

İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltiden ve Atıksudan Sülfat Gideriminin
İncelenmesi

Filiz Eren

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül, 2013

Investigation of Sulphate Removal From Aqueous Solutions and Wastewater by Ion
Exchange Method

Filiz Eren

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

September, 2013

İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltiden ve Atıksudan Sülfat Gideriminin
İncelenmesi

Filiz Eren

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. T.Ennil Köse

Eylül, 2013

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Filiz Eren'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden ve Atıksudan Sülfat Gideriminin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. T. Ennil Köse

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd. Doç. Dr. T. Ennil KÖSE

Üye : Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Üye : Prof. Dr. Neşe ÖZTÜRK

Üye : Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU

Üye : Doç. Dr. Hakan DEMİRAL

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada Lewatit Monoplus M600 reçinesini kullanarak iyon değişimi yöntemi ile sülfat giderimi incelenmiştir.

Çalışmanın sulu çözelti ile yapılan kısmında, sülfat giderimi üzerine temas süresi, sıcaklık, çözeltinin başlangıç pH'sı ve çözeltinin başlangıç derişiminin etkisi incelenmiş ve elüsyon işlemi yapılmıştır. En iyi sülfat giderimi; 500 mL 100 mg/L sodyum sülfat çözelti/ 5 g reçine ile pH 5,36 değerinde, 20 °C'de 3 saat iyon değişimi ile sağlanmıştır. Sülfat sorpsiyon izoterminin Langmuir izotermine uygun olduğu görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler kullanılarak termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

Çalışmanın atıksu ile yapılan kısmında sülfat giderimi çalışmalarında, temas süresi ve çözeltinin başlangıç pH'ı incelenmiştir. En iyi sülfat giderimi %73,2 değeri ile 500 mL atıksu/ 5 g reçine için pH 9,79 değerinde, 20 °C'de 90 dakika iyon değişimi ile sağlanmıştır.

Çalışmanın son kısmında, Lewatit Monoplus M600 reçinesi kullanılarak kolon sorpsiyon-elüsyon deneyleri yapılmıştır. Kırılma eğrisi besleme akış hızının fonksiyonu olarak elde edilmiş ve reçine kapasitesi hesaplanmıştır. Reçine tarafından tutulan sülfat 0,5 M NaCl çözeltisi ile elue edilmiştir. Thomas ve Yoon-Nelson modeli, kırılma eğrisini belirlemek için deneysel verilere uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sülfat, Lewatit Monoplus M600, Kesikli sistem, kolon çalışması, iyon değişimi.

SUMMARY

In this study, removal of sulphate by the ion exchange method with Lewatit Monoplus M600 resin was investigated.

In this study performed with aqueous solution, the effect of contact time, temperature, initial pH and concentration of solution was investigated on the sulphate removal and elution process was carried out. The best sulphate removal was obtained by ion exchange method at the conditions 500 mL sulphate solution/ 5 g resin, pH value of 5,36 at 20 ° C and 3 hour contact time. The percent removal of sulphate decreased as temperature and initial sulphate concentration increased. It was observed that the sulphate sorption isotherm was in accordance with Langmuir isotherm. The thermodynamic parameters were also calculated for this process.

In the study performed with wastewater, the effects of contact time, initial pH of the solution on removal of sulphate were investigated. The best sulphate removal conditions were found as of 500 mL wastewater / 5 g resin, pH value of 9.79, 20 ° C and 90 minute contact time.

In the last part of the study, column sorption-elution experiments for sulphate removal were performed using Lewatit Monoplus M600 anion exchange resin. The breakthrough curve was obtained as a function of feed flow rate and then capacity value of resin was calculated. The sulphate on the resin was quantitatively eluted with 0,5 M NaCl solution at different flow rates. Thomas and Yoon-Nelson models were applied to experimental data to predict the breakthrough curves .

Key words : Sulphate, Lewatit Monoplus M600, Batch system, Column study, Ion exchange.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarında danışmanlık ederek beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım, değerli hocam Yrd. Doç. Dr. T. Ennil KÖSE'ye, laboratuvar cihazlarının temininde yardımlarını esirgemeyen hocam Yrd. Doç. Dr. Uğur SELENGİL'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarımda yanımda olan ve her türlü desteğini gördüğüm değerli arkadaşım Caner TÜRKMEN'e yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Beni bu günlere getiren, hayatını bana adayan ve her an desteğini gördüğüm canım aileme sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1.GİRİŞ.....	1
2.ATIKSU VE KİRLETİCİLER.....	3
3. SÜLFAT.....	6
3.1.Sülfatın Çevreye ve İnsan Sağlığına Etkileri.....	6
3.2. Atıksularda Sülfat Kirliliğinin Azaltılması.....	10
3.2.1. İyon değiştirme yöntemi.....	10
3.2.2. Membran prosesleri ile ayırma.....	11
3.2.3. Biyolojik yöntem.....	11
3.2.4 Kimyasal çöktürme yöntemi.....	12
3.3.Sülfat Giderimi Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	12
4.İYON DEĞİŞİMİ.....	16
4.1. İyon Değişiminin Tarihçesi.....	16
4.2. İyon Değişimi Süreci.....	17
4.3. İyon Değişim İşlemleri.....	18

İÇİNDEKİLER(devam)

Sayfa

4.3.1. Kesikli iyon değişimi	18
4.3.2.Sürekli iyon değişimi.....	19
4.3.3. Kolonda iyon değişimi	19
4.4. İyon Değiştirici Reçinelerin Kimyasal Yapısı Ve Özellikleri.....	26
4.5. İyon Değişimine Etki Eden Faktörler.....	30
4.6. İyon Değişimi Süreçlerinin Sağlık Yönünden İncelenmesi.....	30
4.7. İyon Değişimi Dengesi.....	30
4.7.1. Langmuir modeli.....	31
4.7.2. Freundlich modeli.....	32
4.7.3. Dubinin-Radushkevich modeli.....	33
4.8.İyon Değişimi Mekanizmaları.....	34
4.8.1. Sonsuz çözeltili hacmi modeli.....	35
4.8.2. Sabit hacimli henüz tepkimeye girmemiş çekirdek modeli.....	36
4.9. Matematiksel modellemeler.....	38
4.9.1. Thomas modeli.....	38
4.9.2. Yoon-Nelson modeli.....	39
5.DENEYSEL ÇALIşMA.....	41
5.1.Materyal ve Yöntem.....	41
5.2. Kesikli İyon Değişimi Çalışması.....	44
5.2.1.Kinetiçalışma.....	44
5.2.2.Sıcaklığın sülfat giderimine etkisi.....	44
5.2.3.Başlangıç pH değerinin sülfat giderimine etkisi.....	45
5.2.4.Başlangıç derişiminin sülfat giderimine etkisi.....	45
5.2.5.İzoterm çalışmaları.....	45
5.2.6. Elüsyon çalışmaları.....	46
5.3. Atıksu İçin Kesikli İyon Değişimi Çalışması.....	46
5.3.1.Kinetik çalışma.....	47
5.3.2. Başlangıç pH değerinin sülfat giderimi üzerine etkisi.....	47

İÇİNDEKİLER(devam)

Sayfa

5.4. Sodyum Sülfat ve Atıksu İçin Kolonda Sorpsiyon Çalışması.....	47
6.DENEYSEL SONUÇLAR.....	49
6.1. Sodyum Sülfat İçin Kesikli İyon Değişimi Çalışması.....	49
6.1.1.Kineti inceleme çalışmaları.....	49
6.1.2.Sıcaklığın sülfat giderimi üzerine etkisi.....	53
6.1.3. Başlangıç pH'sının sülfat giderimi üzerine etkisi.....	57
6.1.4.Başlangıç derişiminin sülfat giderimi üzerine etkisi.....	58
6.1.5.İzoterm çalışmaları.....	59
6.1.6. Elüsyon çalışmaları.....	63
6.2. Atıksu İçin Kesikli İyon Değişimi Çalışması.....	65
6.2.1.Kinetik çalışma.....	65
6.2.2. Başlangıç pH'sının sülfat giderimi üzerine etkisi.....	69
6.3. Kolonda Sorpsiyon Çalışması.....	70
6.3.1. Sodyum sülfat için kolonda sorpsiyon çalışması.....	70
6.3.2. Atıksu için kolonda sorpsiyon çalışması.....	72
6.4. Kolonda Model Çalışmaları.....	75
6.4.1. Thomas modeli.....	75
6.4.2. Yoon-Nelson modeli.....	78
7.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	82
7.1. Sodyum Sülfat İçin Kesikli İyon Değişimi Deneysel Bulgularının Tartışılması.....	82
7.2. Atıksu İçin Kesikli İyon Değişimi Çalışması.....	84
7.3.Sodyum Sülfat ve Atıksu İçin Kolonda Soprsiyon Çalışması.....	84
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	87

EKLER

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1. İyon değişim kolonu.....	20
2. İyon değiştirici kolonun verimi.....	21
3.Kolonda kırılma eğrisi.....	23
4.Elüsyon eğrisi.....	26
5. Sabit hacimli henüz tepkimeye girmemiş çekirdek modeli.....	36
6.Çalkalayıcı termostatlı su banyosu.....	42
7. Ayrımsal toplayıcı.....	42
8. Sülfat gideriminin süre ile değişimi.....	50
9. Sonsuz çözelti hacmi modeli kontrol basamaklarının kıyaslanması.....	51
10. Sabit hacimli henüz tepkimeye girmemiş çekirdek modeli kontrol basamaklarının kıyaslanması.....	53
11. Sıcaklığın sülfat giderimi üzerine etkisi.....	55
12. pH'ın sülfat giderimi üzerine etkisi.....	58
13. Başlangıç derişiminin sülfat giderimi üzerine etkisi.....	59
14. Langmuir izotermi grafiği.....	60
15. Freundlich izotermi grafiği.....	61
16. Dubinin–Radushkevich izotermi grafiği.....	63
17. Zamanla sülfat giderimi.....	66
18. Sonsuz çözelti hacmi modeli kontrol basamaklarının kıyaslanması.....	67
19. Sabit hacimli henüz tepkimeye girmemiş çekirdek modeli kontrol basamaklarının kıyaslanması.....	68
20. pH'ın sülfat giderimi üzerine etkisi.....	69
21. Reçine içeren kolonda 100 ppm Na ₂ SO ₄ çözeltisi kullanılarak elde edilen kırılma eğrisi.....	71
22. 0,5 M NaCl çözeltisi ile elde edilen elüsyon eğrisi.....	72

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
23. Reçine içeren kolonda 885 ppm atıksu çözeltisi kullanılarak elde edilen kırılma eğrisi.....	73
24. 0,5 M NaCl çözeltisi ile elde edilen elüsyon eğrisi.....	74
25. 100 ppm Na ₂ SO ₄ çözeltisi için t-ln((Co/C)-1) grafiği.....	77
26. Atıksu çözeltisi için t-ln((Co/C)-1) grafiği.....	77
27. 100 ppm Na ₂ SO ₄ çözeltisi için t-ln(C/(Co-C)) grafiği.....	80
28. Atıksu çözeltisi için t-ln(C/(Co-C)) grafiği.....	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1. Atıksuların kanalizasyon şebekesine deşarj yönetmeliğinden bazı parametreler.....	9
2. Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjına öngörülen atıksu standartları.....	10
3. Lewatit Monoplus M600 kuvvetli anyon değıştirici reçinenin özellikleri.....	43
4. 20°C’de sülfat giderim sonuçları.....	49
5. Sonsuz çözeltili hacmi modeli için kontrol basamağı verileri($C_0=100$ mg/L).....	51
6. Sabitli Hacimli Henüz Tepkimeye Girmemiş Çekirdek Modeli kontrol Basamakları verileri($C_0=100$ mg/L).....	52
7. 20°C’de sülfat giderim verileri($C_0=100$ mg/L).....	53
8. 30°C’de sülfat giderim verileri($C_0=100$ mg/L).....	54
9. 40°C’de sülfat giderim verileri($C_0=100$ mg/L).....	54
10. Farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verileri.....	56
11.Reçine ile iyon değışimi için termodinamik parametreler.....	57
12. Farklı pH’larda sülfat giderim verileri($C_0=100$ mg/L).....	57
13. Farklı derişimlerde sülfat giderim verileri.....	58
14. Langmuir izoterm verileri.....	60
15. Freundlich izoterm verileri.....	61
16. Dubinin-Raduskevich izoterm verileri.....	62
17. Reçine ile fosfat giderimi için farklı izoterm modelleri ve sabitleri.....	63
18. 0,5 M NaOH ile desorpsiyon verileri.....	64
19. 0,5 M NaCl ile desorpsiyon verileri.....	64
20. 20°C’de sülfat giderim verileri($C_0=885$ mg/L).....	65
21. Sonsuz çözeltili hacmi modeli için kontrol basamağı verileri($C_0=885$ mg/L).....	66
22. Sabitli Hacimli Henüz Tepkimeye Girmemiş Çekirdek Modeli kontrol Basamakları verileri($C_0=885$ mg/L).....	68

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
23. Farklı pH'larda sülfat giderim verileri.....	69
24. Kolonda 100 ppm Na ₂ SO ₄ çözeltisi için sorpsiyon ve elüsyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler.....	70
25. Kolonda atıksu için sorpsiyon ve elüsyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler.....	72
26. Sodyum Sülfat ve Atıksu çözeltileri için kolonda sorpsiyon ve elüsyon ile elde edilen sonuçlar.....	74
27. 6,5 ml/dk akış hızında 100 ppm Na ₂ SO ₄ çözeltisi için deneysel veriler ve Thomas modelinin uygulanması için hesaplanan değerler(Q= 6,5 mL/dk).....	75
28. 6,5 ml/dk akış hızında 885 ppm atıksu çözeltisi için deneysel veriler ve Thomas modelinin uygulanması için hesaplanan değerler (Q= 6,5 mL/dk).....	76
29. Sodyum Sülfat ve Atıksu çözeltileri için Thomas modelinden elde edilen kinetik katsayılar.....	78
30. 6,5 ml/dk akış hızında 100 ppm Na ₂ SO ₄ çözeltisi için deneysel veriler ve Yoon-Nelson modelinin uygulanması için hesaplanan değerler.....	78
31. 6,5 ml/dk akış hızında 885 ppm atıksu çözeltisi için deneysel veriler ve Yoon-Nelson modelinin uygulanması için hesaplanan değerler.....	79
32. Sodyum Sülfat ve Atıksu çözeltileri için Yoon- Nelson modelinden elde edilen kinetik katsayılar.....	81

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
a	Stokiyometrik katsayı
b	Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabit (Langmuir İzoterm Sabiti)
B	Adsorbanın 1 molü başına adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi ile ilgili sabit, mol^2/j^2 , (Dubinin Raduskehivch İzoterm Sabiti)
C_e	Çözünen maddenin denge derişimi, mg/L
C_o	Çözeltinin başlangıç derişimi, mg/L
C_t	t anındaki derişim, mg/L
C	Çözelti derişimi, mol/L
E	Her bir mol adsorplananın yüzeye transferiyle değişen serbest enerji (Dubinin Raduskehivch İzotermi)
ϵ	Polanyi potansiyeli (Dubinin Raduskehivch İzotermi)
q_e	Dengede adsorplanan madde miktarı, mg/g
q_o	Adsorpsiyon kapasitesi, mg/g
q_t	Herhangi bir anda (t) adsorplanan miktar, mg/g

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
q_s	Teorik doyumluk kapasitesi, mg/g
k_1	Yalancı birinci mertebe adsorpsiyon hız sabiti, dk ⁻¹
k_2	Yalancı ikinci mertebe hız sabiti, g/mg.dk
R^2	Regresyon katsayısı
R	İdeal gaz sabiti, 8,314 J/mol K
T	Mutlak sıcaklık, K
t	süre, saniye
$V_{\text{çöz}}$	Çözelti hacmi, ml
V_{mezo}	Mezogözenek hacmi, cm ³ /g
V_{micro}	Mikrogözenek hacmi, cm ³ /g
V_T	Toplam gözenek hacmi, cm ³ /g
X	Dönüşüm kesri
D_p	Reçinenin çapı , m

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
k_{TH}	Thomas hız sabiti, ml/dak.mg
k_{YN}	Yoon-Nelson hız sabiti, dak ⁻¹
Q	Akış hızı ml/dk
t_d	Denge süresi
t_k	Kırılma noktası için geçen süre
v_L	Çözelti hacmi m ³
V_k	Kırılma noktası için kolondan geçen çözelti hacmi, mL
V_d	Kolondan geçen toplam çözelti hacmi, mL
m	Sorbent miktarı, g

1.GİRİŞ

Günümüzde ekolojik dengenin bozulması ile oluşan çevre kirliliğinin nedenleri ve bunların giderim yöntemleri konularının sosyal ve ekonomik açıdan giderek önemi artmaktadır.

Su kirliliği; su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan ya da dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ya da enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir (Fırat, 2007).

Sülfat çevre sularına doğal yollardan karışan en önemli iyonlardan biridir. Bütün doğal sularda değişen miktarlarda sülfat bulunur. Bazı endüstriyel atık suların sülfat miktarı yüksektir ve doğal sulara karıştıklarında onların da sülfat miktarını artırır. Sülfat bileşikler, çeşitli reaksiyonlar sonunda oluşturdukları tat, koku, toksite ve korozyon gibi problemleriyle önemli kirletici durumdadırlar. Yüksek miktardaki sülfat bağırsakların fazla çalışmasını sağlayarak ishale neden olduğu için standartlarda belirtilen 250 mg/L değerinden fazla olmamalıdır. Sularda bulunması gereken sülfat miktarı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Tablolarında verilmiştir (Ek.1).

Akümülatör sanayi, deri ve kağıt endüstrisi, gübre üretimi, metal işleme sanayi, petrol rafinerisi, tekstil ve patlayıcı madde endüstrisinde oldukça fazla miktarda kullanılan sülfat iyon değiştirme, iyon seçici membran prosesi, biyolojik indirgeme ve kimyasal çöktürme gibi birçok yöntemle giderilebilmektedir.

İyon değişimi süreçlerinde amaç değiştirici sisteme gelen beslemenin içerdiği istenmeyen iyonları gidermek ya da istenen iyonları derişikleştirmektir. Süreç endüstrilerinde, iyonik

metallerin geri kazanımı, iyonik çözeltilerden istenen iyonların ayırımı gibi çeşitli iyon değişimi uygulamaları vardır(Yılmaz, 2002).

Bu çalışmada kuvvetli bazik anyon değiştirici reğineyle iyon değişimi ile sülfat giderimi incelenmiştir. Çalışmalar kesikli sistem ve kolon kullanılarak iki kısımda yapılmıştır. Kesikli sorpsiyon deneylerinde reçine ile iyon değişimine, temas süresi, ortam sıcaklığı, çözeltilerin başlangıç pH'ının etkisi, çözeltilerin başlangıç derişiminin etkisi incelenmiş ve elüsyon işlemleri geręekleřtirilmiřtir. Ayrıca Kırka Bor İşletmesi'nden alınan atık sudaki sülfat iyonlarının giderimi için çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla reçine ile iyon değişimine temas süresi ve çözeltilerin başlangıç pH'ının etkisi incelenmiştir. Aynı reçine ile kolonda iyon değişimi deneyleri yürütölerek, reçinenin sülfat tutma kapasitesi bulunmuş, kesikli sistem ve kolonda elde edilen verilere çeşitli kinetik modeller uygulanmıştır.

2.ATIKSU VE KİRLLETİCİLER

Atıksu; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş ya da özellikleri kısmen ya da tamamen değişmiş sular olarak tanımlanmaktadır.

Atıksu kaynakları; faaliyet ve üretimleri nedeniyle atıksuların oluşumuna yol açan konutlar, ticari binalar, endüstri kuruluşları, maden ocakları, cevher yıkama ve zenginleştirme tesisleri, kentsel bölgeler, tarımsal alanlar, sanayi bölgeleri, tamirhaneler, atölyeler, hastaneler ve benzeri kurum, kuruluş ve işletmeler ve alanlardır (Kıvanç, 2011).

Atıksu arıtımı; suların çeşitli faaliyetler sonucu kirlenerek kaybettikleri fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek ve alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ekolojik özelliklerini değiştirilmeyecek hale getirmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım işlemlerinin birini veya bir kaçını kapsar (Demir, 1993).

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde su kaynaklarının sınıfına göre kalite kriterleri ve çeşitli atıksuların deşarj standartları mevcuttur.

Endüstri tesislerinde pek çok değişik kaynaktan atıksu kaynaklanabilmektedir.

- Proses ve işlemlerden kaynaklanan atıksular
- Soğutma suları
- Alet, teçhizat, bina v.b.temizlik ve yıkama suları
- Yardımcı işletmelerden kaynaklanan başlıca, buhar santralleri, kazan kondensat suları, su yumuşatma tesisleri yıkama ve rejenerasyon suları v.b.
- Duş, tuvalet, kafeterya v.b. kullanımı sonucu kaynaklanan evsel nitelikli atıksular

- Yağmur suları ve saha drenajıdır (Demirbaş, 2006).

Atıksu deşarjı en yakın nehir, göl ve denizlere olmaktadır. Su kirliliğinin kontrolü iki organizma için gereklidir, bunlar denizde yaşayan organizmalar ve sudan yararlanan organizmalardır (Akpınar, 1998).

Atıksular fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç tür kirlilik gösterirler. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, bulanıklık, sıcaklık, pH v.s) fiziksel kirliliğe neden olur. Sıcaklık ve pH, nehirler ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdendir. Yüksek sıcaklıkta çevreye bırakılan atıksu, karıştığı nehir suyunun sıcaklığını doğal olarak artıracaktır. Oksijenin yüksek sıcaklıkta, sudaki çözünürlüğü azalacağından, nehir suyundaki biyolojik oksijen, biyolojik hayat için yetersiz kalacaktır. Zamanla suda birikime sebep olan kurşun, civa gibi ağır metaller, biyolojik yolla parçalanabilen organik maddeler ve inorganik atıklar, atıksuda kimyasal kirlilik yapar. Kimyasal kirlilik, genellikle sanayi atıklarının arıtımsız olarak sulara bırakılması sonucunda oluşur. Bazı endüstriyel atıksulardaki dayanıklı kirleticiler, alıcı su ortamında birikme, canlıların dokularında yoğunlaşma ve belli sınırlar üstünde canlılar üzerinde doğrudan toksik etki etme özelliklerine sahiptirler. Ayrıca endüstriyel atıksuların sebep olduğu kirlenmelerde ekolojik denge bozulmasına daha çok rastlanmakta ve bu bozunma çoğunlukla geri dönüşü olmayan bir nitelik taşımaktadır (Fırat, 2007).

Kimyasal kirleticiler özelliklerine göre dört sınıfta toplanabilir.

Bozunmadan kalanlar: Klorür gibi inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez. Derişimleri alıcı suda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.

Değişebilenler: Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirleticilerdir. Mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik kararlı maddelere dönüşürler.

Kalıcılar: Zamanla biyolojik birikime yol açan civa, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddelerdir (Kıvanç, 2011).

Biyolojik kirliliği; organik atıkların etkisiyle su kaynaklarında üreyen algler, küfler ve bakteriler oluştururlar. Bu canlılar zamanla ortamdaki oksijeni tüketirler. Oksidasyon işlemine bağlı olarak, ekzotermik reaksiyonlar suyun sıcaklığını yükselterek diğer canlıların yaşaması için gereken oksijen miktarını düşürmeye devam eder. İngiltere’de Ulusal Araştırma Enstitüsü tarafından yapılan bir araştırma sonucunda, içme sularında doğal ve sentetik 324 adet organik bileşik tanımlanmıştır. Bu bileşiklerin hemen tamamının çok düşük derişimlerde kanserojen oldukları ifade edilmiştir (Akpınar 1998; Fırat,2007).

3. SÜLFAT

3.1.Sülfatın Çevreye ve İnsan Sağlığına Etkileri

Çevrede zengin halde bulunan sülfat doğal olarak oluşur ve genellikle mineral tortu, toprak ve kayalardan ya da sülfür içeren yakıtların yakılmasından kaynaklanmaktadır. Deniz suyunda 2700 mg/L olan sülfat konsantrasyonu, tatlı sularda 3-30 mg/L arasında değişmektedir. ABD’de içme suyunda sülfat derişiminin 0 ile 1000 mg/L arasında değiştiğı bildirilmektedir. Batı Kanada’da yapılan bir araştırmada sülfat derişiminin, genel olarak, 1 ile 580 mg/L arasında değiştiğı, ancak zaman zaman 3040 mg/L’ye kadar çıktığı tespit edilmiştir (Abernathy, 1999) .

Sülfür insan vücudunda pek çok rol (amino asitlerin bir parçası olması gibi) oynamaktadır. Bazı sülfat bileşikleri, insanlara ve hayvanlara tedavi amacı ile verilmektedir. Örneğın, sodyum ve magnezyumun sülfat tuzları müshil olarak ve çinko tuzları kusturucu olarak verilmektedir. Bu tuzların suda çözünürlüklerinden dolayı müshil ve kusturucu etkilerine katkı sağlaması muhtemeldir. Şöyle ki, baryum ve kalsiyum sülfat tuzlarının suda çözünürlükleri düşük olduğundan, bu tuzların benzer etkilerine rastlanmamaktadır. Diğer sülfat tuzları, müshil veya kusturucu olarak her zaman kullanılmamasına rağmen, magnezyum sülfat tuzları hala müshil olarak kullanılmaktadır.

İçme suyunda doğal olarak bulunan ve ishalle ilişkilendirilen sağlık etkilerinden dolayı, sülfat ile ilgili endişeler bulunmaktadır. Yüksek sülfat alınmasının potansiyel etkileri:

1)İshal,

2)Sülfasyonda değişimler, (hormon metabolizmasında, katekolaminlerde ve safra asitleri gibi)

3)Kalsiyum ve magnezyum metabolizmasındaki değişikliklerin yol açtığı dışkı sıvısının artması.

Yüksek miktarda sülfat içeren suların içilmesinin vücut serumundaki sülfat seviyesini bir miktar arttırdığı belirlenmiştir. Vücut serumundaki bu artışın nedeninin, homoeostatik (kan basıncı, vücut sıcaklığı, asit-baz dengesi vb.) kontrol mekanizmalarından ve beslenme farklılıklarından dolayı olduğu düşünülmektedir. İshal dünya genelinde diğer hastalıklardan daha fazla insanı etkilemektedir. Parazit veya diğer enfeksiyonlardan kaynaklanan ishal ise, vücut sıvısının ve elektrolitlerin zamanla yenilenmesi durumunda, parazitler ve diğer patojenler birkaç gün içerisinde vücuttan atılacağı için hayati tehlike arz etmemektedir (Abernathy, 1999).

