri içerisine su geçişine neden olmaktadır. Bu geçişle birlikte köpük hacmi artmaktadır. Yapılan deneylerde % 2'den daha fazla yüzey aktif madde artışı, verimi değiştirmeden köpük hacmini arttırmakla birlikte ekstra maliyeti beraberinde getirmiştir. Bu nedenle optimum SPAN80 oranı % 2 tercih edilmiştir.

Membran faz (organik faz) % 2 yüzey aktif madde ve % 98 oranında mineral yağ ve toluenden oluşmaktadır. % 98'lik bu kısım kendi içerisinde değiştirilerek giderime etkisi araştırılmıştır. Mineral yağ oranının toluene göre aşırı artışı, viskozitenin artmasıyla emülsifikasyon işleminin başarısız olmasına ve arıtım veriminin düşmesine sebep olmuştur. Ayrıca toluenin mineral yağa göre ucuz olması 34/64'ü (mineral yağ hacmi/toluen hacmi) optimum oran olarak seçilmesine katkı sağlamıştır.

Emülsiyon küreciklerinin stabilitesini ve kütle transferi için gerekli yüzey alanını etkileyen önemli faktörlerden biriside emülsifikasyon hızı ve süresidir. Hız arttıkça kürecik çapları küçülerek yüzey alanı artmaktadır ancak membran kalınlığıda arttığından kütle transferi zorlaşmaktadır. Bu sebeple giderim veriminin maksimum olduğu emülsifikasyon süresi ve karıştırma hızları optimum 10000 rpm ve 1 dk olarak belirlenmiştir.

Reaktör karıştırma hızı kirletici ile emülsiyon küreciklerinin teması açısından önemlidir. Karıştırma hızı düşük olduğunda yoğunluk farkından dolayı membran faz yukarı doğru hareket ettiğinden atıksu ile tam bir temas olmamaktadır. Yüksek olduğunda ise küreciklerin stabilitesi bozularak aşırı şişme ve sızmalar meydana gelmektedir. Bu etkiler göz önünde bulundurularak etkin reaktör karıştırma hızı 250 rpm bulunmuştur.

Atıksuyun pH değeri, sistemde amonyum iyonunu amonyağa dönüştürülerek Amonyum Sülfat şeklide kürecik içerisinde tutulabilmesi için en önemli parametrelerden birisidir. Yapılan deneylerde köpük hacimleri de dikkate alındığında % 98’lik giderimin sağlandığı optimum atıksu pH değeri 10,79 olarak belirlenmiştir.

Büyük hacimlerin ısıtılması veya soğutulması yüksek maliyet gerektirdiği için çevre mühendisliği alanında yapılan çalışmalarda kullanılan yöntemlerin iklim şartlarına göre gerçek tesislerde veya reaktörlerde uygulanabilirliği önemlidir. Optimum pH değeri olan 10,79 da sıcaklığın 25 °C’den 30 °C’ye 5 °C’lik bir artışla amonyak yüzdesi yalnızca 0,7 değişeceğinden bu aşamada sıcaklığın etkisiyle ilgili deneysel çalışmalara yer verilmemiştir.

Reaksiyon kinetiğini belirleme çalışmasında 3 saniye gibi kısa bir sürede % 86 verim elde edilmesi sistemin işleyişinin ne kadar hızlı olduğunu ve en önemli avantajını ortaya koymaktadır. Amonyum gideriminde de reaksiyonun yalancı ikinci derece olduğu tespit edilmiştir.

Gübre endüstrine ait gerçek bir proses suyunda ELM tekniğinin uygulanabilirliğine bakıldığında %93’lük amonyum giderim verimi sağlanmıştır. Ekstraksiyon işlemi sonucunda iç sucul fazda oluşan Amonyum Sülfatın tarımda özellikle kireçli toprakları iyileştirme amaçlı kullanılabildiği göz ardı edilmemelidir.

Bu amaçla mikrodalga cihazıyla yapılan demülsifikasyon işlemi denemelerinde başarı sağlanamamıştır. Ancak literatürde yüksek voltaj uygulamasıyla rahatlıkla demülsifikasyonun gerçekleştirildiği bilinmektedir. Bu konularla ilgili daha kapsamlı çalışmalar yapılabilir.

