T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ALÜMİNYUM MAMÜL ÜRETİM PROSESİ ATIKSUYUNDA İYON DEĞİŞTİRME PROSESİ İLE AĞIR METAL GİDERİMİ

Hazırlayan
Aslı BAŞAK

Danışman
Doç. Dr. Nuray ATEŞ

(Yüksek Lisans Tezi)

Ocak 2017
KAYSERİ

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ALÜMİNYUM MAMÜL ÜRETİM PROSESİ ATIKSUYUNDA İYON DEĞİŞTİRME PROSESİ İLE AĞIR METAL GİDERİMİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
Aslı BAŞAK

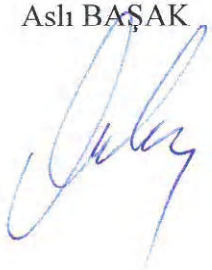
Danışman
Doç. Dr. Nuray ATEŞ

Bu çalışma; TÜBİTAK tarafından desteklenen 111R003 kodlu projenin ve Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FYL-2014-5064 kodlu projenin bir bölümüdür.

Ocak 2017
KAYSERİ

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Aslı BAŞAK



Alüminyum Mamül Üretim Prosesi Atıksuyunda İyon Değiştirme Prosesi Ağır Metal Giderimi adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Aslı BAŞAK

Danışman

Doç. Dr. Nuray ATEŞ

Çevre Mühendisliği ABD Başkanı

Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ

Doç. Dr. Nuray ATEŞ danışmanlığında **Aslı BAŞAK** tarafından hazırlanan "**Alüminyum Mamül Üretim Prosesi Atıksuyunda İyon Değiştirme Prosesi İle Ağır Metallerin Giderimi**" adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

.

23/01/2017

JÜRİ:

Danışman :Doç. Dr. Nuray ATEŞ .....

Üye :Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ .....

Üye :Yrd. Doç. Dr. Şehnaz Şule Kaplan Bekaroğlu .....

ONAY:
Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 21/02/2017 tarih ve 2017/10-3 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

23/02/2017

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Aslı BAŞAK

ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı gerçekleştirme imkanı veren, bilgisi ile ışık tutup yol gösteren sayın hocam tez çalışmam boyunca danışmanlığımı yürüten, tezin her aşamasında her türlü bilgi ve deneyimini paylaşan, her konuda yardım, fikir ve desteğini esirgemeyen çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Nuray ATEŞ'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından desteklenen 111R003 kodlu projenin ve Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenen FYL-2014-5064 kodlu projenin bir bölümüdür. TÜBİTAK ve Erciyes Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca beni her türlü konuda destekleyen, beni yüksek lisans yapmaya teşvik eden, her zaman yanımda olduklarını bildiğim, annem Melahat, babam Yaşar, abim Ruhan ve nişanlım Mehmet Can'a teşekkür ederim.

Aslı BAŞAK

Kayseri, Ocak 2017

ALÜMİNYUM MAMÜL ÜRETİM PROSESİ ATIKSUYUNDA İYON DEĞİŞTİRME PROSESİ İLE AĞIR METALLERİN GİDERİMİ

Aslı BAŞAK

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2017

Danışman: Doç. Dr. Nuray ATEŞ

ÖZET

İyon değiştirme prosesi kullanılarak ağır metallerin giderilmesi üzerine çok sayıda incelemeler yapılmıştır. İyon değiştirici reçineler metal iyonlarının gideriminde sorplayıcı materyal olarak oldukça etkilidir. Bu çalışmada, alüminyum mamül üretim sektörü atıksularından ağır metallerin iyon değiştirici reçine ile giderilmesi amaçlanmıştır. Alüminyum mamül üretim prosesinden alınan ham atıksu içinde bulunan alüminyum, nikel ve krom metallerin iyon değiştirici reçineler (Lewatit TP 207 ve Amberlite IR 120) ve doğal zeolit ile giderim performansları değerlendirilmiştir. Bu çalışmada, giderim performansının yanında, reçinelerin iyon seçiciliği, başlangıç alüminyum konsantrasyonunun ve sıcaklığın etkileri de incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda, pH'sı 2-3,6 arasında değişen su numunesi ve reçineler 120 rpm'de karıştırılarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın sonuçları, reçinelerin ağır metal giderimleri ve ağır metallere eğilimleri, ağır metal konsantrasyonunun ve sıcaklık değişiminin ağır metal giderimine etkileri açısından değerlendirilmiştir. Sonuçlara göre, reçinelerde ve doğal zeolitte yüksek ağır metal giderim verimleri sağlanmıştır. Amberlite IR120 reçinesi ile %81-100, Lewatit TP207 reçinesi ile %71-100, doğal zeolit ile %79-100 arasında alüminyum giderim verimleri elde edilmiştir. Diğer taraftan, nikel giderim verimleri ise, Amberlite IR120, Lewatit TP207 ve doğal zeolit için sırasıyla %85-100, %95-100 ve %2-10 arasında elde edilirken, krom giderim verimleri ise Amberlite IR120 reçinesi ile %61-77, Lewatit TP207 reçinesi ile %58-100, doğal zeolitle ise %13-35 arasında gözlenmiştir.

Başlangıç alüminyum konsantrasyonlarının farklılığı giderim verimleri üzerinde etkili olmuştur. Düşük alüminyum konsantrasyonlarında reçineler seçici davranmış ve iyonların atom yarıçaplarını göz önüne alarak giderim sağlamıştır. Doğal zeolit yüksek alüminyum konsantrasyonlarında doygunluk kapasitesine ulaştığı için nikel ve krom iyonlarını gideremezken, sentetik reçineler her bir metal iyonunu yüksek kapasiteyle gidermiştir. İncelenen bir diğer parametre olan sıcaklık (20^oC, 30^oC, 40 ^oC, 50 ^oC) reçinelerin giderim verimlerine etki etmemiştir.

Anahtar Kelimeler: Amberlite, alüminyum prosesi atıksuyu, ağır metal, doğal zeolit, iyon değiştirme prosesi Lewatit.

HEAVY METALS REMOVAL FROM ALUMİNUM MANUFACTURİNG INDUSTRY WASTEWATER BY ION EXCHANGE PRSOSESS

Aslı BAŞAK

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, January 2017

Supervisor: Doç. Dr. Nuray ATEŞ

ABSTRACT

There are many studies conducted on heavy metal removals by in exchange proses. Ion exchange resins are very efficient as sorbent material in the removal of metal ions. In this study, it was aimed to remove heavy metals from wastewater of aluminum production sector by ion exchange resin. The removal performans of aluminum, nickel and chromium metals in the raw wastewater from the aluminum product manufacturing process by resins (Lewatit TP 207 and Amberlite IR 120) and natural zeolite were evaluated. Besides removal efficiency, initial aluminum concentration and temperature effects were also investigated in the study. The samples with pH varied between 2-3.6 and resins were shaked at 120 rpm in the experiments.

The results of the study were evaluated in terms of the removal performance of resins on heavy metals and their tendency to heavy metals, the effects of the heavy metal initial concentration and temperature. According to the results, resins and zeolite have present high heavy metal removal performance. The removal efficiencies of aluminum were 81-100% by Amberlite IR120, 71-100% by Lewatit TP207 resin and 79-100% by natural zeolite. On the other hand, while the removal performance for nickel were varied 85-100%, 95-100% and 2-10% by Amberlite IR120, Lewatit TP207 and natural zeolite, respectively, chromium removal performances were observed in the range of 61-77% by Amberlite IR120 resin, 58-100% by Lewatit TP207 resin and 13-35% by natural zeolite.

Differences in initial aluminum concentrations have had an impact on remediation yields. At low aluminum concentrations, the resins have been selective and provide ion

removal by taking into account the atomic radii of the ions. While natural zeolite does not remove nickel and chromium ions as it reaches its saturation capacity at high aluminum concentrations, synthetic resins have gone to high levels of each metal ion. Temperature (20 ° C, 30 ° C, 40 ° C, 50 ° C), another parameter examined, did not affect the removal efficiencies of the resins.

Keywords: Amberlite, aluminum process wastewater, heavy metal, ion exchange process, Lewatit, natural zeolite.

İÇİNDEKİLER

ALÜMİNYUM MAMÜL ÜRETİM PROSESİ ATIKSUYUNDA İYON DEĞİŞTİRME PROSESİ İLE AĞIR METAL GİDERİMİ

Sayfa

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI iii
KABUL VE ONAY SAYFASI iv
ÖNSÖZ v
ÖZET vi
ABSTRACT viii
İÇİNDEKİLER x
TABLOLAR LİSTESİ xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ xiv

GİRİŞ 1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Ağır Metaller 3
1.2. Ağır Metallerin Etkileri ve Toksisitesi 4
1.3. Alüminyum Endüstrisi ve Alüminyum Üretimi 5
1.3.1. Alüminyum Üretimi 8
1.3.2. Dünya'da ve Türkiye'de Alüminyum Ticareti 10
1.3.3. Alüminyum Kullanım Alanları 11
1.3.4. Alüminyum Üretiminin Çevresel Etkileri 13
1.4. Ağır Metallerin Giderilme Metotları 14

1.5. İyon Değiştirme Prosesi 18
1.5.1. Genel 18
1.5.2. İyon Değiştirici Reçineler 20
1.5.2.1. Katyon Değiştirici Reçineler 22
1.5.2.2. Anyon Değiştirici Reçineler 25
1.5.3. Reçinelerin Seçiciliği ve Afinite 26
1.5.4. İyon Değiştirme Prosesi ile Ağır Metal Giderimi 27

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Su Kaynakları 31
2.2. Materyaller ve Kimyasallar 32
2.3. Deneysel Prosedür 36
2.3.1. Kinetik Deneyler 36
2.3.2. İzoterm Deneyleri 36
2.4. Analitik Metotlar 37
2.4.1. Ağır Metal Analizi 37
2.4.2. pH Analizi 37
2.4.3.İletkenlik Analizi 37

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1.Kinetik Deneyler 38
3.2. İzoterm Deneyler 41
3.2.1. Alüminyum Giderimi 42
3.2.2. Nikel Giderimi 46
3.2.3. Krom Giderimi 50
3.2.4. pH ve İletkenlik Etkisi 54
3.2.5. Sıcaklık Etkisi 57
3.2.6. Reçinelerin İyon Değiştirme Kapasiteleri 61

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1. Sonuç 64
4.2. Tartışma ve Öneriler 65

KAYNAKLAR 67
EK A 78
EK B 87
EK C 93
EK D 96
ÖZGEÇMİŞ 99

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Metal Sanayi Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları (sektör metal sanayi (genelde metal hazırlama ve işleme)) 4

Tablo 1.2. Metal Sanayi Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları (alüminyum oksit ve alüminyum izabesi). 4

Tablo 1.3. Sülfonlanmış Polistren İyon Değiştirici Tipleri 24

Tablo 1.4. Karboksilik İyon Değiştirici Tipleri 24

Tablo 2.1. Ham Atıksuyun Fizikokimyasal Özellikleri …..... 32

Tablo 2.2. İyon Değiştirme Prosesinde Kullanılan Katyon Reçinelerin Özellikleri..... 33

Tablo 2.3. İyon Değiştirme Prosesinde Kullanılan Reçinelerin XRF analizi ile belirlenmiş temel bileşenleri 33

Tablo 3.1. Amberlite IR120 ve Lewatit TP207 reçineleri ile hamsudan elde edilen kinetik deney sonuçları. 39

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Alüminyum Endüstrisi Akış Diagramı 9
Şekil 1.2. İyon Değiştirici Reçineler 20
Şekil 2.1. Amberlite IR120 reçinesinin farklı ölçeklerde SEM görüntüsü 34
Şekil 2.2. Lewatit TP207 reçinesinin farklı ölçeklerde SEM görüntüsü 34
Şekil 2.3. Doğal zeolitin farklı ölçeklerde SEM görüntüsü 35
Şekil 3.1. Amberlite IR120 reçinesi ile zamana bağlı alüminyum giderimi 40
Şekil 3.2. Lewatit TP207reçinesi ile zamana bağlı alüminyum giderimi 40
Şekil 3.3. Amberlite IR120 reçinesi kullanılan numunelerde alüminyum konsantrasyon değişimi 42
Şekil 3.4. Lewatit TP207 reçinesi kullanılan numunelerde alüminyum konsantrasyon değişimi 43
Şekil 3.5. Doğal zeolitle kullanılan numunelerde alüminyum konsantrasyon değişimi.. 43
Şekil 3.6. Reçine konsantrasyonuna bağlı alüminyum giderim verimleri: (a) Amberlite IR120 reçinesi, (b) Lewatit TP207 reçinesi ve (c) doğal zeolit. 45
Şekil 3.7. Amberlite IR120 reçinesi kullanılan numunelerde nikel konsantrasyon değişimi 46
Şekil 3.8. Lewatit TP207 reçinesi kullanılan numunelerde nikel konsantrasyon değişimi 47
Şekil 3.9. Doğal Zeolit kullanılan numunelerde nikel konsantrasyon değişimi 47
Şekil 3.10. Reçine konsantrasyonuna bağlı nikel giderim verimleri: (a) Amberlite IR120 reçinesi, (b) Lewatit TP207 reçinesi ve (c) doğal zeolit 49
Şekil 3.11. Amberlite IR120 reçinesi kullanılan numunelerde krom konsantrasyon değişimi 50
Şekil 3.12. Lewatit TP207 reçinesi kullanılan numunelerde krom konsantrasyon değişimi 51
Şekil 3.13. Doğal Zeolit kullanılan numunelerde krom konsantrasyon değişimi 51
Şekil 3.14. Reçine konsantrasyonuna bağlı krom giderim verimleri: (a) Amberlite IR120 reçinesi, (b) Lewatit TP207 reçinesi ve (c) doğal zeolit 53
Şekil 3.15. Reçine konsantrasyonuna bağlı pH değişimleri: (a) Amberlite IR120 reçinesi, (b) Lewatit TP207 reçinesi ve (c) doğal zeolit 55

Şekil 3.16. Reçine konsantrasyonuna bağlı iletkenlik değişimleri: (a) Amberlite IR120 reçinesi, (b) Lewatit TP207 reçinesi ve (c) doğal zeolit 56

Şekil 3.17. Farklı sıcaklıklarda reçine konsantrasyonuna bağlı alüminyum giderim verimleri: (a) Amberlite IR120 reçinesi, (b) Lewatit TP207 reçinesi ve (c) doğal zeolit 58

Şekil 3.18. Farklı sıcaklıklarda reçine konsantrasyonuna bağlı nikel giderim verimleri: (a) Amberlite IR120 reçinesi, (b) Lewatit TP207 reçinesi ve (c) doğal zeolit. 59

Şekil 3.19. Farklı sıcaklıklarda reçine konsantrasyonuna bağlı nikel giderim verimleri: (a) Amberlite IR120 reçinesi, (b) Lewatit TP207 reçinesi ve (c) doğal zeolit 60

Şekil 3.20. Çıkış alüminyum konsantrasyonuna bağlı Amberlite IR120 reçinesi kapasite değerleri 62

Şekil 3.21. Çıkış alüminyum konsantrasyonuna bağlı Lewatit TP207 reçinesi kapasite değerleri 62

Şekil 3.22. Çıkış alüminyum konsantrasyonuna bağlı doğal zeolit kapasite değerleri 63

GİRİŞ

Türkiye, doğal su kaynakları açısından Fransa ve İspanya'dan sonra Dünya'da üçüncü sırada yer almasına rağmen, bu kaynakların sadece %20'si kullanılabilmektedir. Bununla birlikte, Dünya'da ve ülkemizde hızlı sanayileşme ve şehirleşme özellikle yerleşim alanlarına yakın olan su havzalarının kirlenmesine yol açmaktadır. Hızla artmakta olan, insanlara yararı olduğu kadar zararlarından da söz edilen sanayileşme ülke ve dünya nüfusunu tehdit etmektedir. Yapılan araştırmalar gösteriyor ki; sanayileşmenin en büyük zararı insan hayatını riske eden çevre kirliliğidir. Çevre kirliliğinin yaratıcılarından fabrikaların atıklarını arıtma sürecinden geçirmeden doğaya bırakmaları, yeryüzündeki hem insan ırkını hem de canlı cansız tüm varlıkları etkilemektedir. Çevre kirliliğine neden olan en önemli faktör düzensiz endüstrileşme ve sanayileşmedir.

İnsan sağlığı üzerinde önemli etkileri olan, ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan ve çevre kirliliğini artıran endüstri kuruluşlarının başında ağır metal içeren kuruluşlar gelmektedir ve bu kuruluşlar prosesleri gereği çeşitli ağır metalleri kullanmakta ve atıklarında bakır, demir, kurşun, krom, gümüş, civa, nikel ve alüminyum gibi metal iyonlarını ihtiva etmektedir. Son yıllarda bütün bunlar göz önüne alınarak atıksulardaki ağır metallerin giderilmesi için yapılan çalışmalar önem kazanmıştır. Bu kapsamda yapılan çalışmalarla kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, biyosorpsiyon, iyon değiştirme, membran filtrasyon, flotasyon, elektrokimyasal arıtım gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

Bu çalışmada alüminyum mamül üretim prosesi atıksuyu incelenmiş ve içeriğindeki alüminyum, nikel ve krom metallerinin gideriminde iyon değiştirici prosesin uygulanabilirliği ve başta alüminyum olmak üzere diğer ağır metallerin iyon değiştirici reçineler ile arasındaki rekabet düzeylerinin araştırılması hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında farklı alüminyum başlangıç konsantrasyonları belirlenmiş ve iki sentetik

reçine (Amberlite IR120, Lewatit TP207) ve doğal zeolit çoklu nokta sistemi ile dozlanmıştır. Bu sayede reçinelerin kapasiteleri belirlenmiştir. Reçinelerin yapısal özelliklerinin etkisi, sıcaklığın etkisi, reçinelerdeki affinite etkisi gibi bazı faktörler giderim verimlerini etkilemiştir.

Bu tez 4 bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde tezin konu tanıtımı ve konu ile ilgili literatür taraması yapılmıştır. İkinci bölümde, tez çalışması sırasında yürütülen deneylerin prosedürü anlatılmış ve analizler için kullanılan metotlar belirtilmiştir. Üçüncü bölümde analiz sonuçları verilmiştir. Dördüncü bölümde ise analiz sonuçları değerlendirilmiştir.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Ağır Metaller

Çarpık kentleşme, kontrolsüz nüfus artışı ve sanayileşmenin plansız gelişmesi sonucunda kirliliğe neden olan maddelere atık denir. Bu atıklar, fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik özellikleri olan, katı, sıvı, gaz halindeki maddelerdir. Sınıflandırılmaları ne olursa olsun, aralarında solunum, sindirim veya deri absorpsiyonu ile canlı bünyesine giren ve dışarı atılamayarak girdiği ortamda birikerek uzun sürede kronik toksisite ve kanserojen etki gösteren, yeraltı ve yüzeysel suları kirletmemeleri için kesin önlem alınması gereken atıklar ise tehlikeli ve zararlı atıklar sınıfındadır. Bu sınıfa girenler arasında toksisitenin asıl kaynağının ağır metaller olduğu belirtilmektedir [1].

Ağır metaller, bakır (Cu), demir (Fe), alüminyum (Al), çinko (Zn), kurşun (Pb), civa (Hg), kobalt (Co), krom (Cr), nikel (Ni) ve kadmiyum (Cd) gibi yoğunluğu 5 g/cm^3'ten büyük olan veya atom ağırlığı 63,5 ve 200,6 arasında değişen ve daha büyük olan elementlerdir [2, 3]. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak veya silikatlar içinde tutsak olarak bulunurlar [4].

Atık sulardaki ağır metaller endüstriden ve belediye kanalizasyonlarından gelmektedir ve organik bileşikler gibi biyolojik olarak parçalanamazlar. Endüstrinin gelişmesi çevreye ve canlı ekosistemlere ağır metal salınımını artırmış ve canlılar üzerinde olumsuz etkiler bırakmaktadır. Çeşitli endüstrilerin atıksularında yüksek miktarda bulunan bu ağır metaller "öncelikli kirleticiler" listelerinde yer almaktadır. Özellikle

kaplama, madencilik ve metal alaşımı endüstrileri atık ve atıksularında ağır metal konsantrasyonları yüksektir. Ayrıca, atıksulardaki ağır metal varlığı su ile toprak kirliliğinin ana nedenlerinden biri haline gelmektedir. Bu metallerin atık sularda aşırı birikimi insanoğlunun yaşam tarzı ve bölgedeki endüstriyel kuruluşlar gibi yerel faktörlere de bağlıdır [5]. Endüstriyel atıksuların arıtımında en çok probleme neden olan atıksular genellikle alüminyum, çinko, bakır, nikel, civa, kadmiyum, kurşun ve krom içeren atıksulardır [6].

1.2. Atıksulardaki Ağır Metallerle İlgili Mevzuat

Toksik ve kanserojen olan ağır metal ve bileşiklerini içeren atık sular alıcı ortama verilmeden önce Tablo 1.1 ve 1.2'de verilen maksimum deşarj limitlerini sağlamalıdır. Ağır metal içeren atık sular alıcı ortama verilmeden önce mutlaka bertaraf edilmeli ve Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine göre ülkemizde kanalizasyon sistemlerine desarj standartlarına uygun hale getirilmelidir [1].

Tablo 1.1. Metal Sanayi Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları (sektör metal sanayi (genelde metal hazırlama ve işleme)) [1]

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 sa	Kompozit Numune 24 sa
Alüminyum	mg/L	3	2
Krom	mg/L	0.5	0.5
Nikel	mg/L	3	2

Tablo 1.2. Metal Sanayi Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları (alüminyum oksit ve alüminyum izabesi) [1]

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 sa	Kompozit Numune 24 sa
Alüminyum	mg/L	3	-

1.3. Ağır Metallerin Etkileri ve Toksisitesi

Ağır metaller, suda düşük konsantrasyonlarda bile bulunsalar çeşitli hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedirler. Düşük konsantrasyonlarda bile toksik etki yapabilen bu ağır metaller arasında en önemlileri Al, Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se ve Zn sayılabilir. Bunların toksik ve kanserojen etkilerinin yanı sıra, canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur. Bu biyobirikim, zamanla biyolojik bir organizmada bir kimyasal konsantrasyonun artmasına neden olmaktadır. Bileşiklerin, vücuda alınmaları ve depolanması, metabolize edilmelerinden veya atılmalarından daha hızlıdır [7].

Ağır metaller Domingo tarafından 4 gruba ayrılmıştır. Birinci grup çevrede geniş oranda bulunan ve en fazla toksisiteye neden olan metallerdir, bunlar; Argon (Ar), Kadmiyum (Cd), Kurşun (Pb), Cıva (Hg)'dır. İkinci grup esansiyel iz metaller ise Krom (Cr), Kobalt (Co), Mangan (Mn), Selenyum (Se), Çinko (Zn)'dur. Üçüncü grup metaller biyolojik önemi olan diğer metallerdir. Bunlar; Nikel (Ni), Vanadyum (Va)'dur. Dördüncü grup ise farmakoloji ile ilgili metallerdir, bunlar ise Alüminyum (Al), Kalsiyum (Ca), Lityum (Li)'dur [8]. Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan ağır metaller olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir derişimde bulunmaları gerekli ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmalıdırlar. Yaşamsal olmayan ağır metallerin ise çok düşük derişimleri bile canlılara büyük zararlar verebilirler. Canlı organizmalarda biyobirikime neden olan ağır metaller, zihinsel, fiziksel, nörolojik ve hormonal faaliyetleri etkilemektedir; dolayısıyla insan davranışları üzerinde olumsuz etki yaratır. Ağır metaller insan vücudundaki kan ve dolaşım sistemlerinin, toksin atma sistemlerinin (cilt, böbrek, karaciğer, bağırsak), hormonal sistemlere, enerji üretim sistemlerinin, enzimlerin, mide ve bağırsak sistemlerinin, sinir, bağışıklık ve üretim sistemlerinin çalışmasına etki etmektedir. Eser miktarda dahi olsa insan vücuduna giren ağır metaller alerjik reaksiyonlara, genlerin değişime uğramasına ve doku hasarına da neden olurlar. [9, 10].

Bazı ağır metallerin etkileri şöyledir: Kurşun, böbrek, karaciğer, üreme sistemi ve temel hücresel süreçleri ile birlikte merkezi sinir sistemi bozukluklarına da neden olabilir. Yüksek seviyelerdeki kurşun çocuklarda anemi, hipertansiyon, mide ve böbrek sorunları, kas güçsüzlükleri, beyin hasarları ve sonuçta ölüme neden olabilir. Çok düşük seviyeleri bile çocukların zihinsel ve fiziksel büyümelerine etki edebilir [11, 12].

İnsan sağlığı için yararlı olan eser elementlerden biri olan çinko canlı dokudaki fizyolojik fonksiyonlar ve biyokimyasal süreçler için oldukça önemlidir. Ancak çinkoya fazla miktarda maruz kalmak mide krampları, cilt tahrişleri, kusma, bulantı ve anemi gibi önde gelen sağlık sorunlarına neden olabilir [13, 14].

Bakır (Cu), organizma yapısındaki biyolojik reaksiyonlara katıldığı için düzenli olarak besin yoluyla alınmalıdır. Hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon sürecinin vazgeçilmez bir parçasıdır. Ancak konsantrasyon sınırı aşılırsa kusma, kasılma, kramp, hatta ölüm gibi ciddi toksikolojik etkilere neden olabilir [15].

Yoğunluğu 8.65 g/cm^3 olan kadmiyum (Cd) ise, özellikle bitkiler ve hayvanlar için toksik etkilere sahip bir elementtir. Kadmiyum ABD Çevre Koruma Teşkilatı tarafından kanserojen elementler sınıfına dahil edilmiştir. Kronik olarak maruz kalınması halinde böbrek bozukluklarına ve hatta ölümlere bile sebebiyet vermektedir [3, 16].

Bu tez kapsamında, alüminyum, krom ve nikel giderim çalışmaları yapıldığından dolayı, bu metallerle ilgili daha geniş bilgiye yer ayrılmıştır. **Krom:** İnsanlar kroma, solunum yoluyla, yeme, içme ve deri teması ile maruz kalmaktadırlar. Krom miktarı hava ve içme suyunda genellikle düşüktür. Fakat kontamine kuyu suları tehlikeli olan krom(VI) içerebilirler. Çoğu insan için krom(III) içeren gıdayı yemek, kromu yüksek miktarda alma yoludur, ayrıca krom(III) birçok sebzede, meyvede, ette, mayada ve tahılda doğal olarak bulunmaktadır. Gıda hazırlama ve depolamanın çeşitli yolları gıdanın krom içeriklerini değiştirebilir. Eğer gıda çelik tank veya kutularda depolanıyorsa, krom konsantrasyonu artabilir. Krom(III) insanlar için elzem bir besin öğesidir ve eksikliğinde kalp sorunları, metabolizma aksaklıkları ve diyabete sebep olabilir. Fakat çok fazla krom(III) alımı sağlık sorunlarına sebep olabilir. (Örneğin; deri

döküntüleri vb.) Krom(VI) özellikle çelik ve tekstil endüstrisinde çalışan insanların sağlığı için bir tehlikedir. Ayrıca sigara içen kişilerde de kroma maruz kalma ihtimali daha da artmaktadır. Krom(VI)'nın çeşitli sağlık problemlerine neden olduğu bilinmektedir. Eğer krom(VI) solunursa, burun tahrişlerine ve burun kanamalarına neden olabilir. Krom(VI)'nın neden olduğu diğer sağlık problemleri; deri dökülmeleri, mide sorunları ve ülser, solunum problemleri, zayıflamış bağışıklık sistemi, böbrek ve karaciğer hasarları, genetik materyalde değişiklik, akciğer kanseri gibidir.

