



Sıvı Membran Sistemleriyle Kadmiyum Gideriminde Kullanılan Taşıyıcılar

The Carriers Used in Removing Cadmium by Liquid Membrane Systems

Süreyya Altın

Bülent Ecevit Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Zonguldak, Türkiye

Öz

Ağır metallerin atıksulardan giderilmesi ve/veya geri kazanılarak yeniden endüstriyel döngüye dâhil edilmesi üzerinde önemle durulan konular arasındadır. Ancak ağır metallerin geri kazanımı için kullanılan klasik ayırma yöntemleri, metallerin seçici olarak geri kazanımını gerçekleştirilememektedir. Bu nedenle, son yıllarda metallerin seçici olarak ayrılmasını sağlayabilecek bir yöntem olan sıvı membranlar ile ilgili çalışmaların sayısı hızla artmıştır.

Bu çalışma kapsamında seyreltik atıksulardan kadmiyum giderilmesi için sıvı membran sistemlerinde sıkça kullanılan taşıyıcılar incelenmiştir. Sıvı membran sistemlerindeki metal/taşıyıcı komplekslerinin oluşum mekanizması, taşıyıcının kimyasal özelliklerinin ve taşıyıcı derişiminin taşınma etkisi, kullanılan solventin taşıyıcı ile uyumu gibi faktörler her bir taşıyıcı için ayrı ayrı incelenerek ortaya konmuştur. Bu çalışmanın kadmiyum benzeri metallerin sıvı membran sistemleriyle seçici olarak ayrılması konusunda çalışma yapacak araştırmacılara taşıyıcı belirlemede ve sistem koşullarına karar vermede yardımcı olacağı ümit edilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Destekli sıvı membran, Kadmiyum giderimi, Taşıyıcı

Abstract

In the recent years, separation and/or recovery of heavy metals from wastewater for reusing industries have been an important research field that attracting interest of researchers. The conventional methods used for heavy metal removal from wastewater cannot provide separation with a high selectivity for metals. Therefore, in the last years, the studies interest on liquid membranes that metal separation with chemical selectivity can be performed have increased.

In this study, the carriers used in the former studies including removal of cadmium from wastewater using liquid membrane systems were investigated. Formation mechanism of carrier/metal complexation reactions, effects of carrier's chemical properties and carrier concentration on the metal transportation, and concordance of carrier/solvent combinations in the liquid membrane have been explained for each carrier by using of the former studies. This study will be helpful in selection of the carriers and decision of system conditions to researchers planning a research about separation of metals like cadmium by using liquid membrane systems.

Keywords: Supported liquid membrane, Cadmium, Carrier

1. Giriş

Endüstriyel atıksularda kadmiyum iyonuna (Cd^{2+}) oldukça sık rastlanmaktadır. Boya, kaplama, elektronik ve seramik gibi birçok endüstriden kaynaklanabilen kadmiyum sucul ortamlardaki organizmalar için oldukça toksiktir. Ayrıca kadmiyumun insan sağlığı üzerine de oldukça ciddi etkileri söz konusudur (Alonso vd. 2006, Nowier vd. 2000, He vd. 2000). Bu nedenle kadmiyumun alıcı sulara deşarjı için belirlenmiş limit değerler oldukça düşüktür. Ancak bu

endüstrilerin atıksuları sucul ekosistemlere yoğun şekilde deşarj edilmektedir. Sonuçta atıksulardan kadmiyumun geri kazanılması ve arıtılması bilimsel ve teknolojik açıdan önem kazanmıştır (Fontas vd. 2006).

Ağır metallerin atıksulardan giderilmesi için kimyasal çöktürme, solvent ekstraksiyonu, membran prosesleri, ters osmoz, buharlaştırma, elektroliz ve iyon değişimi gibi teknikler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu tekniklerin metal geri kazanım kapasitesi yetersiz ve pahalıdır (Xu ve Liu, 2008) Son yıllarda, kadmiyum gibi toksik metal iyonlarının sucul ortamlardan seçici olarak giderilmesi ve/veya geri kazanılması için sıvı membran prosesleri önemle üzerinde durulan yöntemlerdendir. Sıvı membranlar; solvent

*Sorumlu yazarın e-posta adresi: sureyyaaltin@beun.edu.tr

ekstraksiyonu ile metal ayırma proseslerini tek adımda gerçekleştiren sistemlerdir. Sıvı membran sistemleri metal ekstraksiyonu için kompleksleştirici içeren bir solventten oluşur. Organik solvent içinde çözünen ve ayrılmak istenilen iyonun besleme çözeltisinden sıyırma çözeltisine taşınmasını kolaylaştıran kompleksleştirici organik bileşikler taşıyıcı (carrier) olarak adlandırılır. Membranların sulu çözeltilere karşı kararlılığını sağlamak amacıyla boşluklu bir polimere doldurulması ile destekli sıvı membran sistemleri oluşturulmuştur.