Optimum koşullar sağlanarak mevcut emülsiyon hacmi ile giderilebilecek maksimum ve minimum amonyum konsantrasyonları belirlemek amacıyla yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde dış sucul faz kirletici konsantrasyonu 50 mg/L ve altında 1-1,5 mg/L civarına düşmektedir. 2 mg/L ve 1 mg/L kirletici konsantrasyonuna sahip atıksuda gerçekleştirilen başka bir çalışmada 15. sn'de sırasıyla 0,696 mg/L ve 0,345 mg/L amonyum kaldığı görülmüştür. Böylece 100 mg/L ve üzeri amonyum konsantrasyonlarında yüksek amonyum giderim verimi elde etmek istenirse arıtım iki veya daha fazla seri reaktörle gerçekleştirilebilir.

ELM sisteminin en önemli dezavantajlarından birisi de emülsiyon oluşturmak için kullanılan organik kimyasalların dış sucul fazda Toplam organik karbon ve Kimyasal oksijen ihtiyacı değerlerinde bir miktar artışa sebep olmasıdır. Oluşabilecek spesifik kirletici türleriyle ilgili detaylı araştırmalar yapılabilir.

Sonuç olarak toksik etkiler sebebiyle biyolojik arıtımların uygulanamadığı amonyum içeriği yüksek sularda etkin giderim verimi ve demülsifikasyon sağlandığında toprak iyileştirici olarak amonyum sülfat eldesi ELM tekniğinin kullanılabilirliğini kanıtlamaktadır.

KAYNAKLAR

- Acartürk, F., 2009. Reaksiyon kinetiği ve stabilite, Modern farmasotik teknoloji, Türkiye eczacılar birliği eczacılık akademisi yayını, Ankara.
- Ahmad, A.L., Kusumastuti, A., Derek, C.J.C. ve Ooi, B.S., 2011. Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization, Chemical Engineering Journal, 171, 870-882.
- Ahmad, A.L., Kusumastuti, A., Derek, C.J.C. ve Ooi, B.S., 2012. Emulsion liquid membrane for cadmium removal: Studies on emulsion diameter and stability, Desalination, 287,30-34.
- Alğan, E., 2009. Co-Ni içeren amonyaklı çözeltilerden kobaltın emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile ayrılması ve zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Altaş, L., 2002. Emülsiyon sıvı membran tekniğiyle sulardan kurşun giderimi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Bahloul, L., Ismail, F., Samar, M.E.H. ve Meradi, 2014. Removal of AY99 from an aqueous solution using an emulsified liquid membrane. application of plackett-burman design, Energy Procedia, 50, 1008-1016.
- Bahloul, L., Ismail, F. ve Samar, M.E.H., 2013. Extraction and desextraction of a cationic dye using an emulsified liquid membrane in an aqueous solution, Energy Procedia, 36, 1232-1240.
- Balasubramanian, A. ve Venkatesan, S., 2012. Removal of phenolic compounds from aqueous solutions by emulsion liquid membrane containing Ionic Liquid [BMIM]⁺[PF6]⁻ in Tributyl phosphate, Desalination, 289, 27-34.
- Balasubramanian, A., 2013. Removal of phenolic compounds from aqueous solution using emulsion liquid membrane containing ionic liquid, Doctoral Thesis, Anna University, Faculty of Technology, Chennai.
- Benyahia, N., Belkhouche, N. ve Jönsson, J.A., 2014. A comparative study of experimental optimization and response surface methodology of Bi(III) extraction by emulsion organophosphorus liquid membrane, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2, 1756-1766.
- Berrios, J., Pyle., D.L. ve Aroca, G., 2010. Gibberellic acid extraction from aqueous solutions and fermentation broths by using emulsion liquid membranes, Journal of Membrane Science 348, 91-98.
- Bhowal, A., Bhattacharyya, G., Inturu, B. ve Datta, S., 2012. Continuous removal of hexavalent chromium by emulsion liquid membrane in a modified spray column, Separation and Purification Technology, 99, 69-76.
- Bunge, A.L., Reed, D.L. ve Noble, R.D., 1988. Encapsulated phase leakage during emulsion liquid membrane extractions, Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, Moscow, 3, 57-60.