Nikel: Gıda maddeleri, doğal olarak küçük miktarlarda nikel içerir. Çikolata ve katı yağların, yüksek oranda nikel içerdiği bilinir. Kirli topraklardan elde edilen sebzelerin yüksek miktarda tüketilmesiyle nikel alımı artacaktır. Bitkilerin nikeli topladığı bilinir ve dolayısıyla sebzelerden nikel alımı yüksektir. Sigara içenler, ciğerlerine yüksek oranda nikel alırlar. Nikel deterjanlarda da bulunabilir. İnsanlar nikele solunum yoluyla, içme suyuyla, gıdaların tüketimiyle veya sigara içilmesiyle maruz kalabilir. Nikelle kirlenen toprak veya su, deriyle temas ettiğinde de nikele maruz kalınabilir. Aslında nikelin az miktarda alınması vücut için gereklidir; fakat aşırı dozda alınırsa insan sağlığı için tehlikeli olabilir. Nikelin fazla miktarda alınması bazı bozukluklara neden olabilir. Bunlar; akciğer, burun, prostat ve gırtlak kanseri riskini artması, akciğerlerde tıkanma, solunum yetersizliği, doğum kusurları, astım ve kronik bronşit oluşması gibidir Nikel buharlarının solunması, akciğerden hızlı absorbe olarak solunum yollarını tahriş etmeye neden olur. Akut zehirlenmelerinin erken dönemlerinde baş ağrısı, baş dönmesi ve kusma görülür. Daha ağır durumlarda 12-36 saat içinde nefes darlığı, akciğer dokusunda sıvı toplanması, ciltte morluklar oluşması, akyuvar sayısının artması ve vücut ısısının yükselmesi görülür [10, 17, 18, 19, 20].

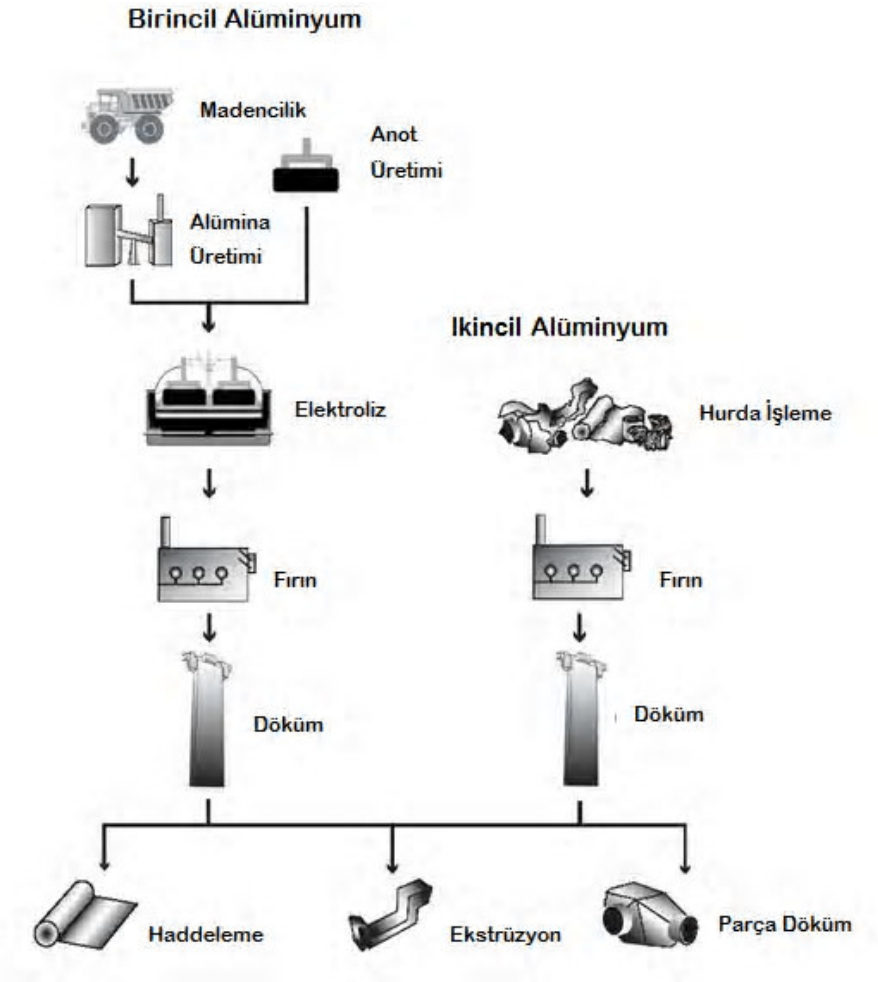
Krom metal alaşımlarında, metal kaplamalarında, rezistanslarda, paslanmaz çeliklerde, otomotiv ve cihaz aksesuarlarında koruyucu olarak, nükleer araştırmalarda ve anorganik pigmentlerin bileşiminde kullanılır. Nikel, kaplama, seramik, sırlama ve motorlu taşıt ve uçak endüstrileri atıksularında bulunur. Bunun yanı sıra çeşitli alaşımlar, metal para, pil, mıknatıs, elektrik kontağı ve elektrot, buji ve makine parçaları yapımında kullanılır. Yağ ve diğer organik maddelerin hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır [21, 22, 23, 24].

1.3.1. Alüminyum Üretimi

Alüminyum sektörü, cevherden birincil alüminyum ve hurdadan ikincil alüminyum üreten, bunları kullanım amaçlarına göre alaşımlandırarak üretilen ve ithal edilen külçe döküm ve işleme ingotlarını, dökme, haddeleme, çekme ve dövme işlemlerine tabi tutarak piyasaya son ürünlere kadar mal üreten kuruluşları kapsamaktadır.

Alüminyumun temel hammaddesi, alümina elde edilen ve boksit madeninden ekstrakt edilen boksittir. Alüminyum tesislerinde boksitten elde edilen alümina, alüminyum oksite dönüştürülmektedir. Elektrolitik prosesler ile alüminyum oksit alüminyum metal haline getirilmektedir. Alüminaya ek olarak proseste hammadde olarak karbon anotları ve alüminyum florür kullanılmaktadır. Eritme ocaklarında, alüminyum alaşımları ve döküm ile haddeleme için ingotlar, ekstrüzyon ve dökme ürün elde edilmektedir. İşlenmiş alüminyum ürünleri önce sıcak işlem ile ingotlardan (hadde veya ekstrüzyon) ve daha sonra soğuk işlem ve/veya sonlandırma işlemleri ile üretilmektedir. Alüminyum dökümleri ise eritilmiş metalin katılaştırılması ve daha sonra sonlandırma işlemleri ile elde edilmektedir. Son olarak, alüminyum döküm tesislerinde küçük boyutlu billetlere dönüştürülmektedir. Farklı alüminyum üretimi sırasında ortaya çıkan alümimyum ürün döküntüleri, tesis içinde kapalı sistem veya özel eritim tesislerinde geri kazanılmaktadır. Geri kazanılan alüminyum döküntüleri yeni alüminyum ürünlerinin elde edilmesinde kullanılmaktadır [25, 26, 27]. Şekil 1.1'de alüminyum üretim akış şeması verilmektedir.

Günümüzde, alüminyum yarı-ürün ve ürünlerin farklı sınıflandırılmalarına rastlanılmaktadır. Alüminyumla ilgili kuruluşların teknolojileri, kullanım alanları ile bulundukları ülkelerin gümrük, uluslararası ticaret ve endüstriyel sistemlerine göre değişen, farklı yaklaşımlardan kaynaklanan sınıflandırmalar yapılmasına rağmen, ülkemizde daha çok alüminyum üretim ve teknolojisine dayanılarak düzenlenmiş aşağıdaki sınıflandırma, alüminyumla ilgili kuruluşlarca kabul edilmiştir [28, 29].



Şekil 1.1. Alüminyum Endüstrisi Akış Diagramı [30]

A)-Döküm Ürünleri:

a) Döküm İngotu (Alaşımlı külçe, alaşımsız külçe, elektrik iletken)

b) İşleme İngotu (Ekstrüzyon ürünlerinin üretiminde kullanılan yuvarlak ve köşeli ingot ve hadde mamulleri üretiminde kullanılan yassı ingot)

c) Sürekli Döküm Levha (filmasin) ve çubuk

d) Granüle Alüminyum

e) Toz Alüminyum

B)-Hadde Ürünleri:

a) Sıcak Hadde (levha rulo): 6 mm ve daha üst kalınlıkta

b) Soğuk Hadde (levha, rulo, şerit, disk): 0,2 mm-6 mm

c) Folyo: 7-200 mikron

C)-Ekstrüzyon Ürünleri:

a) Çeşitli Profiller

b) Alüminyum Teller

D)-Parça Döküm Ürünleri:

a) Kum Döküm Ürünleri

b) Kokil Döküm Ürünleri

c) Basınçlı Döküm Ürünleri

Ülkemizde birincil alüminyum üreten tek kurulus, Özelleştirme İdaresi Başkanlığına bağlanan ve üretimini sürdürmeye çalışan "Eti Alüminyum A.Ş. Genel Müdürlüğü"dür. Özel sektör kuruluşları ağırlıklı olarak ikincil alüminyum ve buna dayalı sadece yarı ürün ve/veya uç ürün üretimi alanında faaliyet göstermekte olup, bir anlamda alüminyum işleyen kuruluşlardır.

1.3.2. Dünya'da ve Türkiye'de Alüminyum Ticareti

Dünya boksit maden varlığı, yaklaşık 25 milyar tonunun işletilebilir rezerv niteliğinde olmak üzere 55-75 milyar ton olarak tahmin edilmektedir. Bu varlığın, %33'ü Güney Amerika, %27'si Afrika, %17'si Asya, %13'ü Okyanusya ve %10'u diğer ülkelerde bulunmaktadır. İşletilebilir rezerv açısından en önemli boksit sahaları Gine, Brezilya, Avustralya, Jamaika, Hindistan, Çin, Guyana, Surinam, Yunanistan gibi ülkelerde yer almaktadır. İşletilebilir dünya boksit rezervlerinin, %24'ü Avustralya, %24'ü Gine, %12'si Brezilya'da bulunmaktadır. EU27 ülkeleri dahilinde, alüminyum endüstrisi 200.000 çalışan ve yıllık 25 milyar Euro'luk ciroya sahiptir. Ülkemiz ise, %95'i Toros kuşağı içinde yer alan 422 milyon tonluk rezerv potansiyeline (dünya boksit potansiyelinin %1'i) sahip olmakla birlikte bunun 57,3 milyon tonu görünür rezerv durumundadır. İşletilebilir boksit potansiyeli ise %0,2 kadardır. Dünya boksit üretimindeki ülke payımız ise %0,5 düzeyindedir. Türkiye'nin en zengin metalurjik boksit yatakları Seydişehir-Akseki Bölgesi rezervleri olup, işletilebilir rezerv yaklaşık 36 milyon tondur. Dünyada birincil alüminyum üretimi özellikle II. Dünya Savaşı'ndan itibaren hızla artarak, demir-dışı metaller içinde en çok kullanılan metal olmuştur. Çeşitli kaynaklar alüminyum üretimi ile ilgili farklı veriler yayınlamaktadırlar. Uluslararası Birincil Alüminyum Enstitüsü kayıtlarına göre, birincil alüminyum üretimi 2002 yılında %92 kapasite kullanım oranı ile dünyada 21,2 milyon ton olarak gerçekleşmis olup, planlanan yatırımlar gerçekleştirildiğinde 2005 yılında üretim

kapasiteleri ise 25,33 milyon ton olabilecektir. Gelişmis ülkelerde 30 kg civarında olan kişi başına alüminyum tüketiminin, alüminyum tüketimi ile ilgili sağlıklı veriler bulunmamasına rağmen, ülkemizde, 3-3,5 kg arasında olduğu tahmin edilmektedir. Bu tüketim değeri, ülkemizde sektörün önünün açık ve büyük bir gelişme potansiyeline sahip olduğuna işaret etmektedir [28, 29, 31].

Alüminyum ihracat ve ithalatımız yıllar itibariyle artış göstermiştir. Türkiye'de kullanılan kapı ve pencerelerin % 40'ı PVC malzemeden, %58'ı ahşap, alüminyum ve diğer malzemelerden yapılmaktadır. 2005 yılında Türkiye'deki ekstrüzyon firmalarının 52.750 ton doğramalık ve cephelik alüminyum profil ürettiği bildirilmektedir. 2006 yılında 1.233 milyon $ olan alüminyum ihracatımız 2007 yılı itibariyle %31 artarak 1.616 milyon $ olmuştur. İthalat ise 2007 yılı itibariyle 2.353 bin $ olarak gerçekleşmiş ve bir önceki yıla göre yaklaşık %31 artmıştır. 2008 yılı İstanbul Sanayi Odasının verilerine göre, inşaat sektörü yılda ortalama Avrupa'da 1,2 milyon ton, ABD'de 1,05 milyon ton, Japonya'da 915 bin ton alüminyum kullanılmaktadır (Alan, 2008; TMMOB, 2009). Kayseri'de aylık ortalama 4.000 m^2 alüminyum kapı-pencere üretimi yapılmaktadır. Ayrıca, aylık 50 ton alüminyum ve 1.500-2.000 m^2 kompozit panel ve cephe imalatı olduğu belirtilmektedir [34].

Ülkemizde, alüminyum ekstrüzyon, yassı ürünler, döküm ürünleri ve iletkenlerin geniş çapta üretimi, özel sektör tarafından gerçekleştirilmektedir. Türkiye'de alüminyum sektöründe faaliyet gösteren firmaların bugün toplam üretim kapasiteleri 400-450 bin ton civarındadır. Alüminyum döküm sektöründe faaliyet gösteren yaklaşık 200 firma faaliyet gösterirken, 80 kadar firma orta boyutta işletmeler olup 30–100 kişi arasında işçi çalıştırmaktadırlar. Ayrıca, 110 civarında da küçük atölyeler şeklinde aile işletmeleri mevcuttur. Alüminyum, genel olarak, büyük kapasiteli firmalarda teknolojik üretim prosesleri ön plana çıkarken, küçük firmalar ise daha çok insan gücü ile faaliyet gösteren bir sektördür. Toplam istihdam ise 18.000 civarındadır [28].

1.3.3. Alüminyumun Kullanım Alanları

Alüminyum, özelliklerinden dolayı çok yaygın bir kullanıma sahiptir. Bundan dolayı önemli bir ekonomik değere sahiptir.1900'lü yıllardan bu yana, sanayileşme ve

teknolojinin gelişimine paralel olarak alüminyum üretimi de artış göstermiştir. 1900 yılında dünya birincil alüminyum toplam yıllık üretimi 8.000 ton iken, 1913 yılında 65.000 tona, 1920 yılında 128.000 tona, 1938 yılında 537.000 tona, 1946 yılında 681.000 tona, 2002 yılında 22-23 milyon tona ve 2003 yılında ise 25-27 milyon tona ulaşmıştır. Alüminyumu diğer metallere göre birçok alanda avantajlı kılan en önemli ana özellikleri aşağıdaki gibi sayılmaktadır;

1. Hafifliği,
2. Hafifliğine karşın alaşımlandırıldığında yeterli mukavemeti,
3. Tekrar defalarca kullanılabilirliği,
4. Yüksek korozyon direnci,
5. Çekilebilirliği,
6. Şekillendirilebilirliği,
7. Dövülebilirliği,
8. İşlenebilirliği,
9. Yüksek ısı ve elektriksel iletkenliği,
10. Isık ve ısı yansıtıcılığı

Alüminyum, demir-çelik, bakır ve pirinç malzemelere göre üç kez daha hafif olmasına rağmen korozyona dayanıklı olması, kolay şekil alabilmesi ve yüksek dayanıma sahip olmasından dolayı birçok endüstride, özellikle hava ulaşım sektöründe, otomobillerde, içeceklerde ve elektronik sektöründe tercih edilmektedir. Avrupa'da tüketilen alüminyumun yaklaşık üçte biri ulaşım sektörü tarafından kullanılmaktadır. Otomobillerde, uçaklarda, tren ulaşım sisteminde yük taşıma ve yolcu kompartımanlarının yapımında, gemi sanayiinde gittikçe artan oranlarda alüminyum kullanılmaktadır. Alüminyumun homojen yapısı, ince folyo (alüminyum kağıt) seklinde üretilebilmesi, hava geçirmezliği ve kolay şekillenebilmesi onu ideal bir ambalaj malzemesi yapmaktadır. Alüminyum ambalajın su, gaz, buhar, ışık ve mikroorganizma geçişini engellemesi, sıcak ve soğuğa dayanıklılığı, hava değişimlerinden ve çevreden etkilenmemesi, özellikle bu niteliklerin arandığı gıda ve ilaç sektöründe ihtiyacı karşıladığı gibi, mor ötesi ve kızılötesi ışınlara karsı da koruyucu olması yeni geliştirilen ürünlere de hitap edebilmesine olanak sağlamaktadır. Gıda endüstrisinde nispeten düşük asiditeye sahip sıvıların proses edildiği tank ve iletildiği borular korozyona dayanıklı

alüminyum alaşımlarından üretilmektedir. Tahıl siloları ve tahıl nakliyatında kullanılan kamyon kasaları nakliyattaki verimliliğin arttırılabilmesi için yüksek mukavemetli alüminyum alaşımlarından üretilmektedir. Alüminyumun en yaygın kullanıldığı alanlardan birisi de içecek kutularıdır. Alüminyum son derece iletken bir metaldir. Alüminyum kullanımının Avrupa'da %10'u, ABD'de %9'u, Japonya'da %7'si elektrik ve elektronik sektörüne aittir. Hafifliği, yüksek korozyon direnci, uzun ömürlülüğü, düşük bakım maliyetleri, geri kazanma imkanı ve metalin çok yönlülüğü ve sonsuz değişik şekilde profil elde edilebilme olanağı nedenleri ile binaların çatı ve cephe kaplamalarında, kapı ve pencerelerinde, merdivenlerde, çatı ve inşaat iskelelerinde, sera yapımında da yoğun şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca, sağlamlığının yanında eloksal kaplama sayesinde dekoratif görünümü sayesinde inşaat sektöründe de yaygın olarak kullanılmaktadır. Alüminyum, diğer sektörlerle kıyaslandığında daha küçük oranlarda olmak üzere, buzdolabı, dondurucu, havalandırma, spor ekipmanları ve mutfak aletleri yapımında da kullanılmaktadır [35, 26, 29, 36, 37, 38].

1.3.4. Alüminyum Üretiminin Çevresel Etkileri

Çevre; atıklar, kirlilikler gibi her türlü hastalık yapıcı ve hastalığı yaygınlaştırıcı etmenlere sahiptir. Özellikle metal üreten ve işleyen kuruluşların varlığı, bu kuruluşların proseslerinden kaynaklanan ve kontrol edebildikleri ve edemedikleri atıkları çevreye yayabilmektedirler. Alüminyum sektöründe, hem birincil hem de ikincil üretim bakımından çok sayıda kuruluş faaliyet göstermektedir ve bu da alüminyum sektöründen çok fazla miktarda atık çıkmasına neden olmaktadır. Maden ocaklarında ve fabrikalarda, buharların solunması veya yüksek dozda ağızdan alınması, bitkinlik, solunum düzensizlikleri ve spontan pnömotaraks gibi belirtilere neden olabilmektedir [39].

Alüminyum genellikle zararsız bir bileşen olarak bilinmektedir; fakat yine de yüksek derişimlerine ya da düşük dozlarına uzun süreli maruz kalındığında sağlık sorunlarına neden olabilmektedir. Bu yüzden vücuda fazla alüminyum alınması sakıncalıdır. Alüminyumun insan vücuduna etkisi; gastrointestinal, hematolojik, iskelet sistemine ve sinir sistemine etkiler şeklinde de sıralanabilir [40, 41, 42]. Ayrıca alüminyumun bugüne kadar saptanan en önemli etkisi sinir sistemi üzerindedir.

Alüminyum sektörünün yol açtığı önemli çevre problemlerinden dolayı, birçok ülke bu sektörle ilgili olarak çevre yönetimi ve sürdürülebilir üretim konularına önem vermektedir. Örneğin, İngiltere, önemli çevre konuları içine sera gazları emisyonlarından dolayı alüminyum sektörünü almaktadır. Avrupa alüminyum endüstrisi, alüminyum prosesleri ve ürünlerinin çevresel ayak izleri ile mücadele etmeyi teşvik etmektedir. Bunun için; etkili kaynak ve enerji kullanımı, hava ve su emisyonlarının azaltılması, katı atıkların azaltılması, yüksek hayat döngüsü ve geri kazanılabilir son ürünlerin elde edilmesi konularına ağırlık vermektedir [27]. ABD'de, alüminyum endüstrisinden kaynaklanan atıkların uzaklaştırılması için güvenliği sağlanmış düzenli depolama sahaları kullanılmaktadır. Ancak, son yıllarda depo sahalarının doygunluğa ulaşması, sera gazları emisyonlarına karşı bilincin artması ve atıkların taşıma maliyetlerinin artmasından dolayı, alüminyum atıklarının azaltılması ve/veya arıtımına gidilmesi yolunda çabalar yürütmektedir [43].

1.4. Ağır Metallerin Giderilme Metotları

Ağır metal giderimi için birçok ekonomik ve etkili yöntemler kullanılmaktadır. Günümüzde ise hala yeni arıtım teknikleri geliştirilmektedir. Atıksulardan ağır metal gideriminde kullanılan yöntemler: kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, iyon dğiştirme, membran filtrasyon, koagülasyon-flokülasyon, fitoremediasyon, flotasyon olarak çeşitlendirilebilir.

Kimyasal çöktürme, endüstriyel atıksulardan ağır metal gideriminde sıklıkla kullanılan ve verimli sonuçlar veren bir yöntemdir [2, 44]. Atıksuya eklenen kimyasal maddeler ile atıksuda bulunan ağır metallerin reaksiyona girmesiyle oluşan çökeltiler sedimentasyon ya da fitrasyon işlemleri ile sudan ayrılabilirler [3]. Bu sayede tekrar kullanımı sağlanabilir. Kimyasal çöktürme hidroksit çöktürmesi ve sülfat çöktürmesi olmak üzere ikiye ayrılır.

Adsorpsiyon ise moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak, o yüzeyle birleşmesidir. Adsorpsiyon işlemi, sıvı-sıvı ve sıvı-katı gibi herhangi iki faz arasında ara kesitte oluşmaktadır. Adsorban yüzeye tutunan maddeye denir, sıvı

ya da gaz olabilir. Adsorbent; tutunulan madde veya adsorplayan madde diye tanımlanabilir. Katı veya sıvı olabildiği gibi doğal ya da yapay da olabilir.

Adsorpsiyon günümüzde atıksulardan ağır metal gideriminde kullanılan ekonomik ve etkili bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Adsorpsiyon prosesleri, proses dizaynı ve işletim bakımında kolaylık sağlamaktadır. Aynı zamanda yüksek kalitede sonuçlar vermektedir [3].

Biyosorpsiyon; bakteri, yengeç kabukları, fungus ve alg gibi biyomateryaller kullanılarak metal içeren düşük konsantrasyon ve yüksek hacimli atık suların iyileştirilmesi için kullanılan biyoteknolojik bir yöntem olarak bilinmektedir. Başka bir deyişle biyolojik materyallerin sulu çözeltilerdeki atık maddelerin hücre yüzeyi veya içinde akümüle edilmesine biyosorpsiyon denilmektedir. Biyosorpsiyon bir çözeltide metal iyonlarının ölü biyokütleyle uzaklaştırılması olarak adlandırılmaktadır. Organizmaların yüzeyleri negatif yüklü olduğundan, pozitif yüklü metal iyonlarını adsorbe etme yeteneğine sahiptir [42, 45].

Ağır metaller toksik etkileri nedeniyle çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. Toksik elementlerin uzaklaştırılması ve parçalanması için kullanılan tekniklerden biri de fitoremediasyon teknolojisidir. Bazı bitkiler metal detoksifikasyonuyla ve hiperakümülatör olmaları sebebiyle metal stresi altında canlılıklarını sürdürebilmekte ve yüksek konsantrasyonlarda metal iyonlarını bünyelerine hapsedebilmektedir. Bu sayede arıtım süresi yüksek olsa da bu teknik diğer giderim yöntemlerine göre daha ekonomik, teknik ve çevresel avantajları daha fazla olan bir yöntemdir [13, 14].

Flotasyon hava kabarcıklarının etkisi ile atıksudan istenmeyen partiküllerin tutulması esasına dayanır ve günümüzde oldukça sık kullanılan atıksu arıtma tekniklerindendir. Flotasyonla arıtımsağlanmasının dışında metallerin tutulması sağlanarak değerli metallerin elde edilmesi sağlanmaktadır. Flotasyon prosesi ile ağır metallerin arıtılması flotasyonun; çözünmüş hava flotasyonu, iyon flotasyonu, çöktürme flotasyonu çeşitlerine bağlıdır [15, 48].

Mevcut yöntemlerin etkin bir arıtma sağlayamaması ve deşarj standartlarının giderek ağırlaşması sebebiyle membran prosesleri gibi ileri arıtma yöntemlerine duyulan ihtiyaç günden güne artmıştır. Membran proseslerinin gelişmesi adına yapılan çalışmalar ileri arıtım konusunda membran proseslerin en iyiler arasında olduğunu kanıtlamıştır. Membranlar, karışım halindeki pek çok maddenin ayrılması amacı ile kullanılır. Ayırma olayı iki ana grupta toplanır. Birincisi, çözünmüş maddelerin ayırımı ikincisi tutulmak istenen partiküler maddelerin ayrılmasıdır. Membran belirli türlerin hareketini kısıtlayan, organik (polimer) veya inorganik (seramik) malzemeden yapılmış sıvı ya da katı formdaki malzemelerdir [15]. Ağır metallerin arıtılmasında kullanılan membran prosesleri, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, ters osmoz ve elektrodiyalizdir. [49, 50].

Çalışmalar göstermektedir ki ultrafiltrasyon yüksek giderim verimi sağlayan ve özellikle metallerin yeniden kullanımı için ayrıştırılmasını sağlayan bir yöntemdir. Ferella vd. [51]'in yaptığı ultrafiltrasyon kullanılan bir çalışmada, kurşun giderimi %99'un üzerinde çıkmıştır. Bir diğer çalışmaya göre Huang vd. [52], %92 ve %98 giderim verimleri ile kadmiyum ve kurşun giderimi sağlanmıştır. Korus ve Loska [53]'nın yaptığı bir çalışmada Cr(III) ve Cr(IV) giderimi araştırılmış ve giderim verimleri %82 ve %100 olarak bulunmuştur. Nikel giderimi amaçlayan bir diğer çalışmada Danis ve Aydiner [54] %98,6 giderim verimi sağlamışlardır.

NF uygulamaları ise demineralizasyon, renk giderimi, tuz giderimi ve ağır metal giderimi olarak sıralanabilir. Çalışmalar göstermektedir ki, nanofiltrasyon iyonik seçicilik sağlayarak daha küçük boyutlu maddeleri bünyesinde tutar, ters ozmoza göre maliyet açısından daha avantajlıdır ve kullanımı yaygındır. Ağır metal giderimi sağlayan çalışmalardan biri Tanninen vd. [55]'nin yaptığı Cu^{+2} iyonunun arıtılması çalışmasıdır. Çalışmada %98 oranında yüksek verimler elde edilmiştir. Diğer bir çalışmada ise Muthukrishnan ve Guha [56] krom giderimi sağlamış ve%99,5 verim elde etmişlerdir. Sentetik bir su ile hazırlanan numuneden arsenik giderimini sağlamak amaçlı iki membran (NF30, NF90) kullanılan bir çalışmada pH, besleme suyu konsantrasyonu, sıcaklık, transmembran basıncı gibi parametreler incelenmiş ve iki membranda da arseniğin giderilebildiği gözlemlenmiştir. Dolayısıyla arsenik gideriminde göz önüne alınacak parametrelerin varlığı ve giderim süreci incelenmiştir

[57]. Son Yıllarda özellikle Murty ve Chaudhari NF membranlarla ağır metal giderimi konusunda önemli incelemelerde bulunmuşlardır. Yaptıkları bir çalışmada ince-film kompozit poliamid nanofiltre membran kullanarak nikel giderimi amaçlanmışlardır. Başlangıç besleme konsantrasyonları 5 ve 250 mg/L olan numunelerde sırasıyla %98 ve %92 giderim verimi sağlanmıştır [58]. Farklı bir çalışmalarında ise ikili ağır metal (Ni ve Cd) içeren bir numune için yapılan giderim verimleri incelenmiştir. Nikel ve kadmiyum için gözlenen giderim verimleri ise (besleme konsantrasyonu 5 mg/L iken) sırasıyla %98,94 ve %82,69 olarak bulunmuştur [59]. Nanofiltrasyon tekniğinin, nikel [58], krom [56], bakır [60, 61], arsenik [62, 57] gibi ağır metallerin gideriminde oldukça umut verici bir yöntem olduğunu kanıtlamıştır. Nanofiltrasyonlar kullanım kolaylığı, güvenilirlik, yüksek giderim verimi ve nispeten enerji tasarrufu sağlamaktadır [63]. Ters ozmoz, yüksek basınçta yarı geçirgen membran arasından tuzlu su veya atıksu içinde çözünür halde bulunan maddeleri belli basınç altında geçirilerek sudaki istenmeyen maddeleri filtre etme işlemidir. Ters ozmoz sistemleri, su kalitesini iyileştirmek ve atık suları arıtmak amacı ile uygulanmaktadır. Ağır metal gideriminde de oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [64]. Zhang vd.'nin yaptığı bir çalışmada bakır giderim verimi %95 elde edilirken, Chan ve Dudeney [65] yaptıkları bir çalışmada ise arsenik (V) giderim verimi %99 olarak bulunmuştur. Nikel ve bakır arıtımının amaçlandığı bir çalışmada, %99,5 giderim verimi sağlandığı görülmüştür [66].