İnsanların ve hayvanların sülfata kısa ve uzun vadeli maruz kalmaları sonucunda ortaya çıkan çeşitli etkileri araştırılmıştır. Sülfatın insanlar üzerinde toksik etkisini belirlemek için pek çok çalışma yapılmıştır. Yüksek seviyede sülfat (630–1150 mg/L) içeren suya maruz kalan üç bebekte ishal rapor edilmiştir ancak, ishale yol açabilecek muhtemel diğer sebepler (yüksek çözünmüş maddelere sahip bebek mamaları ya da mikrobiyal patojen gibi) olabileceğinden doğrudan suyun sülfat içeriği ile ilişkilendirilememiştir. North Dakota'da yapılan bir araştırmada, 500–1500 mg/L sülfat içeren içme suyu kullanımında, müshil etkisinin gözlenmesinde küçük bir artış gözlenmiştir. Aynı çalışmada, sülfat içeriği 500 mg/L' den az olan su kullanımında halkın %21'inde müshil etkisine rastlanırken, sülfatın 500 ile 1500 mg/L olması durumunda bu oran %28'e ulaşmıştır. İshalin insanlar üzerindeki etkileri konusunda yapılan çalışmalarda tek dozluk 8 g sodyum sülfatın ishale sebep olduğunu belirlenmiştir. Diğer taraftan, 8 g sodyum sülfatın saatlik aralıklarla 2 g'lık 4 doz halinde verilmesi durumunda ise ishal gözlenmemiştir. Aynı miktarda magnezyum sülfatın alınması durumunda ise, mide rahatsızlıklarından ishale kadar değişen etkiler tespit edilmiştir (Abernathy, 1999).

Bölünmüş dozlarda alınan sodyum sülfatın %60'ı vücut tarafından absorbe edilirken, magnezyum sülfatın sadece %35'i absorbe edilmiştir. Bu sonuçlar, sülfatın potansiyel etkilerinin tespit edilmesinde, hangi formda olmasının çok önemli olduğunu göstermiştir. Yüksek seviyede sülfata akut maruz kalan hayvanlar ve insanlarda müşil etkisi ve zaman zaman da ishal gözleendiği rapor edilmiştir. Ancak, uzun süreli çalışmalarda bu etkiler gözlenmemiş, bunun sebebini de vücudun sülfata aklımasyon sağlaması olarak açıklanmıştır. Diğer taraftan, yüksek seviyeli sülfat içeren su kullanımından sonra düşük seviyeli sülfat içeren su kullanımı sonrasında tekrar ishal etkisi tespit edilmiştir. Genel olarak, yüksek seviyede sülfatın, normal sağlıklı yetişkinlerin ve bebeklerin bağırsaklarını etkilemediği belirtilmektedir. Ancak; normal mekanik, fiziksel ve biyokimyasal fonksiyonel bozukluklara sahip, belli ilaçları (diabet, hipertansiyon, yüksek kolesterol) kullanan yaşlı insanlar, bağırsak hastalıkları olan insanların ve turistik bölgelerdeki bebeklerin, yüksek sevide sülfata maruz kalmaları durumunda etkilendikleri rapor edilmektedir. Özellikle; turistler, avcılar, öğrenciler ve diğer geçici ziyaretçiler gibi geçiş bölgelerindeki insanlar, yüksek sülfat derişiminden en çok etkilenen insanlar olmaktadır.

İçme suyunda sülfat bulunması, organoleptik (tat, renk, koku ve his gibi duyuşsal algılar) su kalitesini etkilemektedir. Yapılan çalışmalarda, katılımcılardan 6 gün boyunca 0, 250, 500, 800 ve 1200 mg/L sülfat içeren su içmeleri istenmiş, sülfat derişiminin artmasına bağılı olarak, 3. günden itibaren tat ve kokuda farklılıklar hissedildiği rapor edilmiştir. Ayrıca, katılımcılarda sülfat derişimine bağılı olarak önemli bağırsak hareketlerinin gözlenmemesinin sebebini, katılımcıların 1.günden 6. güne kadar su tüketimlerinde azalmadan dolayı olduğu anlaşılmıştır (İncetan, 2011).

Halk sağlığı dışında, sülfatın diğer bir etkisi de arıtma tesislerinde ve dağıtım şebekesinde korozyona yol açmasıdır. Endüstriyel atık suların iletildikleri beton kanallarda, anaerobik koşullarda bakterilerin etkisi ile sülfat hidrojen sülfüre indirgenir ve oluşan H₂S okside olarak rutubetle beraber H₂SO₄ meydana getirir. Böylece beton boruların korozyonuna neden olur. Ayrıca H₂S varlığından dolayı düşük pH'larda kokuya neden olur. Reaksiyonlar şöyle gerçekleşir:





Endüstriyel proseslerde kullanılan sudaki sülfat, kazan taşı oluşumuna yardımcı olur. Buhar kazanlarının iç cidarlarında zamanla katı, sağlam ve sıkıca bağlanmış birikimler meydana gelir. Bu birikimlerden biri de kalsiyum sülfattır. Kalsiyum sülfatın çözünürlüğü sıcaklıkla azalır ve belirli bir derişim değerine ulaştığında diğer birikimlerle beraber taş oluşumuna yardımcı olur. Korozyon kontrolüne etki eden faktörler arasında; pH değişimi, klorür/sülfat oranı, organik derişimindeki değişim veya artırılmış suyun alkalinitesindeki ciddi değişiklikler gösterilmektedir. Havalandırma ünitelerinde oksijenin artması ve membran filtrasyonunun ardından dezenfektan eklenmesi ile sülfid sülfata oksitlenmekte ve suda sülfat derişimini arttırmaktadır. İleri koagülasyon proseslerinde ise; koagülant dozunun artması, anyonların (klorür veya sülfat) konsantrasyonlarının artmasına, dolayısı ile klorür/sülfat oranının değişmesine yol açmaktadır (Abernathy, 1999).

Çizelge 1. Atıksuların kanalizasyon şebekesine deşarj yönetmeliğinden bazı parametreler

Parametreler	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde (mg/L)	Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde (mg/L)
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	1000	600
Askıda katı madde (AKM)	500	350
Sülfat (SO_4^{2-})	1700	1700
Toplam sülfür (S)	2	2
PH	6,5–10	6–10

Çizelge 2. Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjına öngörülen atıksu standartları

Parametreler	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde (mg/L)	Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde (mg/L)
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	4000	600
Askıda katı madde (AKM)	500	350
Sülfat (SO ₄ ²⁻)	1700	1700
Toplam sülfür (S)	2	2
pH	6,5–10	6–10

Endüstriyel atıksulardaki sülfat derişimleri yerel yönetimler tarafından belirlenen limit değerlerin altında olmalıdır. İstanbul için İSKİ Genel Müdürlüğü tarafından belirlenen deşarj limitleri uygulanır (Çizelge 1). Yerel yönetimlerin deşarj limitlerini belirlemediği durumlarda Devlet Bakanlığınca yayımlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğince (Çizelge 2) belirlenen limitlere uyulur (Duranoğlu, 2011a).

3.2. Atıksularda Sülfat Kirliliğinin Azaltılması

Atıksularda kirlilik yapan parametrelerin azaltılması için öncelikle kaynağında atık minimizasyonu yapılmalıdır. Sülfat atığının minimizasyonu, öncelik sırasıyla, sülfat içermeyen maddelerin kullanılması ya da sülfat içeren maddenin daha az kullanılması, sülfatlı suyun geri kazanılması ve daha sonra arıtma tekniklerinin kullanılması şeklinde olmalıdır. Literatürde mevcut sülfat arıtma teknikleri aşağıda incelenmiştir.

3.2.1. İyon değiştirme yöntemi

Sülfat anyonları anyon değiştirici reçinelerdeki hidroksil iyonları ile yer değiştirerek anyon değiştiricide tutunmuş olurlar. İyon değiştiricilerin yatırım ve işletme maliyetleri oldukça yüksektir. Bu nedenle büyük hacimler için uygulanması güçtür. Arıtma teknolojisi açısından bakıldığında ise rejenerasyon sonucu ortaya çıkan yıkama suyu, oldukça yüksek

derişimlerde sülfat içeren yeni bir atıksu olacaktır. Ancak bu yeni atıksu çok daha küçük hacimli ve derişik olacağından farklı yöntemlerle arıtılması daha kolay olabilir. İyon değiştirme yöntemi bir ayırma prosesi olarak oldukça anlamlı ve etkili olabilir ancak yüksek derişimlerde kirlilik barındıran endüstriyel atıksuların arıtımında uygulanabilirliği oldukça düşüktür. Bu yöntem endüstriyel atıksuların arıtımı amacıyla uygulandığında, iyon değiştirici kolonları çok kısa sürede doğunluğa ulaşır ve rejenere edilmesi veya değiştirilmesi gerekir (Duranoğlu, 2011a).

3.2.2. Membran prosesleri ile ayırma

Membran prosesiyle ayırma tekniğinde, sülfat yarı geçirgen membranlar aracılığıyla sudan uzaklaştırılır. Burada yürütücü kuvvet olarak derişim farkı kullanılır. Bu yöntem bir ayırma prosesidir ve arıtma tekniği olarak düşünülmemelidir. İyon değiştiricilere benzer şekilde atıksulara uygulandığında, sudaki organik kirlilikler nedeniyle, membranlar çok kısa sürede tıkanır ve değiştirilmeleri gerekir (Duranoğlu, 2011a).

3.2.3. Biyolojik yöntem

Bu yöntem, yüksek derişimlerde sülfat içeren atıksuların arıtılmasında elverişli olduğu gibi biyolojik yöntemle elementel sülfürün ve suyun geri kazanılması da mümkündür. Biyolojik yöntemde sülfat anaerobik koşullarda *desulfovibrio desulfuricans* bakterileri tarafından hidrojen sülfüre indirgenir. H₂S de ya fotosentetik yeşil-mor sülfür bakterileri tarafından biyokimyasal ya da kısmi kimyasal oksidasyon ile elementel sülfüre dönüşür. İlgili denklemler şunlardır:



Biyolojik indirgenme, atıksulardan sülfatın uzaklaştırılmasında verimli bir yöntem olsa da anaerobik koşullarda çalışmanın zorluğu, işlem sırasında açığa çıkan ve son derece zararlı bir gaz olan hidrojen sülfürün kontrolü bu yöntemi uygulamakta karşılaşılan güçlükler arasında sayılabilir (Duranoğlu, 2011a).

3.2.4 Kimyasal çöktürme yöntemi

Bu yöntemde sülfat iyonlarının çözünürlüğü düşük bileşikler meydana getirerek çöktürülmesi sağlanır. Kimyasal olarak sülfat çöktürülmesinde çöktürme ajanı olarak genelde baryum ve kalsiyum tuzları kullanılmaktadır. Doğada az bulunan baryum tuzları kalsiyum tuzlarına göre çok daha pahalıdır. Ayrıca, bir ağır metal olan baryumun insan ve çevre sağlığına zararları dikkate alındığında atıksulardaki sülfatın kalsiyum sülfat şeklinde çöktürülmesi çok daha uygundur. Kalsiyum tuzlarıyla yapılan sülfat çöktürmesindeki problem, kalsiyum sülfatın çözünürlüğünün yüksek olmasıdır (Duranoğlu, 2011a).

3.3.Sülfat Giderimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Duranoğlu D., 2011a, atıksularda kirlilik yaratan parametrelerden biri olan sülfatın kimyasal yolla çöktürülmesi araştırılmıştır. Bu çalışmada kalsiyum sülfat çöktürmesine etki eden faktörler kapsamlı olarak incelenmiştir. Sülfatın kalsiyum tuzları kullanılarak çöktürülmesi sonucu oluşacak kararlı tür sıcaklığa bağlı olarak kalsiyum sülfat dihidrat veya kalsiyum sülfat anhidrit olarak belirlenmiştir. Ortak iyon etkisi kalsiyum sülfat çözünürlüğünü azaltmış, yabancı iyonlar ise hem iyonik gücü arttırarak hem de kalsiyum ya da sülfat ile iyon çifti ya da kompleksler oluşturarak çözünürlüğü arttırıcı yönde rol oynamıştır Artan iyonik gücün belirli bir değerin üzerine çıkmasıyla çözünürlüğü azalttığı, bunun yanı sıra ortak iyon etkisinin de çözünürlüğü azaltmada etkili olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yapılan incelemeler sonucu aşırı doygunluğun çöktürme hızını arttırmada etkili olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla sülfatın yoğun olarak kullanıldığı proseslerin çıkışındaki atıksuyun kalsiyumlu bileşikler kullanılarak çöktürülmesi ile nihai sülfat konsantrasyonu limit değerlerin altına indirilebilir.

Klepetsanis ve Koutsoukos P.G., 1989, kalsiyum sülfat türünün aşırı doymuş çözeltinin sıcaklık, pH, aşırı doymuşluk derecesi ve kirliliklerin bulunuşu gibi parametrelere bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Ancak aynı yazarlar yaptıkları ikinci bir çalışmada, bir öncekinden farklı olarak kalsiyum sülfat formunun ortamın pH'sından bağımsız olduğunu; ancak yabancı iyonların mevcudiyetinin, ortamın iyonik gücünün, basıncın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olduğunu bildirmişlerdir.

Xiao-Jun Wang ve diğerleri (2008) sülfatların bol olarak bulunduğu sürfaktan içeren atıksularda fenton oksidasyonu ve biyolojik havalandırılmalı sistem kullanarak lineer alkil benzen sülfonatlarında (LABSA) sülfat giderilmesinde % 94 üzerinde bir verim elde etmişlerdir.

Namasivayam ve arkadaşı (2007) anyon giderilmesi ile ilgili olarak yaptıkları çalışmalarda hindistan cevizi kabuğundaki lifler kullanılarak elde edilen aktif karbon vasıtasıyla sulardaki sülfat miktarının azaltılabileceğini belirlemişlerdir.

Duranoğlu D., 2011b, kaynak teli üreten bir endüstriyel tesisin sülfat atığının azaltılmasını incelemiştir. Atığı incelenen tesiste haddelenmiş demir tel, bakır sülfat çözeltisi içinde kimyasal olarak bakırla kaplanmaktadır. Fabrikanın atığı yüksek derişimlerde sülfat asidi, bakır (II), demir (II) ve demir (III) sülfatları içermektedir. Tesisin atık karakterizasyonu yapılmış ayrıca alınan numunelerle hazırlanan bir kompozit atık numunesi üzerinde çöktürme denemeleri yapılmıştır. Kimyasal çöktürücü olarak inşaat sanayisinde kullanılan ve filler adı verilen, ucuz kalker kumu denenmiştir. Kalsiyum karbonatın sülfatı, kalsiyum sülfat şeklinde; metalleri ise hidroksitleri şeklinde çöktürmesi hedeflenmiştir. Kalkerle yapılan denemelerde sülfat büyük ölçüde giderilmiş ancak deşarj standartlarının altına inilememiştir. Ayrıca çalışılan pH ortamlarında metalleri tümüyle giderebilecek seviyelere ulaşılamamıştır. Bu nedenle çöktürme kalker ve sonrasında az miktarda kireç kullanılarak yapılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Karabacak A., 2010, yüzey sularında sülfat nanofiltrasyonunu (NF), laboratuvar şartlarında ters-akışlı cihaz kullanılarak tam çevrim modunda incelenmiştir. Çalışmada, 3 adet NF membranı kullanılmıştır. Ana işletim koşullarının (transmembran basıncı, teğetsel

hızı ve membran çeşidi) denge durumu permeat akılarına ve sülfat giderimine etkisi değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalar sırasında, NF performansı, besleme suyu ve permeat suyunda, sülfat, TOK ve iletkenlik gibi parametrelerle değerlendirilmiştir. NF'nun yüzey sularındaki sülfat seviyesini, her üç membranda da görülen %98 civarında sülfat arıtım verimiyle, yönergelerde yer alan limit değerlerin altına düşürebildiğini göstermiştir. Yüzey suyu herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan sisteme direkt beslendiğinde membranlarda tıkanma gözlemlenmiştir. Teğetsel hız düşürüldüğünde akı ve sülfat giderim değerleri değişmemiştir. Transmembran basıncı düşürüldüğünde akı değerleri de düşmüştür, fakat sülfat giderim veriminde herhangi bir düşüşe rastlanmamıştır.

Kabdaşlı I., 1995, endüstriyel atıksulardaki sülfatın kimyasal çöktürme yöntemi ile arıtılması konusunu incelemiştir. Kalsiyumla kaynak bazında kimyasal çöktürmeye etkili faktörler iyonik güç, NaCl derişimini ve yabancı iyonların özellikle alkalinitenin mevcudiyeti olarak belirlenmiş; bu faktörlerden iyonik güç ve NaCl derişimi dikkate alındığında, geliştirilen teorik modelin kullanımı ile oldukça duyarlı sonuçların elde edilebileceği görülmüştür. Sonuç olarak sülfatın, kaynak bazında arıtımında makul aşırı kalsiyum dozajları kullanılarak sülfatın 1000 mg/L'ler seviyesine indirilebileceği gösterilmiştir. Baryum tuzlarının kullanımı ile etkin bir sülfat arıtımının ve çöktürme sonrası sülfatın geri kazanımının mümkün olduğu gösterilmiştir. Kaynak bazında sülfat çöktürmesinde kurşun ve stronsiyum tuzlarının kullanılması durumunda gerek sülfatın gerekse çöktürme vasıtasının pratik olarak %100 ünün geri kazanılabileceği gösterilmiştir.

Yılmaz D., 1997, endüstriyel atıksulardaki sülfatın kalsiyum tuzları kullanılarak kimyasal çöktürme yöntemi ile arıtılması konusu incelenmiştir. Kimyasal çöktürmeye etki eden faktörlerden iyonik güç ve kompleks oluşumunun çöktürme mekanizması üzerine olan etkilerini göstermek amacıyla üç farklı sistem için teorik çalışmalar yürütülmüştür. İyonik güç düzeltmelerinde aktivite katsayısı hesabında çeşitli aktivite katsayısı bağıntılarının kullanılabilirliği araştırılmış ve elde edilen teorik çözümlerle karşılaştırılmalarına imkan sağlanmıştır. Sodyumun, sülfatla NaSO₄ kompleksi oluşturarak çözünürlükte meydana getireceği artış teorik olarak incelenmiş ve önce 0,4-0,45 M daha sonra 0,3-0,45 M iyonik güç aralıklarında bu komplekse bağlı olarak çözünürlüğü ifade eden teorik bir model geliştirilmiştir. Teorik çözüm sonuçlarının deneysel olarak elde

edilebilirliğini görmek amacıyla sentetik ve gerçek numunelerle yürütülmüş olan deneysel çalışmalarda sülfatın 1000 mg/L'ler seviyesine düşürülebileceği gösterilmiştir.

İncetan F., 2011, içme suyu kaynaklarından Doğal Organik Maddelerin (DOM), MIEX iyon değiştirici reçine ile gideriminin sağlanmasının araştırılmasıdır. Özellikle sulardan DOM'ların giderilmesi için geliştirilen manyetik iyon değiştirici (MIEX® DOC) reçinenin, su içerisinde bulunan diğer anyonları da giderebildiği belirtilmektedir. Ancak, MIEX® DOC reçine, anyonları tercihli olarak gidermekte ve reçinenin iyonları giderme performansı, reçinenin iyon seçiciliğine, su içerisindeki iyonların bağıl derişimine, aktivitelerinden doğan iyonlar arasındaki rekabet derecesine ve reçineye olan eğilimlerine bağlı olmaktadır. Baraj sularında yapılan deneyler sonucu, düşük MIEX dozlarında ve kısa temas sürelerinde organik madde ve sülfatın etkin bir şekilde giderildiği tespit edilmiştir.

4. İYON DEĞİŞİMİ

4.1. İyon Değişiminin Tarihçesi

Doğadaki sürekli değişimin önemli nedenlerinden birisi iyon değişimidir. Toprak, kum ve kayalar gibi cansız varlıklarda ve canlı organizmalardaki yaşamsal fonksiyonlarda iyon değişimine ait birçok örnek mevcuttur.

İyon değişimi konusunda, 19. yüzyılın ikinci yarısına kadar araştırmaya rastlanmamıştır. 1850’de Thompson ve Way, işlenmiş toprakta amonyum gibi çeşitli iyonların, kalsiyum ve magnezyum iyonları ile yer değiştirebildikleri şeklinde gözlemlerini yayınladılar. Thompson’un çalışmasından yararlanarak, Spence bir cam kolonda, amonyum sülfatla işleme tabi tutulmuş kumlu kil yatak hazırladı ve yataktan suyu geçirdi. Yatakta amonyum sülfat yerine alçı bulunduğunu gördü. laboratuarda gerçekleşen bu ilk iyon değişimini Henneberg ve Stohmann kimyasal süreç olarak yorumladılar ve bu süreçlerin tersinir olduğunu buldular. Bu olayların killer ve zeolitlerde de meydana geldiğini önce Lenberg, daha sonra Weigner gösterdi. Bu keşifler, suyun sertliğinin giderilmesi ve diğer amaçlara hizmet edebilen malzemelerin kullanımı ve bu özellikleri gösteren ürünlerin sentezlenmesi çabalarına ışık tutmuştur. İlk sentetik iyon değiştiriciler 1903’te, Harm ve Rümpler ile 1905’te Gans tarafından hazırlanmıştır (Orhun, 1997).

İyon değişimi tarihindeki en önemli olaylardan biri, 1935’te Adams ve Holmes’un iyon değişimi özelliklerine sahip sentetik reçineleri keşfedişidir. Bu keşfin patenti I. G. Farbenindustrie şirketi tarafından 1936’da alınarak istenen özellikte iyon değiştirici reçinelerin sistematik üretimine başlanmıştır. Polikondenzasyon yöntemiyle elde edilen ilk iyon değiştiricilerin yerini, 1945’ten sonra d’Alelio’nun sülfonik asit gruplarını çapraz bağlanmış polistren reçineye bağlamasında izlediği yöntem kullanılarak elde edilen polimerleşme ürünleri almıştır.

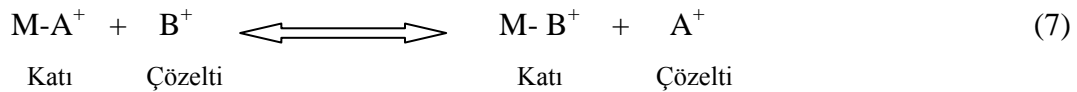
1945’lerden günümüze değin iyon değiştiricilerle ilgili araştırmalar, çevresel sorunların önem kazanmasıyla giderek artan ilgiyle sürmektedir (Öztürk, 2005).

4.2. İyon Değişimi Süreci

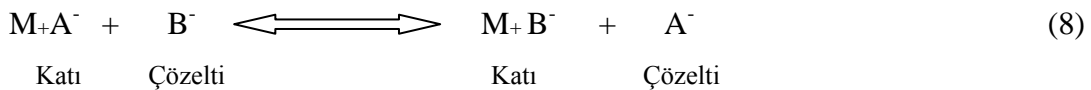
İyon değişimi, katı yüzeye (iyon değiştirici) elektrostatik kuvvetlerle bağlı halde bulunan iyonların yerine, sıvı fazda bulunan farklı özellikteki iyonların geçmesi işlemidir.

Belli başlı iki iyon değiştirici grup vardır. Bunlar fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki katyonlarla tepkimeye girebilen katyon değiştiriciler ve fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki anyonlar ile tepkimeye girebilen anyon değiştiricilerdir. Bazı maddeler de hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfoterik iyon değiştiriciler adını alır (Beker, 1986).

M-A⁺ yapısındaki bir iyon değiştirici ele alınır, buradaki M⁻ kristal yapıda sabit halde bulunan ve çözünmeyen anyonu ve A⁺ ise değişebilir katyonu temsil etmektedir. Eğer M-A⁺ iyon değiştirici, içerisinde B⁺ katyonları bulunan bir sulu çözeltiye konursa aşağıda verilen iyon değişimi tepkimesi meydana gelir. Bu tepkime bir katyon değiştirme tepkimesidir. İlgili tepkime şu şekilde gerçekleşir:



Benzer şekilde, M₊A⁻ yapısındaki bir iyon değiştirici, içerisinde B⁻ anyonları bulunan bir sulu çözeltiye konursa aşağıda verilen iyon değişimi tepkimesi meydana gelir. Bu tepkime ise bir anyon değiştirme tepkimesidir. İlgili tepkime şu şekilde gerçekleşir:



Katı faz ile sıvı faz arasındaki sınır yüzeyden iyonların geçişi tersinir bir olaydır.

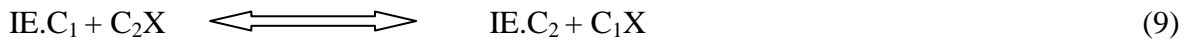
İyon değişimi tepkimesi stokiyometrik oranlarda gerçekleşip, katı fazdan çözeltiye ve çözeltiden de katı faza geçen iyonların toplam yükleri birbirine eşittir ve her zaman için sistem elektriksel bakımdan nötrdür. Mesela katı fazındaki üç adet Ca^{++} iyonu çözeltiye geçtiğinde, çözelti eğer Na^+ iyonu içeriyor ise altı adet Na^+ iyonu katı faza geçer. Yani iki değerlikli üç Ca^{++} iyonu tek değerlikli altı Na^+ iyonu ile yer değiştirerek her bir fazdan diğerine geçen iyonların toplam değerlik sayılarının eşit olması sağlanır (Beyhan, 2003).

4.3. İyon Değişim İşlemleri

İyon değişimi uygulamaları ya kesikli sistem ya da kolon kullanılarak gerçekleştirilebilir.

4.3.1. Kesikli iyon değişimi

C_1 karşıt iyonlu formdan, C_2 karşıt iyonlu forma bir iyon değişiminde, iyon değiştiricinin karşıt iyonları ve elektrolitin eşit yüklü iyonları arasındaki değişim dengesi kuruluncaya kadar, iyon değiştirici, istenen türde bir kapta, elektrolit çözeltisiyle temas ettirilir. Denge kurulduktan sonra iyon değiştirici süzme ile ayrılır. İlgili tepkime şu şekilde gerçekleşir:



Değiştirici tarafından elektrolit çözeltisinden fazla sayıda iyon değiştirilecekse, taze iyon değiştirici ilavesi yapılmalı ve denge oluşumunu izleyen süzme işlemi gerçekleştirilmelidir (Genç, 1992).