Sıvı membranların bulk, emülsiyon ve destekli olmak üzere üç farklı uygulama şekli bulunmaktadır. Bu uygulamaların verimi metalin taşınımında kullanılan ve taşıyıcı olarak isimlendirilen kompleksleştirici maddeler ile doğrudan ilişkilidir. Kullanılan taşıyıcının geri kazanılmak istenilen metale ilgisinin fazla olması kimyasal seçiciliğini artırmaktadır. Bu nedenle aslında her metal kendi taşıyıcısına ihtiyaç duymaktadır.

Destekli sıvı membran (DSM) sistemlerinde metal taşınımı aşağıdaki adımları içermektedir.

- Besleme fazı/membran arayüzünde taşıyıcı-metal kompleksi oluşur.
- Oluşan kompleks membran boyunca taşınır.
- Membran/sıyırma fazı arayüzünde kompleks bozunur.
- Taşıyıcı serbest kalır.

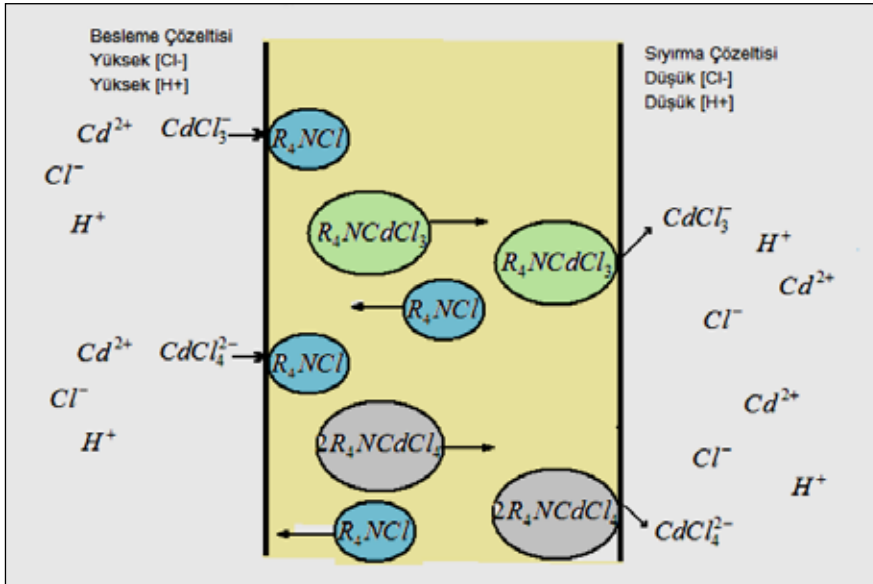
Şekil 1'de yüksek klorür içeren bir çözeltilerden Cd^{2+} iyonlarının taşınım adımları verilmiştir. Bu sistemde taşıyıcı

olarak kuaterner amonyum tuzu (R_4NCl) kullanılmıştır (Altın vd. 2011).

Bu adımların her birinin istenilen verimde gerçekleşmesi, kullanılan taşıyıcının sistemdeki diğer bileşenler ile uyumu ile yakından ilgilidir. Normalde sıvı membran sistemlerinde ayrılmak istenilen her madde kendine özel taşıyıcıya ihtiyaç duyar. Ancak uygulamalarda bu durum her koşulda sağlanamayabilir. Bu nedenle, sıvı membran sistemleri için büyük ölçekli uygulamalar öncesi laboratuvar ortamında farklı kompleksleştiricilerin denenmesi ve her biri için taşınım mekanizmalarının açıklanması gereklidir.

Bu çalışma kapsamında öncelikle sıvı membranlar ile kadmiyumun ayrılması için kullanılabilecek taşıyıcılar ve özellikleri verilmiş, taşıyıcıların taşınım mekanizmaları açıklanmıştır. Ayrıca su ortamlarından sözkonusu taşıyıcılar kullanılarak kadmiyum giderimi ve geri kazanımı üzerine yapılan çalışmalar incelenmiş, çalışmalarda rapor edilen sonuçlar ve yorumlar ortaya konmuştur. Son olarak kadmiyumun destekli sıvı membran sistemleri ile gideriminde kullanılan taşıyıcıların farklı koşullardaki davranışları verilmiştir.