NF ve RO membranlarda ağır metal giderimi hakkında birçok çalışma yapılmıştır [67]. Metalurji endüstrisinden gelen toksik metal içeren atıksular için NF ve RO membranlarının performansını incelemişlerdir. NF membranın büyük ölçekli endüstriyel uygulamalar için daha avantajlı olacağını kaydetmiş ve iki membranın da desalinasyon konusunda standartları sağladığı rapor edilmiştir. Yapılan çalışmalar ve uygulanan membran türleri göstermektedir ki, membran filtrasyon tekniği avantajları ve kullanılabilirliği ile günümüzde oldukça uygun bir arıtım yöntemidir.

Tez kapsamında çalışılmasından dolayı ağır metallerin iyon değiştirme prosesi ile giderilmesi konusunda mevcut çalışmalar 1.5.4. İyon Değiştirme Prosesi ile Ağır Metal Giderimi başlığı altında verilmektedir.

1.5. İYON DEĞİŞTİRME PROSESİ

1.5.1. Genel

İyon değişimi, katı parçacığın yüzeyindeki yükü fonksiyonel gruplara bağlı iyonların, bir çözelti içindeki aynı yüklü iyonlarla yer değiştirmesidir. İyon değişimi yaygın olarak içme suyu ve atıksu arıtımında kullanılmaktadır. Özellikle sularda sertlik yaratan Ca^{++} ve Mg^{++} iyonlarının uzaklaştırılması, yeraltı sularından demir ve mangan giderilmesi için kullanılan bir işlemdir. Deiyonizasyon çeşitli endüstriyel atıkların arıtımında kullanılır. Katyonlar H^+ veya Na^+, anyonlarda OH^- ile yer değiştirirler. Örneğin; gümüş, altın, uranyum gibi değerli maddelerin, yan ürün olarak eldesinde deiyonizasyon kullanılır. Bunun dışında nükleer reaktörlerden gelen radyoaktif maddelerin geri kazanılması, hastane ve laboratuar atıklarının uzaklaştırılması içinde deiyonizasyon kullanılmaktadır.

Ağır metal iyonları taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Atıksularda mevcut ağır metal iyonları (alüminyum, bakır, kurşun, çinko, mangan, nikel, civa, kadmiyum, demir, krom, gümüş, altın, kobalt vs.) suda yaşayan canlılar üzerine toksik etki yaparlar. Ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi kirletme etkileri insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atıksular çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen kirlilik değerlerinin altına düşürülmelidir.

İyon değiştirme prosesleri, ağır metal içeren atıksuların arıtılması için geliştirilmiş yöntemlerden bir tanesidir. İyon değiştiriciler, yer değiştirebilir katyon ve anyonları taşıyan, çözünür olmayan katı maddelerdir. Kullanılacak katyon reçinelerde iyon değiştiricinin tipine bağlı olarak ya sodyum veya hidrojen iyonları ile sıvı içindeki katyonların (+), bir kısmı veya tamamı yer değiştirir.

Sodyum devresindeki reçineli katyon değiştiriciler için reaksiyonlar:

$Na_2R + Ca^{++} \longrightarrow CaR + 2Na^+$

$Na_2R + Mg^{++} \longrightarrow MgR + 2Na^+$

$Na_2R + Fe^{++} \longrightarrow FeR + 2Na^+$

Hidrojen devresindeki reçineli katyon değiştiriciler için reaksiyonlar:

$H_2R + Ca^{++} \longrightarrow CaR + 2H^+$

$H_2R + Mg^{++} \longrightarrow MgR + 2H^+$

$H_2R + Na^{++} \longrightarrow Na_2R + 2H^+$

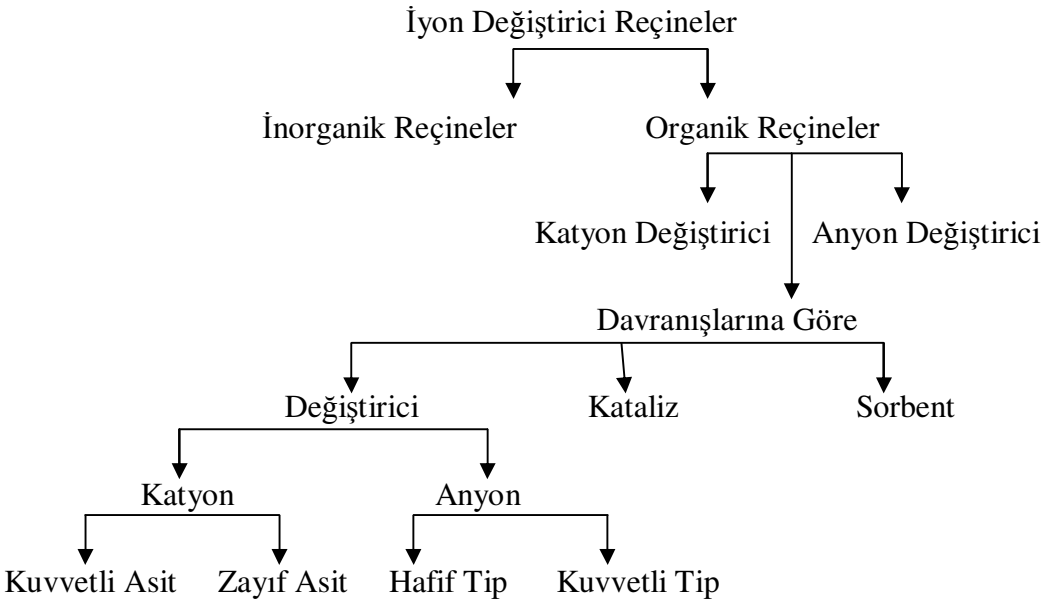
$H_2R + Fe^{++} \longrightarrow FeR + 2H^+$ şeklinde verilebilir [68, 69].

İyon değişim işlemleri yüksek arıtma kapasitesi, yüksek giderme verimi ve hızlı kinetik gibi birçok avantajı nedeniyle atıksulardan ağır metalleri gidermek için yaygın olarak kullanılır. İyon değiştirici reçineler, sentetik ya da doğal katı reçineler, atıksu içindeki metaller ile katyonlar arasındaki alışverişi sağlamak için belirli bir yeteneğe sahiptirler [15, 70, 71, 72, 73].

1.5.2. İyon Değiştirici Reçineler

İlk iyon değiştiriciler doğal zeolitlerdir, sonra bunları organik ve inorganik sentetik maddeler ve reçineler izlemiştir. İyon değiştirme proseslerinde kullanılan malzemeler arasında sentetik reçineler etkili ve ucuz oldukları için yaygın olarak tercih edilmektedir. İyon değiştirici reçineler genellikle makromoleküler düzeyindedir [74]. Son zamanlarda daha geniş kullanım alanı reçineler granüler formda veya tespih tanecikleri şeklinde diziliş gösterirler [75]. Reçineler bir veya daha fazla asidik veya bazik kök içerir, bu kökler iyon değişim olayında iyon değiştiricinin tipini gösterir [74]. Değiştiricinin sabit yüklü grupları negatif olduğu zaman, (asidik iyon değiştirici) katyon değiştirici oluşur ve H-R ile ifade edilir, bazik form olan OH-R'de anyon değiştirici olarak tanımlanır. Katyon değişim reçineleri genellikle sülfonik asit grupları içerir. Bu gruplar ayrıca karboksilik veya fosfinik olabilir [76, 77].

Genel olarak iyon değiştirici reçinelerin sınıflandırılması Şekil 1.2.'de özetlenmiştir.



Şekil 1.2. İyon Değiştirici Reçineler

İyon değiştirici maddeler 0,3 – 0,2 mm irilikte granüller halindedir ve iyon değiştirici maddelerin normal koşullarda çözünmez (insoluble) olması gereklidir. İyon değiştirici maddenin maksimum homojenitede ve granüle formda olması gerekir. Aynı zamanda

iyon değiştirici maddelerin, iyonları veya iyonize haldeki kompleksleri ağırlıklarına ve boylarına bakmaksızın tespit edilmesi gerekir. İyon değiştiriciler sadece sıvı faz ile temas halinde iken fonksiyon gösterirler. İyon değiştiriciden geçirilen suda çok fazla miktarda çözünmüş gaz olursa bunlar iyon değiştiricilerin aktivitesini bozabilir. Bu nedenle süspanse maddelerin, kolloidlerin ve yağlı maddelerin iyon değiştirici kolanlardan geçirilmemeleri gerekir. Eğer suda bu tip bileşenler varsa ön arıtma ile giderilmelidir [76].

Başlangıçta iyon değiştirici madde olarak porozitesi yüksek olan doğal inorganik alüminyum silikatlar veya daha yaygın adıyla zeolitler kullanılmıştır. Zeolitler genel olarak negatif yüklü maddeler olup, özellikle suların yumuşatılmasında kullanılan ilk reçinelerdir. Günümüzde yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip sentetik iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. İyon değiştirme reçineleri aktif inorganik kovalent gruplar içeren çözünmez polimerlerdir. Bu bağlı grupların her birinin iyonlaşma ve proton kabul etme özelliği, biçimsel bir şekilleri ve iyonlaşma kapasiteleri vardır. Bu gruplar hareketli iyonlara sahip çözeltilerle girişim yaparlar.

Genelde bir reçine yüksek yüklü iyonlardan ziyade daha çok düşük yüklü iyonları tercih etme eğilimi sergiler. Diğer bir ifade ile değişim reaksiyonunun derecesi, artan iyon yükü ile artar. Bu tercih, çözeltinin toplam iyonik konsantrasyonundaki azalma ile artar. Anyonların anyonik reçineler tarafından genel tercih sırasının aşağı şekilde olduğu ifade edilmiştir. Aynı yüklü iyonlar için ise değişim reaksiyonun derecesi atom numarasının artması ile arttığı belirtilmiştir [77].

$HCrO_4^-$> CrO_4^{2-}> ClO_4^-> SeO_4^{2-}> SO_4^{2-}> NO_3^-> Br^-> HPO_4^{2-}>
$HAsO_4^{2-}$> SeO_3^{2-}> CO_3^{2-}> CN^-> NO_2^-> Cl^-> $H_2PO_4^-$,$H_2AsO_4^-$>
HCO_3^-> OH^-> CH_3COO^-> F^-

İyon değiştirici reçineler proses ayırma işlemlerinde ve atıksu arıtımında gün geçtikçe daha fazla kullanılmaktadır. Bu polimer yapıya bağlı çözünür fonksiyonel iyonik gruplar yardımıyla iyon değişimi gerçekleşmektedir. Polimerin kimyasal yapısı, çözünürlük ve kararlılık gösteren bir şekle sahiptir. Reçinedeki fonksiyonel grupların toplam sayısı ve çeşiti, değişim kapasitesini ve iyon seçiciliğini tayin etmektedir. İyon

değiştirici reçineler iki ana grupta incelenebilir. Reçineler, içerdikleri aktif gruplar itibariyle katyonik ve anyonik reçineler olmak üzere iki grupta toplanabilir, bunların dışında organik ve inorganik reçineler bulunmaktadır [77].

1.5.2.1. Katyon Değiştirici Reçineler

Bunlar poröz yapıda olup bünyelerinde negatif yük taşıyan reçinelerden oluşur. Taşımış oldukları sodyum iyonları su içinde bulunan Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları ile değiştirilebilir. Başlangıçta bu amaçla yalnız doğal zeolitler kullanılmıştır. Katyon değiştirici olarak kullanılan ilk sentetik reçineler fenolformaldehit ile sodyum sülfitin kondensasyonundan elde edilmiştir. R-CH_2SO_3Na bu reçinede aktif grup–CH_2SO_3Na grubudur. Bu tip reçineler su ile yumuşatılmasında ($Na^+ \leftrightarrow Ca^{2+}$ değişimi) ve ayrıca deiyonizasyon (H^+değişimi) işlemlerinde geniş ölçüde kullanılmıştır. Bunların kapasiteleri zeolitlerinkinden daha yüksek değildir. Fakat H^+ değişimi amacıyla kullanılabildikleri gibi zeolitlerin iş görmedikleri sularda da kullanılabilirler [78].

Doğal zeolitler esas itibariyle hidrat alüminyum silikatlardan oluşur. Bu minerallerin yıkanması, elenmesi ve hafif yüzeysel bir erimeye kadar ısıtılıp, sonra NaOH ilavesiyle iyon değiştirme özelliği kazandırılır. Doğal zeolitlerin gözenekleri fazla değildir. Ancak dirençleri yüksektir ve kimyasal olarak dayanıklıdırlar. Bunların iyon değiştirme kapasiteleri oldukça küçüktür. Daha çok sertliği az demiri oldukça yüksek ve pH sı 7-8 arasındaki sular için kullanılmaları uygundur [78].

Sentetik jel zeolitler eskiden kil, kum ve sodadan eritme yoluyla elde edilirlerdi. Bugün daha çok Na_2SiO_3 ve $NaAlO_2$ çözeltilerinden çöktürülerek hazırlanmaktadır. Bunlar doğal zeolitlere göre daha gözeneklidir. Diğer taraftan dirençleri az kimyasal bakımdan daha az dayanıklıdırlar. Yüzeylerinin demir çözeltisiyle kaplanması için suda çözünmüş oksijen ve demiri az ve özellikle yüksek değiştirme kapasitesine ihtiyaç gösteren sular için kullanılır.

Sülfone kömür esaslı katyon değiştiricilerin, değiştirme kapasiteleri birleşimleri silikat olan değiştiricilere göre çok daha yüksektir. Bu tip iyon değiştiriciler, kömürün ve bazı organik maddelerin H2SO4 ve SO2 ile reaksiyonu sonucu hazırlanır. Silikatlı iyon

değiştiricilere göre üstünlükleri yumuşatılan suya SiO2 geçmesine neden olmazlar. Geniş bir pH aralığında dayanıklıdırlar. Nitekim asitli sular ve kireçle yumuşatılmış sular için uygundur Bu karbon zeolitleri, doğal zeolitlerde olduğu gibi sudan demiri de uzaklaştırırlar.

Yüksek kapasiteli iyon değiştirici olarak kullanılan reçinelerin başlıcaları fenol reçineleri ile özellikle vinil türevler ile çapraz bağları olan stilen kopolimerlerdir. Yüksek kapasiteli stiren reçinelerin değiştirme kapasiteleri çok yüksek olduğu gibi serbest klora yüksek sıcaklığa karşı dirençleri de fazladır [78]. Katyon değiştiriciler kuvveli ve zayıf asit katyon değiştiriciler olarak iki grupta toplanabilir

Kuvvetli Asit Katyon Değiştiriciler

Kuvvetli asit reçineler kuvvetli bir asitin (genellikle H_2SO_4 asiti) iyonlaşan fonksiyonel gruplarını içermektedirler. Daha çok H_2SO_4 asidinin iyonlaşması sonucu oluşan sülfonik asit ($SO^-_3H^+$) grubuna sahiptirler. Kuvvetli asit reçinelerin esas yapısında polistirenden oluşmaktadır. Sülfonik asit grupları ise doğrudan bu aromatik yapıya bağlanmış şekildedir. Bu reçinelerdeki sülfonik asit grubu güçlü bir elektrolit grup olduğundan, bu reçine bütün pH seviyelerinde kullanılabilir. Kuvvetli asit katyon değiştirici reçineler doğal tuzları ayırmada kullanılabilir. İyon değişim işleminde kullanılan tuzları asite dönüştürürler. Bu reçineler H_2SO_4 veya HCl asit gibi güçlü asitlerle rejenere edilebilirler. Bu reçinelerin rejenerasyon etkinliği %30-50 arasında değişmektedir. İlgili reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [77].

$$R^-SO^-_3 : H^+ + NaCl \longrightarrow HCl + R{-}SO_3^- : Na^+$$
$$2R\text{-}SO_3^- : Na^+ + H_2SO_4 \longrightarrow 2R\text{-}SO^-_3 : H^+ + NaSO_4$$

Kuvvetli asit katyon değiştiricileri iki tip sülfonlanmış karbonlar ve süfonlanmış polistren şeklindedir. Günümüzde kullanılan katyon değiştiricilerin çoğu sülfonlanmış polistren bileşikleridir. Bunlar stirenin ve divinil benzenin kopelimerizasyonu ve daha sonra sülfonlanması ile elde edilirler. Sabit yataklarda kullanılan ve çeşitli firmalar tarafından üretilen süfonlanmış polistrenlerin listesi Tablo 1.3'de görülmektedir. Özel

olarak yapılmış ve makropöz tipte olan sülfonlanmış polistrenler yüksek cross-linking özelliklerine sahiptir [76, 79, 80, 81].

Tablo 1.3. Sülfonlanmış Polistren İyon Değiştirici Tipleri

Üretici Firmanın Adı	**Ürünün Adı**
Bayer	Lewatit S100
Chemolimpex	Varion NS
Dia-Prosim	Duolite 50
Diamond Shamrock	Duolite 50
Dow Chemical	Dowex 50
İmacti	İmac C12
Ionac Chemical	Ionac C20
Montecatini	Kastel C300
Nalco	Nalcite HCR
Permutit	Zeokarb 225
Permutit	Permutit C50
Resindon	Relite CF
Rohm-Haas	Amberlite IR120

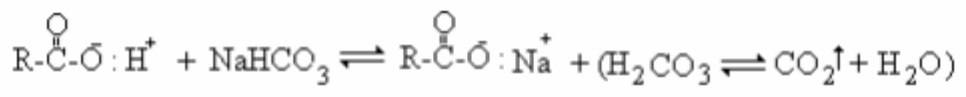
Karboksilik iyon değiştiriciler HCO_2-R genel formülüne sahiptir. Ca, Mg, Na gibi katyonları yer değiştirir. Karbonat ve bikarbonat ile bağlı katyonlarla yer değiştirir. Buna karşılık sülfat, klorür ve nitrat halindeki katyonlarla yer değiştirmez. Tablo 1.4'de karboksilik iyon değiştiriciler görülmektedir [76, 79, 80, 81].

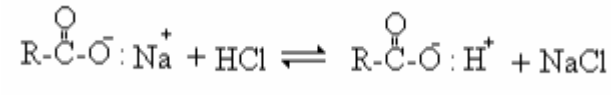
Tablo 1.4. Karboksilik İyon Değiştirici Tipleri

Üretici Firmanın Adı	**Ürünün Adı**
Bayer	Lewatit CNP
Dia-Prosim ve Diamond Shamrock	Duolite ES80
Montecatini	Kastel C100
Nalco	Dowex CCR1
Rohm-Haas	Amberlite ICR84

Zayıf Asit Katyon Değiştiriciler

Zayıf asit değiştirici reçineler, fenolik veya karboksil şeklinde bir zayıf asitten türetilmiş fonksiyonel grupları içermektedirler. Zayıf asitlerin elektrolit özelliğinden dolayı pH değerine bağlı olarak karboksilik asit grupları ayrılmaktadır. Ancak bunlar pH=3 ve altındaki değerlerde ayrılmazlar, pH=10'da ise bu gruplar tamamen ayrılırlar. Zayıf asit katyon değiştirici reçineler karbonik asit oluşumuna yol açan alkali sulardan katyonların giderilmesinde kullanılabilir. Nötral tuzların ayrılması için uygun değildirler. Bu reçineler %100 yakın bir rejenerasyon verimine sahiptirler. Kuvvetli bir asit ile rejenere edilebilirler. Yüksek alkalinite içeren pH=7'den daha büyük sularda sınırlı kullanıma sahiptirler. Bu reçineler ile ilgili reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [77].





1.5.2.2. Anyon Değiştirici Reçineler

Anyon iyon değiştirici reçine olarak ilk üretilen reçine fenol ile formaldehit ve trietilen tetramin'in kondensasyonu sonucu elde edilmiştir. Bunlar, zayıf baz özelliğinde olup aktif grupları sekonder (-NH-) ve primer (-NH_2-) amin gruplarıdır. Bu reçineler özellikle deiyonizasyon işlemlerinde kullanılmıştır. Ancak, yeni stirer esaslı anyon değiştiriciler bunlardan daha kararlıdır. Bununla beraber bu reçineler halen özel durumlarda kullanılmaktadır. Bu reçinelerin en önemli sakıncası doğal suların organik maddelerinden zarar görmesidir. Özellikle bitki orijinli olan hümik asitler, reçinenin yüzeyine yapışarak sudaki iyonların reçinenin içine girmesine engel olur ve reçinenin iyon değiştirme kapasitesini düşürür. Anyon değiştiriciler kuvvetli ve zayıf baz anyon değiştiriciler olarak iki grupta toplanabilir [78].

1.5.3. Reçinelerin Seçiciliği ve Afinite

Karşılıklı etkileşme değeri göz önüne alındığında, iki molekül arasındaki bağlanma gücü afiniteyi ortaya koyar. Reçinelerin afinitesi ise bünyelerine aldıkları iyonların değerliklerine, molekül ağırlıklarına göre değişken gösterir.

1. .Normal sıcaklıklarda yüksek konsantrasyonlarda, iyon değişimi değiştirilen iyonun valensinin artmasıyla artar. $Na^{+}<Ca^{+2}<Al^{+3}<Th^{+4}$
2. Normal sıcaklıklarda düşük konsantrasyonlarda, değişen iyonun atom numarasının artması ile artar.
   $Li^{+}<Na^{+}<K^{+}=NH^{4+}<Rb^{+}<Cs^{+}<Ag^{+}<Be^{+2}<Mn^{+2}<Mg^{+2}=Zn^{+2}<Cu^{+2}=Ni^{+2}<Co^{+2}<Ca^{+2}<Sr^{+2}<Ba^{+2}$
3. Yüksek konsantrasyonlarda farklı valenslerdeki iyonların değişme potansiyelindeki farklılık (Na^{+}, Ca^{+2}) küçüktür veya bazı durumlarda tersidir. Bu reçinenin nasıl rejenere edileceği ile ilgilidir.
4. Yüksek sıcaklıklarda, susuz ortamda veya yüksek konsantrasyonlarda benzer yüklerdeki iyonların değişme potansiyeli yeterince benzer ve tersinir durumlarda meydana gelir.
5. Farklı iyonların benzer değişim potansiyelleri onların aktivite katsayılarından öngörülebilir; yüksek aktivite katsayısı yüksek değişim demektir.
6. H^{+} ve OH^{-} iyonlarının değişme potansiyelleri fonksiyonel grubun doğası ile ve hidrojen ve hidroksil iyonları foksiyonel grupları arasında oluşan asitlik veya baziklik kuvvetine göre değişir. Kuvvetli asit veya baz düşük değişim potansiyeli gösterir.
7. Zayıf baz değiştiriciler için değiştirme düzeni şu şekildedir
   $OH^{-}>SO_4^{=}>CrO_4^{=}>$sitrat>tartarat$>NO_3^{-}>AsO_4^{=}>PO_4^{=}>MoO_4>$asetat$>I^{-}>Br^{-}>Cl^{-}>F^{-}$
8. Kuvvetli bazlar için OH-iyonu için genel olarak benzer şeyler beklenir. [82].

1.5.4. İyon Değiştirme Prosesi ile Ağır Metal Giderimi

İyon değişimi prosesleri, yüksek arıtım kapasitesi, yüksek giderim verimi ve hızlı kinetikleri gibi avantajlarından dolayı atıksulardan ağır metal giderimi için yaygın olarak kullanılmaktadır. İyon değişimi proseslerinde kullanılan reçineler sentetik veya doğal olmak üzere ikiye ayrılır. Sentetik reçineler doğal reçinelere göre daha iyi arıtım verimi sağlamaktadır [83, 84, 85]. Ayrıca sentetik ya da doğal katı reçineler, atıksu içindeki metaller ile katyonlar arasındaki alışverişi sağlamak için belirli bir yeteneğe sahiptirler [15, 70, 71, 72, 73].

Ağır metallerin eser miktarlarda giderilmesi seçici iyon değişim prosesleri ile sağlanabilir. Günümüzde geliştirilen reçineler ile, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, ve Ni^{2+} iyonları gibi metal iyonları için yüksek reçine kapasiteleri ve daha hızlı emme kinetiklerine sahip reçinelerin geliştiklerini görmekteyiz. Pehlivan ve Altun'un yaptıkları bir çalışmada sulu çözeltilerden Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, ve Ni^{2+} iyonları uzaklaştırılması araştırılmıştır. Deneysel araştırmalar iyon değiştirme reçinesi Lewatit CNP 80 (zayıf asidik) ile yürütülmüş ve yukarıda bahsi geçen metal iyonlarının iyon değişimi için Lewatit CNP 80 reçinesinin pH aralığı 7,0-9,0 olarak belirlenmiştir. Çalışmada giderim verimine pH, temas süresi, metal konsantrasyonu ve iyon değiştirici miktarlarının etkisi araştırılmıştır. Denge değişimi araştırmaları için farklı miktardaki reçinelerin, sabit miktarda metal iyonu içeren çözeltilerle temas etmesi sağlanmıştır. Çalışmada elde edilen sorpsiyon affinite dizisi şöyledir; $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+}$. 0,1 mol/L'de metal iyonları için dağılım katsayı değerleri 10^{-3}M başlangıç konsantrasyonlarında olduğu için Lewatit CNP 80 bakır, kurşun, çinko, kadmiyum ve nikel için daha seçici olduğunu kanıtlamıştır. Hesaplamalarda iyon değiştirme prosesi için geçerli olan Langmuir izotermi kullanılmıştır. İyon değiştirme prosesinin metal tutma potansiyeli oldukça yüksektir ve yapılan bu çalışmada kuru gram başına emilen metal iyonu miktarı sırasıyla Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, ve Ni^{2+} için 4,1; 4,6; 4,7; 4,8 ve 4,7 meq/g olarak hesaplanmıştır. $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$ serisinde ise seçiciliğin artışı belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Lewatit CNP 80 zayıf asidik reçinesi metallerin gideriminde oldukça iyi bir performans göstermiştir. Sonuçlar göstermiştir ki Lewatit CNP 80 ile metaller arasındaki dengeye Cu^{2+}, Ni^{2+} iyonları için 120 dakikada,

Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} iyonları için ise 200 dakikada ulaşmıştır. En yüksek geri kazanımlar ise pH=7-9 arasında elde edilmiş ve Pb^{2+} için %95 ve Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}iyonları için ise %98 olarak bulunmuştur. Çalışma göstermiştir ki affinitesi yüksek olan Ni ve Cu, ki molekül ağırlıkları diğer metallere göre daha düşüktür, daha kısa sürede seçilmiş ve arıtımı sağlanmıştır [86].