4.3.2.Sürekli iyon değişimi

Sürekli yöntemlerde iyon değiştirici ve sıvı, kolonlar içinde birbirine doğru (oğunlukla ters akım prensibine göre) hareket halindedirler. Ham suyun geçirilişi ve rejenerasyon aynı zamanda gerçekleştirilir. Bunun için doğgunluğa ulaşmış iyon değiştirici kısmı küçük porsiyonlar halinde kolondan (filtreden) alınır. Rejenere edilir, daha sonra yıkanır ve kolona tekrar verilir (Beyhan, 2003; Koca, 2005).

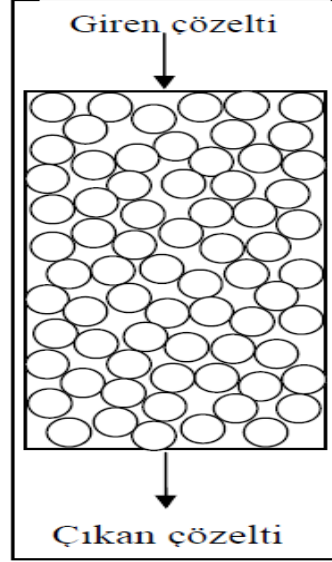
İyon değiştirici reçinenin yoğunluğu suya göre çok az bir fazlalık gösterdiği için böyle bir tesisin işletilmesi oldukça zordur. Yukarıya doğru akmakta olan su karşısında gerekli olan çökmeye son derece güç ulaşılabilmektedir. Teknik olarak çok masraflı bir yöntemdir (stn, 2006).

4.3.3. Kolonda iyon değişimi

Kolonda iyon değişimi, sık kullanılan bir tekniktir. İyon değiştirici bir kolona doldurulur ve bütün işlemler bu yatakta meydana gelir.

BY elektrolitinden B iyonunun iyon değiştiricideki A iyonuyla yer değiştirdiğini kabul edelim. İlke olarak B ile A' nın yer değişimi, A formundaki iyon değiştiriciyle çözeltinin birbiriyle temas ettiği batch işleminde de uygulanabilir. Bununla beraber B, zeltiden tamamen uzaklaştırılmadan önce, iyon değişim dengesine ulaşılır. B' nin tamamen uzaklaştırılması ya oldukça uzun bir iyon değiştirici kolonu bulunması yada çözeltinin kolondan tekrar tekrar geçirilerek, değiştiricinin tamamen A formundaki parçacıklardan oluşan katmanlarıyla temas etmesi halinde mümkündür. Şekil 1'de görülen kolonda çözeltinin bir seri batch dengelerinden geçtiği söylenebilir. Böylece B iyonlarının hepsi, çözelti kolonu terk etmeden önce yer değiştirir.

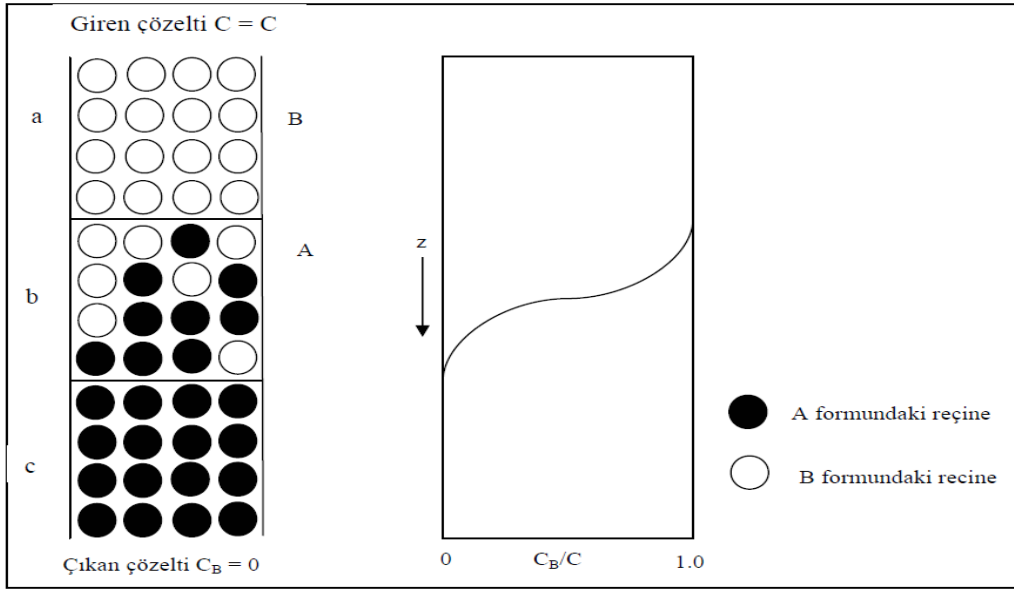
Çözelti kolona ilk kez gönderildiğinde, yatağın tepesindeki dar bir bölgede B iyonlarının tümü A' larla yer değiştirecektir. Simdi AY elektrolitini içeren çözelti, kolonun alt kısmından değişim yapmaksızın geçecektir. Kolondan zelti geçişi sürerken, yatağın üst tabakaları yeni BY zeltisiyle karşılaşacak, belki de tamamen B formuna dnyecek ve böylece B iyonu içermeyen çözelti dışarı atılacaktır. İyon değişiminin meydana geldiği bölge, böylece aşağıya doğru genişleyecektir. Sonunda bu bölge kolonun tabanına ulaşacaktır. Bu ise B' nin kolondaki değiştiriciden sızıp geçmesi demektir. Bunu izleyen durumda, kolondan çıkan çözelti de, B iyonları görülmeye başlayacaktır (Genç, 1992).



Şekil 1. İyon değişim kolonu (Genç, 1992).

Değişim işlemi sızıp geçmeden önce veya sızıp geçme anında kesilecektir. Sızıp geçmenin ötesinde süren işlem, kolondaki B ile A' nın yer değiştirmesine neden olacaktır. Daha sonra, herhangi bir değişme yapmaksızın kolondan geçen BY çözeltisiyle bütün yatak, dengede olacaktır.

Şekil 2 'de a, b ve c sırasıyla, iyon değişimini tamamlamış bölge, kısmen değişim yapılmış bölge ve değişim yapılmamış bölgedir. Belirli bir anda giren çözeltinin karşıt iyonuna ait CB derişim profili sağdaki şekilde gösterilmektedir. Giren çözeltideki B karşıt iyonu, iyon değiştirici tarafından tercih edildiğinde iyon değişimi olasıdır, yataktaki A iyonu tercih edilirse iyon değişimi olası değildir (Bektaş, 2005).



Şekil 2. İyon değiştirici kolonun verimi (Bektaş, 2005).

İyon değiştirici kolonlarının işletilmesinde şu sıra izlenir: Yükleme, geri yıkama, rejenerasyon ve yıkama.

Yükleme: Arıtılacak suyun iyon değiştirici kolonuna verilmesi işlemidir. Bir iyon değiştiricinin işletme çevrimi, yatağın değiştirme kapasitesine göre belirlenir. Bu da değişebilir iyon kütlelerine ve sonuç olarak iki rejenerasyon arasında arıtılan suyun hacmine bağlıdır.

Pratikte iyon değiştiriciler çıkış suyu derişimi giriş suyu derişimine eşit olana kadar işletilmezler. İyon değiştiricilerin son doygunluk değerine kadar çalıştırılması kapasitenin verimli kullanılmasını da engeller.

Ekonomik ve uygun optimum kolon kapasitesi toplam kapasitenin % 50-75'i civarındadır. Kırılma noktasına (breakthrough point) ulaşıldığında kolon durdurulur. Kırılma noktası kolon çalışmalarında önemli bir parametredir.

Geri Yıkama: İyon değiştirici kolonları yukarıdan aşağıya doğru yüklenmesi sırasında oluşabilecek kanallaşmayı, yatak üzerinde çöken kirlilikleri ve gaz kabarcıklarını gidermek amacıyla rejenerasyon öncesi hamsuyun giriş yönüne ters yönde geri yıkama yapılır.

Rejenerasyon : Bu işlem yükleme ile aynı yönde (doğru akım) veya ters yönde (ters akım) yapılabilir. Rejenerasyon adımımda iyon değiştirici reçinenin tipi, rejenerant maddesinin tipi, rejenerasyon çözeltisinin derişimi, akış hızı, sıcaklık, rejenerasyon çözeltisinin saflık derecesi ve temas süresi dikkate alınmalıdır.

Doğru akım rejenerasyonunun iki önemli olumsuz yönü vardır: İyon kaçaklarının oluşması ve kimyasal madde kullanımının yüksek olması. İyon kaçağı, rejenerasyona rağmen son iyon değişimi işlemi sırasında kolonun alt kısmında kalmayı başarmış iyonlardır. Bu durum şu şekilde açıklanabilir: Normal olarak yukarıdan aşağıya doğru yapılan rejenerasyon sırasında, henüz taze durumdaki (değişime uğramamış) asit/baz önce üst kısımlardaki iyon değiştirici tabakalarını rejenere eder ve ancak daha sonra derişimi azalmış ve tuzlarla karışmış olarak alt iyon değiştirici tabaklarına ulaşır. Bu duruma rağmen daha iyi rejenerasyon sonuçları istenirse, o zaman teorik miktarının 2 – 4 misli kadar daha fazla kimyasal madde kullanılması gerekmektedir.

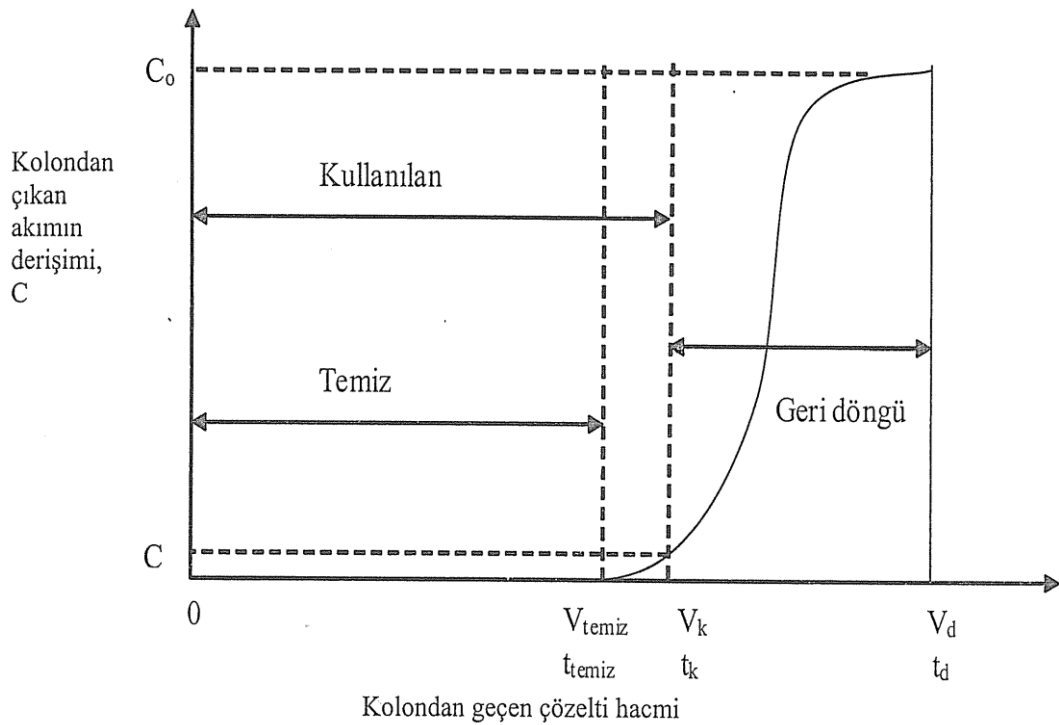
Doğru akım rejenerasyonu sonucu ortaya çıkan bu iki sakınca ters akım rejenerasyonu ile giderilmektedir. Ters akım prensibinde ortaya çıkabilecek tek problem, rejenerasyon maddesinin aşağıdan yukarıya hareketi esnasında iyon değiştiricide karışmalar olmasıdır. Düz akımdaki tabakalar burada görülmezler. Dengeleme suyu kullanılarak veya karşı basınç uygulanarak bu karışımın önüne geçilir.

Yıkama: Rejenerasyondan sonra rejenerasyon çözeltisinin fazlasının iyon değiştirici kolonundan uzaklaştırılması işlemidir. Yıkama suyunun hızı rejenerasyon çözeltisinin hızına ve yükleme hızına bağlıdır. Bu iki hız birbirine çok yakınsa yıkama tek kademe ve normal yükleme hızında yapılır. Rejenerasyon hızı yükleme hızından farklıysa yıkama iki kademede yapılır. Birinci kademe yavaş yıkamadır. Hız rejenerasyon çözeltisi ile aynı değerde ve yönde alınır. Rejenerasyon çözeltisi kolondan tamamen uzaklaşıncaya kadar bu

işlem sürer. İkinci kademe hızlı yıkamadır. Uygun çıkış sağlanıncaya kadar kolondan yükleme hızıyla aynı değerde ve aynı yönde su geçirilir.

Kolon çalışmalarındaki ana amaç; önceden belirlenen kirletici derişimine ulaşıncaya kadar, büyük adsorpsiyon kolonlarındaki servis zamanını veya verilen kolon yüksekliğinde adsorpsiyon yatağının kapasitesini tahmin edebilmektedir. Yapılan kolon çalışmalarında, adsorpsiyon proseslerini giriş akış hızı, besleme çözeltisi derişimi, yatak yüksekliği gibi deneysel değişkenlerin nasıl etkilediği araştırılmaktadır.

Kırılma eğrisi, iyon derişimi kolonundaki sürecin iyi bir şekilde tanımlanmasını sağlar. Çünkü verilen koşullar altında bir kolon için kırılma kapasitesi, verilen yatak yüksekliği için, çıkış hacmi veya zamanın fonksiyonu olarak C_t (çıkış derişimi)/ C_0 (giriş derişimi) derişimi olarak da tanımlanır. Şekil 3'de kolonda iyon derişimi işlemlerinde gerçekleşen kırılma eğrisi gösterilmektedir.



Şekil 3. Kolonda kırılma eğrisi (Bektaş, 2005).

Çıkış hacmi (V_{eff}) aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$V_{eff} = Q \cdot t_{toplama} \quad (10)$$

Q: Akış hızı (Dakikada kolona gönderilen kirletici solüsyon miktarı, mL/dak)

$t_{toplama}$: Toplam akış zamanı (Kolon tam tükeninceye kadar geçen zaman, dak)

t 'ye karşılık C_{ad} ($C_0 - C_t = \text{giriş derişimi} - \text{çıkış derişimi}$) miktarı grafiğe geçirilerek elde edilen kırılma eğrisi altındaki alan (A) toplam sorbe edilen sorban miktarını bulmak için kullanılır. Verilen farklı deneysel şartlar için, toplam sorbe edilen sorbent miktarı (q_{top}) aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$q_{top} = Q \int_{t=0}^{t=t_{toplama}} C_{ad} dt \quad (11)$$

$$q_{top} = Q \int_{t=0}^{t=t_{toplama}} (C_0 - C_t) dt \quad (12)$$

Kolona gönderilen kirletici miktarı (m_{top}) ise aşağıdaki bağıntı ile bulunur.

$$m_{top} = C_0 \cdot Q \cdot t_{top} \quad (13)$$

Akış hacmine göre kirleticinin ayrılma yüzdesi yani kolon performansı, toplam sorbe edilen sorbent miktarının kolona gönderilen sorbent miktarına oranından bulunur.

$$\text{Toplam Ayırma \%} = \frac{q_{top}}{m_{top}} * 100 = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) * 100 \quad (14)$$

Sorpsiyon, atıksu arıtımı için iyi bilinen denge ayırma prosesidir. Sorpsiyondaki denge çalışmalarının amacı, sorbentin kapasitesi veya deneysel şartlar altında kirleticinin gramı başına ayrılması gerekli miktar hakkında bilgi vermektir. Kesikli sistemlerdeki sorpsiyon verilerinden elde edilen sorpsiyon izotermi kolon çalışmalarındaki sorpsiyon dengesini

temsil etmediği için, deneysel çalışmalardan elde edilen verilere uygun modellerin uygulanması gerekmektedir.

Kolonda dengede uzaklaştırılan sorbent miktarı (maximum kolon kapasitesi) q_{eq} aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır.

$$q_{eq} = \frac{Q_{top}}{X} \quad (15)$$

Burada, X , sorbent miktarını (g) göstermektedir. Kırılma noktası ve yatak hacminin sayısı (BV), bir sabit yataklı kolonun performansının değerlendirilmesinde genellikle kullanılır. Genellikle kırılma, giriş derişiminin %3-5'ine karşılık gelen çıkış derişimi olarak ifade edilir. Kolona gönderilen kirletici derişimi ile kolondan çıkan kirletici derişimi eşit oluncaya kadar sorpsiyon işlemine devam edilir ve eşitlik sağlanıncaya kadar geçen süreye kırılma (atılım) zamanı denir. Yatak hacmi sayısı aşağıdaki bağıntı yardımıyla bulunur.

$$Yatak\ Hacmi\ Sayısı\ (BV) = \frac{Arıtılan\ atıksu\ hacmi}{sorbent\ yatağının\ hacmi} \quad (16)$$

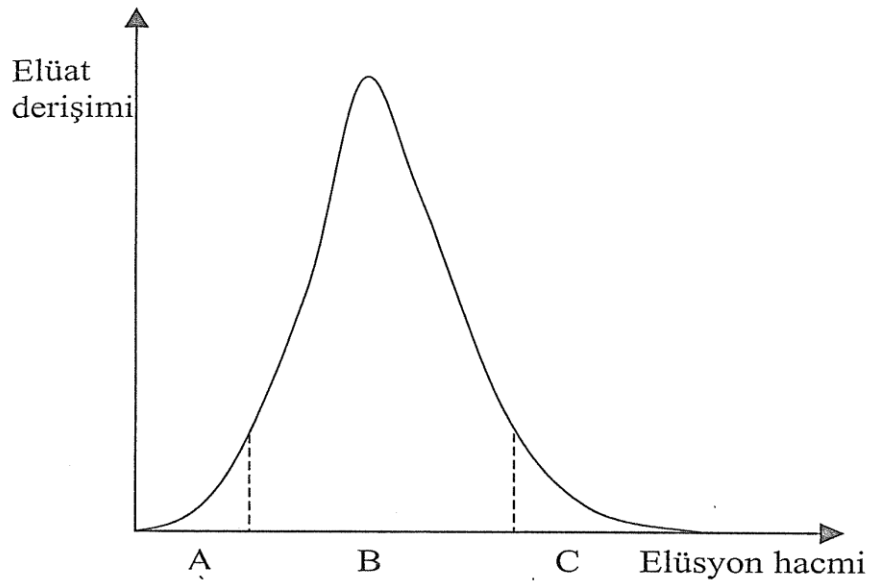
Sorbent mekanizmasının modellenmesi için kullanılan iki ana model parametresi temas süresi veya boş yatak temas süresi (EBCT) ve sorbentin kullanım hızıdır. Sabit sıvı akış hızları, kirlilik derişimi ve sorbent özellikleri için, bu iki parametre sorpsiyon sisteminin yatırım ve işletme maliyetlerini belirler. EBCT, boş kolonu sıvı ile doldurmak için gerekli zamandır.

$$EBCT = \frac{sorbent\ yatağının\ hacmi\ (ml)}{Sıvının\ akış\ hızı\ (ml/dak)} \quad (17)$$

Arıtılan sıvının her bir hacmi (birim hacim) başına kullanılan sorbent kütlesi olarak tanımlanan sorbent kullanım hızı (AKH) aşağıda verilen bağıntı ile hesaplanır.

$$AKH\ (g/L) = \frac{Kolondaki\ sorbentin\ kütlesi\ (g)}{Atılmada\ arıtılan\ solüsyon\ hacmi\ (L)} \quad (18)$$

Tek döngülü iyon değişimi süreçleri, sorpsiyon, elüsyon ve rejenerasyon basamaklarını içerir. Elüsyon, sorpsiyonun tersi bir süreçtir ve genellikle reçineden iyonların uzaklaştırılması için kullanılır. Elüsyon için kullanılan çözeltiliye elüant, elüsyondan elde edilen çözeltiliye de elüat denir. Reçinenin tekrar kullanılması ve sorplanan maddenin geri kazanılması gerekli olduğundan döngünün rejenerasyon ve elüsyon kısmı incelenmelidir.



Şekil 4.Elüsyon eğrisi (Bektaş, 2005).

Şekil 4'deki elüsyon eğrisi 3 bölgeye ayrılır. A kısmı başlangıca karşılık gelir ve sıvının yatakta yer değiştirmesini içerir. B kısmı, elue edilen değiştirilebilir iyonların büyük kısmını içerir. C kısmı ise elüsyonun devamıdır (Yamaç, 2002; Badruk, 1998).

4.4. İyon Değişirici Reçinelerin Kimyasal Yapısı Ve Özellikleri

İyon değiştirici olarak sentetik ya da doğal zeolitler ile sentetik reçineler kullanılır. Başlangıçta iyon değiştirici reçine olarak porozitesi yüksek kum kullanılmıştır. Bu malzemelerin genel adı zeolit'tir. Zeolitlerin sorplama ve katalizör özelliklerinden sonra en önemli üçüncü özellikleri katyon değiştirmeleridir. Bunlar suların yumuşatılmasında kullanılan ilk iyon değiştiricilerdir. Günümüzde ise yüksek iyon değişimi kapasitesine sahip sentetik iyon değiştirici reçineler de kullanılmaktadır (Kırıoğlu, 1999).

Sentetik iyon değiştirici reçineler, yüksek molekül ağırlıklı polimerik yapıdaki maddelerdir ve yapı olarak iki kısımdan oluşurlar. Bunlardan birincisi üç boyutlu hidrokarbon ağı (polimer), diğer kısmı ise hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik, iyonlaşabilen fonksiyonel gruptur. Polimer matriks çözünmezliği ve reçinenin sağlamlığını sağlarken, fonksiyonel grubun çeşidi ve sayısı, iyon seğimi ve değişim kapasitesini belirler (Kırışoglu, 1999).

İyon değiştirici reçineler;

1. Katyon değiştirici reçineler

- a. Kuvvetli asidik iyon değiştirici reçineler
- b. Zayıf asidik iyon değiştirici reçineler

2. Anyon değiştirici reçineler

- a. Kuvvetli bazik iyon değiştirici reçineler
- b. Zayıf bazik iyon değiştirici reçineler olarak sınıflandırılırlar.

Asidik ya da bazik karakterin gücü, fonksiyonel grupların iyonlaşma derecesine bağlıdır (Kırışoglu, 1999).

En bilinen reçine stiren ve divinil benzenin kopolimerleşmesiyle hazırlanan stirendivinil benzen polimeridir. Kopolimerleşme tepkimesi sırasında polistiren çapraz bağlarla divinil benzene bağlanır. Sonuçta, üç boyutlu, çözünmeyen bir hidrokarbon ağı oluşur. Bu polimer daha sonra anyonik ve katyonik reçine oluşturmak için çeşitli kimyasal maddeler ile tepkimeye sokulur.

Stirendivinil benzen polimerinin sülfürik asit ile tepkimesi sonucunda sülfonik asit grubu ($-\text{SO}_3 -\text{H}^+$), stiren divinil benzen polimerinin benzen zincir emberlerine girerek katyon

iyon değiştirici reğineyi oluşturur. Zayıf asidik katyon değiştirici reğinede ise yapıya zayıf bir asit olan ($-\text{COO}-\text{H}^+$) grubu bağlıdır.

Reçinenin birim hacmindeki fonksiyonel grupların toplam sayısı onun teorik iyon değiştirme kapasitesini belirler.

Anyonik iyon değiştirici reçine, stirendivinil benzen polimerin yapısına kuvvetli bir baz olan tersiyer amin grupları ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{OH}^-$) ya da zayıf bir baz olan primer amin gruplarının ($-\text{NH}_3 + \text{OH}^-$) bağlanması ile oluşur.

Anyon değiştiricilerinin kimyasal kararlılıkları, katyon değiştiricilerden daha azdır. Yüksek sıcaklıkta aminler hemen hidrojenlenerek iyon değiştiricinin kapasitesini azaltır ve çözeltinin çözünebilen organik madde içermesine neden olur.

İyon değiştirici reçineler yüksek oranda polar gruplar içerdiklerinden, kuvvetli hidrofilik olup su çekerler. Şişip büzülürler, hidroskopik jel gibi hareket ederler. Kuru reçinenin bir gramı 0,5-1 g su absorblar. Hafif ve gözenekli katılar olan iyon değiştirici reçineler küre, boncuk ya da levhalar halinde hazırlanır.

İdeal bir iyon değiştiricide aranan özellikler aşağıdaki gibidir;

- Kimyasal kararlılık (aside dayanıklılık)
- Hidrolik tasarımın gerektirdiği sabit bir tane boyutuna sahip olması
- Fiziksel kararlılık
- Hızlı iyon değişimi işlergesi
- Kontrollü ve etkin bir iyon değişimi kapasitesi
- Isıl kararlılık
- Homojen ve hidrofilik yapı ve rejenere edilebilmesi (Beyhan, 2003).

Günümüzde reçinelerin kullanıldığı alanlardan bazıları aşağıda sıralanmıştır (Beyhan, 2003).

- Sıvı atıklardan hümik asidin uzaklaştırılması,
- Endüstriyel süreç atıklarından fenolün uzaklaştırılması,
- İçme suyu sertliğinin giderilmesi,
- Endüstride ve laboratuvarında kullanılan suyun demineralizasyonu,
- Nükleer santrallerin soğutma sularının arıtılması,
- Yer altı sularından nitratların uzaklaştırılması,
- Yer altı sularından radyumun uzaklaştırılması,
- Toksik özellikteki ağır metal iyonları ve siyanürün atık sulardan uzaklaştırılması.
- Sekerin saflaştırılması
- Metallerin ve anyonların ayrılması
- Renk giderici olarak

4.5. İyon Değişimine Etki Eden Faktörler

Reçinenin iyon tutma gücü birçok parametreye bağlıdır. Bunlar; pH, iyonik yük, iyonik yarıçap, reçinenin gözenekliliği, çözücü ve sıcaklıktır. Genel olarak iyon değiştirici reçinenin bir iyonla olan ilgisi iyonun yükü ile artmaktadır. Aynı değerlikli iyonlar söz konusu ise ilgi, artan atom ağırlığı ile çoğalmaktadır. Çok büyük iyonlar iyon değiştirici ile değiştirilemezler. Çünkü bunlar iyon değiştirici reçineler içine yayılmazlar.