Kadmiyumun destekli sıvı membranlarda farklı taşıyıcılar kullanılarak giderilmesi üzerine birçok çalışma bulunmaktadır (Çizelge1). Önceki çalışmalarda en çok karşılaşılan taşıyıcılar organofosforik bileşikler ve amin bileşikleridir. Son yıllarda birçok kompleksleştiriciyi içeren yeni türlerin sentezlendiği bilinmektedir. Bunun amacı farklı organo kompleksleştiricilerin olumlu etkilerinin optimize edilmesidir. $Cd(II)$ 'nin destekli sıvı membranlarda taşınımı için farklı oranda organofosforik bileşikler içeren (CYANEX gibi) taşıyıcılar ile yapılan çalışmalar dikkat çekmektedir.



Şekil 1. Destekli Sıvı Membranda Cd^{2+} iyonlarının bir kuaterner amonyum tuzu ile taşınması.

Çizelge 1. Organofosforik bileşiklerin ve amin bileşiklerinin Cd (II) taşınımında kullanıldığı bazı çalışmalar.

Taşıyıcı	Çözücü	Besleme çözeltisi	Sıyırma çözeltisi	Kaynak
Organofosforik bileşikler				
TBP	Sikloheksan	Yüksek derişimde NaCl çözeltisinde Cd(II)	EDTA	Nowier vd. 2000
Cyanex 921	Ksilene	2 M HCl içinde 0.1 M Cd(II)	Asit çözeltileri	Choi vd. 2014
Cyanex 923	Toluen	2 M HCl içinde 0.001 mol Cd(II)	0.1 M HCl	Gupta vd. 2001
Cyanex 923	Solvesso100	3 M NaCl içinde 0.01 g/L Cd(II)	Distile su	Alguacil ve Tayibi 2005
Cyanex 923	Ksilen	100 g/L HCl içinde 0.89 10 ⁻³ M Cd(II)	Distile su	Alguacil ve Navarro 2001
Cyanex 923	Exxsold100	1 M HCl içinde 1 g/mol Cd(II)	Distile su	Rathore vd. 2009
Cyanex 923	Solvesso100	5 M HCl içinde 10 mg/L Cd(II)	Distile su	Rodriguez, vd. 2005
Cyanex 923	Solvesso100	5 M HCl içinde 20 mg/L Cd(II)	Distile su	Alonso vd. 2006
D2EHFA ve TOPO	Kloroform	10 ⁻¹ M Cd(II) çözeltisi	Distile su	Azzoug vd. 2014
D2EHFA	Kerosen	1.014 mol/m ³ Cd (II) çözeltisi	0.9 M H ₂ SO ₄	Parhi vd. 2009
D2EHFA	Kerosen	35 g/L NaCl içinde 1 mg/L Cd(II)	0.3 M HNO ₃	Irigoyen vd. 2006
D2EHFA, M2EHFA	Kerosen	8.9 10 ⁻⁴ M Cd(II)	Distile su	Kazemi vd. 2012
Amin bileşikleri				
Tri-n-oktil amin	Karbon tetraklorür	NaCl veya HCl içinde 8.9 10 ⁻⁴ M CdCl ₂ ·2.5H ₂ O	CH ₃ COONH ₄ ⁺	He vd. 2000
Tri-n-oktil amin	Kerosen içinde Oktanol	100 mg/L Cd(II); 0.1 M HCl; 0.4 M NaCl	0.5 M CH ₃ COONH ₄ ⁺	Gu vd. 2006
Tri iso oktilamin	Toluen	117 mg/L Cd(II)	NaOH	Mortaheb vd. 2010
Alamin 304	Kerosen	0.1 M HCl'de 1.8 mM Cd(II)	CH ₃ COONH ₄ ⁺	Breembroek vd. 1998
Aliquat336	Dekalin	1 M NaCl içinde 3 mg/L Cd(II)	0.05 M NaNO ₃	Fontas 2006
Aliquat336	Toluen	2 M HCl içinde 100 mg/L Cd(II)	0.06 M EDTA	Altin vd. 2011
Aliquat336	Selüloz triasetat polimer bazlı (PIM)	1 M NaCl içinde 0.1 mM Cd(II)	HClO ₄	Annane vd. 2015
DC18C6	Diklorometan	6 M HCl içinde 0.001 M Cd(II)	Distile su	Yaftian vd. 2005