Diğer bir çalışmada ise,sulu çözeltilerden Cr (III) iyonunun giderilmesi için yapısal olarak farklı olan Lewatit S 100 (jel form) ve Chelex 100 (makroporöz form) reçineleri kullanılmış ve iki reçine arasındaki sonuçlar karşılaştırılmıştır. Cr (III) 'ün giderilmesine adsorban miktarının, başlangıç konsantrasyonunun, temas süresinin, pH ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Lewatit S100 reçinesinin Cr (III) iyonunu emme kapasitesinin oldukça fazla olduğu görülmüştür. İyon değişim prosesi Lewatit S 100 reçinesinde 150 dakikada Chelex 100 reçinesinde 120 dakikada dengeye ulaşmıştır. pH 'ya bağlı olan iyon değiştirme prosesinin Cr(III) iyonunu en iyi giderdiği pH aralığı 2,8-4'tür (başlangıç konsantrasyonu $1,0x10^{-3}$ M için). Chelex 100 reçinesi iyon değişim süreci bakımından Lewatit S 100 reçinesinden nispeten daha hızlıdır ancak bu çalışmada Lewatit S 100 reçinesinin katyon değişim kapasitesi açısından Chelex 100 reçinesinden daha yüksek olduğuna ulaşılmıştır. Lewatit S 100 reçinesi %96 giderim verimi sağlarken Chelex reçine ise %80 giderim verimi sağlamaktadır. Yapılan çalışma sonuçları göstermektedir ki, sulu çözeltilerde bulunan Cr(III) iyonunu her iki tip reçine de gidermektedir. Aralarındaki farklar ise yapısal olan farklılıkları nedeniyle işlem süresinde oluşan farklılıklar ve reçine yüzey genişliklerindeki farklılıklar nedeniyle giderim ve metali tutma kapasitelerinde oluşan farklılıklardır. Yapılan çalışmanın iyon değiştirme prosesinin atıksu arıtma tesisi tasarımlarında oldukça etkili ve ekonomik olduğunu ortaya koymuştur [87].

Güney Kore'de yapılan diğer bir çalışma ile ağır metallerden olan kobalt, krom ve nikel gibi elementlerin giderimi IRN 77 katyon değiştirme reçinesi ile sağlanmış ve adsorban dozajı, çözeltinin pH 'sı ve temas süresi gibi deneysel koşullar değiştirilerek metal iyonlarının giderim verimleri incelenmiş ve optimum koşullar altında %95 'den fazla giderim verimi elde edilmiştir. Atıksu olarak nükleer santral soğutma suyunun içerdiği bu metallerin giderimi, yapılan çalışmalar ile ispatlandı ve çalışmada elde edilen

sonuçlar fabrika ve atıksu arıtma tesisi tasarımlarına fayda sağlayabileceği ve iyon değiştirici reçinenin atıksu arıtımında ekonomik ve verimli olduğu görülmüştür [88].
Bakır, çinko, nikel, kurşun ve kadmiyum gibi iyonların Amberlite IR-120 sentetik reçinesinden farklı pH ve sıcaklıklarda giderilmesi incelenmiştir. Reçine miktarı, reçine temas süresi, pH ve sıcaklık gibi parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Reçinenin adsorplama kapasitesinin belirlemesi için metal iyonlarının izotermleri de incelenmiştir. Amberlite IR-120 reçinesi pH 'ya oldukça duyarlı ve yüksek reaktifli bir kuvvetli asit reçinesidir. Bakır, çinko, nikel, kadmiyum, ve kurşun iyonları için adsorpsiyon dereceleri Amberlite-120 reçinesi kullanılarak oda sıcaklığında ölçülmüş ve sonuçlar Ni (II) ve Zn (II) iyonlarının adsorpsiyonu diğer metal iyonlarından daha yüksek olduğu bulunmuştur. Aynı değerliği içeren metal iyonlarının bu farklılığı molekül ağırlıklarının farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Katyon değiştirici reçineler kullanılarak yapılan bir çalışmada sulu çözeltilerden çinko ve nikel giderilmesi amaçlanmıştır ve giderim verimi üzerine pH, reçine dozajı ve temas süresinin etkileri incelenmiştir. Sonuçta %98'in üzerinde giderim verimi elde edildiği gözlenmiştir [89, 90].

Manisa kentinden getirilen iyon değiştirici klinoptilolit zeolitinin, endüstriyel atıksulardan kurşun uzaklaştırma kapasitesi belirlenmeye çalışılan bir diğer çalışmada 1.0-2.0 mm boyutundaki zeolit, aktive edilerek ve aktive edilmeden kullanılmış ve kurşun giderme verimleri saptanmıştır. İyon değiştirme çalışması; kesikli deney düzeneğinde, farklı karıştırma zamanları, karıştırma hızları ve Pb^{+2} konsantrasyonları için sentetik su ve kurşun-çinko madeni işleme tesisi ham atıksu numunelerinde sürekli akışlı kolonda yapılmıştır. Deneysel çalışma sonucunda aktive edilmiş zeolitle daha yüksek arıtma verimi elde edilmiştir. Aktive edilen zeolitin 30 dak. karıştırma süresi sonunda maksimum giderme verimi %98 olduğu belirlenmiştir [91].

İyon değiştirici reçineler ile ağır metal iyonlarının tutulumu daha çok pH, sıcaklık, başlangıç metal konsantrasyonu ve temas süresi gibi bazı değişkenlerden etkilenirler. İyonik yük de iyon değişim sürecinde önemli bir rol oynar. Sulu sistemlerde Ce^{+4}, Fe^{+3} ve Pb^{+2} 'nun kaldırılması üzerine iyonik şarj etkisi katyon-değişim reçinesi ile Purolite C100 Abo-Farha ve arkadaşları tarafından test edilmiştir. Metal iyonlarının tutma sırasının $Ce^{+4} > Fe^{+3} > Pb^{+2}$ olduğunu belirlemişlerdir. Bir Amberlite-IRN 77 katyon

değişimli reçinesi üzerinde Co, Ni ve Cr için benzer sonuçlar, daha önce Kang ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir [87, 90, 92, 93].

Kromun su ve atıksulardan giderilmesi su kirliliğini önlemek için zorunludur. Krom uzaklaştırılması için yapılan çalışmada katyon değiştirici reçine kullanılmıştır. Kromun giderim yüzdeleri adsorban dozajı, çözeltinin pH'sı ve temas süresi gibi koşullar değiştirilerek incelendi. Optimum koşullar altında %95'ten daha fazla giderim elde edilmiştir. Sonuçta yapılan çalışmada iyon değişim reçinelerinin sulu çözeltilerden krom giderilmesinde iyi bir uygulama potansiyeline sahip olduğu açığa çıkmıştır [94].

Sulu çözeltilerden kobaltın giderimi için iyon değişim reçineleri IRN77 ve SKN1 kullanarak başlangıç çözelti pH'sı, başlangıç metal iyon konsantrasyonu ve temas süresi gibi farklı koşullar altında incelenmiştir. Elde edilen veriler hem Langmuir hem de Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uygun bulunmuş ve katyon değiştirme reçinelerinin kobalt (Co(II)) maddesini etkin bir şekilde adsorbe ettiğini göstermiştir [95].

2. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Su Kaynakları

Alüminyumun iyon değiştirici reçine ile gideriminde, giderim verimi; alüminyumun miktarına ve atıksudaki diğer iyonların varlığına ve miktarına bağlıdır. Buna bağlı olarak Kayseri şehrinde üretimine devam etmekte olan bir alüminyum mamül üretim tesisinden alınan atıksular araştırma kapsamında seçilmiştir. Tesis bünyesinde farklı zamanlarda alınan numuneler üretim prosesine bağlı olarak farklı alüminyum konsantrasyonlarında atıksu sağlamaktadır. Dolayısıyla su numuneleri farklı alüminyum konsantrasyonları içermektedir.

Kasım, Mart ve Haziran dönemlerinde alınan numuneler 25 L'lik PE bidonlarda Erciyes Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm laboratuarına getirilmiştir. Laboratuara ulaşan numuneler 5 L'lik bidonlara boşaltılarak buzdolabında +4 ^{o}C'de muhafaza edilmiştir. Oda sıcaklığına getirilen hamsu numunelerinin fizikokimyasal analizlerine başlamadan önce 0,45 µm gözenek çapına sahip polietersülfon (PES) membran filtrelerden süzülerek katı parçacıklardan arındırılmıştır.

Tesisten alınan atıksuların ağır metal analizlerine göre, atıksuda alüminyum, nikel ve krom metalleri bulunmaktadır. Numunelerin tesisten farklı zamanlarda alınmasından dolayı, her numune alımında numunenin ağır metal içerikleri farklı olabilmektedir. Ancak, prosesin niteliğinden dolayı atıksu numuneleri ağırlıklı olarak alüminyum içermektedir. İyon değişimi ile ağır metallerin giderim verimleri başlangıç ağır metal değerleri baz alınarak değerlendirilmiştir. Tablo 2.1'de ise ham atıksuyun fizikokimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.1. Ham Atıksuyun Fizikokimyasal Özellikleri.

Parametre	Proses Suyu
pH	2,02 - 3,65
İletkenlik (ms/cm)	5,09 - 9,54
Alüminyum (mg/L)	10,22 - 307,56
Nikel (mg/L)	3,92 - 6,63
Krom(mg/L)	6,03 - 10,90

2.2. Materyaller ve Kimyasallar

Bu çalışmada; Amberlite IR 120 ve Lewatit TP 207 reçineleri ve Türiye'deki Manisa Gördes bölgesinden temin edilen doğal zeolitler seçilmiştir. Deneysel çalışmalarda, iki farklı reçinenin ve doğal zeolitin kullanılmasının sebebi, farklı özelliklerdeki sentetik ve doğal malzemelerin ağır metal giderim performanslarının değerlendirilebilmesini sağlamaktır. Amberlite IR120, Lewatit TP207 reçineleri ve doğal zeolitin deneysel çalışmalarda kullanılmadan önce muhtemel kirliliklerinin giderilmesi ve nötr hale getirilmesi için ön temizlemeden geçirilmiştir.

Alüminyum üretimi atıksularından iyon değişimi prosesi ağır metal giderimi incelendiğinde, öncelikli olarak deneysel çalışmalarda kullanılan reçinelerin özelliklerinin değerlendirilmesi gerekmektedir. Bundan dolayı, çalışmalarda kullanılan reçinelerin ve zeolitin bazı fizikokimyasal karakterizasyon testleri yapılmıştır. Tablo 2.2'de sentetik reçinelerin genel özellikleri, Tablo 2.3'te ise çalışmada kullanılan reçinelerin XRF sonuçları verilmektedir.

Tablo 2.2. İyon Değiştirme Prosesinde Kullanılan Katyon Reçinelerin Özellikleri

	Reçine Türleri		
Özellikler	**Amberlite® IR120**	**Lewatit® TP 207**	**Doğal Zeolit [96]***
Formu	Hidrojen	Sodyum	-
Tip	Kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine	Zayıf asidik katyon değiştirici reçine	Klinoptolit
Nem İçeriği	%53-58	%53-58	%42-50
Matrix	Sitrin divinilbenzen (jel)	Sitrin divinilbenzen (makrogözenekli)	-
Matrix aktif grup	Sülfonik Asit	İminodiasetik asit- fonksiyonel grup	-
Üniform partikül boyutu	620-830 μm	400-1250 μm	0,041 μm
Kapasite	1,8 meq/mL ıslak hacim	2,2 meq/mL ıslak hacim	1,6-1,8 meq/g

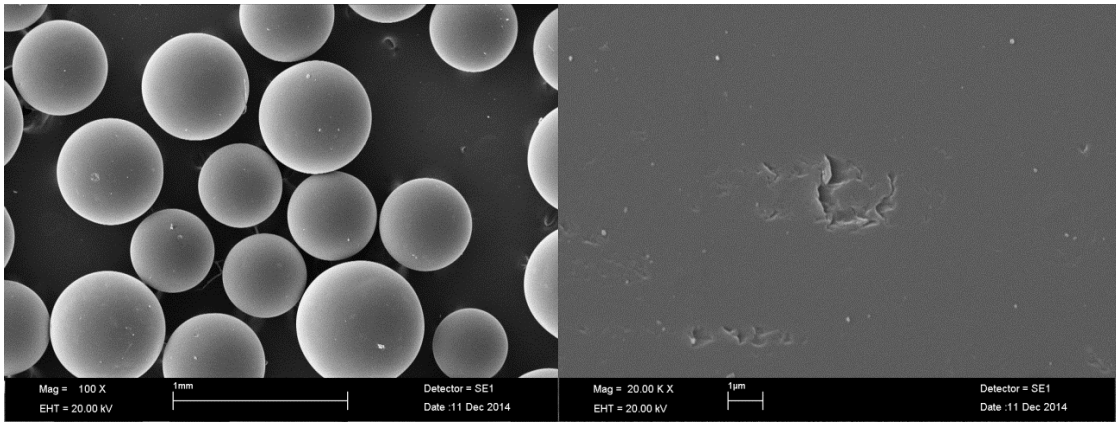
Tablo 2.3. İyon Değiştirme Prosesinde Kullanılan Reçinelerin XRF analizi ile belirlenmiş temel bileşenleri

Bileşen	**Amberlite IR120 (%)**	**Lewatit TP207 (%)**	**Doğal Zeolit (%) [96]***
SO_3	87,61	91,37	
Na_2O	11,41	4,27	0,28
Al_2O_3	0,33	1,50	12,40
Cl	0,15	0,60	
SiO_2	0,15	0,58	70,90
Fe_2O_3	0,14	0,57	1,21
CaO	0,11	0,53	2,54
K_2O	0,06	0,27	4,46
BaO	0,04	0,13	
ZnO	0,01	0,12	

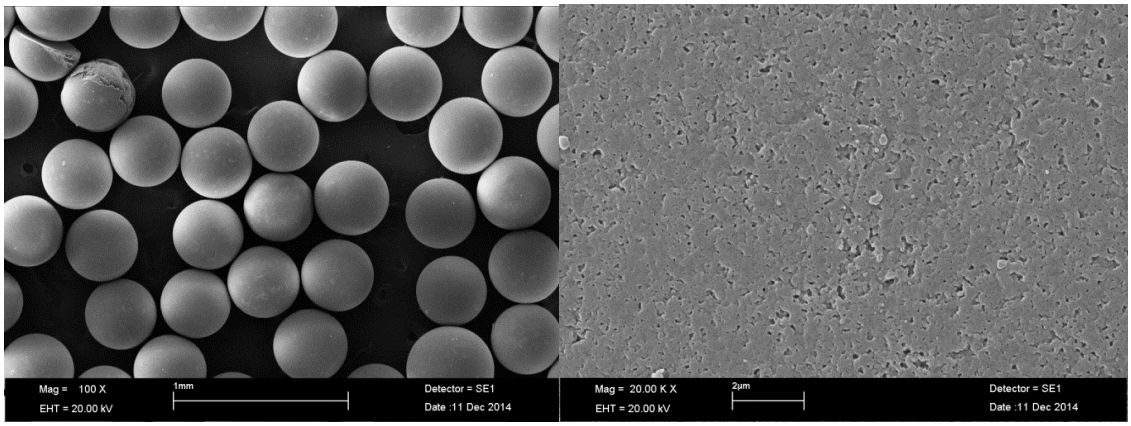
Reçinelerin yanma kayıpları Amberlite IR120 reçinesinin %92 ve Lewatit TP207 reçinesinin %92'dir. Her iki reçinenin bileşeninde en yüksek değeri %88 ve %91 ile SO_3 olmaktadır. Reçinelerin özelliklerine bakıldığı zaman, en fazla aktif grup Amberlite IR120 için sülfonik asit ve Lewatit TP207 için ise iminodiasetik asit olması SO_3

değerini arttırmaktadır. Diğer bileşenlere bakıldığında her iki reçinenin bileşen içeriğinde farklılık görülmektedir. Bileşenleri bakımından alüminyum değeri Amberlite IR120 Lewatit TP207'ye göre daha fazla bulunmaktadır. Diğer bileşenlerin % oranları ise, Lewatit TP207'de Amberlite IR120'ye göre daha fazla bulunmaktadır.

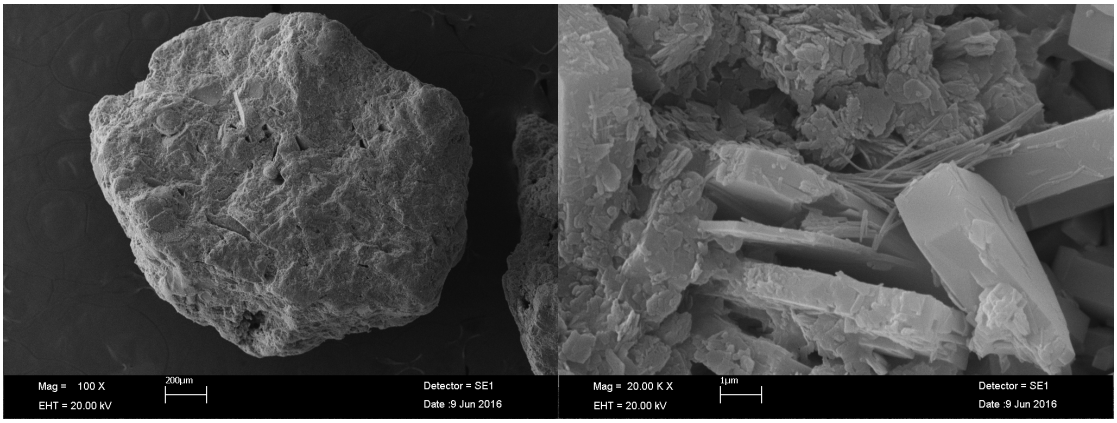
Reçinelerin yüzey analizleri için SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 2.1, 2.2 ve 2.3'de sırası ile Amberlite IR120, Lewatit TP207 reçinelerinin ve doğal zeolitin 100X ve 20KX büyütme ile alınmış SEM görüntüleri bulunmaktadır. Görüntülerden de anlaşıldığı üzere Lewatit TP207 reçine Amberlite IR120 reçinesine göre daha pürüzlü ve daha gözeneklidir. Partikül boyutları daha küçük çaplıdır. Doğal zeolitin ise iki sentetik reçineye göre gözenek yapısı biraz daha farklı ve partikül çapı daha büyüktür.



Şekil 2.1. Amberlite IR120 reçinesinin farklı ölçeklerde SEM görüntüsü.



Şekil 2.2. Lewatit TP207 reçinesinin farklı ölçeklerde SEM görüntüsü.



Şekil 2.3. Doğal zeolitin farklı ölçeklerde SEM görüntüsü.

Reçinelerin yüzey alanlarını belirleyebilmek amacıyla yapılan BET analiz sonuçları Ek D'de detaylı olarak verilmiştir. BET analiz sonuçlarına göre yüzey alanları Amberlite IR120, Lewatit TP207 ve doğal zeolit için sırasıyla, 0.0105, 0.0152 ve 64.1837 m²/g'dır. Görülmektedir ki sentetik reçinelerin yüzey alanları birbirine yakın ancak doğal zeolitten daha küçüktür. Analiz sonuçlarından alınan diğer bilgilerde ise sentetik reçinelerden olan Lewatit TP207 reçinesinin adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (BET ile 4V / A) 954.3725 A^o, doğal zeolitin ise 102.0772 A^o'tur. Yüzey alanları büyük olmasına rağmen gözenek genişlikleri doğal zeolitlerde sentetik reçinelere göre daha küçüktür. Bu özellikler ise ağır metallerin giderim verimleri üzerinde etkili olmuştur.

Hedeflenen amaçlara ulaşabilmek için yapılan deneysel çalışmalar 3 aşamada gerçekleştirilmiştir. 1. aşamada, ağır metal gideriminde denge fazına ulaşmak için gereken sürenin elde edilebilmesi için kinetik testleri yapılmıştır. 2. Aşamada, denge fazında reçinelerin ve zeolitin ağır metal giderim kapasiteleri elde edilmiştir. Bu aşamada, reçine dozu, başlangıç alüminyum konsantrasyonu ve sıcaklık değişken parametre olarak kullanılmıştır. 3. Aşamada reçinelerin ve zeolitin ağır metal giderim verimleri karşılaştırılmıştır.

2.3. Deneysel Prosedür

2.3.1. Kinetik Deneyler

Çalışmanın birinci aşamasında, hamsuda sentetik reçinelerin denge fazına ulaşması için gerek sürenin belirlendiği kinetik deneyler yapılmıştır. Sentetik reçinelerin ve zeolitin kinetik deneylerinde, hamsudan 1 L'lik numuneler alınıp, 0,45 µm gözenek çapına sahip PES membran filtrelerden süzülmüş ve 50 mL'lik şişelere konulmuştur. Numunelere 500 mg/L konsantrasyonunda Amberlite IR 120 ve Lewatit TP207 reçine dozlanıp çalkalayıcı cihazında 120 rpm'de karıştırılmıştır. Zeolit için kinetik test yapılmamış olup, sentetik reçinelerden elde edilen kinetik süresi kabul edilmiştir. Karıştırma süreleri 2, 4, 8, 12, 24, 36, 48, 72 ve 96 saat olarak seçilmiştir. Karıştırma süresi sonrasında reçineler PES filtrelerden geçirilmiş ve ağır metal analizine kadar numune ile reçine teması engellenmiştir. Filtre edilen her bir numunenin pH, iletkenlik, nikel, krom ve alüminyum analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, özellikle ağır metal giderim verimleri değerlendirilmiştir. Tüm analizler iki paralel halinde yürütülmüştür. Sonuçlar bu iki paralel çalışmanın ortalaması alınarak sunulmuştur.

2.3.2. İzoterm Deneyleri

Çalışmanın ikinci aşamasında; kinetik deneylerden elde edilen sonuçlara göre, 96 saat boyunca farklı dozlarda reçineler ve zeolit ile hamsuyun temasını sağlanarak hamsudan ağır mteal gideirm verimleri ve reçinelerin kapasiteleri belirlenmiştir. İyon değişimi süreci, 50 mL'lik şişelere konulan süzülmüş numunelere 0,1-40 g/L arasında değişen dozlarda Amberlite IR 120, Lewatit TP 207 ve doğal zeolit reçineleri 96 saat boyunca (kinetik testlerde elde edilen) çalkalayıcıda 120 rpm'de 20 ± 5 ^{0}C'de karıştırılmıştır. Başlangıç alüminyum konsantrasyonunun iyon değişimi prosesine etkisini değerlendirmek için farklı başlangıç alüminyum konsantrasyonlarına sahip numuneler ile izoterm deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada, 10, 65, 100, 200 ve 300 mg/L konsantrasyona sahip alüminyum içeren 50 ml'lik ham atıksu numunelerine 0,1-40 g/L arasında değişen dozlarda Amberlite IR 120, Lewatit TP 207 ve doğal zeolit reçineleri

eklenmiştir. Benzer şekilde, numuneler 96 saat boyunca (kinetik testlerde elde edilen) çalkalayıcıda 120 rpm'de 20 ± 5 ^{0}C'de karıştırılmıştır.

Sıcaklığın iyon değişimi ile ağır metal giderimindeki etkisini belirleyebilmek için farklı sıcaklık değerlerinde izoterm deneyleri tekrarlanmıştır. Sıcaklık değerleri 20, 30, 4 ve 50 ^{0}C'de yine 0,1-40 g/L arasında değişen dozlarda Amberlite IR 120, Lewatit TP 207 ve doğal zeolit reçineleri 96 saat boyunca (kinetik testlerde elde edilen) çalkalayıcıda 120 rpm'de karıştırılmıştır. İyon değişimi süreci sonunda reçine ile numunelerin temas etmesini engellemek için reçineler süzülmüş ve numuneler analize hazırlanmıştır. Süzülen numunelerde pH, iletkenlik ve ağır metal analizleri (alüminyum, krom ve nikel) gerçekleştirilmiştir. Tüm analizler iki paralel halinde yürütülmüştür.Sonuçlar bu iki paralel çalışmanın ortalaması alınarak sunulmuştur.

2.4. Analitik Metotlar

2.4.1. Ağır metal Analizi

Alüminyum, nikel ve krom analizleri atomik adsorpsiyon spektrometresi (Shimadzu Corp., Kyoto, Japonya) kullanılarak SM 3500'e göre yapılmıştır (APHA/AWWA/WEF, 1998).

2.4.2. pH analizi

Su numunelerinin pH'ı HACH marka pH metre ile SM 4500-H^+ yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. pH metre oda sıcaklığında pH 4, 7 ve 10 kalibrasyon standartlarına göre ayarlanarak kalibrasyonu yapılmıştır.

2.4.3. İletkenlik Analizi

İletkenlik analizleri HACH marka iletkenlik ölçer ile SM 2510 B ölçüm yöntemi kullanılarak ölçülmüştür.

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Kinetik Deneyler

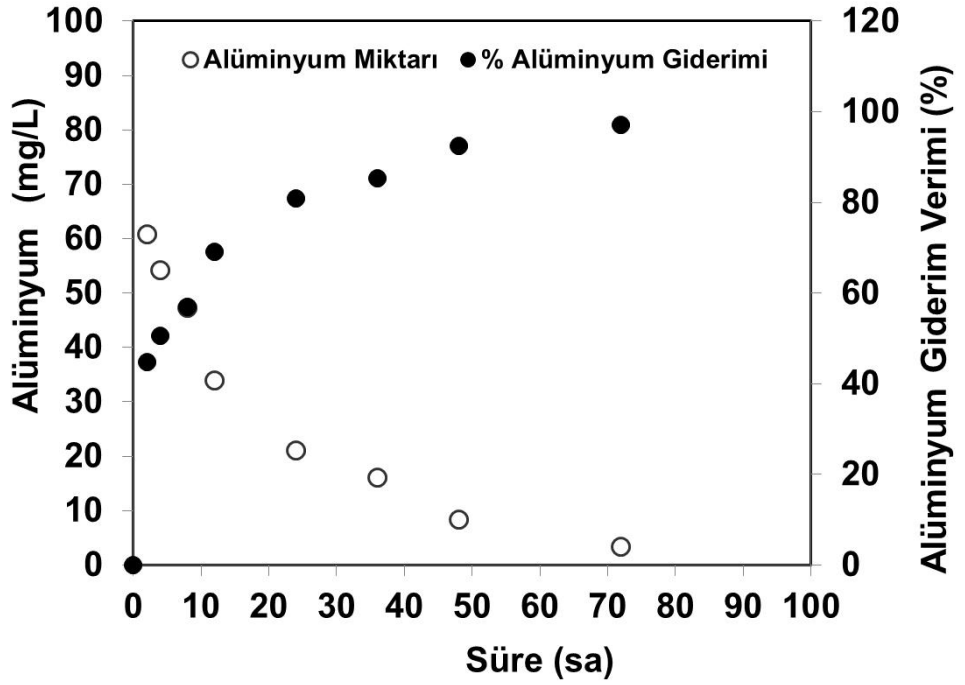
Alüminyum mamül üretim tesisinden alınan su numunlerine kinetik deneyler uygulanarak bu numunelerin alüminyum giderimleri için optimum temas süresi belirlenmiştir. Her numuneye 500 mg/L Amberlite IR120 reçine dozları eklenmiş ve her numuneye farklı temas süreleri (2, 4, 8, 12, 24, 36, 48, 72, 96 saat) uygulanmıştır. Aynı işlemler Lewatit TP207 reçinesi için de uygulanmıştır.

Birinci aşama olan kinetik deneylerin sonuçları Tablo 3.1'de verilmektedir. Tabloda hamsuyun Amberlite IR120 reçinesi ve Lewatit TP207 reçinesi kullanılarak elde edilen alüminyum giderim verimleri ve alüminyum miktarındaki değişim görülmektedir. Atıksuyun içerisinde alüminyum metali diğer metallere göre çok yüksek miktarda bulunmasından dolayı kinetik deneyler sadece alüminyum metali baz alınarak değerlendirilmiştir. Tablo 3.1'de görüldüğü gibi 100 mg/L civarında alüminyum konsantrasyonu içeren hamsu numunesinde Amberlite IR120 reçinesi ile Lewatit TP207 reçineleri temas sürelerine bağlı olarak %45-100 arasında giderim sağlamıştır. İki reçine ile de yüksek alüminyum giderimleri elde edilmiş ve 96 saat sonunda numunelerden tamamen uzaklaştırılmıştır. Yapılan analizlerde 48. saatten itibaren iyon değişimi yavaşlamakta ve 96. saatin sonrasında denge fazına gelmektedir. Bu durumda, reçineler 72. saat ile 96. saat arasında dengeye ulaştığı için, izoterm deneyleri 96 saatlik süre baz alınarak gerçekleştirilmiştir.