4.6. İyon Değişimi Süreçlerinin Sağlık Yönünden İncelenmesi

Reçinelerin kompleks yapıda olması aşağıda açıklanan endişelere sebep olur.

- Su kalitesindeki değişimden dolayı sağlık problemlerinin ortaya çıkması, örneğin sudan anyonlarla birlikte sağlık yönünden önemli bir iyon olan iyodun da giderilmesi,
- HCO_3 iyonunun Cl^- ile yer değiştirmesi,
- Organik ve inorganik bileşiklerin reçineden salıverilmesi,
- Reçine yüzeyinde bakteriyel çoğalmanın olması,
- Reçinenin kararsızlığı

4.7. İyon Değişimi Dengesi

İyon değişimi dengesi iyon değişimi izotermi ile açıklanır. İyon değişimi, adsorpsiyon sürecinin bir çeşidi olduğundan, genellikle adsorpsiyon ifadelerinden biriyle reçine fazı ile çözelti fazı arasında bir iyonun denge dağılımı tanımlanabilir.

Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak bir çok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Su ve atık su arıtımında en çok kullanılan izoterm modelleri Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleridir (Kaya, 2002).

4.7.1. Langmuir modeli

Langmuir modeline göre, sorbent yüzeyinde sabit sayıda aktif sorpsiyon merkezi vardır ve bu merkezlerin hepsi aynı enerji düzeyindedir. Sorplanan bileşenler sorbent yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluşturur. Ayrıca bu modele göre sorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler (Tosun 2009). Langmuir modeli aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{q_{maks} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (19)$$

Burada,

C_e : Dengeye sorplanmadan çözültide kalan madde derişimi (mg/L),

K_L : Sorpsiyon entalpisi ile ilgili sorplananın sorbente ilgisi ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren Langmuir sorpsiyon sabiti (L/mg),

q_{maks} : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, sorbentin birim ağırlığı başına sorplanan madde miktarı (veya sorbentin maksimum kapasitesi) (mg/g)'dir.

Yukarıdaki eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{maks}} + \frac{1}{K_L q_{maks}} \quad (20)$$

C_e/q_e ' ye karşı C_e grafiğinin y eksenini kesim noktası ($1 / K_L q_{maks}$), eğimi $1/q_{maks}$ ' yi verir. q_{maks} ve K_L 'nin büyüklüğü yüksek sorpsiyon kapasitesine işaret eder. Sorpsiyon çok az, yani $K_L C_e \ll 1$ ise, denge birim sorbent başına sorplanan madde miktarı, çözültide sorplanan madde miktarı ile doğru orantılıdır. Bu durumda;

$$q_e = q_{maks} K_L C_e \quad (21)$$

Sorpsiyonun fazla olduğu durumda ise $K_L C_e \gg 1$ olup, dengede birim sorbent başına sorplanan madde miktarı sabit kalır ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$q_e = q_{maks} \quad (22)$$

Langmuir modeli, seyreltik çözeltilerdeki sorpsiyonda iyi sonuç vermektedir (Gerçel 2006, Tatlı 2003). Langmuir izoterminin esas karakteristiği denge faktörü olan R_L gibi boyutsuz denge parametresi ile ifade edilebilmektedir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (23)$$

R_L değerinin 1'den büyük çıkması durumunda sorpsiyon prosesi elverişsiz, 1'e eşit olması durumunda lineer, 0 ile 1 arasında bir değer olması durumunda istemli (kendiliğinden gerçekleşen) ve 0 olması durumunda ise tersinmez olmaktadır (Kavak, 2004).

4.7.2. Freundlich modeli

Sorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için Freundlich modeli tanımlanmıştır. Bu model Langmuir sorpsiyon eşitliğindeki enerji ile ilgili terimin (K_L), yüzey örtüsünün (q) bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu ifade eder ve aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (24)$$

Burada,

K_F : Sıcaklığa, sorbente ve sorplanan maddeye bağlı olarak sorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren sorpsiyon sabiti (mg/g),

n: Sorpsiyon şiddetini gösteren sorpsiyon derecesidir.

Yukarıdaki eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} C_e \quad (25)$$

In q_e 'ye karşı In C_e grafiğinin eğiminden $1/n$, y ekseninin kesim noktasından ise In K_F bulunur. In K_F ve n değerlerinin büyük olması, sorbentin, sorpsiyona eğilimi ve sorplama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Langmuir ve Freundlich sorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden sorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında sorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk gösterir. Heterojen yüzeylerdeki değişik merkezlerde aktif bağlanma merkezlerindeki içeriğinden dolayı Freundlich modeli, Langmuir modeline göre daha gerçekçi bir yaklaşımdır (Tosun, 2009).

4.7.3. Dubinin-Radushkevich izotermi

Diğer izotermilerin çoğunda elde edilen sabitler, sorplamanın fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi vermezler. Fakat D-R izoterminden hesaplanan ortalama sorplama enerjisi, sorplamanın fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar (Koca, 2005).

Bu izoterm homojen bir yüzey ve sabit bir sorplama potansiyeli temeline dayanmaz. D-R izotermi aynı tip gözenekli yapılarda gerçekleşen sorplama işlemlerini açıklamada kullanılır. Matematiksel olarak aşağıda gösterildiği gibi ifade edilir (Öztürk, 2005).

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (26)$$

Denklemden $\varepsilon = RT \ln(1+1/C_e)$ olarak ifade edilebilir. Bu denklemden,

C_e = Sorplama sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/dm^3).

q_e = Birim sorbent üzerine sorplanan madde miktarı (mg/g).

ε = polanyi potansiyeli

q_m = Sorbentin maksimum kapasitesi

k = D-R izotermi sabiti

R = evrensel gaz sabiti ($8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ/molK)

T = sıcaklık (K)

$\ln q_e$ ' ye karşılık ε^2 grafiği çizilirse, k ve q_m değerleri hesaplanabilir. Bu izotermden elde ile k sabiti kullanılarak ortalama sorplama enerjisi bulunabilir.

$$E = (2k)^{-\frac{1}{2}} \quad (27)$$

Bulunacak olan enerji değerinin 8-16 kJ/mol değerleri arasında yer alması sorplamanın genel olarak iyon değişimi ile olduğu anlamına gelir. Enerjinin 8 kJ/mol'den küçük olması durumunda, sorplama fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir. Bunun tersine, enerji değeri 8 kJ/mol'den daha büyük ise, sorplama mekanizması kimyasal etkileşmeler ile açıklanabilir (Karaca, 2006).

4.8. İyon Değişimi Mekanizmaları

Çözeltideki iyonlar ve reçinedeki iyon değiştirici arasındaki iyon değişimi heterojen bir işlemle tanımlanır. Süreç için modeller iyon değişimi ve difüzyon basamaklarının (çözelti, gözenek, partikül yüzeyindeki film tabakası) her ikisini de kapsar. Film difüzyonu, tanecik difüzyonu ve kimyasal tepkime dirençleri iyon değişimi hızını belirler (Levenspiel, 1972).

Reçine taneciği ile sorpsiyon sürecinde dört temel basamak vardır.

- 1) Sorplanan bileşenin yığın çözültiden sorbent taneciğini çevreleyen dış filme taşınması,
- 2) Sorplanan bileşenin sıvı filminden sorbentin dış yüzey merkezlerine taşınması (sıvı filmde yayılım),
- 3) Sorplanan bileşenin sorbentin gözenekleri içinde tanecik yayılım ile hareketi (tanecik içi yayılım),
- 4) İç yüzey merkezlerinde sorplananın sorpsiyonu (tepkime).

İyon değişimi mekanizmalarını tanımlamada ‘‘Sonsuz özelti Hacmi Modeli (Infinite Solution Volume Model)’’ ve ‘‘Sabit Hacimli Henüz Tepkimeye Girmemiş ekirdek Modeli (Unreacted Core Model)’’ olmak üzere iki model vardır.

4.8.1. Sonsuz özelti hacmi modeli (Infinite solution volume model)

Çözelti fazındaki tanecikler, reçine taneciğini saran sıvı film tabakasına doğru difüzlennmeli, çözelti-tanecik ara yüzeyine taşınmalı, reçine taneciğinin içine difüzlennmelidir.

Tanecik difüzyon kontrolü ve sıvı film difüzyon kontrolü olmak üzere iki tür kontrol basamağı vardır.

➤ Tanecik Difüzyon Kontrol

Sonsuz hacimli çözeltiden küresel iyon değiştirici taneciğin içine iyonların reçine faz kontrollü difüzyonu aşağıdaki denklem ile tanımlanabilir (Bektaş, 2005).

$$-\ln (1- x^2) = 2kt$$

$$k = \frac{D_r \pi^2}{r_o^2} \quad (28)$$

x: Dönüşüm kesri

k: Hız sabiti, L/s

t: Zaman, s

D_r : Katı fazdaki difüzyon katsayısı, m^2/s

r_o : Tanecik ortalama yarıçapı, mm.

➤ Sıvı Film Difüzyon Kontrol

Değişim hızı sıvı film difüzyon kontrollü ise aşağıdaki denklem kullanılabilir (Cortina et all, 2003).

$$-\ln (1- x) = 2k_{li}t$$

$$k_{li} = \frac{3DC}{r_o C_r} \quad (29)$$

k_{li} : Hız sabiti, L/s

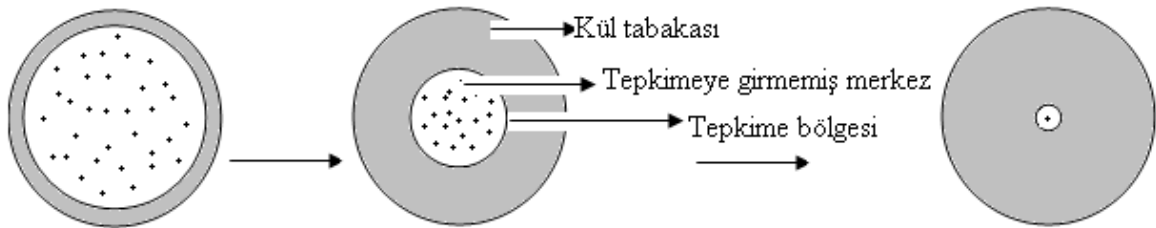
D: Difüzyon katsayısı, m^2/s

C: Değiştirilen taneciklerin toplam derişimi, mol/L (Badruk vd.,1999).

4.8.2. Sabit hacimli henüz tepkimeye girmemiş çekirdek modeli (Unreacted core model)

Katı-akışkan tepkimelerinde katı fazda meydana gelen değişmeler göz önünde tutularak tepkime modelleri geliştirilir. Katı madde büyük oranda safsızlık içerdiğinde tepkime ilerledikçe katı hacminde bir küçülme olmaz. Buna karşılık sağlam yapıda bir kül tabakası ya da yüzeye sıkıca bağlı bir ürün tabakası oluşur. Bu tür tepkimeleri açıklamak için “Sabit Hacimli Henüz Tepkimeye Girmemiş Çekirdek Modeli” kullanılır (Ekici, 2007).

Şekil 5’de sabit hacimli henüz tepkimeye girmemiş çekirdek modeli gösterilmiştir.



Şekil 5. Sabit hacimli henüz tepkimeye girmemiş çekirdek modeli (Ekici, 2007).

➤ Sıvı Film Kontrol

Sıvı film kontrolünde katı yüzeyinde A'nın derişimi sıfırdır. Tepkime sürecince A'nın yığın derişimi sabit kabul edildiğinden itici güç sabit kalır.İlgili denklem aşağıda verilmiştir.

$$x = \frac{3C_{AO}K_{mA}}{a \cdot r_o C_{so}} t \quad (30)$$

C_{AO} : Çözeltideki A'nın derişimi, mol/L

C_{SO} : Tepkimeye girmeyen merkezdeki katı reaktantın derişimi

K_{mA} : Sıvı film boyunca A'nın kütle aktarım katsayısı, m/s

a: Stokiyometrik katsayı (Badruk et al,1999).

➤ Kül Tabakası Kontrol

Akışkan ve tepkimeye girmemiş çekirdek yüzeyi tepkime ilerledikçe partikül merkezine doğru kayar. Fakat tepkimeye henüz girmemiş çekirdeğin küçülme hızı, akışkanın çekirdeğe yaklaşma hızına göre çok küçük olup ihmal edilebilir. Bu hızlar arasındaki oran yaklaşık katı yoğunluğunun akışkan yoğunluğuna oranı kadardır. Bu varsayım göz önünde tutularak yatışkın durum için A akışkanına ait tepkime hızı yine A akışkanının çekirdek yüzeyine ulaşma hızı olarak yazılabilir ve denklem şu şekilde tanımlanır (Ekici, 2007).

$$\left[3 - 3(1-x)^{\frac{2}{3}} - 2x \right] = \frac{6D_{e,r}C_{AO}}{ar_o^2C_{so}} \quad (31)$$

$D_{e,r}$: Katı fazdaki etkili difüzyon katsayısı, m²/s (Badruk et al, 1999).

➤ Kimyasal Tepkime Kontrollü

Tepkimenin ilerlemesi kül tabakası ya da akışkan film tabakasına bağlı olmadığı gibi tepkime hızı doğrudan tepkimeye katılmayan çekirdek yüzeyi ile orantılıdır (Gönder 2004).

İyon değişimi kimyasal tepkime kontrollü olduğunda aşağıdaki denklem kullanılabilir (Cortina et al, 2003).

$$\left[1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} \right] = \frac{k_s C_{AO} t}{r_o} \quad (32)$$

k_s : yüzeydeki tepkime sabiti (m/s) (Badruk et al, 1999).

4.9. Matematiksel modellemeler

Kesikli çalışmalardan sorpsiyon izotermeleri yardımıyla sorpsiyon mekanizması incelenirken, kolonda iyon değişimi çalışmalarında ise matematiksel modellemeler kullanılarak sorpsiyon hakkında bilgi edinmek mümkündür. Bunlar arasında Thomas ve Yoon-Nelson modelleri en sık kullanılan modelleme çeşitleridir. Bu modellemeler yardımıyla kolon sorpsiyonu için çizilen breakthrough eğrileri (derişim-zaman veya derişim-hacim grafikleri) doğrulanır.

4.9.1. Thomas modeli

Bir kolon sorpsiyon prosesinin başarılı bir şekilde tasarımı, çıkış derişim zaman profiline veya breakthrough eğrisinin tahmin edilmesini gerektirir. Ayrıca bir sorbentin maksimum sorpsiyon kapasitesi de kolon dizaynında gereklidir. Genellikle Thomas modeli bu amaç için kullanılır. Bu model, lineer olarak aşağıdaki denklemle ifade edilir (Keleş, 2008).

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_e} - 1\right) = \frac{K_T q_o m}{\varphi} - \frac{K_T C_o}{\varphi} V \quad (33)$$

Denklemdede;

C_o = Baslangıç derişimi (mg/L),

C_e = Çıkış derişimi (mg/L),

K_T = Thomas hız sabiti (mL/dkmg),

q_o = Sorpsiyon kapasitesi (mg/g),

m = sorbent miktarı (g),

θ = Lineer akıs hızı (mL/dk),

V = Efluent hacmi (mL)'dir.

Burada $\ln[(C_o/C_e)-1]$ -t veya $\ln[(C_o/C_e)-1]$ -V grafiği çizilir ve sorpsiyon kapasitesi (q_o , mg/g) ve Thomas hız sabiti (K_T , mL/dkmg) bulunur.

4.9.2. Yoon-Nelson modeli

Bu model, her sorbent molekülü için sorpsiyon ihtimalindeki azalma hızının sorplanan içeriğin sorpsiyon oranına ve sorbent üzerindeki sorplanan içeriğin breakthrough eğrisinin tahminine dayanır. Yoon-Nelson modeli, diğer modellerden daha az karmaşık olmasının yanında sorplanan içeriğin özellikleri, sorbent tipi, sorpsiyon yatağının fiziksel özellikleri ile ilgili detaylı bilgi gerektirmez. Bu model lineer olarak aşığıdaki denklemlerle ifade edilir.

$$t = \tau + \frac{1}{k} \ln \frac{C_o}{C_o - C_e} \quad (34)$$

Denklemdede;

C_o = Baslangıç derişimi (mg/L)

C_e = Çıkış derişimi (mg/L)

k = Hız sabiti (L/dk)

t = Numune alma zamanı (dk)

$\tau =$ %50 sorpsiyonun gerekleştigi süre (dk)'dir.

Burada $t - \ln[C_e/(C_o - C_e)]$ grafiği çizilir ve hız sabiti (k , L/dk) ile sorplanan içerinin breakthroughunun %50'si için gerekli zaman (τ , dk) hesaplanır. τ yardımıyla ise maksimum sorpsiyon kapasitesi belirlenebilir.

$$q_o = \frac{C_o Q \tau}{1000 W_s} \quad (35)$$

5.DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Materyal ve Yöntem

Deneysel çalışmanın ilk aşamasında sulu çözeltilerden sülfat giderimi için kullanılan yöntemlerden çöktürme işlemi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla hazırlanan 100 mg/L sodyum sülfat çözeltisi kemik tozu, midye kabuğu, pomza gibi doğal atıklar ve magnezit, sepiyolit gibi doğal maddeler ile çöktürme işlemine tabi tutulmuştur. Deneylerde oda sıcaklığında ve çözeltinin doğal pH'ı 5,36'da çalışılmıştır. Çöktürme işlemi için çözelti 2 dakika 120 rpm'de ve 30 dakika 30 rpm'de karıştırılmış ve 2 saat çökme işleminin gerçekleşmesi için bekletilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen sülfat giderimi % 20'den daha az olduğu için çalışmalara iyon değişimi yöntemi ile devam edilmiştir.

İyon değişimi çalışmalarında Lewatit MonoPlus M600 reçinesi kullanılarak sulu çözeltilerden ve atıksudan sülfat giderimi işlemleri yapılmış ve farklı parametrelerin sülfat giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. Atıksu Kırka Bor Atıksu Arıtım Tesisi'ndeki atıksu göletlerinden alınmış, UV Spektrofotometresinde analiz edilmiş ve atıksuyun başlangıç sülfat derişimi 885 mg/L olarak belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve cihazlar ise aşağıda verilmiştir:

- Na₂SO₄: %97 (Puro)
- NaOH: %97 (Merck)
- NaCl: %99 – 100 (Merck)
- HCl: %37, d:1,19kg/l (Merck)
- Hach Sülfat Reaktif Kiti
- pH-metre: Inolab Level 1
- Sıcaklık Kontrollü Manyetik Karıştırıcı: Heildolph MR 3001K
- Spektrofotometre: HACH DR 4000
- Çalkalayıcılı Isıtıcı Su Banyosu: Memmert (Şekil 6)
- Hassas terazi: Scattec SBA 41

- Cam kolon: 0,7 cm iç çap ve 15 cm yükseklik
- Peristaltik pompa: Atto SJ 1211 model
- Ayrımsal toplayıcı: Spectra/ chrom CF-1 (Şekil 7)



Şekil 6. Çalkalayıcıli termostatlđ su banyosu.



Şekil 7. Ayrımsal toplayıcı.

Sulu çözeltilerden sülfatın gideriminde Lewatit Monoplus M600 (Lan Xess) reçinesi kullanılarak iyon değişimi yöntemi ile çalışılmıştır. Farklı parametrelerin iyon değişimi yöntemi ile sülfat giderimine etkileri belirlenmiştir. Kullanılan reçinenin özellikleri Çizelge 3'te verilmiştir.

HACH DR-4000 Spektrofometresinde sülfat analizi için standart analiz yöntemi şu şekildedir: 25 ml çözeltiliye 1 paket Hach sülfat reaktif kiti eklenip 5 dk bekletildikten sonra spektrofotometrede kör numune ile sıfırlama yapılır ve 450 nm dalga boyunda UV spektrofotometresinde çözeltideki SO_4^{2-} mg/L cinsinden okunur (Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998).

Çizelge 3. Lewatit Monoplus M600 kuvvetli anyon değiştirici reçinenin özellikleri

Satışa Sunulduğu Form	Cl
Fonksiyonel Grubu	Dörtlü Amin Tip II
Matrisi	Çapraz bağlı polistiren
Yapısı	Jel
Fiziksel Görünümü	Açık sarı, şeffaf
Etkin Tanecik Büyüklüğü (mm)	0,60 (+/- 0,05)
Nem Oranı (%)	45-60
Toplam Kapasite (dk. çöz. / L)	1,25
Maksimum Çalışma Sıcaklığı (max. °C)	30
pH Çalışma Aralığı	0-11
Yükleme (mak. m/sa)	60
Rejenerasyon (m/sa)	5
Yıkama (m/sa)	5
Rejenerant	NaOH
Rejenerant miktarı (g/L)	100
Rejenerant yüzdesi (%)	%3-5
Yıkama suyu miktarı (yak. BV*)	10
*BV: Yatak Hacmi (Bed Volume)	

5.2. Kesikli İyon Değişimi Çalışması

Çalışmanın bu bölümünde, Lewatit Monoplus M600 kuvvetli anyon değiştirici reçine kullanılarak sulu ortamdan sülfatın giderimi için sodyum sülfat çözeltisiyle kesikli denemeler yapılmıştır. Kesikli iyon değişimi çalışmasında temas süresi, sıcaklık, pH, başlangıç derişimi gibi parametreler incelenmiş ve elüsyon çalışmaları yapılmıştır.

5.2.1.Kinetik çalışma

İyon değiştirici reçine ile sülfat giderimi üzerine etki eden parametrelerin çalışılabilmesi için öncelikle 100 mg/L'lik sodyum sülfat (Na_2SO_4) çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltinin hazırlanabilmesi için 0,148 g Na_2SO_4 tartılarak 1 L 'ye tamamlanmıştır.

Temas süresinin sülfatın iyon değişimi ile giderimi üzerine etkisini belirlemek için 5 g reçine doğal pH'ında ($\text{pH}= 5,36$) ve $20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 500 mL 100 mg/L Na_2SO_4 çözeltisiyle 200 rpm hızında magnetik karıştırıcıda temas ettirilmiştir. Sıvı yüksekliği 6 cm' dir. Sülfat derişimini belirlemek için 5, 15, 30, 45 dakika ve 1, 2, 3, 4, 5, 6 saat sonunda karışımın berrak kısmından 3 mL numune alınıp UV spektrofotometresi ile analiz edilerek sülfat miktarları belirlenmiştir.

5.2.2.Sıcaklığın sülfat giderimine etkisi

5 g reçine 500 mL 100 mg/L Na_2SO_4 çözeltisiyle doğal pH'ında farklı sıcaklıklarda (20, 30, $40\text{ }^\circ\text{C}$) ve 200 rpm hızında magnetik karıştırıcıda temas ettirilmiştir. Sülfat derişimleri için 5, 15, 30, 45 dakika ve 1, 2, 3, 4, 5, 6 saat sonunda berrak kısmından 3 mL numune alınıp analiz edilerek UV spektrofotometresinde sülfat miktarları belirlenmiştir.

5.2.3. Başlangıç pH değerinin sülfat giderimine etkisi

Çözeltinin başlangıç pH değişiminin sülfat giderimine etkisini incelemek için farklı başlangıç pH değerlerinde denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 100 mg/L'lik Na₂SO₄ çözeltisinin pH'ı NaOH ve HCl çözeltileriyle 2, 4, 5.36, 7, 9, 11 değerlerine ayarlanmıştır. Farklı pH'lardaki 50 mL 100 mg/L Na₂SO₄ çözeltileriyle 0,5 g reçine su banyosunda 25 °C de 3 saat boyunca temas ettirilmiştir. Berrak kısımdan 3 mL hacminde numuneler alınıp analiz edilerek UV spektrofotometresinde sülfat derişimi okunmuştur.

5.2.4. Başlangıç derişiminin sülfat giderimine etkisi

Başlangıç derişiminin sülfat giderimi üzerine etkisini belirlemek için farklı derişimlerde (50, 100, 150, 200, 250, 500, 750 mg/L'lik Na₂SO₄ çözeltileri) hazırlanan çözeltilerden 50 mL alınıp optimum pH'a ayarlandıktan sonra 0,5 g reçine ile 25 °C'de karıştırmalı ısıtıcılı su banyosunda 3 saat boyunca temas ettirilmiştir. Berrak kısımdan 3 mL numuneler alınıp analiz edilerek UV spektrofotometresinde sülfat derişimi okunmuştur.

5.2.5. İzoterm çalışmaları

Reçine ile sülfat gideriminde uygun izoterm modelini belirlemek için farklı başlangıç derişimlerinde hazırlanan sülfat çözeltileri ile yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilere Freundlich, Langmuir ve Dubinin- Radushkevich izoterm modelleri uygulanmıştır.

5.2.6. Elüsyon çalışmaları

NaOH ile elüsyon işlemi

Reçine ile sorpsiyonu sağlanan sülfatın elüsyon işlemini gerçekleştirmek için 0,5M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. 0,5 M NaOH çözeltisi için 20 g NaOH saf su ile çözülerek 500 mL'ye tamamlanmıştır. 50 ml 100 mg/L Na₂SO₄ çözeltisi ile 0,5 g reçine 25 °C'de karıştırılmalı su banyosunda 3 saat tutulmuştur. Sonra numunenin çözelti ve çökelti kısmı (reçine kısmı) ayrılmıştır. Çökelti 50 mL NaOH çözeltisi ile yıkanarak alınmış ve erlene aktarılmıştır. Sodyum Sülfat çözeltisi 25 °C'de karıştırılmalı su banyosunda desorpsiyon işlemi için 3 saat bırakılmıştır ve analiz edilerek UV spektrofotometresinde sülfat derişimi okunmuştur.

NaCl ile elüsyon işlemi

Reçine ile sorpsiyonu sağlanan sülfatın elüsyon işlemini gerçekleştirmek için 0,5M NaCl çözeltisi kullanılmıştır. 0,5 M NaCl çözeltisi için 10 g NaCl saf su ile çözülerek 500 ml'ye tamamlanmıştır. 50 mL 100 mg/L Na₂SO₄ çözeltisi ile 0,5 g reçine 25 °C'de karıştırılmalı su banyosunda 3 saat tutulmuştur. Sonra numunenin çözelti ve çökelti kısmı (reçine kısmı) ayrılmıştır. Çökelti 50 mL NaCl çözeltisi ile yıkanarak alınmış ve erlene aktarılmıştır. Sodyum Sülfat çözeltisi 25 °C'de karıştırılmalı su banyosunda desorpsiyon işlemi için 3 saat bırakılmıştır ve analiz edilerek UV spektrofotometresinde sülfat derişimi okunmuştur.