2. Destekli Sıvı Membranda Kadmiyum Taşınım İçin Kullanılan Taşıyıcılar

2.1. Organofosforik bileşikler

Bu bileşikler çoğunlukla metallerin solvent ekstraksiyonunda kullanılmaktadır. Tercih edilmelerinin nedeni yüksek lipofiliteye ve polariteye sahip olmalarıdır. Bu bileşiklerin içerdiği dipolar fosfor/oksijen bağları metallerin bağlanmasına imkân verir. Yine içerdikleri oktil grupları kerosen gibi düşük polaritedeki solventlerde çözünmesini sağlar. Sıvı

membranlarda Cd(II) giderimi için yaygın olarak kullanılan organofosforik bileşikler; " D2EHFA (Di 2-etilheksil fosforik asit), TOPO (Trioktil fosfinoksit), TBP (Tribütül fosfat) ve CYANEX 923 olarak sıralanabilir. Bunlardan D2EHFA fosforik asit, diğerleri çözünebilir organofosforik bileşiklerdir. Asit bileşikleri ve çözünebilir bileşikler farklı taşınım mekanizmalarına sahiptir.

Kadmiyum ve fosforik, fosfonik ve fosfinik asitler arasındaki kompleks oluşumu bir kaç adımdan oluşmaktadır (Parhi vd. 2009);

- Non-polar solventlerde dimer olarak bulunan organofosforik asit bileşiklerinin monomere dissasyonu (ayrılması);



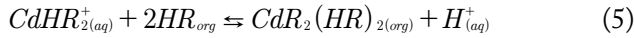
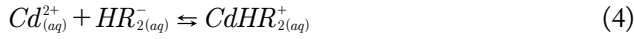
- Oluşan monomerlerin arayüzey/organik ortam arasında dağılması;



- Arayüzeyde monomerlerin asit disasyonu;



- İyonize olan ekstraktant ile nötral $CdR_2(HR)_{2(org)}$ kompleksinin oluşumu;



Genel reaksiyon aşağıdaki şekilde yazılabilir.



Genel reaksiyon dikkate alınarak ekstraksiyon sabiti (K_e) aşağıdaki gibi belirlenebilir.

$$K_e = \frac{[CdR_2(HR)_{2(org)}][H^+_{(aq)}]}{[Cd_{(aq)}^{2+}][HR]_2^2} \quad (7)$$

Kadmiyumun besleme ile organik faz arasındaki değişimi aşağıdaki gibi ifade edilir.

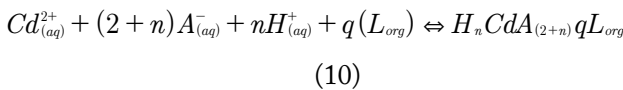
$$D_{Cd} = \frac{[CdR_2(HR)_{2(org)}]}{[Cd_{(aq)}^{2+}]} \quad (8)$$

Eşitlik (8) eşitlik (7) 'de yerine yazılırsa ekstraksiyon denge sabiti aşağıdaki hali alır.

$$K_e = \frac{D_{Cd}[H^+]}{[(HR)_{2(org)}]^2} \quad (9)$$

Fosforik asit türevlerinin kullanıldığı sistemlerde etkili taşınım mekanizması, taşıyıcının protonları ile metal iyonunun yer değiştirmesidir. Bu nedenle ayırma işlemi sırasında besleme ve sıyırma çözeltilerinin arasındaki pH farkının uygun aralıkta tutulması ile taşınım sağlanabilir (Azzoug vd. 2014).

Cd(II) ile çözünebilir organofosforik bileşikler arasındaki kompleksleşme mekanizması ise aşağıdaki gibi ifade edilebilir.



Burada; n=0,1,2'dir. L ise ekstraktantı gösterir. Reaksiyon bileşenlerinin organik fazda ideal davrandığı ve sabit aktivite

katsayısına sahip olduğu varsayılırsa, Reaksiyon (10) için aşağıdaki denge sabiti yazılabilir;

$$K_e = \frac{[H_nCdA_{(2+n)}qL_{org}]}{[Cd_{(aq)}^{2+}][A_{(aq)}^-]^{(2+n)}[H^+_{(aq)}]^n[L]_{org}^q} \quad (11)$$

Kadmiyumun besleme ile organik faz arasındaki değişimi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$D_{Cd} = \frac{[H_nCdA_{(2+n)}qL_{org}]}{[Cd_{(aq)}^{2+}]} \quad (12)$$