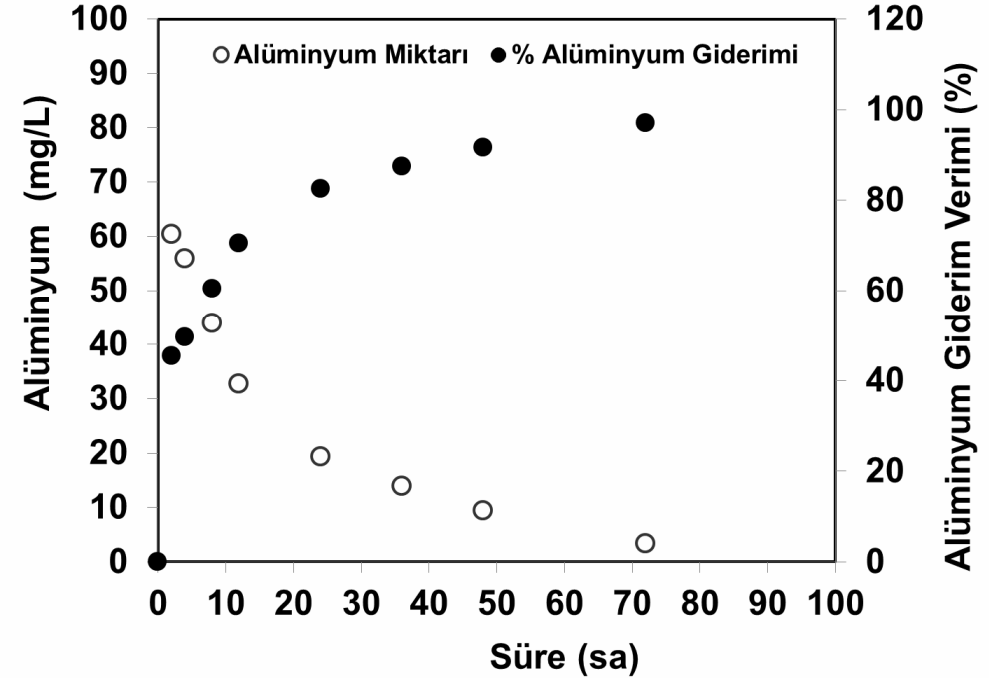
Tablo 3.1. Amberlite IR120 ve Lewatit TP207 reçineleri ile hamsudan elde edilen kinetik deney sonuçları

	Amberlite IR120		**Lewatit TP207**	
Temas Süresi	**Alüminyum Miktarı (mg/L)**	**Giderim Verimi (%)**	**Alüminyum Miktarı (mg/L)**	**Giderim Verimi (%)**
0	99,85	0	100,55	0
2	60,74	45	60,31	45
4	54,28	51	55,81	50
8	47,32	57	43,85	60
12	33,97	69	32,70	70
24	21,01	81	19,33	83
36	16,06	85	13,89	87
48	8,28	92	9,37	92
72	3,27	97	3,27	97
96	0,09	100	0,01	100

Şekil 3.1 ve 3.2'de atıksu numunelerinde farklı bekleme sürelerinde atıksuda kalan alüminyum miktarı ve alüminyum giderim verimleri verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere, farklı bekleme sürelerinde her iki sentetik reçine kullanımı ile atıksu numunesinden %45-100 arasında alüminyum giderim verimi elde edilmiştir. Daha önce literatürde elde edilen giderim verimleri ile kıyaslandığı zaman, bu çalışmada her iki sentetik reçine için de oldukça iyi giderim verimleri elde edildiği anlaşılmaktadır. Bekleme sürelerinin etkisine bakıldığında her iki reçine için de, 50. saate kadar ciddi bir azalma görülürken, bu süreden sonra giderim hızı azalmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda Boyer ve Singer, reçinenin doygun faza ulaşması için iki günün yeterli olduğu belirtilmiştir Ancak, bu çalışma kapsamında ağır metal giderimi hedeflendiği için, reçinelerin ağır metalleri tutma hızı daha yavaş gerçekleşmiştir. Bundan dolayı da, reçinelerin denge fazına ulaşmaları 4 günü bulmuştur [97].



Şekil 3.1. Amberlite IR120 reçinesi ile zamana bağlı alüminyum giderimi.



Şekil 3.2. Lewatit TP207reçinesi ile zamana bağlı alüminyum giderimi.

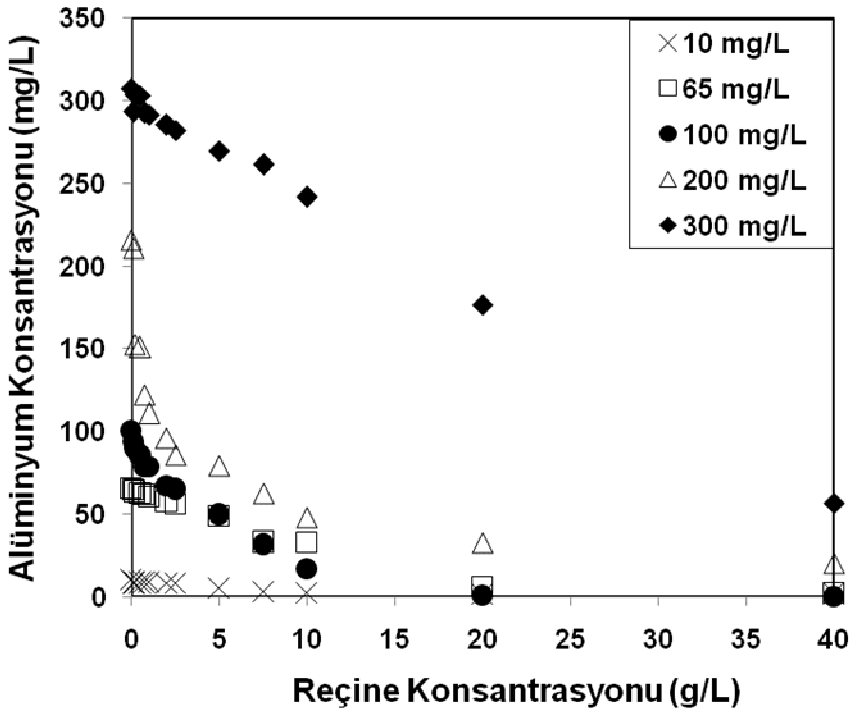
3.2. İzoterm Deneyleri

İzoterm deneyleri 2 aşamada gerçekleştirilmiştir. 1. Aşamada farklı başlangıç alüminyum konsantrasyonlarında ve 2. Aşamada farklı sıcaklıklarda iyon değişimi ile ağır metal giderimi değerlendirilmiştir. Üretim sırasında, tesisten talep edilen sipariş miktarına ya da ürün türüne göre üretim prosesinden çıkan atıksuyun karakteristiği zaman zaman değişiklik göstermektedir. Daha önce de belirtildiği gibi bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenen 111R003 kodlu projenin bir parçasıdır. Bundan dolayı, proje süresince 3 yıl boyunca tesisten farklı zamanlarda atıksu numunesi alınmıştır. Alınan atıksu numunelerinde ağır metal değerlerinin değiştiği görülmüştür. Nikel ve krom miktarlarında çok ciddi değişimler olmamakla birlikte alüminyum içeriği 10 mg/L ile 300 mg/L arasında değişmiştir. Bu sebeple, ağır metallerin iyon değişimi ile giderimi çalışmalarında farklı başlangıç alüminyum konsantrasyonları denenmiştir. Alüminyum başlangıç konsantrasyonları 10, 65, 100, 200 ve 300 mg/L ve 20, 30, 40 ve 50 ^{0}C sıcaklık değerleri belirlenmiştir. Reçinelerin ağır metal giderim kapasitelerinin belirlenebilmesi için çoklu nokta dozlama sistemi uygulanmıştır. Reçine dozları 0, 0.1, 0.2, 0,5; 0,75; 1,0; 2,0; 2,5; 5, 7,5; 10; 20 ve 40 g/L'dir.

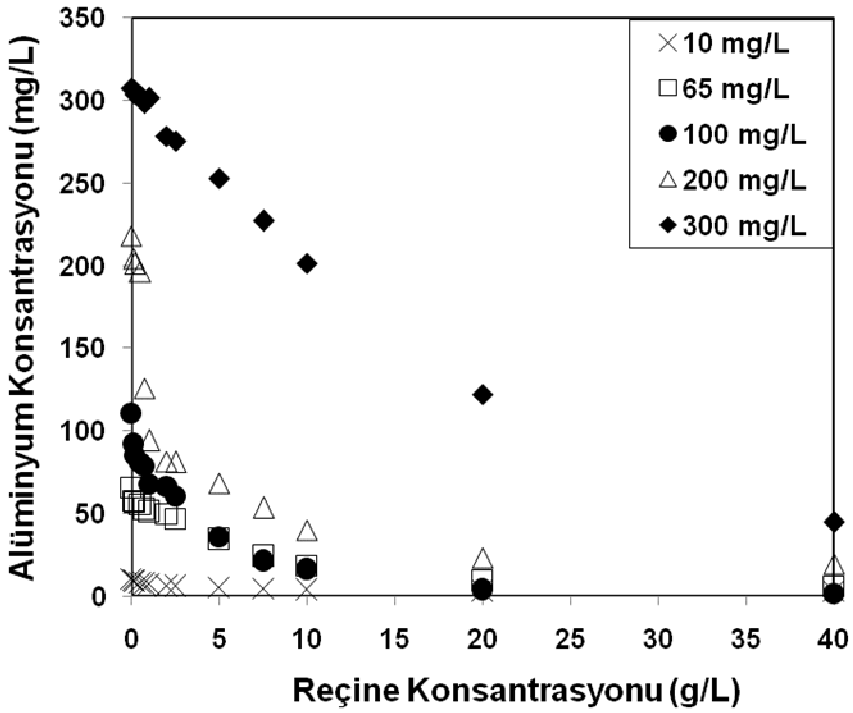
Tablo A1, A2, ve A3'de farklı başlangıç konsantrasyonlarında yapılan çoklu nokta sistemi reçine dozlamasıyla alüminyum, nikel, krom, pH ve iletkenlik değişimleri ve ağır metal giderim verimleri 3 reçine için sırasıyla verilmektedir (Ek A).

3.2.1. Alüminyum Giderimi

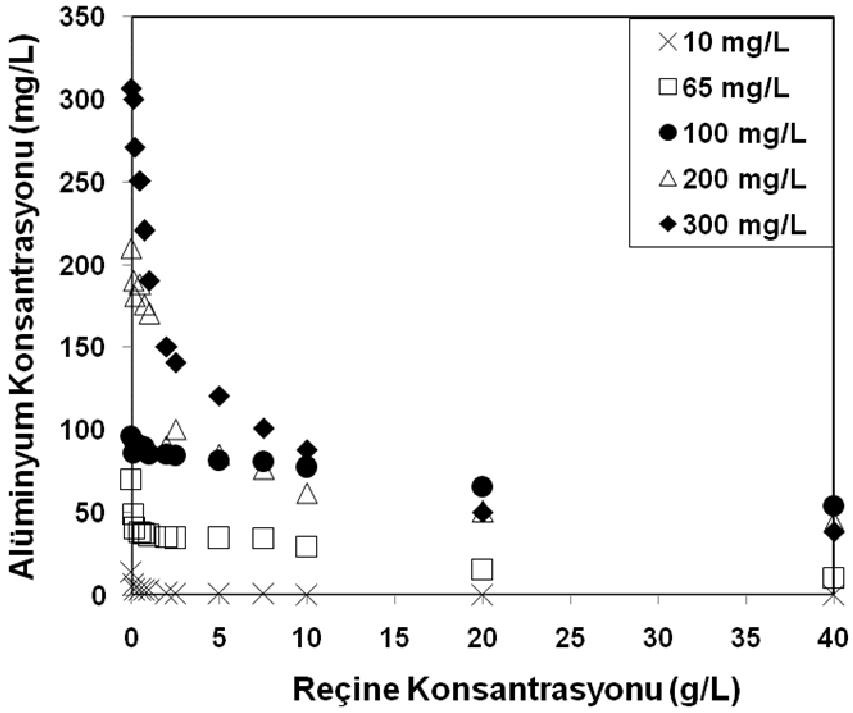
Reçine dozlarının artması ile alüminyum konsantrasyonlarındaki değişim Amberlite IR120 için Şekil 3.3'de, Lewatit TP207 için Şekil 3.4'de ve doğal zeolit için Şekil 3.5'de verilmiştir. Üç ayrı şekilde de görüldüğü üzere reçine dozunun düzenli olarak artması, reçine adsorpsiyon kapasitesinin artması dolayısıyla alüminyum konsantrasyonlarında azalmaya sebep olmuştur. Sentetik reçinelerin (Amberlite IR120 ve Lewatit TP207) temasta olduğu düşük alüminyum konsantrasyonu içeren atıksularda azalmalar, reçinenin ilk 8 dozunda çok fazla etki göstermese de 5 g/L'lik reçine dozu düşük alüminyum konsantrasyonunun azalmasında etkili olmuştur. Diğer konsantrasyonlarda reçinenin 0,1 g/L'lik miktarı dahi numune içerisindeki alüminyumu bünyesinde tutmuştur. Doğal zeolitin temasta olduğu her konsantrasyon setindeki atıksularda ise reçinenin en düşük dozlarında bile alüminyum reçine yüzeyine tutunmuştur.



Şekil 3.3. Amberlite IR120 reçinesi kullanılan numunelerde alüminyum konsantrasyon değişimi

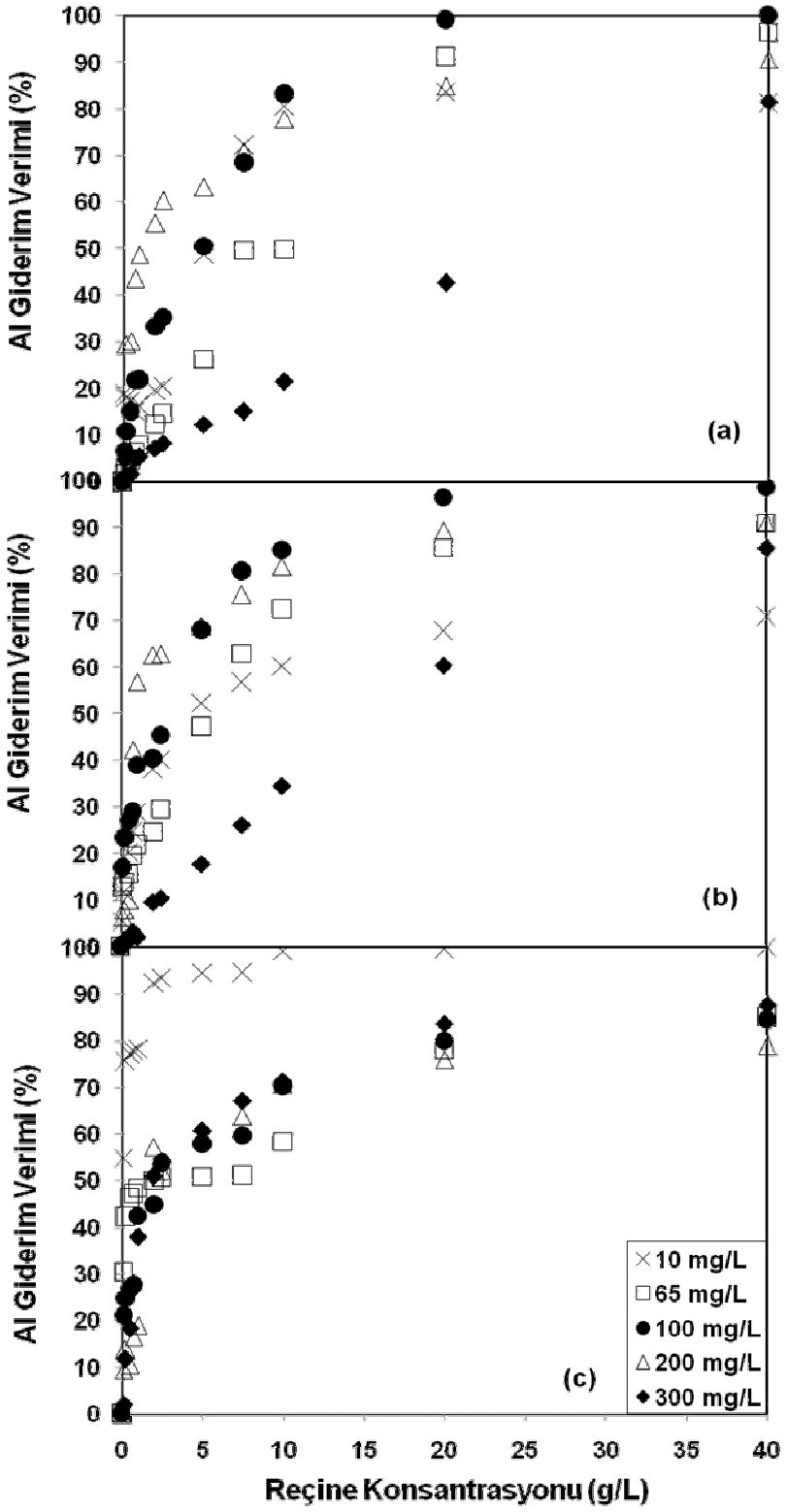


Şekil 3.4. Lewatit TP207 reçinesi kullanılan numunelerde alüminyum konsantrasyon değişimi



Şekil 3.5. Doğal zeolit kullanılan numunelerde alüminyum konsantrasyon değişimi

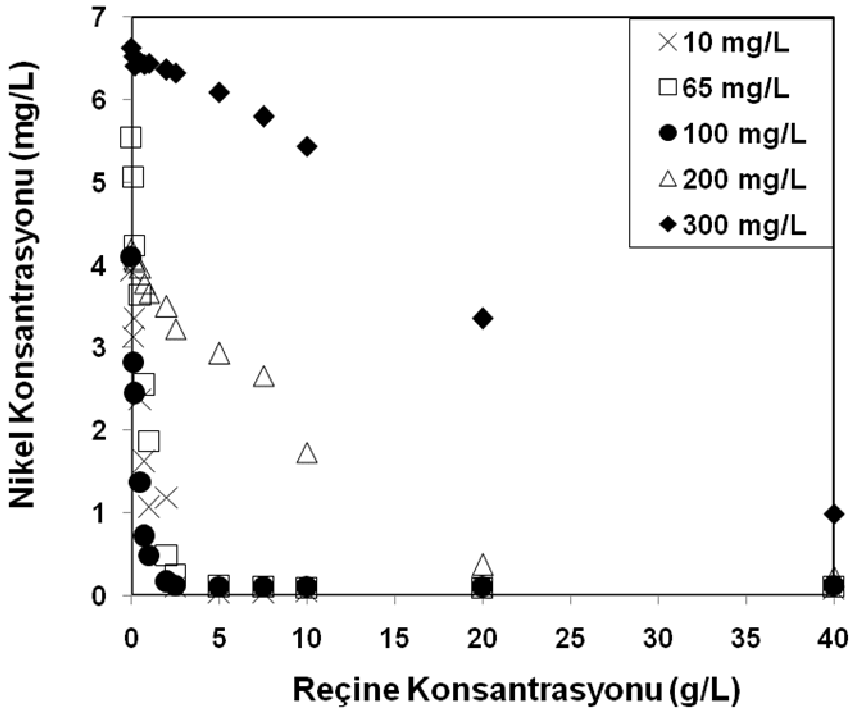
Şekil 3.6'da üç reçine türünün birlikte verilmesi ile karşılaştırmalı olarak reçine dozunun alüminyum giderim verimindeki etkileri gözlemlenmiştir. Reçine dozlarının artması ile alüminyum konsantrasyonu azalmış ve alüminyum giderim verimi reçine dozunun artması ile artmıştır. Alüminyum giderimi için geçerli olan reçine dozu üç reçine türü için de 40 mg/L olarak belirlenmiştir ve alüminyum giderim farklılıkları reçinenin yapısal özelliklerine ve reçine affinitesine bağlı olarak değişmektedir. Şekil 3.6'dan da anlaşılacağı üzere farklı başlangıç konsantrasyonlarında Amberlite IR 120 reçinesi ile 96 saatlik temas süresi sonunda %71-98 arası alüminyum giderim verimi elde edilirken, Lewatit TP207 reçinesi ile temas ettirilen numunelerde ise alüminyum giderim verimi %81-99 arasında elde edilmiştir. Şekil 3.6'da gösterilen bir diğer reçine olan doğal zeolitlerde ise alüminyum %78-99 arasında giderilmiştir (sonuçlar paralel iki numunenin ortalama değerleridir).



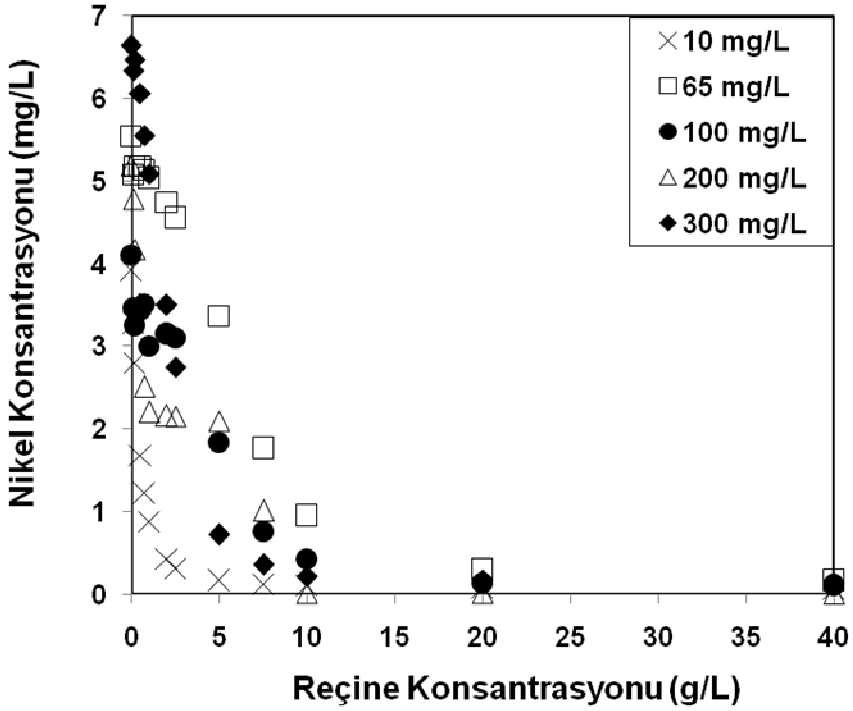
Şekil 3.6. Reçine konsantrasyonuna bağlı alüminyum giderim verimleri: (a) Amberlite IR120 reçinesi, (b) Lewatit TP207 reçinesi ve (c) doğal zeolit.

3.2.2. Nikel Giderimi

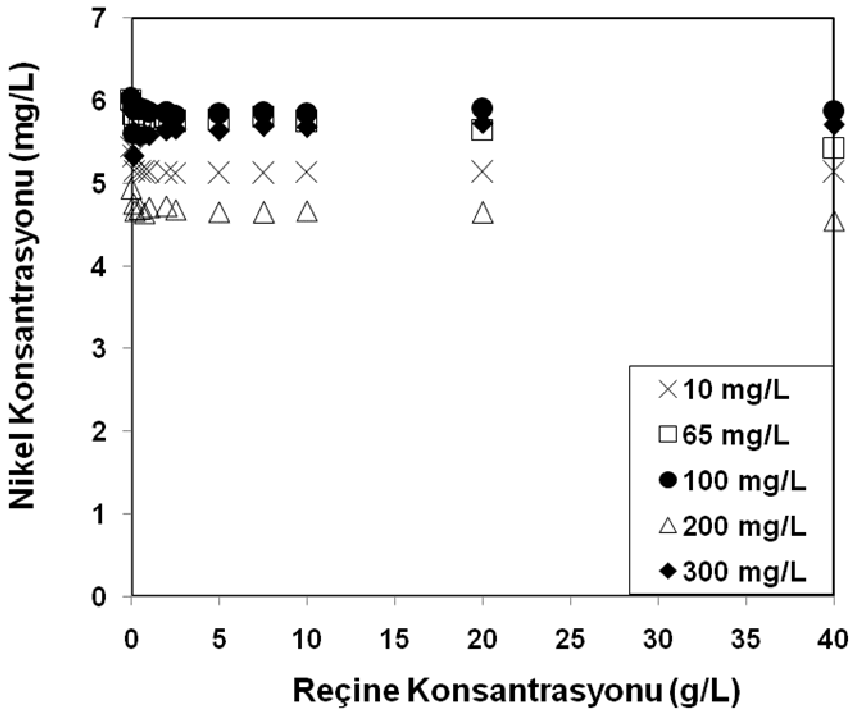
Proses suyunda tesisin çalışma pozisyonlarındaki değişikliklere göre açığa çıkan ağır metallerden olan nikel, reçine dozlamalarının farklılıklarına göre değişim göstermiştir. Şekil 3.7, 3.8 ve Şekil 3.9'da alüminyum mamül üretim tesisi proses suyundan alınan numunede her tür reçinenin dozlarındaki farklılıklara göre nikel konsantrasyonundaki değişimler gözlemlenmektedir (Sırasıyla Amberlite IR120, Lewatit TP207 ve doğal zeolit). Şekil 3.7 ve 3.8'de görüldüğü gibi farklı alüminyum konsantrasyonlarında alınan numunelerde farklı miktarlarda bulunan nikel konsantrasyonu iki sentetik reçine dozunun artmasıyla azalmıştır. Lewatit TP207 reçinesinde yüksek alüminyum konsantrasyonunda nikel miktarındaki değişime reçine dozunun etkisi az olsa da her farklı set için nikel konsantrasyonundaki değişim gözle görülebilmektedir. Amberlite IR120 reçinesinde ise reçine dozunun düzenli artması konsantrasyonda düzenli bir azalma sağlamıştır. Şekil 3.9'da ise doğal zeolitlerin kullanıldığı setlerde nikel konsantrasyonunda yüksek miktarda azalma gözlenmemiştir. Hamsuda bulunan 5-6 mg/L miktarındaki nikel konsantrasyonu her reçine dozunda da neredeyse aynı kalmış ve zeolit adsorpsiyonu nikel için geçerli olmamıştır.