5.3. Atıksu İçin Kesikli İyon Değişimi Çalışması

Çalışmanın bu bölümünde, Lewatit Monoplus M600 kuvvetli anyon değiştirici reçine kullanılarak sülfatın giderimi için atıksuda kesikli denemeler yapılmıştır. Atıksu Kırka Bor Atıksu Arıtım Tesisi'ndeki atıksu göletlerinden alınmış, UV Spektrofotometresinde analiz edilmiş ve atıksuyun başlangıç derişimi 885 mg/L olarak belirlenmiştir. Kesikli iyon değişimi çalışmasında temas süresi, pH gibi parametreler incelenmiştir.

5.3.1.Kinetik çalışma

İyon değiştirici reçine ile sülfat giderimi üzerine etki eden parametrelerin çalışılabilmesi için öncelikle Kırka Bor Tesisi'nden alınan atıksu UV spektrofotometresinde analiz edilmiş ve atıksuyun başlangıç sülfat derişimi 885 mg/L olarak belirlenmiştir.

Temas süresinin sülfatın iyon değişimi ile giderimi üzerine etkisini belirlemek için 5 g reğineyle, doğal pH'ında (pH= 9,79) ve 20 °C'de 500 mL atıksu magnetik karıştırıcıda temas ettirilmiştir. Sülfat derişimleri 5, 15, 30, 45 dakika ve 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 saat sonunda berrak kısımdan 3 mL hacminde numuneler alınıp analiz edilerek UV spektrofotometresinde sülfat derişimi okunmuştur. Dengeye gelme süresi sülfat giderimi için 90 dakika bulunmuştur.

5.3.2.Başlangıç pH değerinin sülfat giderimine etkisi

Atıksuyun başlangıç pH değişiminin sülfat giderimine etkisini incelemek için farklı pH değerlerinde denemeler geręekleřtirilmiştir. Bu amaçla atıksuyun pH'ı HCl ve NaOH çözeltileriyle 4, 7, 9 ve 11 değerlerine ayarlanmıştır. Farklı pH'lardaki 50 mL atıksu ve 0,5 g reçine su banyosunda 25 °C de 90 dakika boyunca temas ettirilmiştir. Berrak kısımdan 3 mL hacminde numuneler alınıp analiz edilerek UV spektrofotometresinde sülfat derişimi okunmuştur.

5.4. Sodyum Sülfat ve Atıksu İçin Kolonda Sorpsiyon Çalışması

Kolonda iyon değişimi yöntemiyle sülfat giderimi denemeleri için iç çapı 0,7 cm, yüksekliği 15 cm olan bir cam kolon kullanılmıştır. Kolonun altına reçinenin çıkış akımına karışmaması için bir miktar cam yünü yerleştirilmiştir. Lewatit Monoplus M600 kuvvetli anyon değiştirici reçinesi deneylerde kullanılmadan önce 3–4 saat damıtık su içinde bekletilmiştir. Bu şekilde ön işleme tabi tutulan yaş reçineden 2 mL alınıp (yaklaşık 1,5 g reçine) kolona yerleştirilerek 1,2 cm yüksekliğinde yatak oluşturulmuştur.

Peristaltik pompa ile 100 mg/L Na₂SO₄ çözeltisi 6,5 mL/ dk akış hızında kolona beslenmiştir. Ayrımsal toplayıcı yardımıyla kolonu terk eden akım ardışık 3 mL'lik kısımlar halinde tüplerde toplanmıştır. Kırılma eğrisi, bu numunelerin sülfat analizleri yapılarak derişimlerinin okunmasıyla elde edilmiştir. Kolon elüsyon deneyleri de 6,5 mL/ dk akış hızında 0,5 M NaCl çözeltisiyle gerçekleştirilmiş ve elüsyon eğrileri çizilmiştir.

Atıksu çözeltisinden sülfat giderimi çalışmaları için Lewatit Monoplus M600 kuvvetli anyon değiştirici reçinesi deneylerde kullanılmadan önce 3–4 saat damıtık su içinde bekletilmiştir. Bu şekilde ön işleme tabi tutulan yaş reçineden 2 mL alınıp kolona yerleştirilerek 1,2 cm yüksekliğinde yatak oluşturulmuştur. Atıksu çözeltisi peristaltik pompa kullanılarak 6,5 mL/ dk akış hızında kolona beslenmiştir. Ayrımsal toplayıcı yardımıyla kolonu terk eden akım ardışık 3 mL'lik kısımlar halinde tüplerde toplanmıştır. Kırılma eğrisi, bu numunelerin sülfat analizleri yapılarak derişimlerinin okunmasıyla elde edilmiştir. Kolon elüsyon deneyleri de 6,5 mL/ dk akış hızında 0,5 M NaCl çözeltisiyle gerçekleştirilmiş ve elüsyon eğrileri çizilmiştir.

Soprsiyon kapasiteleri ve elüsyon etkinliği, kırılma eğrisi ve elüsyon eğrisinden grafiksel integrasyon ile hesaplanmıştır. 2 mL reçine içeren kolonda 100 mg/L Na₂SO₄ ve atıksu çözeltisi ile elde edilen sorpsiyon verileri Thomas ve Yoon-Nelson modeline göre değerlendirilmiştir. Model katsayıları ve sorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır.

6.DENEYSEL SONUÇLAR

6.1. Sodyum Sülfat İçin Kesikli İyon Değişimi Çalışması

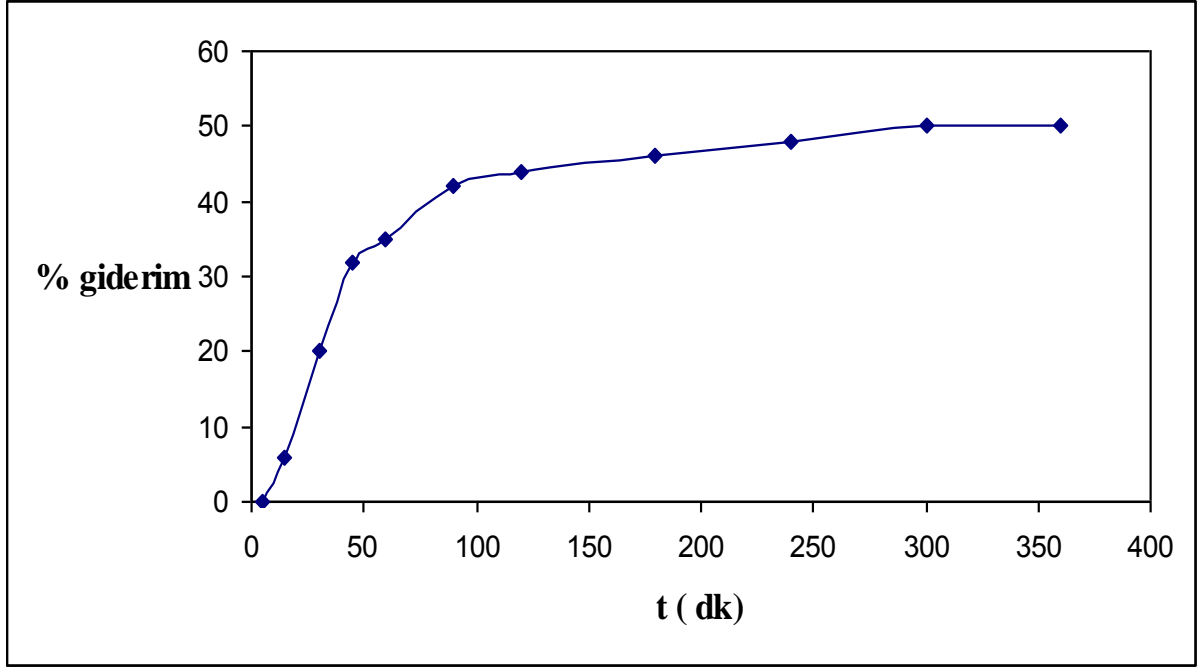
Lewatit Monoplus M600 kuvvetli anyon değiştirici reçine kullanılarak sulu ortamdan sülfatın giderimi için sodyum sülfat çözeltisiyle kesikli denemeler yapılmıştır. Kesikli iyon değişimi çalışmasında elde edilen deneysel sonuçlar izleyen bölümlerde verilmiştir.

6.1.1.Kinetik inceleme çalışmaları

Temas süresinin sülfatın iyon değişimi ile giderimine etkisini gözlemek için 20°C 'de pH 5,36 'da elde edilen deneysel veriler Çizelge 4 ve Şekil 8 ' de verilmiştir.

Çizelge 4. 20°C'de sülfat giderim sonuçları

t (dakika)	C _o (mg/ L)	C _t (mg/ L)	% Giderim
5	100	100	0
15	100	94	6
30	100	80	20
45	100	68	32
60	100	65	35
90	100	58	42
120	100	56	44
180	100	54	46
240	100	52	48
300	100	50	50
360	100	50	50



Şekil 8. Sülfat gideriminin süre ile değişimi.

Şekil 8 'de görüldüğü gibi dengeye gelme süresi sülfat giderimi için 3 saat bulunmuştur.

Reçine ile sülfat gideriminde iyon değişimi mekanizmasını belirlemek için 20 °C'de 3 saate kadar dengeye gelme verilerine iyon değişimi mekanizma modellerinin kontrol basamakları denklemleri uygulanmıştır.

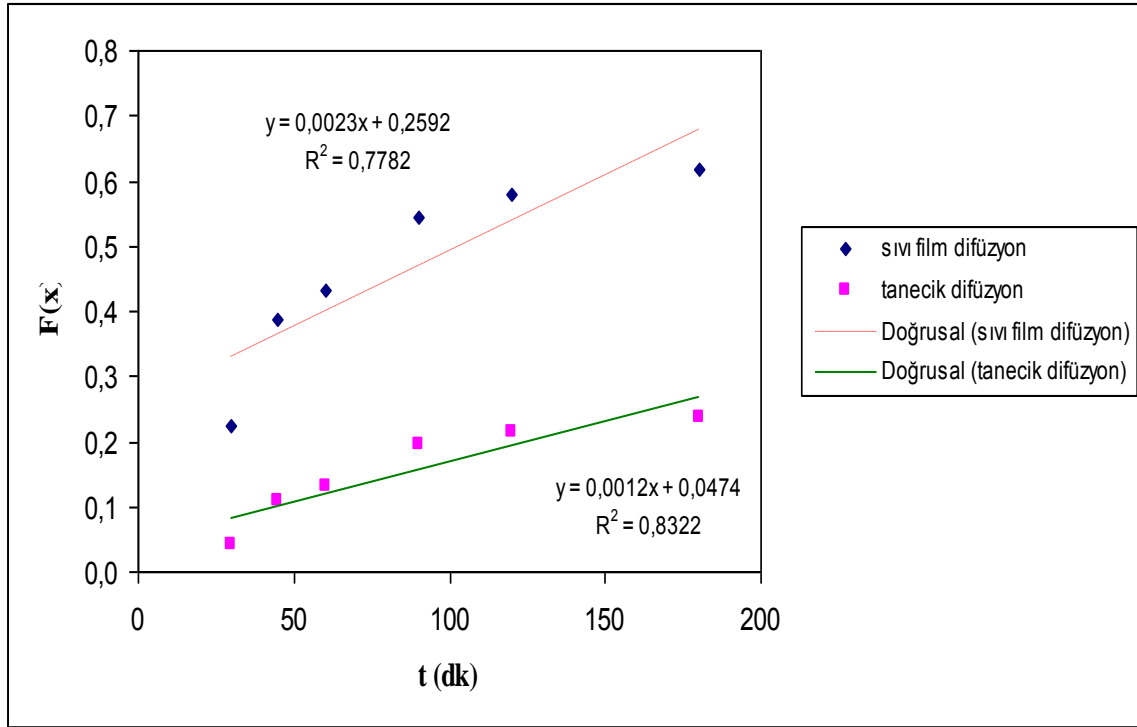
Sonsuz Çözelti Hacmi Modelinin iki kontrol basamağına göre veriler uygulanmıştır (Cortina et all, 2003).

$$1. \text{Tanecik difüzyon kontrolü: } - \ln(1-x^2) = 2kt \quad (36)$$

$$2. \text{Sıvı Film Difüzyon Kontrolü: } - \ln(1-x) = 2k_{li}t \quad (37)$$

Çizelge 5. Sonsuz çözelti hacmi modeli için kontrol basamağı verileri ($C_o=100$ mg/L)

t (dakika)	C_t (mg/ L)	$x = \frac{(C_o-C_t)}{C_o}$	$-\ln(1-x)$	$-\ln(1-x^2)$
30	80	0,2	0,223	0,041
45	68	0,32	0,386	0,108
60	65	0,35	0,431	0,131
90	58	0,42	0,545	0,194
120	56	0,44	0,580	0,215
180	54	0,46	0,616	0,238



Şekil 9. Sonsuz çözelti hacmi modeli kontrol basamaklarının kıyaslanması.

Sabit Hacimli Henüz Tepkimeye Girmemiş Çekirdek Modelinin üç kontrol basamağına veriler uygulanmıştır.

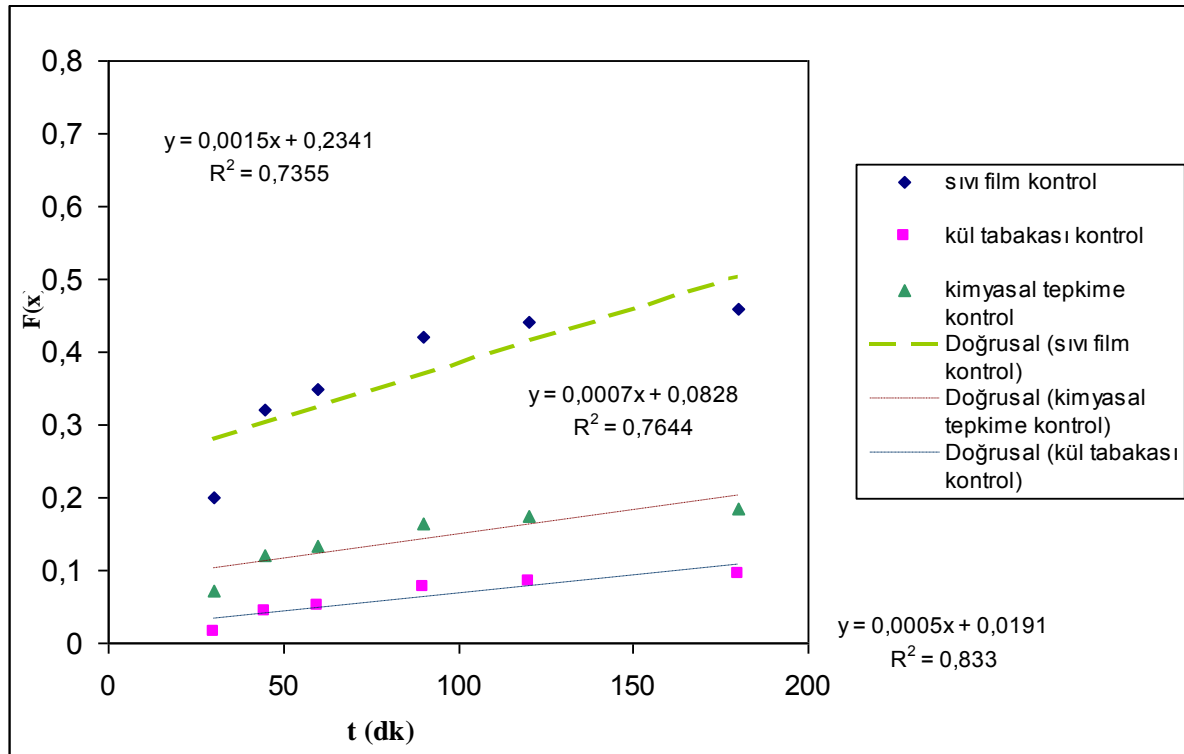
$$1. \text{Sıvı Film Kontrol: } x = \frac{3C_{AO}K_{mA}}{a.r_o.C_{so}} t \quad (38)$$

$$2. \text{Kül Tabakası Kontrol: } \left[3 - 3(1-x)^{\frac{2}{3}} - 2x \right] = \frac{6D_{e,r}C_{AO}}{ar_o^2C_{so}} t \quad (39)$$

$$3. \text{Kimyasal Tepkime Kontrollü : } \left[1 - (1-x)^{\frac{1}{3}} \right] = \frac{k_s C_{AO}}{r_o} t \quad (40)$$

Çizelge 6. Sabitli Hacimli Henüz Tepkimeye Girmemiş Çekirdek Modeli
Kontrol Basamakları verileri ($C_o=100$ mg/L)

t (dakika)	C_t (mg/L)	$x = \frac{(C_o - C_t)}{C_o}$	$3 - 3(1-x)^{2/3} - 2x$	$1 - (1-x)^{1/3}$
30	80	0,2	0,017	0,071
45	68	0,32	0,043	0,120
60	65	0,35	0,052	0,133
90	58	0,42	0,077	0,165
120	56	0,44	0,086	0,174
180	54	0,46	0,095	0,184



Şekil 10. Sabit hacimli henüz tepkimeye girmemiş çekirdek modeli kontrol basamaklarının kıyaslanması.

6.1.2.Sıcaklığın sülfat giderimi üzerine etkisi

Sıcaklığın sülfatın iyon değişimi ile giderimi üzerine etkisi için 20, 30, 40°C 'de elde edilen deneysel veriler Çizelge 7, 8, 9 ' da ve Şekil 11 ' de gösterilmiştir.

Çizelge 7. 20°C'de sülfat giderim verileri ($C_0=100$ mg/L)

t (dakika)	C_t (mg/ L)	% Giderim
5	100	0
15	94	6
30	80	20
45	68	32
60	65	35
90	58	42

Çizelge 7 (devam)

120	56	44
180	54	46
240	52	48
300	50	50
360	50	50

Çizelge 8. 30°C'de sülfat giderim verileri ($C_o=100$ mg/L)

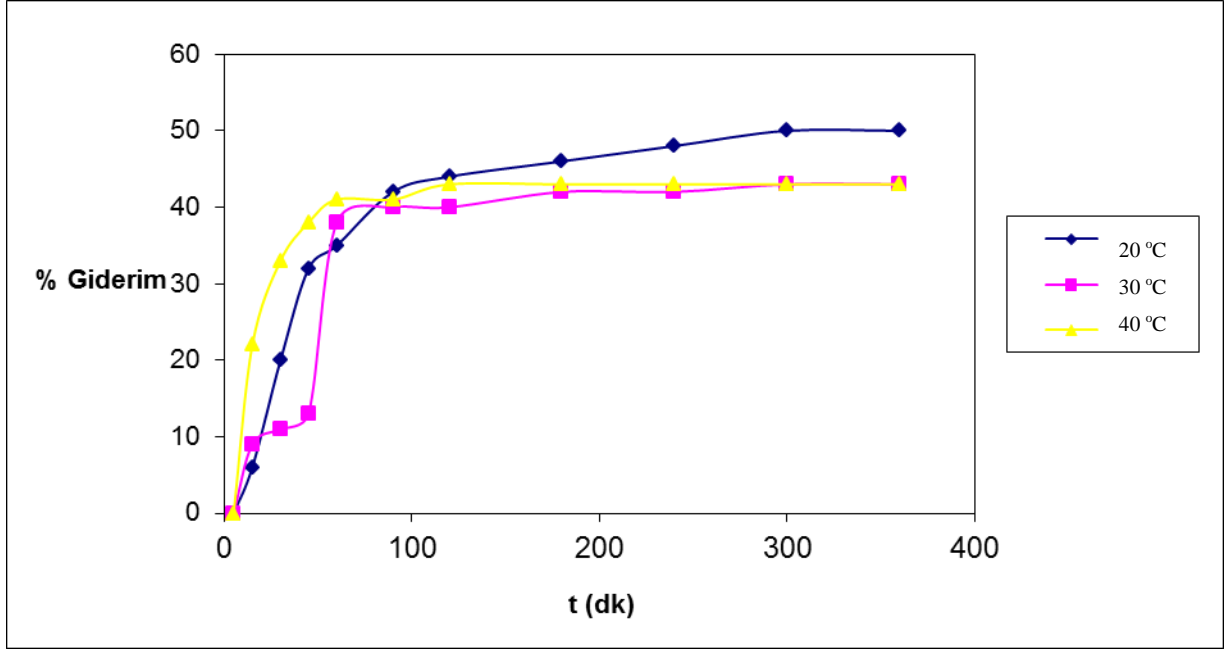
t (dakika)	C_t (mg/ L)	% Giderim
5	100	0
15	91	9
30	89	11
45	87	13
60	62	38
90	60	40
120	60	40
180	58	42
240	58	42
300	57	43
360	57	43

Çizelge 9. 40°C'de sülfat giderim verileri ($C_o=100$ mg/L)

t (dakika)	C_t (mg/ L)	% Giderim
5	100	0
15	78	22
30	67	33
45	62	38
60	59	41
90	59	41
120	57	43
180	57	43

Çizelge 9 (devam)

240	57	43
300	57	43
360	57	43



Şekil 11. Sıcaklığın sülfat giderimi üzerine etkisi.

Şekil 11 'de sıcaklık arttıkça sülfat gideriminin azaldığı görülmektedir bu nedenle deneylerde 20 °C'de çalışılmıştır.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen verilere aşağıdaki denklemler uygulanarak termodinamik parametreler belirlenmiştir.

$$K = \frac{q_e}{C_e} \quad (41)$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{W_s} V_{\zeta\text{öz}} \quad (42)$$

q_e : Birim sorbent başına sorplanan madde miktarı, mg/g

C_o : Başlangıç derişimi, mg/L

C_e : Sorpsiyon işleminde denge anındaki sülfat derişimi, mg/L

$V_{\text{çöz}}$: Çözelti Hacmi, mL

w_s : sorbent miktarı, g

K_1, K_2 : T_1 ve T_2 sıcaklığındaki denge sabiti

$$\Delta H^0 = R \left[\frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \right] \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right)$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}$$

ΔS^0 : Entropi değişimi, kJ/mol K

ΔH^0 : Entalpi değişimi, kJ/mol

ΔG^0 : Serbest Gibbs enerjisi, kJ/mol

Çizelge 10. Farklı sıcaklıklarda elde edilen Denge Sabitleri

T (K)	1/T	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	K (q_e/C_e)	ln K
298	0,0034	54	4,6	0,085	-2,465
308	0,0033	58	4,2	0,072	-2,631
318	0,0032	57	4,3	0,075	-2,590

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (43)$$

Denklemleri kullanılarak farklı sıcaklıklarda sülfat giderimi için serbest Gibbs enerjisi değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 11’ de verilmiştir.

Çizelge 11.Reçine ile iyon değişimi için termodinamik parametreler

T(°K)	ΔG^0 (kj/mol)	ΔH^0 (kj/mol)	ΔS^0 (kj/molK)
293	6,000	3,021*	-0,01*
303	6,614		
313	6,725		

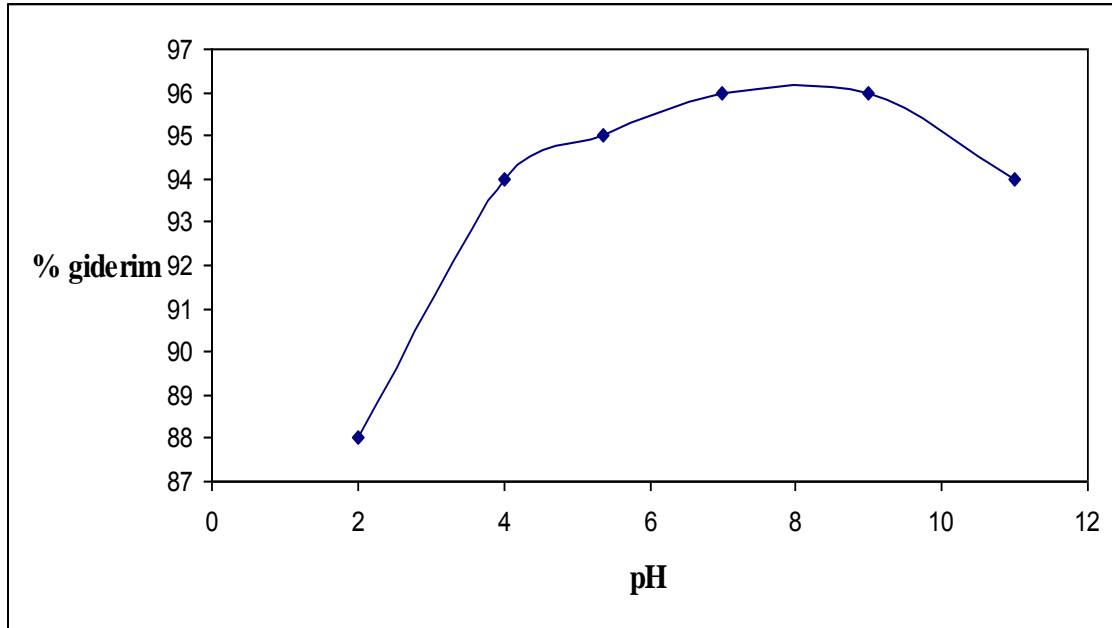
*Ortalama değerlerdir.

6.1.3.Başlangıç pH'sının sülfat giderimi üzerine etkisi

pH'ın sülfatın iyon değişimi ile giderimi üzerine etkisi için 20°C 'de farklı pH değerlerinde elde edilen deneysel veriler Çizelge 12 ve Şekil 12 ' de gösterilmiştir.

