



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ZAYIF ASİDİK KATYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNE İLE
ATIKSULARDAN Pb(2+) GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Çevre Müh. Gülzada SOLTOBAEVA
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman
Yard. Doç. Dr. İlda VERGİLİ**

Temmuz, 2011

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ZAYIF ASİDİK KATYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNE İLE
ATIKSULARDAN Pb(2+) GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Çevre Müh. Gülzada SOLTOBAEVA
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**


**Danışman
Yard. Doç.Dr. İlda VERGİLİ**

Temmuz, 2011

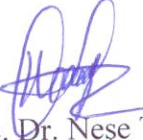
İSTANBUL

Bu çalışma 18/07/ 2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi


Yard. Doç. Dr. İlda VERGİLİ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. Süleyman TANYOLAÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Doç. Dr. Neşe TÜFEKÇİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Yard. Doç. Dr. Selva ÇAVUŞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Yard. Doç. Dr. Yasemin KAYA
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Yard. Doç.Dr. İlda VERGİLİ'ye en içten dileklerle teşekkür ederim. Yakın ilgi, destek ve yardımlarını esirgemeyen hocalarım Yard. Doç. Dr. Yasemin KAYA'ya, Yard. Doç. Dr. Beril ÖZÇELEP'e, Yard. Doç. Dr. Selva ÇAVUŞ'a ve tüm İstanbul Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü elemanlarına teşekkürü bir borç bilir, şükranlarımı sunarım.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü borç bilirim.

Temmuz, 2011

Gülzada Soltobaeva

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|----------|
| ÖNSÖZ | i |
| İÇİNDEKİLER | ii |
| ŞEKİL LİSTESİ | vii |
| TABLO LİSTESİ | ix |
| SEMBOL LİSTESİ | x |
| KISALTMALAR LİSTESİ | xii |
| ÖZET | xiii |
| SUMMARY | xiv |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. GENEL BİLGİLER..... | 3 |
| 2.1. KURŞUNUN DOĞADA BULUNUŞU VE ÖZELLİKLERİ | 3 |
| 2.1.1. Kurşun Ürünlerinin Sanayideki Önemi ve Ticari Sınıflandırması..... | 3 |
| 2.1.2. Kurşunun Kullanım Alanları..... | 5 |
| 2.1.2.1. Tetraetil kurşun ($Pb(C_2H_5)_4$) | 6 |
| 2.1.2.2. Litarj (Kurşun oksit) | 6 |
| 2.1.2.3. Kablo kaplaması..... | 6 |
| 2.1.2.4. Kalafat Kurşunu | 6 |
| 2.1.2.5. Kurşun yünü | 7 |
| 2.1.2.6. Milyatağı alaşımları..... | 7 |
| 2.1.2.7. Kurşun yaprak..... | 7 |
| 2.1.2.8. Balast | 7 |
| 2.1.2.9. Radyasyon kalkanı | 7 |
| 2.1.2.10. Titreşim önleyici..... | 7 |

| | |
|--|-----------|
| 2.1.2.11. Yarı iletken kurşun | 8 |
| 2.1.2.12. Kurşun Boyalar | 8 |
| 2.1.2.13. Akü sanayi | 8 |
| 2.3. KURŞUNUN İNSAN SAĞLIĞINA VE ÇEVREYE OLAN ETKİLERİ ... | 14 |
| 2.3.1. Kurşun Yerine Kullanılan Maddeler | 17 |
| 2.3.2. Kurşun Geri Kazanımı | 18 |
| 2.4. AĞIR METAL GİDERİMİ..... | 19 |
| 2.5. AĞIR METAL İÇEREN ATIKSULARIN İYON DEĞİŞTİRİCİLERLE ARITIMI KONUSUNDA YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR..... | 23 |
| 2.6. İYON DEĞİŞTİRME YÖNTEMİ..... | 28 |
| 2.6.1. İyon Değiştirmenin Tarihçesi..... | 29 |
| 2.6.2. İyon Değişimi..... | 31 |
| 2.6.3. İyon Değiştiriciler | 32 |
| 2.6.4. Doğal İyon Değiştiriciler | 33 |
| 2.6.5. Sentetik İyon Değiştiriciler | 34 |
| 2.6.6. İyon Değiştiricilerin Kullanım Alanı | 37 |
| 2.6.7. İyon Değiştirici Maddelerin Özellikleri..... | 37 |
| 2.6.7.1. Fonksiyonel Gruplar | 37 |
| 2.6.7.2. Çözünürlük | 38 |
| 2.6.7.3. Tanecik Büyüklüğü | 38 |
| 2.6.7.4. Dayanıklılık | 38 |
| 2.6.8. İyon Değiştiricilerin Seçimliliği..... | 39 |
| 2.6.9. İyon Değiştirici Tipleri..... | 40 |
| 2.6.9.1. Kuvvetli Asidik Katyon Değiştiriciler | 41 |
| 2.6.9.2. Zayıf Asidik Katyon Değiştiriciler | 42 |
| 2.6.9.3. Kuvvetli Bazik Anyon Değiştiriciler | 43 |
| 2.6.9.4. Zayıf Bazik Anyon Değiştiriciler | 44 |
| 2.7. İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNE PROSESLERİ..... | 45 |
| 2.7.1. Düz Akım Prosesi | 45 |
| 2.7.2. Ters Akım – Karşı Basınç Prosesi | 46 |
| 2.7.3. Akışkan Yatak (WS0) Prosesi..... | 48 |
| 2.7.4. Bileşik Akışkan Yatak (VWS) Prosesi | 49 |
| 2.7.5. Liftbed Prosesi – Asansör Yatak Sistemi..... | 50 |

| | |
|--|-----------|
| 2.7.6. Rinsebed Prosesi | 51 |
| 2.7.7. Multistep Prosesi..... | 52 |
| 3. MALZEME VE YÖNTEM..... | 54 |
| 3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN İYON DEĞİŞTİRİCİNİN ÖZELLİKLERİ..... | 54 |
| 3.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASALLAR..... | 54 |
| 3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN CİHAZLAR VE ARAÇLAR..... | 55 |
| 3.4. ANALİZ YÖNTEMLERİ | 55 |
| 3.4.1. pH ve Sıcaklık | 55 |
| 3.4.2. Kurşun Analizi | 56 |
| 3.4.3. Zeta Potansiyeli Ölçümü | 56 |
| 3.4.4. FTIR Analizi | 56 |
| 3.4.5. Çevresel Taramalı Elektron Mikroskopisi (ESEM) Ölçümü..... | 57 |
| 3.5. KESİKLİ İYON DEĞİŞTİRİCİ ÇALIŞMALARI | 57 |
| 3.5.1. Uygun pH Değerinin Bulunması..... | 57 |
| 3.5.2. Uygun Temas Süresinin Bulunması..... | 57 |
| 3.5.3. Uygun İyon Değiştirici Miktarının Bulunması | 58 |
| 3.5.4. Başlangıç Konsantrasyonunun ve Temas Süresinin İyon Değişimine Etkisi | 58 |
| 3.5.5. Sıcaklığın İyon Değişimine Etkisi | 58 |
| 3.5.6. İzoterm ve Kinetik Çalışmaları | 59 |
| 3.6. KESİKSİZ İYON DEĞİŞTİRİCİ ÇALIŞMALARI..... | 59 |
| 3.6.1. Çalışma Düzenegi | 59 |
| 3.6.2. Yükleme | 61 |
| 3.6.3. Yıkama | 61 |
| 3.6.4. Rejenerasyon..... | 61 |
| 3.6.5. Rejenerasyon Sonrası Yükleme | 61 |
| 3.7. KESİKLİ ÇALIŞMALARDA KULLANILAN TERMODİNAMİK HESAPLAMALAR..... | 62 |
| 3.8. KESİKLİ ÇALIŞMALARDA KULLANILAN İZOTERM MODELLERİ..... | 62 |
| 3.8.1. Freundlich İzotermi..... | 63 |

| | |
|--|-----------|
| 3.8.2. Langmuir İzotermi | 64 |
| 3.8.3. Tempkin izotermi | 65 |
| 3.8.4. Dubinin-Radushkevich İzotermi | 66 |
| 3.8.5. Redlich Peterson İzotermi | 67 |
| 3.8.6. Koble-Corrigan İzotermi | 68 |
| 3.9. KESİKLİ ÇALIŞMALARDA KULLANILAN KİNETİK HESAPLAMALAR | 68 |
| 3.9.1. Reaksiyon esaslı kinetik modeller..... | 69 |
| 3.9.1.1. Lagergren Yalancı Birinci dereceden kinetik | 69 |
| 3.9.1.2. Tip 1 Yalancı İkinci Derece Kinetik..... | 70 |
| 3.9.1.3. Tip 2 Yalancı İkinci Derece Kinetik..... | 70 |
| 3.9.1.4. Tip 3 Yalancı İkinci Derece Kinetik..... | 70 |
| 3.9.1.5. Tip 4 Yalancı İkinci Derece Kinetik..... | 70 |
| 3.9.1.6. Tip 5 Yalancı İkinci Derece Kinetik..... | 71 |
| 3.9.2. Difüzyon esaslı kinetik modeller | 71 |
| 3.9.2.1. Partikül dışı difüzyon | 71 |
| 3.9.2.2. Weber-Morris Partikül İçi Difüzyon | 72 |
| 3.9.2.3. Por ve yüzey kütle difüzyonu | 72 |
| 3.10. KESİKSİZ ÇALIŞMALARDA KULLANILAN HESAPLAMALAR | 73 |
| 3.11. REGRESYON ANALİZLERİ | 74 |
| 4. BULGULAR..... | 75 |
| 4.1. KESİKLİ ÇALIŞMALAR..... | 75 |
| 4.1.1. Atıksudan Kurşun Giderimine pH Etkisi | 75 |
| 4.1.2. Uygun Temas Süresinin Bulunması..... | 75 |
| 4.1.3. Uygun İyon Değiştirici Miktarının Bulunması | 77 |
| 4.1.4. Başlangıç Konsantrasyonunun ve Temas Süresinin İyon Değişimine Etkisi | 77 |
| 4.1.5. Sıcaklığın İyon Değişimine Etkisi | 79 |
| 4.1.6. İzoterm Çalışmaları..... | 81 |
| 4.1.7. Kinetik Çalışmalar | 85 |
| 4.2. KESİKSİZ İYON DEĞİŞTİRİCİ ÇALIŞMALARI..... | 95 |
| 4.3. ZETA POTANSİYELİ ÖLÇÜMLERİ | 97 |

| | |
|--|------------|
| 4.4. İYON DEĞİŞTİRİCİYE AİT FT-IR SPEKTRUMLARI..... | 99 |
| 4.5. İYON DEĞİŞTİRİCİYE AİT ESEM GÖRÜNTÜLERİ..... | 101 |
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇ..... | 104 |
| KAYNAKLAR | 110 |
| ÖZGEÇMİŞ | 119 |

ŞEKİL LİSTESİ

| | | |
|------------|---|----|
| Şekil 2.1 | : Akü sanayi proses akım şeması..... | 11 |
| Şekil 2.2 | : Bazı firmaların yıllık ortalama akü (otomobil) üretimi..... | 12 |
| Şekil 2.3 | : Kurşun yayılımı(katı ve sulu ortam toplam) kg/km ² /yıl..... | 16 |
| Şekil 2.4 | : Metallerin gideriminde çöktürme/indirgeme yöntemi | 20 |
| Şekil 2.5 | : Anyon ve katyon değiştiricilerinin iyon değişme mekanizması | 32 |
| Şekil 2.6 | : Nötral iyon değiştiriciler içinde Ca ve Mg iyonlarına ait bölgelerin hareketleri | 40 |
| Şekil 2.7 | : Düz akım sistemi | 46 |
| Şekil 2.8 | : Ters akım-karşı basınç sistemi | 47 |
| Şekil 2.9 | : Akışkan yatak prosesi (WS-Sistemi)..... | 48 |
| Şekil 2.10 | : Bileşik akışkan yatak (VWS-Sistemi)..... | 49 |
| Şekil 2.11 | : Liftbed prosesi (Asansör yatak sistemi) | 50 |
| Şekil 2.12 | : Rinsebed prosesi..... | 52 |
| Şekil 2.13 | : Multistep prosesi akış şeması | 53 |
| Şekil 3.1 | : Deney düzeneğinin şematik gösterimi | 60 |
| Şekil 4.1 | : İyon değiştirici ile kurşun gideriminde pH etkisi..... | 76 |
| Şekil 4.2 | : Birim iyon değiştirici tarafından tutulan kurşun miktarının zamanla değişimi ve giderim yüzdeleri..... | 76 |
| Şekil 4.3 | : Değişik iyon değiştirici miktarlarında giderim yüzdeleri..... | 77 |
| Şekil 4.4 | : Farklı başlangıç konsantrasyonları için birim iyon değiştiricide tutulan kurşun miktarının zamanla değişimi | 78 |
| Şekil 4.5 | : Farklı başlangıç konsantrasyonları için birim iyon değiştiricide tutulan kurşun miktarının zamanla giderim yüzdesi | 78 |
| Şekil 4.6 | : Değişik sıcaklıklarda birim iyon değiştirici başına giderilen kurşun miktarı (q) ve giderim miktarları (%)..... | 79 |
| Şekil 4.7 | : Denge sabitlerinin sıcaklık ile değişimi | 80 |
| Şekil 4.8 | : Birim iyon değiştirici başına tutulan kurşun miktarının (q _e) sıcaklıkla değişimi | 81 |
| Şekil 4.9 | : İki parametrelili izoterm (a) Langmuir Tip 1 (b) Langmuir Tip 2 (c) Freundlich (d) Tempkin (e) Dubinin Radushkevich | 82 |
| Şekil 4.10 | : Üç parametrelili izoterm (a) Redlich Peterson (b) Koble Corrigan ... | 84 |
| Şekil 4.11 | : Başlangıç kurşun konsantrasyonunun (5 – 50 mg/L) reaksiyon esaslı kinetik modellerine etkisi (a) Lagergren Yalancı Birinci Derece (b) Tip 1 Yalancı İkinci Derece (c) Tip 2 Yalancı İkinci Derece (d) Tip 3 Yalancı İkinci Derece (e) Tip 4 Yalancı İkinci Derece (f) Tip 5 Yalancı İkinci Derece | 86 |
| Şekil 4.12 | : Sıcaklığın (298 – 318 K) reaksiyon esaslı kinetik modellerine etkisi (a) Lagergren Yalancı Birinci Derece (b) Tip 1 Yalancı İkinci Derece (c) Tip 2 Yalancı İkinci Derece (d) Tip 3 Yalancı İkinci Derece (e) Tip 4 Yalancı İkinci Derece (f) Tip 5 Yalancı İkinci Derece..... | 88 |
| Şekil 4.13 | : Başlangıç kurşun konsantrasyonunun (5 – 50 mg/L) difüzyon esaslı | |

| | | |
|-------------------|--|-----|
| | kinetik modellerine etkisi (a) Partikül dışı difüzyon (b) Weber-Morris partikül içi difüzyon (c) Por ve yüzey kütle difüzyonu..... | 91 |
| Şekil 4.14 | : Sıcaklığın (298 – 318 K) difüzyon esaslı kinetik modellerine etkisi Partikül dışı difüzyon (b) Weber-Morris partikül içi difüzyon (c) Por ve yüzey kütle difüzyonu | 93 |
| Şekil 4.15 | : Lewatit CNP80 iyon değiştirici reçineden sentetik kurşun çözeltisi geçirilmesiyle elde edilen kırılma eğrileri ($C_0 = 4.5 \text{ mg/L}$, $v = 3 \text{ m/h}$, $m = 3 \text{ g}$) | 95 |
| Şekil 4.16 | : Lewatit CNP 80 iyon değiştirici reçineden sentetik kurşun çözeltisi geçirilmesiyle elde edilen kırılma eğrileri ($C_0 = 4.5 \text{ mg/L}$, $v = 5 \text{ m/h}$, $m = 3 \text{ g}$) | 96 |
| Şekil 4.17 | : Birinci ve ikinci yükleme ($v = 3 \text{ m/h}$) için rejenerasyon ile elde edilen elusyon eğrileri..... | 97 |
| Şekil 4.18 | : Birinci ve ikinci yükleme ($v = 5 \text{ m/h}$) için rejenerasyon ile elde edilen elusyon eğrileri..... | 97 |
| Şekil 4.19 | : Zayıf asidik iyon değiştirici Lewatit CNP 80 reçinesinin Zeta Potansiyelinin pH ile değişimi | 98 |
| Şekil 4.20 | : Zayıf asidik iyon değiştirici Lewatit CNP 80 reçinesinin Zeta Potansiyelinin konsantrasyonla değişimi ($\text{pH} = 5$) | 98 |
| Şekil 4.21 | : Sentetik atıksu ile işlem görmüş ve görmemiş iyon değiştirici reçineye ait FTIR spektrumları..... | 100 |
| Şekil 4.22 | : İşlem görmemiş iyon değiştirici reçineye ait ESEM görüntüleri..... | 102 |
| Şekil 4.23 | : Sentetik atıksu ile 360 dk çalkalanmış iyon değiştirici reçineye ait ESEM görüntüsü..... | 102 |
| Şekil 4.24 | : Birinci ve ikinci yüklemeyi ($v = 3 \text{ m/h}$) takip eden rejenerasyon sonrası iyon değiştirici reçineye ait ESEM görüntüleri (25°C)..... | 103 |
| Şekil 4.25 | : Birinci ve ikinci yüklemeyi ($v = 5 \text{ m/h}$) takip eden rejenerasyon sonrası iyon değiştirici reçineye ait ESEM görüntüleri (25°C)..... | 103 |

TABLO LİSTESİ

| | | |
|------------------|---|-----|
| Tablo 2.1 | : OECD ülkelerinde son kullanıcı tarafından gerçekleşen kurşun tüketimi | 6 |
| Tablo 2.2 | : Akü endüstrisine ait örnek atıksu karakterizasyonu..... | 13 |
| Tablo 2.3 | : Akü sanayi atıksularına ait deşarj standartları | 13 |
| Tablo 2.4 | : Bakır içeren bir atıksu için farklı arıtma metotlarının karşılaştırılması | 22 |
| Tablo 2.5 | : Jel ve makroporöz iyon değiştirici reçinelerin karşılaştırılması | 35 |
| Tablo 3.1 | : Çalışmada kullanılan iyon değiştirici reçinenin (Lewatit CNP 80) bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri | 54 |
| Tablo 3.2 | : R_L değerleri | 65 |
| Tablo 4.1 | : Kurşun iyonunun değişik sıcaklıklarda iyon değiştirici reçine ile gideriminde elde edilen termodinamik parametreler | 80 |
| Tablo 4.2 | : İki parametrelili izotermliere ait parametreler | 83 |
| Tablo 4.3 | : Üç parametrelili izotermliere ait parametreler | 84 |
| Tablo 4.4 | : Farklı başlangıç konsantrasyonları için reaksiyon esaslı kinetik modellerine ait parametreler | 87 |
| Tablo 4.5 | : Farklı sıcaklıklar için reaksiyon esaslı kinetik modellerine ait parametreler | 89 |
| Tablo 4.6 | : Farklı başlangıç konsantrasyonları için difüzyon esaslı kinetik modellerine ait parametreler | 92 |
| Tablo 4.7 | : Farklı sıcaklıklar için difüzyon esaslı kinetik modellerine ait parametreler | 94 |
| Tablo 4.8 | : Kırılma noktası değerleri..... | 96 |
| Tablo 4.9 | : FTIR bant değerleri | 101 |

SEMBOL LİSTESİ

| | |
|------------------|--|
| a_K | : Koble-Corrigan sabiti |
| a_R | : Redlich Peterson izoterm sabiti ($L/mmol^{1-1/\beta}$) |
| A | : Tempkin izoterm sabiti |
| A | : toplam tanecik alanı (cm^2) |
| b_T | : sıcaklığa bağlı Tempkin izoterm sabiti |
| B_D | : Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti, mol^2/kJ^2 |
| B_N | : Biot sayısı |
| C_{Ae} | : kurşun iyonlarının denge halinde iyon değiştiricide tutulan kısmı (mg/L) |
| C_{Se} | : kurşun iyonlarının denge halinde çözültide kalan kısmı (mg/L) |
| C_0 | : başlangıç kurşun konsantrasyonu (mg/L) |
| C_e | : dengede sorplanmadan çözültide kalan madde [$Pb(2+)$] konsantrasyonu (mg/L) |
| C_t | : t zamanında çözültideki madde konsantrasyonu |
| d | : iyon değiştiricinin ortalama tanecik çapı (cm) |
| D | : por ve yüzey difüzyonunun toplamı |
| E | : sorpsiyon enerjisi (kJ/mol) |
| f | : konsantrasyon faktörü |
| ΔG° | : Gibbs serbest enerji değişimi |
| h | : başlangıç sorpsiyon hız sabiti (mg/g dk) |
| ΔH° | : entalpi |
| k_t | : partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk ^{0.5}) |
| k_f | : başlangıç partikül dışı kütle transfer katsayısı |
| k_1 | : hız sabiti (1/dk) |
| K_c | : denge sabiti |
| K_D | : dağılım katsayısı |
| K_K | : Koble-Corrigan sabitleri |
| K_f | : Freundlich sabiti |
| K_L | : sorbantın sorptivitesine bağlı olan bir sabit (L/mg). |
| K_R | : Redlich Peterson izoterm sabiti (L/g) |
| k_2 | : ikinci derece hız sabiti (1/dk) |
| m_c | : adsorban miktarı (g). |
| n | : Freundlich sabiti, sorpsiyon şiddetini gösteren sorpsiyon derecesi |
| N | : analiz sayısı |
| q_t | : herhangi bir t zamanındaki sorplanmış madde miktarı (mg/g) |
| q_e | : birim adsorban üzerine sorplanan madde miktarı (mg/g) |
| Q^0 | : yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, sorbanın birim ağırlığı başına sorplanan madde miktarı |
| Q_D | : maksimum kapasite, mol/g |
| Q_v | : çıkış akış hızı (L/dk) |
| R | : gaz sabiti |

| | |
|------------------|--|
| R_A | : anyon değitirici |
| R_K | : katyonik iyon değiştirici |
| R_L | : sorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz sabiti |
| R^2 | : regresyon katsayısı |
| ΔS° | : Entropi |
| t | : zaman (dk) |
| $t_{\%10}$ | : ıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonunun %10 una ulaştığı süre (dk) |
| T | : Kelvin cinsinden sıcaklık |
| V | : deneyde kullanılan çözelti miktarı (L) |
| W | : deneyde kullanılan iyon değiştirici miktarı (g) |
| β | : Redlich Peterson üssü |
| δ | : iyon değiştiricinin yoğunluğu (g/cm ³) |
| ϵ | : Polanyi potansiyeli |
| $\% \epsilon$ | : ortalama yüzde hata |

KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|-------------|--|
| AAS | : Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi |
| AG | : Atomik kuvvet mikroskobu |
| AKM | : Askıda katı madde |
| AOX | : Adsorplanabilir organik halojenler |
| AUR | : İyon değiştirici kullanım hızı |
| BOİ | : Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı |
| BV | : Bed Volume (Yatak Hacmi) |
| den | : Deneysel |
| EBCT | : Empty Bed Contact Time (Boş Yatak Temas Süresi) |
| EPA | : Çevre Koruma Ajansı |
| ESEM | : Çevresel Taramalı Elektron Mikroskopisi |
| FTIR | : Fourier Transform Infrared Spektrometre |
| IQ | : Zeka katsayısı (Intelligence quotient) |
| hes | : hesaplanmış |
| JTU | : Jackson Turbidity Unit (Jackson Bulanıklık Birimi) |
| KOİ | : Kimyasal Oksijen İhtiyacı |
| MF | : Mikrofiltrasyon |
| NF | : Nanofiltrasyon |
| ppm | : Milyonda bir parça birimi (Parts per million) |
| ppb | : Milyarda bir parça birimi (Parts per billion) |
| RO | : Ters ozmoz |
| sa | : Saat |
| UF | : Ultrafiltrasyon |

ÖZET

ZAYIF ASİDİK KATYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNE İLE ATIKSULARDAN Pb(2+) GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Bu çalışmada, sentetik atıksulardan kurşun iyonu uzaklaştırılmasında zayıf asidik iyon değiştirici kullanımı ele alınmıştır. Çalışmayı üç bölüme ayırmak mümkündür. Birinci bölümde farklı başlangıç konsantrasyonları, temas süresi, pH, sıcaklık ve iyon değiştirici miktarlarının iyon değişimine etkisinin incelenmiştir. Kurşun iyonunun iyon değiştirici reçine ile gideriminde pH = 5, 360 dakika temas süresi ve 0.05 g iyon değiştirici miktarı optimum koşullar olarak belirlenmiştir. İyon değişimi mekanizmasının farklı koşullarda işleyişi izoterm, kinetik ve termodinamik modeller ile araştırılmıştır. İyon değişimi mekanizmasını açıklayan en uygun izoterm modeli Koble-Corrigan olarak bulunmuştur. Sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonunun reaksiyon ve difüzyon kinetiğine etkisi ayrı ayrı modellenmiştir. Yüksek R^2 (0.991 – 0.9998), düşük %ε (1.2 – 4.2) ve birbirine çok yakın q_{den} ve q_{hes} değerleri Tip 1 Yalancı İkinci Derece kinetiğinin en uygun reaksiyon esaslı kinetik model olduğunu göstermiştir. Başlangıç kurşun konsantrasyonunun ve sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmada sırasıyla partikül içi difüzyon ve por ve yüzey kütle difüzyonu modeli en uygun difüzyon modelleri olarak belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünü kurşun içeren çözeltilerin farklı akış hızları ile iyon değiştirici reçine doldurulmuş kolonlardan geçirilmesi ve rejenerasyon çalışmaları oluşturmuştur. Kırılma noktasına 3 m/h akış hızı ile birinci yüklemde 35033 BV, 5m/h akış hızı ile de 23805 BV kurşun çözeltisi geçirildikten sonra ulaşılmıştır. Her iki akış hızı için rejenerasyon sonrası kapasite kaybı yaklaşık %28 dir. Çalışmanın üçüncü bölümünde iyon değiştiricinin kurşun iyonu ile etkileşimlerini incelemek üzere FTIR (Fourier Transform Infrared) spektrumları ve yüzeydeki mikro yapılarda meydana gelen değişimleri görmek için ise ESEM (Çevresel Taramalı Elektron Mikroskobu) çekimlerinden yararlanılmıştır. Sonuç olarak, zayıf asidik iyon değiştirici reçineler ile iyon değişiminin özellikle düşük konsantrasyonlarda kurşun giderimi için uygun bir arıtım yöntemi olduğu ortaya konulmuştur. Uygun akış hızı ile zayıf asidik reçinelerin rejenerate edilerek düşük kapasite kayıpları ile tekrar tekrar kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE Pb(2+) REMOVAL FROM WASTEWATERS BY WEAK ACIDIC CATION EXCHANGER RESIN

In this study, lead (Pb²⁺) removal from synthetic wastewater by weak acidic ion exchange resin was investigated. The study was composed of three sections. In the first section, effects of different initial lead concentrations (C_0), pH, temperature (T), time (t) and ion exchange resin amounts (m) were examined. The optimum conditions were determined as pH=5, t=360 min., m = 0.05 g for lead removal. Ion exchange mechanism at various conditions were observed using isotherm, kinetic and thermodynamic models. The better correlation was found as Koble-Corrigan isotherm model. Effects of temperature and initial lead concentration on the reaction and diffusion kinetics were modelled separately. The higher R^2 (0.991–0.9998), lower % ϵ (1.2–4.2) and closer values of q_{exp} and q_{cal} showed that the data fitted well with pseudo second order model among the reaction based kinetic models. The intraparticle diffusion, and pore and surface mass diffusion models were determined as the most suitable diffusion models in the investigation of initial lead concentration and temperature effects, respectively. In the second section of study, column studies with different flow rates and regeneration studies were performed. It was reached to breakthrough point at 35033 BV and 23805 BV for the flow rate of 3 m/h and 5 m/h, respectively. The capacity loss was found as approximately 28% for both flow rates. In the third section of the study, FT-IR (Fourier Transform Infrared) spectra and ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) images were used to determine the interaction between the ion exchange resin and Pb(2+) ions, and to investigation of microsurface of the resins, respectively. Finally, it can be concluded that ion exchange process with weak acidic ion exchangers is technically feasible for lead removal especially at low concentrations. Column studies revealed that weak acidic ion exchangers can be used after regeneration repeatedly with low capacity losses.

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği oluşturan en büyük potansiyel, endüstri tesisleridir. Günümüzde hızlı endüstrileşme ile birlikte çevre sorunları ve kirliliği de artmaktadır. Endüstriyel üretim esnasında ve sonrasında çevre kirliliğine neden olan değişik özellikte atıklar (sıvı, katı, gaz) oluşmaktadır. Çevrenin korunmasına yönelik getirilen yasal düzenlemeler ve işletmelerde su ihtiyacının giderek artması nedeniyle teknolojilerin iyileştirilmesi ve işletme içi madde çevrimleri öne çıkmaktadır. Pek çok işletme, “Sürdürülebilir Kalkınma”, “Atıkların Kaynağında Önlenmesi”, “ISO 14000” ve son olarak da “IPPC-Direktifi” kavramlarının etkisiyle; herhangi bir ürünün üretimi sırasında, kullanımı sürecinde ve kullanım ömrü bitip atık haline dönüştükten sonra çevreye verebileceği tüm etkilerin belirlenmesine, kirliliğin kaynağında azaltılmasına ve atığın üretimde tekrar değerlendirilmesine çalışmaktadır. Böylelikle bir yandan üretimin teknik ve ekonomik hedeflerine ulaşılırken bir yandan da hava, toprak ve suyun mümkün olduğunca kirletilmemesi sağlanmaktadır. Bu çerçevede akü endüstrisine de büyük görevler düşmektedir. Akü üretimi sırasında istenmeyen atıklar oluşmaktadır. Özellikle aşırı ağır metal kirlilik yüküne sahip atıksular bu atıklar arasında ilk sırayı almaktadır. Üretim sırasında ortaya çıkan atıksular sülfürik asit içerdiklerinden dolayı düşük pH değerleri ve deşarj standartlarının üzerinde çözünebilir ve tanecik şeklinde kurşun içeriğine sahiptirler. Endüstriyel üretimin kaçınılmaz olduğu bir gerçektir. Bu nedenle oluşacak kirlilik kaynaklı zararların en aza indirilmesi için yeni teknolojilerin kullanılması gerekmektedir. Atıksulardan kurşun giderimi için kullanılan metotlar arasında; adsorpsiyon, çöktürme, koagülasyon, iyon değişimi, elektrodializ, elektroliz, elektrokoagülasyon ve ters ozmoz gibi pek çok proses bulunmaktadır. Oluşabilecek atıkların en aza indirilmesi (atık minimizasyonu) kapsamında ağır metal içeren akü endüstrisi atıksularının arıtımında kimyasal kullanımı gerektiren ve fazla miktarda çamur oluşumuna neden olan geleneksel çöktürme yöntemlerinden vazgeçilmesi ve yerine yeni teknolojilerin kullanılması kaçınılmazdır. İyon değişimi, endüstriyel

atıksulardan ağır metal gideriminde başarıyla uygulanan bir yöntemdir. Kullanılan iyon değiştiricinin rejenere edilebilme özelliği, yüksek verimlilik ve işletme kolaylığı bu prosesin kurşun giderimi için tercih edilmesinde önemli faktörlerdir. İyon değişimi diğer metotlarla kıyaslandığında pahalı bir alternatif olsa da nispeten daha büyük hacimleri ppb seviyesine kadar arıtılabilmenin mümkün olması nedeniyle öne çıkmaktadır. İyon değiştirici ile arıtımın en önemli avantajları kirletici konsantrasyonunun düşük olması durumunda uzun çevrimler ve yüksek konsantrasyon faktörleridir. İyon değiştirici uygulamaları kirleticinin atıksudan yüksek seçicilik ile uzaklaştırılmasının gerektiği özel durumlarda da avantajlıdır. Çünkü iyon değiştirici uygulaması ile reçinenin kapasitesi sadece kirletici uzaklaştırmak için kullanılır ve diğer önemli olmayan bileşenler tarafından reçine kapasitesi tüketilmemiş olur. Atıksu hacminin nispeten büyük olduğu ve alternatif arıtma metotlarında kullanılan nizami ekipmanın boyutlarını aşan durumlarda iyon değiştirici uygulamaları avantajlı olmaktadır.

Bu çalışmada sulu çözeltilerden iyon değişimi ile kurşun giderimi araştırılmıştır. Atıksulardan kurşun giderimi amacıyla -COOH fonksiyonel grubuna sahip ticari bir zayıf asidik katyon değiştirici kullanılmıştır. İyon değişimi ile kurşun giderimi prosesi kesikli ve sürekli denemeler ile çalışılmıştır.

Çalışmanın birinci kısmını kesikli denemeler oluşturmaktadır. Farklı başlangıç konsantrasyonları, pH, sıcaklık ve iyon değiştirici miktarlarının iyon değişimine etkisi incelenmiştir. İyon değişimi mekanizmasının farklı koşullarda işleyişi izoterm, kinetik ve termodinamik modeller ile araştırılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmını oluşturan kesiksiz çalışmalarda ise kurşun içeren çözeltiler farklı akış hızları ile iyon değiştirici reçine doldurulmuş kolonlardan geçirilmiş ve kırılma eğrileri çizilmiştir. Rejenerasyon sonrası yükleme yapılarak iyon değiştirici reçinenin kapasite kayıpları belirlenmiştir.

Çalışmanın üçüncü kısmında iyon değiştiricinin kurşun iyonu ile etkileşimlerini incelemek üzere FTIR ve yüzeydeki mikro yapılarda meydana gelen değişimleri görmek için ise ESEM ölçümlerinden yararlanılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. KURŞUNUN DOĞADA BULUNUŞU VE ÖZELLİKLERİ

Periyodik Cetvel tablosuna baktığımızda kurşunun molekül ağırlığı 207.21, atom numarası 82'dir. Kristal yapısına ender rastlanan kurşun (Pb), doğada diğer metallerle özellikle gümüş ve kalayla bir arada bulunur. Pek çok mineral kurşun içerse de, en önemli ticari mineral galenadır (kurşun sülfürden oluşmuş metalik gri veya siyah bir mineral). Diğer önemli mineralleri seruzit ($PbCO_3$ - kurşun karbonat) ve anzelezit ($PbSO_4$ - kurşun sülfat)'tir. Ergime noktası düşük ($327^\circ C$), kaynama noktası (1 atmosferde) $1525^\circ C$ dir. Kurşun; parlak mavimsi-beyaz, oldukça yumuşak, ince tel haline getirilebilir bir yapıya sahip elektrik iletkenliği çok zayıf bir metaldir. Korozyona karşı çok dirençlidir (VIII Beşyılık Kalkınma Planı, 2001, Lead an Overview, 2010, Hernandez, 2003). Korozif sıvıları (sülfürik asit tankları) barındıran kaplarda kullanılmaktadır ve az bir miktar antimon veya diğer metallerin eklenmesiyle sertleştirilebilmektedir (Güral, 2005). Kolayca şekillendirilebilen, yüksek özgül ağırlığı ($11.4 t/m^3$) ile kurşun, değişik alaşımlar olarak kullanılabilme özelliklerine sahiptir. Düşük çekme mukavemetine sahip olması nedeniyle gerilmenin önemli olduğu hallerde kullanımı sınırlıdır. Adi metaller arasında korozyona en dayanıklı olması yanında yassılaşıma ve tel çekme özelliğine de sahip bir metaldir.

2.1.1. Kurşun Ürünlerinin Sanayideki Önemi ve Ticari Sınıflandırması

Değişik fiziksel ve kimyasal kombinasyonlarıyla kurşun, sanayide bir çok alanda kullanılmaktadır. Yumuşak olması, işlenme kolaylığı, yüksek özgül ağırlığı, yüksek kaynama noktası, düşük erime noktası, aşınmaya karşı direnci, enerji absorpsiyonu ve kısa dalga ışınları geçirmeme özellikleri ona bir çok kullanım alanında üstün bir yer yaratmaktadır. Son yıllarda kurşun yerine çeşitli malzemeler kullanılmaya başlanmış olmasına rağmen, akü imalatı, boya ve kimya sanayinde ve metal alaşımı olarak sanayinin önemli bir girdisini oluşturmaktadır.

Kurşun madenciliği ve metalurjisi dünya çapında büyük bir sanayi kolu olup, 1970'li yıllarda toplam kurşun metal üretimi; çelik, alüminyum, bakır ve çinkodan sonra beşinci sırada yer almıştır. Dünyada, birincil kaynaklardan üretimin yanısıra ikincil kaynaklar denilen eski hurda kaynaklardan da kurşun üretimi gerçekleştirilmektedir. İzabeden sonra rafine edilen kurşunun değişik kullanım alanları olduğu gibi bazlı ve katkılı çeşitli alaşımların üretiminde de kullanılmaktadır. Piyasada ana mal bazında ham kurşun, rafine kurşun ve antimuanlı kurşun olarak tanımlanmaktadır:

Rafine kurşun: Metalurjik yöntemlerle içindeki safsızlıklar çıkarılmış olan kurşundur. Rafine kurşunun derecesi en az % 99.85' dir. Dört ayrı grupta pazarlanmaktadır:

- Saf Kurşun: Yüksek saflık derecesinde rafine edilmiş kurşundur.
- Kimyasal Kurşun: Oldukça yüksek saflıkta, fakat bünyesinden gümüş çıkarılmamış kurşun olarak tanımlanmaktadır. Bu tip kurşun genellikle Güney Missouri'de çıkarılan kurşun cevherinden elde edilmektedir.
- Asit-Bakır Kurşun: Rafine kurşuna bakır eklenerek elde edilen kurşundur.
- Normal Gümüşsüz Kurşun: Rafine edilmiş ve içinden gümüşü alınmış kurşun olarak tanımlanır.

Yukarıda yapılmış sınıflama külçe kurşun için hazırlanmış olan ASTM (American Society for Testing and Materials) B29–55 şartnamesinde kimyasal gereksinimlere göre ortaya konulmuştur. Kurşun aşağıdaki şekillerde de piyasada bulunur:

- 1) İngot kurşun;
- 2) Pudra kurşun;
- 3) Külçe (Pig) kurşun;
- 4) Levha kurşun;
- 5) Yaprak kurşun;
- 6) Yün kurşun;
- 7) Saçma (kurşun);

- 8) Kaplama (kurşun);
- 9) Boyalar (kurşun);
- 10) Ektrüzyon kurşun;
- 11) Döküm kurşun.

Kurşunun çoğunlukla antimuan, kalsiyum ve kalay ile alaşımları yapılır. Bu alaşımlar “antimuanlı” veya “sert kurşun”, “beyaz metal”, “ergitilebilir alaşımlar” veya “yumuşak lehim” olarak adlandırılır (VIII. Beşyılılık Kalkınma Planı, 2001).

2.1.2. Kurşunun Kullanım Alanları

Dünya çapında kurşunun en fazla kullanıldığı alan kurşun asit akülerinin imalatıdır. Akü sanayisini benzin katkı maddelerinin (darbe önleyici bileşik olan kurşun tetraetilin yapımında) üretimi ile petrol endüstrisi izlemektedir (Patterson, 1985). Türkiye’de süper benzine 400 mg/L, normal benzine 150 mg/L kurşun katılmaktadır (Erdoğan, 2008). Bunun yanı sıra korozyonu önleyen kurşun, kablo kaplamında, boru tesisatçılığında ve cephaneye olarak da kullanılmaktadır. Renkli televizyon tüplerinin yapımında ve mühimmat imalinde önemli kullanım alanları bulmuştur. Kurşun metali, ses absorplama konusunda da oldukça etkilidir. X-ışını cihazları ve nükleer reaktörlerin çevresinde bir radyasyon kalkanı olarak titreşimi absorbe etmek için kullanılmaktadır (Weast, 1980).

Kurşunun küresel tüketimi 1970–2000 dönemi boyunca 4.5 milyon tondan 6.5 milyon tona çıkmıştır. OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development - Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü) ülkelerinde 1970, 1990 ve 1998 tarihlerinde son kullanıcı tarafından gerçekleşen tüketim Tablo 2.1 de gösterilmektedir. OECD Avrupa DG ENV Komisyonunun 2002 tarihli raporunda belirtildiği gibi pil ve akü tüketiminin artması; kablo kaplama ve benzin katkı maddeleri gibi alanlarda tüketim oranının azalmış olması önemli değişiklikler olarak göze çarpmaktadır (European Commission, 2002).

Tablo 2.1: OECD ülkelerinde son kullanıcı tarafından gerçekleşen kurşun tüketimi (European Commission, 2002)

| Tüketim | 1970 (%) | 1990 (%) | 1998 (%) |
|--|----------|----------|----------|
| Batarya-piller | 39 | 63 | 75 |
| Kablo kaplama | 12 | 5 | 1 |
| Haddelenmiş kurşun (esas olarak kurşun yaprağı) | 12 | 9 | 6 |
| Cephane | 4 | 3 | 3 |
| Alaşımalar | 7 | 4 | 3 |
| Kurşun bileşikleri | 11 | 10 | 9 |
| Benzin katkı maddeleri | 10 | 2 | 1 |
| Çeşitleri | 5 | 4 | 2 |
| OECD ülkeleri (ton) | 3,050 | 3,365 | 5,238 |
| Dünya (ton) | 4,502 | 5,627 | 6,018 |

Kurşunun Tablo 2.1 de yer alan ve diğer kullanım alanlarına ait genel özellikleri aşağıda başlıklar altında açıklanmaktadır.

2.1.2.1. Tetraetil kurşun ($Pb(C_2H_5)_4$)

Dizel motorlu araçlarda yakıtın yanması sırasında açığa çıkan ısı ve basınç nedeniyle oluşabilecek şiddetli patlamaların önüne geçebilmek için bazı bileşimler kullanılır. Tetraetil (tetrametil) kurşun bu bileşimin aktif maddesini oluşturur. Süper benzin, bir galonda (3.6 litre) 2–4 mL; normal benzin ise 0.5–1.5 mL tetraetil kurşun içerir.

2.1.2.2. Litarj (Kurşun oksit)

Akülerin pozitif ve negatif levhalarının yapımından başka, seramik, kurşun kromat, vernik, böcek ilacı, lastik imalatı ve petrol rafinerisinde kullanım alanları vardır. Ayrıca altının ateş analizi "Fire Assay" yönteminde eritiş için kullanılan ana kimyasaldır.

2.1.2.3. Kablo kaplaması

Telefon ve telgraf haberleşmelerinde, elektrik iletici ve dağıtıcı kablolarda kurşun kaplaması olarak kullanılır.

2.1.2.4. Kalafat kurşunu

Aşındırıcı etkenlere karşı direnci, esnekliği, düşük erime noktası ile kurşun su borularının eklem yerlerinde kullanılır. Kalafat kurşunu %99.73 saf kurşun ile %0.08 den az olmak üzere arsenik, antimuan, kalay, bakır, çinko, demir ve gümüş içermektedir. Boru kalafatlanmasında boru çapının her bir inçi için yaklaşık 1 pound (0.454 kg) kurşun gerekmektedir.

2.1.2.5. Kurşun yünü

Erimiş kurşunun elekten geçirilmesiyle kurşun iplikleri elde edilir. Bu iplikçikler petrol kuyularının musluklarında sızıntıyı önlemek için kullanılır.

2.1.2.6. Milyatağı alaşımları

Makinenin hareketli ve sabit bölümleri arasında bağlantı sağlayan ve hareketli bölüme destek olarak kullanılan bu malzemeler kurşun, kalay ve bakır esaslı alaşımlardır.

2.1.2.7. Kurşun yaprak

Kalınlığı 0.01 mm kadardır. Bazı tip elektrik kondansatörlerde kullanılır. Neme ve radyasyona karşı direnci nedeniyle tıpta paketlemede ve fotofilmde, dişçilikte ve radyografi endüstrisinde kullanılmaktadır. Ayrıca askeri alanda malzemelerin ışık ve nemden korunmasında, iyi kaliteli çayların paketlenmesinde kullanılır.