Şekil 3.7. Amberlite IR120 reçinesi kullanılan numunelerde nikel konsantrasyon değişimi

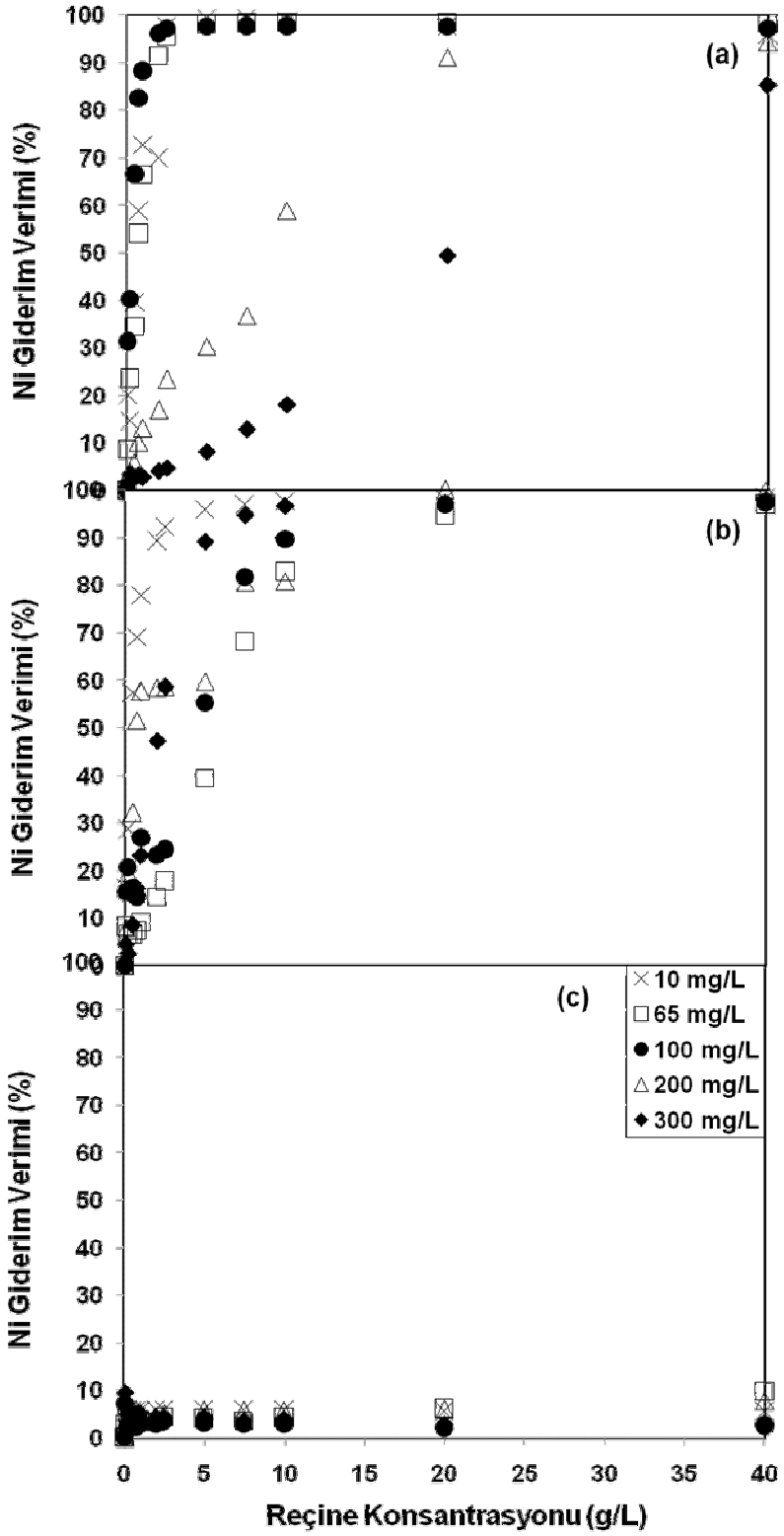


Şekil 3.8. Lewatit TP207 reçinesi kullanılan numunelerde nikel konsantrasyon değişimi



Şekil 3.9. Doğal zeolit kullanılan numunelerde nikel konsantrasyon değişimi

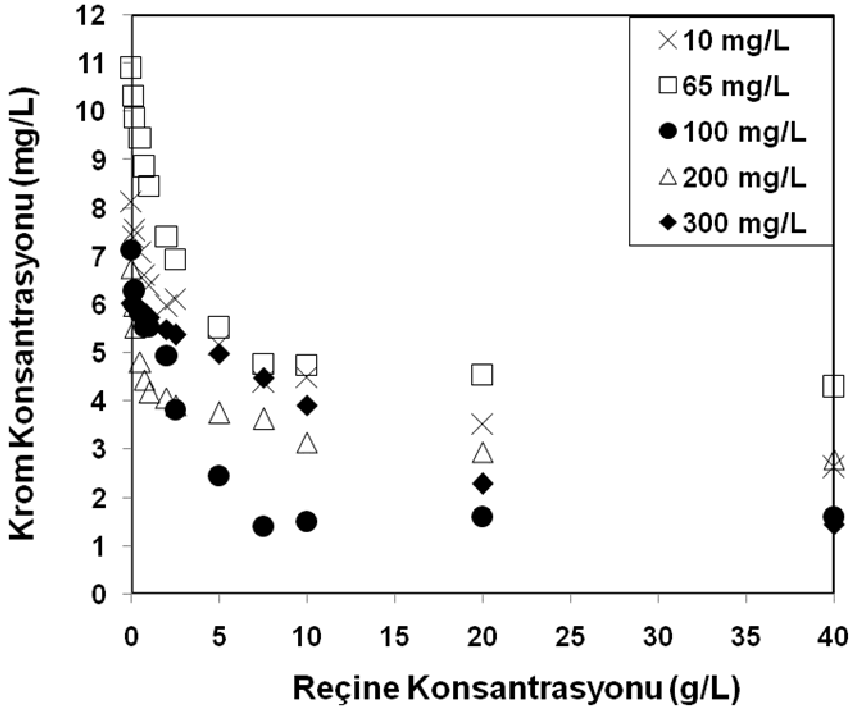
Şekil 3.10'da ise üç reçine türünün birlikte verilmesi ile reçine dozunun nikel giderim verimindeki etkileri gözlemlenmiştir. Amberlite IR120 ve Lewatit TP207 sentetik reçine gruplarında reçine dozlarının artması ile nikel konsantrasyonu azalmış ve nikel giderim verimi reçine dozunun artması ile artmıştır. Şekil 3.10'dan da anlaşılacağı üzere en düşük reçine konsantrasyonunda dahi yüksek giderim verimleri sağlanmış ve 100 mg/L'nin üzerindeki reçine konsantrasyonları nikelin miktarındaki azalma için yeterli olmuştur. Doğal zeolitlerde ise durum sentetik reçinelere göre farklılık göstermiş ve giderim verimleri %3-10 arasında değişmiştir. Nikel ağır metali için giderim söz konusu olmamıştır. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Amberlite IR120 reçinesi ile 96 saatlik temas süresi sonunda %94-98 arası nikel giderim verimi elde edilirken, Lewatit TP207 reçinesi ile temas ettirilen numunelerde nikel giderim verimi %85-99 arasında elde edilmiştir (sonuçlar paralel iki numunenin ortalama değerleridir).



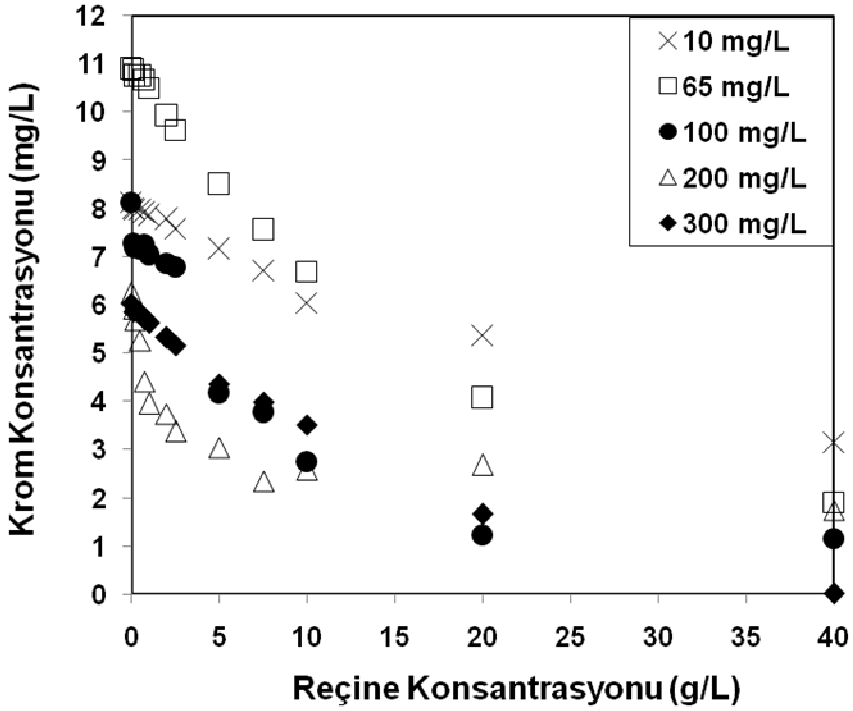
Şekil 3.10. Reçine konsantrasyonuna bağlı nikel giderim verimleri: (a) Amberlite IR120 reçinesi, (b) Lewatit TP207 reçinesi ve (c) doğal zeolit.

3.2.3. Krom Giderimi

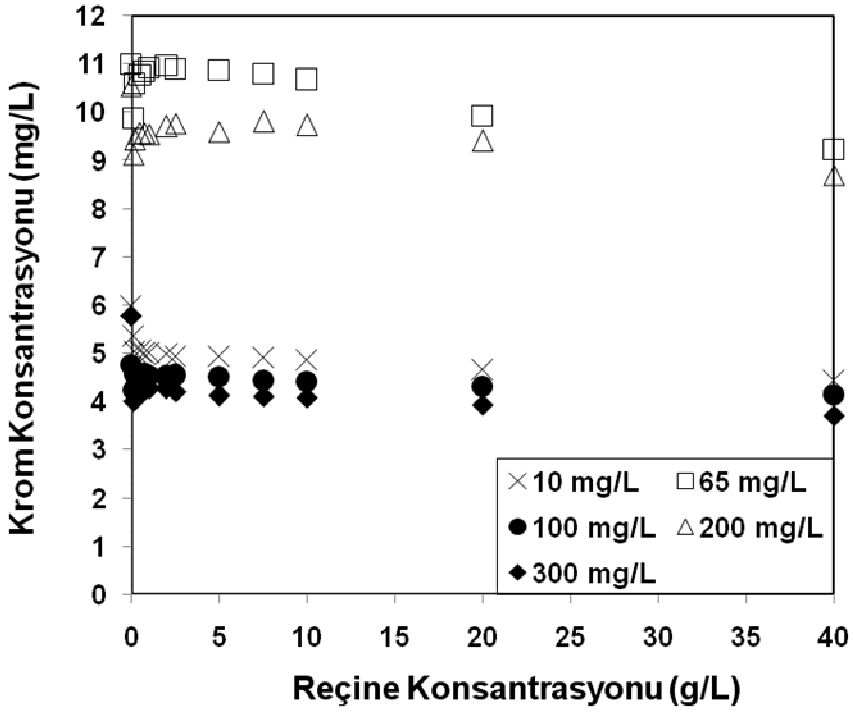
Proses suyunda açığa çıkan bir diğer ağır metal ise kromdur. Deneylerdeki krom miktarı reçine dozlamalarının farklılıklarına göre değişim göstermiştir. Amberlite IR120, Lewatit TP207 ve doğal zeolit reçine dozlarına bağlı krom konsantrasyon değişimleri Şekil 3.11, 3.12 ve 3.13'de gözlemlenmektedir. Nikel ağır metalinde olduğu gibi numunedeki krom konsantrasyonları sentetik reçine gruplarında (Amberlite IR120 ve Lewatit TP207) reçine dozlarının artmasıyla artmış fakat doğal zeolitte krom konsantrasyonu neredeyse sabit kalmıştır.



Şekil 3.11. Amberlite IR120 reçinesi kullanılan numunelerde krom konsantrasyon değişimi

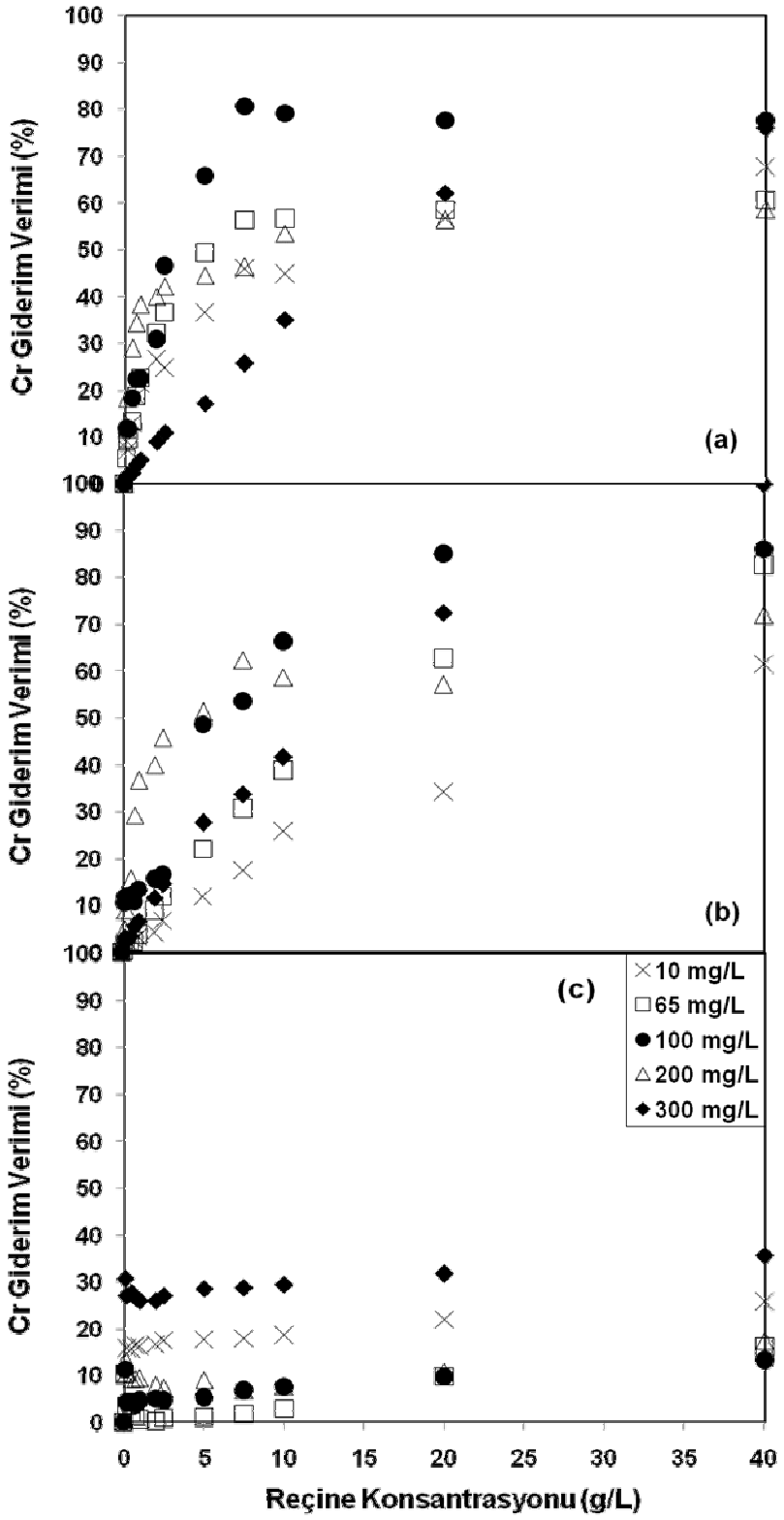


Şekil 3.12. Lewatit TP207 reçinesi kullanılan numunelerde krom konsantrasyon değişimi



Şekil 3.13. Doğal zeolit kullanılan numunelerde krom konsantrasyon değişimi

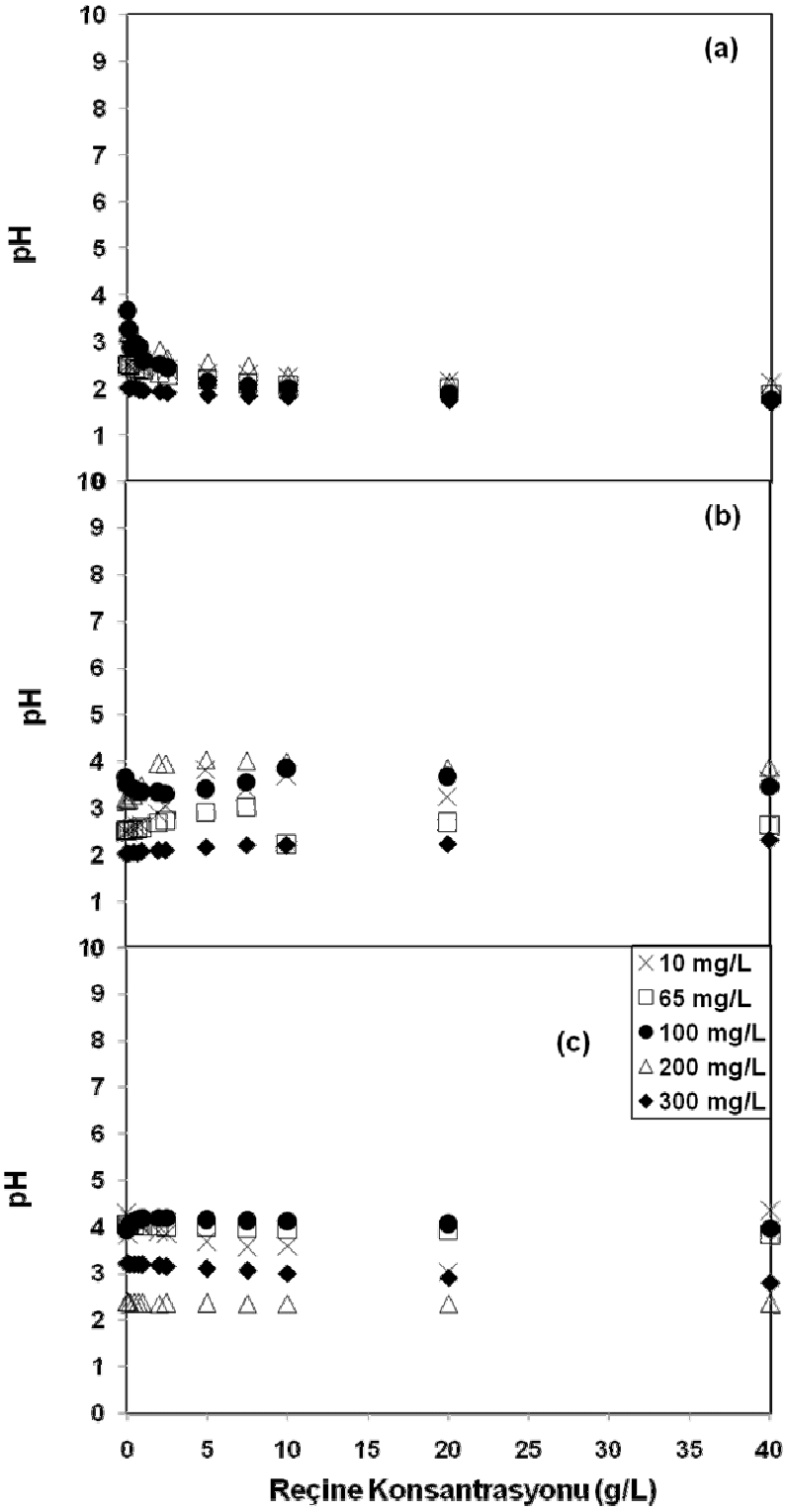
Üç reçine türünün birlikte verildiği reçine dozu krom giderim verimleri karşılaştırması Şekil 3.14'de verilmiştir. Şekil 3.14'de de görüldüğü gibi Amberlite IR120 ve Lewatit TP207 reçine gruplarında reçine dozunun artmasıyla krom giderim verimlerinde artış olmuştur. Amberlite IR120 reçinesinin bulunduğu setlerde giderim verimleri %58-99 arasında, Lewatit TP207 reçinesinin bulunduğu setlerde ise giderim verimleri %60-77 arasında değişmektedir. Doğal zeolit setlerinde ise krom konsantrasyonunun sabit kalması dolayısıyla giderim verimlerindeki etki düşük ve %13-35 arasındadır.



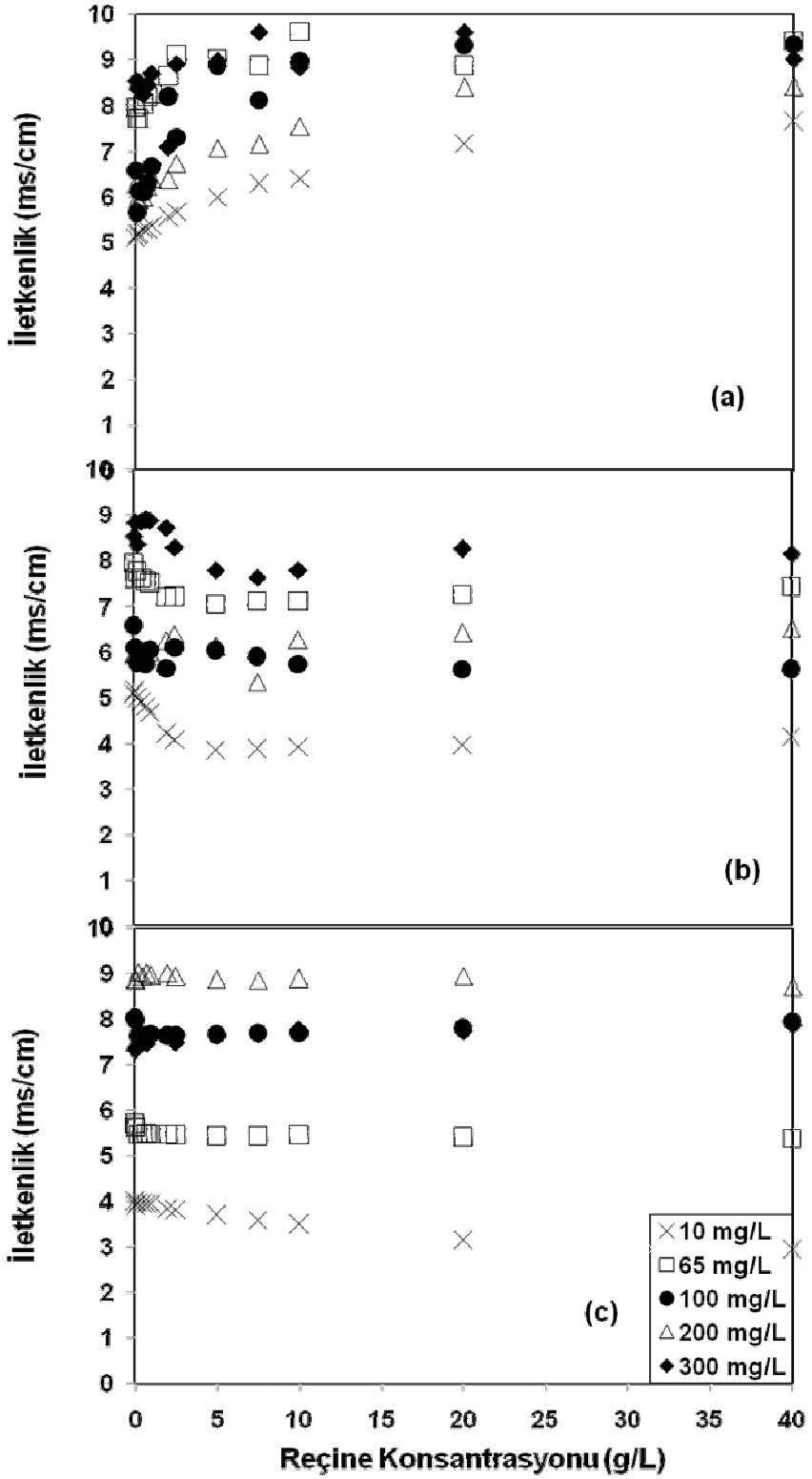
Şekil 3.14. Reçine konsantrasyonuna bağlı krom giderim verimleri: (a) Amberlite IR120 reçinesi, (b) Lewatit TP207 reçinesi ve (c) doğal zeolit.

3.2.4. pH ve İletkenlik Etkisi

Kinetik testlerinden elde edilen bilgiye göre, üç ayrı tür reçine için 0,1 g/L ile 40 g/L arasında değişen reçine dozları kullanılmıştır. Şekil 3.15 ve 3.16'da Amberlite IR120 reçinesi, Lewatit TP207 reçinesi ve doğal zeolit ile atıksu arasındaki reaksiyon sırasında, sırasıyla pH ve iletkenlik değişimleri görülmektedir. Amberlite IR120 reçinesi ile yapılan çalışmalarda reçine dozu arttıkça pH değeri 3'den 1.5'e kadar düşmüş, iletkenlik ise 6 ms/cm'den 9 ms'cm'ye çıkmıştır (Başlangıç değerleri her set için farklılık göstermektedir.). Diğer taraftan, Lewatit TP207 reçinesi ile yapılan denemelerde reçine dozunun artması ile birlikte pH'da çok büyük değişimler gözlenmemiştir. Aynı şekilde doğal zeolitte de reçine dozunun artması pH'yı etkilememiştir. pH ve iletkenlik değerlerinin değişiminde her üç reçine arasında bu farklılıkların görülmesi reçine yapılarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Amberlite IR120 reçinesi jel yapıda ve matrix aktif grubu sülfonik asit iken Lewatit TP207 reçinesi makrogözenekli ve iminodiasetik asit fonksiyonel matrix aktif grubundan oluşmaktadır. Reçine ile temas süresi boyunca Amberlite IR120 reçinesinden iyonların salındığı ve numunelerin çözünmüş iyon konsantrasyonunun artmasına yol açmıştır.



Şekil 3.15. Reçine konsantrasyonuna bağlı pH değişimleri: (a) Amberlite IR120 reçinesi, (b) Lewatit TP207 reçinesi ve (c) doğal zeolit.

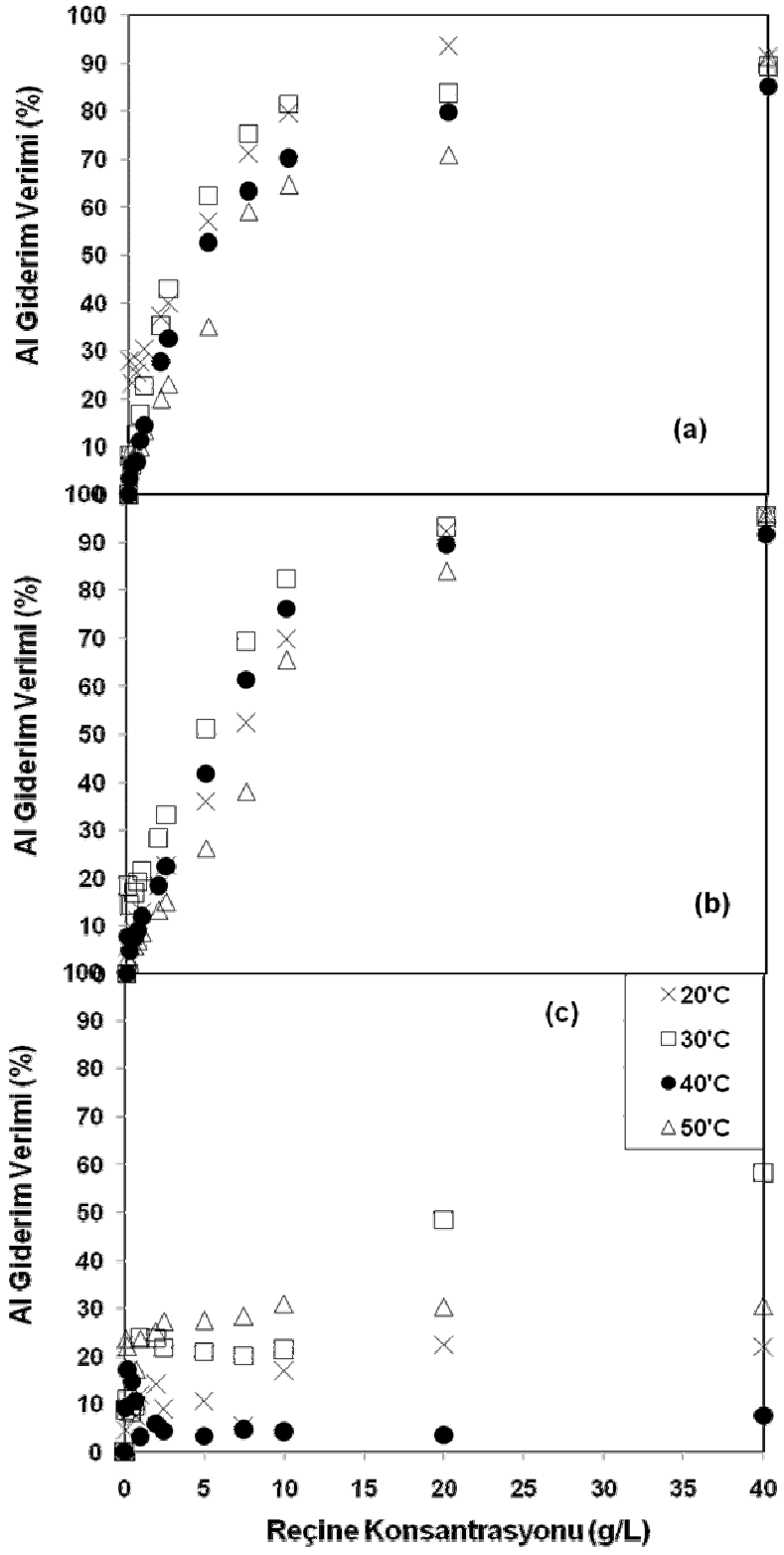


Şekil 3.16. Reçine konsantrasyonuna bağlı iletkenlik değişimleri: (a) Amberlite IR120 reçinesi, (b) Lewatit TP207 reçinesi ve (c) doğal zeolit.