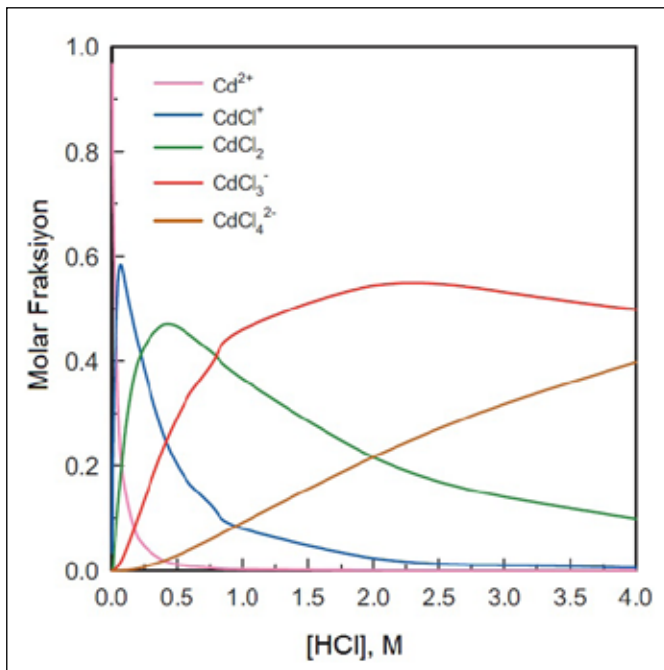
Bu eşitlik Eşitlik (11)'de yerine yazılırsa, ekstraksiyon sabiti belirlenmiş olur.

$$K_e = \frac{D_{Cd}}{[A_{(aq)}^-]^{(2+n)}[H^+_{(aq)}]^n[L]_{org}^q} \quad (13)$$

Destekli sıvı membranlarda organofosforik taşıyıcılar kullanılarak Cd(II) giderimi ile ilgili yapılan çalışmalarda elde edilen bazı bulgular aşağıda verilmiştir.

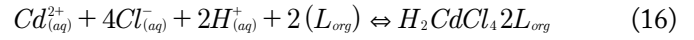
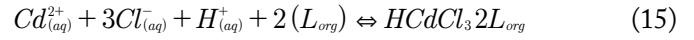
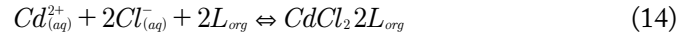
- Deniz suyundan kadmiyumun ön zenginleştirilmesi sırasında D2EHPA'nın seçici bir ekstraktant olmamasından dolayı ortamdaki Ca(II) ve Mg(II) iyonlarının kadmiyum taşınımını olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Çalışmada Ca(II) ve Mg(II) iyonları sitrik asit ile maskelenerek etkisi azaltılmıştır. Bu şartlarda deniz suyundan %37 oranında Cd(II) zenginleştirme derişimi elde edilebilmiştir (Irigoyen vd. 2006). Cd^{2+} -D2EHPA kompleksinin kompleksleşme sabiti $K_e = 2,53 \cdot 10^{-9}$ olarak belirlenmiştir (Parhi vd. 2009).
- Sulardan kadmiyum giderimi için D2EHPA diğer bir organofosforik asit olan M2EHPA (Mono 2-etilhekzil fosforik asit) ile karşılaştırıldığında, M2EHPA'nın daha verimli olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni M2EHPA'nın viskozitesinin daha düşük olması olarak rapor edilmiştir (Peydayesh vd. 2013).
- Çinko ve kadmiyumun su ortamından ayrılması için yapılan bir çalışmada (Peydayesh vd. 2013) optimum şartlar altında taşıyıcıya göre ayırma veriminin M2EHPA-D2EHPA karışımı > D2EHPA > CYANEX302 olarak sıralandığı belirlenmiştir.
- TBP, TEHP (Trietilhegzilfosfat), TOPO (Trioktifosfinoksit) ve D2EHPA kullanılarak kadmiyum ve kurşunun ayrılması işlemlerinde kadmiyumun diğer taşıyıcılarla karıştırılarak kullanılmasının taşınım verimini azalttığı belirlenmiştir. pH 1 ve pH 2'de yapılan çalışmalarda D2EHPA ve TOPO'nun tek başına kurşun ve kadmiyum için mükemmel bir taşıyıcı olduğu belirtilmiştir (Azzoug vd. 2014).