2.1.2.8. Balast

Yüksek özgül ağırlığı, döküm kolaylığı ve düşük maliyeti ile kurşunun balast malzemesi olarak kullanımı yaygındır. Bir buhar lokomotifinin tekerleklerinin her bir çifti için bir ton kadar kurşun kullanılır. Makine balansları, otomobil tekerlekleri balansları, uçaksavar topları, gemi omurgası ve uçak pervanelerinde kullanılmaktadır.

2.1.2.9. Radyasyon kalkanı

Kurşunun tehlikeli radyasyonu özellikle de gama ışınlarını azaltma özelliği vardır. Gama ve nötron ışınları iyonize özellikleri dolayısıyla canlı dokuları bozarlar. Kurşun bu ışınları absorbe eder. Kirlenmeden ve radyoaktif hale gelmeden devamlı kullanılabilir. Kaplamada kullanılan kurşunun yüksek enerji radyasyonu karşısında radyoaktif hale gelebilecek maddeleri içermesi gerekir. Kadmiyum veya parafin, su gibi hidrojenli maddeler nötronlara karşı koruyucu olarak kullanılırlar. Fakat nötronlar absorbe edildiği zaman gama ışınları yaydığından bu ışınların kurşun kalkan ile durdurulması gerekmektedir.

2.1.2.10. Titreşim önleyici

Tren yolları gibi titreşim kaynakları yakınındaki yapılarda sütun kaideleri altında kurşun ve asbest bloklar yer almaktadır. Çeşitli duyarlı aletler kurşun bloklar üzerinde monte edilir veya kurşun kılıflarla kaplanarak titreşimlerden korunur. Gemilerde boru sistemi yerleştirilirken makine titreşimini önlemek için borular kurşun kayışlarla yalıtılır.

2.1.2.11. Yarı iletken kurşun

Termoelektrik kurşun tellürid nükleer reaksiyon ısısından doğrudan doğruya elektrik elde etmekte kullanılır. Amerika Birleşik Devletleri'nde Nike-Cojun roketlerinin uçuşunda atmosfer içindeki su hakkında bilgi toplamak için kurşun sülfür kullanılmıştır.

2.1.2.12. Kurşun boyalar

Beyaz kurşun (üstübeç) ve kırmızı kurşun (sülüğen) boya endüstrisinde önemli yer tutar. Demir köprüler, çelik yapılar, gemi tekneleri, su ve yakıt tanklarında aşınma ve pasa engel olmak üzere kullanılan standart bir boya cinsidir. Oranj mineral; kurşun kromat ($PbCrO_4$); mavi kurşun; bazik kurşun kromat; bazik kurşun silikat ve bazik kurşun sülfat diğer kurşun boyalarıdır.

2.1.2.13. Akü sanayi

Kurşun aküleri yalnız otomobillerde değil, ışıklandırma, haberleşme sistemleri ve elektrik enerjisi depo edilecek bir çok endüstriyel ve askeri sistemlerde kullanılmaktadır. Kurşun-asit akülerinin plakaları kurşun alaşımından dökülmüş levhalardır. Bu alaşım; %6–12 antimuan ve az miktarda arsenik, kalay ve diğer elementleri içermektedir. Antimuan levhaya sertlik vererek aşınmaya karşı direnci artırır. Kalay eriyiğin düzgün kalıp haline gelmesini sağlar (VIII Beşyillik Kalkınma Planı, 2001).

Türkiye'de pazara sunulan akümülatörlerin çok büyük bir kısmı kurşun-asitli akümülatörlerdir ve bunlar arasında en büyük payı (yaklaşık %75) otomotiv akümülatörleri almaktadır. Kurşun-asitli aküler; motosiklet, otomobil, minibüs, kamyon, kamyonet, otobüs, iş makineleri, jeneratörler, deniz araçları ve askeri araçlarda kullanılmak üzere 6V ve 12V olarak üretilirler. Gün geçtikçe artan motorlu taşıt sayısına bağlı olmakla beraber akü tüketimi de artmaktadır. Nikel-kadmiyum ve benzeri diğer akümülatörlerin pazar payları ihmal edilebilecek derecede azdır. Akü endüstrisi, kurşun-asitli akü üretiminden dolayı kurşun tüketiminde ilk sırada yer almaktadır. (Gürel, 2005).

Kurşun asitli akü fabrikaları günde 500 ile 35000 arasında akü üretmektedirler. Kurşun asitli aküler birçok boyutta üretilmektedirler; fakat bunların çoğunluğu otomobillerde kullanılan boyutlarda bir standarda sahiptir. Standart bir otomobil aküsü yaklaşık olarak

ortalama 9.1 kg kurşun içermektedir. Bunun yarısı kurşun ızgaralarda konektörlerde (birleştiricilerde), diğer yarısı ise kurşun oksit hamurunda bulunmaktadır (U. S. EPA, 1995).

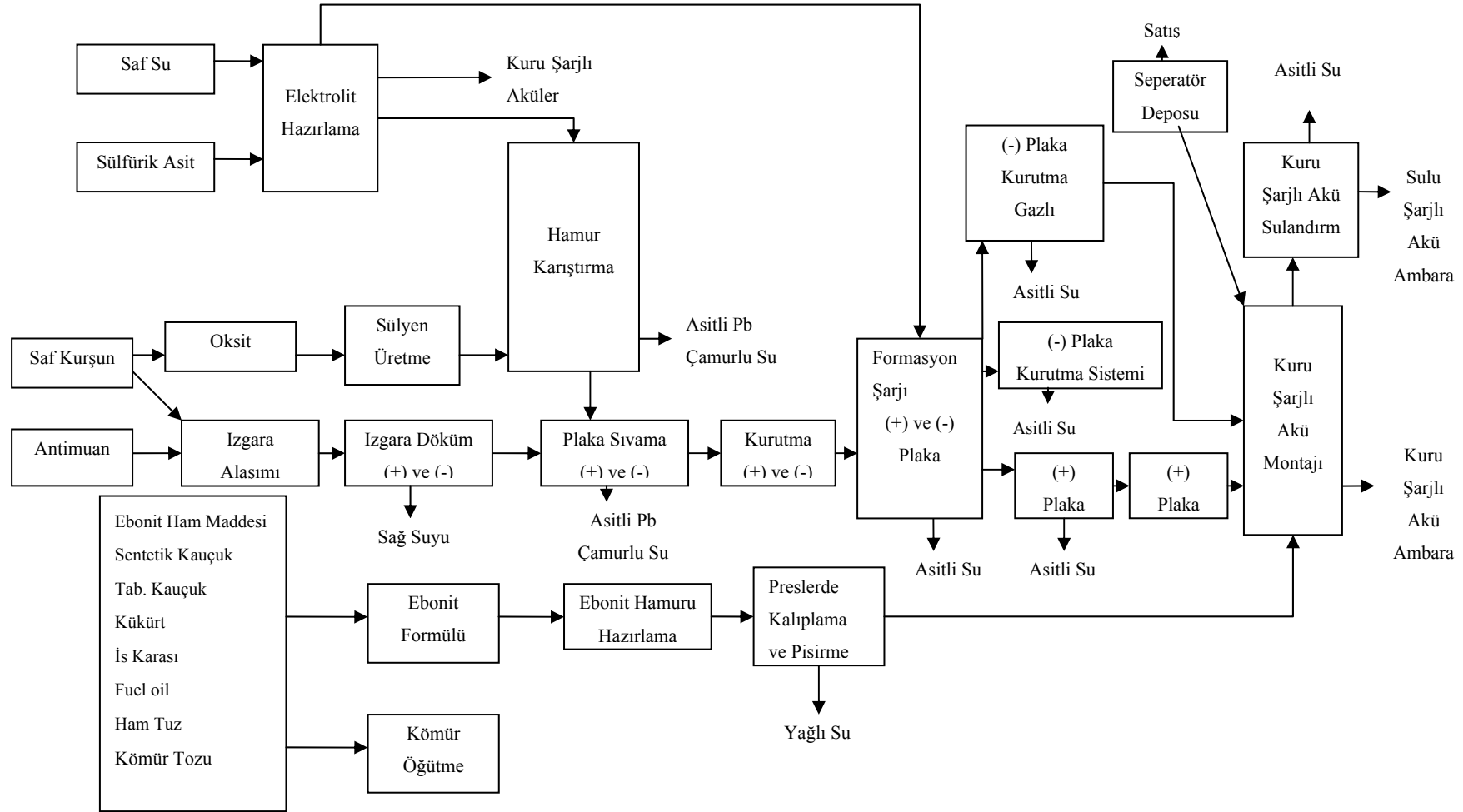
Bir kurşun asit aküsünün ana bileşenleri:

- Aktif materyal veya kurşun hamuru;
- Uygun kurşun-antimuan dan yapılmış ızgaralar ve birleştirici köprüler (bakır, arsenik, kalay ve selenyum gibi ihmal edilebilir miktarlarda katkı maddeleri ile birlikte kurşun-kalsiyum (kalay) (alüminyum) alaşımları);
- Kurşun-antimuan levhalarının içine daldırıldığı elektrolit (sülfürik asitten oluşan sıvı dolgu);
- Koruyucu kaplama (genellikle propilenden yapılır ve daha az sıklıkla sert lastik, ebonit, bakalit v.b. malzemelerden yapılmaktadır);
- Kağıt, lastik, fiberglas ve ahşap gibi diğer bileşenlerdir (Daniel ve diğ., 2003).

Akü sanayinden kaynaklanan kurşun ve diğer atıkların oluşumunun anlaşılması için öncelikle akü üretim tesislerinin akım şemasına bakılmalıdır (Şekil 2.1). Bu akım şemasını kısaca açıklayacak olursak; külçeler halindeki dökülmüş ham kurşun öncelikle ergitme işlemine tabi tutulur ve antimuan ile kurşunun dayanıklılığı artırılarak ızgara alaşımı elde edilir. Izgara alaşımları döküm makinelerinde istenilen ebatlarda ızgaralara dönüştürülürler. Diğer taraftan kurşun, oksit üretiminde kullanılır ve elde edilen oksit, sülyen ve saf su ve sülfürik asit karışımıyla elde edilen elektrolit ile karıştırılarak kurşun oksit çamuru (akü hamuru) elde edilir. Kurşun oksit çamuru ızgaraların yüzeylerine sıvanır ve plaka haline gelen ızgaralar kurutma odalarına alınırlar. Daha sonra formasyon şarjına tabi tutulan plakalar, akü kutularına istenen kapasiteye göre (+) ve (-) sıralanarak kurşun köprülerle birbirlerine bağlanırlar. Plakalar akü kutularına sıralanırken aralarına seperatörler konularak kısa devre yapmaları engellenir. Bu kısımdan sonra aküler kuru şarjlı akü olarak veya içlerine elektrolitleri konularak sulu şarjlı olarak ambarlara gönderilirler (Öztürk ve Tombul, 2005).

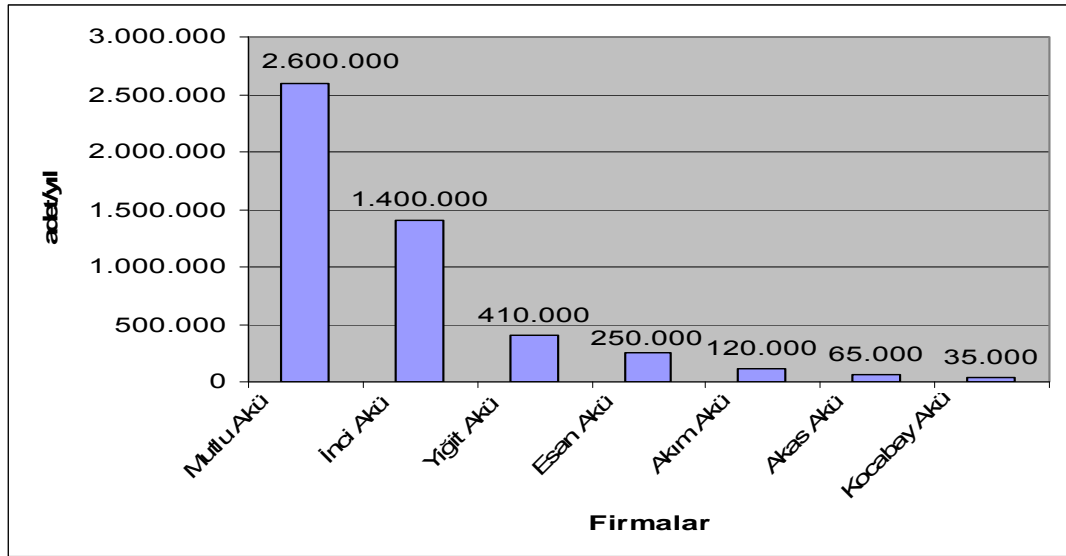
Yükleme ve boşalma prensibiyle çalışan akümülatörde aktif malzeme olarak tanımlanan kurşun oksitlerden oluşan pasta ve gözenekli kurşun levhalarda reaksiyonlar meydana

gelmektedir. Zamanla kurşun oksit kaplı plakalar, bir tortu (çamur) tabakası oluşturacak şekilde kurşun sülfatla kaplanır ve akümülatör, yükleme yapamadığından ömrünü tamamlamış olur. Plakaları kaplayan ve pasta olarak tanımlanan bu çamur; %55–60 $PbSO_4$, %20–25 PbO , %1–5 PbO_2 , %1–5 metalik Pb içeren ve akümülatörü tamamen pasifleştiren bir üründür. Zehirli malzeme olarak sınıflandırılan kurşunu içeren birçok ürünün, son yıllarda kullanım alanını azalmıştır. Kurşun yerine kullanılan maddeler aşağıda alt başlık altında açıklanmaktadır (Sönmez ve Açma, 2006).



Şekil 2.1: Akü sanayi proses akım şeması

Akım şemasından (Şekil 2.1) görüldüğü üzere üretimin çeşitli basamaklarındaki proseslerden atıksu çıkmaktadır. Büyük bir akü firmasının ÇED raporunda belirttiği yıllık toplam su tüketiminin %42 i işletmede, %58 i personel içme ve kullanma suyu olmak üzere 320.000 m³ dür (Yiğit Akü, 2008). Üretim kapasitesi yüksek olan yedi firmanın yıllık üretim miktarları Şekil 2.2 de verilmektedir. Yıllık yaklaşık 5 milyon adet akü bu firmalar tarafından üretilmektedir (Öztürk ve Tombul, 2005).



Şekil 2.2: Bazı firmaların yıllık ortalama akü (otomobil) üretimi (Öztürk ve Tombul, 2005).

Tablo 2.2 de bir akü üretim tesisine ait atıksuyun karakterizasyonu verilmiştir. Atıksuyun kurşun konsantrasyonu ve bazı parametreler, 31.12.2007 tarihli Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği'nde "Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları"nda verilen ve aynı yönetmeliğin "Akü Endüstrilerinden Alıcı Su Ortamına Deşarj Edilecek Atıksuların Kalitesi" tablosunda (Tablo 2.3) izin verilen değerlerden oldukça yüksektir (SKKY, 2004).

Akü endüstrisinden kaynaklanan atıklar sıvı ve emisyon olarak sınıflandırılır. Prosesin işletilmesi esnasında yüksek oranda hava kirliliği yaratacak emisyonlar oluşmaktadır. Üretim sırasında ortaya çıkan atıksular ise sülfürik asit içerdiklerinden dolayı düşük pH değerleri ve deşarj standartlarının üzerinde çözünebilir ve tanecik şeklinde kurşun içeriğine sahiptirler.

Tablo 2.2: Akü endüstrisine ait örnek atıksu karakterizasyonu (Torlak, 2001)

| Parametre | Konsantrasyon |
|--|---------------|
| pH | 2 |
| Askıda katı madde (AKM) (mg/L) | 5635 |
| Toplam katı madde (TKM) (mg/L) | 11000 |
| Toplam çökebilir madde (TÇM) (mg/L) | 2.5 |
| Bulanıklık (JTU) | 310 |
| Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L) | 890 |
| Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ ₅) (mg/L) | 0 |
| Toplam kurşun (mg/L) | 18.67 |
| Toplam azot (mg/L) | 5.94 |
| Yağ-gres (mg/L) | 147.4 |

Tablo 2.3: Akü sanayi atıksularına ait deşarj standartları (SKKY,2004)

| Parametre | Birim | Kompozit Numune 2 saatlik | Kompozit Numune 24 saatlik |
|------------------------------------|--------|---------------------------|----------------------------|
| Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) | (mg/L) | 250 | - |
| Askıda Katı Madde (AKM) | (mg/L) | 125 | - |
| Yağ ve Gres | (mg/L) | 20 | - |
| Amonyum Azotu (NH ₄ -N) | (mg/L) | 150 | 2.5 |
| Sülfür (S ⁻²) | (mg/L) | 2 | - |
| Kurşun (Pb) | (mg/L) | 2 | - |
| Civa (Hg) | (mg/L) | 0.05 | - |
| Kadmiyum (Cd) | (mg/L) | - | 0.2 |
| Demir (Fe) | (mg/L) | 3 | - |
| Bakır (Cu) | (mg/L) | 2 | - |
| Nikel (Ni) | (mg/L) | 3 | - |
| Çinko (Zn) | (mg/L) | 5 | - |
| Gümüş (Ag) | (mg/L) | 0.1 | - |
| Balık Biyodeneyi | - | 8 | |
| pH | - | 6-9 | 6-9 |

2.3. KURŞUNUN İNSAN SAĞLIĞINA VE ÇEVREYE OLAN ETKİLERİ

Biyosfere insan faaliyetlerine bağlı olarak önemli oranda yayılan kurşun, günümüzden 4000–5000 yıl öncesinde, antik uygarlıklar tarafından gümüş üretimi esnasında yan ürün olarak keşfedilmiş ve tarih boyunca kurşun üretimi ve kullanımı giderek artış göstermiştir. Kurşun, Roma İmparatorluğunda su borularında, su saklama haznelerinde kullanılmıştır ve günümüz bilim adamları ve tarihçiler bu kullanım şeklinin Roma İmparatorluğunun sonunu hazırladığı görüşünü ortaya atmaktadırlar. Kurşun zehirlenmesi sonucu, yönetici sınıfının düşünme kapasitesinin düşmesi, doğum oranlarındaki azalış ve kısalan yaşam süresinin bu çöküşün temelini oluşturduğu iddia edilmektedir.

Kurşun Amerika Çevre koruma Ajansı (EPA) tarafından altı kritik hava kirleticisinden biri olarak gösterilmektedir (U. S. EPA, 2010).

Birçok endüstriyel ve madencilik kaynağından ortaya çıkan inorganik kurşun suda +2 oksidasyon halinde bulunmaktadır. Kurşunlu benzinlerdeki kurşun, atmosferik kurşunun önemli bir kaynağını teşkil etmekte olup, sonuç olarak doğal su sistemlerine bu şekilde de verilmektedir (Manahan, 1999).

Benzinli taşıtlardan atmosfere atılan, çıplak gözle görülmeyen ve çapları 2,5 µm'den küçük mikro parçacıklar, solunum sistemlerinde filtre edilmediklerinden dolayı ciğerlere kadar kolayca ulaşırlar ve ciğerler tarafından absorbe edilerek kana karışırlar. Kurşun sadece solunum yolu ile vücuda girebilmektedir (Öztürk, 2004).

İnsanların kurşunun yüksek dozlarıyla karşı karşıya kalması sonucunda ciddi sağlık problemleri meydana gelebilmektedir. İnsanlardaki akut kurşun zehirlenmesi; böbreklerde, üreme sisteminde, karaciğerde, beyin ve merkezi sinir sisteminde şiddetli fonksiyon bozukluğuna neden olmaktadır. Hastalık ve ölümle sonuçlanmaktadır. Çevrede ortaya çıkan kurşun zehirlenmelerinin çocuklarda zihinsel gelişimin yavaşlamasına neden olduğu düşünülmektedir. Hafif kurşun zehirlenmesi kansızlığa neden olmaktadır. Hasta, baş ağrıları ve adale ağrıları çeker ve genelde aşırı yorgunluk ve sinirlilik hissedebilir (Manahan, 1999).

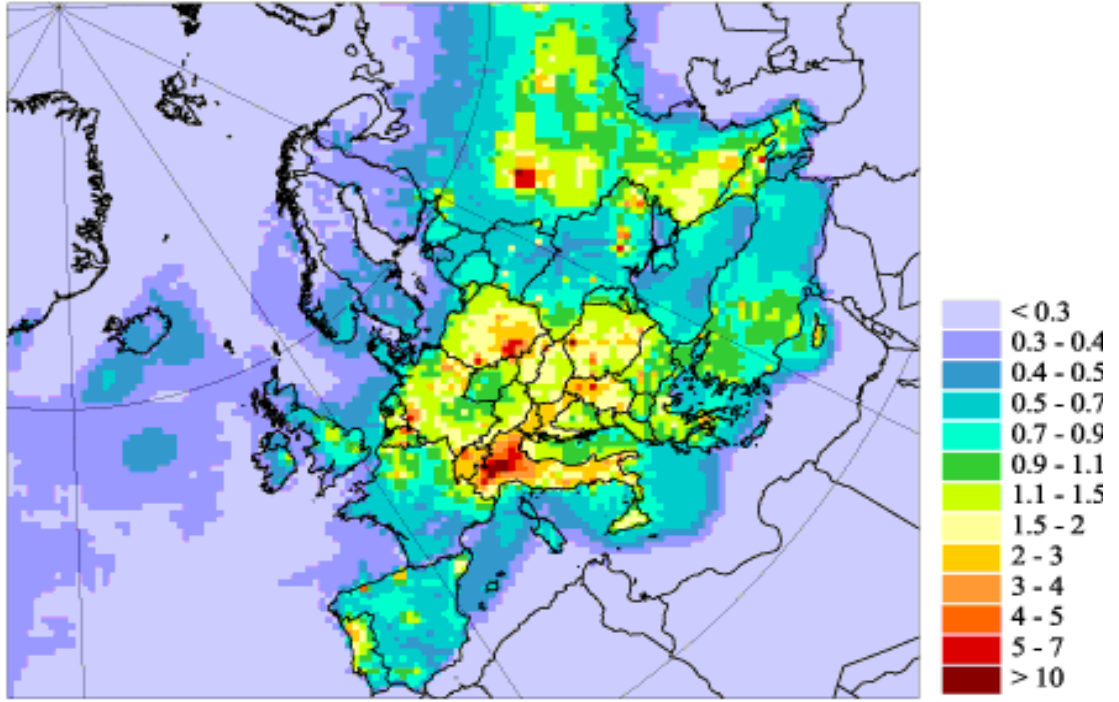
İçme sularının kurşun kaplı depolarda bekletilmesi sırasında, su dağıtımında kullanılan kurşun borulardan, kalsiyum ve magnezyumca fakir yumuşak sulara fazla miktarda kurşun geçebilir. Yeraltı sularında bulunan kurşun, çinko ve mangan konsantrasyonları da birtakım zararlı etkilere neden olur.

Çeşitli besin maddeleri de değişen miktarlarda kurşun içerir. Artan sıraya göre yetiştiği toprağa bağlı olarak bitkisel kaynaklı besinlerde, balık ve deniz ürünlerinde, et ve yumurtada kurşun bulunmaktadır.

Özellikle evlerde kurşun içerikli boyaların kullanımı toksik etkilere sebep olmuştur. Çok ilginç bir örnekte bir köyde evde yapılmış unların öğütülmesinde kullanılan değirmen taşının metal parçalarının kurşun içermesi nedeniyle besin zincirine girerek birçok kişinin kurşundan zehirlenmesine sebep olmuştur (Erdoğan,2008).

Kurşun insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararı veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır. Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından (Çalışma ortamında izin verilen sınır $0,1 \text{ mg/m}^3$) çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. 1920'lerde kurşun bileşikleri (Kurşuntetraetil $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) benzine ilave edilmeye başlanmıştır ve bu kullanım alanı kurşunun ekolojik sisteme yayınımda önemli rol oynar (227.250 ton/yıl ABD).

Günümüzde kurşunsuz benzin kullanımı ile atmosfere kurşun yayınımları azalmakla beraber kurşunsuz benzin bileşiminde bulunan kurşun birçok birincil metal üretim aşamasından atmosfere kurşun ve bileşiklerinin yayınımları devam etmektedir. Dünyada en yaygın kurşun kullanımı kuzey Amerikadadır ve yıllık tüketim 1.300.000 ton seviyelerindedir ve bu kullanım koşullarında atmosfere atılan miktar yıllık 600,000 ton seviyelerine ulaşmaktadır. Şekil 2.3'de Avrupa üzerinde kurşun emisyonu dağılımı verilmiştir. Kurşun dağılımı incelendiğinde sanayileşme ve araba kullanımı ile kurşun yayınımları arasındaki ilişki açıkça ortaya görülmektedir.



Şekil 2.3: Kurşun yayılımı (katı ve sulu ortam toplam) kg/km²/yıl (msc-e, 2010).

Kurşunun vücutta absorpsiyonu çocuklarda daha yüksek olmakla beraber normalde %5 gibi düşük bir oranda gerçekleşmektedir. Bu oran dahi kalsiyum ve demir gibi birçok mineralin vücut tarafından emilimini azaltmaktadır. Kana karışan kurşun buradan kemiklere ve diğer dokulara gitmekte ya da dışkı ve böbrekler yoluyla vücuttan atılmaktadır. Kemiklerde biriken kurşun zamana bağlı olarak (yarılanma ömrü yaklaşık 20 yıl) çözünerek böbreklerde tahribata neden olur. Kurşun bir nevi nörotoksindir ve anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarına sebep olmaktadır. Çocuklar üzerinde yapılan araştırmalarda kanda kurşun miktarı arttıkça IQ seviyesinin düştüğü tespit edilmiştir. Diğer taraftan kurşun nörotoksik özelliğinden dolayı sinir sisteminde iletimin azalmasına da yol açmaktadır. En önemli biyokimyasal etki anemiye sebep olan hem (haem) senteziyle karışımıdır. Bu etki, çeşitli enzimler üzerinde inhibasyon etkisi yapmasından kaynaklanır ve ayrıca miyogloblin sentezi ve P450 de etkilenir. Kurşun, çeşitli aşamalarda 'hem' sentezine engel olur ve yeterli hemoglobin sentezlenemediğinden anemi meydana gelir.

Kurşunun çoğu kemiklerde depolanmasına rağmen beyne, anne karnındaki cenine ve anne sütüne de geçebilmektedir. Bebekler ve çocuklarda düşük olan kurşun oranı, ilerleyen yaşla beraber, kurşuna maruz kalınmasıyla artış göstermektedir. Kanda 40 mg/L seviyesini aşınca tansiyon artırıcı etki de ortaya çıkar. Diğer taraftan kronik kurşun alınımı ile sperm sayısı ve morfolojisi sınırlanır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) sınıflandırmasına göre kurşun 2. sınıf kansorejen gruptadır (European Commission, 2002).

Ekolojik olarak kurşun katı olarak çökme eğilimindedir ve özel durumlar dışında kompleks oluşturmaz. Genellikle doğaya salınan kurşun zor çözünür bileşikler olan $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_4O(PO_4)_2$, $Pb_5(PO_4)_3OH$, $PbCO_3$ ve PbS oluşturur. Bu nedenle beslenme zincirinde yer alan bitkilerden kurşun alınımı söz konusu değildir (Rether, 2002).

Besin zincirinde kurşun yayılımı genellikle midye türü kalsiyumlu kabuklular üzerinden ve kalsiyuma bağlı olarak gerçekleşir. Tek hücreli canlıların ve balıkların 0,04 – 0,198 mg/L inorganik kurşun içeren suları tolere edebildikleri ancak daha düşük miktarlarda kurşunun besin yoluyla alınmasında akut zehirlenme gösterdikleri bilinmektedir (European Commission, 2002).

Ekolojik çevrim ile toprak ve sudan canlı organizmalara geçen ağır metaller deri hastalıklarından sinir sistemi ve boşaltım sistemi hastalıklarına, kan hastalıklarından kansere (akciğer, karaciğer, böbrek, vb.) kadar çok ciddi sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Bu nedenle ağır metallerin çevre sularından ve atıksulardan uzaklaştırılması zorunludur (Kantipuly ve ark., 1990; Reed ve Nonavinakare, 1992; Reed ve Matsumoto, 1993).

2.3.1. Kurşun Yerine Kullanılan Maddeler

Bazı alanlarda kurşun yerine kullanılan çeşitli maddeler bulunmaktadır. Örneğin akülerde kurşun yerine, nikel-kadmiyum, civa, nikel-çinko, gümüş-çinko, demir ve karbon-çinko bileşimleri kullanılabilir. Ancak bunların elektrik özellikleri farklı olup, elde edildikleri hammadde kaynakları da yeterli değildir. Ayrıca bir çoğu kurşundan daha pahalıdır. Yalnız yüksek enerjinin gerektiği özel uygulamalarda, büyük hacimli kurşun-asit akülerin yerine daha pahalı olan diğer maddeler tercih edilebilir.

Elektrik araçlarında muhtemel kullanımlar için geliştirilmekte olan aküler arasında lityum sülfür, sodyum sülfür ve çinko klorür aküleri, kurşun-asit akülerine göre teorik olarak daha çok enerji kapasitesine sahiptir. Ancak lityum sülfür ve sodyum sülfür tipleri yüksek sıcaklıklarda (300°C'nin üzerinde), çinko klorür tip ise düşük sıcaklıklarda (0–10°C) daha verimlidir.

MMT denilen bir manganez bileşiği ise benzin katkısı olarak kullanılmaktadır. Diğer bazı metal bileşikleri de katkı malzemesi olarak kurşun yerine kullanılabilir. Ancak bunlar kurşuna oranla daha az elverişli, çok daha pahalıdır ve çevre sorunları yaratmaktadır. Rafinerilerde oktan derecesi artırılabilir, ancak kurşun ilave edilmezse benzin verimi düşer. 1974 yılından beri kurşunsuz benzin kullanacak şekilde otomobil tasarımları yapılmakta, kurşunsuz benzin ticareti gittikçe artmakta ve bütün yakıtlardaki ortalama kurşun oranları düşürülmektedir.

Bina içerisinde kullanılacak boyalarda, zehirli etkileri nedeniyle, artık kurşun kullanılmamaktadır. Dış boyalarda da titanyum ve çinko tercih edilmektedir. İnşaat ve karayollarında paslanma ve korozyona karşı dayanıklılığı nedeniyle kurşun boyaları temel malzeme olma özelliğini korumaktadır. Yüksek korozyonun bir sorun oluşturmadığı yeraltı ve haberleşme kablolarında kurşun yerine polietilen ve metalik veya organik malzemelerin bileşikleri kullanılmaktadır. İnşaatta kurşun, plastikler, galvanize çelik, bakır ve alüminyum ile rekabet etmektedir. Plastik ve asbest çimentolu borular da kurşun boruların yerini almıştır. Aşındırıcı kimyasal ortamlarda, kurşun yerine, paslanmaz çelik, titanyum, plastikler ve çimento, kalafatlama ve eklemelerde ise plastikler kullanılmaktadır. Demir ve çelik, cephanelerde kurşunun yerini almıştır. Tüp ve benzeri kaplarda, plastikler, alüminyum, kalay ve cam tercih edilmektedir (VIII Beşyıllık Kalkınma Planı, 2001).

2.3.2. Kurşun Geri Kazanımı

Küresel kurşun tüketiminin yaklaşık %50'si yeniden kullanılır veya geri dönüştürülmüş malzemeden elde edilir. Bu rakam Batı Avrupada %60 iken ABD'de %70 lere ulaşmakta olup daha yüksektir.

Kurşunun geri dönüşümü için en önemli kaynak kurşun-pilleridir. Kurşun metal hurdalarının çoğunluğu yeniden eritilir ve kurşun alaşımlarının üretimi için kullanılmaktadır. Kurşunu yeniden eritip işletme günümüzde oldukça merkezi bir faaliyete dönüşmüştür. Geri dönüşüm tesisi sadece İskandinavya'da faaliyet göstermektedir. Geri kazanım oranı kurşunun ikincil kurşun eritimi sonucu atıklardan geri dönüştürülüp dönüştürülmediğine bağlıdır. Hurda kurşun aynı zamanda yat, balıkçılık ekipmanları ve tavan plakaları gibi küçük ölçekli imalatlarda kullanılabilir (ILA International Lead Association, 2011).

2.4. AĞIR METAL GİDERİMİ

Atıksulardan ağır metal giderimi için kullanılan metotlar arasında; adsorpsiyon, çöktürme, koagülasyon, iyon değişimi, elektrodiyaliz, elektroliz, elektrokoagülasyon ve ters ozmoz gibi pek çok proses bulunmaktadır. Bu yöntemler kurşun gideriminde de aktif olarak kullanılmaktadır.

Çöktürme, toksik ağır metal iyonlarının ppm seviyesine kadar azaltılmalarını sağlayan en yaygın metottur. Çöktürme gibi konvensiyonel yöntemler ayrıca düşük konsantrasyonda ağır metalleri bulandıran büyük hacimli atıksuları arıtmakta dezavantajlıdır (Dabrowski ve diğ., 2004).

Sudaki bazı metal iyonlarının çözünmezlikleri sayesinde, doğru anyon eklendiğinde çöktürme gerçekleşir (Ahluwalia ve Goyal, 2007). Çöktürme işleminde genellikle kireç, kostik, soda külü, amonyak trisodyum fosfat, sodyum sülfür, demir sülfat, alüm gibi kimyasallar kullanılmaktadır. Atıksudaki kurşun, $PbCO_3$, $Pb(OH)_2$, PbS , $Pb_3(PO_4)_2$, $PbSO_4$ şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılır (T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2007). Çöktürme flokülasyon veya koagülasyon ile desteklenmektedir ve sonuç olarak ortaya çıkan sorun ağır metal iyonlarını içeren büyük hacimli çamur çökeleklerinin oluşmasıdır (Dabrowski ve diğ., 2004).

Her ne kadar çöktürme prosesi ekonomik açıdan en uygun alternatifse de verimlilik düşük pH ve diğer iyonların varlığında azalmaktadır. Bu durumda sisteme başka kimyasalların eklenmesi gerekir. Bu da yüksek su içerikli çamura neden olur ve

çamurun uzaklaştırılması sorun oluşturur (Ahluwalia ve Goyal, 2007; Dabrowski ve diğ., 2004). Etkili bir çöktürme için uygun pH ve sıcaklık koşulları yanında metal iyonlarının uygun konsantrasyonu ve karıştırma hızı şarttır. Fakat son filtrasyonu geçen arıtılmış sudaki ağır metal iyonları hala mg/L seviyelerinde bulunmaktadır. Çöktürme ve indirgeme yöntemleri ile metal gideriminde kullanılacak alternatif bir akım şeması Şekil 2.4 de verilmiştir.

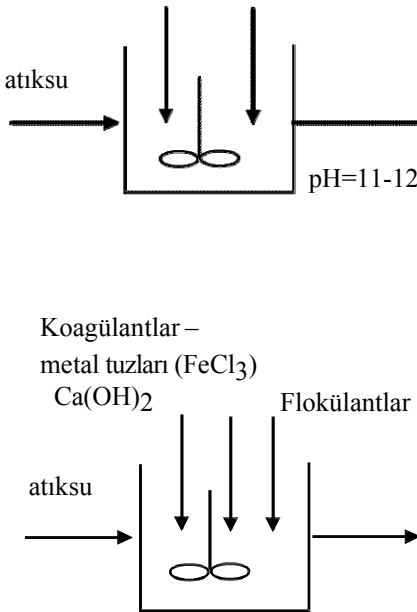
Çöktürme/İndirgeme

Oksidanlar:

H_2O_2 , O_2 , O_3

$Ca(OCl)_2$

$Ca(OH)_2$



Çökeltme

alternatif: flotasyon

Kum filtresi

HCl
pH=6-9

Çamur
susuzlaştırma

Koagülanlar –
metal tuzları ($FeCl_3$)

$Ca(OH)_2$

Flokülanlar

atıksu

Arıtılmış su

Şekil 2.4: Metallerin gideriminde çöktürme/indirgeme yöntemi (Christian, 2004).

Elektrodiyaliz, maden ve metalurji endüstrisinde kullanılmaktadır. Elektrik-elektronik endüstrisinde de metallerin giderimi ve geri kazanımında uygulanır.

Elektrokoagülasyon, metallerin çözüldüden gideriminde elektrik akımını kullanan bir elektrokimyasal yaklaşımdır. Elektrokoagülasyon sistemi, askıda katıların, çözülmüş metallerin, taninlerin ve boyaların gideriminde etkilidir.

Ters ozmoz ve elektrodializ, düşük konsantrasyonda metal iyonları içeren atıksularda geri kazanım için yarı geçirgen membranların kullanıldığı metotlardır. Elektrodializde, seçici membranlar elektrolitik hücrelerde elektrotlar arasına yerleştirilir ve sürekli elektrik akımı altında iyon hareket eder, böylece metal geri kazanımı gerçekleşir (Ahluwalia ve Goyal, 2007).

İyon değişimi ve adsorpsiyon, endüstriyel atıksulardan ağır metal gideriminde başarıyla uygulanan metotlardır. Kullanılan iyon değiştirici/adsorbanın rejenere edilebilme özelliği bu iki prosesin ağır metal giderimi için tercih edilmesini sağlamaktadır. Yüksek verimlilik ve işletme kolaylığı da bu iki metodun seçiminde önemli faktörlerdendir. Özellikle iyon değişimi diğer metotlarla kıyaslandığında pahalı bir alternatif olsa da nispeten daha büyük hacimleri ppb seviyesine kadar artabilmenin mümkün olması nedeniyle öne çıkmaktadır.

İyon değiştirici uygulamaları kirleticinin atıksudan yüksek seçicilik ile uzaklaştırılmasının gerektiği özel durumlarda avantajlıdır. Çünkü iyon değiştirici uygulaması ile filtrenin kapasitesi sadece kirletici uzaklaştırmak için kullanılır ve diğer önemli olmayan bileşenler tarafından filtre kapasitesi tüketilmemiş olur.

İyon değiştirici ile arıtımda ikinci bir avantaj kirletici konsantrasyonunun düşük olması durumunda uzun çevrimler ve yüksek konsantrasyon faktörleridir. Konsantrasyon faktörü >10 her koşulda elde edilebilmektedir. Bazı pratik uygulamalarda ise konsantrasyon faktörü >1000 değerine ulaşılabilir.

Atıksu hacminin nispeten büyük olduğu ve alternatif arıtma metotlarında kullanılan nizamli ekipmanın boyutlarını aşan durumlarda iyon değiştirici uygulamaları avantajlı olmaktadır. Yer kısıtlaması nedeniyle evaporasyon havuzlarının veya çöktürme tanklarının inşasının mümkün olmadığı durumlar örnek olabilir. Bu durumda iyon değiştirici filtre ünitesi, büyük hacimde bir atıksuyu küçük miktarda konsantre kullanılmış rejenerasyon çözeltisi haline dönüştürür. Bu çözeltinin daha küçük boyutlu klasik arıtma prosesleri ile arıtılması daha uygundur.

Tablo 2.4 te Cu=100 mg/L içeren bir atıksu örneği için çeşitli arıtım metotları avantaj ve dezavantajları karşılaştırılarak verilmiştir. Bu atıksu örneğinde görüldüğü üzere kullanılmış rejenerasyon çözeltilisinin çöktürme veya elektro-kazanma (electrowinning) ile ileri arıtımının da yapıldığı kombine bir iyon değişimi teknolojisi avantajları ile ön plana çıkmaktadır.

Tablo 2.4: Bakır içeren bir atıksu için farklı arıtma metotlarının karşılaştırılması (S. Neumann ve diğ., 2009)

| Genel Koşullar | Debi: 100 m ³ /h Cu: 100 mg/L, NaCl: 10 g/L arıtma sonrası hedeflenen Cu=0.5 mg/L |
|------------------|--|
| Ters ozmoz | <ul style="list-style-type: none"> - Yüksek enerji sarfıyatı, - Seçicilik yok, konsentratta tuz birikimi - Konsentrattaki klorür konsantrasyonu nedeniyle bakırın elektrolizle geri kazanımı mümkün değil - Maksimum 30 kat konsantrasyon edilebilir, aksi takdirde aşırı NaCl doyunluğu. |
| Nanofiltrasyon | <ul style="list-style-type: none"> - Düşük seçicilik, konsentratta tuzun bir kısmının birikmesi |
| Evaporasyon | <ul style="list-style-type: none"> - Ters ozmoz ile birlikte aynı dezavantajlara sahiptir, - Ayrıca 100 m³/h debide aşırı yüksek yatırım maliyeti |
| Çöktürme | <ul style="list-style-type: none"> - 0.5 saat bekleme süresi durumunda çalkalama ve çöktürme için 50 m³ hacimli tanklar inşa edilmelidir. - Filtre prese gerek vardır, - Arıtım çıkışında 0.5 mg/L 'den daha düşük konsantrasyon elde etmek için pahalı ve toksik çöktürme kimyasalları, ayrıca flokleştiriciler ve polielektrolitler kullanılmalıdır. |
| İyon değiştirici | <ul style="list-style-type: none"> - Küçük ayak izi ve düşük yatırım maliyetleri, - Arıtım çıkışında 0.5 mg/L den düşük konsantrasyon elde edebilme garantisi - konsantrasyon faktörü $f > 200$ mümkündür, - rejenerasyon çözeltilisi olarak sülfürik asidin kullanılması durumunda kurşun elektrolizle doğrudan geri kazanılabilir. Bu yöntemle aynı anda rejenerasyon asidi de geri kazanılır. - Elektrodiyaliz söz konusu olmadığında kullanılmış rejenerasyon çözeltilisinin arıtımında çöktürme uygulanabilir. Buradaki tank hacimleri tek başına çöktürme uygulamasının yapıldığı koşullara göre çok daha küçüktür. |

Özellikle kullanılmış rejenerasyon çözeltisinin üretim proseslerinde tekrar kullanılabilirdiği durumlarda aynı avantajlar söz konusudur. Metal son işlem, metal geri kazanımı ve rafinerisi, organik maddelerin üretimi ve aynı zamanda akü imalatında rejenerasyon çözeltisinin tekrar kullanımı mümkündür.

2.5. AĞIR METAL İÇEREN ATIKSULARIN SENTETİK İYON DEĞİŞTİRİCİLERLE ARITIMI KONUSUNDA YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Dobrevsky ve diğ. (1996), bir elektrokaplama tesisine ait bakır içeren atıksuyun farklı iyon değiştiriciler ile arıtımını çalışmışlardır. 55–60 mg/L konsantrasyonunda Cu içeren atıksuyun (pH sı 3.3–3.5) arıtımında 2 senaryo uygulamışlardır: 1) zayıf bazik anyon değiştirici (OH–formu) zayıf asidik katyon değiştirici-kuvvetli bazik anyon değiştirici (OH–formu) ve 2) tiyokarmamid ile işlem görmüş kuvvetli asidik katyon değiştirici-zayıf bazik anyon değiştirici (OH–formu). Arıtılmış sudaki Cu(II) ve SO₄(II) konsantrasyonları 0.05 mg/L'den düşük bulunmuş ve bunun sonucunda elde edilen suyun tekrar kullanılabilceğini belirtmişlerdir.

Lehto ve diğ. (1997), Duolite C467 aminofosfat-şelatlayıcı reçine ile çinkonun iyon değişimi ile giderimini araştırmışlardır. Çinkonun reçine üzerinde tutulma kinetiklerinin oldukça yavaş olduğu (dengeye ulaşma süresi 16 saat) gözlenmiştir. 6×10^{-7} M başlangıç çinko konsantrasyonu ile yapılan çalışmada dağılım katsayısı K_D , pH ın artması ile (pH 2–6 arası) artmış (pH 2'de 580 mL/g' dan pH 6'da 200000 mL/g'a kadar artmış) pH 6'dan sonra K_D düşüş göstermiştir (pH 8 üzeri 25000 mL/g). pH 2–6 arasında K_D değerinde gözlenen artış, hidronyum iyonunun konsantrasyonundaki düşüşe bağlanmıştır. Dolayısıyla bu pH aralığı iyon değiştirici reçinenin çinko iyonlarını gidermesi için uygundur. Artan çinko iyonu konsantrasyonu ile giderimin arttığı belirlenmiştir.