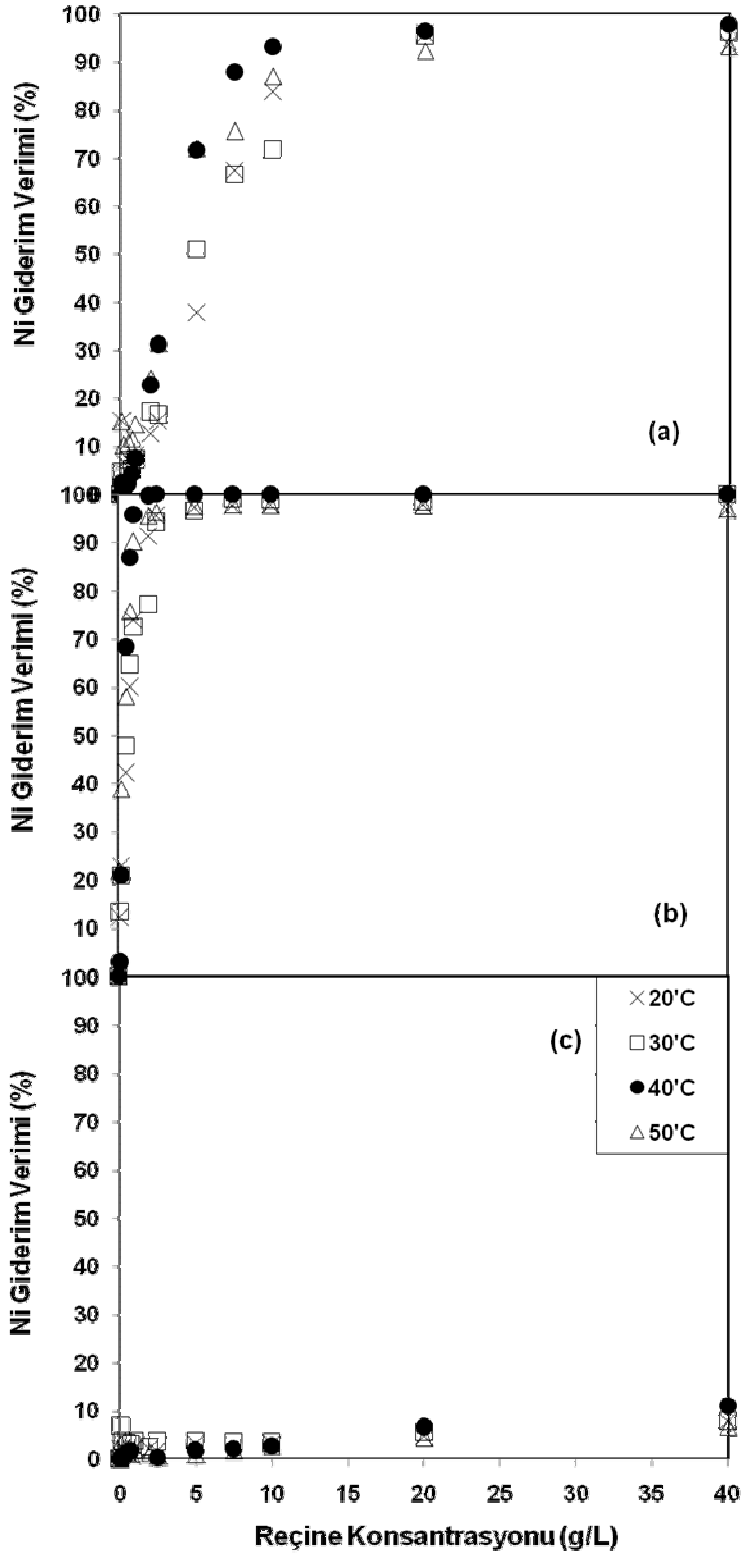
3.2.5. Sıcaklık Etkisi

Proses suyundan elde edilen numunelerden alüminyum konsantrasyonu 52-67 mg/L arasında değişen numuneler seçilmiş ve numuneler 96 saatlik temas süresinde farklı sıcaklıklarla etkileşim halinde olmuştur. Seçilen sıcaklık değerleri 20, 30, 40 ve 50°C olarak belirlenmiştir. Sıcaklık değerlerinin farklılıkları alüminyum, nikel ve krom için her bir reçine türüne göre sırasıyla, Şekil 3.17, 3.18 ve 3.19'da verilmiştir.

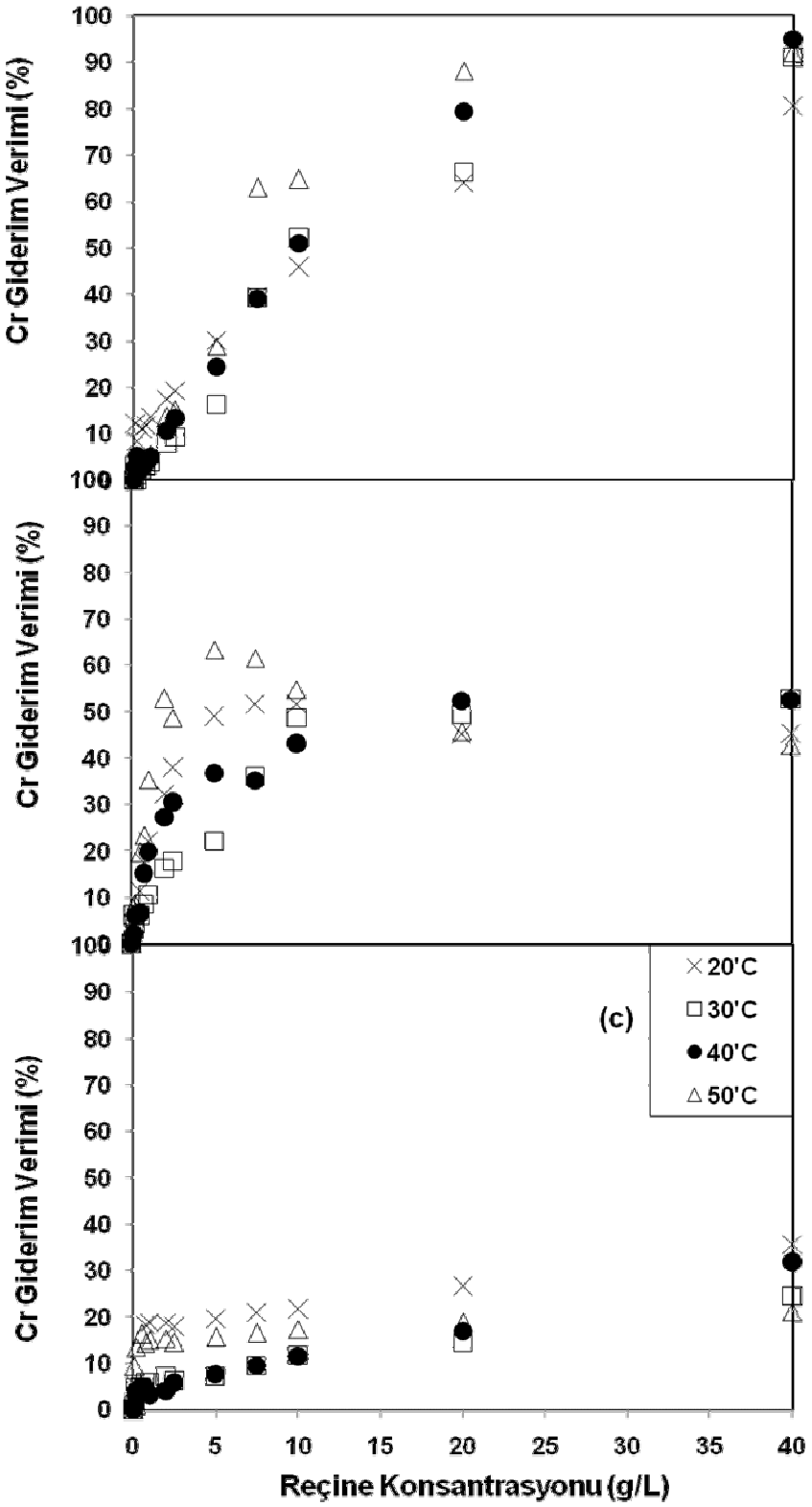
Proses suyunda mevcut olan bu üç ağır metal için her farklı reçine türü ve konsantrasyonuyla birlikte, sıcaklık farklılıklarının ağır metal konsantrasyonu üzerindeki etkileri EkB'de Tablo B1, B2 ve B3'de verilmiştir.



Şekil 3.17. Farklı sıcaklıklarda reçine konsantrasyonuna bağlı alüminyum giderim verimleri: (a) Amberlite IR120 reçinesi, (b) Lewatit TP207 reçinesi ve (c) doğal zeolit



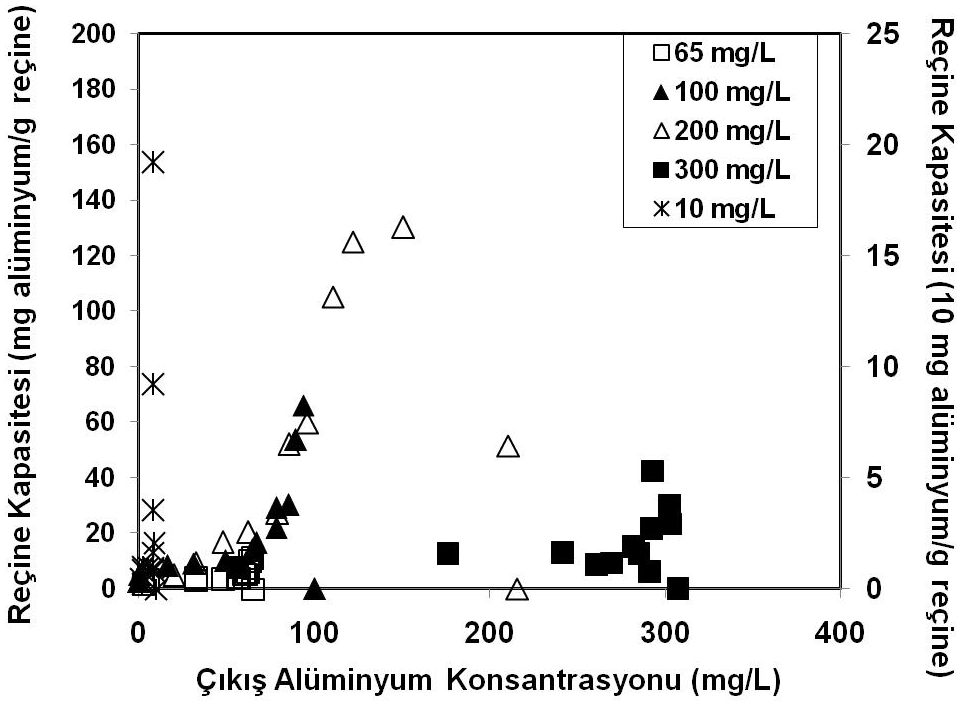
Şekil 3.18. Farklı sıcaklıklarda reçine konsantrasyonuna bağlı nikel giderim verimleri: (a) Amberlite IR120 reçinesi, (b) Lewatit TP207 reçinesi ve (c) doğal zeolit



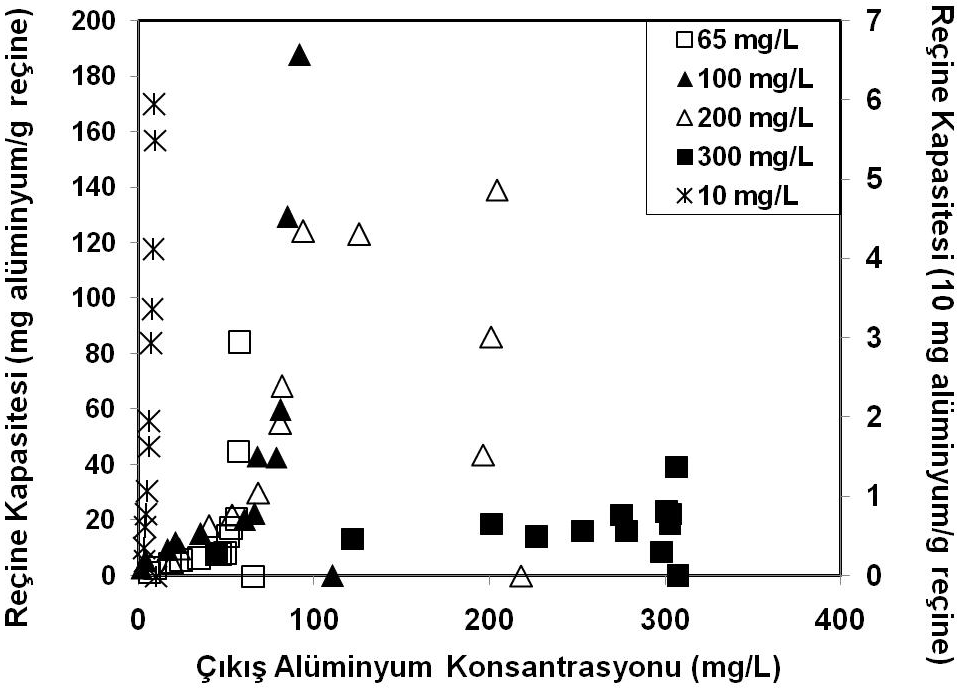
Şekil 3.19. Farklı sıcaklıklarda reçine konsantrasyonuna bağlı nikel giderim verimleri: (a) Amberlite IR120 reçinesi, (b) Lewatit TP207 reçinesi ve (c) doğal zeolit

3.2.6. Reçinelerin İyon Değiştirme Kapasiteleri

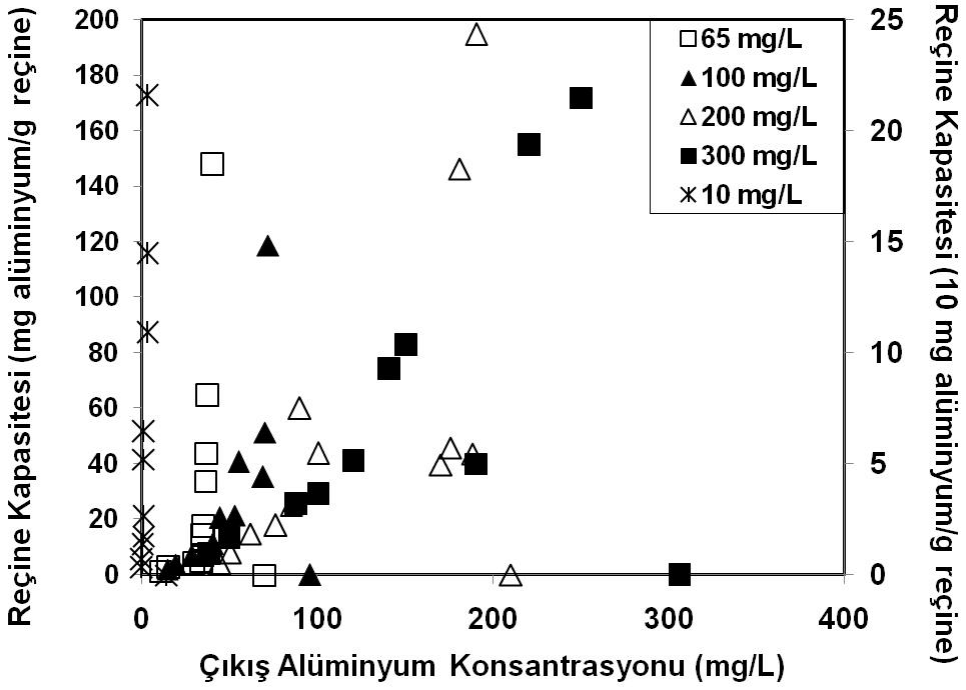
Reçinelerin kapasiteleri, ağır metallerin giderim verimi üzerinde oldukça etkili olmuştur. Reçinelerin yapısındaki farklılıklardan dolayı (gözenek boyutu, formu, fizikokimyasal yapısı, yüzey alanı, vs.) her bir reçinenin kapasite sonucu da farklılık göstermiştir. Şekil 3.20, 3.21 ve 3.22'de reçinelerin kapasiteleri farklı alüminyum çıkış konsantrasyonlarında verilmiştir. Şekil 3.20'de görüldüğü gibi, Amberlite IR120 reçinesinde düşük alüminyum konsantrasyonunda (10 mg/L) kapasite diğer konsantrasyonlardaki kapasitelere göre daha düşüktür fakat ani bir artış göstermiştir. Diğer konsantrasyonlarda ise reçine dozunun artması ile kapasite azalmış ve 100, 200 mg/L alüminyum konsantrasyonu içeren numunelerde kapasite artarak devam edip daha sonra azalmıştır. 300 mg/L alüminyum konsantrasyonuna sahip atıksuda reçine dozunun artması kapasiteyi neredeyse etkilememiştir. Şekil 3.21'de ise Lewatit TP207 reçinesinin alüminyum konsatrasyonuna bağlı reçine kapasitesi değerleri verilmiştir. Görülmektedir ki, 300 mg/L alüminyum konsatrasyonunda kapasite değerleri artış göstermezken, diğer konsantrasyonlarda ciddi bir kapasite artışı gözlenmiştir. Şekil 3.22'de ise doğal zeolitin kapasite değerleri gösterilmiş ve alüminyum konsantrasyonu yüksek dahi olsa reçine kapasitesi artmıştır. Ek C'de yer alan Tablo C1, C2, ve C3'de farklı başlangıç konsantrasyonlarında her bir reçinenin kapasite değişimleri verilmiştir.



Şekil 3.20. Çıkış alüminyum konsantrasyonuna bağlı Amberlite IR120 reçinesi kapasite değerleri



Şekil 3.21. Çıkış alüminyum konsantrasyonuna bağlı Lewatit TP207 reçinesi kapasite değerleri



Şekil 3.22. Çıkış alüminyum konsantrasyonuna bağlı doğal zeolit kapasite değerleri

4. BÖLÜM

SONUÇ – TARTIŞMA VE ÖNERİLER

4.1. Sonuç

Çalışmanın amacına ulaşabilmesi için yapılan deneysel çalışmalar 3 aşamada gerçekleştirilmiştir. Bu aşamaların sonuçlarına bakılacak olursa; 1. aşamada ağır metallerin gideirminde denge fazına ulaşmak için gereken süre 96 saat olarak belirlenmiştir. 2. aşamada, denge fazında reçinelerin ve zeolitin ağır metal giderim verimleri incelenmiştir. Reçine dozunun artmasıyla ağır metal giderim verimlerindeki değişim gözlenmiştir. Sonuç olarak alümimyum, nikel ve krom metallerinin giderim verimleri sırasıyla Amberlite reçinesi için; %81-100, %85-100, %61-77 aralığında, Lewatit TP207 reçinesi için; %71-100, %95-100, %58-100 aralığında, doğal zeolit için; %79-100, %2-9, %13-35 aralığındadır. 2. aşamada yapılan diğer analizde ise sıcaklık değişken parametre olarak kullanılmıştır. Sonuç olarak alüminyum konsantrasyonunun sabit tutulduğu analizlerde Amberlite reçinesi için; 20 ^{o}C'de %91, 30 ^{o}C'de %89, 40 ^{o}C'de %85, 50 ^{o}C'de %91 alüminyum giderim verimi sağlanırken, Lewatit TP207 reçinesi için; 20 ^{o}C'de %95, 30 ^{o}C'de %95, 40 ^{o}C'de %91, 50 ^{o}C'de %95 alüminyum giderim verimi sağlanmıştır. Doğal zeolit için; 20 ^{o}C'de %22, 30 ^{o}C'de %58, 40 ^{o}C'de %7, 50 ^{o}C'de %30 alüminyum giderim verimi sağlanmıştır. Çalışmanın 3. aşamasında ise reçinelerin ve zeolitin ağır metal giderim verimleri karşılaştırılmış ve bu kısım 4.2. Tartışma ve Öneriler kısmında verilmiştir.

4.2. Tartışma ve Öneri

Çalışmanın ilk aşamasında hamsudan alınan numunelerin 500 mg/L reçine dozunda optimum temas süreleri belirlenmiştir. Üç reçine tipi için de yapılan kinetik deneylerde temas süresi 96 saat olarak belirlenmiştir. 96 saat temas süresi diğer çalışmalar incelendiğinde, ağır metallerle reçineler arasındaki iyon değişimi için yeterli görülmüştür [98, 99, 100].

Yapılan kinetik deneyler ardından Amberlite IR120, Lewatit TP207 ve doğal zeolit çoklu nokta sistemi ile dozlanmıştır. Reçine konsantrasyonlarına bağlı olarak ağır metallerin giderim verimleri ve konsantrasyon değişimleri gözlenmiştir. Reçinelerin yapısal farklılıkları giderim verimleri üzerinde etkili olmuştur. Makro gözenek, daha fazla giderim sağlayan sünger benzeri yapıya sahip olduğundan daha iyi fiziksel stabilite sağlar [101]. Yapılan çalışmalar incelendiğinde sentetik reçineler doğal zeolitlere göre makrogözenekli yapıdaki reçineler ise jel formundaki reçinelere göre daha iyi giderim sağlamıştır [102, 103, 104, 105].

Analizlerde kullanılan Lewatit TP207 reçinesi yapısı itibariyle makrogözenekli, Amberlite IR120 reçinesi ise jel formundadır. Reçinelerin diğer yapısal özellikleri (gözenek genişliği, yüzey alanı, vs.) göz önüne alındığında Lewatit TP207 reçinesi partikül boyutları ve kapasiteleri dolayısıyla jel formundaki Amberlite IR120 reçinesine göre daha avantajlıdır.

Bu çalışmada da beş farklı alüminyum konsantrasyonunda Lewatit TP207 reçinesi, Amberlite IR120 reçinesine göre daha yüksek giderim sağlamıştır. Sentetik reçinelerin yanı sıra kullanılan doğal zeolitte ise alüminyum giderim verimleri her konsantrasyonda iyi sonuçlar sağlamıştır. Krom ve nikel giderimlerinde ise reçineler seçici davranmıştır. Bu seçicilik iyon değişiminde değiştirilen iyonların (alüminyum, krom ve nikel) valensine bağlıdır [82, 106, 107 108, 109, 110]. Dolayısıyla en fazla giderim sağlanan iyonlar +2 değerlikli nikele göre, +3 değerlikli alüminyum ve kromdur. Atom yarıçapı düşük olan alüminyum daha çok giderildiğinden seçicilik sıralaması Al^{+3} > Cr^{+3} > Ni^{+2}'dir. Sentetik reçinelerden farklı olan doğal zeolitlerde, yapılan bazı çalışmaların

aksine sağlanan giderimler seçicilik sıralamasını $Al^{+3} > Ni^{+2} > Cr^{+3}$ şeklinde vermiştir [103].

Sentetik reçinelerdeki pH ve iletkenlik değerleri incelendiğinde, H^+ formdaki Amberlite IR120 reçinesi iyon değişimi esnasında ağır metalleri tutup H^+ iyonlarını hamsuya bırakmıştır. Dolayısıyla Amberlite IR120 reçinesi kullanılan atıksuda reçine dozunun artmasıyla pH değerleri giderek azalmıştır. pH değerleri azaldıkça iletkenlik değerleri artmıştır. Artan iletkenlik hamsudaki çözünmüş iyonları arttırmış ve artan çözünmüş iyonlar ise reçine gereksinimini arttırmıştır. Amberlite IR120 reçinesinin yapısında bulunan H^+ iyonundan dolayı giderim performansı etkilenmiştir. Lewatit TP207 reçinesi ve doğal zeolitte ise pH ve iletkenlik değerleri sabit kalmıştır [111, 112, 113, 114].

Reçine performanslarına sıcaklık faktörünün etkisi incelendiğinde, dört farklı sıcaklık değerinde reçine giderim verimleri nispeten aynı çıkmıştır. Dolayısıyla sıcaklık Amberlite IR120, Lewatit TP207 ve doğal zeolit üzerinde etkisi olmamıştır.

Çalışma göstermiştir ki, yapısal olarak sentetik iyon değiştiriciler doğal zeolitlere göre daha avantajlıdır. Sentetik reçinelerde üç farklı ağır metal türünü giderebilirken doğal zeolitte sadece alüminyum metalinin giderimi sağlanmıştır. Üç reçine türünde de alüminyum %90'ın üzerinde giderilmiştir. Sentetik reçinelerde nikel ve krom ise %60'ın üzerinde giderilmiştir. Doğal zeolitte ise seçicilik özelliği yalnızca +3 değerlikli alüminyum için gerçekleşmiştir. Sentetik reçinelerin giderim performansları değerlendirildiğinde makrogözenekli ve daha yüksek partikül boyutuna sahip Lewatit TP207 reçinesi daha yüksek giderim verimleri sağlamaktadır. Amberlite IR120 reçinesi H^+ formunda olması, jel yapısı nedeniyle nispeten daha az performans sergilemektedir .

İyon değiştirme prosesi ağır metallerin giderilmesinde etkin, performansı yüksek bir yöntemdir. Ağır metal konsantrasyonundaki artış reçine performansını etkilememektedir. Bu nedenle ağır metal içeren atıksularda kullanılması önerilen bir yöntemdir.

KAYNAKLAR

[1] Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Yayımlandığı Resmi Gazete Tarihi: 31 Aralık Cuma 2004. Sayı :25687

[2] Srivastava, N.K., Majumder, C.B., 2008. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. **J.Hazard. Materials**, 151: 1-8

[3] Hamutoğlu, R, Dinçsoy, AB, Cansaran-Duman, D, Aras, S., 2012. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. **Turk Hij Den Biyol Derg**, 69(4): 235-53

[4] Alexander, R, 2002. Münih Teknik Üniveristesi, Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstofffunktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen.

[5] McKay, G., 1996. Use of Asdorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters, CRC Press, USA

[6] Lester, JN, Perry, R, Dadd AH, 1979. The influence of heavy metals in a mixed population of sewage origin in the chemostat. **Water Res**, 13: 1055-63

[7] Freedman, B., 1995. Environmental Ecology, The Ecological Effects of Pollution, Disturbance and Other Stresses, Academic Press

[8] Domingo, J. L. 1998. Developmental Toxicity of Metal Chelating agents. **Reproductive Toxicology**, 12: 499- 510.

[9] Siegel, F. R., 2002. Enironmental Geochemistry of Potentiall Toxic Metals, Verlag Berlin Heidelberg, New York

[10] Deniz T., 2014. Çay Atığından Üretilen Aktif Karbon İle Sulu Çözeltiden Ağır Metallerin Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

[11] Lanphear BP., Hornung R., Khoury J., Yolton K., Baghurst P., Bellinger DC., Canfield RL., Dietrich KN., Bornschein R., Greene T., Rothenberg SJ., Needleman HL., Schnaas L., Wasserman G., Graziano J., Roberts R., 2005. Low-level environmental

lead exposure and children's intellectual function: an international pooled analysis. **Environ Health Perspect** 117:894–899

[12] Oyaro, N., Juddy, O., Murago, E.N.M., Gitonga, E., 2007. The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya. **Int. J. Food Agric. Environ.** 5, 119-121

[13] Paulino, A.T., Minasse, F.A.S., Guilherme, M.R., Reis, A.V., Muniz, E.C., Nozaki, J., 2006. Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters. **J. Colloid Interface Sci.** 301, 479-487

[14] Ku, Y., Jung, I.L., 2001. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. **Water Res.** 35, 135-142

[15] Fenglian Fu,Qi Wang, 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management** 92, 407-418

[16] Yurdakök K, İnce T., 2008. Aşı Adjuvanları. Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi; 51

[17] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. and Timur, S. 2006. Metallerin Çevresel Etkileri. İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü. http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf (Erişim Tarihi: 05.08.2009)

[18] Tunçok, Y. 2008. İçme Suyunda Ağır Metaller ve İnsan Sağlığına Etkileri. Dokuz Eylül Üniversitesi Tıp Fakültesi Farmokoloji Anabilim Dalı

[19] Akhtar, N., Iqbal, J., Iqbal, M., 2004. Removal and recovery of nickel(II) from aqueous solution by loofa sponge immobilized biomass of Chlorella sorokiniana: characterization studies, **J. Hazard. Mater.** 108:85–94.