- Chakraborty, M., Bhattacharya, C. ve Datta, S., 2003. Effect of drop size distribution on mass transfer analysis of the extraction of nickel (II) by emulsion liquid membrane, *Colloids and Surfaces A*, 224, 65-74.
- Chanukya, B.S., Kumar, M. ve Rastogi, N.K., 2013. Optimization of lactic acid pertraction using liquid emulsion membranes by response surface methodology, *Separation and Purification Technology*, 111, 1-8.
- Chaouchi, S. ve Hamdaoui, O., 2014. Extraction of endocrine disrupting compound propylparaben from water by emulsion liquid membrane using trioctylphosphine oxide as carrier, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2133.
- Chaouchi, S. ve Hamdaoui, O., 2014b. Acetaminophen extraction by emulsion liquid membrane using Aliquat 336 as extractant, *Separation and Purification Technology*, 129, 32-40.
- Chiha, M., Hamdaoui, Q., Ahmedchekkat, F. ve Pétrier, C., 2010. Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper (II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 318-325.
- Clement, B. ve Merlin, G., 1995. The contribution of ammonia and alkalinity to landfill leachate toxicity to duckweed, *Science of the Total Environment*, 170, 71-79.
- Doğan, E.C., ve Kırılı, L., 2008. Anammox (anaerobik amonyum oksidasyon) prosesi, *Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi*, 4.2, 153-168.
- Durrant, A.E., Scrimshaw, M.D., Stratful, T. ve Lester, J.N., 1999. Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as ammonia raw material by the phosphate industry, *Environmental Technology*, 20, 749-758.
- Emerson, K., Russo, R.C., Lund, R.E. ve Thurston, R.V., 1975. Aqueous ammonia equilibrium calculation: effect of pH and temprature, *Journal of the Fisheries Research Board Of Canada*, 32, 2379-2383.
- Erickson, J.R., 1985. An evaluation of mathematical models for the effect of pH and temperature on ammonia toxicity to aquatic organisms, *Water Research*, 19, 1047-1058.
- Eyupoglu, V. ve Kumbasar, R.A., 2014. Extraction of Ni (II) from spent Cr-Ni electroplating bath solutions using LIX 63 and 2BDA as carriers by emulsion liquid membrane technique, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1927.
- Fouad, E.A. ve Bart, H.J., 2008. Emulsion liquid membrane extraction of zinc by a hollow-fiber contactor, *Journal of Membrane Science*, 307, 156-168.
- Gasser, M.S., El-Hefny, N.E. ve Daoud, J.A., 2008. Extraction of Co (II) from aqueous solution using emulsion liquid membrane, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 610-615.
- Goyal, R.K., Jayakumar, N.S. ve Hashim M.A., 2011. A comparative study of experimental optimization and response surface optimization of Cr removal by emulsion ionic liquid membrane, *Journal of Hazardous Materials*, 195, 383-390.

- Gürbüz, B., 2008. Yüksek amonyum içerikli atıksulardan nitritasyonla biyolojik filtrede amonyum giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Gürel, L., ve Büyükgüngör, H., 2006. İleri arıtmada sıvı membranlar. Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 2, 30-41.
- Hasan, M.A., Aglan, R.F. ve El-Reefy, S.A., 2009. Modeling of gadolinium recovery from nitrate medium with 8-hydroxyquinoline by emulsion liquid membrane, Journal of Hazardous Materials, 166, 1076-1081.
- Jiao, H., Peng, W., Zhao, J. ve Xu, C., 2013. Extraction performance of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane using response surface methodology, Desalination, 313, 36-43.
- Johnson, A.J., 2013. Membrane permeation from solutions, particle dispersions and particle stabilised emulsions, Doctoral Thesis, University of Hull, MChem, UK.
- Kaghazchi, T., Kargari, A., Yegani, R. ve Zare, A., 2006. Emulsion liquid membrane pertraction of L-lysine from dilute aqueous solutions by D2EHPA mobile carrier, Desalination, 190, 161-171.
- Kargari, A., Kaghazchi, T., Sohrabi, M. ve Soleimani, M., 2004. Batch extraction of gold (III) ions from aqueous solutions using emulsion liquid membrane via facilitated carrier transport, Journal of Membrane Science, 233, 1-10.
- Kiani, S. ve Mousavi, SM., 2013. Ultrasound assisted preparation of water in oil emulsions and their application in arsenic (V) removal from water in an emulsion liquid membrane process, Ultrasonics Sonochemistry, 20, 373-377.
- Kislik, V.S., 2010. Liquid membranes principles and applications in chemical separations and wastewater treatment, Elsevier, Tokyo.
- Kondo, K. ve Matsumoto, M., 1998. Separation and concentration of indium (III) by an emulsion liquid membrane containing diisostearylphosphoric acid as a mobile carrier, Separation and Purification Technology, 13, 109-115.
- Körner, S., Das, S.K., Veenstra, S. ve Vermaat, J.E., 2001. The effect of pH variation at the ammonium/ammonia equilibrium in wastewater and its toxicity to Lemna gibba, Aquatic Botany, 71, 71-78.
- Kulkarni, P.S. ve Mahajani, V.V., 2002. Application of liquid emulsion membrane (LEM) process for enrichment of molybdenum from aqueous solutions, Journal of Membrane Science, 201, 123-135.
- Kulkarni, P.S., Mukhopadhyay, S., Bellary, M.P. ve Ghosh S.K., 2002. Studies on membrane stability and recovery of uranium (VI) from aqueous solutions using a liquid emulsion membrane process, Hydrometallurgy, 64, 49-58.
- Kurama, H. ve Poetzschke, J., 2002. İçme sularından amonyum iyonlarının uzaklaştırılmasında membran filtrasyon uygulaması, Ekoloji, 11, 42, 45-48.