Simpson ve Laurie (1999), çinko bakımından zengin endüstriyel atık likörden ve yüksek konsantrasyonda iki sentetik atıksudan (1. atıksu: 480 g/L Zn ve 300 mg/L Cu; 2 atıksu: 480 g/L Zn, 1000 mg/L Pb ve 300 mg/L Cu) iyon değiştirici reçineler ile çinkonun geri kazanımı üzerinde çalışmışlardır. Lewatit OC–1026 iyon değiştirici reçinesi yüksek Zn seçiciliği göstermiştir. Purolite S–930, Metalfix Chelamine ve Metalfix Chelosol ve

şelatlayıcı iyon değiştirici reçineler ise çalışılan tüm iyonlar için yüksek seçicilik göstermiştir.

Lin ve diğ. (2000), sodyum formundaki Amberlite IRC-718 şelatlayıcı reçine ile sulu zltiden ağır metal (Cu ve Zn) giderimini (tek basamaklı ve iki basamaklı) araştırmışlardır. Bakır ve çinkonun kesikli denemeler sonucu elde edilen izoterm verileri tek katmanlı Langmuir ve empirik Freundlich izotermi ile modellenmiş ve Freundlich izoterminin daha çok uyduğu belirlenmiştir. Her iki metal için de çok basamaklı çalışmalarda daha yüksek giderimler elde edilmiştir [bakır: %90.2 (iki basamaklı), %81.6 (tek basamaklı); çinko: %89.6 (iki basamaklı), %84 (tek basamaklı)].

Pagano ve diğ. (2000), otomobil ak üretimi atıksularından seçici iyon değiştirici reçinelerle Pb/Fe giderimi ve geri kazanımını araştırmışlardır. Zayıf bazik reçine (Duolite A7) demir türlerinin, karboksilik fonksiyonel gruba sahip zayıf asidik reçine (Purolite C106) ile kurşun giderimi ve geri kazanımı hedeflenmiştir. pH, akış hızı ve sülfat konsantrasyonunun optimize edilmesi ile kurşun ve demir geri kazanılarak sisteme geri devrettirilmiştir.

Leinonen ve Lehto (2000), nikelin iminodiasetik asidik şelatlayıcı reçine (Chelex 100) ile iyon değişimini inceledikleri çalışmada temas süresinin, pH ın ve sodyum iyonu konsantrasyonunun etkisini araştırmışlardır. Kolon alışmaları sonucunda iyon değiştirici kapasitesi 15 mmol/g (4.3 meq/g) olarak bulunmuştur.

Tenorio ve Espinosa (2001), krom kaplama prosesi atıksularından kesiksiz yöntemle (kolon) krom, çinko, nikel, kadmiyum ve bakır giderimini çalışmışlardır. Kuvvetli katyonik reçine - kuvvetli anyonik reçinelerden oluşan 1.sistem ve kuvvetli katyonik reçine - zayıf anyonik reçinelerden oluşan 2. sistemin etkinliği incelenmiştir. Her iki sistemden de 0.3 mg/L den düşük krom konsantrasyonları elde edilmiştir. Kuvvetli katyonik - zayıf anyonik reçine kombinasyonunda iyi rejenerasyon sonuçları gözlenirken, kuvvetli katyonik - kuvvetli anyonik reçine kombinasyonunda rejenerasyon sırasında problemlerin oluştuğu gözlenmiştir.

Gode ve Pehlivan (2003), sulu çözültiden Cr(III) iyonlarının gideriminde iminodiasetik asit (IDA) gruplarını içeren iki şelatlayıcı iyon-değiştirici reçinenin (Lewatit TP 207 ve Chelex 100) verimini karşılaştırmışlardır. Cr(III) iyonu değişimi sıcaklık, konsantrasyon ve pH in fonksiyonu olarak araştırılmış ve maksimum Cr(III) giderimi pH 4.5 te saptanmıştır. Sorpsiyon özellikleri Langmuir izotermi verileri uygulanarak elde edilmiştir. Chelex-100 ve Lewatit TP 207 reçineleri için maksimum giderim kapasitesi 0.288 mmolCr(III)/g ve 0.341 mmolCr(III)/g olarak bulunmuştur.

Lin ve Kiang (2003), atık asit çözültisinden kromik asidi geri kazanmak için dört basamaklı iyon değişimi prosesi uygulamışlardır. Kuvvetli bazik anyon değiştirici (Ambersep 900) ve kuvvetli asidik katyon değiştirici (Ambersep 132) reçineler ile kesikli ve kesiksiz denemeler yürütmüşlerdir. Kesikli çalışmalarda kromik asidin reçineye tutulmasını Freundlich izoterm modelinin tanımladığı belirtilmiştir. Uygulanan teorik model ile elde edilen sonuçların kolon çalışmaları ile elde edilen deneysel veriler ile çok iyi uyum gösterdiği belirlenmiştir.

Kang ve diğ. (2004), sentetik atıksulardan IRN-77 katyon değiştirici ile Cu(II), Ni(II) ve Cr(III) iyonlarının yarışmalı giderimini araştırmıştır. Kesikli çalışmalar Langmuir izoterm modeli ile açıklanmıştır. 25°C sıcaklıkta, farklı pH ve çözelti hacimlerinde (100 mL, üç metal için de optimum iyon değiştirici reçine miktarı 0.6 g olarak bulunmuştur (%100 giderim). Kinetik çalışmalarından elde edilen sonuçlar dengeye 1 saat içinde ulaşıldığını göstermiştir. Çalışmada reçinenin metal seçiciliği Cr(III) > Cu(II) ≈ Ni(II) olarak belirlenmiştir.

Dabrowski ve diğ. (2004), makalelerinde su ve endüstriyel atıksulardaki ağır metal iyonlarının [Pb(II), Hg(II), Cd(II), Ni(II), V(VI, V), Cr(III, VI), Cu(II) ve Zn(II)] çok sayıda ticari ve sentez iyon değiştirici ile uzaklaştırılmasını değerlendirmişlerdir.

Koby ve ark.(2005), yaptıkları araştırmada Cu(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının Amberlite IR-120 sentetik iyon değiştiriciye adsorpsiyonunu farklı pH ve sıcaklıklarda incelemişlerdir. Kuvvetli asidik reçinenin Ni(II) ve Zn(II) için seçiciliğinin daha yüksek olduğunu bulmuşlardır.

Demirbas ve diğ. (2005) yaptıkları araştırmada Cu(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının Amberlite IR-120 sentetik iyon değiştiriciye adsorpsiyonunu farklı pH ve sıcaklıklarda incelemişlerdir. Kuvvetli asidik reçinenin Ni(II) ve Zn(II) için seğiciliğinin daha yüksek olduğunu bulmuşlardır.

Srinivasa Rao ve diğ. (2005), iyon değiştirici tekniklerini kullanarak kurşun ve demir içeren atıksuyun arıtılmasını araştırdıkları ęalıřmada Duolite ES 467 (amino-fosfonik fonksiyonel gruplar içeren) ve şelatlayıcı iyon değiştirici (hydroxamic asit fonksiyonel gruplar içeren) olan iki farklı iyon değiştirici reçine kullanmışlardır. Temas süresi, pH, sorbant, sorbat ve klorür iyonunun konsantrasyonları gibi farklı sorpsiyon parametreleri incelenmiştir. Reaksiyon kinetiğinin 2 aşamalı olduğu (hızlı-yavaş) gözlenmiştir. pH'ın artması ile kurşun giderimi her iki reçine için de artmıştır (pH 2 ve 3 te maksimum Pb sorpsiyonu 11.63 ve 33.96 g/L). Ancak Duolite ES 467 reçinesi ile demir iyonlarının giderilmesinde tersi bir durum (pH 2 ve 3 te maksimum demir sorpsiyonu 10.07 ve 6.96 g/L) gözlenmiştir.

Pehlivan ve Altun (2006), sülfonik gruplar içeren bir ticari reğinede (Dowex 50W) ęeřitli ağır metallerin uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Temas süresi, sıcaklık, ağır metal konsantrasyonu ve pH'a bağlı olarak Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının iyon değişimi davranışlarını incelemişlerdir. Reçinenin seğiciliğinin metalin atom numarası, değerlik ve iyonizasyon derecesi ile arttığını belirlemişlerdir. Reçinenin seğiciliği şu sırada bulunmuştur: $Pb > Cd > Cu > Zn > Ni$. Reçinenin $-SO_3H$ grubunun seğiciliğinin iyon değişimine uğrayan metallerin atom numarası, değerliği ve iyonizasyon derecesine göre arttığı gözlenmiştir. Reçinenin metal iyonları için dengedeki iyon değişimi kapasitesi hesaplanarak Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinin uygunluğu incelenmiştir.

Gode ve Pehlivan (2006), Cr(III) iyonunun sulu ortamdan Lewatit S100 reçinesi ile giderimini araştırdıkları ęalıřmada pH, temas süresi, metal konsantrasyonu, adsorban miktarı ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Reçinenin verimi Chelex-100 reçinesi ile karşılaştırılmıştır. 1.0×10^{-3} M. Cr(III) konsantrasyonu için maksimum giderim pH 2.8-4.0 arasında gözlenmiştir. Bu pH larda Lewatit S 100 reçinesi için maksimum giderim kapasitesi 0.39 mmolCr(III)/g ve Chelex-100 reçinesi için maksimum giderim

kapasitesi 0.29 mmolCr(III)/g olarak bulunmuştur. İyon değişimi kapasitesi ve miktarı Langmuir izoterm modeli ile elde edilmiştir. Termodinamik denge sabitleri ve Gibbs serbest enerjisi her iki sistem için de hesaplanmıştır. Cr(III) iyonunun her iki katyon-değiştirici reçinedeki iyon değişiminin birinci derece tersinir kinetiğe uyduğu belirlenmiştir.

Pehlivan ve Altun (2007), sulu çözeltilerden Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının giderimini inceledikleri çalışmada zayıf asidik iyon değiştirici reçine (Lewatit CNP 80) ve zayıf asidik şelatlayıcı iyon değiştirici reçine (Lewatit TP 207) kullanmışlardır. pH, temas süresi, metal konsantrasyonu ve iyon değiştirici miktarlarının giderim prosesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Maksimum iyon değişimi Lewatit CNP80 için pH 7.0–9.0 ve Lewatit TP 207 için pH 4.5–5.5 arasında gözlenmiştir. Metallerin reçinelere sorpsiyon afinitesi $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+}$ olarak gözlenmiştir. Lewatit CNP 80; Cd^{2+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarına göre Ni^{2+} ve Cu^{2+} iyonları için daha yüksek seçicilik sergilemiştir. Langmuir izoterm modelinin iyon değişimi prosesinin modellenmesi için uygun olduğu bulunmuştur. Sonuçlar, Lewatit CNP 80 reçinesinin Lewatit TP 207 e göre daha iyi performans gösterdiğini ortaya koymuştur.

Rengaraj ve diğ. (2007), iki farklı ticari kuvvetli katyonik iyon değiştirici (Amberjet 1500H ve Ambersep 252H) ile Cu(II) gideriminin kinetik ve izoterm modellemesini çalışmışlardır. Deneyle, 10–20 mgCu/L konsantrasyonları ile pH 5.8 de yürütülmüştür. Kinetik çalışmalar yalancı ikinci dereceden reaksiyonu göstermiştir.

Panayotova ve diğ. (2007), elektrokaplama tesislerinden ortaya çıkan bakır ve krom (ağır metal konsantrasyonu 20–100 mg/L) içeren durulama atıksuyunun arıtımını çalışmışlardır. 5 adet kuvvetli asidik katyon değiştirici [Dowex HCR–S(RH), Dowex MSC–1(RH), Amberlite 200C(RH), Lewatit S–100(RH) ve Wofatit KS–10(RH)], 1adet şelatlayıcı katyon değiştirici [Amberlite IRC–718 (RNa)], zayıf asidik katyon değiştirici [Dowex CCR–2(RNa), Amberlite IRC–50 (RNa) ve Wofatit CA–20 (RNa)] ve 1 adet Levekstrel tip iyon değiştirici [Lewatit SOC–1026 (RH)] ile yaptıkları kesiksiz çalışmalarda kırılma noktası yatak kapasitesileri 0.5–1.8 eq/L olarak bulunmuştur. Kuvvetli asidik katyon değiştiricilerin bakır ve krom için yararlanılabilir kapasitesi 1.20–1.55 eq/L iken zayıf asidik katyon değiştiricilerin yararlanılabilir kapasitesi her iki

metal için de daha yüksektir (1.70–1.95 eq/L). Arıtılmış sudaki bakır ve krom konsantrasyonları 0.05 mg/L'den düşük bulunmuş ve bunun sonucunda elde edilen suyun tekrar kullanılabilceğini belirtmişlerdir.

Lin ve diğ. (2008), iminodiyastik asit fonksiyonel grubu içeren sodyum formundaki ticari bir katyonik iyon değiştirici (Amberlite IRC748) ile sentetik sudan Cu(II) ve Ni(II) giderimini araştırmışlardır. 25–45°C sıcaklıklarda gerçekleştirdikleri kesikli denemeleri en iyi Langmuir izoterm modelinin ifade ettiğini belirttikleri çalışmada farklı pH değerleri (2–5), metal konsantrasyonları (4.73–18.9 mol/m³) ve akış hızlarında (1–3 cm³/dk) kolon denemeleri yürütmüşlerdir. İyon değişimi dinamiğini modellemek için kullandıkları Thomas Modeli ile başarılı sonuçlar elde etmişlerdir (% 6 lık standart sapma).

Silva ve diğ. (2008), bir metal kaplama atıksuyundan ağır metallerin giderimini araştırdıkları çalışmada kahverengi alglerden elde ettikleri bir malzeme ile ticari bir iyon değiştiricinin performansını karşılaştırmışlardır. Çinko, nikel ve demirin yanı sıra kalsiyum gideriminin de incelendiği çalışmada ticari iyon değiştiricinin kapasitesi üç metal için de daha büyüktür. İkinci rejenerasyon sonrası biyolojik malzemede yaklaşık %50, ticari iyon değiştiricide ise yaklaşık %25 kapasite kaybı gözlenmiştir.

Dizge ve diğ. (2009), kuvvetli asidik bir iyon değiştirici olan Lewatit MonopPlus SP112 ile Ni(II) iyonlarının giderimini incelemişlerdir. Kesikli alışmaları, farklı pH (2–8), başlangıç nikel konsantrasyonları (5–200 mg/L), reçine dozu (0.5–2 g/L), temas süresi (0.5–3 sa) ve sıcaklıklarda (298–318 K) yürütmüşlerdir. Optimum pH dozu olarak pH 6 bulunurken prosesini modelleyen en uygun model olarak Langmuir izoterm modeli belirlenmiştir. Kesiksiz çalışmalarda, 10 g iyon değiştirici reçine doldurulmuş kolonlardan sentetik ve gerçek atıksular (118 mgNi/L) 5 mL/dk yükleme hızı ile geçirilmiştir. Yüklemeyi takiben HCl ile rejenerasyon yapılmıştır.

2.6. İYON DEğİŞTİRME YÖNTEMİ

İyon değişirme ile hemen hemen bütün iyonlar bulunduğu ortamdan giderilebilir veya ayrıştırılabilir. Konvansiyonel arıtma yöntemlerinin büyük hacimli düşük

konsantrasyonda ağır metal içeren atıksuyun arıtılmasında yetersiz kaldığında iyon değiştirici ile arıtım ön plana çıkmaktadır (Qui ve Zheng, 2009).

2.6.1. İyon Değiştiricinin Tarihçesi

İyon değişimi doğada kendiliğinden oluşan prosestir. Modern çağdan çok önceleri de insanlar tarafından arıtım amaçlı kullanılan bir yöntemdir. Buna ilişkin en eski referans İncil’ de bulunmuştur. Kutsal Kitapta Hz Musa’nın iyon değiştirme ile hafif tuzlu sudan içilebilir su elde ettiğini yazmaktadır. Aristotel, bu durumu bazı kumlardan deniz suyunun süzülmesi ile tuz içeriğinin bir kısmının tutulması şeklinde açıklamıştır (Naushad, 2009).

1623’te Francis Bacon ve Hales deniz suyundan tuzun filtrasyon ve desalinasyon ile giderilmesini çalışmışlardır. 1790 tarihinde Lowritz, şeker pancarı suyunu mangal kömüründen geçirerek arıtmıştır.

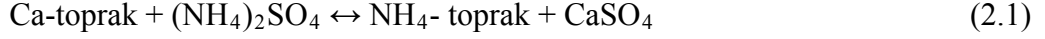
XIX. asrın başlangıcında kimyacılar biraz da olsa iyon değişimin farkına varmışlar ve yeni araştırmalara koyulmuşlardı. Gazzari (1819), çözülmüş gübre parçalarının kil üzerinde tutulduğunu keşfetmiştir. 1826 yılında Sprengel, humusun topraktan asidi serbest bıraktığını belirtmiştir. Fuchs (1833) ıhlamurun bazı killerden sodyum ve potasyumu serbest bıraktığını beyan etmiştir. XIX. yüzyılın ortasına kadar yeterince deneysel izlemeler ve kaynaklar biriktirilmiş, fakat iyon değişimin prensibi henüz keşfedilmemişti.

1850 yılında tarım kimyacıları Harry Thompson ve John Way, amonyak içeren bir sıvı gübre çözeltisini toprak örneğinden geçirdiler. Amonyakın toprak tarafından tutulduğunu ve topraktaki kalsiyum iyonlarının dışarı atıldığını gördüler. Bu iki tarım kimyacısı Royal Agricultural Society’e verdikleri raporda, iyon değiştirme prosesinin açıklanmasına temel oluşturan önemli gözlemlerini belirttiler:

1. Topraktaki iyon değişimi, ekivalent miktarda iyonların değişimi şeklindeydi.
2. Bazı iyonlar diğerlerinden daha kolay değişiyordu.
3. Toprağın değiştirme özelliği, toprakta bulunan alüminyum silikatlardan kaynaklanıyordu.

4. İyon değişimi gerçek fiziksel adsorbsiyondan farklıydı.

Proses aşağıdaki formülle ifade edilebilmektedir (Naushad, 2009):



Yakın geçmişe ait araştırma ve gelişmeler bu gözlem ve sonuçları doğrulamıştır. Way'in klasik deneylerini takip eden çok sayıda araştırmacı bu alanda çalışmalar başlattı. Bu çalışmaların çoğu tarım alanındaydı ve toprak kimyası ile ilgiliydi. Ancak yeni maddelerle, özellikle sentetik reçinelerle, iyon değişimi uygulamaları su arıtımı için geliştirildi. Bu sentetik maddeler Way'in ilk çalıştığı iyon değiştirici topraklardan (zeolitler) farklı birçok kimyasal özelliğe sahiptiler. Way, silikatlarla iyon değişimi işleminin geri dönüşlü olduğunu tam olarak gösterememiştir. Eichhorn'un bu reaksiyonun geri dönüşlü olduğunu tespit etmesi ancak 10 yıl sonra gerekleşeabilmiştir.

İlk alüminyum bazlı sentetik iyon değiştirici Harms ve Rumpler tarafından 1903 tarihinde pancar şurubunu arıtma amacıyla icat edilmiştir (Naushad, 2009). 1905 yılında alman kimyacı Robert Gans, kil, kum ve sodyumkarbonatı birleştirerek yapay iyon değiştirici mineralleri üretti. Gans bu ürüne “permutit” adını verdi. Bu, sudaki sertliği gidermek için pratikte kullanılan ilk sentetik maddeydi. Ancak alumino silikatlar, pH=7' nin altına düştüğünde suda özöldüklerinden çok küçük bir değişirme kapasitesine sahipti (Powell, 1954).

1935 tarihinde Adam ve Holms, kırılmış fonografin iyon değiştirici özellikleri taşıdığını fark ettiler ve böylece organik iyon değiştiricilerin temelini oluşturarak araştırmacılara sentetik iyon değiştirici reçineleri geliştirilmesinde öncülük ettiler. Bu reçineler Almanya'daki İ. G. Farben endüstrisi tarafından geliştirilmiş ve bu şirketi ABD ve İngiltere' deki sanayi fabrikaları takip etmişti.

İnorganik iyon değiştiriciler önce keşfedilmelerine rağmen organik reçinelerin ortaya çıkmasından sonra kullanılmamaya başlanmıştır. Yüksek sıcaklığa ve yoğun radyoaktif

ışımalara dayanıklı olan yeni maddelere ihtiyaç duyulması ile 20. yüzyılda inorganik iyon değiştiricilere olan ilgi yeniden canlanmaya başlamıştır (Naushad, 2009).

İyon değiştiricilerin gelişiminde bir sonraki adım sülfone kömürün bulunması oldu. Sülfone kömür sudaki pozitif yüklü iyonları değiştirme kabiliyetine sahip bir fonksiyonel gruba sahiptir. Bu değişim aynı zamanda geri dönüşlüdür. Sülfone kömürle daha geniş bir pH aralığında çalışılabilmesi bu buluşu önemli kılmıştır. Sülfone kömürün bulunmasından bir kaç yıl sonra fenol formaldehit reçinesi sentez edildi (1940). Bu reçine bir kuvvetli asidik katyon oluşturacak şekilde sülfone edildi. Aynı basit polimerin sadece bir aminle fonksiyonalize edilmesiyle ilk zayıf bazik anyon değiştirici üretildi. Katyon, hidrojen formunda ve anyon da serbest bazik formda (OH) kullanıldığında deiyonize su elde edilebiliyordu. Ancak bu reçineler yüksek pH değerlerine dayanmamakta ve büyük miktarda renk bırakmaktaydılar. Stiren ve divinilbenzen polimerlerinin sentezi II. Dünya Savaşı'ndan sonrasına kadar sürdü (1948). Bu polimer, kuvvetli asidik katyon ve kuvvetli bazik anyonun üretimi için kullanıldı. Bir kuvvetli asidik katyon oluşturmak için ara polimer sülfürik asitle yıkandı. Anyonik iyon değiştirici içinse polimer önce klor metillendirildi ve sonra aminasyon uygulandı. Bu yöntem günümüzde yumuşatma ve deiyonizasyon proseslerinde kullanılan reçinelerin üretiminde hala kullanılmaktadır (Keller, 1997).

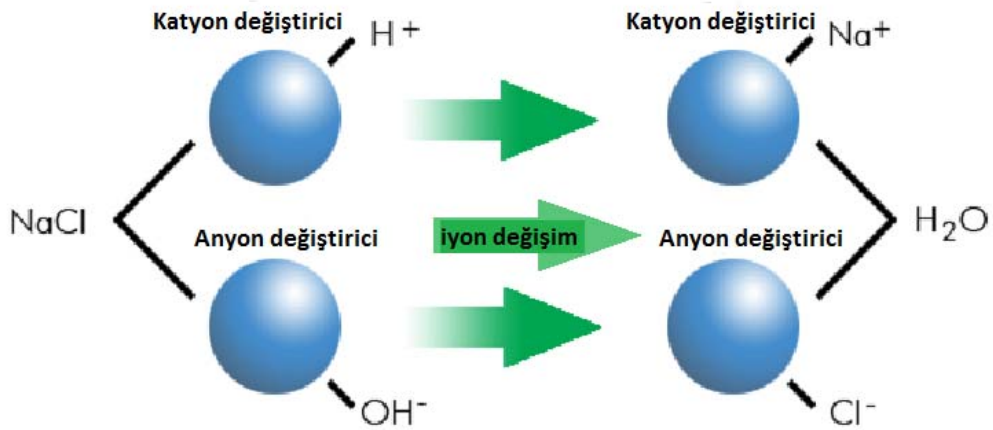
Polistiren katyon değiştirici ve güçlü bazik anyon değiştiriciler gibi konvensiyonel iyon değiştiriciler için sonraki gelişmeler, reçinenin daha geniş değişim kapasitesi, daha iyi kimyasal, termal ve mekanik dayanımı sabit olması gibi çalışmalara odaklanmıştır. İyon değiştiricilerin kapasiteleri 1970'lerde mikroporöz iyon değiştiricilerin gelişmesi ile geliştirilmiştir (Dabrowski ve diğ., 2004).

Daha sonraları su arıtım endüstrisinde önemli bir yere sahip olan makroporöz ve akrilik reçineler üretildiler. Doksanlı yılların sonlarına doğru da aynı tanecik çapına sahip "monodispers" iyon değiştiriciler üretildi.

2.6.2. İyon Değişimi

Bir katı maddenin etrafındaki sıvıdan belirli iyonları alıp, buna karşılık ekivalent miktarda diğer iyonları sıvıya vermesi esasına dayanan fizikokimyasal olaya "iyon

değişimi" denir. Başka bir deyişle iyon değişimi, sıvılar (çoğunlukla da su) içinde çözülmüş haldeki iyonların, iyon değiştirici maddeler üzerinde bağlı bulunan aynı değerlikli iyonlarla yer değiştirmeleri, yani onları serbest hale geçirerek kendilerinin iyon değiştirici maddeye bağlanma işlemidir. İşlem esnasında değiştirici maddenin yapısında değişiklikler oluşmaz. Değişim, aynı değerlikli iyonlar arasında çoğunlukla geri dönüşlü (reversible) olarak gerçekleşir. Böylece uygulanan reaksiyonun tam tersi gerçekleştirilerek bağlanan iyonlar tekrar çözeltilmeye alınır (Şekil 2.5) (George C. Cushnie Jr, 1994).



Şekil 2.5: Anyon ve kation değiştiricilerinin iyon değişme mekanizması (APEC Water Systems,2010).

2.6.3. İyon Değiştiriciler

İyon değiştiriciler moleküler yapılarında asidik veya bazik fonksiyonel gruplar bulunan çözünmez granüler maddelerdir. İyon değiştirici maddeler fiziksel görünümünde hiçbir görülür değişim oluşturmadan, tahrip ve çözülmeye yol açmadan bu gruplardaki negatif ve pozitif yüklü iyonları temas ettiği çözeltildeki aynı yükteki iyonlar ile değiştirebilirler. Çapları 0.04–1.5 mm arasında olan iyon değiştirici küreciklerini tek tek ele aldığımızda, her bir küreciği oldukça küçültülmüş bir sünger olarak düşünebiliriz. Sünger iskeleti (matriks) dev bir moleküldür ve içinde çok sayıda yük taşıyıcı gruplar bulunur. Bu grupların yükleri karşı iyonlarca dengelenmiştir. Yani kürecik elektriksel olarak nötraldir. İşte bu "karşı iyonlar" aynı yüke sahip başka iyonlarla kolaylıkla yer değiştirebilirler. Bir iyon değiştiricinin anyon veya kation değiştiriciliğini yük taşıyıcı

grubun cinsi belirler. Eğer matriks $-\text{SO}_3\text{H}$ ve $-\text{COOH}$ gibi asidik gruplar taşıyorsa bir kation değiştirici söz konusudur. Eğer bir iyon değiştirici $-\text{NH}_2$ gibi bazik gruplara sahipse bir anyon değiştiricidir. İyon değiştiriciler başka metotların başarılı olamadığı "mikrogram" seviyesinde dahi oldukça olumlu sonuçlar verirler. Bu nedenle genellikle şehir suyu, işletme suyu ve içme suyu hazırlanmasında geniş ölçüde uygulanırlar. 2000 mg/L'den daha büyük kirletici konsantrasyonuna sahip çözeltilerin iyon değiştiricilerden geçirilerek "değerli" kirleticilerin geri kazanılması ise ekonomik değildir. Bu seviyedeki kirletici konsantrasyonlarında uygulanacak en uygun metotlar çöktürme, flokülasyon ve adsorbsiyondur (Barlas, 1996).

2.6.4. Doğal İyon Değiştiriciler

Bazı doğal organik maddeler iyon değiştirme özelliğine sahiptirler veya basit kimyasal işlemlerle bu özellik onlara kazandırılabilir. Bitki ve hayvan hücreleri amfoterik proteinlerin karboksil gruplarının varlığından dolayı iyon değiştirici olarak davranırlar. Bu karboksil grupları ($-\text{CO}_2\text{H}$), ve fenolik gruplar ($-\text{OH}$), zayıf asidiktirler. Nötral veya alkali şartlar altında hidrojen iyonlarını diğer kationlarla değiştirirler. Doğal toprakta humus olarak bulunan humik asitleri ve humik maddeler, kısmen bozunmuş ve oksitlenmiş bitkisel ürünler asit grupları içerdiklerinden, bu tip değiştiricilere örnektirler. İşlem görmüş selüloz esaslı bir çok organik ürün, gerek iyon değiştirici kolonunda kullanılmak üzere lif formunda, gerekse kağıt üzerinde iyon değişimi ayırımları için filtre kağıtları olarak pazarlanmaktadır. Doğal maddelerin çoğu arıttıkları suya renk vermekte ve arıtım işleminin izlenmesi zor olmaktadır. Diğer taraftan rejenere edilmeleri de son derece güçtür (Castagna ve Miller, 1981). Ancak zeolit mineralleri ucuzdurlar ve bu nedenle su arıtımında hala kullanılmaktadırlar. Zeolitler kompleks alüminyum silikatlar olup Na, K, Ca, Mg ve diğer ilgili iyonları içerirler. Değişim kapasiteleri yapay reçinelere kıyasla düşüktür; kimyasal yönden pek stabil değildirler, az asidik (pH 6.5'tan az) veya bazik (pH 8'den çok) ve silisi az olan sularda çözünebilirler. Bu mahzurlarına rağmen piyasada yeşil kum (greensand), zeolit vb. adlar altında satılmakta ve kullanılmaktadırlar. Senelerden beri, iyon değiştirme yeteneği olan doğal maddelerin sahip oldukları kapasite arttırılmaya çalışılmış ve sonunda işe yarayabilecek ancak tek bir ürün yapılabilmıştır: Sülfone edilmiş kömür. Bu malzeme sülfonik asit ($-\text{SO}_3\text{H}$) ve karboksilik ($-\text{COOH}$) gruplarını içermektedir. Bitümlü maden kömüründen, turba kömürden, petrolün distilasyonu sonucu geride

kalan maddelerden, samandan ve genel olarak, odun menşeli, her türlü organik maddenin, konsantre sülfürik asit ile oksidasyonu ile elde edilir. İçinde kuvvetli asit grupları olduğu için ilk defa hidrojen rejenerasyonuna imkan vermiş ve böylece suların tam deiyonize edilmesinin yolunu açmıştır. Ucuz, orta kapasiteli ve zeolitten daha çok yönlü kullanılabildiği için günümüzde de kullanılmaktadır (Vergili, 2000).

2.6.5. Sentetik İyon Değiştiriciler

1935 yılında Teddington'daki Ulusal Kimyasal Laboratuvarları'nda çalışan iki kimyacı B. A. Adams ve E. L. Holmes organik iyon değiştirici reçinelerin 1909'da Baekeland'da hazırlanmış olan çok iyi bilinen "Bakelite" reçinesine benzer bir yöntemle sentez edilebileceklerini göstermişlerdir (Raitt, 1970). En genel anlamında bir sentetik iyon değiştirici reçinesi, çözülebilir iyonik fonksiyonel gruplar ve bir hidrokarbon kısmından oluşur. Hidrokarbon molekülleri üç boyutlu bir matriste çapraz bağlıdır. Bu da reçineye çözünmezlik ve sertlik kazandırır. Çapraz bağların uzunluğu veya derecesi reçinenin iç gözenek yapısını belirler. Değişimin olması için reçinenin içine ve dışına iyonlar difüzlenebilmelidir. İki iyon değiştirici tipi kategorisi vardır: Heterodispers ve monodispers iyon değiştiriciler. İyon değiştiricinin jel veya makroporöz yapıda olması ise polimerizasyon basamağında belirlenir. İkisinin arasındaki fark poroziteden ileri gelir. Yüksek çapraz bağ dereceleri her ikisinin de fiziksel ve kimyasal dayanıklılıklarını artırır. Jel tipinde reçineler polimerizasyon işleminden kaynaklanan doğal bir poröziteye sahiptirler ve mikroporöz tipi oluştururlar. Makroporöz tip reçineler poroziteyi arttıran bir maddenin eklenmesiyle daha büyük bir poroziteye sahip olurlar. Bu şekilde reçinenin yapısı makroporlar olarak bilinen geniş kanallardan oluşur. Bu ürünler organik maddelerin adsorbsiyonu ve desorbsiyonu için daha yüksek bir kapasiteye sahiptirler (Degremont, 1991). Tablo 2.5 de jel ve makroporöz reçineler arasındaki farklar verilmiştir. Jel reçineler daha çok yumuşatma ve demineralizasyon amaçlı kullanılırken, makroporöz reçineler özel uygulamalar için tercih edilmektedirler. Makroporöz (veya makroretüküler) reçineler, iyon değiştirici alanında önemli bir gelişim adımını oluştururlar. Adlarından da anlaşılacağı gibi, özellikle büyük porlara (minimum çap 100 Å) sahiptirler. Por çapları 1000 Å'den büyük olabilir. Mikroporöz reçinelerin por çapları ise 10 ile 30 Å arasında değişmektedir.

Makroporöz reçinelerin iç yüzey alanı $5 \text{ m}^2/\text{g}$ değerinin üzerindedir. Mikroporlara sahip jel tiplerinin aksine mat bir görünüme sahiptirler. Bu yapı ancak matrisin daha kuvvetli çapraz bağ (daha sık iskelet yapısı) meydana getirmesi ile mümkün olmaktadır. Bu, Tablo 2.5 de belirtilen avantajları da beraberinde getirmektedir.

Tablo 2.5. Jel ve Makroporöz İyon Değiştirici Reçinelerin Karşılaştırılması

| | Jel | Makroporöz |
|----------------------------|---|---|
| Kullanım | Su uygulamalarının çoğu için standart | Yaygın olarak özel uygulamalar için kullanılır |
| Görünüm | Şeffaf | Opak |
| Porozite | Çapraz bağ derecesinin fonksiyonu | Farklı porların sayısı ve çapraz bağın fonksiyonu |
| Çapraz Bağ Derecesi | Düşük | Yüksek |
| Hacim Değişimi | Yüksek poroziteli reçinelerde (düşük çapraz bağlı) büyük oranda | Jel reçinelerine göre daha az hacim değişimi |
| Dayanıklılık | Oksitleyici maddelere ve organik kirliliklere karşı hassas | İyi kimyasal dayanıklılık |
| Kapasite ve Kinetik | Yüksek kapasite ve hızlı elusyon kinetiği | Azalmış kapasite ve kinetik |

Makroporöz reçinelerin dezavantajı ise düşük kapasite ve biraz daha yüksek olan rejenerasyon masraflarıdır. Atıksu teknolojilerinde makroporöz reçineler ıslatıcı, parlaticı gibi yüksek moleküler maddelerin fazla bulunmasından dolayı çok kullanılmıştır. Jel formundaki normal iyon değiştiricilerde bu tip kirleticiler kısa sürelerde geri dönüşsüz tıkanmalara neden olabilmektedir. Mikroporöz reçineler gibi zayıf bazik anyonik makroporöz iyon değiştirici reçineler de yüksek moleküllü maddeleri tutmaktadırlar. Ancak mikroporöz reçinelerden farklı olarak rejenerasyon edilmeleri esnasında bu maddelerin büyük bir kısmı ya da tamamı tekrar eluata verilmektedir. Mikroporöz reçineler ise bunu yapamamakta ve tamamen kullanılmaz hale gelmektedirler. Makroporöz reçinelerin en önemli özelliği bu bileşikler bağlamasının yanında eluata geri verebilmesinden kaynaklanmaktadır. Bunun sonucunda reçinelerin kullanım ömürleri artmakta ve yüzeysel sular ya da çevrim suları gibi bazı arıtması güç olan sularda bile daha iyi su kalitesi elde edilmektedir.

Makroporöz reçinelerin bu önemli özelliklerinden dolayı bir çok yeni kullanım alanı doğmuştur. Örnek: Reçinelerin ters akım ile rejenere edilmesi ya da kesintisiz iyon değiştirme prosesi. Daha önceki yıllardaki mekanik, kimyasal ve ozmotik etkilere karşı daha hassas olan mikroporöz reçinelerde bu yöntemlerin gerçekleştirilmesi mümkün değildi. Yükleme ve rejenerasyon işlemleri esnasında reçinelerin spesifik hacimleri önemli oranda değişmektedir. Zayıf asidik ve ayrıca atıksu teknolojilerinde ağırlıklı olarak kullanılan zayıf bazik reçineler yüklenmeleri esnasında hacimlerinin % 30'u kadar şişme yapmaktadırlar. Rejenerasyon işlemi esnasında da aynı oranda küçülmektedirler. Kuvvetli asidik ve bazik reçineler ise biraz daha düşük bir oranda (%10 kadar) hacim değişikliği göstermektedirler. Büyük orandaki bu hacim değişiklikleri doğal olarak reçinenin zorlanmasına neden olmaktadır. Makroporöz reçineler yüksek esnekliklerinden dolayı bu zorlamalara karşı mikroporöz reçinelere oranla daha iyi dayanırlar (Winkel, 1992).

Monodispers iyon değiştiriciler özel bir yöntemle üretilen hemen hemen aynı büyüklükteki jel veya makroporöz yapıda, stiren - divinilbenzen kopolimerizatlarıdır. Taneciklerin %90'dan daha fazlası belirlenen tanecik çapından en fazla ± 0.05 mm sapma gösterir. Son yıllarda büyük miktarlarda üretilmeye başlanmıştır. Üstün özellikleriyle heterodispers reçinelerin yerini almaktadırlar. Monodispers reçinelerle çalışılırken düşük basınç kaybı ve daha az miktarda reçine yatağı genişlemesi oluşmaktadır. Bu da monodispers reçinelerin kullanımını bilinen standart heterodispers reçinelere göre, özellikle kolon tasarımında avantajlı kılmaktadır. Monodispers reçinelerde ters yıkama esnasında yatak genişlemesi standart reçinelere oranla daha düşüktür. Monodispers reçinelerin içinde ince tanecikler bulunmadığı için yatak ve üzerinde bulunan sıvı arasında net bir sınır oluşur. Bu sayede kirliliklerin yıkanıp atılması kolaylaşır ve yıkama sırasında reçine kaybı riski en aza iner. Monodispers iyon değiştirici kolonundaki basınç kaybı, standart heterodispers iyon değiştirici kolonundaki basınç kaybı ile karşılaştırılamayacak kadar düşüktür. Yukarıda bahsedilen avantajlar sayesinde monodispers iyon değiştiriciler daha küçük kolonlar ile çalışmaya olanak verir. Böylece yeni girişimlerde yatırım bedeli düşer, mevcut tesislerin iyon değiştirici kolonlarına monodispers reçinelerin doldurulması durumunda da kolona daha fazla reçine konabilir. Dolayısıyla aynı pompa gücü kullanılmasına rağmen saatlik debi artırılmış olur. Monodispers reçinelerin daha küçük yıkama hacimlerine ihtiyaç duyması

nedeniyle %100 geri yıkama boşluğu mevcut doğru akım tesislerine daha fazla monodispers reçine konabilir. Monodispers reçinenin başka bir avantajı ise iyon değiştirici kolon içindeki nozullar ve kollektörlerin ince taneciklerle tıkanma riskinin tamamıyla ortadan kalkmasıdır (Lange ve Martinola, 1988).

2.6.6. İyon Değiştiricilerin Kullanım Alanı

İyon değişimi su tasfiyesinde ve atıksu arıtımında büyük önem taşır. İyon değiştiriciler endüstride öncelikle su yumuşatma ve demineralizasyon amaçlı kullanılırlar. Özellikle “pure water” yani saf suyun gerekli olduğu elektronik endüstrisinde ve nükleer enerji santrallerinde iyon değiştiriciler çok büyük önem taşımaktadırlar. İyon değiştiriciler; günlük yaşamda içme sularının, çamaşır makinelerinde kullanılacak suların ve diğer kullanım sularının yumuşatılmasında kullanılırlar (Barlas, 1996). Gıda ve ilaç endüstrisinde de çeşitli amaçlarla kullanılırlar. İyon değiştirici reçineler atıksu arıtımında da çok önemli bir yere sahiptirler. İyon değiştirici reçinelerin atıksu arıtımında kullanım alanları: Endüstriyel atıksuların geri kazanılması ile doğal içme suyu kaynaklarının muhafazası ve korunması, yüksek kalitede su kullanılarak ürün kalitesinin garanti altına alınması, atıksu deşarj değerlerinin sağlanması, kullanılmış proses sularının temizlenmesi ve geri kazanılması, değerli metallerin geri kazanılması.

2.6.7. İyon Değiştirici Maddelerin Özellikleri

Bir iyon değiştirici reçine genel olarak aşağıda verilmiş fiziksel ve kimyasal özellikleri sağlamalıdır.

2.6.7.1. Fonksiyonel Gruplar

İyon değiştirici reçinenin moleküler yapısı asidik veya bazik gruplara sahip bir makroretiküler doku içermelidir. Bu gruplara göre iyon değiştiriciler iki ana kategoriye ayrılırlar:

- **KATYON DEĞİŞTİRİCİLER:** HSO₃ veya COOH asit gruplarını içeren, anorganik veya organik katyonları tutarak onları hidrojen iyonları H⁺ ile değiştirebilen iyon değiştiriciler.
- **ANYON DEĞİŞTİRİCİLER:** Bazik grupları (örneğin NH₂ tipi amin fonksiyonel gurubuna sahip) içeren, anorganik veya organik anyonları tutarak onları hidroksil iyonları ile değiştirebilen iyon değiştiriciler. Bu grupların varlığı rejenere edildiklerinde

katyon değiştiricinin H–R formunda bir asite ve anyon değiştiricinin OH–R formunda bir baza d6nüşmesini sağlar.

Bu fonksiyonel gruplar, hareketli katyon ve anyonların tutunduğu sabit iyon değiştirici noktaları olarak davranırlar. Örneğin, tipik bir sulfonik asit katyon değiştirici H⁺ veya Na⁺ gibi hareketli katyonların tutunduğu SO₃H anyonik gruplarını içeren hareketsiz iyon değiştirici noktalarına sahiptir. Aynı şekilde anyon değiştirici de hareketli (değişebilir) OH⁻ anyonlarının tutunduğu hareketsiz katyon değiştirici noktalarına sahiptir. Moleküler çekirdeğe tutunan bu gruplar iyon değiştiricinin asidik mi bazik mi olduğunu ve kuvvetini de belirlerler. İyon değiştiriciler fonksiyonel gruplarına bağlı olarak dört özel sınıfa ayrılırlar: kuvvetli asidik, kuvvetli bazik, zayıf asidik, zayıf bazik.

2.6.7.2. Çözünürlük

İyon değiştirici madde normal kullanım koşulları altında çözünmemelidir. Günümüzde kullanılmakta olan iyon değiştirici reçinelerin tümü yüksek moleküler ağırlıklı poliasitler veya bazlardır. Bunlar sulu ve susuz ortamların çoğunda çözünmezlerdir. Ancak bu durum belirli bir sıcaklığa kadar geçerlidir. Örneğin, bazı anyon değiştirici reçineler maksimum 40°C ile sınırlandırılmıştır.

2.6.7.3. Tanecik Büyüklüğü

Reçineler maksimum homojenlikte küresel granül formda olmalıdırlar. Boşluk hacimleri, belirlenmiş tip için sabit olmalı, paketlemede fazla yer kaplamamalı ve sıvı kaybı dengelenebilmelidir. Heterodispers iyon değiştirici taneciklerin büyüklükleri 0.3 ile 1.2 mm arasında değişir. Monodispers iyon değiştirici reçinelerin tanecik büyüklüğü yaklaşık 0.65 mm'dir. Mikro reçineler olarak bilinen, büyüklükleri 5 ile 30 mikron 15 arasında değişen toz reçineler özel uygulamalar için (kondensatların arıtımı, nükleer sistemlerden gelen sular) kullanılırlar.

2.6.7.4. Dayanıklılık

İyon değiştiricideki değişiklikler fiziksel yapısında tahribe yol açmamalıdır. İyon değiştirici reçinenin tutması gereken iyonlar veya iyonize kompleksler çeşitli boyut ve ağırlıkta olabilirler. Reçine taneciğinin şişme ve büzülme miktarları kırılmaya yol açmamalıdır. Önemli bir diğer etken de taneciğin ozmotik şoka karşı dayanıklılığıdır. İyon değiştirici cihazının tasarımında iyon değiştirici taneciği de göz önüne alınmalı ve

taneciklerin kırılmalarına yol açabilecek olan aşırı basınç veya mekanik aşınma oluşumundan kaçınılmalıdır (Cheremisinoff ve diğ., 1993).