Çizelge 12. Farklı pH'larda sülfat giderim verileri (Co=100 mg/L)

pH	C_t (mg/ L)	% Giderim
2	12	88
4	6	94
5,36	5	95
7	4	96
9	4	96
11	6	94



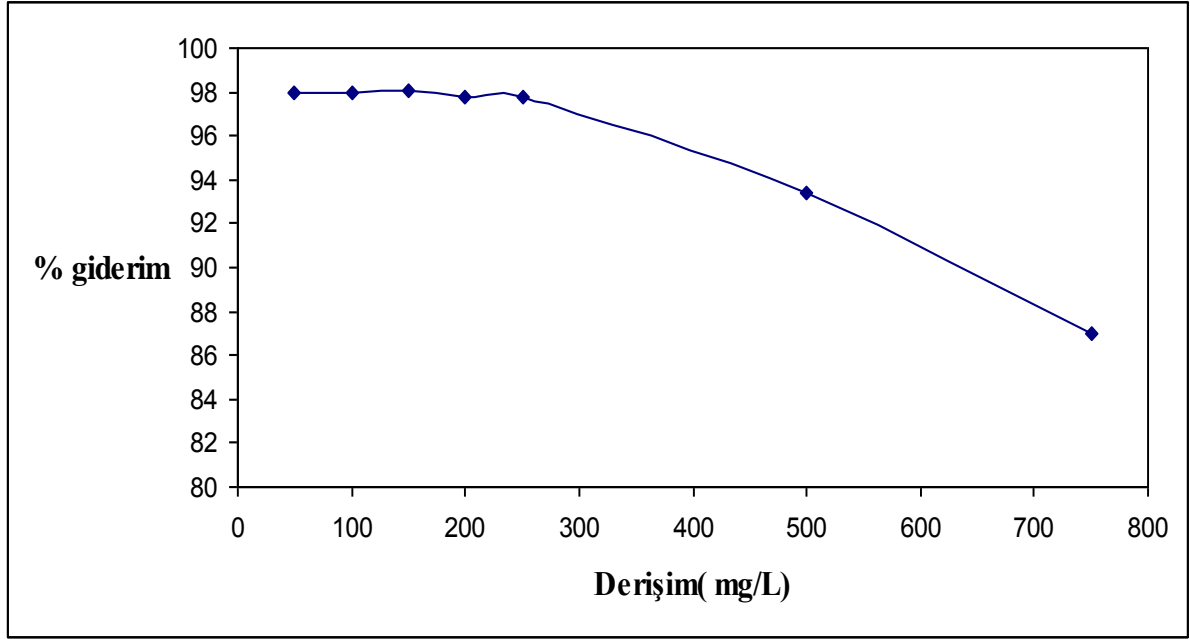
Şekil 12. pH'ın sülfat giderimi üzerine etkisi.

6.1.4. Başlangıç derişiminin sülfat giderimi üzerine etkisi

Başlangıç derişiminin sülfatın iyon değişimi ile giderimi üzerine etkisi için 20°C 'de optimum pH değerlerinde elde edilen deneysel veriler Çizelge 13 ve Şekil 13 ' de gösterilmiştir.

Çizelge 13. Farklı derişimlerde sülfat giderim verileri

Derişim C_o (mg/ L)	C_t (mg/ L)	% Giderim
50	2	98
100	2	98
150	2,8	98,1
200	4,4	97,8
250	5,4	97,8
500	33	93,4
750	97,5	87



Şekil 13. Başlangıç derişiminin sülfat giderimi üzerine etkisi.

Elde edilen veriler sonucunda çözeltinin başlangıç derişiminin 100 mg/L Na₂SO₄ olarak alınmasının uygun olacağı belirlenmiştir.

6.1.5. İzoterm çalışmaları

Reçine ile sülfat gideriminde uygun izoterm modelini belirlemek için farklı başlangıç derişimlerinde hazırlanan sülfat çözeltileri ile yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilere Freundlich, Langmuir ve Dubinin- Radushkevich izoterm modelleri uygulanmıştır.

Langmuir izotermi

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_e}{q_0} \quad (44)$$

C_e: Denge derişimi, mg/L

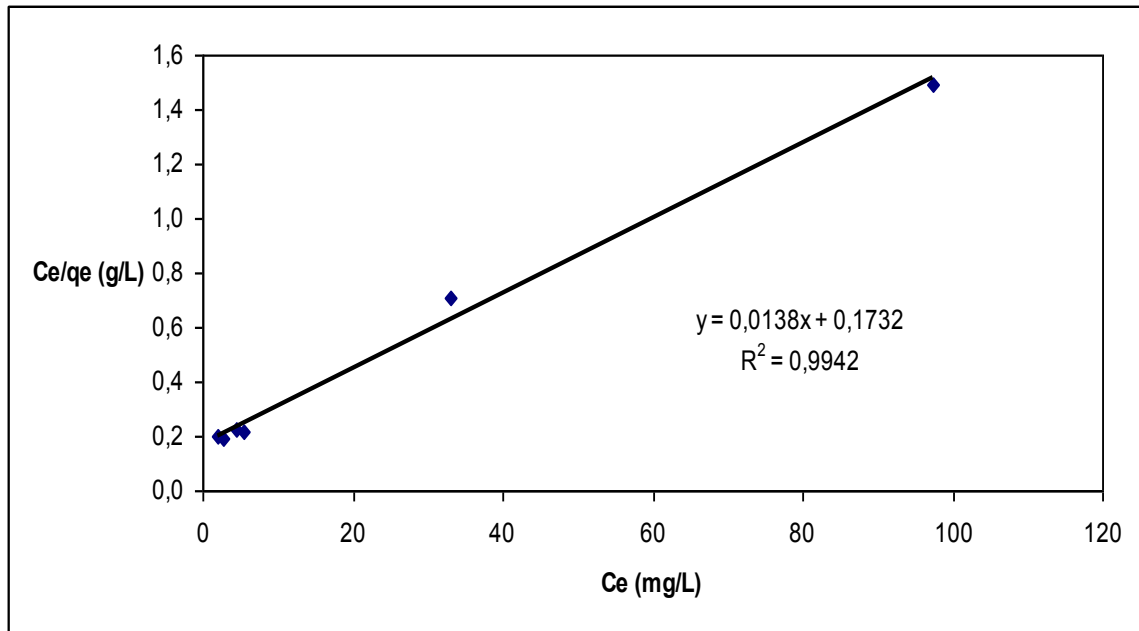
q_e: Denge anında birim sorban başına sorplanan miktar, mg/g

q₀: Maksimum sorpsiyon kapasitesi, mg/g b: Sorpsiyon denge sabiti, L/mg

Sulu çözümlerden reçine ile sülfat giderimine ait veriler ve hesaplanan değerler Çizelge 14, 15 ve 16'da verilmiştir. Ayrıca reçine ile fosfat giderimi verilerinin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermine uygunluğunu belirlemek için sırasıyla Şekil 14, 15 ve 16 'da grafikler çizilerek her üç izoterm için sabitler bulunmuştur.

Çizelge 14. Langmuir izoterm verileri

C_o (mg/ L)	C_e (mg/ L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/L)
100	2	9,80	0,20
150	2,8	14,72	0,19
200	4,4	19,56	0,22
250	5,4	24,46	0,22
500	33	46,70	0,71
750	97,5	65,25	1,49



Şekil 14. Langmuir izotermi grafiği.

Freundlich izotermi

$$\log q_e = \log k + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (45)$$

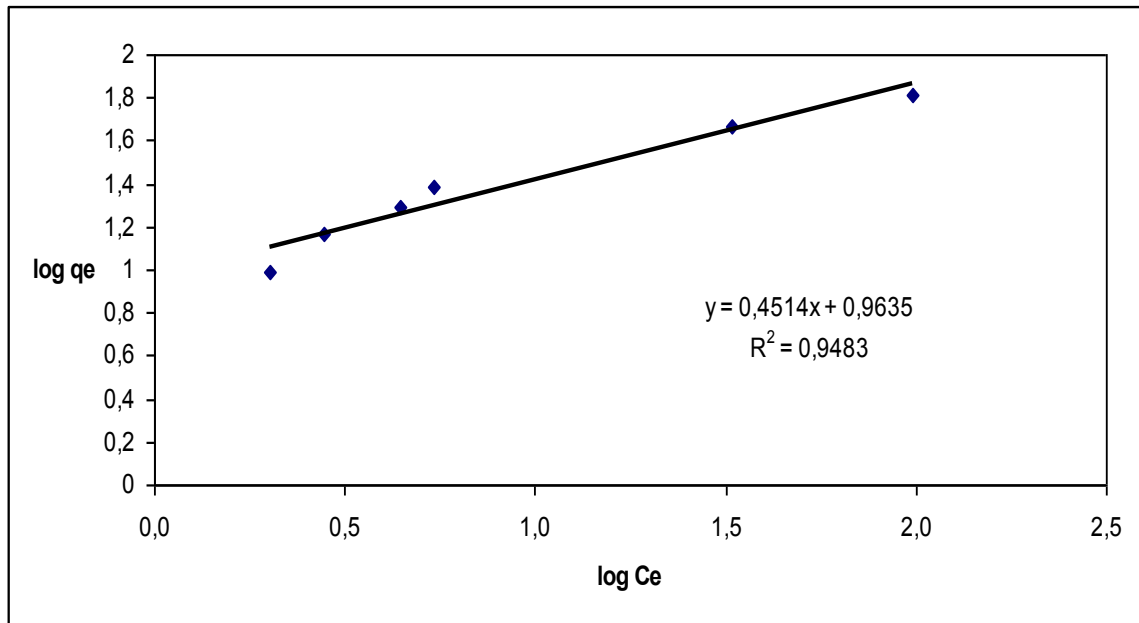
q_e : Denge anında birim sorban başına sorplanan miktar, mg/g

k : Sorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit, mg/g

n : Sorpsiyon şiddeti ile ilgili sabit, L/g

Çizelge 15. Freundlich izoterm verileri

C_o (mg/ L)	C_e (mg/ L)	q_e (mg/g)	Log C_e	Log q_e
100	2	9,80	0,301	0,991
150	2,8	14,72	0,447	1,168
200	4,4	19,56	0,643	1,291
250	5,4	24,46	0,732	1,388
500	33	46,70	1,5185	1,669
750	97,5	65,25	1,989	1,8146



Şekil 15. Freundlich izotermi grafiği

Dubinın–Radushkevich izoterminin

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (46)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (47)$$

C_e = sorblama sonrası çözültide kalan maddenin derişimi (mg/dm^3).

\hat{a} = polanyi potansiyeli

q_m = sorbantın maksimum kapasitesi

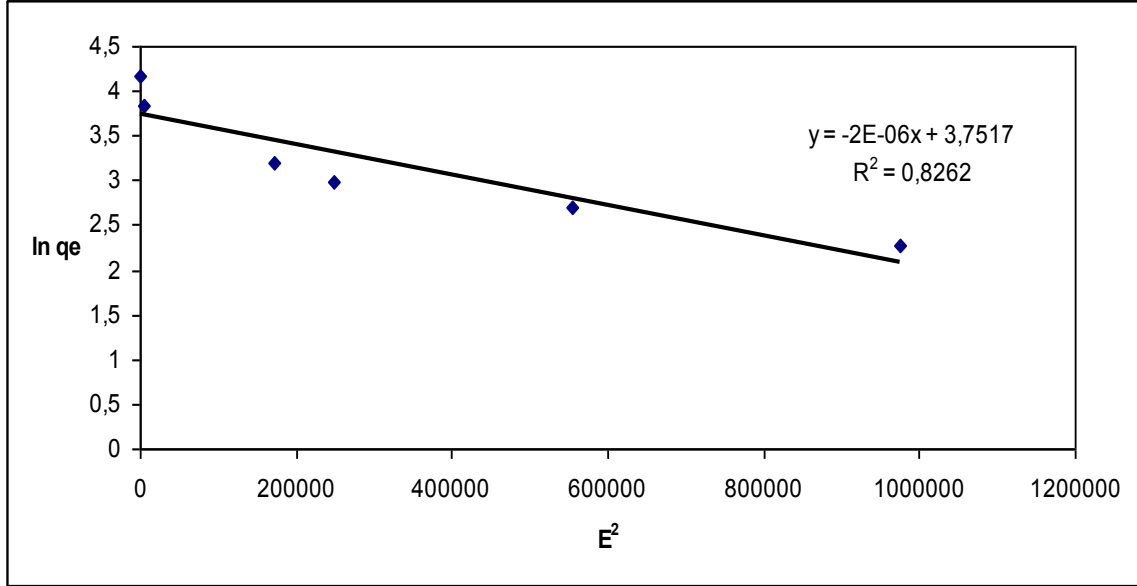
k = D-R izoterminin sabiti

R = evrensel gaz sabiti ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}/\text{mol} \cdot \text{K}$)

T = sıcaklık (K).

Çizelge 16. Dubinin-Radushkevich izoterm verileri

C_o (mg/ L)	C_e (mg/ L)	q_e (mg/g)	$\ln C_e$	$\ln q_e$	ε^2
100	2	9,80	2,282	0,693	975579
150	2,8	14,72	2,689	1,030	553403
200	4,4	19,56	2,973	1,481	248881
250	5,4	24,46	3,197	1,686	171292
500	33	46,70	3,844	3,496	5288
750	97,5	65,25	4,178	4,580	618



Şekil 16. Dubinin–Radushkevich izotermi grafiği.

Çizelge 17. Reçine ile fosfat giderimi için farklı izoterm modelleri ve sabitleri

İzoterm	Sabitler		
Langmuir	q_0 (mg/g) = 72,46	b (L/mg)=0,08	$R^2=0,9942$
Freundluich	k (mg/g)=9,19	n (L/g)=2,21	$R^2=0,9483$
Dubinin-R	q_m (mol/g)=42,6	k (mol²/j²)=2.10 ⁶	$R^2=0,8262$

6.1.6. Elüsyon çalışmaları

Çizelge 18’de görüldüğü gibi başlangıçta 100 mg/L Na₂SO₄ çözeltisi ile yapılan sorpsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan sülfat derişimi 4 mg/L ‘dir. Bu reçinenin sodyum sülfat çözeltisinin 96 mg/L’sini tuttuğunu gösterir. Reçinenin 0,5 M NaOH ile elüsyon işleminde çözeltiye geçen fosfat derişimi 84 mg/L’dir.

Çizelge 18. 0,5 M NaOH ile desorpsiyon verileri

İşlem	Sülfat Miktarı
Sorpsiyon işleminden sonra çözeltilde kalan sülfat derişimi	4 mg SO ₄ ⁻² /L
0,5 M NaOH ile elüsyon sonrası çözeltilde kalan sülfat derişimi	84 mg SO ₄ ⁻² /L

$$\% \text{ Geri Kazanım} = \frac{84}{96} * 100$$

$$\% \text{ Geri Kazanım} = \% 87,5$$

Çizelge 19’da görüldüğü gibi başlangıçta 100 mg/L Na₂SO₄ çözeltisi ile yapılan sorpsiyon işlemi sonrası çözeltilde kalan sülfat derişimi 4 mg/L ‘dir. Bu reçinenin sodyum sülfat çözeltisinin 96 mg/L’sini tuttuğunu gösterir. Reçinenin 0,5 M NaCl ile elüsyon işleminde çözeltilde geçen fosfat derişimi 77 mg/L’dir.

Çizelge 19. 0,5 M NaCl ile desorpsiyon verileri

İşlem	Sülfat Miktarı
Sorpsiyon işleminden sonra çözeltilde kalan sülfat derişimi	4 mg SO ₄ ⁻² /L
0,5 M NaCl ile elüsyon sonrası çözeltilde kalan sülfat derişimi	77 mg SO ₄ ⁻² /L

$$\% \text{ Geri Kazanım} = \frac{77}{96} * 100$$

$$\% \text{ Geri Kazanım} = \% 80$$

6.2. Atıksu İçin Kesikli İyon Değişimi Çalışması

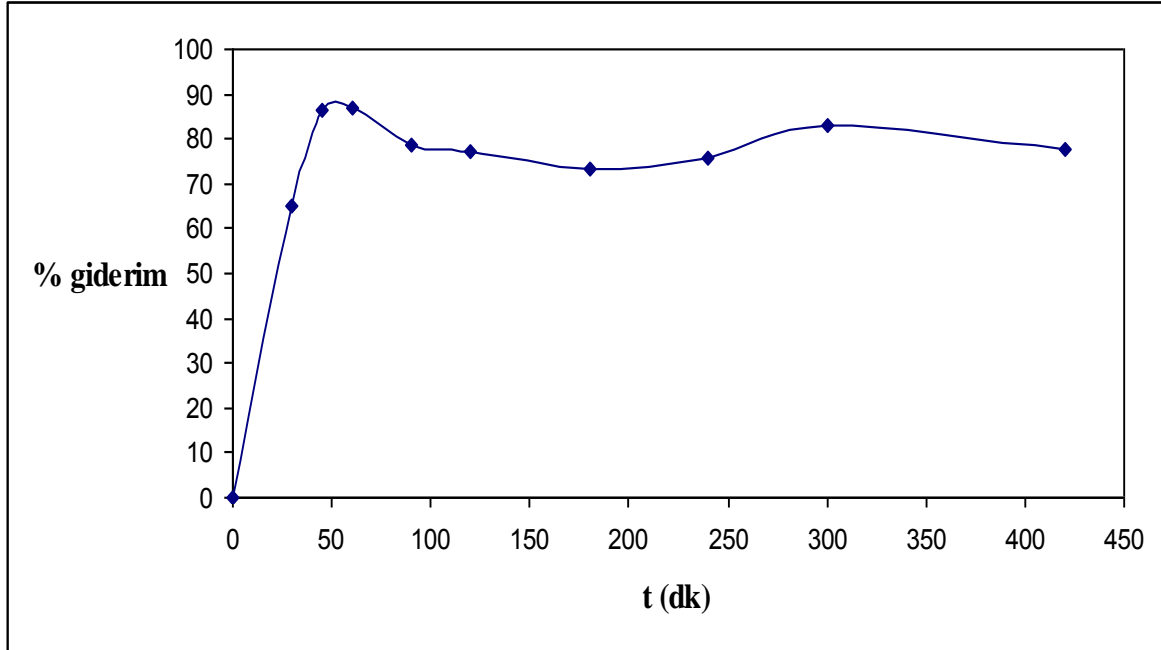
6.2.1.Kinetik çalışma

İyon değiştirici reçine ile sülfat giderimi üzerine etki eden parametrelerin çalışılabilmesi için öncelikle Kırka Bor Tesisi'nden alınan atıksu UV spektrofotometresinde analiz edilmiş ve atıksuyun başlangıç derişimi 885 mg/L olarak belirlenmiştir.

Temas süresinin atıksuda sülfatın iyon değişimi ile giderimi üzerine etkisi için 20°C 'de elde edilen deneysel veriler Çizelge 20 ve Şekil 17 'de gösterilmiştir.

Çizelge 20. 20°C'de sülfat giderim verileri (Co=885 mg/L)

t (dakika)	C _t (mg/ L)	% Giderim
0	885	0
30	308	65,2
45	121	86,3
60	114	87,1
90	188	78,7
120	201	77,3
180	237	73,2
240	213	75,9
300	149	83,2
420	199	77,5



Şekil 17. Zamanla sülfat giderimi.

Şekil 17 'de görüldüğü gibi temas süresi sülfat giderimi için 90 dakika bulunmuştur.

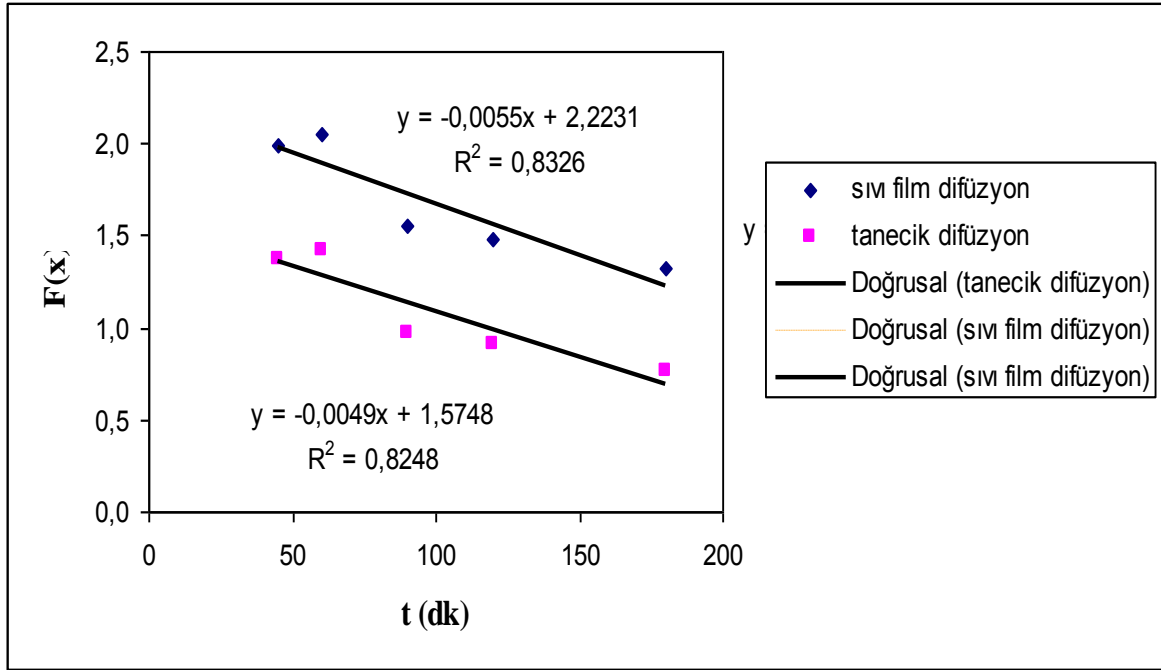
Sonsuz Çözelti Hacmi Modelinin iki kontrol basamağına göre veriler uygulanmıştır.

$$1. \text{Tanecik difüzyon kontrolü: } -\ln(1-x^2) = 2kt \quad (48)$$

$$2. \text{Sıvı Film Difüzyon Kontrolü: } -\ln(1-x) = 2k_{it} \quad (49)$$

Çizelge 21. Sonsuz çözelti hacmi modeli için kontrol basamağı verileri ($C_0=885 \text{ mg/L}$)

t (dakika)	C_t (mg/ L)	$x = \frac{(C_0-C_t)}{C_0}$	$-\ln(1-x)$	$-\ln(1-x^2)$
30	308	0,65	1,0555	0,5535
45	121	0,86	1,9898	1,3675
60	114	0,87	2,0494	1,4228
90	188	0,79	1,5491	0,9683
120	201	0,77	1,4823	0,9097
180	237	0,73	1,3175	0,7681



Şekil 18. Sonsuz çözelti hacmi modeli kontrol basamaklarının kıyaslanması.

Sabit Hacimli Henüz Tepkimeye Girmemiş Çekirdek Modelinin üç kontrol basamağına veriler uygulanmıştır.

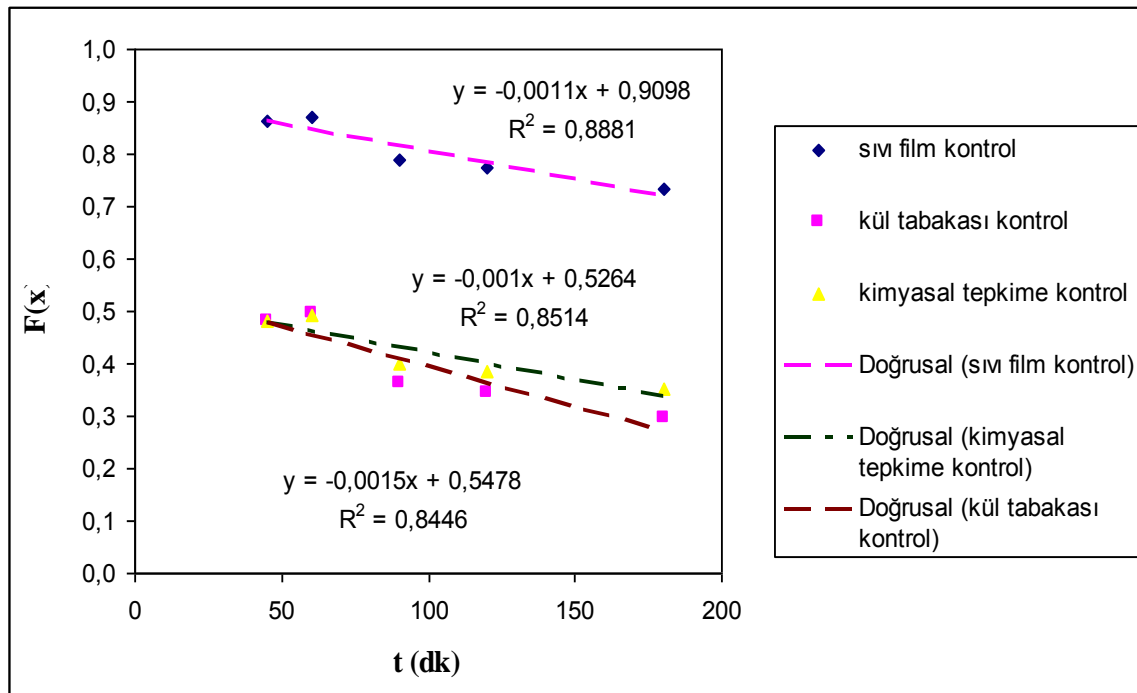
$$1. \text{Sıvı Film Kontrol: } x = \frac{3C_{AO}K_{mA}}{a.r_o.C_{so}} t \quad (50)$$

$$2. \text{Kül Tabakası Kontrol: } \left[3 - 3(1-x)^{\frac{2}{3}} - 2x \right] = \frac{6D_{e,r}C_{AO}}{ar_o^2C_{so}} t \quad (51)$$

$$3. \text{Kimyasal Tepkime Kontrollü : } \left[1 - (1-x)^{\frac{1}{3}} \right] = \frac{k_s C_{AO}}{r_o} t \quad (52)$$

Çizelge 22. Sabitli Hacimli Henüz Tepkimeye Girmemiş Çekirdek Modeli Kontrol Basamakları verileri ($C_0=885$ mg/L)

t (dakika)	C_t (mg/ L)	$x = \frac{(C_0-C_t)}{C_0}$	$3-3(1-x)^{2/3}-2x$	$1-(1-x)^{1/3}$
30	308	0,65	0,2169	0,2941
45	121	0,86	0,4825	0,4814
60	114	0,87	0,4977	0,4915
90	188	0,79	0,3623	0,4002
120	201	0,77	0,3430	0,3869
180	237	0,73	0,2947	0,3526



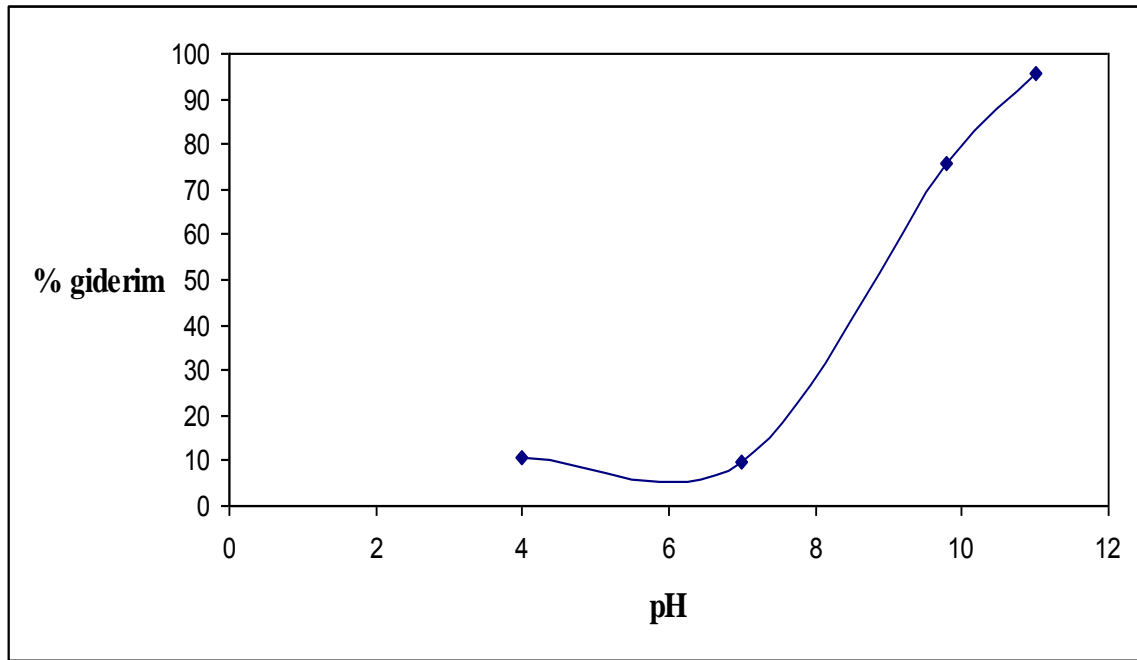
Şekil 19. Sabit hacimli henüz tepkimeye girmemiş çekirdek modeli kontrol basamaklarının kıyaslanması.