- CYANEX 923 asidik veya nötral pH değerlerinde klorür içeren ortamlardan kadmiyumun ekstraksiyonu için mükemmel bir taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Rathore vd. 2009). CYANEX923 ekstraktantı dört fosfinoksin karışımıdır. Genel formülü; R_3PO (%80,5), $R_2R'PO$ (%37,5), RR'_2PO (%30,4), R'_3PO (%16,1) ve molekül ağırlığı 348 g/mol'dür. Buradaki R grubu $CH_3(CH_2)_7$ ve R' grubu ise $CH_3(CH_2)_5$ 'dir (Wisniewski ve Pierzchalska 2005). Yapılan bazı çalışmalar bu taşıyıcının diğer fosforik taşıyıcılardan daha iyi olduğunu göstermiştir. Cyanex923 ile yapılan çalışmada sıvı membranda asit taşınımının daha az olduğu belirlenmiştir.
- Klorür içeren ortamlarda Cd(II) ortamın PH değerine bağlı olarak farklı türler oluşturur. Şekil 2'de bu türler ve klorür derişimine bağlı olarak bu türlerin değişimi verilmiştir(Choi vd. 2014). Şekil 2'den de görüleceği üzere Cyanex 923'ün Cd(II) taşınımında asit ortamdaki H^+ derişimi arttıkça taşınım verimi artmaktadır. Nötral ortamlarda için klorür derişimi arttıkça yine taşınım artmaktadır. H^+ derişimin artması nötral ekstrakte edilebilen türlerin oluşumunu sağladığından, klorürün derişiminin artması ise kadmiyumun klorür türlerinin oluşumunu sağladığından taşınım verimi artmaktadır. Her iki durumda verim artışının bir üst sınırı bulunmaktadır (Rodriguez vd.2005, Rathore vd. 2009).



Şekil 2. Farklı HCl derişimlerinde Cd(II) türlerinin dağılımı (Choi vd. 2014).

CYANEX923 kullanılan destekli membran sistemlerinde taşınımın ortamın H^+ ve Klorür değerine göre oluşan kompleks formlarının aşağıdaki gibi olduğu tahmin edilmektedir (Rodriguez vd. 2005).



2.2. Amin Bileşikleri

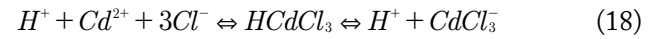
Kadmiyumun sulu ortamlardan destekli sıvı membranlarla taşınımı için kullanılan önemli taşıyıcı türlerinden biri de organik amin bileşikleridir. Bu amaçla en çok kullanılan amin bileşikler; Alamine336 (Trioktidesilamin), TOA (Trioktilamine) ve Aliquat336 (Metilkaprilamonyum klorür)'dir. Bunlardan ilk iki tersiyer aminler üçüncüsü ise kuaterner amonyum tuzudur.

Tersiyer aminlerin (R_3N) ve kuaterner aminlerin (R_4N) destekli sıvı membranlarda Cd(II) taşınım mekanizması aşağıda verildiği gibidir (He vd. 2000, Altın vd. 2011)

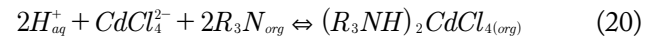
- $CdCl_2$ öncelikle sulu fazda iyonize olur.



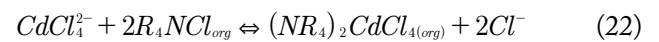
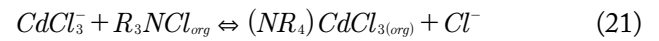
- Sonra ortamın asit ve klorür içeriğine göre iyonize Cd(II) kompleksleri oluşur;



- Besleme- membran arayüzeyinde üçüncül aminler sadece $CdCl_4^{2-}$ kompleksi ile tepkimeye girer.



- Kuaterner aminlerin taşınım mekanizması iyon değişimine dayandığı için taşıyıcı hem $CdCl_3^-$, hem de $CdCl_4^{2-}$ kompleksi ile tepkimeye girebilir.



Her iki kadmiyum kompleksi ile tepkime verebildiği için ayırma işlemlerinde, kuaterner amonyum tuzlarının kullanılması kaynak çözeltide uygun pH ve klorür içeriği olması durumunda oldukça verimli olabilir (Altın vd. 2011).

Destekli sıvı membran sistemlerinde amin bileşikler kullanılarak Cd(II) giderimi ile ilgili yapılan çalışmalarda elde edilen bazı bulgular ise aşağıda verilmiştir.

- Tersiyer aminler sulu çözeltilerden kadmiyumun nötral kompleksleri ile tepkimeye girerek taşınımı gerçekleştirir. He vd. (2000) tarafından yapılan TNOA (tri-n-oktil amin) ile yapılan bir çalışmada Membran Sıyırma arayüzeyinde aşağıdaki reaksiyon tanımlanmıştır.



- Kuaterner amonyum tuzlarından Aliquat336 kullanılarak yapılan çalışmada (Altın vd. 2011) sıyırma çözeltilinde EDTA kullanarak asit çözeltilisinden kadmiyum taşınımı gerçekleştirilmiştir.
- Fontas vd. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, hollow fiber membranda Aliquat336 kullanılarak deniz suyundan kadmiyum özenleştirilmesi başarılmıştır.