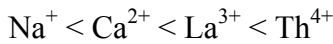
2.6.8. İyon Değiştiricilerin Seçimliliği

İyon değiştiriciler, kimyasal yapılarından dolayı çeşitli iyonlara karşı belli bir seçimliliğe sahiptirler. Örnek: Alkali iyonlar (Na^+ , K^+ , Li^+ vs.) katyon değiştiriciler tarafından farklı hızlarda tutulurlar ve birbirlerini açığa çıkarırlar. Alkali iyonların afiniteleri, iyon değiştiricilerin büyük çoğunluğunda aşağıdaki sıraya göre değişir:

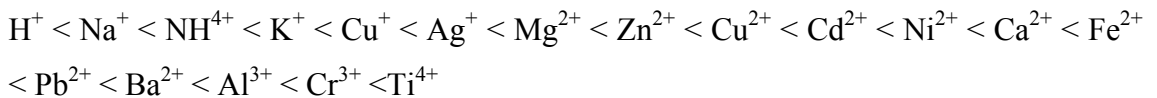


Buna göre lityum sodyumdan daha az kolay, sodyum da potasyumdan daha az kolay tutulur.

Sulu çözeltilerin düşük konsantrasyonlarında ve oda sıcaklığında bütün iyon değiştiriciler çok değerlikli iyonları bir değerlikli iyonlara tercih ederler. Seçimlilik sırası aşağıdaki gibidir:

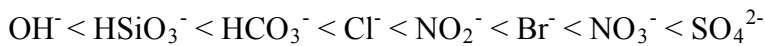


Kuvvetli asidik katyon değiştiriciler (SO_3H grubuna sahip) katyonları aşağıdaki sıraya göre artan bir çekimle bağlarlar:

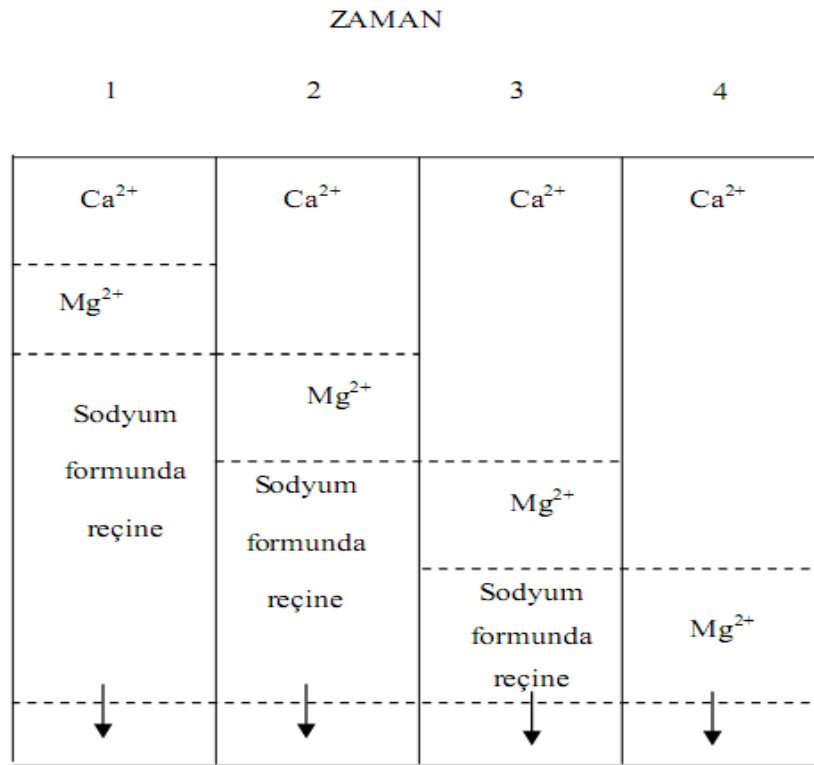


COOH gruplarına sahip zayıf asidik iyon değiştiriciler durumunda H^+ üstteki sırada daha sağa doğru gider.

Kuvvetli bazik anyon değiştiricileri için aşağıdaki sıra verilmektedir:



Bu seçimlilik, sürekli çalışan bir iyon değiştirici tesisinden su geçirilmesi esnasında, içinde belirli iyonların öncelikle bağlandığı bölgelerin oluşmasına yol açar. Bu bölgeler, iyon değiştirici reçinenin seçimlilik sırasına bağlı olarak iyon değiştirici kolon içinde hareket ederler. Şekil 2.6 nötral iyon değiştiriciler içinde Ca(II) ve Mg(II) iyonlarına ait bölgelerin hareketini açıkça göstermektedir. Magnezyum iyonları, kalsiyum iyonları tarafından sürekli olarak aşağıya doğru itilmektedirler.



Şekil 2.6: Nötral iyon değiştiriciler içinde Ca ve Mg iyonlarına ait bölgelerin hareketleri. Mg iyonları, Ca iyonları tarafından sürekli olarak aşağıya doğru itilmektedir.

2.6.9. İyon Değiştirici Tipleri

Yukarıda bahsedilen iyon seçimliliği yanında bir katyon veya anyon değiştiricisindeki iyon taşıyıcı grubun cinsi de iyon değişimi olayında çok önemlidir. Bugüne kadar özellikle aşağıdaki gruplar kullanılmıştır:

Katyon Değiştiriciler : $-\text{SO}_3^-$; $-\text{COO}^-$

Anyon Değiştiriciler : $-\text{NH}_3^+$; $=\text{NH}_2^+$; $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$

İyon taşıyıcı grupların asitlik ve bazlık derecesine göre kuvvetli ve zayıf asidik iyon değiştiricilerden veya kuvvetli ve zayıf bazik iyon değiştiricilerden söz edilir (Barlas, 1996).

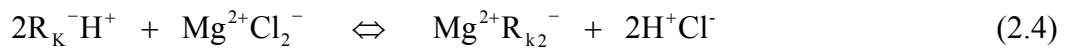
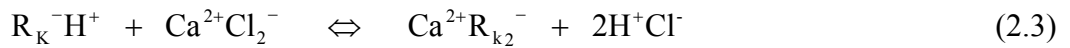
| | |
|-----------------------------------|---|
| Kuvvetli Asidik İyon Değiştirici: | Sulfonik Asit Grupları |
| Zayıf Asidik İyon Değiştirici: | Karboksil Grupları |
| Kuvvetli Bazik İyon Değiştirici: | Kuarter Amonyum Bileşikleri |
| Zayıf Bazik İyon Değiştirici: | Primer, Sekonder ve Tersiyer Amonyum Bileşikleri. |

2.6.9.1. Kuvvetli Asidik Katyon Değiştiriciler

Kuvvetli asidik katyon değiştiriciler değiştirme aktivitelerini sulfonil fonksiyonel gruplardan ($-\text{SO}_3\text{H}$) alırlar. Bu sülfone polistirenler iki yoldan elde edilirler:

- Katılaştırmada mükemmel küreler elde etmek için stiren ve divinilbenzenin emulsiyon formunda kopolimerize edilmesiyle,
- Bu şekilde elde edilen taneciklerin sulfonasyonuyla.

Sudaki başlıca katyonlar kalsiyum, magnezyum, sodyum ve potasyumdur. Bu katyonlar hidrojen formundaki kuvvetli asidik iyon değiştiricide hidrojenle değiştirilir. İyon değiştiriciden çıkan su asidiktir ($\text{pH}=2$ civarında). Aşağıdaki denklemler hidrojen formunda katyonik iyon değiştiriciye aittir.

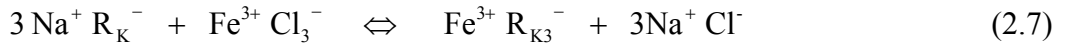
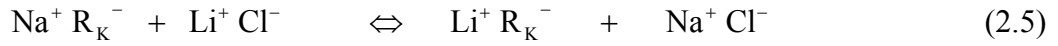


Burada R_k katyonik iyon değiştiriciyi göstermektedir (Hancke, 1994).

Denge reaksiyonları geri dönüşlü olduğu için reçinenin kapasitesi dolduğunda, iyon değiştirici mineral asitle rejenere edilerek kapasite geri kazanılabilir. Kuvvetli asidik reçinelerle her pH da çalışılabilir, rejenerasyon için aşırı kuvvetli asite ihtiyaç duyulur ve düşük oranda kaçağa izin verir. Bunlara ilaveten, hızlı değiştirme oranları vardır, dayanıklıdır, Na^+ formundan H^+ formuna geçerken %7'den daha az bir şişme gösterirler.

Kuvvetli asidik iyon değiştirici reçinelerin geniş bir uygulama alanı vardır. Sodyum formunda iken yumuşatma amaçlı kullanılırken, hidrojen formunda yumuşatma, dealkalizasyon ve demineralizasyon amaçlı kullanılırlar (Sezen ve Silelyan, 1998).

Sodyum formunda kuvvetli asidik iyon değiştiriciye ait denklemler aşağıda verilmektedir:



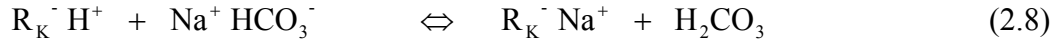
2.6.9.2. Zayıf Asidik Katyon Değiştiriciler

Zayıf asidik katyon değiştiriciler değiştirme noktaları olarak karboksilik gruplara (COOH) sahiptirler. Kuvvetli asidik iyon değiştiricilerden iki noktada ayrılırlar:

- Sadece bikarbonatlara bağlanmış olan katyonları (Ca , Mg , Na vb.) tutabilirler, kuvvetli anyonlarla (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) denge halindeki katyonları değiştiremezler.
- Daha kolay rejenere edilebilirler. H^+ formuna rejenere edilirken, kuvvetli asidik iyon değiştiricilerde kullanılandan çok daha az kimyasal maddeye ihtiyaç duyulur.

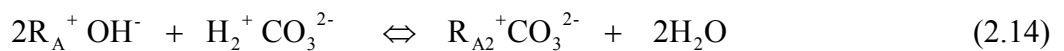
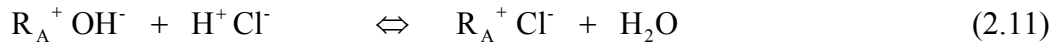
H^+ formunda çalışıldığında, sadece suda mevcut alkaliniteye eşdeğer miktarda aşağıdaki katyonları ve daha çok alkalinite ile birlikte olan sertliği giderebilir. Çıkış suyu zayıf asidiktir (pH=4 civarında). Denklemleri aşağıda verilmiştir.

Bu reaksiyonlar geri dönüşlüdürler ve tükenmiş reçine asit rejenerasyonu ile hidrojen formuna dönüştürülebilir. Zayıf asidik reçineler kuvvetli asidik reçinenin rejenerantı ile rejeneredilebilirler. Böylece iyon değiştiricilerle çalışılırken daha az su kirliliği oluşur. Zayıf asidik reçineler esas olarak yumuşatma ve dealkalizasyon amaçlı kullanılırlar. Sıklıkla da bir kuvvetli asidik son filtre ile (polishing) birlikte kullanılırlar.



2.6.9.3. Kuvvetli Bazik Anyon Değiştiriciler

Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler değiştirme aktivitelerini kuvarterner amonyum değiştirme noktalarından alırlar. Demineralizasyon amaçlı kullanılan kuvvetli bazik anyon değiştiriciler Tip I ve Tip II olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Bu iki reçine tipi arasındaki fark Tip I'in daha yüksek bir kimyasal dayanıklılığa ve Tip II'nin de çok az da olsa daha iyi bir rejenerasyon etkinliğine ve kapasiteye sahip olmasıdır. Tip I'in değiştirme noktalarında üç metil grubu varken, Tip II'de bu metil gruplarının birinin yerine bir etanol grubu vardır. Hidroksil formundaki kuvvetli bazik anyon değiştiriciler temas ettikleri anorganik asitlerin tümünü şu reaksiyonlara uygun olarak giderirler.



Burada R_A anyon değiştiriciyi göstermektedir.

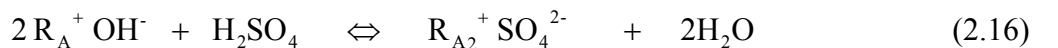
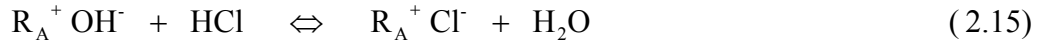
Anyon değiştirme reaksiyonları da kation reçine reaksiyonları gibi geri dnüşlüdürler ve kuvvetli bir alkalinin kullanımı ile reçine hidroksil formuna dönüştürülür. Kuvvetli bazik değiştiriciler her pH’da çalışırlar, rejenerasyon için aşırı yüksek derecede NaOH’e ihtiyaç duyarlar, ham suda organik madde bulunması durumunda organik kirlenmeye ve oksidasyon ile kimyasal yapısının bozulmasıyla nedeniyle de reçine bozunmasına maruz kalabilirler. Tip I değiştiriciler maksimum silis giderimi için kullanılırlar. Ancak rejenera edilmeleri daha zordur ve Tip II’e oranla daha fazla şişerler (Cl⁻ formundan OH⁻ formuna dönüştürürken).

Tip I reçineler yüksek işletme sıcaklıkları ve/veya giriş suyunda çok yüksek silis miktarların varlığında veya organiklerin oksidasyonuna karşı üstün bir dayanıklılık istendiği durumlarda tercih edilir.

Tip II değiştirici, silisi (Tip I’e oranla daha az) ve diğer zayıf anyonları giderir, daha kolay rejenera edilir, kirlenmeye daha az maruz kalır, amin kokusu yoktur ve Tip I’e oranla işletme masrafı daha azdır. Serbest mineral asitleri gideriminin ana amaç olduğu ve çok yüksek silis gideriminin hedeflenmediği durumlarda Tip II reçinesi tercih edilmelidir.

2.6.9.4. Zayıf Bazik Anyon Değiştiriciler

Zayıf bazik anyon değiştiriciler, fonksiyonel özelliklerini birincil (R–NH), ikincil (R1–NHR2), üçüncül (R1–N–R1R2) ve bazen de kuvarterner amonyum gruplarından alırlar. Zayıf bazik reçineler, hidroklorik ve sülfürik asit gibi serbest mineral asitler ile aşağıdaki gibi reaksiyon verirler:



Reaksiyonlar geri dönüşlü olduğu için zayıf bazik reçineler soda, soda külü veya amonyak ile rejenera edilebilirler. Zayıf bazik reçineler kuvvetli asitlerin anyonlarını

içeren ve düşük alkaliniteli sular için kullanılabilirler. Ancak pH 6'nın üzerinde anyon giderimi verimi düşer. Ayrıca silis ve CO₂ giderilemez. Ama kuvvetli bazik reçinelere göre iki misli kapasiteleri vardır. Zayıf bazik reçineler kuvvetli bazik reçinelerden önce kullanılırsa, organik kirlenmeye karşı maksimum korunma sağlandığı gibi rejenerasyon maliyeti de azaltılır (Cheremisinoff ve diğ., 1993).

2.7. İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNE PROSESLERİ

Birinci kuşak iyon değiştirici reçine prosesi, düz akım prensibine göre çalışan bir iyon değiştirici reçine ünitesi ve aynı yönde gerçekleştirilen rejenerasyon basamağından oluşuyordu. Günümüzde Batı Avrupa'da sadece eski, küçük tesisler veya yumuşatma üniteleri düz akım teknolojisine göre çalışmaktadır. Ters akım - karşı basınçlı sistemler Asya, Doğu Avrupa ve Amerika'da elektrik santrallerinde bile artık yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.7.1. Düz Akım Prosesi

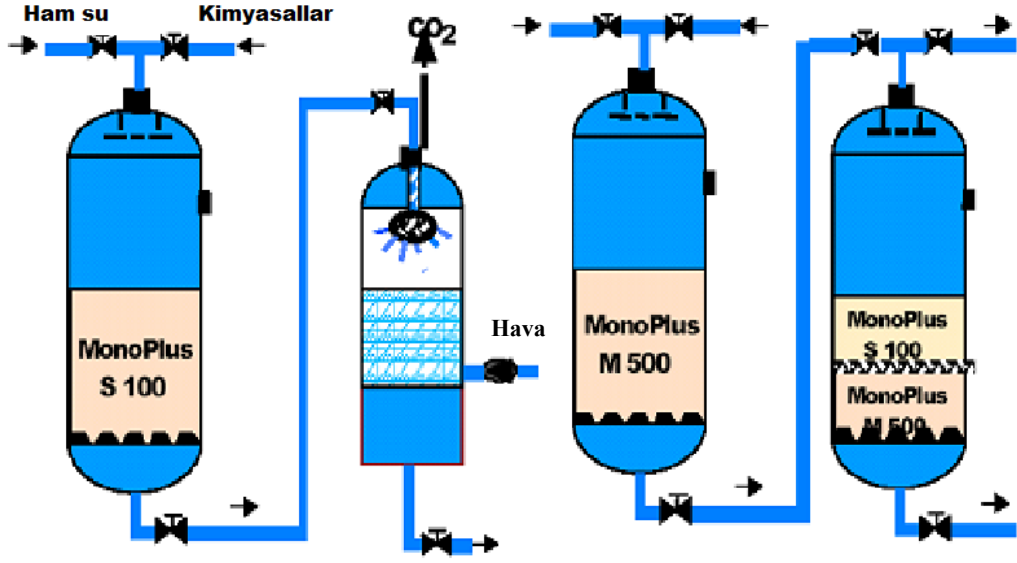
Şekil 2.7 de gösterilen Düz Akım Prosesi, genel olarak ellili yılların sonuna kadar iyon değişimi ve aynı yöndeki rejenerasyon için kullanılıyordu.

Bu prosesin dezavantajları:

- yüksek kimyasal tüketimi (Teorik miktarın %250–400 ü)
- yüksek su ihtiyacı
- Her rejenerasyon öncesi sıkışmış yatağın gevşetilmesi için geri yıkama zorunluluğu
- Tank hacminin verimsiz kullanımı (%100 geri yıkama boşluğu)
- Rejenerasyon zamanının uzunluğu

Bu prosesin avantajları :

- Geri yıkamanın tank içinde yapılabilmesi
- Akış hızı (metrik hız) iyon değiştirici reçinenin performansını riske etmeden %0–%100 değiştirilebilir.



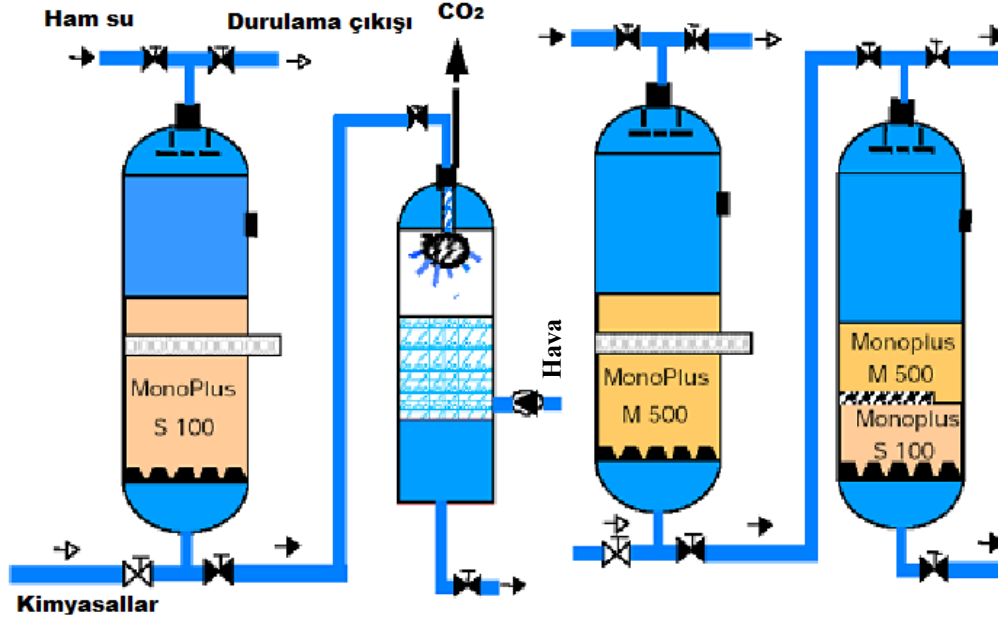
Şekil 2.7: Düz akım sistemi

2.7.2. Ters Akım – Karşı Basınç Prosesi

Şekil 2.8 de gösterildiği gibi bu proses, ünitenin yaklaşık yarı yüksekliği civarında bir kollektör sistemine ihtiyaç duymaktadır. Teknik nedenlerden dolayı tankın üst kısmında yaklaşık 200 mm yüksekliğinde, aktif olmayan reçine tabakası bulunur. Aşağıdan yukarıya yapılan rejenerasyon ve elusyon esnasında, aktif olmayan reçine tabakasına, aktif reçine yatağını sabit bir şekilde tutması için su veya hava ile karşı basınç uygulanır. Durulama, yukarıdan aşağıya doğru demineralize su ile (katyon değiştirici reçine için dekatyonize su da olabilir) yapılır. Anyon değiştirici reçine için demineralize su gereklidir. Ama katyon değiştirici reçineler için dekatyonize su yeterlidir. Bu teknolojiye, ince arıtım tabakası (fine polishing) sayesinde yüksek kalitede su elde edildiği için, işletme esnasında bu tabakanın bozulmamasına dikkat edilmelidir.

Kimyasal açıdan bakıldığında rejenerasyon esnasında ters akım teknolojisinde, düz akım teknolojisinin tersine, temiz rejenerant kimyasalı her zaman önce karşı iyon yoğunluğu düşük olan bölümlerden geçer. Bu da su kalitesini artırır. Yüksek konsantrasyon farkı, değiştirilmiş iyonların çözeltiliye difüzyonunu kolaylaştırır. Dengeye ulaşma prosesi, bu yüzden her zaman bir maddenin taşınımı ile birlikte yürür. Bu da difüzyon (film veya jel difüzyonu) ile etkili olarak gerçekleşir. Düz akım

teknolojisinde difüzyon, rejenerant kimyasalının karşı iyon yoğunluğu en yüksek olan bölümlerdeki iyon değiştirici reçine ile ilk önce temas etmesi sebebiyle engellenmektedir.



Şekil 2.8: Ters Akım-Karşı Basınç Sistemi

Avantajları (Düz Akım Teknolojisine göre):

- Daha iyi su kalitesi
- Daha az rejenerant ihtiyacı
- Daha az su ihtiyacı
- Kısa rejenerasyon süresi

Dezavantajları:

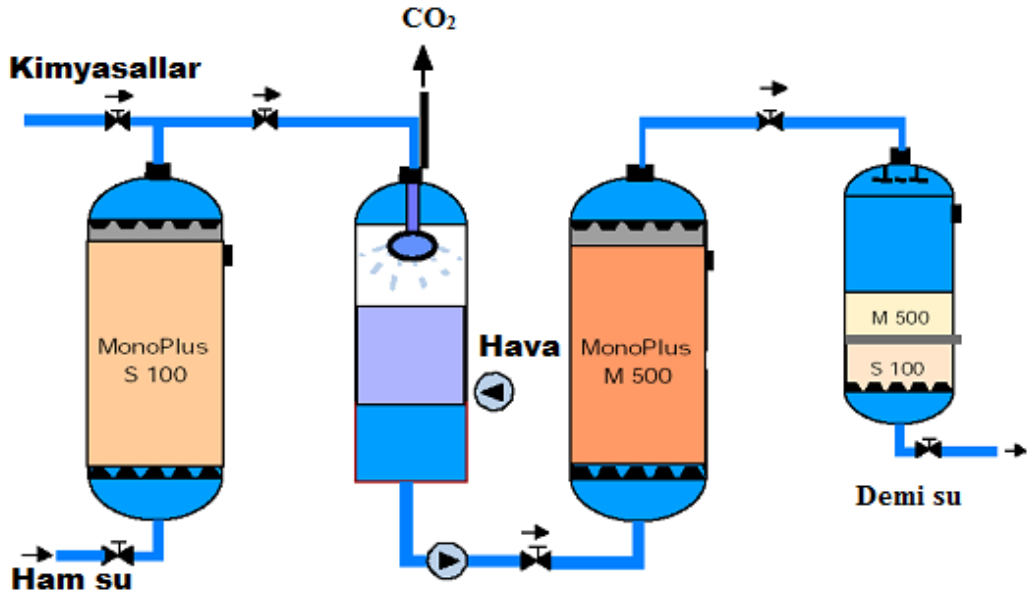
- Rejenerant kolona aşağıdan beslendiğinde, iyon değiştirici reçine taneciklerinin sıkışması sebebiyle, fine polishing tabakasının yeniden düzene girmesi zor olabilir.
- Kolektör sistemi, ham su beslenmesi esnasında düzenli su akışını engeller.
- Birkaç işletme çevriminin ardından, kolektör sisteminin altındaki iyon değiştirici reçine tanecikleri sıkışmaya başlarlar ve bu durum da düzenli su akışına zarar verir. Bu nedenle tesis, birkaç işletme çevriminin ardından geri yıkanmalıdır. Bu uygulama,

homojen fine polishing tabakasının tamamen yeniden düzenlenmesine neden olur. Bu tabaka, ters akım sistemlerde su kalitesinin sağlanması açısından önemli olduğu için, geri yıkamanın ardından aynı kalitede su elde etmek için daha fazla rejenerant kullanmak gerekir.

- Yüksek spesifik ağırlığa sahip olan rejenerant, sistemde yerçekiminin tersine doğru zorlu olarak yukarı doğru çıkarılmaktadır. Bu sebeple, daha fazla durulama suyu ihtiyacı artmaktadır. Durulama suyu olarak arıtılmış su kullanıldığı için maliyet artar.

2.7.3. Akışkan Yatak (WS0) Prosesi

Bu proses, Ters Akım Teknolojisinin ileri derecede geliştirilmiş şeklidir. Akışkan Yatak Prosesi, aşağıdan yukarı besleme ve yukarıdan aşağıya rejenerasyon basamaklarından oluşmaktadır. İyon değiştirici reçine iki nozul plakası arasında yer alır. Üst nozul plakası ve aktif reçine arasında bir inert reçine tabakası vardır. İntert reçine tabakasının yüksekliği, kolonun çapına bağlı olarak değişir. İntert reçine tabakası ile reçine kırıntılarının ve kirlilik yüklerinin üst nozul plakasını tıkamasını önlemek ve rejenerantın en uygun dağılımının sağlanması amaçlanmaktadır. İyon değiştirici reçinelerin şişmesi göz önünde bulundurularak tankta ek bir boşluğun bırakılması gerekmektedir. Spesifik akış hızı, akışkan yatağın yüksekliğini etkilemekte, böylece iyon değiştirici reçinenin kapasitesini artırmakta ve basınç kaybını düşürmektedir.



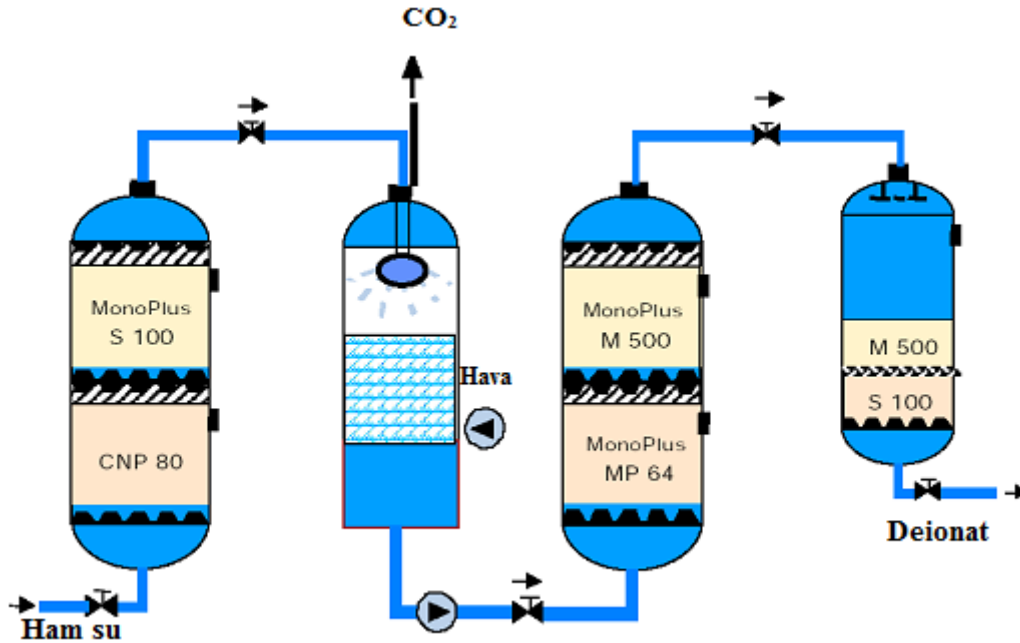
Şekil 2.9: Akışkan Yatak Prosesi (WS-Sistemi)

Bu prosesin başlıca avantajları:

- Daha küçük çaplı ve bu yüzden daha ucuz üniteler
- Yüksek reçine doluluk oranı nedeniyle kapasite yüksekliği
- Daha az servis suyu ihtiyacı (durulama ve seyreltme için)
- Kısa rejenerasyon süresi sebebiyle daha yüksek işletme süreleri
- Daha düşük basınç kaybı
- Daha verimli rejenerasyon sayesinde daha düşük rejenerant ihtiyacı.

2.7.4. Bileşik Akışkan Yatak (VWS) Prosesi

Bu proste kullanılan filtre iki dikey kamaradan oluşmaktadır. Üst üste yer alan bu iki kamara bir nozul plakası ile birbirinden ayrılmaktadır. Bu kombinasyon, zayıf ve kuvvetli iyon değiştirici reçinelerin birbirlerine karışmasından kaynaklanabilecek problemleri ortadan kaldırarak, aynı ünite içerisinde kullanılmasına imkan sağlamaktadır.



Şekil 2.10: Bileşik Akışkan Yatak (VWS-Sistemi)

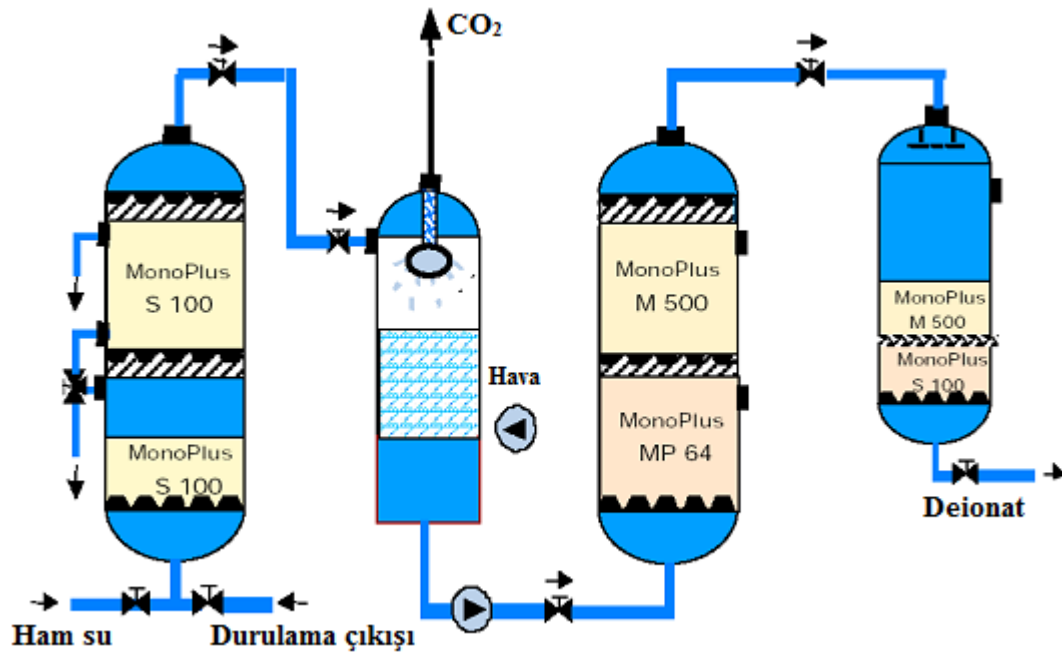
VWS–Sisteminin avantajları WS–Sistemi ile aynı avantajlara sahiptir. Bunun yanı sıra:

- Rejenerasyon daha verimlidir.
- WS Sistemine göre daha ekonomiktir.

WS– ve VWS–Sistemleri arasında seçim yapılırken ham su analizi esas alınır. Eğer HCO_3 konsantrasyonu (m-alkalinite), toplam tuz miktarının %40'ından daha fazlaysa kation kolonunda VWS– Sistemi kullanmak daha yararlıdır. Anyon kolonunda böyle bir uygulama yapmak için, kuvvetli disosiyeye olan komponent yüksekliğinin en azından 1000 mm olması gerekmektedir.

2.7.5. Liftbed Prosesi – Asansör Yatak Sistemi

Her ünite ek bir nozul plakasıyla birbirinden ayrılan en az iki bölmeden oluşur. Üst kısım tamamı ile reçineyle doludur. İşletme ve rejenerasyon esnasında sabittir. Bölmeler, birinden diğerine reçine nakline olanak sağlayan bir boru ile birbirine bağlıdır. Her bölmenin üst nozul plakası inert reçine tabakası ile korunmaktadır. Ünitedeki toplam iyon değiştirici reçine miktarının üçte biri alt bölmededir. Bu sayede geri yıkama için yeterli oranda yer kalmaktadır.



Şekil 2.11: Liftbed Prosesi (Asansör Yatak Sistemi)

Liftbed Sistemi, WS Sistemi ile aynı avantajlara sahiptir. Bunun yanı sıra:

- Filtre içinde geri yıkama olanağı sağlar
- Yüksek işletme kapasitesi
- Kesikli işletme için elverişlidir
- Çok düşük rejenerant ihtiyacı
- Yüksek tuz konsantrasyonlardaki sulara özellikle uygundur
- Hamsu önarıtımı optimize edilmemiş sulara uygundur.

Su kalitesine bağlı olarak (tuz konsantrasyonu, organik madde) ihtiyaç durumunda, Liftbed Sistemine, zayıf disosiye iyon değiştirici reçine için üçüncü bir bölme eklenebilir. Ayrıca, Liftbed ve WS Sistemleri beraber kullanılabilir.

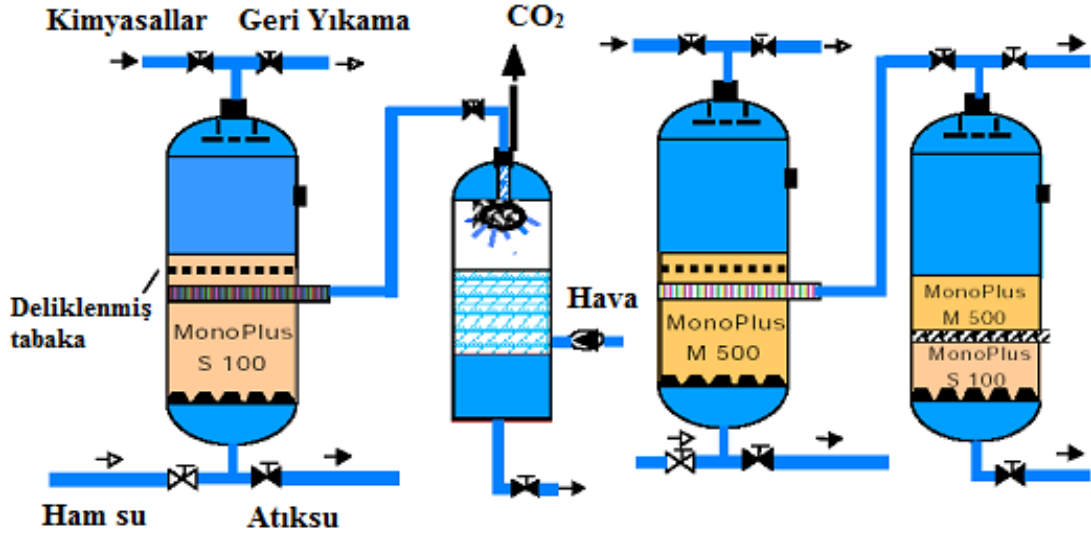
2.7.6. Rinsebed Prosesi

Rinsebed Sistemleri, çapı 2000 mm'ye kadar olan orta ölçekli ve küçük ünitelerdir. Tankın, tam orta noktasının üstünde bir kolektör sistemi mevcuttur. Arıtılmış su bu kolektör sistemi ile taşınır. Bu kolektör sisteminin hemen üstünde delikli bir levha vardır. Bu levhanın deliklerinin reçinenin geçebileceği büyüklükte olması gerekmektedir. İyon değiştirici reçine delikli levhayı örtecek şekilde tanka doldurulur. Bu levha, tankı alt aktif bölme ve üst bölme olarak ikiye böler (200–350 mm). Geri yıkama sonrasında, ufalanmış iyon değiştirici reçine tanecikleri üst bölmeye geçer. Bu tanecikler, durulama veya rejenerantın seyreltilmesi esnasında belirli iyonları adsorbe eder. Bu reçine tabakası, durulama ve seyrelme suyu için ihtiyaç duyulan yüksek kalitede suyun üretiminden sorumludur.

Rinsebed Prosesi, WS–Sistemi ile aynı avantajlara sahiptir. Bunun yanı sıra:

- Filtre içinde geri yıkama olanağı sağlar.
- Rejenerasyonda ve katyon değiştirici reçinenin durulanmasında ham su kullanılabilir.
- Anyon değiştirici reçinenin rejenerasyonunda ve durulanmasında dekatyonize su kullanılabilir.
- Küçük ve basit üniteler için kullanışlı ve uygundur.

İşletme esnasında, delikli plakanın üstündeki reçine tabakası, alt tabakadaki aktif iyon değiştirici reçineyi sabitler. Bu üst tabaka rejenerasyon esnasında aktif hale geçer ve durulamada kullanılan ham sudaki yabancı iyonları adsorbe ederek, arıtılan suyun kalite kayıplarını önemli ölçüde önler.



Şekil. 2.12: Rinsebed Prosesi

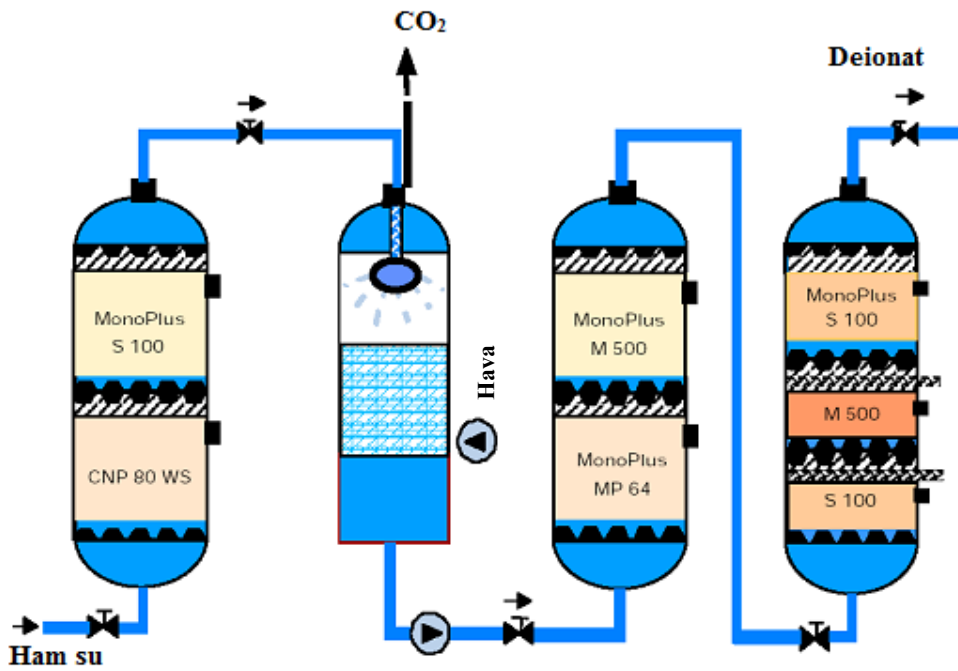
2.7.7. Multistep Prosesi

Son kullanıma bağlı olarak, Multistep Üniteleri üstüste ve nozul plakaları ile birbirinden ayrılan iki veya daha fazla bölmeden oluşur. Her bölme (en üstteki bölme dışında) bir rejenerant dağıtım kanalına sahiptir. Bu rejenerant dağıtım kanalı aynı zamanda üst üste geçmiş bölmeler arasında, rejenerant için bir drenaj işlevi görür. Rejenerasyon yukarıdan aşağıya doğrudur. Blokaj suyu ile alt bölmeler kirlilik yüklerinden korunmaktadırlar. Sistemin rejenerant ihtiyacı, Akışkan Yatak Sistemi ile aynıdır (%115–130 teori). Bu da klasik bir karma yatak ünitesinin rejenerant ihtiyacından %50 daha düşüktür. Üç bölmeli sistemlerde (Karma yatak üniteleri yerine kullanılır), tampon kation değiştirici reçine çok geniş zaman aralıklarla rejenerate edilir (>6 ay). Rejenerasyonun hemen ardından işletmeye geçilebilir (Anyon değiştirici reçinenin rejenerasyonu sonrası kalan artık NaOH kalıntıları tampon bölmeden geçerken nötralize olur), bu da sistemin durulama suyu ihtiyacını ciddi bir biçimde düşürür.

Multistep Sistemi, WS–Sistemi ile aynı avantajlara sahiptir. Bunun yanı sıra:

- Sadece bir ünite yeterlidir.
- Dealkalizasyondan demineralizasyona ve adsorbsiyona kadar yer tasarrufu sağlar.
- Yatırım bedeli düşüktür.
- Karma Yatak Ünitelerine göre daha az rejenerant ve hava harcar.
- Bölmeler ayrı olarak rejenere edilebilirler.
- Spesifik akış hızının azalıp yükselmesine ve üniteye beslenen su kalitesinde oluşabilecek değişikliklere karşı hassas değildir.
- Kolayca otomatik hale getirilebilir.

Multistep üniteleri çok yönlüdür. Bu sistem son günlerde sürekli artan bir hızla Ters Ozmoz sonrası ince arıtım (fine-polishing) ünitesi olarak kullanılmaktadır (Bayer AG, 2002).



Şekil 2.13: Multistep Prosesi Akış Şeması

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN İYON DEĞİŞTİRİCİNİN ÖZELLİKLERİ

Çalışmada kullanılan iyon değiştirici (Lewatit CNP 80) zayıf asidik özellikte olup, Bayer AG Leverkusen'den temin edilmiştir. İyon değiştiriciye ait teknik özellikler Tablo 3.1' de verilmektedir.

Tablo 3.1: Çalışmada Kullanılan İyon Değiştirici Reçinenin (Lewatit CNP 80) Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

| Fonksiyonel Grup | | Karboksilik Asit |
|-----------------------------|-----------|------------------|
| Tanecik Büyüklüğü Aralığı | mm | 0.3–1.6 |
| Etkin Tanecik Büyüklüğü | mm | 0.48 |
| Kütle Yoğunluğu (\pm %5) | g/L | 750 |
| Yoğunluk | yak., g/L | 1.19 |
| Nem Oranı | % | 45–50 |
| İşletme Sıcaklığı | maks., °C | 70 |
| pH Çalışma Aralığı | | 5–14 |

3.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASALLAR

Çalışmada kullanılan kimyasallar aşağıda liste halinde verilmiştir:

PbCl₂ (Merck)

NaOH (Aldrich)

HCl (Merck)

H₂SO₄ (Merck)

HNO₃ (Merck)

3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN CİHAZLAR VE ARAÇLAR

Çalışmada kullanılan cihazlar ve araçlar aşağıda liste halinde verilmiştir:

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi - AAS (Analyst 200 flame)

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi - AAS (Aanalyst 600 graphit-furnace)

pH metre (Thermo Electron Corporation Orion 3Star)

Fourier Transform Infrared Spektrometre (FTIR) Cihazı (Perkin Elmer Precisely Spectrum One)

Çevresel Taramalı Elektron Mikroskopisi (ESEM) cihazı (Philips XL series, XL 30 ESEM-FEG)

Peristaltik pompa (Prominent Beta/4)

Terazi (GEC AVERY)

Isıtıcı-Manyetik Karıştırıcı (VELP Scientifica)

Saf Su Cihazı (Nüve NS 108 - 8 L/h kapasiteli metalik su damlatıcı)

Ultrasaf Su Cihazı (Human Up 900 Scholar-UV, 0.2 µm Capsule filtreli)

Süzme Seti (Milipore)

Vakum Pompası (Sartorius)

Zeta Potansiyeli Cihazı (Malvern Zetasizer Nano ZS90)

0.45 µm membran filtre

Etüv (J. P. Selecta)

Bulanıklık ölçer cihazı (Cybersan Turbidimeter TB 1000)

Çalkalayıcı İnkübatör (Zhicheng ZHWY-211B)

Kolon: 2 cm çapında, 45 cm uzunluğunda, cam malzeme.