6.2.2. Başlangıç pH'sının sülfat giderimi üzerine etkisi

pH'ın atıksuda sülfatın iyon değişimi ile giderimi üzerine etkisi için 20°C 'de farklı pH değerlerinde elde edilen deneysel veriler Çizelge 23 ve Şekil 20 ' de gösterilmiştir.

Çizelge 23. Farklı pH'larda sülfat giderim verileri

pH	C _o (mg/ L)	C _t (mg/ L)	% Giderim
4	885	792	10,5
7	885	798	9,6
9,79	885	216	75,6
11	885	40	95,5



Şekil 20. pH'ın sülfat giderimi üzerine etkisi.

Elde edilen veriler sonucunda çözelti pH'ı 11 de çalışılmasının uygun olacağı belirlenmiştir.

6.3. Kolonda Sorpsiyon Çalışması

6.3.1. Sodyum sülfat için kolonda sorpsiyon çalışması

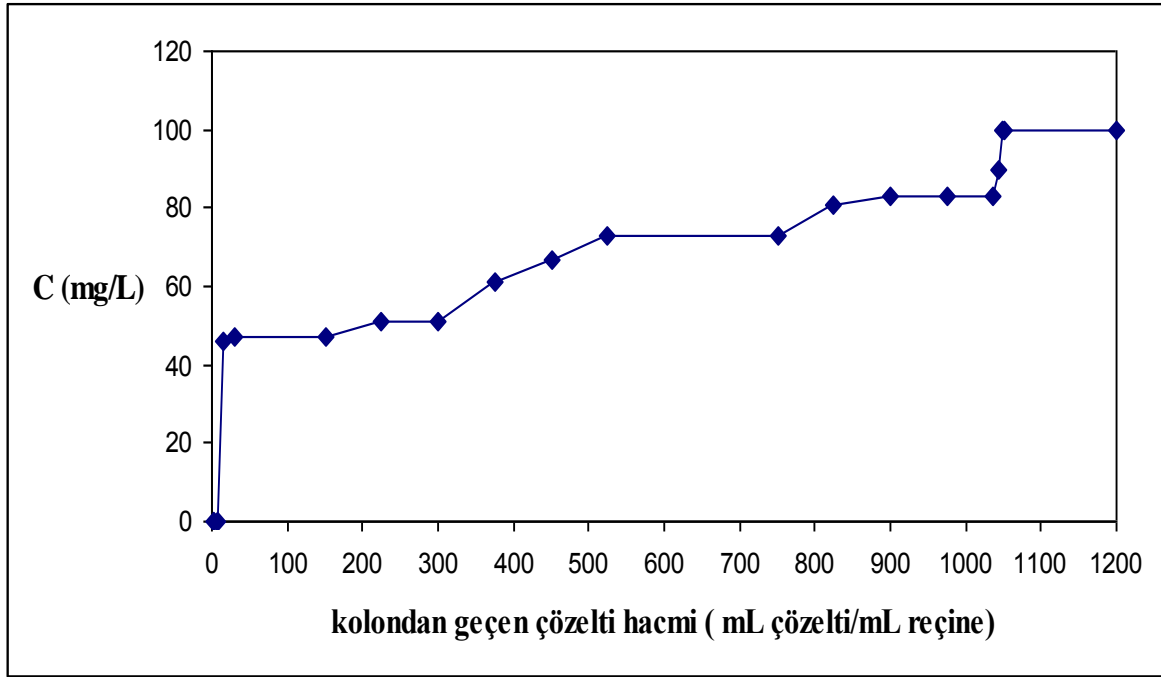
Kolonda sorpsiyon ve elüsyon deneyleri için elde edilen veriler Çizelge 24’de verilmiştir. Şekil 21, kolonda 6,5 mL/dk akış hızında geçen 100 mg/L Na₂SO₄ çözeltisi için elde edilen kırılma eğrisini gösterir. Sülfat yüklü reçine 0,5 M NaCl çözeltisi ile 6,5 mL/dk akış hızında elue edilmiştir. Reçinenin elüsyon eğrisi Şekil 22’de verilmiştir.

Çizelge 24. Kolonda 100 mg/L Na₂SO₄ çözeltisi için sorpsiyon ve elüsyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler

Sorpsiyon verileri (100 mg/L Na ₂ SO ₄ çözeltisi için)					Elüsyon verileri (0,5 M NaCl çözeltisi için)			
Tüp	V (mL)	Kolondan geçen çözelti hacmi (mL çözelti/mL reçine)	C (mg/L)	C/C ₀	Tüp	V (mL)	Kolondan geçen çözelti hacmi (mL çözelti/mL reçine)	C (mg/L)
1	3	1,5	0	0	1	3	1,5	0
5	15	7,5	0	0	5	15	7,5	0
10	30	15	46	0,46	15	45	22,5	80
20	60	30	47	0,47	25	75	37,5	95
100	300	150	47	0,47	35	105	52,5	73
150	450	225	51	0,51	50	150	75	65
200	600	300	51	0,51	60	180	90	60
250	750	375	61	0,61	75	225	112,5	57
300	900	450	67	0,67	100	300	150	57
350	1050	525	73	0,73	150	450	225	55

Çizelge 24 (devam)

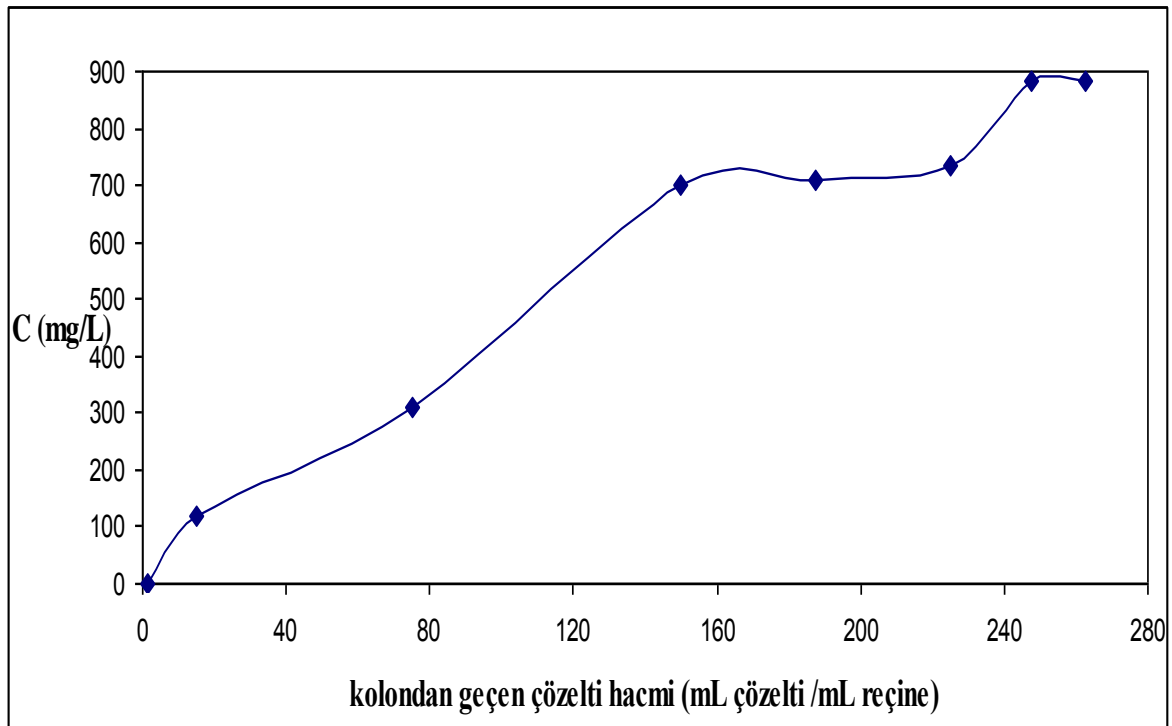
500	1500	750	73	0,73	200	600	300	50
550	1650	825	81	0,81	300	900	450	50
600	1800	900	83	0,83				
650	1950	975	83	0,83				
690	2070	1035	83	0,83				
695	2085	1042,5	90	0,9				
699	2097	1048,5	100	1				
700	2100	1050	100	1				



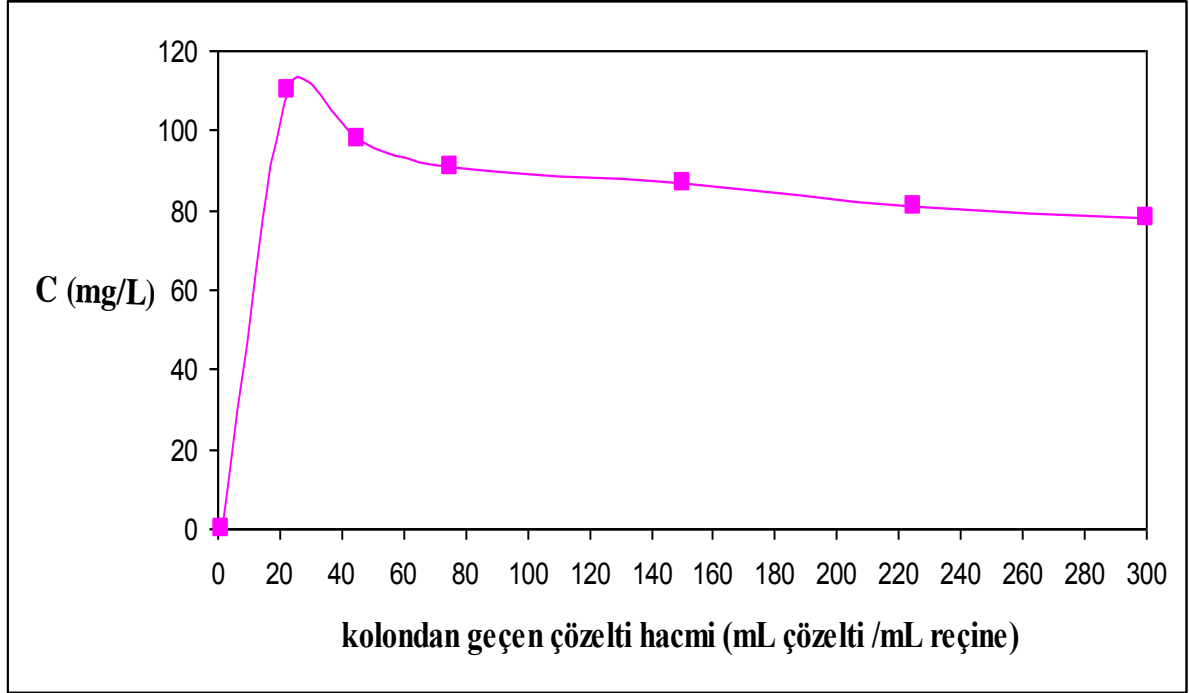
Şekil 21. Reçine içeren kolonda 100 mg/L Na₂SO₄ çözeltisi kullanılarak elde edilen kırılma eğrisi.

Çizelge 25 (devam)

							çözelti/mL reçine)	
1	3	1,5	0	0	1	3	1,5	0
10	30	15	117	0,13	15	45	22,5	110
50	150	75	312	0,35	30	90	45	98
100	300	150	700	0,79	50	150	75	91
125	375	187,5	710	0,80	100	300	150	87
150	450	225	735	0,83	150	450	225	81
165	495	247,5	885	1	200	600	300	78
175	525	262,5	885	1				



Şekil 23. Reçine içeren kolonda 885 mg/L atıksu çözeltisi kullanılarak elde edilen kırılma eğrisi.



Şekil 24. 0,5 M NaCl çözeltisi ile elde edilen elüsyon eğrisi.

Çizelge 26. Sodyum sülfat ve atıksu çözeltileri için kolonda sorpsiyon ve elüsyon ile elde edilen sonuçlar

Çözelti	Toplam kapasite		Kırılma noktası kapasitesi		Elüsyon etkinliği (%)
	mg Sülfat / ml reçine	mg Sülfat /g reçine	mg sülfat / ml reçine	mg Sülfat /g reçine	
Sodyum Sülfat	38,48	51,3	0,413	0,55	67,7
Atıksu	96,7	128,9	0,741	0,988	26,8

6.4. Kolonda Model Çalışmaları

Kolon çalışmalarlarıyla elde edilen sorpsiyon verileri Thomas ve Yoon-Nelson model eşitlikleri kullanılarak analiz edilmiştir.

6.4.1. Thomas modeli

2 mL reçine içeren kolonda 100 mg/L Na₂SO₄ ve 885 mg/L atıksu çözeltileri için elde edilen sorpsiyon verileri Thomas modeline göre değerlendirilerek Çizelge 27 ve 28 'da verilmiştir. Şekil 25 ve 26 'te Thomas kinetik parametrelerini hesaplamak için gerekli grafikler çizilmiştir. Hesaplanan model katsayıları ve sorpsiyon kapasiteleri Çizelge 29'de verilmiştir.

Çizelge 27. 6,5 mL/dk akış hızında 100 mg/L Na₂SO₄ çözeltisi için deneysel veriler ve Thomas modelinin uygulanması için hesaplanan değerler (Q= 6,5 mL/dk)

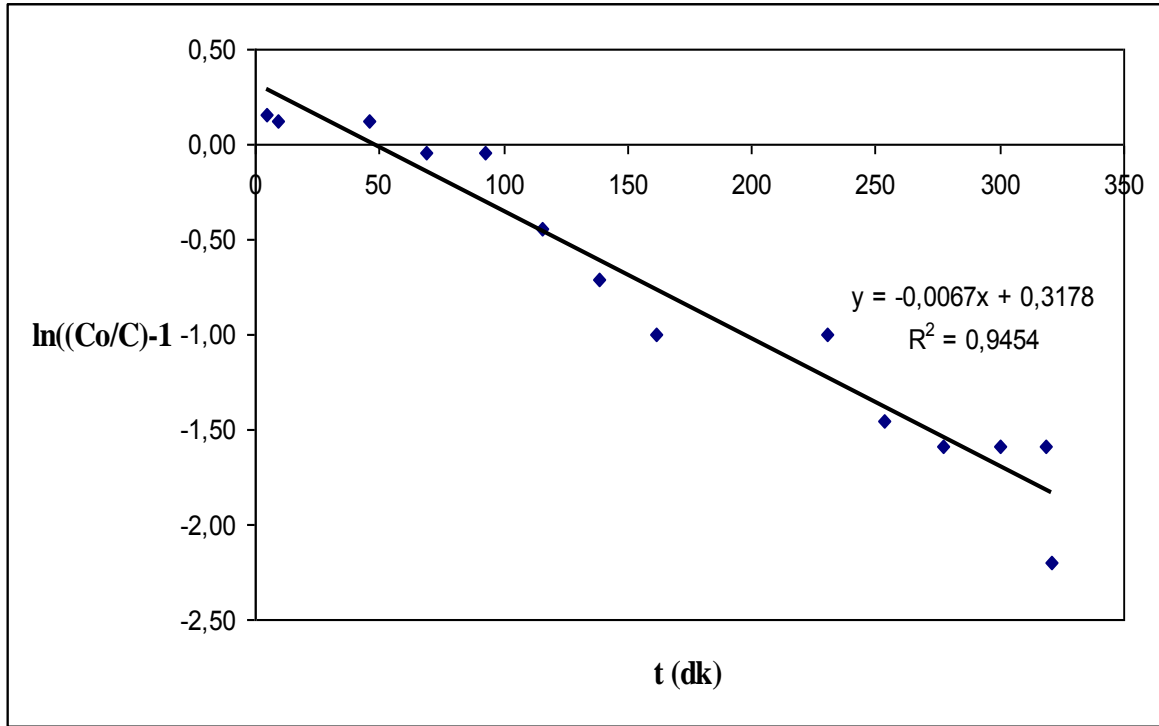
Tüp	V (mL)	t(dk)	C (mg/L)	(C/Co) _{deneysel}	ln((Co/C)-1)
1	3	0,5	0	0	Tanımsız
5	15	2,3	0	0	Tanımsız
10	30	4,6	46	0,46	0,1603
20	60	9,2	47	0,47	0,1201
100	300	46,2	47	0,47	0,1201
150	450	69,2	51	0,51	-0,0400
200	600	92,3	51	0,51	-0,0400
250	750	115,4	61	0,61	-0,4473
300	900	138,5	67	0,67	-0,7082
350	1050	161,5	73	0,73	-0,9946
500	1500	230,8	73	0,73	-0,9946

Çizelge 27 (Devam)

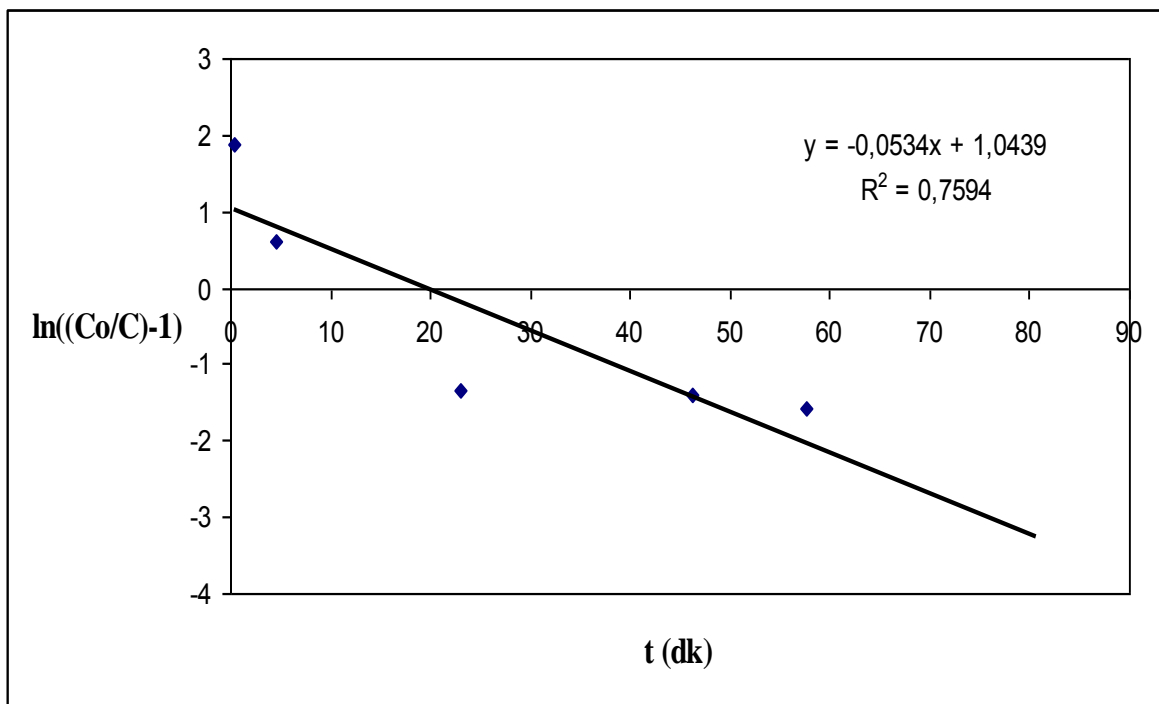
550	1650	253,8	81	0,81	-1,4500
600	1800	276,9	83	0,83	-1,5856
650	1950	300,0	83	0,83	-1,5856
690	2070	318,5	83	0,83	-1,5856
695	2085	320,8	90	0,9	-2,1972
699	2097	322,6	100	1	Tanımsız
700	2100	323,1	100	1	Tanımsız

Çizelge 28. 6,5 mL/dk akış hızında 885 mg/L atıksu çözeltisi için deneysel veriler ve Thomas modelinin uygulanması için hesaplanan değerler (Q= 6,5 mL/dk)

Tüp	V (mL)	t(dk)	C (mg/L)	$(C/C_0)_{\text{deneysel}}$	$\ln((C_0/C)-1)$
1	3	0,46	0	0	Tanımsız
10	30	4,6	117	0,13	1,8816
50	150	23	312	0,35	0,6079
100	300	46	700	0,79	-1,3307
125	375	57,7	710	0,80	-1,4005
150	450	69,2	735	0,83	-1,5892
165	495	76,2	885	1	Tanımsız
175	525	80,8	885	1	Tanımsız



Şekil 25. 100 mg/L Na₂SO₄ çözeltisi için t-ln((Co/C)-1) grafiği.



Şekil 26. Atıksu çözeltisi için t-ln((Co/C)-1) grafiği.

Çizelge 29. Sodyum Sülfat ve Atıksu çözeltileri için Thomas modelinden elde edilen kinetik katsayılar

Çözelti	k_{Th} (mL/(dkmg)	$q_{o,Th}$ (mg/g)	R^2
Sodyum Sülfat	0,067	20,5	0,9454
Atıksu	0,06	75	0,7594

6.4.2. Yoon-Nelson modeli

2 mL reçine içeren kolonda 100 mg/L Na₂SO₄ ve 885 mg/L atıksu çözeltileri için elde edilen sorpsiyon verileri Yoon-Nelson modeline göre değerlendirilerek Çizelge 30 ve 31 'de verilmiştir. Şekil 27 ve 28 'te Yoon-Nelson kinetik parametrelerini hesaplamak için gerekli grafikler çizilmiştir. Hesaplanan model katsayıları ve sorpsiyon kapasiteleri Çizelge 32'de verilmiştir.