3. Sonuç ve Değerlendirmeler

Bu çalışmada destekli sıvı membranlar kullanılarak kadmiyum giderimi veya kazanılması ile ilgili birçok çalışma incelenmiş olup, öncelikle bu çalışmalarda verilen işletme koşulları (taşıyıcı özellikleri, besleme ve sıyırma çözeltisi özellikleri ve derişimleri gibi) özetlenmiştir. Ayrıca taşıyıcı olarak en fazla kullanılan ekstraktantlar olan organofosforik bileşikler ve amin bileşiklerinin sulu ortamlardan kadmiyum taşınım mekanizmaları verilmiştir.

Organofosforik bileşikler asit veya oksit olarak iki türde kullanılmaktadır. Asit taşıyıcılar kadmiyumun nötral komplekslerini, dimerleri yardımıyla bağlayarak taşırlar. Bu bağlanma sırasında oluşan H^+ iyonları ortamın pH değerinin bir miktar azalmasına neden olabilir. Fosfin oksit bileşiklerinde ise kadmiyumun sulu ortamda ortamın klorür ve H^+ içeriğine göre oluşan kompleksleri ile taşınım gerçekleşir. Bu durumda kullanılan fosfin oksidin taşıyabileceği kompleks türlerin oluşmasında ve taşınım veriminin iyileştirilmesinde ortamın H^+ ve klorür içeriği önemlidir.

Amin bileşikler olarak üçüncül ve dördüncül aminler tercih edilmektedir. Tersiyer aminler olarak nötral bir taşınım gerçekleştirirken, kuaterner aminler iyon değişimine dayalı bir taşınım gerçekleştirir. Sulu fazda oluşan $CdCl_3^-$ ve $CdCl_4^{2-}$ kompleksleri ile kuaterner amonyum tuzunun anyonu olan Cl^- yer değiştirerek taşınım meydana gelir.

Hem organofosforik, hem de amin bileşiklerinin destekli sıvı membran sistemlerinde $Cd(II)$ taşınımı için başarılı bir şekilde kullanıldığı görülmektedir. Önceki çalışmalar incelendiğinde taşıyıcının derişiminin artması ile taşınımın belirli

bir değere kadar arttığı belirlenmiştir. Bu artışın azalması ve durması taşıyıcının ortamın viskozitesini artırmasına bağlanmaktadır. Destekli sıvı membran sistemlerinde kadmiyum giderimi için, taşıyıcı seçimi yapılırken sulu ortamda kadmiyumun bulunma şeklinin sulu ortamın asit özelliğinin kullanılan taşıyıcının taşınım mekanizmasına uygun olması gereklidir. Taşıyıcının içinde çözüldüğü solventin, taşıyıcının ve oluşan taşıyıcı-kadmiyum kompleksinin taşınımına uygun olması da viskozitenin kontrolü için önemlidir. Sıvı membranlar ile kadmiyum taşınımında taşıyıcı olarak amin bileşikler kullanıldığında membran solventi olarak genellikle toluen, organofosforik bileşikler kullanıldığında ise kerosen kullanılmaktadır.

Sıvı membran ve destekli sıvı membran sistemlerinde çalışma yapılırken öncelikle kadmiyumun hangi formda taşınabileceğine karar verilmeli, sonra istenilen kadmiyum formunun oluşabileceği uygun besleme çözeltisi özellikleri ayarlanmalı ve taşıyıcı seçilmelidir. Çözeltide diğer metallerin bulunması taşınım verimini olumsuz etkileyebilmektedir. Bu durumda taşınmak istenen türün dışındakilerin baskılanması faydalı olabilir.

4. Kaynaklar

- Alguacil FJ., Navarro, P. 2001.** Permeation of cadmium through a supported liquid membrane impregnated with CYANEX 923. *Hydrometallurgy*, 61: 137-142
- Alguacil, FJ., Tayibi, H. 2005.** Carrier-facilitated transport of Cd(II) from a high-salinity chloride medium across a supported liquid membrane containing Cyanex 923 in Solvesso 100. *Desalination*, 180: 181-187.
- Alonso, M., Lopez-Delgado, A., Sastre, AM., Alguacil, FJ. 2006.** Kinetic modelling of the facilitated transport of cadmium(II) using cyanex 923 as ionophore. *Chem. Eng. J.*, 118: 213.
- Alonso, M., Lopez-Delgado, A., Sastre, AM., Alguacil, FJ. 2006.** Kinetic modelling of the facilitated transport of cadmium(II) using cyanex 923 as ionophore. *Chem. Eng. J.*, 118: 213.
- Altın, S., Alemdar, S., Altın A., Yildirim, Y. 2011.** Facilitated Transport of Cd(II) Through a Supported Liquid Membrane with Aliquat 336 as a Carrier. *Sep. Sci. Technol.*, 46(5): 754-764.
- Annane, K., Sahmoune, A., Montels, P., Tingry, S. 2015.** Polymer inclusion membrane extraction of cadmium(II) with Aliquat 336 in micro-channel cell. *Chem. Eng. Res. Des.*, 9(4): 605-610.
- Azzoug, S., Arous, O., Kerdjoudj, H. 2014.** Metallic ions extraction and transport in supported liquid membrane using organo-phosphoric compounds as mobile carriers. *J. Env. Chem. Eng.*, 2: 154-162.