3.4. ANALİZ YÖNTEMLERİ

Bu kısımda çalışma süresince kullanılan analiz yöntemleri verilmiştir.

3.4.1. pH ve Sıcaklık

Çözeltilerin pH ve sıcaklık ölçümleri Thermo Electron Corporation Orion 3Star marka cihazda; kesikli çalışmalarda tüm numunelerde, kolon çalışmalarında ise belirli zaman aralıklarında yapılmıştır.

3.4.2. Kurşun Analizi

Kurşun analizleri, İ.Ü. İleri Analizler Laboratuvarı'nda Atomik Absorpsiyon Cihazı'nda (AAS) yaptırılmıştır. AAS, eser miktardaki metallerin (ppm ve ppb seviyesinde) kantitatif analizi için kullanılmaktadır. Öncelikle analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Standartlar hazırlanarak metalin absorbans yaptığı dalgaboyunda okuma yapılarak standart eğrisi hazırlanır.

Gözlenebilme sınırlarının ppm düzeyinde olduğu örneklerde alev ile çalışılmıştır. Havaasetilen alevi kullanılmıştır. Gerekli gözlemlenebilme sınırları ppb düzeyinde ise grafit fırın kullanılmıştır.

3.4.3. Zeta Potansiyeli Ölçümü

Zeta potansiyel, taneler arasındaki itme veya çekme değeri ölçümüdür. Zeta potansiyel ölçümü dağılma mekanizmaları ile ilgili ayrıntılı bilgi verir ve elektrostatik dağılma kontrolünün anahtarıdır. Zeta potansiyeli, Malvern Zetasizer Nano ZS90 cihazı kullanılarak Lazer Doppler velosimetri ve faz analizli ışık saçınımı metodu ile ölçülmüştür. 0.1 g iyon değiştirici reçine, pH = 2-3-4-5-6-7-8-9 değerine ayarlanmış 50 mL deiyonize su ile 25°C de 24 saat çalkalayıcı inkübatörde çalkalanmıştır. pH ayarı için 0.1 N HCl ve 0.1 N NaOH kullanılmıştır. Numuneler 5 dakika bekletildikten sonra supernatant Zeta Potansiyeli ölçümü için alınmıştır. 100 ölçümün ortalaması Zeta Potansiyeli sonucu olarak kullanılmıştır. Ölçümler sırasında uygulanan voltaj 50-150 mV arasında değişmiştir. Aynı şekilde 3 farklı konsantrasyonda (10 mg/L, 20 mg/L ve 50 mg/L) kurşun çözeltisi ile çalışma pH'sında (pH=5) Zeta potansiyelleri ölçülmüştür.

3.4.4. FTIR Analizi

FTIR karakterizasyonu, iyon değiştiricinin metal iyonu etkileşimlerini incelemek ve pik şiddetlerinin değişiminden metal iyonu-iyon değiştirici etkileşimini belirlemek için yapılmıştır. FTIR analizleri, KBr pellet metodu kullanılarak yapılmıştır. Agat havanda KBr ile öğütülen numune 200 bar basınçla preslenip tablet haline getirilmiştir. KBr görünür bölge dışında kaldığından alınan spektrum sadece numuneye aittir. Analiz sonucu, 3 taramanın ortalamasının alınmasıyla 4000-450 cm⁻¹ aralığında verilmiştir.

3.4.5. Çevresel Taramalı Elektron Mikroskopisi (ESEM) Ölçümü

Çevresel Taramalı Elektron Mikroskopisi ölçümleri reçine yüzeyindeki ve porlarındaki mikro yapılarda meydana gelen değişimleri görmek için yapılmıştır. Ölçümler, Philips XL series, XL 30ESEM-FEG marka ESEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm öncesinde reçine altın ile kaplanmıştır.

3.5. KESİKLİ İYON DEĞİŞTİRİCİ ÇALIŞMALARI

Kesikli çalışmalar için sentetik atıksuyun hazırlanmasında %99.9 saflıkta $PbCl_2$ kullanılmıştır. Uygun miktarda $PbCl_2$ ultra saf suda çözülerek 100 mg/L Pb(II) stok çözeltisi hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan çözeltiler, istenilen konsantrasyonlara uygun şekilde stok çözeltilerden seyreltme yapılarak elde edilmiştir. Çalkalama işlemi, Zhicheng marka ZHWY-211B model çalkalayıcı inkübatör kullanılarak 200 rpm devir hızı ile yapılmıştır. Tepkime kabı olarak 250 mL'lik erlenler kullanılmıştır. Kullanılan erlenlerin ağızları, çözeltilerinin buharlaşmasını önlemek amacıyla sıkı bir şekilde kapatılmıştır.

3.5.1. Uygun pH Değerinin Bulunması

İyon değiştirici ile Pb(II) iyonlarını içeren atıksuyun arasındaki etkileşim ortamın pH değerine göre değişmektedir. Kurşunun etkin bir şekilde iyon değişimi mekanizması ile uzaklaştırıldığı uygun pH değerini bulmak için pH 2-3-4-5-6-7-8-9 değerlerinde deneyler yürütülmüştür. 50 mL hacmindeki numuneler 0.1 N ve 6 N NaOH ve HCl ile pH 2-9 değerlerine ayarlanarak; iyon değiştirici eklenmeksizin ve 0.05 g iyon değiştirici ilavesi ile 25°C sıcaklık ve 200 rpm devir hızı ile 360 dakika çalkalanmışlardır. Süzme işleminden sonra pH ve sıcaklık değerleri laboratuvarımızda ölçülmüş ve plastik numune kaplarına alınarak Pb tayinleri yapılmak üzere İ.Ü. İleri Analizler Laboratuvarı'na götürülmüştür.

3.5.2. Uygun Temas Süresinin Bulunması

50 mL hacminde 20 mg/L Pb(II) konsantrasyonundaki (pH = 5.45) numuneler, 3 farklı iyon değiştirici miktarı ile (0.03-0.05-0.1 g) değişik temas sürelerinde (5-420 dakika),

25°C sıcaklık ve 200 rpm devir hızı ile çalkalanmışlardır. 0.45 µm membran filtreden süzme işleminden sonra numunelerin pH değerleri ölçülmüş ve plastik numune kaplarına alınarak Pb tayinleri yapılmak üzere İleri Analizler Laboratuvarı'na götürülmüştür.

3.5.3. Uygun İyon Değiştirici Miktarının Bulunması

50 mL hacmindeki numuneler 0.01–0.02–0.03–0.04–0.05–0.06–0.075–0.1 g iyon değiştirici miktarları ile 25° C sıcaklık ve 200 rpm devir hızında çalkalanmışlardır. 0.45 µm membran filtreden süzme işleminden sonra numunelerin pH değerleri ölçülmüş ve plastik numune kaplarına alınarak Pb tayinleri yapılmak üzere İleri Analizler Laboratuvarı'na götürülmüştür.

3.5.4. Başlangıç Konsantrasyonunun ve Temas Süresinin İyon Değişimine Etkisi

Başlangıç konsantrasyonunun temas süresine bağlı olarak iyon değişimi mekanizmasına etkisini incelemek üzere 5 farklı konsantrasyonda hazırlanan sentetik Pb(II) çözeltileri (5–50 mg/L), optimum iyon değiştirici miktarı ile farklı temas sürelerinde (5–420 dakika), 25°C sıcaklık ve 200 rpm devir hızı ile çalkalanmışlardır. 0.45 µm membran filtreden süzme işleminden sonra numunelerin pH değerleri ölçülmüş ve plastik numune kaplarına alınarak Pb tayinleri yapılmak üzere İleri Analizler Laboratuvarı'na götürülmüştür.

3.5.5. Sıcaklığın İyon Değişimine Etkisi

Kurşunun ticari iyon değiştirici ile gideriminde sıcaklığın etkisini incelemek üzere 50 mg/L Pb(II) konsantrasyonundaki sentetik çözeltiler optimum iyon değiştirici miktarı 0.05 g ile farklı temas sürelerinde (5–420 dakika), 15–45°C (288–318 K) sıcaklık ve 200 rpm devir hızı ile çalkalanmışlardır. 0.45 µm membran filtreden süzme işleminden sonra numunelerin pH değerleri ölçülmüş ve plastik numune kaplarına alınarak Pb tayinleri yapılmak üzere İleri Analizler Laboratuvarı'na götürülmüştür. Analiz sonuçlarından Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°)'deki değişimler (298–318 K) hesaplanmıştır.

3.5.6. İzoterm ve Kinetik Çalışmaları

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında (5–10–20–30–40–50 mg/L) 50 mL hacmindeki atıksu numuneleri, farklı sıcaklıklarda (25–35–45°C) 0.05 g iyon değiştirici ile dengeye ulaşma süresinde (360 dk) 200 rpm de çalkalanmışlardır. Süzme işleminden sonra numunelerin pH değerleri ölçülmüş ve plastik numune kaplarına alınarak Pb tayinleri yapılmak üzere İleri Analizler Laboratuvarı'na götürülmüştür.

İyon değişiminin Freundlich, Langmuir, Tempkin, Redlich-Peterson, Dubinin Radushkevich ve Koble Corrigan izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır.

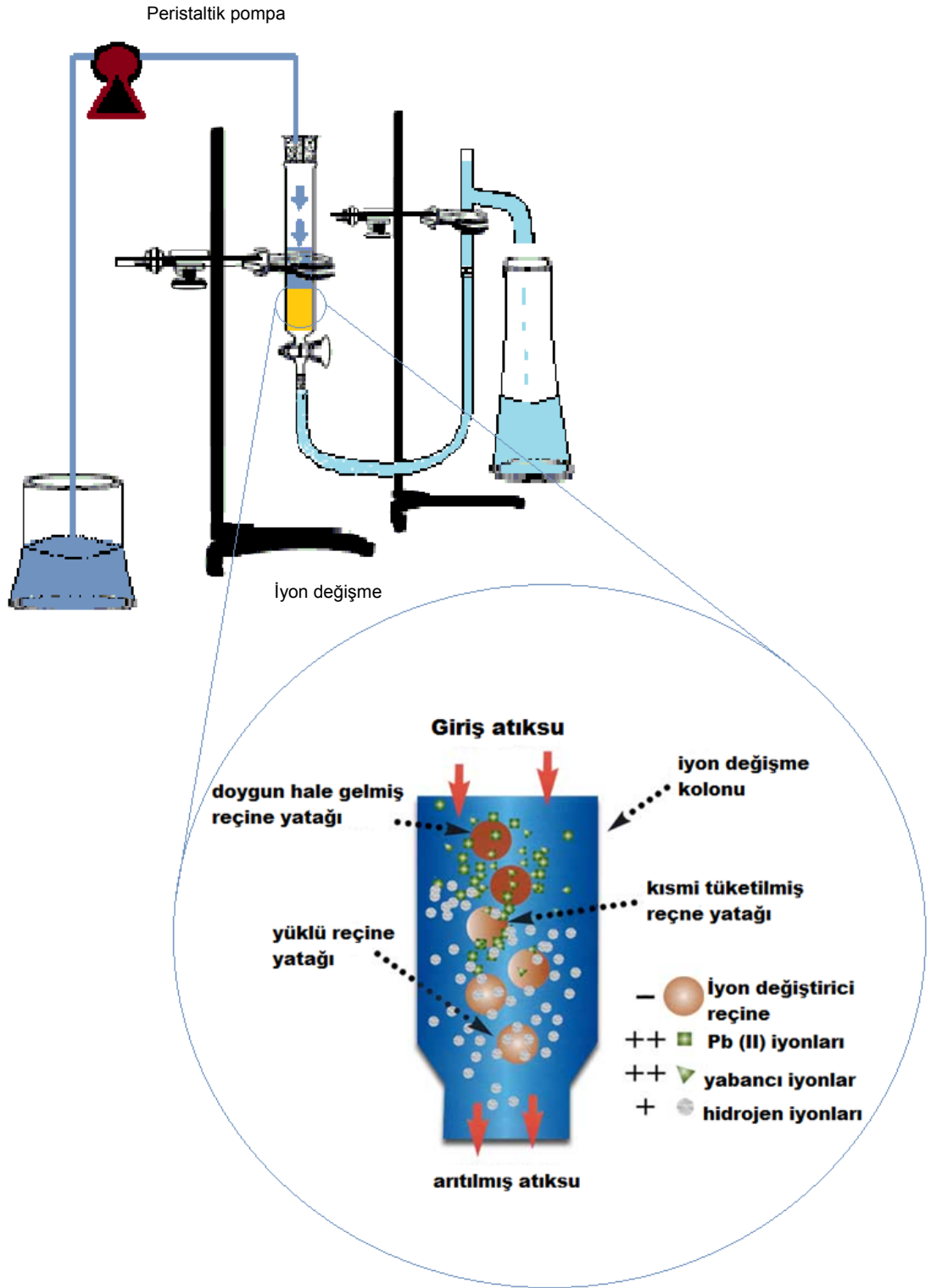
Etkin mekanizmaların belirlenmesi ve hız sınırlayıcı aşamanın tahmin edilmesi için reaksiyon esaslı kinetik modeller (Lagergren Yalancı Birinci Derece ve Yalancı İkinci Derece Tip 1-5) ve difüzyon esaslı modeller (Partikül dışı difüzyon, Weber-Morris partikül içi difüzyon, por ve yüzey kütle difüzyonu) kullanılmıştır. Farklı başlangıç konsantrasyonları (5–10–20–30–40–50 mg/L) ve farklı sıcaklıklar (25–35–45°C) için farklı temas sürelerinde (5–360 dakika) kinetik incelenmiştir.

3.6. KESİKSİZ İYON DEĞİŞTİRİCİ ÇALIŞMALARI

Kolon çalışmaları, bir akü firmasından temin edilen gerçek atıksuyun kurşun konsantrasyonu (4.5 mg/L) esas alınarak hazırlanmış sentetik atıksu ile gerçekleştirilmiştir. Uygun miktarda PbCl(II) ultra saf suda çözülerek 90 mg/L Pb(II) stok çözeltisi hazırlanmıştır. Deneylede kullanılan 4.5 mg/L konsantrasyonundaki çözeltiler (pH=5.5) stok çözeltiliden seyreltme yapılarak elde edilmiştir.

3.6.1. Çalışma Düzenegi

Çalışmada kullanılan laboratuvar ölçekli sistemin şematik görüntüsü Şekil 3.1'de verilmiştir. Sistem içinde 2 cm çapında ve 45 cm yüksekliğinde cam malzemeden yapılmış bir kolon yer almaktadır. Kolon çıkışı ağzına hortum takılarak sifon yapacak şekilde yukarı alınmış ve bir T-parçası oluşturacak biçimde yerleştirilmiştir. Atıksu, pompa ile beslenmiştir.



Şekil 3.1: Deneş düzeneğinin şematik gösterimi.

3.6.2. Yükleme

İyon değiştirici reçine (3 g) destile su içerisinde bir gece boyunca bekletilerek iyice ıslatıldıktan sonra kolona doldurulmuştur. Doldurma işleminden sonra reçine yatağında hava kabarcıkları kalma ihtimaline karşı destile su ile yıkama yapılmıştır. Bu şekilde iyon değiştirici reçine düzgün bir şekilde yerleştirilmiştir. Tüm bu işlemler sırasında filtre yatağının üzerinde yaklaşık 2 cm'lik bir su yüksekliği kalmasına dikkat edilmiştir.

Sentetik atıksu ile yükleme, $v = 3$ m/h ve 5 m/h olmak üzere 2 farklı akış hızı ile geręekleřtirilmiřtir. Boş yatak temas süresi (EBCT) farklı akış hızları için sırasıyla 0.43 ve 0.25 dakikadır. Hem iyon değiştiricinin işletme pH aralığı hem de çökelme dikkate alınarak pH= 5 olarak seçilmiştir.

Reçine belirlenen kırılma noktasına ulaşıncaya kadar kolon ıkışından periyodik olarak numune alınarak pH ölçümleri yapılmış ve plastik numune kaplarına alınarak Pb tayinleri yapılmak üzere İleri Analizler Laboratuvarı'na götürölmüştür. Analiz sonuçları ile kırılma eğrileri çizilmiştir.

3.6.3. Yıkama

Reçine, kolon içinde ters yıkama zorlukları nedeniyle kolondan bir behere boşaltılarak ultra saf su ile yıkanıp; dikkatle tekrar kolona doldurulmuştur.

3.6.4. Rejenerasyon

Rejenerasyon çözeltisi olarak %4'lük H_2SO_4 kullanılmıştır. Rejenerasyon, düz akım prensibine uygun olarak $v=2$ m/h akış hızı ile yapılmıştır. Rejenerasyon işleminden sonra iyon değiştirici reçine, 10 BV ultra saf su ile yıkanmıştır.

3.6.5. Rejenerasyon Sonrası Yükleme

Rejenerasyon sonrasında iyon değiştirici kolonu aynı deney koşullarında (yükleme konsantrasyonu, hız ve pH) işletilerek belirlenen kırılma noktasına ulaşıncaya kadar kolon ıkışından periyodik olarak numune alınmıştır. Numunelerde pH ölçümleri yapılmış ve plastik numune kaplarına alınarak Pb tayinleri yapılmak üzere İleri Analizler Laboratuvarı'na götürölmüştür. Analiz sonuçları ile kırılma eğrileri çizilerek rejenerasyon sonrası kapasite kayıpları incelenmiştir.

3.7. KESİKLİ ÇALIŞMALARDA KULLANILAN TERMODİNAMİK HESAPLAMALAR

Katılar üzerinde çeşitli maddelerin adsorbsiyonu, geniş yüzeylerinden dolayı artan serbest yüzey enerjisi nedeniyle meydana gelmektedir. Termodinamiğin ikinci yasasına göre bu enerji azalmak zorundadır. Bu hal, yabancı maddelerin adsorbsiyonu neticesinde yüzey geriliminin azalması ile gerçekleşir. Adsorbsiyon termodinamiğinde adsorbsiyon sırasındaki entalpi, entropi ve serbest enerji değişimi belirlenir ve yorumlanır (Ayar, 2009).

Termodinamik parametreler; entalpi (ΔH°), entropi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) aşağıdaki denklemlerle hesaplanır:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (3.1)$$

Burada R gaz sabiti, K_c denge sabiti ve T Kelvin cinsinden sıcaklıktır. K_c (3.2) nolu denklemden hesaplanır. C_{Ae} kurşun iyonlarının denge halinde iyon değiştiricide tutulan kısmı (mg/L) ve C_{Se} çözültide kalan kısmıdır (mg/L).

$$K_c = \frac{C_{Ae}}{C_{Se}} \quad (3.2)$$

Standart entalpi ve entropi aşağıda verilen Van't Hoff denklemi ile tahmin edilebilir. $1/T - \ln K_c$ grafiğinden elde edilen doğrunun eğiminden entalpi (ΔH°); doğrunun kestiği noktadan entropi (ΔS°) bulunur (Dizge ve diğ., 2009).

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H_{id}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.3)$$

3.8. KESİKLİ ÇALIŞMALARDA KULLANILAN İZOTERM MODELLERİ

İzoterm, iyon değiştirici tarafından tutulan madde miktarı ile sıvı içerisinde çözülmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkinin açıklanmasında

kullanılmaktadırlar. İzotermilerin deneysel sonuçlarının açıklanması için iki veya üç parametrelili modeller geliştirilmiştir.

Kesikli sistemde (batch) iyon değiştirici ile atıksuyun belirli bir süre çalkalayıcı inkübatörde çalkalanmasından sonra iyon değiştirici tarafından değiştirilen iyon miktarı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır:

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{W} \quad (3.4)$$

Burada q_e birim iyon değiştirici tarafından tutulan kurşun miktarını (mg/g), C_0 başlangıç kurşun konsantrasyonunu (mg/L), C_e Pb(II) denge konsantrasyonunu (mg/L), V deneyde kullanılan çözelti miktarını (L), W deneyde kullanılan iyon değiştirici miktarını (g) ifade etmektedir.

Giderim yüzdesi, R ise kesikli deneylerden aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$R = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \right] 100 \quad (3.5)$$

3.8.1. Freundlich İzotermi

Freundlich Modeli, sorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için tanımlanmıştır. İki parametrelili bir model olan Freundlich izotermi, seyreltik çözeltiler ve dar konsantrasyon aralıkları için uygundur. İzoterm denklemi aşağıdaki gibidir:

$$q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (3.6)$$

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

C_e = Denge, sorplanmadan çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

K_f = Freundlich sabiti

n = Freundlich sabiti.

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen eşitlik aracılığıyla $\log q_e$ 'e karşı $\log C_e$ grafiği çizilerek izoterm elde edilir. Grafiğin y eksenini kesim noktası K_f 'i, eğimi n 'i verir. n , sorpsiyon şiddetini gösteren sorpsiyon derecesi olup K_f ; sıcaklığa, adsorbana ve sorplanan bileşiğe bağlı olarak sorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren sorpsiyon sabitidir. n , sıfıra ne kadar yakın bir değer olursa yüzey o kadar heterojen bir yapıya sahiptir.

3.8.2. Langmuir İzotermi

İki parametrelili Langmuir Modeli'ne göre, adsorban yüzeyinde sabit sayıda aktif sorpsiyon merkezi vardır. Bu merkezlerin hepsi aynı enerji düzeyindedir ve sorplanan bileşenler adsorban yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluşturur. Bu izotermde,

- 1) Sorpsiyonun yüzeydeki tek bir madde tabakası ile sınırlı olduğu,
- 2) Sorplanan maddelerin katı yüzeyinde hareket etmediği,
- 3) Sorpsiyon entalpisinin bütün moleküller için aynı olduğu varsayılmaktadır.

Langmuir izoterm eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$q_e = \frac{Q^0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3.7)$$

K_L = Sorbantın sorptivitesine bağlı olan bir sabit (L/mg).

Q^0 = Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, sorbanın birim ağırlığı başına sorplanan bileşen miktarı (mg/g)

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla iki denklem elde edilebilir. Eşitlik 3.8 ile Langmuir Tip 1 modeli ifade edilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q^0} + \frac{1}{K_L Q^0} \quad (3.8)$$

Elde edilen (3.8) eşitliği aracılığıyla C_e/q_e e karşı C_e grafiği çizilerek Langmuir Tip 1 izotermi elde edilmiş olur. Grafiğin y eksenini kesim noktası $1/K_L Q^0$, eğimi $1/Q^0$ 'i

verir. Özellikle tek tabakalı sorpsiyonun meydana geldiği heterojen sorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Sorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3.9)$$

Tablo 3.2: R_L değerleri

| R_L Değerleri | İzoterm Tipi |
|-----------------|-------------------|
| $R_L > 1$ | Elverişli Olmayan |
| $R_L = 1$ | Lineer |
| $0 < R_L < 1$ | Elverişli |
| $R_L = 0$ | Tersinmez |

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{K_L Q^0} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (3.10)$$

Elde edilen (3.10) eşitliği aracılığıyla $1/q_e$ 'e karşı $1/C_e$ grafiği çizilerek Langmuir Tip 2 izoterm elde edilmiş olur. Grafiğin y eksenini kesim noktası $1/Q^0$ 'ı, eğimi $1/K_L Q^0$ 'ı verir.

3.8.3. Tempkin izotermi

Tempkin modeli iki parametrelidir olup aşırı seyreltik ve yüksek konsantrasyonlar için uygun değildir. Tabakadaki tüm moleküllerin sorpsiyon ısısının (sıcaklığın fonksiyonu olarak) kaplanmayla lineer olarak azaldığını kabul eder. Bu modelin geçerli olduğu sistemlerde sorpsiyon ısısındaki düşüş logaritmik değil lineerdir.

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln(AC_e) \quad (\text{Lineer olmayan form}) \quad (3.11)$$

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln A + \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln C_e \quad (\text{Lineer form}) \quad (3.12)$$

Burada A, Tempkin izoterm sabiti ve b_T , sıcaklığa bağlı sabit olup q_e ye karşı $\ln C_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından bulunur.

3.8.4. Dubinin-Radushkevich İzotermi

Genellikle heterojen bir yüzeyde Gauss enerji dağılımı ile sorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için kullanılan sıcaklığa bağlı, iki parametrelili bir modeldir. Karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için uygundur. Model genellikle metal iyonlarının kimyasal ve fiziksel sorpsiyonunu ayırt etmek için Polanyi potansiyelini (ε) ve sorpsiyon enerjisini (E) (Eşitlik 3.16 ve 3.17) kullanır (Dubinin, 1960). $\ln q_e$ değerinin, $RT \ln(1+1/C_e)$ (veya ε^2) değerine göre değişimi grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla Q_D ve B_D sabitlerinin değerini verecektir.

$$q_e = Q_D \exp(B_D \varepsilon^2) \quad (\text{Lineer olmayan form}) \quad (3.13)$$

$$\ln Q_e = \ln Q_D - B_D \varepsilon^2 \quad (\text{Lineer form}) \quad (3.14)$$

$$\ln Q_e = \ln Q_D - 2B_D RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{Lineer form}) \quad (3.15)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (3.16)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad (3.17)$$

Q_D : Maksimum kapasite, mol/g

B_D : İzoterm sabiti, mol²/kJ²

ϵ : Polanyi potansiyeli

E : Sorpsiyon enerjisi, kJ/mol

R : Gaz sabiti (8.314 J/molK)

T : Mutlak sıcaklık, K

3.8.5. Redlich Peterson İzotermi

Üç parametrelili bir model olan Redlich Peterson, homojen ve heterojen sistemlere uygulanabilmektedir. Ancak genellikle heterojen sistemlerde uygun sonuçlar elde edilir. İdeal bir tek tabakalı sorpsiyonu ifade etmemektedir. $\ln((K_R C_e/q_e)-1)$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe dökülmesi ile elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\ln a_R$ 'i ve eğimi de β 'i vermektedir.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (\text{Lineer olmayan form}) \quad (3.18)$$

$$\ln\left(K_R \frac{C_e}{Q_e} - 1\right) = \ln a_R + \beta \ln C_e \quad (\text{Lineer form}) \quad (3.19)$$

a_R = Redlich Peterson izoterm sabiti (L/mmol^{1-1/β})

K_R = Redlich Peterson izoterm sabiti (L/g)

β = Redlich Peterson üssü

β üssü, 0–1 arasında bir değer alır. Yüksek konsantrasyonda ($\beta=1$) eşitlik ideal Langmuir modeline indirgenir:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e} \quad (3.20)$$

Düşük konsantrasyonda ($\beta=0$) ise eşitlik Henry Kanununa dönüşür:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R} \quad (3.21)$$

3.8.6. Koble-Corrigan İzotermi

Üç parametrelili bir izoterm modeli olup, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini birlikte ifade eder. $1/q_e$ değerinin, $1/C_e^\alpha$ değerine göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla K_K ve a_K sabitlerinin değerini verecektir. Modelin geçerli olması için $\alpha > 1$ olmalıdır.

$$q_e = \frac{K_K C_e^\alpha}{1 + a_K C_e^\alpha} \quad (\text{Lineer olmayan form}) \quad (3.22)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_K} \frac{1}{C_e^\alpha} + \frac{a_K}{K_K} \quad (\text{Lineer form}) \quad (3.23)$$

(Perez ve diğ., 2007; Foo ve Hameed, 2010; Sontheimer ve diğ., 1985; Tien, 1994; McKay, 1996; Akgün, 1999; Demircan, 2001; Çakmak, 2006)

3.9. KESİKLİ ÇALIŞMALARDA KULLANILAN KİNETİK HESAPLAMALAR

İyon değişimi ve sorpsiyon mekanizmalarının kinetik çalışmalarla belirlenmesi tasarım için oldukça önemlidir. Etkin mekanizmaların belirlenmesi ve hız sınırlayıcı aşamanın tahmin edilmesi uygun tasarım amaçları için dikkate alınması gereken faktörlerdir. İyon değişimi prosesinde iyonların transferi, sınır tabakası difüzyonu (dış kütle transferi) veya tanecik içi difüzyon (porların içine kütle transferi) ya da her ikisi ile birlikte karakterize edilir. Bir iyon değiştirici reçine ile kurşun giderimi heterojen bir reaksiyondur ve aşağıdaki basamakları içerir:

- Kurşun iyonlarının sulu çözeltiden iyon değiştirici taneciğini çevreleyen sıvı film tabakasına difüzyonu
- Kurşun iyonlarının iyon değiştirici taneciğini çevreleyen sıvı film tabakasının içinden reçine yüzeyine difüzyonu (sıvı-film difüzyonu)
- Kurşun iyonlarının reçine kanallarının içine tanecik içi difüzyonu (taneciğin içindeki difüzyon)
- Katyonik değişim (reaksiyon hızı) (Hamdoui, 2009).

Sorpsiyon kinetikleri metal iyonunun alıkonma hızını tanımlar. Bu hız metal iyonunun katı-sıvı arayüzeyinde kalış süresini kontrol eder (Kumar, G. ve diğ., 2007). Çalışmada kurşun iyonunun reçineye sorpsiyonunun kinetiği farklı kinetikler ve difüzyon modelleri ile incelenmiştir.

3.9.1. Reaksiyon esaslı kinetik modeller

Katı/sıvı karışımlarında gerçekleşen prosesleri açıklamak için reaksiyon esaslı kinetik modeller Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeli kullanılmıştır.

3.9.1.1. Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik

Birinci derece reaksiyon hızını temel alarak Lagergren tarafından geliştirilen kinetik modelidir. $\log(q_e - q_t)$ değerinin, zamana karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla k_1 ve q_e değerlerini vermektedir.

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3.24)$$

k_1 : Hız sabiti (1/dk)

q_e : dengedeki sorplanmış madde miktarı (mg/g)

q_t : herhangi bir t zamanındaki sorplanmış madde miktarı (mg/g)

t: zaman (dk)

3.9.1.2. Tip 1 Yalancı İkinci Derece Kinetik

t/q_t değerinin, zamana karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktasından sırasıyla q_e ve k_2 değerleri elde edilmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (3.25)$$

İkinci derece hız sabiti, k_2 (1/dk), başlangıç sorpsiyon hız sabitini, h (mg/g dk), elde etmek için kullanılır:

$$h = k^2 \cdot q_e \quad (3.26)$$

3.9.1.3. Tip 2 Yalancı İkinci Derece Kinetik

$1/q_t$ değerinin, $1/t$ e karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktasından k_2 ve q_e değerleri elde edilmektedir.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \left(\frac{1}{k_2 q_e^2} \right) \left(\frac{1}{t} \right) \quad (3.27)$$

3.9.1.4. Tip 3 Yalancı İkinci Derece Kinetik

$1/t$ değerinin, $1/q_t$ e karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktasından k_2 ve q_e değerleri elde edilmektedir.

$$\frac{1}{t} = \frac{k_2 q_e^2}{q_t} - \frac{k_2 q_e^2}{q_e} \quad (3.28)$$

3.9.1.5. Tip 4 Yalancı İkinci Derece Kinetik

q_t/t değerinin, q_t e karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktasından k_2 ve q_e değerleri elde edilmektedir.

$$\frac{q_t}{t} = k_2 q_e^2 - \frac{k_2 q_e^2}{q_e} (q_t) \quad (3.29)$$

3.9.1.6. Tip 5 Yalancı İkinci Derece Kinetik

$1/(q_e - q_t)$ değerinin, zamana karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktasından k_2 ve q_e değerleri elde edilmektedir.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2(t) \quad (3.30)$$

3.9.2. Difüzyon esaslı kinetik modeller

Difüzyon esaslı kinetik modeller (partikül dışı difüzyon modeli, Weber-Morris partikül içi difüzyon modeli ve por ve yüzey kütle transfer difüzyon modeli) iyon değiştirmede reaksiyonun hızını belirlemede kullanılmıştır.

3.9.2.1. Partikül dışı difüzyon

Partikül dışı difüzyon katsayısı k_f , $\ln C_t/C_0$ değerinin zamana karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle elde edilmektedir.

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_f \frac{A}{V} (t) \quad (3.31)$$

$$\frac{A}{V} = 3 \frac{m}{\delta d} \quad (3.32)$$

C_t = t zamanında çözeltideki madde konsantrasyonu

k_f = başlangıç partikül dışı kütle transfer katsayısı

A = toplam tanecik alanı (cm^2)

V = toplam çözelti hacmi (L)

d = iyon değiştiricinin ortalama tanecik çapı (cm)

δ = iyon değiştiricinin yoğunluğu (g/cm^3)

3.9.2.2. Weber-Morris Partikül İçi Difüzyon

Partikül içi difüzyon modelinin hız sabitleri Weber ve Morris (1963) tarafından verilen aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenebilmektedir. Weber – Morris modeline göre; partikül içi difüzyon gerçekleşiyorsa, $t^{1/2}$ değerleri q değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru elde edilir. Bu durumda partikül içi difüzyon, hız belirleyici basamaktır.

$$q_t = k_t (t)^{1/2} \quad (3.33)$$

k_t , partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g.dk}^{0,5}$).

3.9.2.3. Por ve yüzey kütle difüzyonu

Por ve yüzey kütle difüzyonu, t zamanındaki ve denge zamanındaki tutulan birim kurşun miktarını esas alır. Eşitlik 3.33 kullanılarak $-\log(1-(q_t/q_e)^2)$ değerinin zamana karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle por ve yüzey difüzyonunun toplamı (D) belirlenecektir. Por ve yüzey kütle difüzyonunda iyon değiştiricinin ortalama tanecik çapı (d) etkin rol oynamaktadır (Dizge ve diğ., 2009; Ayar, 2009; Ho ve McKay, 1998; Fu ve Viraraghavan, 2000; Kumar P., ve diğ., 2005, Kumar V., ve Sivanesan, 2006;)

$$-\log\left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right) = \frac{4\pi^2 D}{2.3d^2} (t) \quad (3.34)$$

Partikül içi ve partikül dışı difüzyon katsayıları hesaplandıktan sonra Biot Sayısı (B_N) aşağıdaki gibi hesaplanacaktır:

$$B_N = k_f \frac{d}{D} \quad (3.35)$$

Biot Sayısı, yüzey difüzyonunun dış difüzyona olan etkisi hakkında bilgi veren bir kriterdir. Biot sayısının 100 den büyük bulunduğu sistemlerde proste esas olarak partikül içi difüzyon mekanizmasının baskın olduğu kabul edilmektedir (Guibal ve diğ., 1998).

3.10. KESİKSİZ ÇALIŞMALARDA KULLANILAN HESAPLAMALAR

Sabit yatak kapasitesini belirlemek amacıyla kırılma noktası olarak sıklıkla giriş konsantrasyonunun %10 veya %50 i seçilmektedir (Taty-Costodes ve diğ., 2005). Bu çalışmada yükleme, çıkış konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonun %10 una ulaşana kadar devam ettirilmiştir. Kırılma noktasındaki yatak kapasitesi (q_b) aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir (Taty-Costodes ve diğ., 2005):

$$q_b = \frac{Q_v t_{10\%} C_0}{m_c} \quad (3.36)$$

$t_{10\%}$: çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonunun %10 una ulaştığı süre (dk)

Q_v : çıkış akış hızı (L/dk)

m_c : adsorban miktarı (g).

İyon değişimi mekanizmasının modellenmesi için kullanılan iki ana parametre temas süresi veya boş yatak temas süresi (EBCT) ve iyon değiştirici kullanım hızıdır (AUR). Sabit yükleme hızı, kirlilik konsantrasyonu ve iyon değiştirici özellikleri için bu iki parametre sistemin yatırım ve işletme maliyetlerini belirler. Sırasıyla Eşitlik 3.37 ve 3.38 ile AUR ve EBCT elde edilmektedir (Malkoç ve Nuhoglu, 2006):

$$AUR = \frac{\text{iyon değiştirici reçine miktarı (g)}}{\text{Kırılma noktasına kadar arıtılmış su hacmi (L)}} \quad (3.37)$$

$$EBCT = \frac{\text{iyon değiştirici reçine hacmi (mL)}}{\text{akış hızı (mL/dk)}} \quad (3.38)$$

3.11. REGRESYON ANALİZLERİ

İzoterm ve kinetik çalışmalarında kullanılan tüm modellerin kıyaslanmasında Microsoft Excel yazılımında hesaplanan regresyon katsayısı (R^2) ve ortalama yüzde hata ($\% \varepsilon$) kullanılmıştır. Ortalama yüzde hata aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\% \varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{|q_{e,i,den} - q_{e,i,hes}|}{q_{e,i,den}}}{N} \cdot 100 \quad (3.39)$$

Burada N, analiz sayısı; “den” ve “hes” deneysel ve hesaplanmış q_e değerlerini ifade etmektedir (Aksu ve Kabasakal, 2004).

4. BULGULAR

Kurşunun zayıf asidik bir iyon değiştirici ile gideriminin incelendiği tezde çalışmalar kesikli ve kesiksiz olmak üzere iki kısımda yürütülmüştür.

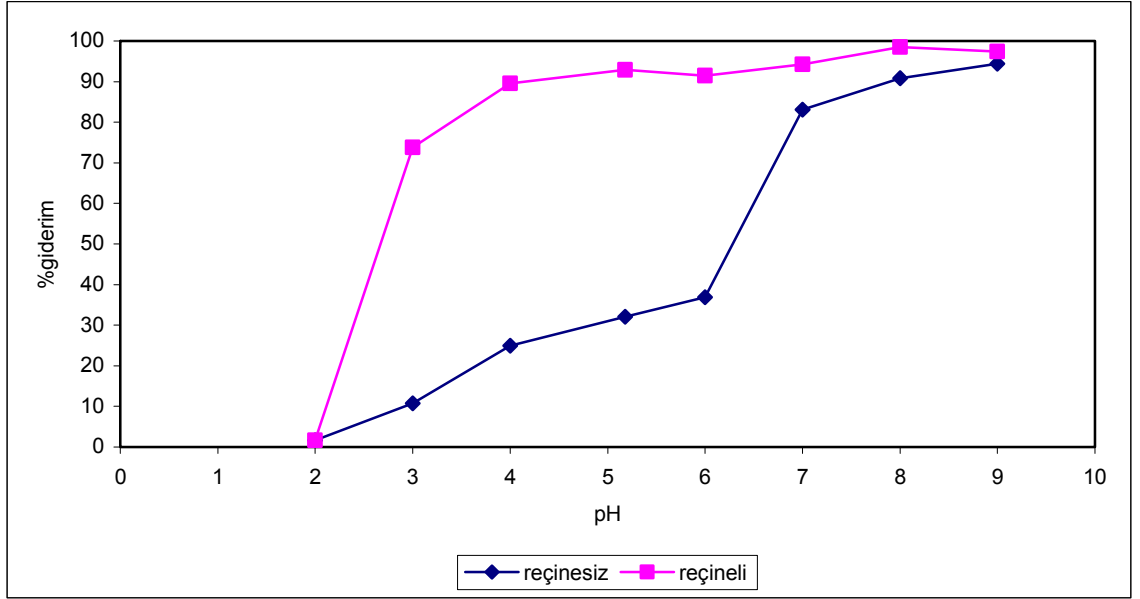
4.1. KESİKLİ ALIşMALAR

4.1.1. Atıksudan Kurşun Giderimine pH Etkisi

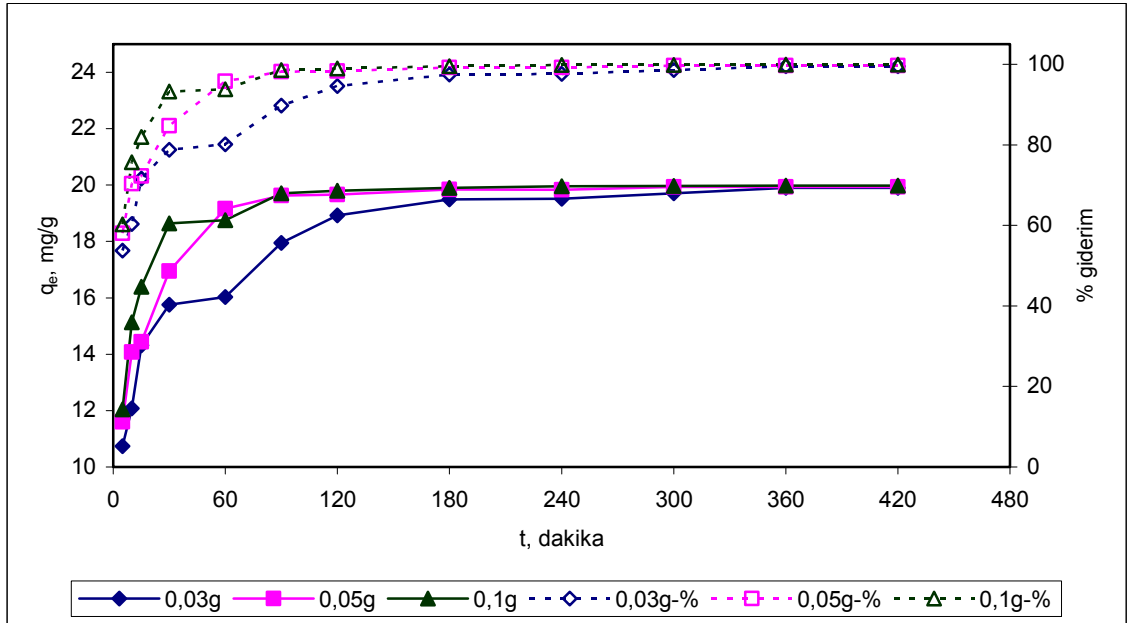
pH etkisi, iyon değiştirici eklenmeksizin ve 0,1 g iyon değiştirici ilavesi ile pH 2–3–4–5–6–7–8–9 değerlerinde incelenmiştir. Kurşun gideriminde pH nın etkisinin araştırılmasında amaç, çökeltme ile giderimin ne kadar etkili olduğunun belirlenmesidir. Sonuçlar, Şekil 4.1’de verilmiştir. pH 2 de hemen hemen hiç kurşun giderimi elde edilememiştir. pH 3 ten sonra her iki proseste de giderim yüzdeleri pH arttıça artmıştır. pH 6 dan sonra kurşun gideriminde iyon değişimi prosesinden daha çok çökeltmenin etkin olduğu açıkça görülmektedir. Çalışmada iyon değişimi ile kurşun giderimi amaçlandığı için iyon değişimi ile en yüksek gideriminin elde edildiği pH değerinde çalışılmalıdır. pH 4 ve 5 denemeleri arasındaki fark oldukça düşüktür. Ancak zayıf asidik iyon değiştirici reçinenin çalışma aralığı pH 5 – 14 olduğundan çalışmanın devamında pH = 5 tercih edilmiştir.

4.1.2. Uygun Temas Süresinin Bulunması

20 mg/L konsantrasyonundaki (pH = 5) numuneler, 3 farklı iyon değiştirici miktarı ile (0.03–0.05–0.1 g) değişik temas sürelerinde çalkalayıcıda 200 rpm hızla T = 25 °C de çalkalanmıştır. Birim iyon değiştirici reçine tarafından tutulan kurşun miktarının (q) zamanla değişimi ve giderim yüzdeleri Şekil 4.2’de verilmiştir. 0.03 g iyon değiştirici ilavesi söz konusu olduğunda iyon değişiminin büyük bir kısmı 120 – 180 dakika arasında tamamlanmıştır. 0.05 g ve 0.1 g iyon değiştirici miktarlarında ise reaksiyonun büyük bir kısmının 90 – 120 dakikada tamamlandığı görülmüştür. Her üç iyon değiştirici miktarı için de dengeye ulaşma süresi 300 dakika olup çalışmanın devamında kesinlik açısından uygun temas süresi olarak 360 dakika olarak alınmıştır.