Çizelge 30. 6,5 mL/dk akış hızında 100 mg/L Na₂SO₄ çözeltisi için deneysel veriler ve Yoon-Nelson modelinin uygulanması için hesaplanan değerler

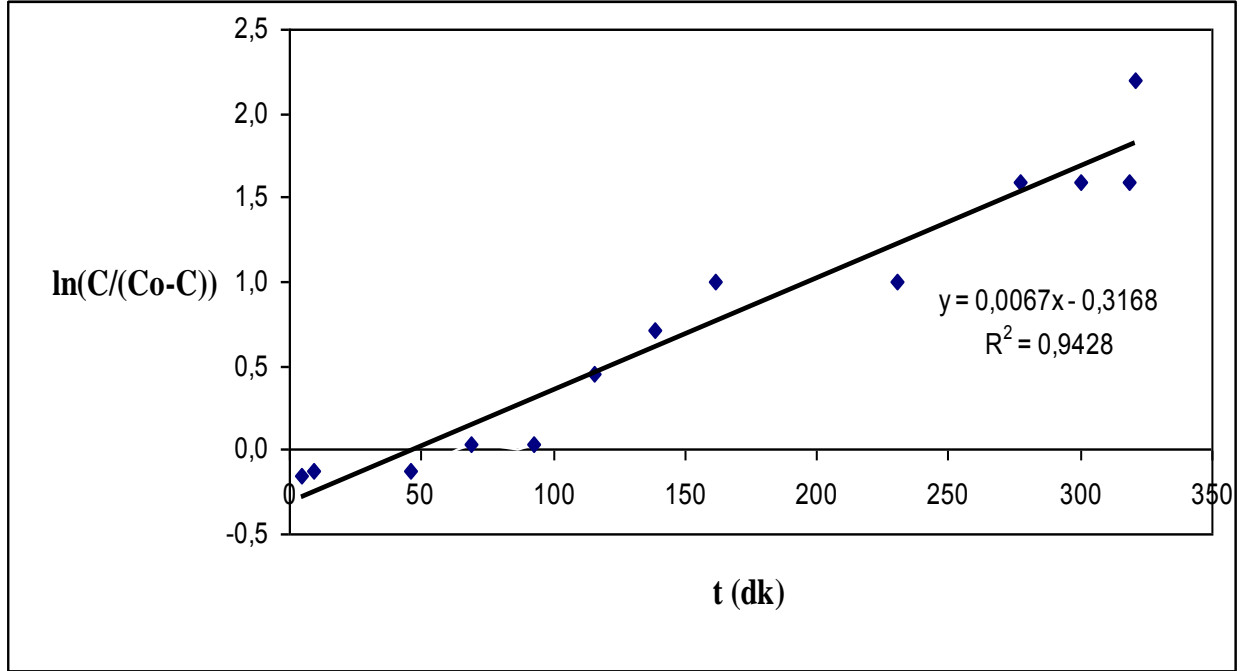
Tüp	V (mL)	Q (mL/dk)	t(dk)	C (mg/L)	$(C/C_0)_{deneysel}$	$\ln(C/(C_0-C))$
1	3	6,5	0,5	0	0	Tanımsız
5	15	6,5	2,3	0	0	Tanımsız
10	30	6,5	4,6	46	0,46	-0,160
20	60	6,5	9,2	47	0,47	-0,120
100	300	6,5	46,2	47	0,47	-0,120

Çizelge 30 (devam)

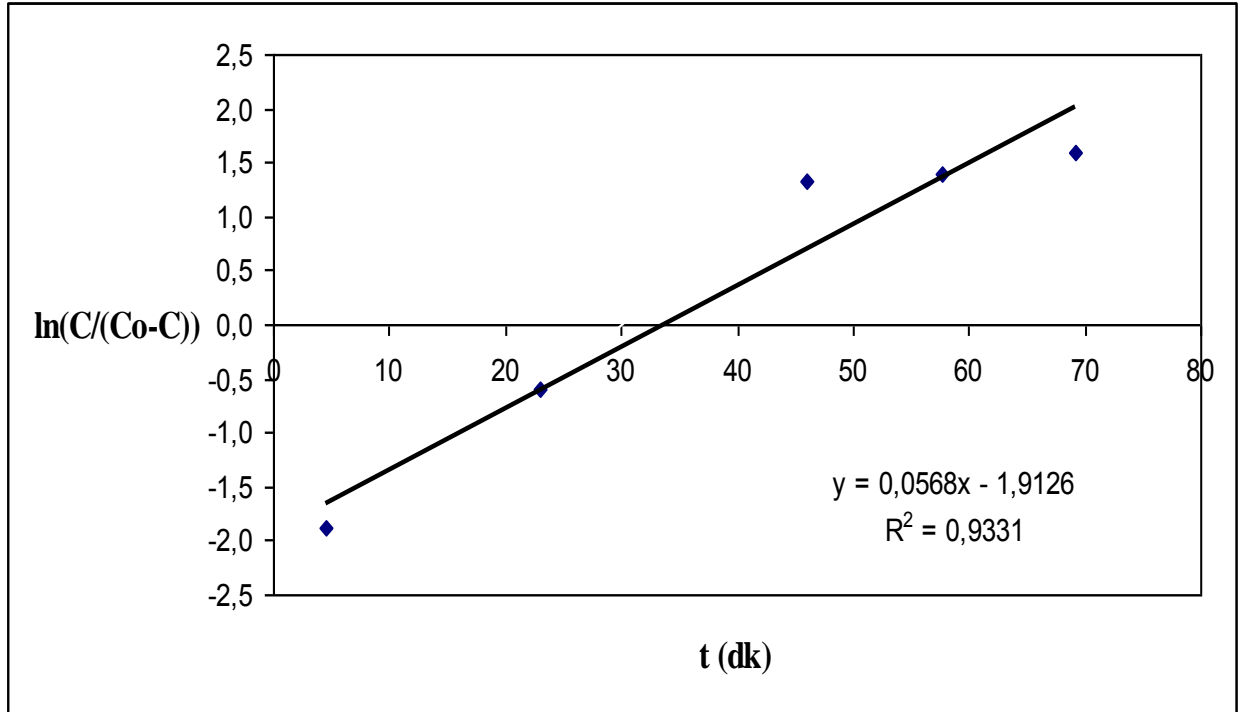
150	450	6,5	69,2	51	0,51	0,040
200	600	6,5	92,3	51	0,51	0,040
250	750	6,5	115,4	61	0,61	0,447
300	900	6,5	138,5	67	0,67	0,708
350	1050	6,5	161,5	73	0,73	0,995
500	1500	6,5	230,8	73	0,73	0,995
550	1650	6,5	253,8	81	0,81	1,450
600	1800	6,5	276,9	83	0,83	1,586
650	1950	6,5	300,0	83	0,83	1,586
690	2070	6,5	318,5	83	0,83	1,586
695	2085	6,5	320,8	90	0,9	2,197
699	2097	6,5	322,6	100	1	Tanımsız
700	2100	6,5	323,1	100	1	Tanımsız

Çizelge 31. 6,5 mL/dk akış hızında 885 mg/L atıksu çözeltisi için deneysel veriler ve Yoon-Nelson modelinin uygulanması için hesaplanan değerler

Tüp	V (mL)	Q (mL/dk)	t(dk)	C (mg/L)	(C/Co) _{deneysel}	ln(C/(Co-C))
1	3	6,5	0,46	0	0	Tanımsız
10	30	6,5	4,6	117	0,13	-1,882
50	150	6,5	23	312	0,35	-0,608
100	300	6,5	46	700	0,79	1,331
125	375	6,5	57,7	710	0,80	1,400
150	450	6,5	69,2	735	0,83	1,589
165	495	6,5	76,2	885	1	Tanımsız
175	525	6,5	80,8	885	1	Tanımsız



Şekil 27. 100 mg/L Na₂SO₄ çözeltisi için t-ln(C/(Co-C)) grafiği.



Şekil 28. Atıksu çözeltisi için t-ln(C/(Co-C)) grafiği.

Çizelge 32. Sodyum Sülfat ve Atıksu çözeltileri için Yoon- Nelson modelinden elde edilen kinetik katsayılar

Çözelti	k_{Yn} (dk ⁻¹)	τ (dk)	q_0 (mg/g)	R^2
Sodyum Sülfat	0,0067	47	20,4	0,9428
Atıksu	0,0568	34	130,4	0,9331

7.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sodyum Sülfat İçin Kesikli İyon Değişimi Deneysel Bulgularının Tartışılması

Şekil 8’de görüldüğü gibi Lewatit Monoplus M600 kuvvetli anyon değiştirici reçinesi ile sülfat giderimi başlangıçta hızlı daha sonra yavaş bir şekilde artmaktadır. Çünkü reçine ile sodyum sülfat çözeltisi ilk temas ettirildiği anda reçinedeki tüm merkezler boştur ve giderim hızlıdır fakat zamanla merkezler dolacağı için giderim hızı düşer. Bir süre sonra giderim hızında bir değişiklik olmaz ve dengeye ulaşıldığı kabul edilir. Bu geçen zamana reçinenin dengeye gelme süresi denir ve bu süre deney sonuçlarına göre çözeltinin doğal pH ‘ı 5,36 ve 20 °C ‘de 3 saat olarak belirlenmiştir. Deneylerde çözeltinin sıvı yüksekliği giderimler arasında farklar meydana getirmiştir. Bunun nedeni ise magnetik karıştırıcıda karıştırılan çözeltinin sıvı yüksekliği daha fazla olduğu için karıştırma esnasında üst kısımlarda reçine ile etkin bir temas sağlanamamış ve tam bir girdap oluşmadığı için giderim daha düşük kalmıştır.

Sıcaklığın sülfatın iyon değişimi ile giderimi üzerine etkisi için 20, 30, 40°C ‘de gerçekleştirilen deneylerde sıcaklığın sülfat giderimine etkisi incelenmiştir. Şekil 8’de görüldüğü gibi sonuçlar incelendiğinde sıcaklığın artması ile sülfat gideriminin önemli miktarda değişim göstermediği görülmüştür. Bu nedenle çalışmalarda 20 °C ‘de sülfat giderimi çalışmaları yapılmıştır.

pH değişiminin Lewatit Monoplus M600 kuvvetli anyon değiştirici reçinesi ile sülfat giderimi üzerine etkisi incelenmesi ve en uygun pH değerinin bulunması için yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde en iyi sülfat gideriminin pH 5,36 ‘ da gerçekleştiği görülmüştür. Bu pH değerinde SO_4^{2-} reçine tarafından daha iyi tutulmuştur çünkü SO_4^{2-} iyonlarının diğer iyonlarla yarışmasında SO_4^{2-} daha fazla tercih edilmiştir. Buna göre daha yüksek değerlikli, daha büyük atom ağırlığına ve daha küçük çapa sahip iyonların tercihen iyon değiştirici reçine tarafından öncelikli olarak değiştirilmesi söz konusudur. Ayrıca bazı anyonların reçineler tarafından tercih edilme sırası $SO_4^{2-} > HPO_4^{2-} > NO_3^- > HCO_3^-$ şeklindedir (Demir vd.,1993; Öztürk, 2006).

Şekil 13’de görüldüğü gibi farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen verilere göre başlangıç derişimi arttıkça çözeltiden sülfat giderim yüzdesi azalırken sorplanan miktarın yüksek derişimlerde bile yaklaşık olarak aynı değerde kaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum reçinenin kapasitesinin dolması nedeni ile daha fazla sülfat giderimi yapılmamış şeklinde açıklanabilir.

Farklı başlangıç derişimleri kullanılarak çizilen izoterm grafiklerinin regrasyon katsayılarına bakıldığında iyon değişimi izoterminin Langmuir izotermine daha uygun olduğu belirlenmiştir. Langmuir modeline göre, adsorban yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon merkezi vardır ve bu merkezlerin hepsi aynı enerji düzeyindedir. Adsorlanan bileşenler adsorban yüzeyinde doygun tek bir tabaka oluşturur. Ayrıca bu modele göre adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler. Lewatit Monoplus M600 kuvvetli anyon değiştirici reçinesi ile sülfat gideriminde q_0 , maksimum sorpsiyon kapasitesi ise 72,46 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Reçine ile sülfat gideriminde uygulanan iyon değişimi mekanizmalarına göre iyon değişimi kontrol basamaklarından en çok “Tanecik Difüzyon Kontrol” ve “Kül Tabakası Kontrol” basamaklarına uygun olduğu belirlenmiştir. İyon değişimi kontrol basamaklarından tanecik difüzyon kontrol, sonsuz hacimli çözeltiden küresel iyon değiştirici taneciğın içine iyonların difüzyonunun reçine faz kontrollü olduğunu gösterir.

20, 30 ve 40 °C’de elde edilen veriler ile hesaplanan “Serbest Gibbs Enerjisi”; ΔG ’ler pozitif değer bulunmuştur. ΔG^0 serbest enerji değişimi tepkimenin kendiliğinden olma eğilimine sahip olup olmadığını belirler. Serbest enerji değişimi negatif olan tepkimeler kendiliğinden, pozitif işaretli olan tepkimelerin tersi kendiliğinden yürürken, sıfır olan tepkimeler denge konumundadır (Demirbaş, 2004). $\Delta G > 0$ olması iyon değişimi işleminin tersinin kendiliğinden gerçekleştiğinin göstergesidir. İyon değişimi işlemi süresince reçine-çözelti ara yüzeyinde düzensizlikte bir azalış olduğundan ΔS negatif değer bulunmuştur.

İyon değişimi sonrası sülfatın elüsyon çalışmaları NaOH ve NaCl ile yürütölmüş ve NaOH ile daha iyi verim sağlanmıştır. 0,5 M NaOH ile 100 mg/L sülfatın 87,5 mg/L’si

alınmıştır. Bu durum reçinenin OH^- iyonlarını ile Cl^- iyonlarına göre daha fazla tercih etmesinden kaynaklanmıştır.

7.2. Atıksu İçin Kesikli İyon Değişimi Çalışması

Lewatit Monoplus M600 kuvvetli anyon değiştirici reçinesi ile atıksuda sülfat giderimi üzerine yapılan deneylerde, reçinenin dengeye gelme süresi deney sonuçlarına göre çözeltinin doğal pH 'ı 9,79 ve 20°C 'de 90 dakika olarak belirlenmiştir.

Reçine ile sülfat gideriminde uygulanan iyon değişimi mekanizmalarına göre iyon değişimi kontrol basamaklarından en çok "Sıvı Film Difüzyon Kontrol" ve "Sıvı Film Kontrol" basamaklarına uygun olduğu belirlenmiştir.

pH değişiminin Lewatit Monoplus M600 kuvvetli anyon değiştirici reçinesi ile atıksuda sülfat giderimi üzerine etkisi incelenmesi ve en uygun pH değerinin bulunması için yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde en iyi sülfat gideriminin pH 11 'de gerçekleştiği görülmüştür. Bu pH değerinde SO_4^{2-} reçine tarafından daha iyi tutulmuş, SO_4^{2-} iyonlarının diğer iyonlarla yarışmasında SO_4^{2-} daha fazla tercih edilmiştir.

7.3.Sodyum Sülfat ve Atıksu İçin Kolonda Sorpsiyon Çalışması

Sabit yataklı iyon değişimi sistemlerinin tasarlanmasında en önemli ölçüt kolon kırılma eğrisinin belirlenmesidir. Şekil 19, 100 mg/L Na_2SO_4 çözeltisinin 6,5 ml/dk akış hızında, reçine yatağından geçirilmesi ile elde edilen kırılma eğrisini gösterir. Şekilden görüldüğü gibi kolondan 15 ml çözelti/ml reçine çözelti geçtiğinde kırılma noktasına ulaşmıştır. Bu noktadan sonra sülfat derişimi zamanla artmıştır. Kolondan yaklaşık 1048 ml çözelti/ml reçine çözelti geçtikten sonra kolona verilen besleme çözeltisindeki sülfat derişimi aynen çıkış akımında belirmiştir. Şekil 20 ise, reçine tarafından tutulan sülfatın 0,5 M NaCl çözeltisi ile geri alındığı elüsyon eğrisini gösterir. Elüattaki maksimum sülfat derişimi 95 mg/L'dir.

Şekil 21, atıksu çözeltisinin 6,5 ml/dk akış hızında, reçine yatağından geçirilmesi ile elde edilen kırılma eğrisini gösterir. Şekilden görüldüğü gibi kolondan 15 ml/ml reçine çözelti geçtiğinde kırılma noktasına ulaşmıştır. Bu noktadan sonra sülfat derişimi zamanla artmıştır. Kolondan yaklaşık 248 ml/ml reçine çözelti geçtikten sonra kolona verilen besleme çözeltisindeki sülfat derişimi aynen çıkış akımında belirmiştir. Şekil 22 ise, reçine tarafından tutulan sülfatın 0,5 M NaCl çözeltisi ile geri alındığı elüsyon eğrisini gösterir. Elüattaki maksimum sülfat derişimi 110 mg/l'dir.

Sodyum sülfat ve atıksu çözeltileri için toplam ve kırılma kapasitesi değerleri hesaplanmıştır. Sodyum sülfat ve atıksu çözeltilerinin elüsyon etkinlikleri sırasıyla % 67,7 ve % 26,8 olarak bulunmuştur. Atıksu için hesaplanan elüsyon etkinliği değerinin daha düşük çıkmasının nedeni ise atıksu içerisinde bulunan ve reçine tarafından tutulan yabancı diğer maddelerin elüsyonunun NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilememesindedir.

Thomas ve Yoon-Nelson teorik modelleri kolon kırılma eğrisini göstermek ve kolon kinetik parametreleri belirlenmek için uygulanmıştır. Thomas hız sabiti (k_{Th}) ve sorpsiyon kapasite değeri (q_0) $\ln(C_0/C-1)$ -t grafiğinin eğiminden ve ordinatı kesim noktasından bulunmuştur. Akış hızının artırılması k_{Th} değerini artırır, q_0 değerini ise azaltır. Çizilen $\ln(C/C_0-C)$ -t grafiğinden ise Yoon-Nelson modelinin parametreleri olan k_{YN} ve τ (%50 sorpsiyonun gerçekleştiği süre) değerleri bulunmuştur. Sodyum sülfat çözeltisi için uygun olan model Thomas modeli maksimum sorpsiyon kapasitesi 20,5 mg/g iken atıksu çözeltisi için uygun olan model Yoon-Nelson modeli maksimum sorpsiyon kapasitesi ise 130,5 mg/g olarak bulunmuştur. Kesikli sistemde elde edilen maksimum sorpsiyon kapasitesinin (72,46 mg/g) kolon sisteminde elde edilen kapasite değerinden daha düşüktür. Bunun nedeni ise kesikli sistemde çözelti ile reçine daha fazla temas ederken, kolon sisteminde akış hızının yüksek olmasından dolayı çözelti ile reçine daha az temas etmesidir. Akış hızının artırılması hız sabiti k_{yn} değerini artırır, kırılma eğrisinin %50'sinin oluşumu için gerekli zaman τ ve kapasite q_0 değerini ise azaltır.

Deneyisel çalışmalarda sentetik Na_2SO_4 çözeltisi hazırlanmıştır. İyon değişimi çok yüksek sülfat derişimli sulara uygulanabilecek bir yöntem değildir. İyon değişimi işlemi

öncesi atıksuyun ön arıtım işlemlerine tabi tutulması ve derişiminin düşürülmesi gerekmektedir. Ayrıca bu yöntemin ekonomik olması açısından kullanılan reçinenin rejenere edilebilme özelliği oldukça önemlidir. Geri kazanım çalışmalarında çökelekten elde edilen sülfat ise suni gübre alanında, deri ve kağıt endüstrisi, tekstil ve patlayıcı madde endüstrilerinde yararlanılabilir.

8.KAYNAKLAR DİZİNİ

Abernathy, C., 1999. EPA's Scientific Work and Regulatory Background. *Health Effects from Exposure to Sulfate in Drinking Water Workshop, EPA 815-R-99-002, September 28, 1998 Atlanta, Georgia.*

Akpınar, D., 1998, Endüstriyel atık sulardaki fenol ve ağır metal iyon karışımlarının adsorpsiyon / biyosorpsiyonunun karşılaştırmalı incelenmesi”, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 18-23.

Badruk, M., Kabay, N., Demiroğlu, M., Mordoğan, H., İpekoğlu, U., 1999, Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by selective ion-exchange resins. 1. batch sorption-elution studies, *Separation Science and Technology*, 34(13), 2553–2569.

Beker, Ü., 1986, Kızıldere jeotermal atık sularında iyon degistiriciler ile bor giderilmesi rejenerasyon kosulları, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, 7-11.

Bektaş, T. E., 2005, İyon degisimi yöntemi ile sulu çözeltiden bor giderimi üzerine etki eden parametrelerin incelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskisehir, 121 s.

Beyhan, M., 2003, Atık çamurlar ve dogal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması, Yıldız Teknik Üniversitesi, 26-29.

Cortina, J.L., Warshawsky, A., Kahana, N., Kampel, V., Sampaio, C.H., Kautzmann, R.M.,2003, Kinetics of goldcyanide extraction using ion-exchange resins containing piperazine functionality, *Reacitve and Functional Polymers*, 54, 25-35.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Demir, A., Debik, E., Günay, A., 1993, Evsel atıksulardan amonyak giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 70 s.

Demirbaş, Ö., 2006, Mobilya üretimi yapan bir fabrikanın atıksu arıtım tesisinin arıtım veriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, 66 s.

Duranoğlu, D., 2011a, Sulfate Removal From Wastewater By Chemical Precipitation Method, Journal of Engineering and Natural Sciences, Sigma 30, 39-55.

Duranoğlu, D., 2011b, Sülfat atığının azaltılması ve bir kaynak teli üretim tesisinde örneklendirilmesi , Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü , Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 67 s.

Ekici H., 2007, Kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbonla sulardan fosfat ve bakır(II) giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 74 s.

Fırat B., 2007, Atık sulardan kurşun (II) ve bakır(II) iyonlarının yumurta kabuğu ile uzaklaştırılması ve optimum koşulların belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, 134 s.

Genç, N., 1992, İçme suyundan nitrart giderimi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 15-16 s.

Gönder, Z.B., 2004, Fenton prosesi ve iyon değişimi kombinasyonu ile renkli atıksuların arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 87 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

İncetan, F., 2011, Yüzeysel Su Kaynaklarından Miexreçine İle Doğal Organik Madde ve Sülfat Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 31 s.

Kabdaşlı I., 1995, Kimyasal çöktürme ile sülfat giderilmesinde yaklaşımlar ve uygulama esasları, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 201 s.

Karabacak A., 2010, Nanofiltrasyon ile suda sülfat giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 176 s.

Karaca S., Gurses A. , Ejder M., Açıkyıldız M., 2006, Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using raw and calcinated dolomite, Journal of Hazardous Materials B128, 273–279.

Kavak, D., 2004, Adsorpsiyonla bor giderimini etkileyen parametrelerin ve optimum değerlerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 116 s.

Kaya, Y., 2002, Su arıtımında kullanılan iyon değiştiricilerin bazı metal iyonlarıyla kirlenmesinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 94 s.

Keleş, E., 2008, Kimyasal bileşimi farklı üç fosfat kayası ile kurşun(II) iyonunun adsorpsiyonu, Y.Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 74 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Kırıçoğlu, S., 1999, Endüstriyel atıksular ve termal sulardan iyon değişimi yöntemi ile bor giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 54 s.

Kıvanç, B., 2011, Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Fosfat Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 3 s.

Klepetsanis, P. G. ve Koutsoukos, P. G., “Precipitation of Calcium Sulfate Dihydrate at Constant Calcium Activity”, J. Cryst. Growth, 98, 480–486, 1989.

Koca Ö., 2005, İyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltilerden boyarmadde giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 97s.

Levenspiel O., 1972, Chemical Reaction Engineering, 2nd ed., Wiley, New York.

Namasivayam, C., Sangeetha D., “Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water” , WOS , (2007)

Öztürk, N., Kavak, D., 2005, Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies, Journal of Hazardous Materials, B127, 81-88p.

Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, 1998

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Tabloları, Resmi Gazete Tarihi: 31.12.2004, Resmi Gazete Sayısı:25687, (Değişik tablo 1:RG-13/2/2008-26786).

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Tosun, İ., 2009, Alünit-potasyum klorür karışımı termal bozunma ürününün sulu çözeltilerinden boya ve fosfat gideriminde kullanılabilirliği, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Bilim Dalı, 104s.

Üstün. G.E., 2006, Bursa Organize Sanayi Bölgesi (Bosb) Atıksu Arıtma Tesisi çıkış sularının geri kazanılabilirliğinin araştırılması, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 232s.

Xiao-Jun Wang , Yang Song, and Jun-Sheng Mai ,Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate, Journal of Hazardous Materials, (accepted) 29 February 2008.

Yılmaz D., 1997, Sülfat içeren atıksuların kalsiyum ile çöktürülmesine etki eden faktörlerin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 79 s.

Yılmaz, A.E., 2002, Endüstriyel Atıksularda İyon Değişimi Yöntemi İle Bor Giderimini Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 87 s.

EKLER

Ek.1. Kıtaiçi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Tabloları (Değişik Tablo 1:RG-13/2/2008-26786))

SU KALİTE PARAMETRELERİ	SU KALİTE SINIFLARI			
	I	II	III	IV
A) Fiziksel ve inorganik- kimyasal Parametreler				
1) Sıcaklık (°C)	25	25	30	> 30
2) pH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.0-9.0	6.0-9.0 dışında
3) Çözünmüş oksijen (mg O ₂ /L) ^a	8	6	3	< 3
4) Oksijen doygunluğu (%) ^a	90	70	40	< 40
5) Klorür iyonu (mg Cl ⁻ /L)	25	200	400 ^b	> 400
6) Sülfat iyonu (mg SO ₄ ⁻ /L)	200	200	400	> 400
7) Amonyum azotu (mg NH ₄ ⁺ -N/L)	0.2 ^c	1 ^c	2 ^c	> 2
8) Nitrit azotu (mg NO ₂ ⁻ -N/L)	0.002	0.01	0.05	> 0.05
9) Nitrat azotu (mg NO ₃ ⁻ -N/L)	5	10	20	> 20
10) Toplam fosfor (mg P/L)	0.02	0.16	0.65	> 0.65
11) Toplam çözünmüş madde (mg/L)	500	1500	5000	> 5000
12) Renk (Pt-Co birimi)	5	50	300	> 300
13) Sodyum (mg Na ⁺ /L)	125	125	250	> 250
B) Organik parametreler				
1) Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	25	50	70	> 70
2) Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) (mg/L)	4	8	20	> 20
3) Toplam organik karbon (mg/L)	5	8	12	> 12
4) Toplam kjeldahl-azotu (mg/L)	0.5	1.5	5	> 5
5) Yağ ve gres (mg/L)	0.02	0.3	0.5	> 0.5
6) Metilen mavisi ile reaksiyon veren yüzey aktif maddeleri (MBAS) (mg/L)	0.05	0.2	1	> 1.5
7) Fenolik maddeler (uçucu) (mg/L)	0.002	0.01	0.1	> 0.1
8) Mineral yağlar ve türevleri (mg/L)	0.02	0.1	0.5	> 0.5
9) Toplam pestisid (mg/L)	0.001	0.01	0.1	> 0.1
C) İnorganik kirlenme parametreleri ^d				
1) Civa (µg Hg/L)	0.1	0.5	2	> 2
2) Kadmiyum (µg Cd/L)	3	5	10	> 10
3) Kurşun (µg Pb/L)	10	20	50	> 50
4) Arsenik (µg As/L)	20	50	100	> 100
5) Bakır (µg Cu/L)	20	50	200	> 200
6) Krom (toplam) (µg Cr/L)	20	50	200	> 200
7) Krom (µg Cr ⁺⁶ /L)	Ölçülmeyecek kadar az	20	50	> 50
8) Kobalt (µg Co/L)	10	20	200	> 200
9) Nikel (µg Ni/L)	20	50	200	> 200
10) Çinko (µg Zn/L)	200	500	2000	> 2000

EKLER (devam)

SU KALİTE PARAMETRELERİ	SU KALİTE SINIFLARI			
	I	II	III	IV
11) Siyanür (toplam) ($\mu\text{g CN/L}$)	10	50	100	> 100
12) Florür ($\mu\text{g F}^-/\text{L}$)	1000	1500	2000	> 2000
13) Serbest klor ($\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$)	10	10	50	> 50
14) Sülfür ($\mu\text{g S}^-/\text{L}$)	2	2	10	> 10
15) Demir ($\mu\text{g Fe/L}$)	300	1000	5000	> 5000
16) Mangan ($\mu\text{g Mn/L}$)	100	500	3000	> 3000
17) Bor ($\mu\text{g B/L}$)	1000 ^e	1000 ^e	1000 ^e	> 1000
18) Selenyum ($\mu\text{g Se/L}$)	10	10	20	> 20
19) Baryum ($\mu\text{g Ba/L}$)	1000	2000	2000	> 2000
20) Alüminyum (mg Al/L)	0.3	0.3	1	> 1
21) Radyoaktivite (pCi/L)				
alfa-aktivitesi	1	10	10	> 10
beta-aktivitesi	10	100	100	> 100
D) Bakteriyojik parametreler				
1) Fekal koliform($\text{EMS}/100 \text{ mL}$)	10	200	2000	> 2000
2) Toplam koliform ($\text{EMS}/100 \text{ mL}$)	100	20000	100000	> 100000

- (a) Derişim veya doygunluk yüzdesi parametrelerinden sadece birisinin sağlanması yeterlidir.
- (b) Klorüre karşı hassas bitkilerin sulanmasında bu derişim limitini düşürmek gerekebilir.
- (c) PH değerine bağlı olarak serbest amonyak azotu derişimi $0.02 \text{ mg NH}_3\text{-N/L}$ değerini geçmemelidir.
- (d) Bu gruptaki kriterler parametreleri oluşturan kimyasal türlerin toplam derişimleri vermektedir.
- (e) Bora karşı hassas bitkilerin sulanmasında kriteri $300 \mu\text{g/L}$ 'ye kadar düşürmek gerekebilir.