- Lee, C. J. ve Chan, C.C., 1990. Extraction of ammonia from a dilute aqueous solution by emulsion liquid membranes. 2. Theory and mass-transfer model, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29, 101-105.
- Lee, S.C., 2004. Comparison of extraction efficiencies of penicillin G at different w/o ratios in the emulsion liquid membrane systems with dilute polymer solutions, *Journal of Membrane Science*, 237, 225-232.
- Lee, S.C., 2011. Extraction of succinic acid from simulated media by emulsion liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 381, 237-243.
- Lee, S.C., 2013. Development of an emulsion liquid membrane system for removal of acetic acid from xylose and sulfuric acid in a simulated hemicellulosic hydrolysate, *Separation and Purification Technology*, 118, 540-546.
- Li, W.X. ve Shi, Y.J., 1993. Water permeation swelling of emulsion liquid membrane, *Separation Science and Technology*, 28, 241-254.
- Lin, S.H., Pan, C.L. ve Leu H.G., 2002. Equilibrium and mass transfer characteristics of 2-chlorophenol removal from aqueous solution by liquid membrane, *Chemical Engineering Journal*, 87, 163-169.
- Meade JW (1985) Allowable ammonia for fish culture. *Progressive Fish Culturist* 47: 135-145.
- Metcalf ve Eddy, 2004. *Wastewater engineering, treatment and reuse*, Fourth Edition, Mc Craw Hill, International Edition.
- Mohanty, K., ve Purkait, M.K., 2012. *Membrane technologies and applications*, CRC Press, Boca Raton.
- Mortaheb, H.R., Amini, M.H., Sadeghian, F., Mokhtarani, B. ve Daneshyar, H., 2008. Study on a new surfactant for removal of phenol from wastewater by emulsion liquid membrane, *Journal of Hazardous Materials*, 160, 582-588.
- Mulder A., Van de Graaf A.A., Robertson L.A. ve Kuenen J.G., 1995. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor, *FEMS Microbiology Ecology*, 16, 177-183.
- Nakano, K., Kato, S., Noritomi, H. ve Nagahama, K., 1997. Extraction of eicosapentaenoic acid ethyl ester from a model media using Ag (I)-containing o/w/o-type emulsion liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 136, 127-139.
- Nelson, N. O., Mikkelsen, R. L. ve Hesterberg, D. L., 2003. Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant, *Biosource Technology*, 89, 229-236.
- Okazaki, S., Imai, M. ve Shimizu, M., 1990. Leakage suppressing of w/o emulsion using high viscous solvent in Solvent extraction, In: Sekine T, ed. *Proceedings of the international solvent extraction conference*, New York, Elsevier science, 1487-1492.