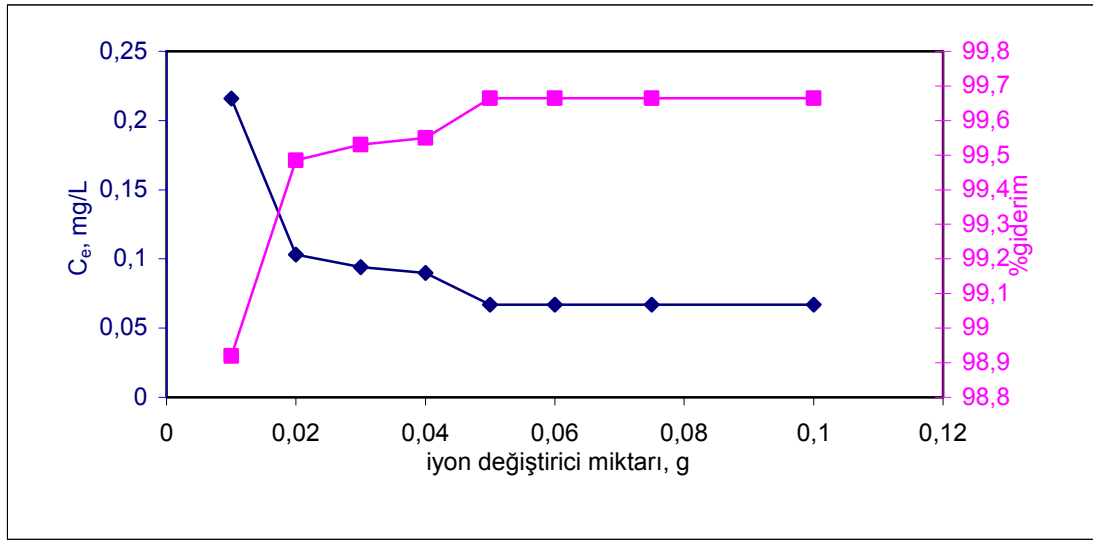
Şekil 4.1: İyon değiştirici ile kurşun gideriminde pH etkisi



Şekil 4.2: Birim iyon değiştirici tarafından tutulan kurşun miktarının zamanla değişimi ve giderim yüzdeleri

4.1.3. Uygun İyon Değiştirici Miktarının Bulunması

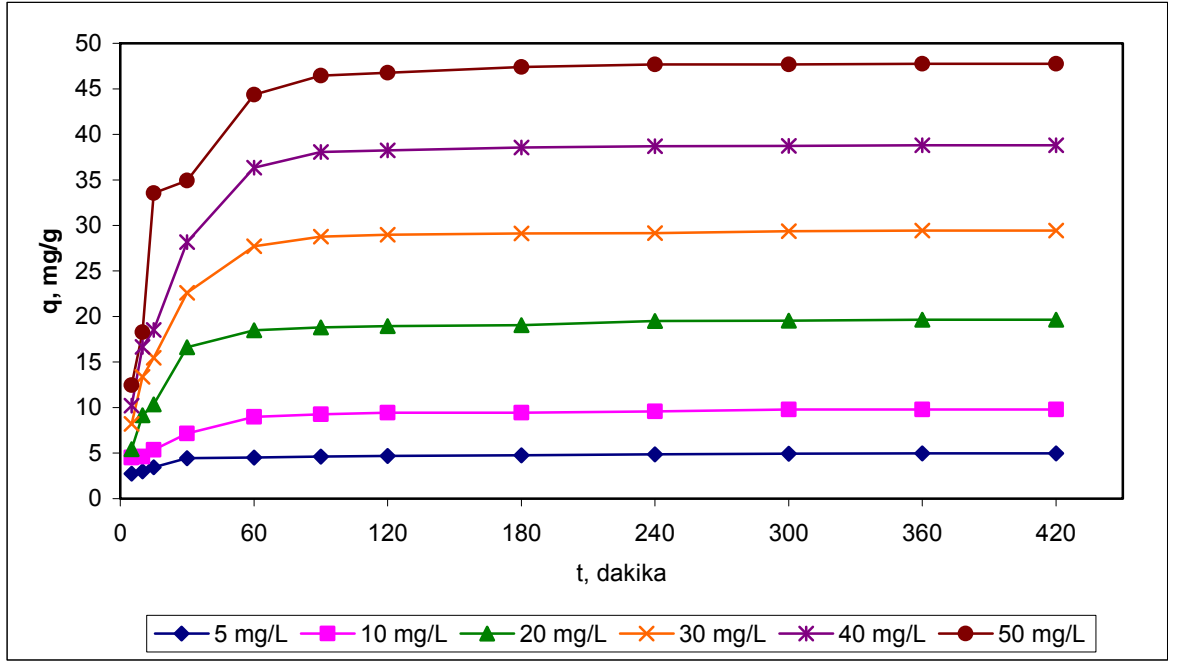
50 mL numune, 0.01–0.02–0.03–0.04–0.05–0.06–0.075–0.1 g iyon değiştirici miktarları ile ($L/M = 0.5 - 5$) çalkalayıcıda 200 rpm hızla $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de çalkalanmıştır. Giderim verimi (%) ve iyon değiştirici miktarı arasında çizilen grafik Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Şekil 4.3 de görüldüğü gibi 0.05 g iyon değiştirici miktarından sonra giderimlerde belirgin bir değişiklik olmadığı için uygun iyon değiştirici miktarı 0.05 g olarak alınmıştır.



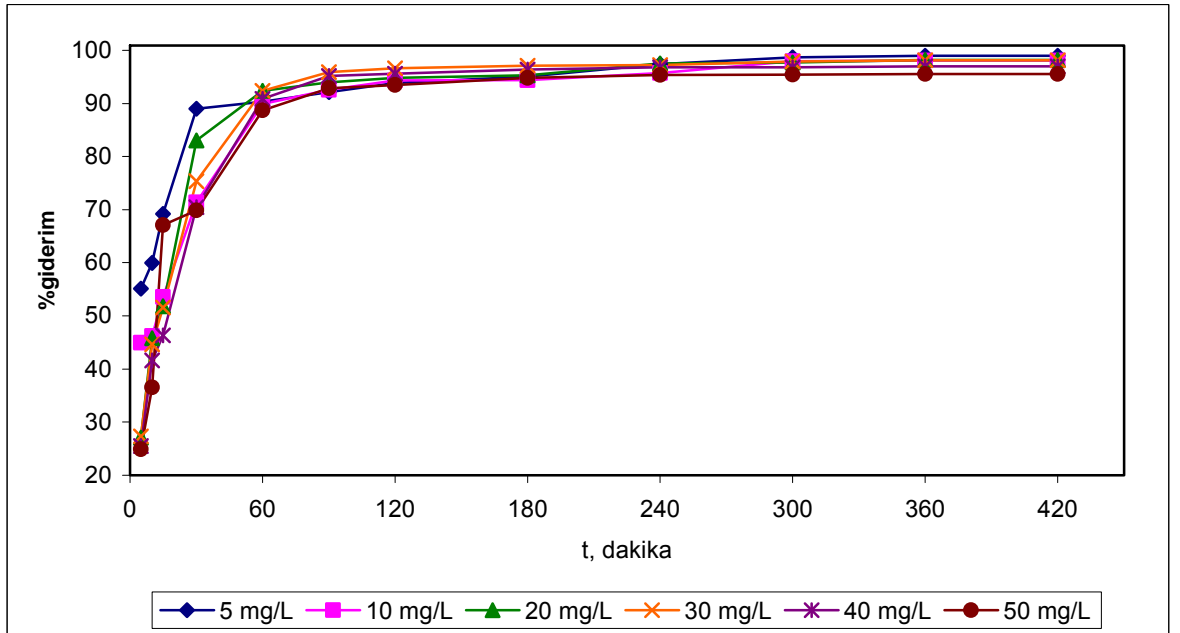
Şekil 4.3: Değişik iyon değiştirici miktarlarında giderim yüzdeleri

4.1.4. Başlangıç Konsantrasyonunun ve Temas Süresinin İyon Değişimine Etkisi

5 farklı konsantrasyonda hazırlanan sentetik kurşun çözeltileri (5 – 50 mg/L), optimum iyon değiştirici miktarı 0.05 g ile farklı temas sürelerinde (5 – 420 dakika), $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve 200 rpm devir hızı ile çalkalanmışlardır. Farklı başlangıç konsantrasyonları için birim iyon değiştiricide tutulan kurşun miktarının zamanla değişimi ve giderim yüzdeleri Şekil 4.4 ve 4.5 de verilmiştir. Kurşun konsantrasyonu arttıkça iyon değiştiricinin giderim verimi çok az da olsa azalmaktadır. Optimum temas süresinde giderim 5 mg/L konsantrasyon için %99 iken 50 mg/L için %95.5 dir. 5mg/L kurşun konsantrasyonunda ilk 5 dakikada giderim %55 iken 50 mg/L kurşun konsantrasyonunda %25 dir. Düşük konsantrasyonda iyon değişiminin büyük bir kısmı ilk 30 dakikada tamamlanırken yüksek konsantrasyonda 60 dakika sürmüştür.



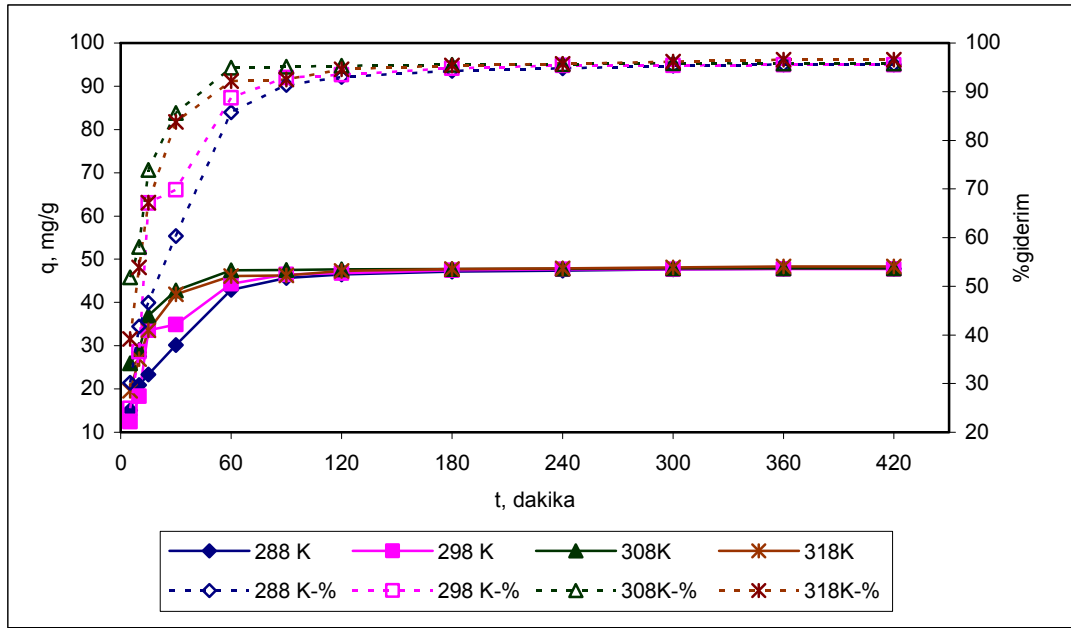
Şekil 4.4: Farklı başlangıç konsantrasyonları için birim iyon değiştiricide tutulan kurşun miktarının zamanla değişimi



Şekil 4.5 Farklı başlangıç konsantrasyonları için birim iyon değiştiricide tutulan kurşun miktarının zamanla giderim yüzdesi

4.1.5. Sıcaklığın İyon Değişimine Etkisi

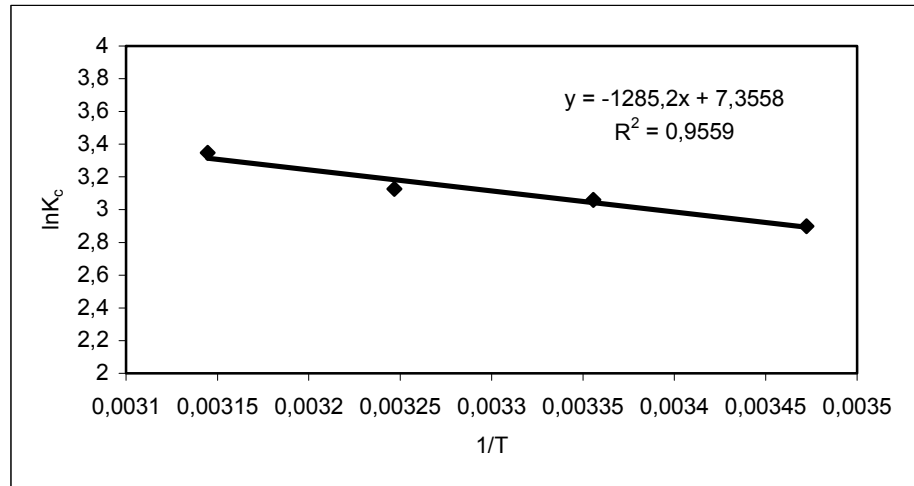
50 mg/L konsantrasyonundaki numuneler optimum iyon değiştirici miktarı (0.05 g) ile farklı temas sürelerinde (5 – 420 dakika), 15 – 45 °C (288 – 318 K) sıcaklık ve 200 rpm devir hızı ile çalkalanmışlardır. Kurşun analiz sonuçları (C_e), yüzde giderim verimleri (%) ve birim iyon değiştirici giderilen kurşun miktarı (q) Şekil 4.6 da verilmiştir. Optimum temas süresinde (360 dakika) 288 K ve 298 K de giderim yüzdeleri aynı olup sıcaklığın 308 ve 318 K e arttırılması ile giderim çok az artmaktadır. Bu sonuç iyon değiştirici reçinenin karboksilik gruplarının tüm sıcaklıklarda kısmen protone olduğunu ancak deprotonasyonlarının artan sıcaklıkla azaldığını gösterir. Sıcaklığın etkisinin nispeten düşük olması giderim mekanizmasında sadece iyon değişimi prosesinin etkin olduğunu göstermektedir (Muraviev vd., 2000).



Şekil 4.6: Değişik sıcaklıklarda birim iyon değiştirici başına giderilen kurşun miktarı (q) ve giderim miktarları (%)

288 – 318 K’de gerçekleştirilen deney sonuçlarından K_c ve Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) ve $\ln K_c - 1/T$ grafiğinden (Şekil 4.7) entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.1 de verilmiştir. Kurşun iyonlarının zayıf asidik iyon değiştirici ile iyon değişiminde denge sabitine (K_c) sıcaklığın etkisi incelenmiştir. K_c değerleri artan sıcaklıkla artmıştır. Artan sıcaklıkla moleküllerin

hareketliliklerinin artması sonucu iyon değişimi çok az da olsa artmaktadır, bu da endotermik bir reaksiyonu göstermektedir. Bunun yanı sıra pozitif entalpi değeri de ($\Delta H^\circ = 10644.4 \text{ kJ/mol}$) endotermik bir reaksiyona işaret etmektedir. Pozitif ve yüksek sonuç, devam eden proseste düzensizliğin arttığını ve iyon değiştirici ile kurşun arasında iyi etkileşimli bir ilişki olduğunu göstermektedir. Negatif Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) ise prosesin olabilirliğini ve spontanlığını gösterir. Artan sıcaklıkla azalan ΔG° değerleri, iyon değişimi prosesinin kendiliğinden yapısının sıcaklıkla ters orantılı olduğu anlamına gelmektedir (Gode ve Pehlivan, 2006; Kamari ve diğ., 2009). Entropi (ΔS°), kurşunun iyon değiştiriciye ilgisini gösteren bir değer olup pozitif sonuç (61.01) reaksiyon sırasında katı-sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Bu durum, kurşun iyonunun iyon değiştirici reçineye tutulmasında iyon değiştiricinin iç yüzeyinde önemli değişiklikler olduğu anlamına gelmektedir (Dizge ve diğ., 2009).



şekil 4.7: Denge sabitlerinin sıcaklık ile değişimi

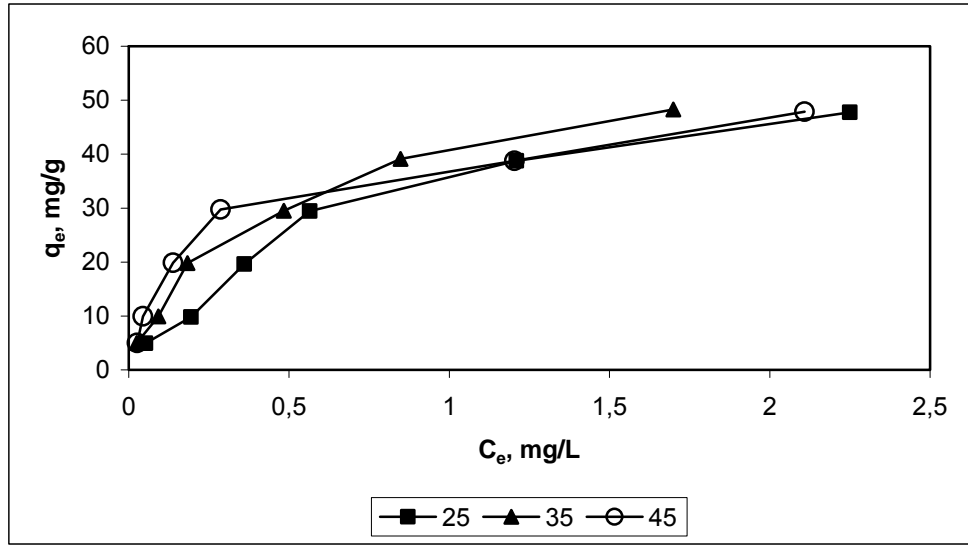
Tablo 4.1: Kurşun iyonunun değişik sıcaklıklarda zayıf asidik iyon değiştirici reçine ile gideriminde elde edilen termodinamik parametreler

| T (K) | Termodinamik parametreler | | | |
|-------|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | K_c | ΔG (kJ/mol) | ΔH (kJ/mol) | ΔS (J/molK) |
| 288 | 18.16 | -6926.48 | 10644.4 | 61.01 |
| 298 | 21.22 | -7536.58 | | |
| 308 | 22.81 | -8146.68 | | |
| 318 | 28.41 | -8756.78 | | |

4.1.6. İzoterm Çalışmaları

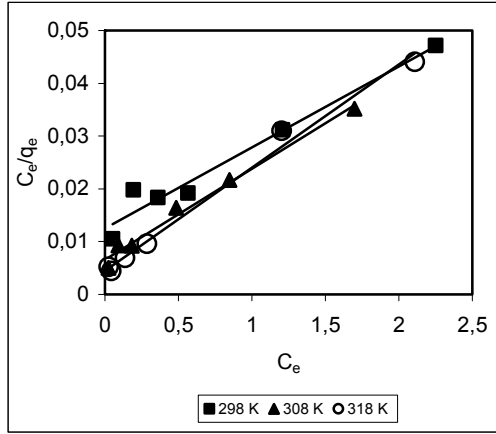
Farklı başlangıç konsantrasyonlarında (5–10–20–30–40–50 mg/L) 50 mL hacmindeki sentetik kurşun çözeltileri, farklı sıcaklıklarda (25–35–45 °C), 0.05 g iyon değiştirici ile 360 dk çalkalanmışlardır.

Dengedeki kurşun konsantrasyonuna karşılık (C_e) birim iyon değiştirici başına tutulan kurşun miktarının (q_e) yerleştirilmesi ile elde edilen grafikteki izoterm (Şekil 4.8) Giles sınıflamasına göre L tipidir. Langmuir izotermi olarak adlandırılır. Bu izoterm tipinde başlangıç eğimi çözeltideki madde konsantrasyonu ile artmaz. Bu özellik, reçinenin yüzey fazlası arttıkça sorpsiyon yüzeyinin artan miktarı ve düşük konsantrasyondaki maddenin, reçineye yüksek seçimli ilgisinin sonucudur. Kurşun ile çözücü (su) arasında iyon değiştirici için kuvvetli bir rekabet olmadığını gösterir. (Giles ve diğ., 1960).

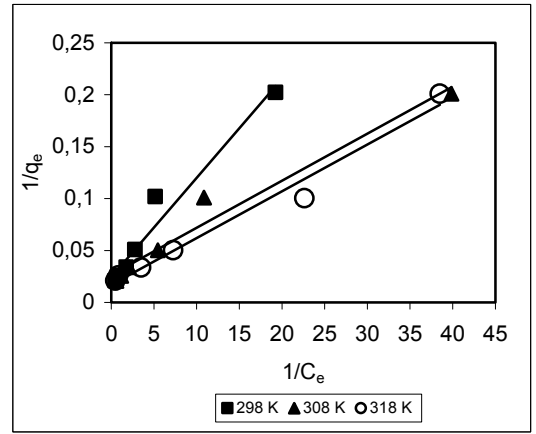


Şekil 4.8: Birim iyon değiştirici başına tutulan kurşun miktarının (q_e) sıcaklıkla değişimi

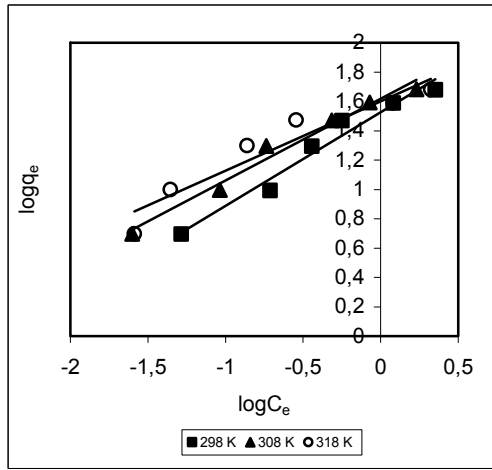
İki parametrelili (Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubinin Radushkevich) izoterm modellerine ait grafik ve parametreler Şekil 4.9 ve Tablo 4.2 de verilmiştir. Üç parametrelili (Redlich-Peterson ve Koble-Corrigan) izoterm modellerine ait grafik ve parametreler ise Şekil 4.10 ve Tablo 4.3 dedir. Tablolarda regresyon katsayısı (R^2) ve ortalama yüzde hata ($\% \epsilon$) değerleri de verilmiştir.



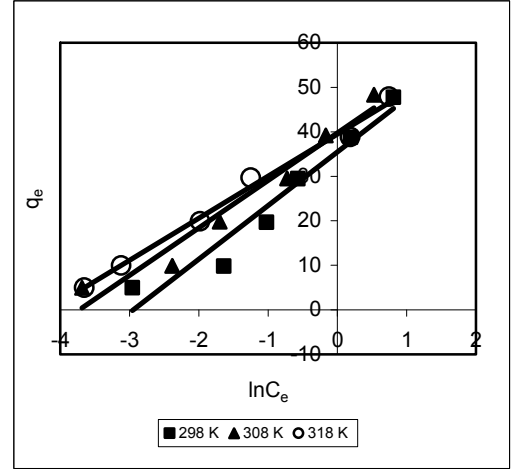
(a)



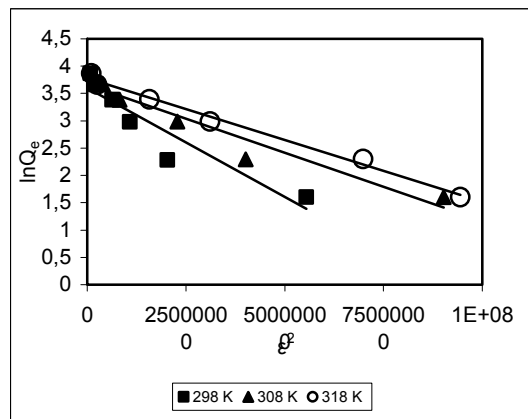
(b)



(c)



(d)

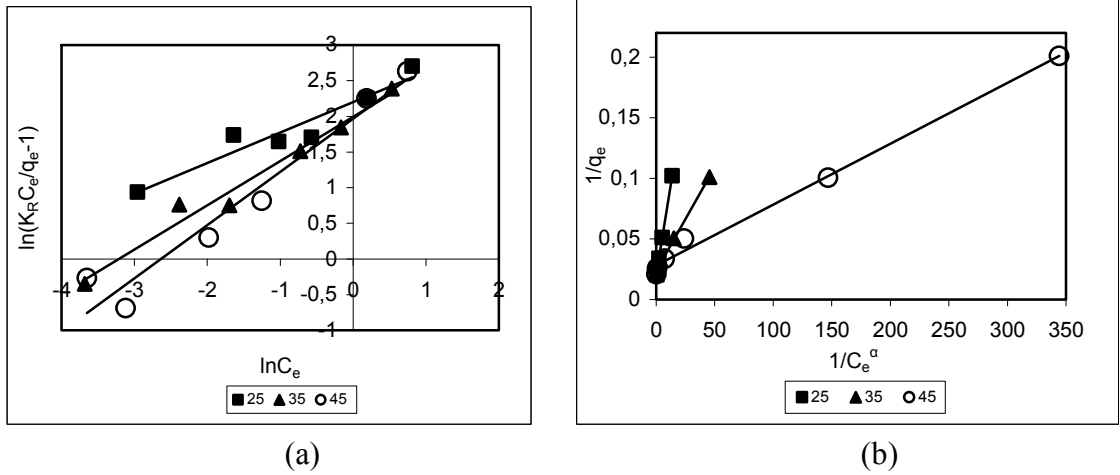


(e)

Şekil 4.9: İki parametrelizotermeler (a) Langmuir Tip 1 (b) Langmuir Tip 2 (c) Freundlich (d) Temkin (e) Dubinin Radushkevich

Tablo 4.2 İki parametrelı izotermlere ait sonuçlar

| İzoterm | Parametreler | 298 K | 308 K | 318 K |
|----------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| Freundlich | K_f | 33.5 | 41.5 | 39.8 |
| | n | 0.638 | 0.557 | 0.473 |
| | R^2 | 0.9657 | 0.9779 | 0.9148 |
| | % ϵ | 12.5 | 10.2 | 34.2 |
| Langmuir Tip 1 | Q^0 | 65.4 | 58.1 | 51.3 |
| | K_L | 1.22 | 2.61 | 4.33 |
| | R_L | 0.016 – 0.141 | 0.008 – 0.071 | 0.005 – 0.044 |
| | R^2 | 0.9639 | 0.9865 | 0.9906 |
| | % ϵ | 10.1 | 10.2 | 7.3 |
| Langmuir Tip 2 | Q^0 | 40.98 | 37.31 | 58.48 |
| | K_L | 2.54 | 5.96 | 3.80 |
| | R^2 | 0.9593 | 0.9675 | 0.98 |
| | % ϵ | 17.8 | 15.7 | 9.5 |
| Tempkin | b_t | 205.6 | 240.3 | 279.8 |
| | A | 19.01 | 41.56 | 65.27 |
| | R^2 | 0.9414 | 0.9584 | 0.9908 |
| | % ϵ | 32 | 27 | 3.6 |
| Dubinin Radushkevich | Q_D | 0.00000004 | 0.00000002 | 0.00000002 |
| | B_D | 36.5 | 38.9 | 43.7 |
| | E | 3547.5 | 4482.8 | 4706.5 |
| | R^2 | 0.8809 | 0.931 | 0.9903 |
| | % ϵ | 25 | 28.4 | 14 |



Şekil 4.10: Üç parametrelizoterm (a) Redlich Peterson (b) Koble Corrigan

Tablo 4.3: Üç parametrelizotermere ait sonuçlar

| İzoterm | Katsayılar | 298 K | 308 K | 318 K |
|------------------|---------------|--------|--------|--------|
| Redlich Peterson | a_R | 9.028 | 7.328 | 7.158 |
| | β | 0.427 | 0.619 | 0.746 |
| | K_R | 338.3 | 338.3 | 338.3 |
| | R^2 | 0.9112 | 0.9773 | 0.9486 |
| | $\% \epsilon$ | 11.5 | 7.5 | 13.6 |
| Koble Corrigan | a_K | 3.41 | 14.12 | 56.4 |
| | K_k | 169.5 | 588.2 | 2000 |
| | α | 1.6 | 1.6 | 1.6 |
| | R^2 | 0.9992 | 0.9912 | 0.9928 |
| | $\% \epsilon$ | 2.6 | 7.2 | 11.5 |

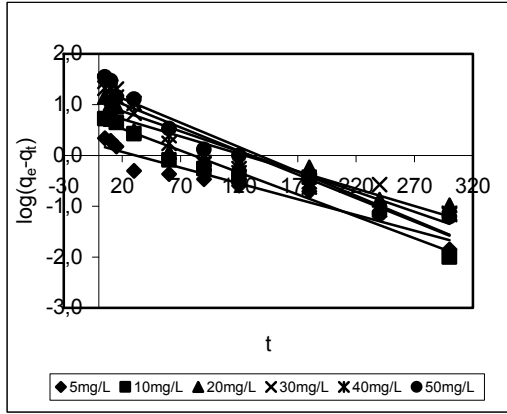
Hangi izoterm modelinin prosesi tanımlamak için uygun olduğunu belirlemede regresyon katsayısı (R^2) ve ortalama yüzde hata ($\% \epsilon$) değerleri dikkate alınmıştır. Üç parametrelizoterm bir model olan Koble-Corrigan (0.9928 – 0.9992) en uygun modeldir. Ortalama yüzde hata değerleri de bu sonucu desteklemektedir (2.6 – 11.5). Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini birlikte ifade eden bu modelin geçerli olması kurşunun reçine yüzeyine heterojen ve homojen sorpsiyonunu işaret etmektedir (Gupta ve Babu, 2009). Koble-Corrigan modelinin geçerli olması için $\alpha > 1$ olmalıdır. Modelin uygulanması ile elde edilen $\alpha = 1.6$ değeri bu durumu sağlamaktadır. Artan sıcaklıkla artan K_k sabiti değerleri kurşunun reçineye olan ilgisinin artan sıcaklıkla arttığını göstermektedir (Aksu ve Tunç, 2004). İkinci en uygun izoterm modeli ise iki

parametrelili bir model olan Langmuir Tip 1 dir. Boyutsuz R_L sabitinin her üç sıcaklık için 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. R_L sabiti artan sıcaklıkla 0 a yaklaşan değerler almaktadır (Tablo 4.2). Bu durum artan sıcaklıkla geri dönüşsüz reaksiyona eğilim olduğunu göstermektedir. Redlich Peterson modeli prosesi ifade eden üçüncü en uygun modeldir. Her üç sıcaklık için de 0 – 1 arası değerler alan β üssü (0.427 – 0.746) kurşunun iyon değiştiriciye ilgisini göstermektedir.

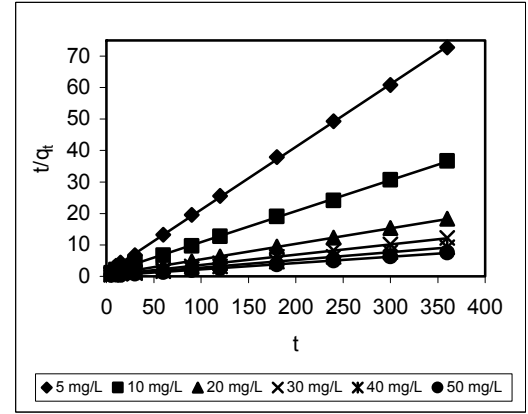
4.1.7. Kinetik Çalışmalar

Sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonunun reaksiyon ve difüzyon kinetiğine etkisi ayrı ayrı modellenmiştir. Sulu çözeltilerden kurşunun sorpsiyonun kinetiği için kullanılan reaksiyon esaslı kinetik modellere ait grafikler Şekil 4.11 ve 4.12 verilmiştir. Modellere ait katsayılar, q_{den} , q_{hes} , R^2 ve % ϵ değerleri ise Tablo 4.4 ve 4.5 verilmiştir.

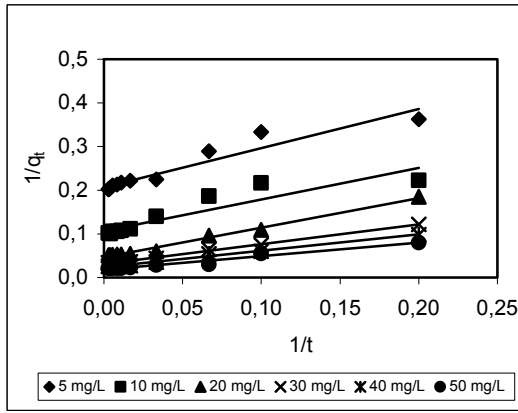
Yüksek R^2 (0.991 – 0.9998), düşük % ϵ (1.2 – 4.2) ve birbirine çok yakın q_{den} ve q_{hes} değerleri Tip 1 Yalancı İkinci Derece kinetiğinin reaksiyon esaslı kinetik modeller arasında en uygun model olduğunu göstermektedir. Yalancı İkinci Derece reaksiyonlar, reçinenin yüzeyindeki metal miktarı ve dengede sorplanan metal miktarından büyük ölçüde etkilenirler. Reaksiyonun hızı aktif yüzey noktası sayısı ile doğru orantılıdır (Ho ve McKay, 1999). Reaksiyon, kurşun iyonu konsantrasyonundan etkilenmektedir. Kurşun iyonu konsantrasyonunun artışı (5 – 50 mg/L) ile hız sabiti k_2 nin azaldığı görülmektedir. Bu sonuç sorpsiyon prosesinin kemisorpsiyonla kontrol edildiğini göstermektedir (Vadivelan ve Kumar, 2005; Rengaraj ve diğ., 2007; Dizge ve diğ., 2009). Başlangıç sorpsiyon hızı h ise başlangıç konsantrasyonunun artışı ile artmaktadır. Bu artış, artan konsantrasyonla kütle transferinin reaksiyonda daha etkin olduğu şeklinde yorumlanabilir. Böylece daha fazla kurşun molekülü daha kısa sürede reçinenin yüzeyine ulaşmaktadır (Rengaraj ve diğ., 2007; Sulak ve diğ., 2007). Ancak artan sıcaklık söz konusu olduğunda hız sabitinde artış görülmektedir. Bu esnada q_e sadece sıcaklık 298 K den 308 K e arttırıldığında çok az artmıştır (47.75 mg/g – 48.3 mg/g). Başlangıç sorpsiyon hızı h , sıcaklık artışı ile artmaktadır. Artan sıcaklık kütle transferinde değişikliğe neden olmamaktadır. Varılan bu sonuçlar, reaksiyonun esas olarak kurşun iyonu konsantrasyonundan etkilendiği, sıcaklığın ise önemli bir değişikliğe yol açmadığını göstermektedir.



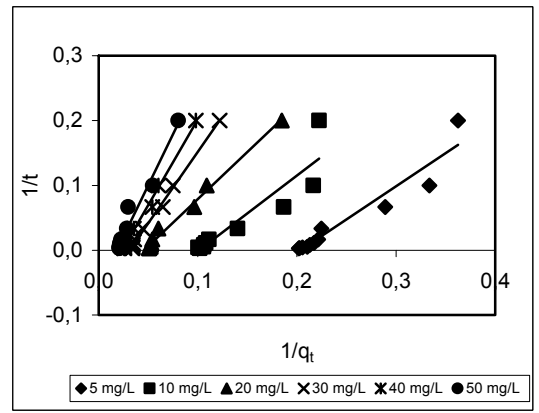
(a)



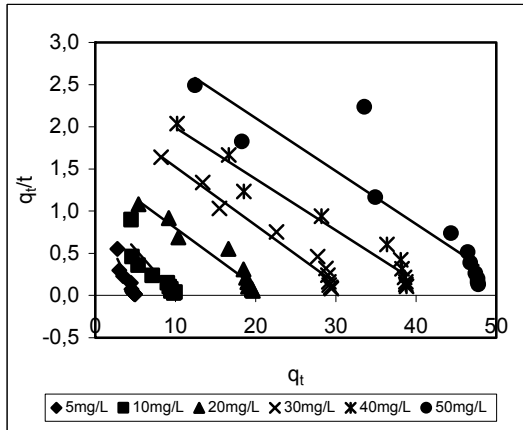
(b)



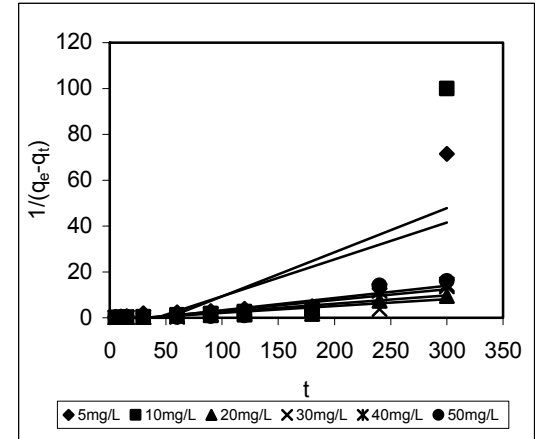
(c)



(d)



(e)

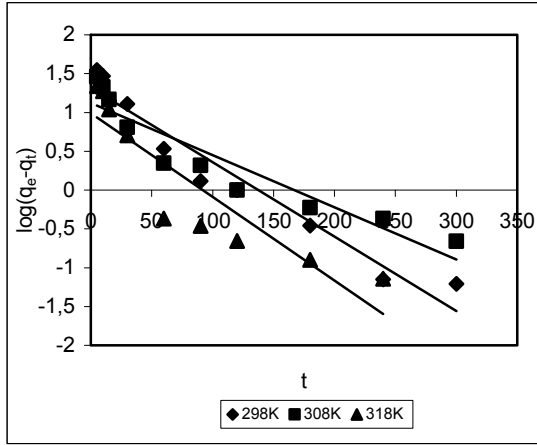


(f)

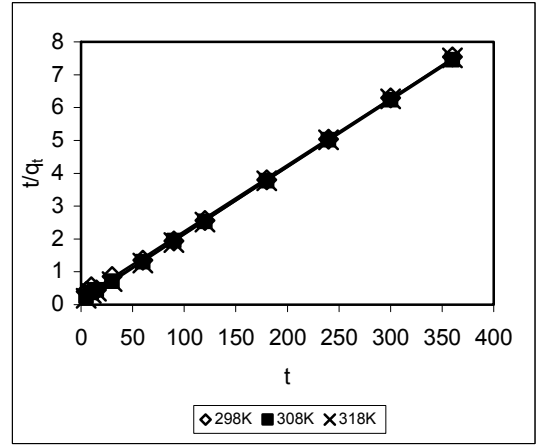
Şekil 4.11: Başlangıç kurşun konsantrasyonunun (5 – 50 mg/L) reaksiyon esaslı kinetik modellerine etkisi (a) Lagergren Yalancı Birinci Derece (b) Tip 1 Yalancı İkinci Derece (c) Tip 2 Yalancı İkinci Derece (d) Tip 3 Yalancı İkinci Derece (e) Tip 4 Yalancı İkinci Derece (f) Tip 5 Yalancı İkinci Derece

Tablo 4.4: Farklı başlangıç konsantrasyonları için reaksiyon esaslı kinetik modellerine ait parametreler

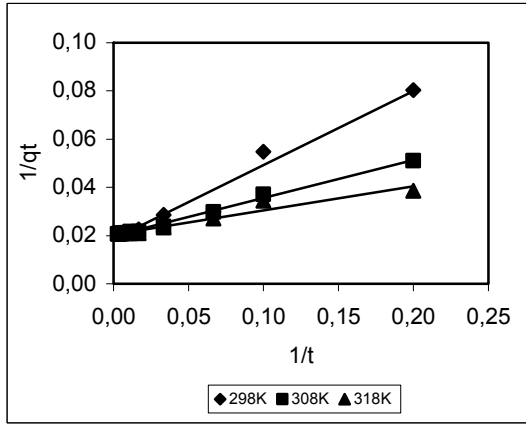
| Reaksiyon esaslı kinetik modeller | Parametreler | 5 mg/L | 10 mg/L | 20 mg/L | 30 mg/L | 40 mg/L | 50 mg/L |
|-----------------------------------|---|---|---|--|---|--|--|
| Lagergren Yalancı Birinci Derece | q _{den} (mg/g) q _{hes} (mg/g) k ₁ (L/g) R ² %ε | 4.95 1.56 0.0143 0.9204 67.8 | 9.81 4.5 0.0198 0.9459 49 | 19.64 7.19 0.0159 0.8843 63.4 | 29.44 10.71 0.0182 0.8729 63.6 | 38.79 15.94 0.0214 0.904 58.9 | 47.75 20.82 0.022 0.9485 56.4 |
| Tip 1 Yalancı İkinci Derece | q _{den} (mg/g) q _{hes} (mg/g) k ₂ (g/mg dk) h (mg/g dk) R ² %ε | 4.95 5.01 0.031 0.778 0.9998 1.2 | 9.81 10.14 0.0098 1.008 0.9994 3.4 | 19.64 20.24 0.0049 2.007 0.9995 3.1 | 29.44 30.49 0.0032 2.975 0.9993 3.6 | 38.79 40.49 0.0021 3.443 0.9989 4.2 | 47.75 49.5 0.0019 4.656 0.9991 3.7 |
| Tip 2 Yalancı İkinci Derece | q _{den} (mg/g) q _{hes} (mg/g) k ₂ (g/mg dk) h (mg/g dk) R ² %ε | 4.95 4.29 0.0479 0.882 0.9171 13.3 | 9.81 9.36 0.0158 1.384 0.842 4.6 | 19.64 21.6 0.00315 1.47 0.9902 10 | 29.44 32.05 0.00215 2.209 0.9957 8.9 | 38.79 42.02 0.00151 2.666 0.9922 8.3 | 47.75 53.76 0.00127 3.671 0.9664 12.6 |
| Tip 3 Yalancı İkinci Derece | q _{den} (mg/g) q _{hes} (mg/g) k ₂ (g/mg dk) h (mg/g dk) R ² %ε | 4.95 4.91 0.0425 1.025 0.9171 0.8 | 9.81 9.88 0.0119 1.162 0.842 0.7 | 19.64 21.73 0.00308 1.454 0.9902 10.6 | 29.44 32.15 0.0021 2.171 0.9957 9.2 | 38.79 42.27 0.00148 2.644 0.9922 9 | 47.75 55.15 0.00104 3.163 0.9664 15.5 |
| Tip 4 Yalancı İkinci Derece | q _{den} (mg/g) q _{hes} (mg/g) k ₂ (g/mg dk) h (mg/g dk) R ² %ε | 4.95 4.94 0.0402 0.981 0.8976 0.2 | 9.81 10.07 0.0108 1.095 0.8084 2.7 | 19.64 21.47 0.00325 1.498 0.937 9.3 | 29.44 32.06 0.00216 2.22 0.9711 8.9 | 38.79 42.72 0.00142 2.592 0.9606 10.1 | 47.75 53.44 0.00118 3.37 0.832 11.9 |
| Tip 5 Yalancı İkinci Derece | q _{den} (mg/g) q _{hes} (mg/g) k ₂ (g/mg dk) h (mg/g dk) R ² %ε | 4.95 -0.15 0.1609 - 0.5872 - | 9.81 -0.1 0.1926 - 0.3999 - | 19.64 -1.16 0.0299 - 0.8558 - | 29.44 -0.83 0.0365 - 0.7408 - | 38.79 -0.64 0.0468 - 0.8964 - | 47.75 -0.48 0.0539 - 0.8217 - |



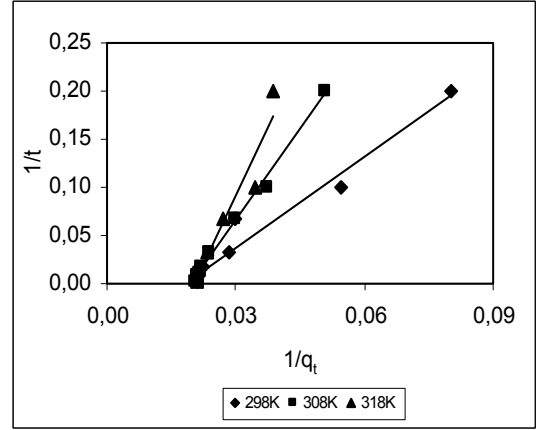
(a)