- Breembroek, GRM., Witkamp, GJ., Van Rosmalen, GM. 1998.** Extraction of cadmium with triaurylamine-kerosine through a flat-sheet-supported liquid membrane. *J. Membr. Sci.*, 147: 185-195.
- Choi, SY., Nguyen, VT., Lee, J., Kang, H., Pandey, BD. 2014.** Liquid-liquid extraction of Cd(II) from pure and Ni/Cd acidic chloride media using Cyanex 921: A selective treatment of hazardous leachate of spent Ni-Cd batteries. *J. Hazard. Mater.*, 278: 258-266.
- Fontas, C., Pont, N., Hidalgo, M., Salvado, V. 2006.** Separation and preconcentration of Cd(II) from chloride solutions using supported liquid membranes systems. *Desalination*, 200:114-116.
- Gu, S., Yuanda, Yu., He, D., Ma, M. 2006.** Comparison of transport and separation of Cd(II) between strip dispersion hybrid liquid membrane (SDHLM) and supported liquid membrane (SLM) using tri-*n*-octylamine as carrier. *Sep. Purif. Technol.*, 51: 277-284.
- Gupta, B., Deep, A., Malik, P. 2001.** Extraction and recovery of cadmium using Cyanex 923. *Hydrometallurgy*, 61: 65-71.
- He, D., Ma, M., Zhao, Z. 2000.** Transport of cadmium ions through a liquid membrane containing amine extractants as carriers. *J. Membr. Sci.*, 169: 53.
- Irigoyen, L., Moreno, C., Mendiguchia, C., Garcia-Vargas, M. 2006.** Application of liquid membranes to sample preconcentration for the spectrometric determination of cadmium in seawater. *J. Membr. Sci.*, 274:169-172.
- Kazemi, M., Keshavarz Alamdari, E., Darvishi, D., Esfandyari G R., Salardini, AA. 2012.** Extraction and permeation of cadmium ions through supported liquid membrane impregnated with mixtures of D2EHPA and M2EHPA. *Can. Metall. Quart.*, 51(1):101-104.
- Mortaheb, HR., Zolfaghari, A., Mokhtarani, B., Amini, MH., Mandanipour, V. 2010.** Study on removal of cadmium by hybrid liquid membrane process. *J. Hazard. Mater.*, 15:177(1-3): 660-7.
- Nowier, HG., El-Said, N., Aly, HF. 2000.** Carrier-mediated transport of toxic elements through liquid Membranes Transport of Cd(II) from high salinity chloride medium through supported liquid membrane containing TBP cyclohexane. *J. Membr. Sci.*, 177: 41.
- Parhi, PK., Das, NN., Sarangi, K. 2009.** Extraction of cadmium from dilute solution using supported liquid membrane. *J. Hazard. Mater.*, 172: 773-779.
- Peydayesh, M., Esfandyari, GR., Mohammadi, T., Alamdari, EK. 2013.** Pertraction of cadmium and zinc ions using a supported liquid membrane impregnated with different carriers. *Chem. Pap.*, 64: 389-397.
- Rathore, NS., Leopold, A. Pabby, AK., Fortuny, A., Coll, MT., Sastre, AM. 2009.** Extraction and permeation studies of Cd(II) in acidic and neutral chloride media using Cyanex 923 on supported liquid membrane. *Hydrometallurgy*, 96: 81-87.
- Rodriguez, AM., Gomez-Limon, D., Alguacil, FJ. 2005.** Liquid-liquid extraction of cadmium(II) by Cyanex 923 and its application to a solid supported liquid membrane system. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80: 967-972.
- Wisniewski, M., Pierzchalska, M. 2005.** Recovery of carboxylic acids C1-C3 with organophosphine oxide solvating extractants. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80: 1425-1430.
- Yaftian, MR., Zamani, AA., Parinejad, M. 2005.** Facilitated Transport of Cadmium Ions from Hydrochloric Acid Solutions through a Liquid Membrane Containing Dicyclohexyl-18-Crown-6 as Extractant-Carrier. *Sep. Sci. Technol.*, 40: 2709-2719.