- Pabby, A.K., Rizvi, S.S.H. ve Sastre, A.M., 2009. Handbook of membrane separations chemical, pharmaceutical, food and biotechnological applications, CRC Press, Boca Raton.
- Patterson, J.W., 1985. Industrial wastewater treatment technology, Second Edition, Butterworth Publishers, Boston.
- Peng, W., Jiao, H., Shi, H. ve Xu, C., 2012. The application of emulsion liquid membrane process and heat-induced demulsification for removal of pyridine from aqueous solutions, Desalination, 286, 372-378.
- Reynolds, T.D., ve Richards, P.A., 1996. Unit operation and processes in environmental engineering, Öğütveren, Ü.B., Second Edition, Efil Yayınevi, Ankara.
- Sabrya, R., Hafeza, A., Khedra, M. ve El-Hassaninb, A., 2007. Removal of lead by an emulsion liquid membrane Part I, Desalination, 212, 165-175.
- Saçak, M., 1993. Kimyasal kinetik, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Döner sermaye işletmesi yayınları no:17, Ankara.
- Serezli, R., ve Tabak A., 2013. Ünye bentoniti ile sulu ortamdan amonyum (NH_4^+) adsorpsiyonu, Ekoloji 22, 87, 35-42.
- Shere, A.J. ve Cheung, H.M., 1988. Effect of preparation parameters on leakage in liquid surfactant membrane systems, Separation Science and Technology, 23, 687-701.
- Sivrioğlu, Ö., 2010. Yapay sulakalanlar ve diğer yöntemlerle azot ve fosfor (N-P) gideriminin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, UÜ., Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Sulaiman, R.N.R., Othman, N. ve Amin, N.A.S., 2014. Emulsion liquid membrane stability in the extraction of ionized nanosilver from wash water, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20, 3243-3250.
- Şimşek, İ., 2011. Kimyasal çöktürme yöntemiyle sulardan amonyum giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
- Tatlı, M., B., 2006. Sıvı insan atıklarında struvit çöktürmesi ile azot geri kazanımının uygulama esasları, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Taybuğa, E.S., 2013. Çamur minimizasyonunun ve azot gideriminin birlikte gerçekleştirilebilirliği, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Teresa, M., Reis, A., de Freitas, O.M.F., Ferreira, L.M. ve Carvalho, J.M.R., 2006. Extraction of 2-(4-hydroxyphenyl) ethanol from aqueous solution by emulsion liquid membranes, Journal of Membrane Science, 269, 161-170.
- Thurston RV, Russo RC (1983) Acute toxicity of ammonia to rainbow trout. Transactions of the American Fisheries Society 112: 696-704.
- Wan, T. ve Zhang, X., 2002. Swelling determination of w/o/w emulsion liquid membranes, Journal of Membrane Science, 196, 185-201.

- Wan, Y., Wang, X., Zhu, B. ve Zhang, X., 2001. Development of a new series of polyamine-type polymeric surfactants used for emulsion liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 184, 49-57.
- Winston Ho, W. S. ve Sirkar, K. K., 1992. *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Weiner, E., R., 2007. *Applications of environmental aquatic chemistry, A practical guide*, Second edition, CRC press.
- Yan, J. ve Pal, R., 2001. Osmotic swelling behaviour of globules of w/o/w emulsion liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 190, 79-91.
- Yan, J. ve Pal, R., 2003. Isotonic swelling behaviour of w/o/w emulsion liquid membranes under agitation, *Journal of Membrane Science*, 213, 1-12.
- Yordanov, B. ve Boyadzhiev, L., 2004. Pertraction of citric acid by means of emulsion liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 238, 191-197.
- URL-1 < <http://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium>>, alındığı tarih: 16.12.2014.
- URL-2 <http://www.toros.com.tr/Ürünler/BitkiBesleme/KlasikGübreler/AS%28Amonyum_Sülfat%29.aspx>, alındığı tarih: 22.12.2014.
- URL-3 <http://www.gubretas.com.tr/TR/PRODUCTS/pro_detay.asp?gId=1&fId=42>, alındığı tarih: 22.12.2014.
- URL-4 <http://www.csb.gov.tr/db/ced/editordosya/ALP_GUBRE_AS_%20CED_BASVURU_DOSYASI.pdf>, alındığı tarih: 22.12.2014.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : İsmail ŞİMŞEK

Doğum Tarihi ve Yeri : 1983 / Ankara

E-posta adresi : İsmailsimsek@aksaray.edu.tr

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Aksaray Üniversitesi / 2007

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi / 2011

Doktora : Aksaray Üniversitesi / 2015