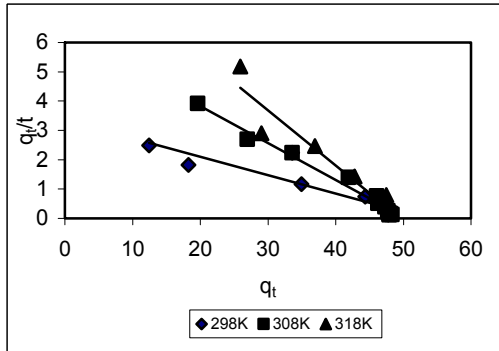
(b)



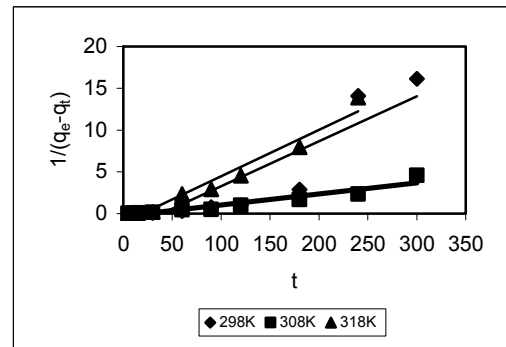
(c)



(d)



(e)



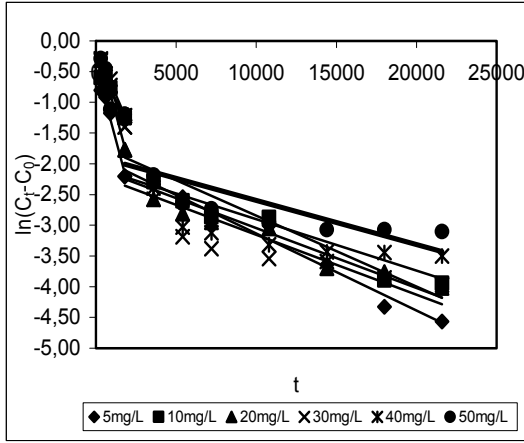
(f)

Şekil 4.12: Sıcaklığın (298 – 318 K) reaksiyon esaslı kinetik modellerine etkisi (a) Lagergren Yalancı Birinci Derece (b) Tip 1 Yalancı İkinci Derece (c) Tip 2 Yalancı İkinci Derece (d) Tip 3 Yalancı İkinci Derece (e) Tip 4 Yalancı İkinci Derece (f) Tip 5 Yalancı İkinci Derece

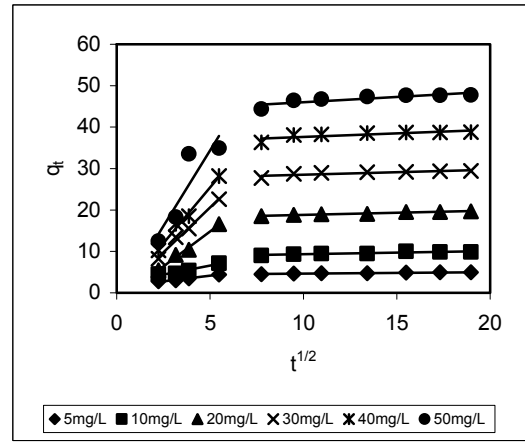
Tablo 4.5: Farklı sıcaklıklar için reaksiyon esaslı kinetik modellerine ait parametreler

| Reaksiyon esaslı kinetik modeller | Parametreler | 298 K | 308 K | 318 K |
|-----------------------------------|------------------|---------|---------|---------|
| Lagergren Yalancı Birinci Derece | q_{den} (mg/g) | 47.75 | 48.3 | 47.89 |
| | q_{hes} (mg/g) | 20.82 | 13.29 | 9.82 |
| | k_1 (L/g) | 0.0221 | 0.0154 | 0.0249 |
| | R^2 | 0.9485 | 0.8773 | 0.8163 |
| | % ϵ | 56.4 | 72.5 | 79.5 |
| Tip 1 Yalancı İkinci Derece | q_{den} (mg/g) | 47.75 | 48.3 | 47.89 |
| | q_{hes} (mg/g) | 49.5 | 49.26 | 48.54 |
| | k_2 (g/mg dk) | 0.0019 | 0.00327 | 0.00548 |
| | h (mg/g dk) | 4.656 | 7.395 | 12.912 |
| | R^2 | 0.991 | 0.9999 | 0.9998 |
| | % ϵ | 3.7 | 2 | 1.4 |
| Tip 2 Yalancı İkinci Derece | q_{den} (mg/g) | 47.75 | 48.3 | 47.89 |
| | q_{hes} (mg/g) | 53.76 | 50.25 | 48.78 |
| | k_2 | 0.00113 | 0.00252 | 0.00422 |
| | h (mg/g dk) | 3.266 | 6.363 | 10.041 |
| | R^2 | 0.9664 | 0.9942 | 0.9462 |
| | % ϵ | 12.6 | 4 | 1.9 |
| Tip 3 Yalancı İkinci Derece | q_{den} (mg/g) | 47.75 | 48.3 | 47.89 |
| | q_{hes} (mg/g) | 55.15 | 50.44 | 49.42 |
| | k_2 (g/mg dk) | 0.00104 | 0.00248 | 0.00389 |
| | h (mg/g dk) | 3.163 | 6.31 | 9.501 |
| | R^2 | 0.9664 | 0.9942 | 0.9462 |
| | % ϵ | 15.5 | 4.4 | 3.2 |
| Tip 4 Yalancı İkinci Derece | q_{den} (mg/g) | 47.75 | 48.3 | 47.89 |
| | q_{hes} (mg/g) | 53.44 | 50.41 | 49.63 |
| | k_2 (g/mg dk) | 0.00118 | 0.0025 | 0.00378 |
| | h (mg/g dk) | 3.37 | 6.353 | 9.311 |
| | R^2 | 0.832 | 0.9817 | 0.9316 |
| | % ϵ | 11.9 | 4.4 | 3.6 |
| Tip 5 Yalancı İkinci Derece | q_{den} (mg/g) | 47.75 | 48.3 | 47.89 |
| | q_{hes} (mg/g) | -0.47 | -3.16 | -0.93 |
| | k_2 (g/mg dk) | 0.0539 | 0.0133 | 0.0556 |
| | h (mg/g dk) | - | - | - |
| | R^2 | 0.8217 | 0.9122 | 0.9597 |
| | % ϵ | - | - | - |

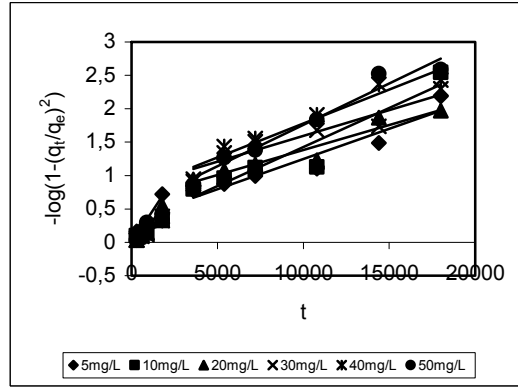
Difüzyon esaslı modellere ait grafikler Şekil 4.13 ve 4.14 de, katsayılar, R^2 ve %ε değerleri Tablo 4.6 ve 4.7 dedir. Başlangıç kurşun konsantrasyonunun modellere etkisinin incelendiği çalışmada R^2 ve %ε değerleri partikül içi difüzyonu işaret etmektedir. Elde edilen Biot sayılarının 100 den büyük olması da partikül içi difüzyonun partikül dışı difüzyona baskın olduğunu açıkça ortaya koymaktadır (Guibal ve diğ., 1998). Kurşun iyonlarının reçineye sorplanmasında partikül dışı difüzyonun etkisi yoktur. Partikül içi difüzyonda elde edilen grafik 2 kısımdan oluşmaktadır. Başlangıç periyodundaki dik eğimli doğruyu çok az eğimli ikinci bir doğru takip etmektedir. Partikül içi difüzyon iki ayrı kademede incelenecek olursa ilk kısım (5 – 30 dk) makropor difüzyonunu, ikinci kısım ise (30 – 360 dk) mikropor difüzyonunu ifade etmektedir. Başlangıç periyodu sınır tabaka difüzyon etkileri veya dış kütle transfer etkileri ile açıklanabilirken ikinci kısım kademeli sorpsiyon olarak yorumlanabilir (Asfour ve diğ., 1985; Rengaraj ve diğ., 2007). Partikül içi difüzyon katsayısı k_t , artan konsantrasyonla artmaktadır. Bu sonuç konsantrasyona bağlı difüzyon davranışını gösterir. Bu yorum yalancı ikinci dereceden kinetik modelini de desteklemektedir. Aynı zamanda Tablo 4.6 da tüm konsantrasyonlar için ilk yarım saatteki k_t değerlerinin reaksiyonun ikinci kısmındaki (30 – 360 dk) k_t değerlerinden daha büyük olduğu görülmektedir. k_t deki bu değişim trendi sorpsiyon basamaklarının sırasıyla dış yüzey, iç yüzey ve denge şeklinde olduğunu gösterir (Rengaraj ve diğ., 2007). Por ve yüzey kütle difüzyonu katsayısı D ($0.7611 \times 10^{-8} - 5.376 \times 10^{-8}$) literatürde özellikle kemisorpsiyon sistemleri için öngörülen değerler arasında ($10^{-5} - 10^{-13}$) yer almaktadır (Chazapoulos ve diğ., 1993). Bu sonuç da yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile varılan sonucu desteklemektedir.



(a)



(b)

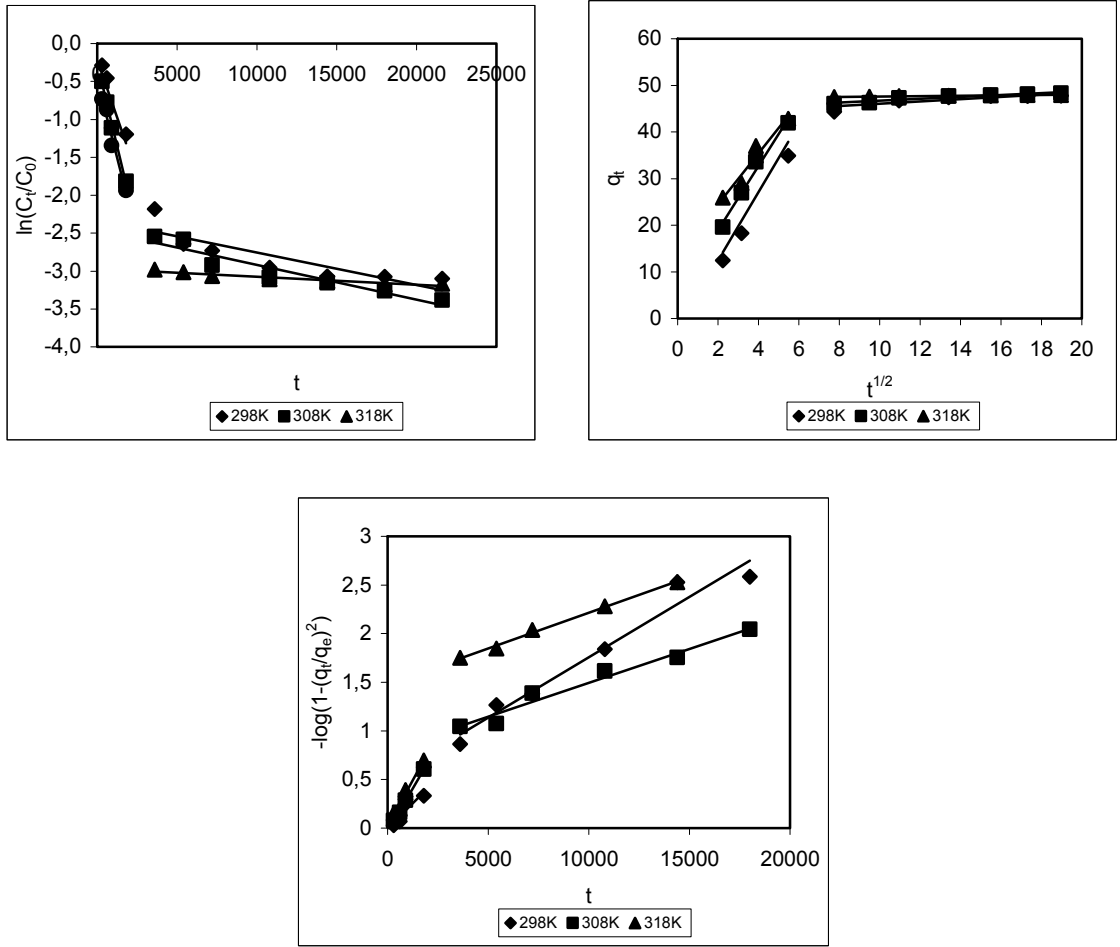


(c)

Şekil 4.13: Başlangıç kurşun konsantrasyonunun (5 – 50 mg/L) difüzyon esaslı kinetik modellerine etkisi (a) Partikül dışı difüzyon (b) Weber-Morris partikül içi difüzyon (c) Por ve yüzey kütle difüzyonu

Tablo 4.6: Farklı başlangıç konsantrasyonları için difüzyon esaslı kinetik modellerine ait parametreler

| Difüzyon esaslı kinetik modeller | Parametreler | Başlangıç konsantrasyonu | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|--|--------------------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|
| | | 5 mg/L | | 10 mg/L | | 20 mg/L | | 30 mg/L | | 40 mg/L | | 50 mg/L | |
| | | Temas süresi | | Temas süresi | | Temas süresi | | Temas süresi | | Temas süresi | | Temas süresi | |
| | | 5-30 dk | 30-360 dk | 5-30 dk | 30-360 dk | 5-30 dk | 30-360 dk | 5-30 dk | 30-360 dk | 5-30 Dk | 30-360 dk | 5-30 dk | 30-360 dk |
| Partikül dışı difüzyon | k_f (cm/s) | 0.019 | 0.019 | 0.0095 | 0.019 | 0.019 | 0.019 | 0.0133 | 0.019 | 0.0114 | 0.00152 | 0.0114 | 0.00076 |
| | R^2 | 0.976 | 0.982 | 0.9669 | 0.8594 | 0.9819 | 0.8912 | 0.9947 | 0.6787 | 0.9893 | 0.5831 | 0.7437 | 0.7411 |
| | %ε | 7.6 | 35.2 | 5.3 | 16.6 | 5.9 | 43.8 | 2.7 | 29.1 | 3 | 34.2 | 18.3 | 14.2 |
| Partikül içi difüzyon | k_t (mg/gdk ^{1/2}) | 0.5398 | 0.0393 | 0.8582 | 0.0753 | 3.3792 | 0.1021 | 4.3452 | 0.1197 | 5.3997 | 0.166 | 7.3113 | 0.2496 |
| | R^2 | 0.9751 | 0.9793 | 0.9312 | 0.8264 | 0.9882 | 0.9563 | 0.9924 | 0.7259 | 0.9873 | 0.6449 | 0.803 | 0.7303 |
| | %ε | 3.1 | 0.4 | 5.3 | 1.1 | 3.7 | 0.4 | 3.2 | 0.8 | 3.8 | 1.1 | 14.8 | 1.1 |
| Por ve yüzey kütle difüzyonu | D ($\times 10^{-8}$)(cm ² /s) | 5.376 | 1.2096 | 2.688 | 1.344 | 4.032 | 1.0752 | 5.376 | 1.0752 | 2.688 | 0.7611 | 2.688 | 1.344 |
| | R^2 | 0.9658 | 0.9051 | 0.9587 | 0.8951 | 0.9608 | 0.9239 | 0.9877 | 0.9039 | 0.9803 | 0.9343 | 0.7538 | 0.9616 |
| | %ε | 6.8 | 1 | 9.9 | 1.9 | 9.2 | 0.4 | 14.7 | 0.6 | 7.3 | 0.6 | 15.6 | 0.7 |
| Biot sayısı | B_N | 16964 | 75397 | 16964 | 67857 | 22619 | 84821 | 11875 | 84821 | 20357 | 9586 | 20357 | 2714 |



Şekil 4.14: Sıcaklığın (298 – 318 K) difüzyon esaslı kinetik modellerine etkisi Partikül dışı difüzyon (b) Weber-Morris partikül içi difüzyon (c) Por ve yüzey kütle difüzyonu

Söz konusu sıcaklığın etkisi olduğunda modeller uygunluk açısından birbirine çok yakındır. Sıcaklık değişimiyle reaksiyon işleyişi değişiklik göstermiştir. Konsantrasyon değişikliğinin incelendiği reaksiyonda partikül içi difüzyon baskın iken burada farklı bir difüzyon modeli baskındır. R^2 ve $\% \varepsilon$ değerlerine göre en uygun model por ve yüzey kütle difüzyonu modeli olarak gözükmemektedir. Por ve yüzey kütle difüzyonu katsayısı D ($1.344 \times 10^{-8} - 94.08 \times 10^{-8}$) literatürde özellikle kemisorpsiyon sistemleri için öngörülen değerler arasında ($10^{-5} - 10^{-13}$) yer almaktadır (Chazapoulos ve diğ., 1993). Bu sonuç, Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile varılan sonucu desteklemektedir. Sıcaklık 298 K den 308 K e arttırıldığında D artmıştır, ancak 318 K de sabit kalmıştır (Tablo 4.7). Por ve yüzey kütle difüzyonu artan sıcaklıkla belli bir oranda artmakta daha sonra değişmemektedir. Partikül içi difüzyon katsayısı k_t , belli bir konsantrasyonda (50

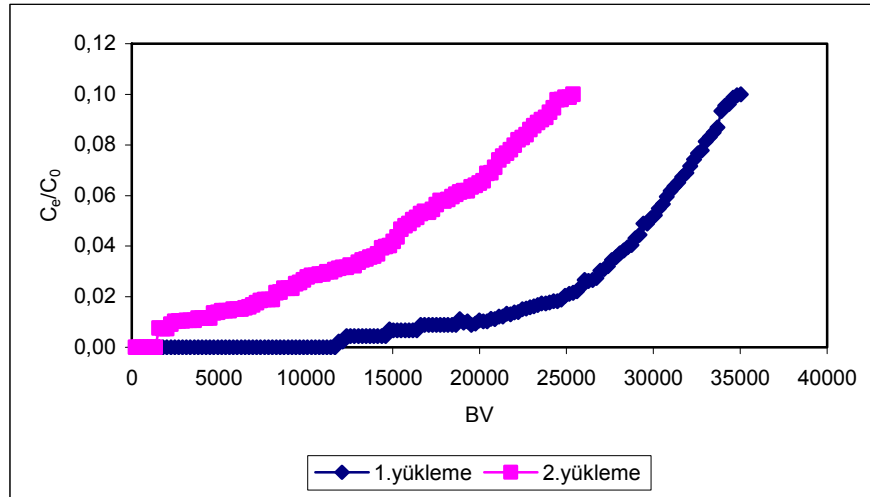
mg/L) artan sıcaklıkla azalmaktadır. Partikül içi difüzyon hızı artan sıcaklıkla azalmaktadır. Bu durum sıcaklığa bağlı bir difüzyonun olmadığını ortaya koymaktadır. Por ve yüzey kütle difüzyonu kinetiği ile elde edilen grafik incelendiğinde her 3 sıcaklık için elde edilen doğruların 2 kısımdan oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.14). 298 K için elde edilen doğrunun ikinci kısmının diğer sıcaklıklardan farklı olduğu grafikten görülmektedir. 298 K de reaksiyonun difüzyon kinetiği 308 ve 318 K den farklıdır. Bu durum kütle difüzyon katsayılarından da anlaşılmaktadır. 308 ve 318 K için por ve yüzey kütle difüzyonu katsayısı D, aynı olup 298 K den yaklaşık 70 kat büyüktür. Biot sayıları 298 K de partikül içi difüzyonun partikül dışı difüzyona baskın olduğunu gösterecek şekilde reaksiyonun başlangıcından sonuna kadar 100 den büyüktür. Ancak 308 ve 318 K sıcaklıklarında reaksiyonun ikinci kısmında (30 – 360 dk) Biot sayıları 100 den küçüktür. Bu sonuç partikül içi difüzyonun reaksiyonun ikinci kısmında etkili olmadığını göstermektedir.

Tablo 4.7: Farklı sıcaklıklar için difüzyon esaslı kinetik modellerine ait parametreler

| Difüzyon esaslı kinetik modeller | Parametreler | Sıcaklık | | | | | |
|----------------------------------|--|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|
| | | 298 K | | 308 K | | 318 K | |
| | | Temas süresi | | Temas süresi | | Temas süresi | |
| | | 5-30 dk | 30-360 dk | 5-30 dk | 30-360 dk | 5-30 dk | 30-360 dk |
| Partikül dışı difüzyon | k_f (cm/s) | 0.0114 | 0.00076 | 0.0171 | 0.00095 | 0.0152 | 0.00019 |
| | R^2 | 0.7437 | 0.7411 | 0.9945 | 0.9025 | 0.9704 | 0.9011 |
| | %ε | 18.3 | 14.2 | 4 | 22.8 | 7.1 | 28 |
| Partikül içi difüzyon | k_t (mg/g dk ^{1/2}) | 7.3113 | 0.2496 | 6.8794 | 0.2017 | 5.4522 | 0.0403 |
| | R^2 | 0.803 | 0.7303 | 0.9817 | 0.8958 | 0.9504 | 0.9454 |
| | %ε | 14.8 | 1.1 | 3.1 | 0.5 | 3.6 | 0.1 |
| Por ve yüzey kütle difüzyonu | D ($\times 10^{-8}$)(cm ² /s) | 2.688 | 1.344 | 5.376 | 94.08 | 5.376 | 94.08 |
| | R^2 | 0.7538 | 0.9616 | 0.9981 | 0.9687 | 0.9801 | 0.9951 |
| | %ε | 15.6 | 0.7 | 5.3 | 0.3 | 4 | 0.1 |
| Biot Sayısı | B_N | 20357 | 2714 | 15268 | 49 | 13571 | 10 |

4.2. KESİKSİZ İYON DEĞİŞTİRİCİ ÇALIŞMALARI

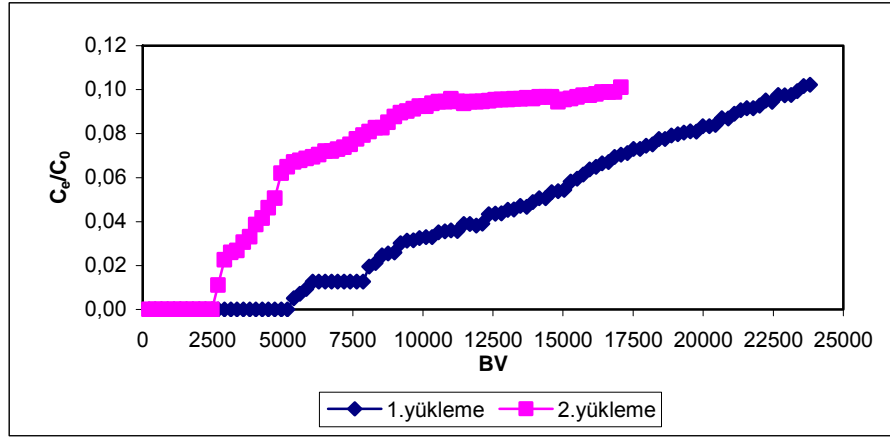
İyon değiştirici reçineye (3 g) ham su ile yükleme, $v = 3$ m/h ve 5 m/h olmak üzere iki farklı akış hızı ile geręekleřtirilmiřtir. Kırılma noktası olarak giriş konsantrasyonunun %10'u seğilmiştir. Reçine belirlenen kırılma noktasına ($C_e/C_0 = 0.1$) ulaşıncaya kadar kolon çıkışından periyodik olarak numune alınarak kurşun analizleri yapılmıştır. Birinci yüklemeyi takiben rejenerasyon yapılmış ve ikinci yüklemeye geğilmiştir. Analiz sonuçları ile çizilen kırılma eğrileri Şekil 4.15 ve 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.15: Lewatit CNP80 iyon değiştirici reçineden sentetik kurşun çözeltisi geçirilmesiyle elde edilen kırılma eğrileri ($C_0 = 4.5$ mg/L, $v = 3$ m/h, $m = 3$ g)

Her iki yükleme hızında da birinci yüklemede elde edilen kırılma eğrisi nispeten daha yavaş yükselmiştir. 3 m/h akış hızı ile birinci yüklemede kırılma eğrisinin aldığı S Şekli ikinci yklemedekinden daha belirgindir. S Şeklindeki kırılma eğrileri, reçine kapasitesinin çoğunun kırılma noktasına kadar kullanıldığını gösterir. 5 m/h akış hızında elde edilen kırılma eğrisinin genişlemiş olduğu görülmektedir. Bu durum yatak kapasitesinin yarısından azının kullanıldığına işaret eder. Kırılma noktası olarak belirlenen giriş konsantrasyonunun %10'una ($C_e = 0,45$ mg/L) 3 m/h akış hızı ile birinci yüklemede 35033 BV, 5m/h akış hızı ile de 23805 BV kurşun çözeltisi geçirildikten sonra ulaşılmıştır. Yüksek yükleme hızı nedeniyle alikonma süresi azalmış ve yatak

kapasitesi Q_b , 5 m/h yüklemde %32 – 33 azalmıştır. 3 m/h ile gerçekleştirilen ikinci yüklemde (rejenerasyon sonrası) S şekli tekrar elde edilebilmesine rağmen 5 m/h akış hızında ikinci yüklemde kırılma eğrisi kısa sürede dikleşmiştir.

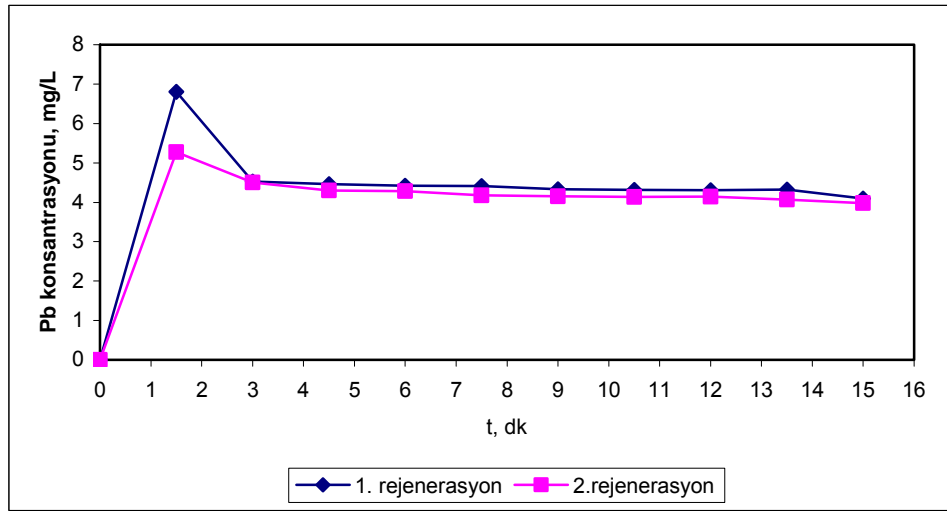


Şekil 4.16: Lewatit CNP 80 iyon değiştirici reçineden sentetik kurşun çözeltisi geçirilmesiyle elde edilen kırılma eğrileri ($C_0 = 4.5 \text{ mg/L}$, $v = 5 \text{ m/h}$, $m = 3 \text{ g}$)

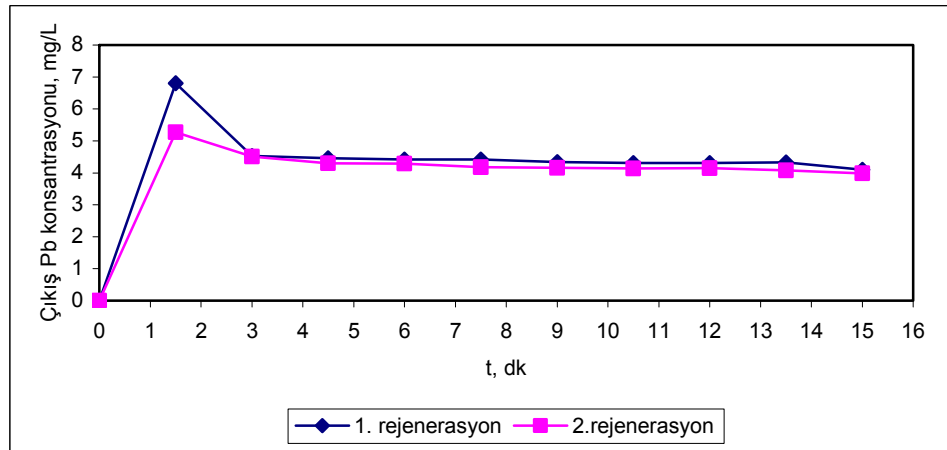
Her iki akış hızında birinci ve ikinci yüklemde sonraki rejenerasyon ile elde edilen elusyon eğrileri Şekil 4.17 ve 4.18 de verilmiştir. Her iki akış hızı için rejenerasyon sonrası kapasite kaybı yaklaşık %28 dir. Her iki akış hızındaki yüklemeler için kırılma noktası zamanı, arıtılan hacim, yatak kapasitesi ve reçine kullanım hızı Tablo 4.8 de verilmiştir. Reçine kullanım hızının artan yüklem hızı ve rejenerasyon sonrası arttığı görülmektedir. Bu durum yatak kapasitesindeki düşüşlerle uyum göstermektedir.

Tablo 4.8: Kırılma noktası değerleri

| Akış hızı (m/h) | 1. yüklem | | | | 2. yüklem | | | |
|-----------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| | Arıtılan Hacim V_b (mL) | Kırılma noktası t_b (dk) | Yatak kapasitesi Q_b (mg/g) | İyon değiştirici kullanım hızı (g/L) | Arıtılan Hacim V_b (mL) | Kırılma noktası t_b (dk) | Yatak kapasitesi Q_b (mg/g) | İyon değiştirici kullanım hızı (g/L) |
| 3 | 245232 | 15620 | 368 | 0.012 | 177636 | 11315 | 266 | 0.017 |
| 5 | 166632 | 6360 | 250 | 0.018 | 119472 | 4560 | 179 | 0.025 |



Şekil 4.17: Birinci ve ikinci yükleme ($v = 3$ m/h) için rejenerasyon ile elde edilen elusyon eğrileri

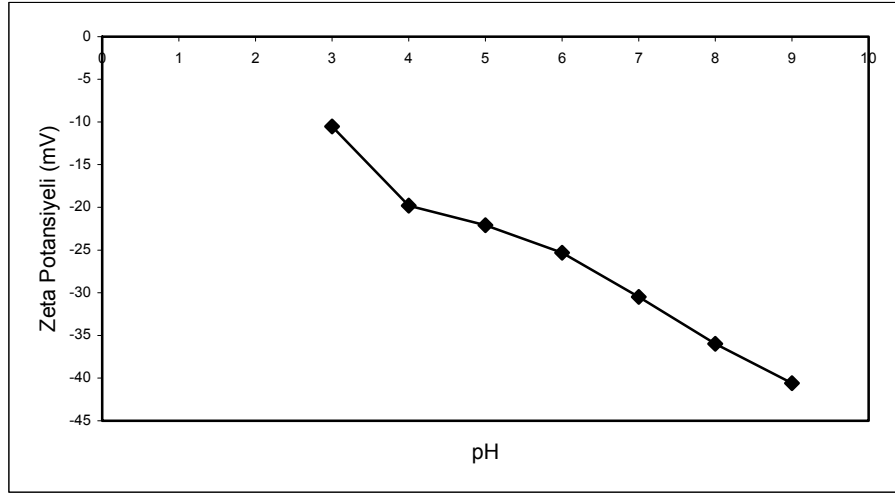


Şekil 4.18 Birinci ve ikinci yükleme ($v = 5$ m/h) için rejenerasyon ile elde edilen elusyon eğrileri

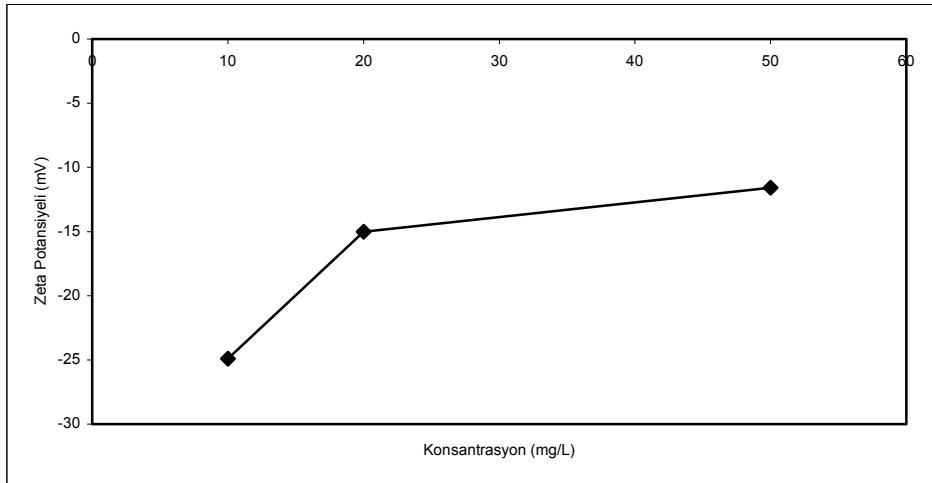
4.3. ZETA POTANSİYELİ ÖLÇÜMLERİ

Çalışmada kullanılan zayıf asidik iyon değiştirici Lewatit CNP 80 reçinesinin farklı pH değerlerindeki süspansiyon (2-3-4-5-6-7-8-9) Zeta potansiyeli ölçümleri Şekil 4.19'da verilmiştir. Zeta potansiyel değerlerinin pH arttıkça daha negatif değerler aldığı görülmektedir. 3 farklı konsantrasyonda kurşun çözeltisi ile çalışma pH sında ($pH = 5$) ölçülen Zeta potansiyelleri Şekil 4.20'de verilmiştir. Zeta potansiyelinin negatif

değerinin artan kurşun konsantrasyonu ile azaldığı görülmektedir. Kurşun giderimi iyon değiştirici reçinedeki hidrojen iyonları ile değişim ile gerçekleşmektedir. Zeta Potansiyelinin negatif değerinin azalması sterik etki nedeniyle bir kurşun iyonuna (Pb^{2+}) karşılık birden fazla hidrojen iyonunun (H^+) yer değiştirmesidir (Yoon ve diğ., 2009).



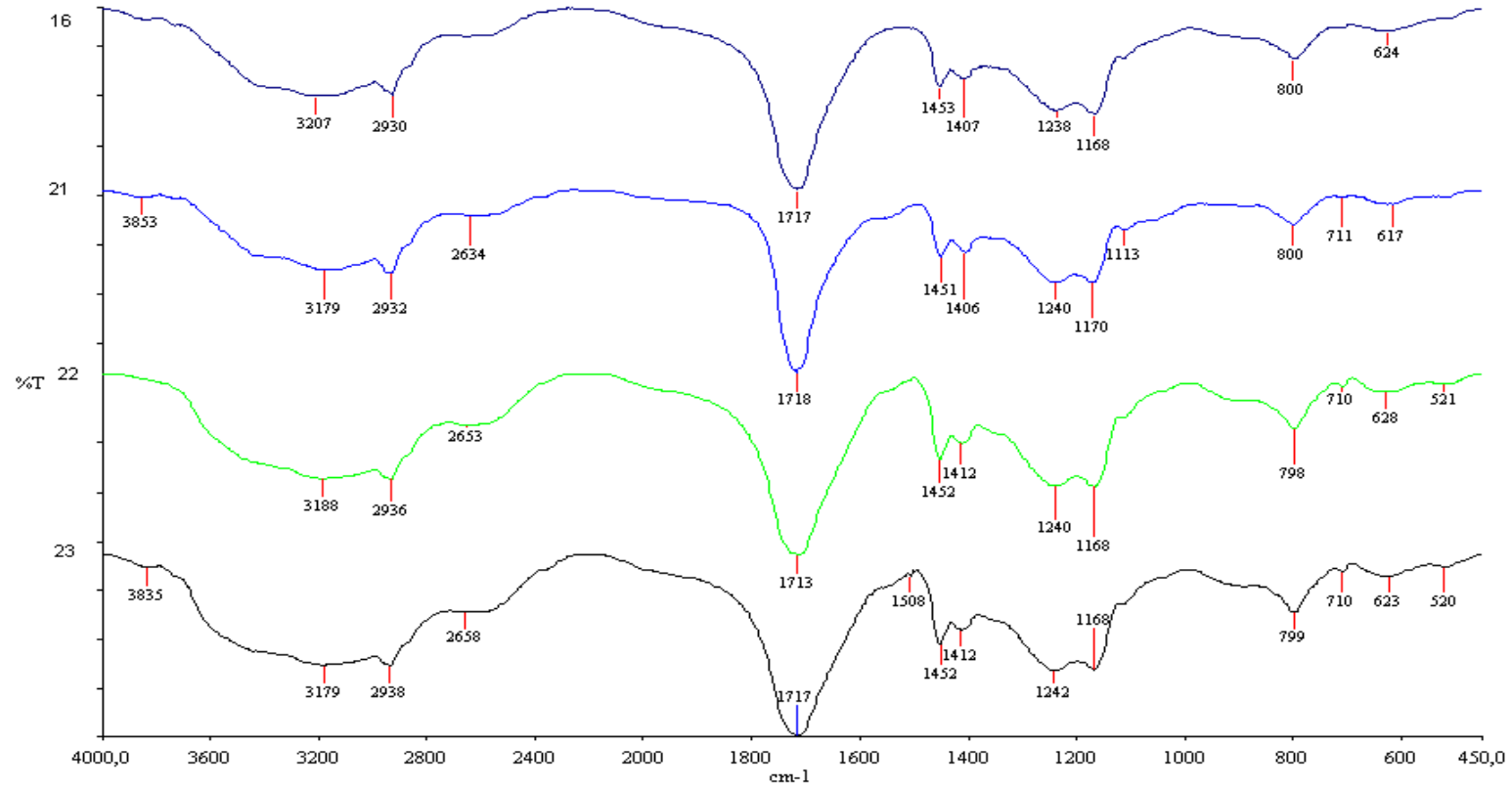
Şekil 4.19: Zayıf asidik iyon değiştirici Lewatit CNP 80 reçinesinin Zeta potansiyelinin pH ile değişimi



Şekil 4.20: Zayıf asidik iyon değiştirici Lewatit CNP 80 reçinesinin Zeta potansiyelinin konsantrasyonla değişimi (pH = 5)

4.4. İYON DEĞİŞTİRİCİYE AİT FT-IR SPEKTRUMLARI

İyon değiştiricinin kurşun iyonu ile etkileşimlerini incelemek ve pik şiddetlerinin değişiminden kurşun iyonu-iyon değiştirici etkileşimini belirlemek için yapılan FTIR spektrumları Şekil 4.21’de verilmiştir. Orijinal iyon değiştirici reçine ile 10, 20 ve 50 mg/L Pb²⁺ özelteleri ile 25°C de 360 dk çalkalanmış iyon değiştirici reçinelerin FTIR spektrumları karşılaştırılmıştır. En belirgin değişiklik Pb²⁺ iyonunun tutulması ile orijinaldeki 1238 cm⁻¹ (νC-O) bandının biraz daha yüksek dalga sayısına kayması ve şiddetinin 1168 cm⁻¹ bandından biraz daha fazla bir seviyeye ulaşmasıdır. 1718–1713 cm⁻¹ aralığında Pb²⁺ iyonu adsorblanmış örneklerin spektrumlarında νC=O bandının görülmesi bütün karboksil gruplarının metal iyonları ile koordinasyona girmemiş olduğunu göstermektedir. Çalışmada kullanılan ticari reçine çapraz bağlı poliakrilik asittir (PAA). Cardenas ve diğ. (2000), PAA ve polimetakrilik asit (PMAA) ile Au, Ag, Pb ve Cu adsorpsiyonunu gerçekleştirmiş ve FTIR ile polimerin yapısında meydana gelen değişimleri incelemiştir. PAA’te metal iyonu adsorpsiyonu ile νC=O , νC-O ve νOH bantlarında kaymalar gözlenirken, PMAA’te νC-H, νC=O ve νC-O’da hemen hemen hiç değişiklik olmamış ve sadece νO-H’da kayma tespit etmişlerdir. Bunu da metal iyonlarının makromolekülün karbonil grubu yerine hidroksil oksijeni ile etkileşmesine bağlamışlardır. Tablo 4.9 da verilen bant değerleri incelendiğinde νO-H’da kayma oluşurken; νC=O’da hemen hemen değişme olmamıştır. Bu durum ticari reçine ile Pb²⁺ iyonu tutulmasının, Cardenas ve diğ. (2000) alışmasındaki PMAA’in metal iyonu adsorbsiyonu mekanizması ile gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.21: Sentetik atıksu ile işlem görmüş ve görmemiş iyon değiştirici reçineye ait FTIR spektrumları

16: işlem görmemiş

21: 10 mg/L Pb^{2+} çözeltisi ile 360 dk çalkalanmış (25C)

22: 20 mg/L Pb^{2+} çözeltisi ile 360 dk çalkalanmış (25C)

23: 50 mg/L Pb^{2+} çözeltisi ile 360 dk çalkalanmış (25C)

Tablo 4.9: FTIR bant değerleri

| FTIR bandı | Orijinal örnek | 10 mg/L | 20 mg/L | 50 mg/L | Kaynak |
|--|---------------------|---------|---------|---------|--------|
| ν_{OH} | 3600–3000 (3207) | 3179 | 3188 | 3179 | A |
| ν_{CH} | 2930 | 2932 | 2936 | 2938 | A |
| ν_{COOH} ($\nu_{C=O}$) | 1717 | 1718 | 1713 | 1716 | A |
| ν_{COO^-} symm. | | | | | A |
| ν_{CO} veya OH^a , δ_{CH}^b (alifatik C- H düzlem içi eğilmesi) ^b | 1453 | 1451 | 1452 | 1452 | a, b |
| ν_{COO^-} asymm. | 1407 | 1406 | 1412 | 1412 | A |
| ν_{C-O}^c | 1238 | 1240 | 1240 | 1242 | C |
| O-H grupları | 1168 | 1170 | 1168 | 1168 | |
| ν_{CH} | 800 | 800 | 798 | 799 | A |

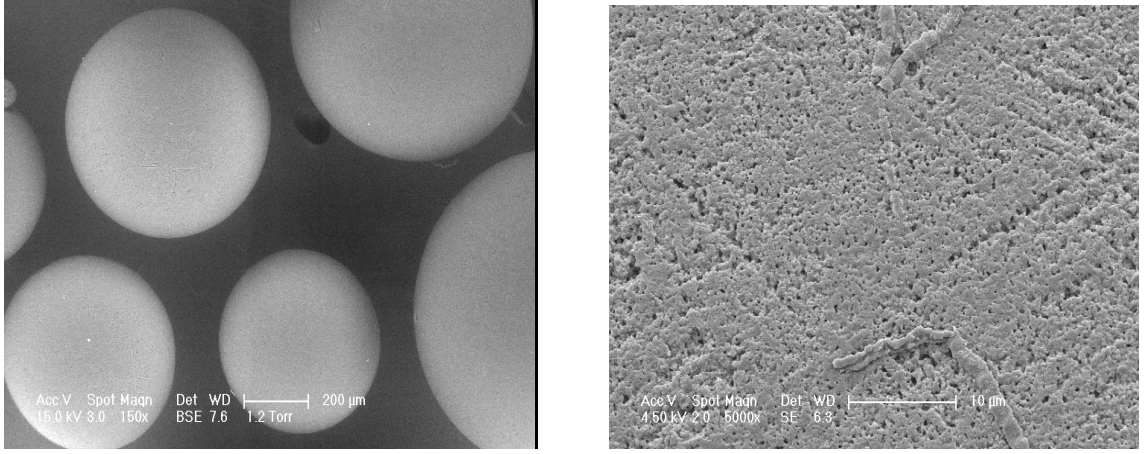
a. Rivas ve Seguel, 1999.

b. Kim ve Peppas, 2002.

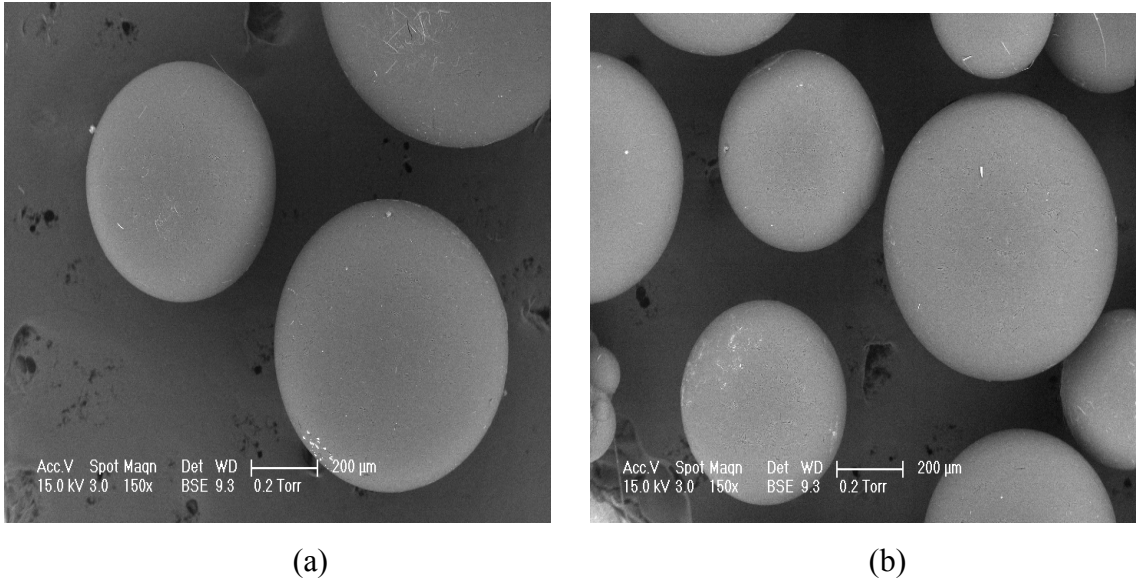
c. Cardenas ve diğ., 2000.

4.5. İYON DEğİŞTİRİCİYE AİT ESEM GÖRÜNTÜLERİ

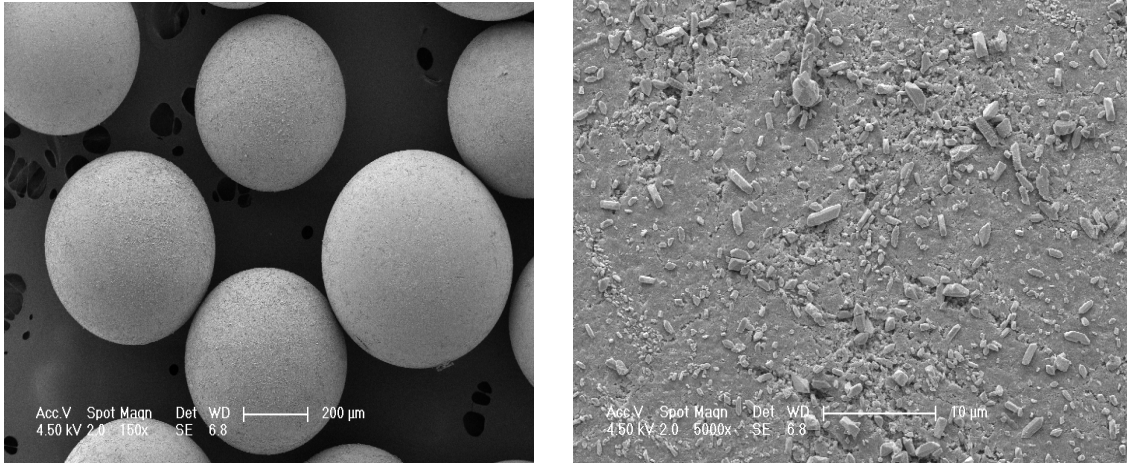
Yüzeydeki mikro yapılarda meydana gelen değişimleri görmek için işlem görmemiş iyon değiştirici reçine numunesine, iki farklı konsantrasyonda optimum koşullarda kesikli denemenin yapıldığı reçine numunelerine ve kesiksiz çalışmalarda rejenerasyon sonrası reçine numunelerine ait ESEM görüntüleri Şekil 4.22 – 4.25’de verilmiştir. Kesiksiz çalışmalarda rejenerasyon sonucunda %28 kapasite kaybı gözlemlenmiştir. İşlem görmemiş reçine ve rejenerasyon sonrası reçineye ait ESEM görüntüleri karşılaŐtırıldıęında reçine üzerindeki kirlenmeler açıkça görülmektedir. Reçine %28 oranında geri dönüşüz kirlenmiştir.



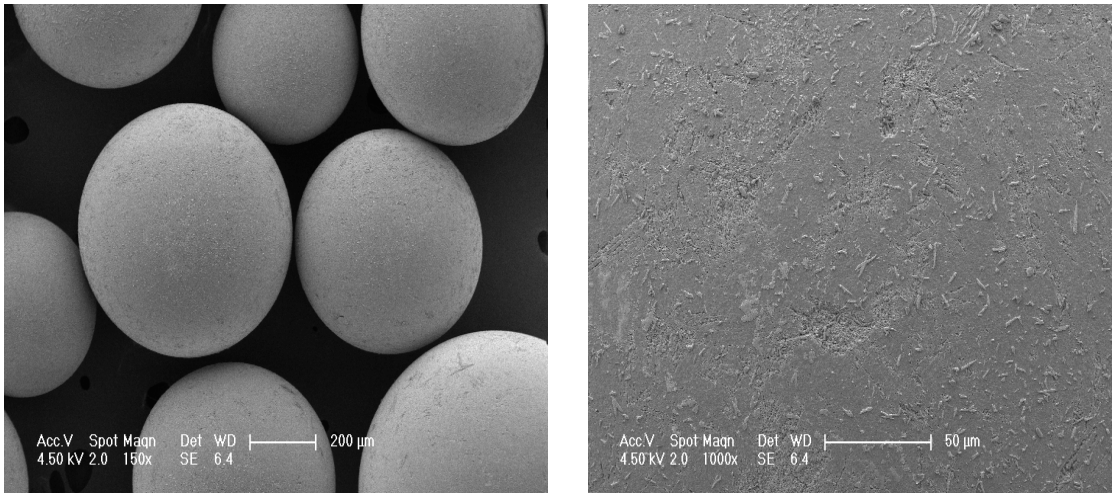
Şekil 4.22: İşlem görmemiş iyon değiştirici reçineye ait ESEM görüntüleri



Şekil 4.23: Sentetik atıksu ile 360 dk çalkalanmış iyon değiştirici reçineye ait ESEM görüntüsü
(a) $C_0 = 10\text{mg/L}$ (b) $C_0 = 50\text{mg/L}$



Şekil 4.24: Birinci ve ikinci yüklemeyi ($v = 3$ m/h) takip eden rejenerasyon sonrası iyon değiştirici reçineye ait ESEM görüntüleri (25°C)



Şekil 4.25: Birinci ve ikinci yüklemeyi ($v = 5$ m/h) takip eden rejenerasyon sonrası iyon değiştirici reçineye ait ESEM görüntüleri (25°C)

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, -COOH fonksiyonel grubuna sahip ticari bir zayıf asidik iyon değiştirici ile kurşun gideriminin incelendiği denemeler, kesikli ve kesiksiz olmak üzere iki kısımda yürütölmüştür. Kurşunun iyon değiştirici reçine ile giderim prosesinin işleyişi izoterm, kinetik ve termodinamik modelleri ile irdelenmiştir. Reçinenin yapısında meydana gelen değişimler ESEM ve FTIR ölçümleri ile incelenmiştir.

Çalışmanın birinci kısmında geçekleştirilen kesikli çalışmalarda kurşun iyonunun Lewatit CNP80 iyon değiştirici reçine ile gideriminde $pH = 5$, $t = 360$ dakika ve $m = 0.05$ g iyon değiştirici miktarı optimum koşullar olarak bulunmuştur. Kurşun konsantrasyonunun artması ile iyon değiştiricinin giderim veriminin çok az da olsa azaldığı tespit edilmiştir. Düşük konsantrasyonda iyon değişiminin büyük bir kısmı ilk 30 dakikada tamamlanırken yüksek konsantrasyonda 60 dakika sürmüştür.

Sıcaklığın iyon değişimine etkisinin incelendiği çalışmalarda 288 K ve 298 K de aynı giderim yüzdeleri elde edilmiş, sıcaklığın 308 ve 318 K e arttırılması ile çok az bir artış gözlemlenmiştir. Sıcaklığın etkisinin nispeten düşük olması giderim mekanizmasında sadece iyon değişiminin söz konusu olduğuna işaret eder (Muraviev ve diğ., 2000). Denge sabiti K_c artan sıcaklıkla artmıştır. Artan sıcaklıkla moleküllerin hareketliliklerinin artması sonucu iyon değişiminin çok az da olsa artması endotermik bir reaksiyonu gösterir. Elde edilen pozitif entalpi değeri ($\Delta H^\circ = 10644.4$ kJ/mol) varılan bu sonucu desteklemektedir. Pozitif ve yüksek sonuç, devam eden proseste düzensizliğin arttığını ve iyon değiştirici ile kurşun arasında iyi etkileşimli bir ilişki olduğunu göstermektedir. Artan sıcaklıkla azalan ΔG° değerleri ise iyon değişimi prosesinin kendiliğinden yapısının sıcaklıkla ters orantılı olduğu işaret etmektedir (Gode ve Pehlivan, 2006; Kamari ve diğ., 2009). Pozitif entropi ($\Delta S^\circ = 61.01$) değeri, kurşun iyonunun iyon değiştirici reçineye tutulmasında iyon değiştiricinin iç yüzeyinde önemli değişiklikler olduğunun göstergesidir (Dizge ve diğ., 2009).

Kurşunun iyon değiştirici reçineye tutulmasının Giles sınıflamasına göre L tipi (Langmuir izotermi) olduğu belirlenmiştir. Başlangıç eğiminin çözeltideki madde konsantrasyonu ile artmadığı bu izoterm tipine uygun gerçekleşen proses, düşük konsantrasyondaki maddenin iyon değiştiriciye yüksek seçimli ilgisinin sonucudur. Kurşun ile çözücü (su) arasında iyon değiştirici için kuvvetli bir rekabet olmadığını gösterir (Giles ve diğ., 1960).

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında (5–10–20–30–40–50 mg/L) ve farklı sıcaklıklarda (25–35–45°C) gerçekleştirilen izoterm çalışmaları ile iyon değişiminin Freundlich, Langmuir, Tempkin, Redlich-Peterson, Dubinin Radushkevich ve Koble Corrigan izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. En yüksek R^2 (0.9912 – 0.9992) ve en düşük % ϵ (2.6 – 11.5) değerlerinin elde edildiği izoterm üç parametrelili Koble-Corrigan modelidir. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini birlikte ifade eden Koble-Corrigan modelinin geçerli olması kurşunun reçine yüzeyine heterojen ve homojen sorpsiyonunu işaret etmektedir (Gupta ve Babu, 2009). Artan sıcaklıkla artan K_k sabiti değerleri kurşunun reçineye olan ilgisinin artan sıcaklıkla arttığını göstermektedir (Aksu ve Tunç, 2004). İkinci en uygun izoterm modeli ise iki parametrelili bir model olan Langmuir Tip 1 dir. Boyutsuz R_L sabitinin artan sıcaklıkla 0 a yaklaşan değerler alması artan sıcaklıkla geri dönüşsüz reaksiyona eğilim olduğunu göstermektedir. Redlich Peterson modeli reaksiyonu ifade eden üçüncü en uygun modeldir. Her üç sıcaklık için de 0 – 1 arası değerler alan β üssü (0.427 – 0.746) kurşunun iyon değiştiriciye ilgisini göstermektedir.

Sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonunun reaksiyon ve difüzyon kinetiğine etkisi ayrı ayrı modellenmiştir. Yüksek R^2 (0.991 – 0.9998), düşük % ϵ (1.2 – 4.2) ve birbirine çok yakın q_{den} ve q_{hes} değerleri Tip 1 Yalancı İkinci Derece kinetiğinin reaksiyon esaslı kinetik modeller arasında en uygun model olduğunu göstermektedir. Kurşun iyonu konsantrasyonunun artışı (5 – 50 mg/L) ile hız sabiti k_2 nin azaldığı görülmüştür. Bu sonuç sorpsiyon prosesinin kemisorpsiyonla kontrol edildiğini göstermektedir (Vadivelan ve Kumar, 2005; Rengaraj ve diğ., 2007; Dizge ve diğ., 2009). Başlangıç sorpsiyon hızı h ise başlangıç konsantrasyonunun artışı ile artmıştır. Bu artış, artan konsantrasyonla kütle transferinin reaksiyonda daha etkin olduğu şeklinde

yorumlanabilir. Böylece daha fazla kurşun molekülü daha kısa sürede reçinenin yüzeyine ulaşmaktadır (Rengaraj ve diğ., 2007; Sulak ve diğ., 2007). Ancak artan sıcaklık söz konusu olduğunda hız sabitinde artış görülmüştür. Bu esnada q_e sadece sıcaklık 298 K den 308 K e arttırıldığında çok az artmıştır (47.75 mg/g – 48.3 mg/g). Başlangıç sorpsiyon hızı h , sıcaklık artışı ile artmaktadır. Artan sıcaklık kütle transferinde değişikliğe neden olmamaktadır. Varılan bu sonuçlar, reaksiyonun esas olarak kurşun iyonu konsantrasyonundan etkilendiği, sıcaklığın ise önemli bir değişikliğe yol açmadığını göstermektedir.

Başlangıç kurşun konsantrasyonunun modellere etkisinin incelendiği çalışmada R^2 ve % ϵ değerleri partikül içi difüzyonu işaret etmektedir. Elde edilen Biot sayılarının 100 den büyük olması da partikül içi difüzyonun partikül dışı difüzyona baskın olduğunu açıkça ortaya koymaktadır (Guibal ve diğ., 1998). Kurşun iyonlarının reçineye sorplanmasında partikül dışı difüzyonun etkisi yoktur. Partikül içi difüzyon iki ayrı kademede incelenecek olursa ilk kısım (5 – 30 dk) makropor difüzyonunu, ikinci kısım ise (30 – 360 dk) mikropor difüzyonunu ifade etmektedir. Başlangıç periyodu sınır tabaka difüzyon etkileri veya dış kütle transfer etkileri ile açıklanabilirken ikinci kısım kademeli sorpsiyon olarak yorumlanabilir (Asfour ve diğ., 1985; Rengaraj ve diğ., 2007). Partikül içi difüzyon katsayısı k_t , artan konsantrasyonla artmaktadır. Bu sonuç konsantrasyona bağlı difüzyon davranışını gösterir. Bu yorum, Yalancı ikinci dereceden kinetik modelini de desteklemektedir. İlk yarım saatteki k_t değerlerinin reaksiyonun ikinci kısmındaki (30 – 360 dk) k_t değerlerinden daha büyük olduğu görülmüştür. k_t deki bu değişim trendi sorpsiyon basamaklarının sırasıyla dış yüzey, iç yüzey ve denge şeklinde olduğunu gösterir (Rengaraj ve diğ., 2007). Por ve yüzey kütle difüzyonu katsayısı D ($0.7611 \times 10^{-8} - 5.376 \times 10^{-8}$) literatürde özellikle kemisorpsiyon sistemleri için öngörülen değerler arasında ($10^{-5} - 10^{-13}$) yer almaktadır (Chazapoulos ve diğ., 1993). Bu sonuç da Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile varılan sonucu desteklemektedir.

Söz konusu sıcaklığın etkisi olduğunda modeller uygunluk açısından birbirine çok yakındır. Sıcaklık değişimiyle reaksiyon işleyişi değişiklik göstermiştir. Konsantrasyon değişikliğinin incelendiği reaksiyonda partikül içi difüzyon baskın iken burada farklı bir difüzyon modeli baskındır. R^2 ve % ϵ değerlerine göre en uygun model por ve yüzey

kütle difüzyonu modeli olarak gözükmektedir. Por ve yüzey kütle difüzyonu katsayısı D ($1.344 \times 10^{-8} - 94.08 \times 10^{-8}$) literatürde özellikle kemisorpsiyon sistemleri için öngörülen değerler arasında ($10^{-5} - 10^{-13}$) yer almaktadır (Chazapoulos ve diğ., 1993). Bu sonuç, Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile varılan sonucu desteklemektedir. Sıcaklık 298 K den 308 K e arttırıldığında D artmıştır, ancak 318 K de sabit kalmıştır. Por ve yüzey kütle difüzyonu artan sıcaklıkla belli bir oranda artmakta daha sonra değişmemektedir. Partikül içi difüzyon katsayısı k_t , belli bir konsantrasyonda (50 mg/L) artan sıcaklıkla azalmaktadır. Partikül içi difüzyon hızı artan sıcaklıkla azalmaktadır. Bu durum sıcaklığa bağlı bir difüzyonun olmadığını ortaya koymaktadır. 298 K de reaksiyonun difüzyon kinetiği 308 ve 318 K den farklıdır. Bu durum kütle difüzyon katsayılarından da anlaşılmaktadır. 308 ve 318 K için por ve yüzey kütle difüzyonu katsayısı D , aynı olup 298 K den yaklaşık 70 kat büyüktür. Biot sayıları 298 K de partikül içi difüzyonun partikül dışı difüzyona baskın olduğunu gösterecek şekilde reaksiyonun başlangıcından sonuna kadar 100 den büyüktür. Ancak 308 ve 318 K sıcaklıklarında reaksiyonun ikinci kısmında (30 – 360 dk) Biot sayıları 100 den küçüktür. Bu sonuç partikül içi difüzyonun reaksiyonun ikinci kısmında etkili olmadığını göstermektedir.

Kesiksiz çalışmalarda iyon değiştirici reçineye (3 g) ham su ile yükleme, $v = 3$ m/h ve 5 m/h olmak üzere iki farklı akış hızı ile gerçekleştirilmiştir. Her iki yükleme hızında da birinci yüklemde elde edilen kırılma eğrisi nispeten daha yavaş yükselmiştir. S şeklindeki kırılma eğrileri, reçine kapasitesinin çoğunun kırılma noktasına kadar kullanıldığını gösterir. 5 m/h akış hızında elde edilen kırılma eğrisinin genişlemiştir. Bu durum yatak kapasitesinin yarısından azının kullanıldığını işaret eder. Kırılma noktası olarak belirlenen giriş konsantrasyonunun %10'una ($C_e=0,45$ mg/L) 3 m/h akış hızı ile birinci yüklemde 35033 BV, 5m/h akış hızı ile de 23805 BV kurşun çözeltisi geçirildikten sonra ulaşılmıştır. $v = 5$ m/h yükleme hızında yüksek yükleme hızı nedeniyle alıkonma süresi azalmış ve yatak kapasitesi Q_b , %32–33 azalmıştır. 3 m/h ile gerçekleştirilen ikinci yüklemde (rejenerasyon sonrası) S şekli tekrar elde edilebilmesine rağmen 5 m/h akış hızında ikinci yüklemde kırılma eğrisi kısa sürede dikleşmiştir. Her iki akış hızı için rejenerasyon sonrası kapasite kaybı yaklaşık %28 dir. Reçinenin kullanım hızının artan yükleme hızı ve rejenerasyon sonrası arttığı görülmüştür. Bu durum yatak kapasitesindeki düşüşlerle uyum göstermiştir.

Çalışmada kullanılan zayıf asidik iyon değiştirici Lewatit CNP 80 reçinesinin farklı pH değerlerindeki süspansiyon (2–3–4–5–6–7–8–9) Zeta potansiyeli değerleri, pH arttıkça daha negatif değerler almıştır. Zeta potansiyelinin negatif değeri artan kurşun konsantrasyonu ile azalmıştır. Kurşun giderimi iyon değiştirici reçinedeki hidrojen iyonları ile değişim ile gerçekleşmektedir. Zeta potansiyelinin negatif değerinin azalması sterik etki nedeniyle bir kurşun iyonuna (Pb^{2+}) karşılık birden fazla hidrojen iyonunun (H^+) yer değiştirmesidir (Yoon ve diğ., 2009).

İyon değiştiricinin kurşun iyonu ile etkileşimlerini incelemek ve pik şiddetlerinin değişiminden kurşun iyonu-iyon değiştirici etkileşimini belirlemek için FTIR spektrumları alınmıştır. Orijinal iyon değiştirici reçine ile 10, 20 ve 50 mg/L Pb^{2+} çözeltileri ile 25°C de 360 dk çalkalanmış iyon değiştirici reçinelerin FTIR spektrumları karşılaştırılmıştır. En belirgin değişiklik Pb^{2+} iyonunun tutulması ile orijinaldeki 1238 cm^{-1} ($\nu C-O$) bandının biraz daha yüksek dalga sayısına kayması ve şiddetinin 1168 cm^{-1} bandından biraz daha fazla bir seviyeye ulaşmasıdır. Çalışmada kullanılan ticari reçine çapraz bağlı poliakrilik asittir (PAA). Cardenas ve diğ. (2000), PAA ve polimetakrilik asit (PMAA) ile Au, Ag, Pb ve Cu adsorpsiyonunu gerçekleştirmiş ve FTIR ile polimerin yapısında meydana gelen değişimleri incelemiştir. PAA’te metal iyonu adsorpsiyonu ile $\nu C=O$, $\nu C-O$ ve νOH bantlarında kaymalar gözlenirken, PMAA’te $\nu C-H$, $\nu C=O$ ve $\nu C-O$ ’da hemen hemen hiç değişiklik olmamış ve sadece $\nu O-H$ ’da kayma tespit etmişlerdir. Bunu da metal iyonlarının makromolekülün karbonil grubu yerine hidroksil oksijeni ile etkileşmesine bağlamışlardır. Tablo 4.9’da verilen bant değerleri incelendiğinde $\nu O-H$ ’da kayma oluşurken; $\nu C=O$ ’da hemen hemen değişme olmamıştır. Bu durum ticari reçine ile Pb^{2+} iyonu tutulmasının, Cardenas ve diğ. (2000) çalışmasındaki PMAA’in metal iyonu adsorpsiyonu mekanizması ile gerçekleştiği şeklinde yorumlanabilir.

Yüzeydeki mikro yapılarda meydana gelen değişimleri görmek için işlem görmemiş iyon değiştirici reçine numunesi ile kesikli denemenin yapıldığı reçine numunelerine ve kesiksiz çalışmalarda rejenerasyon sonrası reçine numunelerine ait ESEM görüntüleri incelenmiştir. Kesiksiz çalışmalarda rejenerasyon sonucunda %28 kapasite kaybı gözlemlenmiştir. İşlem görmemiş reçine ve rejenerasyon sonrası reçineye ait ESEM

görüntülerinde reçine üzerindeki kirlenmeler açıkça görülmektedir. Reçine %28 oranında geri dönüşsüz kirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- AHLUWALIA, S.S., GOYAL, D., 2007, Microbial and Plant Derived Biomass for Removal of Heavy Metals from Wastewater. *Bioresource Technol.*, 98 (12), 2243-2257.
- AKSU Z. ve KABASAKAL E., 2004, Batch Adsorption of 2,4-dichloropheoxy-acetic acid (2,4-D) from Aqueous Solution by Granular Activated Carbon, *Sep Purif Technol*, 35, 223-240.
- AKGÜN, T., 1999, *Adsorpsiyon Teknikleriyle Tekstil Atıksularının Renklerinin Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- ALEXANDER, RETHER., 2002, *Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstoffunktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen*, Doktora Tezi, Münih Teknik Üniveristesi.
- APEC Water Systems, Water Purification Tech.: Ion Exchange: <http://www.freedrinkingwater.com/water-education/quality-water-filtration-method.htm> (Ziyaret Tarihi: 9 Ekim 2010).
- AYAR E., 2009, *Bentonit Kili Kullanılarak Su Ortamından Fosforun Adsorbsiyon İle Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Isparta.
- BARLAS, H., 1996, Atıksuların Arıtımında İyon Değiştirici ve Membran Teknikleri, Yüksek Lisans Ders Notları, İ. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.
- BARLAS, H. ve AKYÜREK, M., 1991, *Galvanik Endüstrisi Atıksuları Arıtımında İyon Değiştiricilerin Kullanımı ve Uygulama Metotları*, Galvanoteknik Sempozyumu, s. 100 – 106.
- BAYER AG, 2002, Bayer Prosesleri, B., Brings, Ökotec/Bayer Lewatit.
- CARDENAS, G., MUNOZ, C., CARBACHO, H., 2000, Thermal Properties and TGA-FTIR Studies of Polyacrylic and Polymethacrylic Acid Doped with Metal Clusters, *Eur Polym J*, 36, 1091–1099.
- CASTAGNA, C. J. and MILLER, W. S., 1981, Understanding Ion-Exchange Resins for Water Treatment Systems Part I- Preperation Techniques, Resin Characteristics, and Terminology, *Plant Engineering*, No 2, sy 13-17.

- CHEN, P.H., 1997, Adsorption of Organic Compounds in Water Using a Synthetic Adsorbent. *Environ. Int.*, 23 (1) 63-73.
- CHEREMISINOFF N. P. and CHEREMISINOFF P. N., 1993, *Water Treatment and Waste Recovery Advanced Technology and Applications*, PTR Prentice – Hall, Inc., ISBN 0-13-285784-7, New Jersey – USA.
- CLAUDIO, ESCOBAR, CESAR, SOTO-SALAZAR, M. INES TORAL, 2006, Optimization of the Electrocoagulation Process for the Removal of Copper, Lead and Cadmium in Natural Waters and Simulated Wastewater, *J Environ Manage*, 81, 384-391.
- CHRISTIAN, T., 2004, Antibiotika in Oberflächengewässern Nordrhein-Westfalens-Herkunft, Eintrag, Verbleib und Relevanz, Doktora Tezi, Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, Der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn.
- CUSHNIE Jr, G.C., 1994, *Pollution Prevention and Control Technology for Plating Operations*, National Center for Manufacturing Sciences (NCMS), Ann Arbor, Michigan.
- ÇAKMAK, M.E., 2006, Adsorpsiyon Teorisi, <http://www.mekremcakmak.com/files/adsor.pdf> [Ziyaret Tarihi: 30 Kasım 2010].
- DABROWSKI, A., HUBICKI, A., PODKOSCIELNY, P., ROBENS, E., 2004, Selective Removal of the Heavy Metal Ions from Waters and Industrial Wastewaters by Ion-Exchange Method. *Chemosphere*, 56, 91-106.
- DANIEL, S. E., PAPPIS, C. P. and VOUTSINAS, T. G., 2003, Applying Life Cycle Inventory to Reverse Supply Chains: A Case Study of Lead Recovery from Batteries, *Resour Conserv Recy*, 37, 251-281
- DEGREMONT, 1991, *Water and the Environment*, 6. Baskı, Lavoisier Publishing, ISBN 2.9503984.1.3, Cedex – France.
- DEMİRBAŞ, A., PEHLIVAN, E., GODE, F., ALTUN, T., ARSLAN, G., 2005, Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from Aqueous Solution on Amberlite IR-120 Synthetic Resin. *J. Colloid Interf. Sci.*, 282, 20-25.
- DEMIRCAN Z., 2001, *Adsorpsiyon Kolonlarında “Break-Through” Eğrilerinin Çözüm Teknikleri İle Tahmin Edilmesi. Manyetik Olarak Stabilize Edilmiş Akışkan Yataklardaki Uygulamalar ve Deneysel Veriler İle Karşılaştırılması: Ağır Metal İyonlarının Sorpsiyonu*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- DIZGE, N., KESKINLER, B., BARLAS, H., 2009, Sorption of Ni (II) İons from Aqueous Solution by Lewatit Cation-Exchange Resin, *J Hazard Maters*, 167, 915-926.

- DOBREVSKY, I., DIMOVA-TODOROVA and PANAYOTOVA, T., 1996, Electroplating Rinse Waste Water Treatment by Ion Exchange, *Desalination*, 108, 277–280.
- DUBININ M. M., 1960, The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Non-Uniform Surface, *Chem. Rev.* 60, 235-266.
- EPA, 1995, Storage Battery Production, AP-12, Section 12.15, <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s15.pdf> [Ziyaret Tarihi: 05 Ocak 2010].
- ERDOĞAN, O. ve AKSAKAL, E., 2008, “Moleküler Biyoloji Veri Tabanları ve Kullanımları”. Su Ürünlerinde Uygulamalı Moleküler Biyoloji Teknikleri Lisansüstü Yaz Okulu. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Yayınları No:237, 37-50. sayfalar, 129 sayfa, Erzurum.
- EUROPEAN COMMISSION, 2002, DG ENV. E3 Project ENV.E.3/ETU/2000/0058, *Heavy Metals in Waste*, Denmark.
- EUROPEAN COMMISSION, 2002, DG ENV. E3 *Heavy Metals in Waste* Final Report
- FOO, K. Y. and HAMEED B. H., 2010, Insights into the Modelling of Adsorption Isotherm Systems. *Chem Eng J*, 2-10.
- FU, Y. and VIRARAGHAVAN, T., 2000, Removal of a Dye from an Aqueous Solution by the Fungus, *Water Quality Research Journal of Canada*, 35 (1), 95-111.
- GODE, F., and PEHLİVAN, E., 2003, A Comparative Study of Two Chelating Ion-Exchange Resins for the Removal of Chromium(III) from Aqueous Solution, *J Hazard Maters*, B100, 231–243.
- GODE, F., and PEHLIVAN, E., 2006, Removal of Chromium(III) from Aqueous Solutions Using Lewatit S 100: The Effect of pH, Time, Metal Concentration and Temperature, *J Hazard Maters*, B136, 330–337.
- GOEL, M., AGRAWAL, V., KULKARNI, A., CRAMER, S., GILL, W., 1998, Stability and Transport Characteristics of Reverse Osmosis Membranes Using Cyanide Rinse Waters, *Journal of Membrane Science*, 141, 245- 254.
- GONDER, Z. B., KAYA, Y., VERGİLİ, I., BARLAS, H., 2006, Capacity Loss in Organically Fouled Anion Exchanger. *Desalination*, 189, 303-307.
- GUİBAL, E., MILOT, C., TOBIN, J. M., 1998, Metal–Anion Sorption by Chitosan Beads: Equilibrium and Kinetic Studies, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 1454–1463.
- GUPTA, V. K., GUPTA, M., SHARMA, S., 2001, Process Development for the Removal of Lead and Chromium from Aqueous Solutions Using Red Mus-an Aluminium Industry Waste, *Wat. Res.*, 35 (5) 1125-1134.

- GÜREL, L., 2005, *Akü Sanayi Atıksularından Kurşunun Emülsiyon Sıvı Membran Tekniği Kullanılarak Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- HANCKE, K., 1994, *Wasseraufbereitung: Chemie und chemische Verfahrenstechnik*, VDI-Verlag GmbH, ISBN 3-18-401393-6, Düsseldorf.
- HAMDAOUI, O., 2009, Removal of Copper (II) from Aqueous Phase by Purolite C-100MB Cation Exchange Resin in Fixed Bed Columns: Modelling, *J. Hazard. Mater.* 161, 737-746.
- HERNANDEZ, O., 2003, Public Consultation Draft, Decision Document on Lead under the Process for Identifying Candidate Substances for Regional Action under the Sound Management of Chemicals Initiative, Commission for Environmental Cooperation.
- HO, Y. S. and MCKAY, G., 1998, The Kinetics of Sorption of Basic Dyes from Aqueous Solution by Sphagnum Moss Peat. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76, 822-826.
- ILA International Lead Association, Lead Recycling: www.ila-lead.org [Ziyaret Tarihi: 27 Mayıs 2011]
- ILZSG-International Lead Zinc Study Group, 2010, ILZSG Secretariat Briefing Paper, No 31.
- J. T. WAY, 1850, *Agr. Soc. Eng.* 1, 313.
- KANTIPULY, C., KATRAGADDA, S., CHOW, A., GESSER, H.D., 1990, Chelating Polymers and Related Supports for Separation and Preconcentration of Trace Metals, *Talanta*, Volume 37, Issue 5, May, Pages 491-517.
- KAYA, Y., VERGİLİ, I., GÖNDER, Z. B., BARLAS, H., 2006, Investigation of Organic Matter Removal from Waters with Adsorption Polymers. *Fresen. Environ. Bull.* 15 (5) 437-440.
- KOBYA, M., AYDINER, C., DEMİRBAS, E., 2005, Non-Steady State Kinetic Analysis of Coupled Transport of Thiocyanate Ions Through Binary Liquid Membranes, *Desalination*, 175, 237-246.
- KELLER, M., 1997, Basic Ion Exchange for Residential Water Treatment, Sybron Chemicals, *Birmingham*, New Jersey.
- KHALID, N., PERVEZ, Sh., SAQIB, A., and IQBAL, A., 2007, Sorption Potential of Styrene-Divinylbenzene Copolymer Beads for the Decontamination of Lead from Aqueous Media, *Sep. Science and Technology*, 42, 203-222.

- KIM, B., PEPPAS, N. A., 2002, Complexation Phenomena in pH-Responsive Copolymer Networks with Pendent Saccharides, *Macromolecules*, 35, 9545–9550.
- KUMAR, G.P., KUMAR, P.A., CHAKRABORTY, S., RAY, M., 2007, Uptake and Desorption of Copper Ion Using Functionalized Polymer Coated Silica Gel in Aqueous Environment, *Sep. Purif. Technol.*, 57, 47–56.
- KUMAR, V., SIVANESAN, S., 2006. Selection of Optimum Sorption Kinetics: Comparison of Linear and Non-Linear Method. *J Hazard Mater*, 134, 277-279.
- KUMAR, P., KING, Y., PRASAD, P., V.S.R.K., 2006, Equilibrium and Kinetic Studies for the Biosorption System of Copper(II) Ion from Aqueous Solution Using *Tectona Grandis* L. F. Leaves Powder. *J. Hazardous Materials*, 137, 1211-1217
- LANDIS, W. G., YU, M-H., 1998, *Introduction to Environmental Toxicology: Impacts of Chemicals Upon Ecological Systems*, Second edition, Lewis Publishers, Inc. Boca Raton, FL
- LANGE, P. M., MARTINOLA, F., 1988, Monodispers Ion Exchangers and Adsorbents, New Variations in Ion Exchange Technology, Bayer AG, Organic Chemicals Business Group, Leverkusen, OC / I 20548 e., s. 1 – 7.
- LEINONEN, H. and LEHTO, J., 2000, Ion Exchange of Nickel by Iminodiacetic Acid Chelating Resin Chelex 100, *React Funct Polym*, 43, 1–6.
- LEHTO, J., VAARAMAA, K. and LEINONEN, H., 1997, Ion Exchange of Zinc on an Aminophosphonate-chelating Resin, *Reactive & Functional Polymers*, 33, 13–18.
- LEVENT, G., 2005, *Akü Sanayi Atıksularından Kurşunun Emilsyon Membran Tekniği Kullanılarak Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi.
- LIN, S., H. and KIANG, C. D., 2003, Chromic Acid Recovery from Waste Acid Solution by Ion Exchange Process: Equilibrium and Column Ion Exchange Modeling, *Chem Eng J*, 92, 193–199.
- LIN S, H., LAI SHU, L., LEU HORNG, G., 2000, Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Chelating in a Multistage Adsorption Process, *J Hazard Mater*, B76, 130153.
- LIU, CK., BAI, R. B., 2008, Selective Removal of Copper and Lead Ions on Diethylenetriamine-Functionalized Polymeric Adsorbent: Behaviors and Mechanisms, *Water Res.* 42, 1511-1522.
- MALKOÇ, E., NUHOĞLU, Y., 2006, Palamut Meşesi (*Quercus ithaburensis*) Atığı ile Sabit Yataklı Kolonda Cr(VI) Biyosorpsiyonu (Cr(VI) Biosorption by Waste Acorn of *Quercus Ithaburensis* in Fixed Beds), *Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8(2), 31-45.

- MANAHAN, S. E., 1999, *Environmental Chemistry*, Seventh Edition, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 912 p.
- MOHTADA S., TORAJ M., JAVAD I., NOROLLAH K., 2009, Neural Network Modelling of Pb²⁺ Removal From Wastewater Using Electrodialysis, *Chem Eng Process*, 48, 1371-1381
- MU NAUSHAD, 2009, Inorganic and Composite Ion Exchange Materials and Their Applications, *Ion Exchange Letters* 2, 1-14.
- MCKAY, G., 1996, *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters*, CRC Pres, USA, 0-8493-6920-7.
- NASHAAT, N., NASSAR, 2010, Rapid Removal and Recovery of Pb (II) from Wastewater by Magnetic Nanoadsorbents, *J Hazard Maters*, 184, 538-546.
- NOELINE, B. F., MANOHAR, D. M., ANIRUDHAN, T. S., 2005, Kinetic and Equilibrium Modelling of Lead (II) Sorptions by Polymerized Banana Stem in a Batch Reactor. *Sep Purif Technol*, 45, 131-140.
- ÖZTÜRK, M., 2004, Kurşunlu Benzin Tüketimi ve Kurşunun Etkileri, <http://www.cevreorman.gov.tr/belgeler/kursunlu211.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 05 Ocak 2010].
- ÖZTÜRK, M., TOMBUL, B., 2005, Kullanılmış Akülerin Çevreye Zararları ve Geri Kazanılması, T. C. Çevre ve Orman Bakanlığı.
- PANAYOTOVA, T., DIMOVA-TODOROVA and DOBREVSKY, I., 2007, Purification and Reuse of Heavy Metals Containing Wastewaters From Electroplating Plants, *Desalination*, 206, 135–140.
- PATTERSON, J. W., 1985, *Industrial Wastewater Treatment Technology*, Second Edition, Butterworth Publishers, Boston, 454 p.
- PEHLIVAN, E., ALTUN, T., 2006, The Study of Various Parameters Affecting the Ion Exchange of Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ from Aqueous Solution on Dowex 50W Synthetic Resin, *J Hazard Maters*, B134, 149–156.
- PEHLIVAN, E., ALTUN, T., 2007, Ion Exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ Ions from Aqueous Solution by Lewatit CNP 80, *J Hazard Maters*, 140, 99–307.
- PEHLIVAN, E., YANIK, B. H., AHMETLI, 2008, G., PEHLIVAN, M., Equilibrium Isotherm Studies for the Uptake of Cadmium and Lead Ions onto Shugar Beet Pulp, *Bioresource Technol.* 99(9), 3520-3527.
- POWEL, S. T., 1954, *Water Conditioning for Industry*, 1. Edition, McGraw-Hill Bokk Company, Inc., New York-USA.

- QUI, W., ZHENG, Y., 2009, Removal of Lead, Copper, Nickel, Cobalt and Zinc from Water by a cancrinite-Type Zeolite Synthesized from Fly Ash, *Chem. Eng. J. Hazard. Mater.* 161, 737-746.
- RAITT, J. G., 1970, *Ion Exchange a Special Study*, 1. Edition, The Nuffield Foundation, Penguin Books Ltd., Harmondsworth, Middlesex, England.
- RIVAS, B. L., SEGUEL, G. V., 1999, Poly(acrylic acid-co-maleic acid)-metal Complexes with Copper(II), Cobalt(II) and Nickel(II): Synthesis, Characterization and Structure of its Metal Chelates, *Polyphedron*, 18, 2511–2518.
- REED, B.E., NONAVINAKERE, S.K., 1992, Metal Adsorption by Activated Carbon: Effect of Complexing Ligands, *Sep. Sci. and Techol*, pp. 1985–2000.
- REED, B. E., MATSUMOTO, N. R., 1993, Modelling Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using Langmuir and Freundlich Expressions, *Sep. Sci. and Techol*, 28 (13-14), 2179-2195.
- SALIH, B., DENIZLI, A., KAVAKLI C., SAY, R., PIŞKIN, E., 1998, Adsorption of Heavy Metal onto Dithizone-Anchored Poly (EGDMA-HEMA) Microbeds. *Talanta* 46, 1205-1213.
- SEZEN, B. ve SILELYAN, T., 1998, *İyon Değiştiricilerin Toplam Kapasite Tayinleri (İyon Değiştirici Kullanımı)*, Bitirme Ödevi, İ. Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü.
- SIMPSON, C. and LAURIE, S. H., 1999, Ion Exchange Studies on Zinc-Rich Waste Liquors, *Hydrometallurgy*, 51, 335344.
- SONTHEIMER, H., FRICK, B. R., FETTG, J., HÖRNER, G., HUBELE, C., ZIMMER, G., 1985, *Adsorption Sverfahren Zur Wasserreinigung*, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, 3-922671-11-X.
- SO-YUUNG K., JONG-UN L, SEUNG-HYEON M. and KYOUNG-WOONG K. 2004, Competitive Adsorption Characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} by IRN-77 Cation Exchange Resin in Synthesized Wastewater, *Chemosphere* 56, 141–147.
- SÖNMEZ, M. Ş. ve AÇMA, M. E., 2006, Atık kurşun asit akümülatörü pastasının NaOH ile çözümlendirilmesi, *İTÜ dergisi*, 5 (5) 67-77.
- SRINIVASA RAO, K., DASH, PK., SARANGI, D., ROY CHAUDHURY, G., MISRA, VN., 2005, *J Chem Technol Biot*, 80, 892–898.
- SKKY, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde değişiklik yapılmasına dair yönetmelik, 13 Şubat 2008 tarihli Resmi Gazete, Sayı: 26786

- STEFAN NEUMANN, PHİL FATULA, 2009, Principles of İon Exchange in Wastewater Treatment, *Asian Water*, 14 March.
- TATU-COSTODES V. C., FAUDUET H., PORTE C. and YUH-SHAN HO, 2005, Removal of Lead (II) Ions from Synthetic and Real Effluents Using Immobilized Pinus Sylvestris Sawdust: Adsorption on Fixed-Bed Column, *J Hazard Maters*, B123, 135-144.
- TENORI, J. A. S., ESPINOSA, D. C. R., 2001, Treatment of Cromium Plating Process Effluents with Ion Exchange Resins, *Waste Manage*, 21, 637-642.
- TIEN C., 1994, *Adsorption Calculations and Modeling*, Betterworth-Heinemann, USA, 0-7506-9121-2.
- THOMPSON, H. S., J. ROY, 1850, *Agr. Soc. Eng.* 11, 68.
- TORLAK, T., 2001, *Batarya Atıklarının Geri Kazanım Prosesleri*, Yüksek Lisans Tezi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.
- TÖRE, I., 1995, Reçine, Aktif Karbon ve UV Lambalarının Ev Tipi su Arıtma Cihazlarındaki Etkinliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimler Entitüsü.
- T. C. ÇEVRE VE ORMAN BAKANLIĞI, 2007, *Atık Pil ve Akümülatörlerin Yönetimi*, El Kitabı, Ankara.
- U. S. EPA, 2010, Six Common Air Pollutants, Air and Radiation, Air Trends, Lead, <http://www.epa.gov/airquality/urbanair/> [Ziyaret Tarihi: 4 Aralık 2010].
- VERGİLİ, İ., 2000, *İyon Değiştiricilerle Su Arıtımında Sık Rastlanan Sorunlar ve Çözüm Araştırmaları*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- WEAST, R. C., 1980, *Handbook of Chemistry and Physics*, Sixth Edition, CRC Press, Boca Raton, B-13.
- WINKEL, P., 1992, Austauschharze, 307-310, Wasser und Abwasser, Leuze Verlag, Deutschland.
- YİĞİT AKÜ MALZEMELERİ SAN. VE TİC. A.Ş., 2008, *Akü Üretim Tesisi ÇED Raporu*.
- YOON, IH., MENG, X., WANG, C., KIM, KW., BANG, S., CHOE, E., LIPPINCOTT, L., 2009, Perchlorate Adsorption and Desorption on Activated Carbon and Anion Exchange Resin, *J Hazard Maters*, 164(1), 87-94.
- VIII. Beşyillik Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu,

2001, Ankara, ISBN 975-19-2858-3 (baskılı nüsha) (URL:
<http://ekutup.dpt.gov.tr/>) 12.09.2010.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Kırgızistan’da doğdu. 2003 yılında liseden (V.V. Lenin no 4 Gymnasia) mezun oldu. Aynı tarihte lisans eğitimine başladığı Kırgızistan–Türkiye Manas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden 2008 yılında mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans programına başladı ve halen aynı bölümde eğitimine devam etmektedir.