[20] Aksakal, O., Ucun, H., Kaya, Y., 2008. Removal of nickel from aqueous solution by Nordmann far (Abies nordmannıana (stev.) spach subsp. nordmannıana) cones, **Environ. Eng. Manage. J.** 7 (4):359–363.

[21] Adriano, D. C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals, Verlag Berlin Heidelberg, New York

[22] Filiz E., 2007. Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007

[23] Karate, V.D., Marathe, K.V. 2008. Simultaneous removal of nickel and cobalt fromaqueous stream by cross flowmicellar enhanced ultrafiltration, **J. Hazard. Mater.** 157: 464–471.

[24] Volesky, B., 1990. Biosorption and Biosorbents. Biosorption of HeavyMetals, CRC Press: 3–5.

[25] ABD Enerji Bakanlığı Endüstriyel Teknolojiler Ofisi (USDEOIT), 1997. ABD Alüminyum Endüstrisinin Enerji ve Çevre Profili, Energetics Inc. Columbia, Maryland.

[26] Tan, R.B.H., Khoo, H.H. 2005. An LCA Study of A Primary Aluminum Supply Chain, **J. Cleaner Production**, 13: 607-618.

[27] European aluminum association (EAA), 2008. Environmental Profile Report for the European Aluminum Industry: Life Cycle Inventory Data for Aluminum Production and Transformation Process in Europe Available

[28] Alan, S. 2008. Alüminyum Raporu, İstanbul Sanayi Odası Yayınları, İstanbul.

[29] TMMOB. 2009. Alüminyum Raporu, 24.Dönem Çalısma Raporu - EK-16, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Alüminyum Komisyonu, Mart 2009, İstanbul.

[30] Choate, W.T., Green, J.A.S. 2003. Energy Requirements for Aluminum Production-Historical Perspective, Theoretical Limits and New Opportunities, U. S. Department of Energy Energy Efficiency and Renewable Energy Industrial Technologies Program, Washington, D.C.

[31] European Commision (EC). 2001. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries, December 2001, Brüksel.

[34] KOSGEB. 2009. Kayseri Merkez Müdürlüğü. Kişisel görüşme, Kayseri.

[35] Young, K., Eisen, P. 2000. New Die Casting Technologies—Markets And Applications. In: Die casting 2000 conference, Melbourne, Australia.

[36] Öztürk, M., 2005. Kullanılmış Alüminyum Malzemelerin Geri Kazanılması. Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara, 12 s.

[37] Alüminyum Alt Komisyonu, 2000. Demirdışı metaller sanayi özel ihtisas komisyonu raporu. **www.dpt.gov.tr/DocObjects/Download/3282/oik553.pdf** (Erişim tarihi: Eylül 2012).

[38] Kazemipour, M., Ansari, M., Tajrobehkar, S., Majdzadeh, M., Kermani, H. R., 2008. Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone. **Journal of Hazardous Materials** 150: 322–327

[39]- Bakar, C., Baba, A., 2009. Metaller ve insan sağlığı: Yirminci yüzyıldan bugüne ve geleceğe miras kalan çevre sağlığı sorunu, s. 162 – 185.

[40] Aslan K. 2010. Elementler, Biyotıp Laboratuvarı

[41] Onur E. 1997. Alüminyum Toksisitesinin Kalite Kontrol Açısından Değerlendirilmesi. Türk Nefroloji Diyaliz ve Transplantasyon Dergisi; 74-9

[42] Bongo, G.G., Chartier, M.M., Dhenain, A., Blais, J.F. 2009. Treatment of Aluminium Plant Hazardous Wastes Containing Fluorides and PAH, J. Environ. Eng. Div.-ASCE, 135 (3), 159-166.

[43] Günay, D., 2006. Alüminyum Sektörü Hakkında Bir Değerlendirme. Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş., Ekonomik ve Sosyal Araştırmalar Müdürlüğü, Ankara, 50 s.

[44] Divrikli, U., Kartal, A. A., Soylak, M., Elçi, L., 2007. Preconcentration of Pb(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) and Cd(II) ions in environmental samples by membrane filtration prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations, Journial of Hazardous, Volume 145, Issue 3, 16:459-464

[45] Naseem, R., Tahir, S. S., 2001. Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, Water Research, Volume 35, Issue 16:3982-3986

[46] Paulino, A., Simionato, J., Garcia, J., Nozaki, J., 2006. Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm crysalides, Carbohydrate Polymers, Volume 64, Issue 1, 19:98-103

[47] Paulino, A.T., Minasse, F.A.S., Guilherme, M.R., Reis, A.V., Muniz, E.C., Nozaki, J., 2006. Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters. **J. Colloid Interface Sci.** 301, 479-487

[48] Ku, Y., Jung, I.L., 2001. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. **Water Res**. 35, 135-142.

[49] İlier, R, Mavituna, F., 1991. Biosorption of copper from aqueous solutions by immobilised Rhizopusarrhizus. In: 1.st International Symposium on Enviromental Pollution: 74-79

[50] Volesky, B., 2004. Sorption and Biosorption. St. Lambert, Quebec: BV Sorbex, Inc; 103-28

[51] Ferella, F., Prisciandaro, M., Michelis, I.D., Veglio, F. 2007. Removal of Heavy Metals by Surfactant-Enhanced Ultrafiltration From Wastewaters, **Desalination**, 207, 125-133.

[52] Huang, J.H., Zeng, G.M., Zhou, C.F., Li, X., Shi, L.J., He, S.B. 2010. Adsorption of Surfactant Micelles and Cd^{2+}/Zn^{2+} in Micellar-Enhanced Ultrafiltration, **J. Hazard. Mater**, 183, 287-293.

[**53]** Korus, I., Loska, K. 2009. Removal Of Cr(III) And Cr(VI) Ions From Aqueous Solutions By Means of Polyelectrolyte-Enhanced Ultrafiltration, **Desalination**, 247, 390-395.

[**54]** Danis, U., Aydiner, C. 2009. Investigation of Process Performance and Fouling Mechanisms in Micellar-Enhanced Ultrafiltration of Nickel-Contaminated Waters, **Journal of Hazardous Materials**, 162 (2-3) ,577-587.

[55] Tanninen, J., Manttari, M., Nystrom, M. 2006. Nanofiltration of Concentrated Acidic Copper Sulphate Solutions, **Desalination**, 189, 92-96.

[56] Muthukrishnan, M., Guha, B.K. 2008. Effect of pH on Rejection of Hexavalent Chromium By Nanofiltration, **Desalination** 219, 171-178.

[57] Figoli, A., Cassano, A., Criscuoli, A., Mozumder, M.S.I., Uddin, M.T., Islam, M.A., Drioli, E. 2010. Influence of Operating Parameters on The Arsenic Removal by Nanofiltration, **Water Research**, 44, 97-104.

[58] Murthy, Z.V.P., Chaudhari, L.B. 2008. Application of Nanofiltration For The Rejection of Nickel Ions From Aqueous Solutions and Estimation of Membrane Transport Parameters, **J. Hazard. Mater**., 160, 70-77.

[59] Murthy, Z.V.P., Chaudhari, L.B. 2009. Rejection Behaviour of Nickel Ions From Synthetic Wastewater Containing Na_2SO_4, $NiSO_4$, $MgCL_2$ and $CaCl_2$Salts By Nanofiltration and Characterization of The Membrane, **Desalination**, 247, 610–622.

[60] Csefalvay, E., Pauer, V., Mizsey, P. 2009. Recovery of Copper From Process Waters by Nanofiltration and Reverse Osmosis, **Desalination**, 240, 132-142.

[61] Ahmad, A.L., Ooi, B.S. 2010. A Study on Acid Reclamation and Copper Recovery Using Low Pressure Nanofiltration Membrane, **Chem. Eng. J**., 56, 257-263.

[62] Nguyen, C.M., Bang, S., Cho, J., Kim,K.W. 2009. Performance and Mechanismof Arsenic Removal Fromwater By A Nanofiltration Membrane, **Desalination**, 245, 82-94.

[63] Erikson, P. 1988. Nanofiltration Extends The Range of Membrane Filtration, **Environ. Prog**, 7, 58-61.

[64] Zhang, L.N., Wu, Y.J., Qu, X.Y., Li, Z.S., Ni, J.R. 2009. Mechanism of Combination Membrane and Electro-Winning Process on Treatment and Remediation of Cu^{2+} Polluted Water Body, **J. Environ. Sci**., 21, 764-769.

[65] Chan, B.K.C., Dudeney, A.W.L. 2008. Reverse Osmosis Removal of Arsenic Residues From Bioleaching of Refractory Gold Concentrates, **Miner. Eng**., 21, 272-278.

[66] Mohsen-Nia, M., Montazeri, P., Modarress, H. 2007. Removal of Cu^{2+} And Ni^{2+} From Wastewater With A Chelating Agent and Reverse Osmosis Processes, **Desalination**, 217, 276-281.

[67] Liu, F.N., Zhang, G.L., Meng, Q., Zhang, H.Z.2008. Performance of Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes in Metal Effluent Treatment, **Chin. J. Chem. Eng.**, 16, 441–445.

[68] Prof. Dr. Veysel EROĞLU, Su Tasfiyesi. Ağustos 2008, 5. Baskı

[69] Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü KM 482 Kimya Mühendisliği Laboratuvarı III Deney No:3b

[70] Doula, M.K., Dimirkou, A., 2008. Use of an iron-overexchanged clinoptilolite for the removal of Cu^{2+} ions from heavily contaminated drinking water samples, **J. Hazard. Mater**., 151, 738-745

[71] Doula, M.K., 2009. Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form, **Water Res**., 43, 3659-3672.

[72] Motsi, T., Rowson, N.A., Simmons, M.J.H., 2009. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite, **Int. J. Miner. Process,** 92, 42-48

[73] Ostroski, I.C., Barros, M.A.S.D., Silvab, E.A., Dantas, J.H., Arroyo, P.A., Lima, O.C.M., 2009. A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn(II) on zeolite, **J. Hazard. Mater**., 161, 1404-1412.

[74] Labhe, M.G., Gupta A.K., 2003. Sorption of dissolved oxygen from water by an anion exchanger. Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents Volume 2, Issue 4: 291–300

[75] Hearts, J., Ifft J., 1976. Book Review, W. C. Langwonhy, Dean Scbi of Science and Mathematics Caiif Poiytechnic State University San Luis Obispo, California 93407

[76] Şengül F., Küçükgül E.Y., Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel işlemler ve Süreçler, DEÜ Mühendislik Fakültesi Yayınları, 4. Baskı, 2002.

[77] Eckenfelder, W.W., 1989, Industrial Water Pollution Control, McGraw-Hill Book Company, New York, NY

[78] Yalçın, H. ve Gürü, M., 2002. Su teknolojisi. Palme Yayıncılık. 204

[79] Clifford, D.A., 1990. Ion exchange and inorganic adsorption, in: Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies, fourth ed., American WaterWorks Association, McGraw Hill, New York, 1990.

[80] Lin, S.H., Lai, S.L., Leu, H.G. 2000. Removal of heavy metals from aqueous solution by chelating resin in a multistage adsorption process, **J. Hazard. Mater**., 76:139–153.

[81] Verbych, S., Hilal, N., Sorokin, G., Leaper M. 2004. Ion exchange extraction of heavy metal ions from wastewater, **Sep. Sci. Technol**. 39: 2031.

[82] Olof Samuelson,1936. Ion Exchangers in Analytical Chemistry, Z. Anal. Chem. 116, 328

[83] Lanphear, B.P. et al, 2005. Low-level environmental lead exposure and children's intellectual function: an international pooled analysis. **Environ Health Perspect** 117:894–899

[84] Oyaro, N., Juddy, O., Murago, E.N.M., Gitonga, E., 2007. The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya. Int. J. Food Agric. Environ. 5, 119-121

[85] Yeager, H. L. ve Steck, A., 1979. Ion-Exchange Selectivity and Metal Ion Separations with a Perfluorinated Cation-Exchange Polymer, **Analytical Chemistry**, Cilt 51, No 7, 862-865, 1979.

[86] Pehlivan, E., Altun, T., 2007. Ion-exchange of Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, and Ni^{2+} ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80. **Journal of Hazardous Materials** 140:299–307

[87] Gode, F., Pehlivan, E., 2006. Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature. **Journal of Hazardous Materials** B136 (2006) 330–337.

[88] Rengaraj, S., Kyeong-Ho, Yeon, So-Young Kang, Jong-Un Lee, Kyung-Woong Kim, Seung-Hyeon Moon, 2002. Studies on adsorptive removal of Co(II), Cr(III) and Ni(II) by IRN77 cation-exchange resin. **Journal of Hazardous Materials** B92: 185–198

[89] Alyüz, B., Veli, S., 2009. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. **J. Hazard. Mater.** 167, 482-488

[90] Kang, S.Y., Lee, J.U., Moon, S.H., Kim, K.W., 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.

[91] Türkman, A., Aslan, Ş., Ege, İ., Mayıs 2001. Doğal zeolitlerle atıksulardan kurşun giderimi. DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi Cilt: 3 Sayı: 2 Sh. 13

[92] Abo-Farha, S.A., Abdel-Aal, A.Y., Ashourb, I.A., Garamon, S.E., 2009. Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100. **J. Hazard. Mater.** 169, 190-194

[93] Da□browski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., Robens, E., 2004. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. **Chemosphere** Volume 56, Issue 2, Pages 91–106

[94] Rengaraj, S., Yeon, K., Moon, S., 2001. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials** B87 273–287

[95] Rengaraj, S., Moon, S., 2002. Kinetics of adsorption of Co(II) removalfrom water and wastewater by ion exchange resins. Water Research 36 1783–1793

[96] Kılınç, S., Özbayrak, Ö., Alpat, Ş., Akçay, H., 2008. The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite, **Journal of Hazardous Materials** 151:213–220

[97] Treavor, H. Boyer, Philip, C. Singer and George R. Aiken, 2008. Removal of Dissolved Organic Matter by Anion Exchange: Effect of Dissolved Organic Matter Properties. **Environ. Sci. Technol.,** 42 (19): 7431–7437

[98] Ali Akbar Hekmatzadeh, Ayoob Karimi-Jashni, Naser Talebbeydokhti, Bjorn Klove, 2013. Adsorption kinetics of nitrate ions on ion exchange resin, **Desalination** 326:125–134

[99] Bedoui, K., Abbes, I.B., Srasra, E. 2008. Removal of cadmium(II) from aqueous solution using pure smectite and Lewatite S-100: the effect of time and metal concentration, **Desalination** 223:269–273.

[100] Athanasiadis, K., Helmreich, B., 2005. Influence of chemical conditioning on the ion exchange capacity and on kinetic of zinc uptake by clinoptilolite, **Water Research** 39 1527–1532

[101] Juang, R.S., Wu, F.C., Tseng, R.L., 1999. Adsorption removal of Copper(II) using chitosan from simulated rinse solutions containing chelating agents, **Water Res**. 33 (10) 2403.

[102] Lin, L.C., Li, J.K., Juang, R.S., 2008. Removal of Cu(II) and Ni(II) from aqueous solutions using batch and fixed-bed ion exchange processes, **Desalination** 225:249–259.

[103] Bedoui, K., Abbes, I.B., Srasra, E., 2008. Removal of cadmium(II) from aqueous solution using pure smectite and Lewatite S-100: the effect of time and metal concentration, **Desalination** 223:269–273.

[104] Narin, İ., Soylak M., Elci, L., Dogan, M., 2001. Separation and Enrichment of Chromium, Copper, Nickel and Lead in Surface Seawater Samples on a Column Filled with Amberlite XAD-2000, Analytical Letters, Cilt 34, No 11, 1935–1947, 2001.

[105] Ergin, G., Önel, S., 2014. Bir Elektrokimyasal İşleme Uygulamasında Atık Elektrolitte Bakır İyonu (Cu^{2+}) Tayini Ve Arıtımı, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 29, No 3, 487-494, 2014

[106] Spoor, P.B., Koene, L., Ter Veen, W.R., Janssen, L.J.J., 2002. Electrodeionisation 3: the removal of nickel ions from diluted solutions, J. Appl. Electrochem. 32:1–10.

[107] Monzie, I., Muhr, L., Lapicque, F., Gr´evillot, G., 2005. Mass transfer investigations in electrodeionization processes using the microcolumn technique, **Chem. Eng. Sci.** 60:1389–1399.

[108] Inglezakis, V.J., Zorpas, A.A., Loizidou, M.D., Grigoropoulou, H.P., 2005. The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals, **Sep. Purif. Technol**. 46:202–207.

[109] BenChehida Elleuch, M., Ben Amor, M., Pourcelly, G., 2006. Phosphoric acid purification by a membrane process/electrodeionization on ion-exchange textiles**, Sep. Purif. Technol**. 51:285–290.

[110] Smara, A, Delimi, R., Chainet, E., Sandeaux, J., 2007. Removal of heavy metals from diluted mixtures by a hybrid ion-exchange/electrodialysis process, **Separation and Purification Technology** 57:103–110

[111] Karabacakoğlu, B., Çetin, B., 2006. İyon Değişimi-Elektrodiyaliz Yöntemlerinin Birlikte Kullanımı İle Bazı Ağır Metal İyonlarının Giderimi, Yedinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 5-8 Eylül 2006, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir. Çd18

[112] Zafar, M.N., Nadeemb, R., Hanif, M.A., 2007. Biosorption of nickel from protonated rice bran, J. Hazard. Mater. 143:478–485.

[113] Xu, H., Liu, Y., Tay, J.H., 2006. Effect of pH on nickel biosorption by aerobic granularsludge, **Bioresour. Technol**. 97:359–363.

[114] Muraview, D., Gorshkov, V., Warshawsky, A., 2000. Ion Exchange, Dekker, New York

EKLER

.

EK A
AMBERLİTE IR120, LEWATİT TP207 VE DOĞAL ZEOLİT ANALİZ SONUÇLARI

Tablo A1. Alüminyum konsantrasyonuna bağlı analiz sonuçları (Amberlite IR120 reçinesi)

Alüminyum Konsantrasyonu (mg/L)	Reçine Dozu (mg/50 mL)	Alüminyum Konsantrasyon Değişimi (mg/L)	Temas Süresi (sa)	Al Giderim Verimi (%)	Nikel (mg/L)	Nikel Giderim Verimi (%)	Krom (mg/L)	Krom Giderim Verimi (%)
10	0	10,22	96	0	3,92	0	8,13	0
	5	8,30	96	18,86	3,13	20,01	7,39	9,07
	10	8,38	96	18,02	3,35	14,56	7,54	7,19
	25	8,45	96	17,35	2,37	39,51	7,07	12,97
	37,5	8,69	96	15,00	1,62	58,78	6,61	18,66
	50	8,55	96	16,34	1,07	72,62	6,39	21,41
	100	8,23	96	19,53	1,18	69,96	5,97	26,54
	125	8,14	96	20,37	0,10	97,46	6,11	24,76
	250	5,24	96	48,74	0,03	99,22	5,16	36,53
	375	2,84	96	72,21	0,03	99,24	4,40	45,88
	500	2,00	96	80,43	0,05	98,66	4,49	44,77
	1000	1,68	96	83,55	0,10	97,50	3,52	56,70
	2000	1,92	96	81,25	0,07	95,79	2,63	67,65
65	0	65,64	96	0	5,54	0	10,90	0
	5	64,54	96	1,67	5,06	8,56	10,31	5,42
	10	63,64	96	3,05	4,23	23,56	9,87	9,50
	25	62,62	96	4,61	3,63	34,34	9,44	13,37
	37,5	61,58	96	6,19	2,55	54,01	8,86	18,75
	50	60,50	96	7,84	1,86	66,42	8,44	22,55
	100	57,58	96	12,28	0,48	91,25	7,40	32,15
	125	56,09	96	14,55	0,25	95,52	6,92	36,51
	250	48,49	96	26,13	0,11	98,05	5,52	49,32
	375	33,07	96	49,61	0,10	98,28	4,76	56,36
	500	32,96	96	49,79	0,09	98,33	4,73	56,63
	1000	5,80	96	91,16	0,09	98,35	4,53	58,46
	2000	2,44	96	96,29	0,10	98,20	4,30	60,56

Tablo A1. Alüminyum konsantrasyonuna bağlı analiz sonuçları (Amberlite IR120 reçinesi) (Devamı)

Alüminyum Konsantrasyonu (mg/L)	Reçine Dozu (mg/50 mL)	Alüminyum Konsantrasyon Değişimi (mg/L)	Temas Süresi (sa)	Al Giderim Verimi (%)	Nikel (mg/L)	Nikel Giderim Verimi (%)	Krom (mg/L)	Krom Giderim Verimi (%)
100	0	100,46	96	0	4,10	0	7,13	0
	5	93,85	96	6,58	2,82	31,29	6,28	11,86
	10	89,71	96	10,70	2,45	40,24	6,29	11,75
	25	85,37	96	15,03	1,37	66,48	5,83	18,25
	37,5	78,61	96	21,76	0,72	82,48	5,53	22,39
	50	78,48	96	21,88	0,48	88,21	5,53	22,46
	100	67,11	96	33,20	0,17	95,96	4,93	30,81
	125	65,02	96	35,29	0,12	97,06	3,81	46,51
	250	49,78	96	50,45	0,10	97,50	2,44	65,79
	375	31,73	96	68,41	0,10	97,65	1,39	80,57
	500	16,90	96	83,18	0,10	97,65	1,49	79,07
	1000	0,90	96	99,10	0,10	97,46	1,60	77,59
	2000	0,03	96	99,97	0,12	97,04	1,60	77,50
200	0	218,14	96	0	5,19	0	6,24	0
	5	204,23	96	6,38	4,78	7,90	5,92	4,99
	10	200,90	96	7,90	4,17	19,56	5,68	8,98
	25	196,34	96	9,99	3,52	32,14	5,26	15,60
	37,5	125,87	96	42,30	2,51	51,60	4,41	29,23
	50	94,04	96	56,89	2,20	57,69	3,95	36,66
	100	81,62	96	62,58	2,16	58,39	3,74	39,98
	125	81,01	96	62,86	2,15	58,52	3,38	45,82
	250	68,26	96	68,71	2,09	59,69	3,04	51,24
	375	53,36	96	75,54	1,01	80,58	2,35	62,24
	500	40,19	96	81,58	0,02	80,72	2,58	58,68
	1000	23,39	96	89,28	0,02	99,97	2,68	57,07
	2000	19,43	96	91,09	0,01	99,83	1,75	71,97

Tablo A1. Alüminyum konsantrasyonuna bağlı analiz sonuçları (Amberlite IR120 reçinesi) (Devamı)

Alüminyum Konsantrasyonu (mg/L)	Reçine Dozu (mg/50 mL)	Alüminyum Konsantrasyon Değişimi (mg/L)	Temas Süresi (sa)	Al Giderim Verimi (%)	Nikel (mg/L)	Nikel Giderim Verimi (%)	Krom (mg/L)	Krom Giderim Verimi (%)
300	0	307,56	96	0	6,63	0	6,03	0
	5	293,13	96	4,69	6,53	1,51	5,94	1,39
	10	303,33	96	1,38	6,41	3,39	5,93	1,60
	25	302,91	96	1,51	6,45	2,76	5,89	2,36
	37,5	292,61	96	4,86	6,42	3,30	5,79	3,96
	50	291,36	96	5,27	6,44	2,87	5,72	5,14
	100	285,31	96	7,23	6,36	4,15	5,49	8,98
	125	282,20	96	8,25	6,32	4,72	5,37	10,96
	250	269,72	96	12,30	6,09	8,21	4,99	17,24
	375	261,34	96	15,03	5,79	12,78	4,48	25,66
	500	241,75	96	21,40	5,44	18,04	3,91	35,06
	1000	176,62	96	42,57	3,35	49,47	2,28	62,12
	2000	56,75	96	81,55	0,99	85,15	1,45	75,94

Tablo A2. Alüminyum konsantrasyonuna bağlı analiz sonuçları (Lewatit TP207 reçinesi)

Alüminyum Konsantrasyonu (mg/L)	Reçine Dozu (mg/50 mL)	Alüminyum Konsantrasyon Değişimi (mg/L)	Temas Süresi(sa)	Al Giderim Verimi (%)	Nikel (mg/L)	Nikel Giderim Verimi (%)	Krom (mg/L)	Krom Giderim Verimi (%)
10	0	10,22	96	0	3,92	0	8,13	0
	5	9,67	96	5,40	3,28	16,35	8,00	1,53
	10	9,03	96	11,63	2,80	28,66	7,97	1,94
	25	8,16	96	20,20	1,67	57,38	7,97	1,94
	37,5	7,70	96	24,73	1,22	68,93	7,92	2,53
	50	7,29	96	28,74	0,87	77,82	7,86	3,25
	100	6,33	96	38,09	0,42	89,29	7,78	4,22
	125	6,12	96	40,09	0,31	92,09	7,58	6,69
	250	4,88	96	52,22	0,17	95,74	7,16	11,88
	375	4,43	96	56,70	0,12	96,93	6,71	17,47
	500	4,07	96	60,17	0,10	97,48	6,03	25,82
	1000	3,30	96	67,77	0,08	97,99	5,35	34,17
	2000	2,98	96	70,90	0,06	98,45	3,14	61,39
65	0	65,64	96	0	5,54	0	10,90	0
	5	57,23	96	12,82	5,08	8,32	10,88	0,20
	10	56,63	96	13,73	5,17	6,55	10,75	1,39
	25	55,45	96	15,53	5,18	6,46	10,76	1,35
	37,5	52,82	96	19,53	5,13	7,33	10,66	2,25
	50	51,31	96	21,83	5,03	9,05	10,49	3,77
	100	49,48	96	24,63	4,74	14,45	9,93	8,94
	125	46,32	96	29,44	4,55	17,73	9,62	11,78
	250	34,64	96	47,23	3,36	39,36	8,51	21,94
	375	24,39	96	62,84	1,77	68,08	7,56	30,63
	500	18,11	96	72,41	0,95	82,79	6,68	38,77
	1000	9,46	96	85,58	0,30	94,59	4,08	62,60
	2000	5,95	96	90,93	0,17	96,97	1,90	82,57

Tablo A2. Alüminyum konsantrasyonuna bağlı analiz sonuçları (Lewatit TP207 reçinesi) (Devamı)

Alüminyum Konsantrasyonu (mg/L)	Reçine Dozu (mg/50 mL)	Alüminyum Konsantrasyon Değişimi (mg/L)	Temas Süresi (sa)	Al Giderim Verimi (%)	Nikel (mg/L)	Nikel Giderim Verimi (%)	Krom (mg/L)	Krom Giderim Verimi (%)
100	0	110,72	96	0	4,10	0	8,13	0
	5	91,94	96	16,96	3,46	15,55	7,27	10,53
	10	84,84	96	23,37	3,25	20,70	7,17	11,77
	25	80,86	96	26,97	3,43	16,30	7,16	11,91
	37,5	78,65	96	28,96	3,51	14,44	7,26	10,72
	50	67,65	96	38,90	3,00	26,83	7,04	13,35
	100	66,02	96	40,37	3,15	23,21	6,85	15,74
	125	60,53	96	45,33	3,10	24,43	6,79	16,52
	250	35,44	96	67,99	1,83	55,28	4,18	48,63
	375	21,46	96	80,62	0,75	81,59	3,77	53,56
	500	16,44	96	85,15	0,43	89,61	2,74	66,26
	1000	3,93	96	96,45	0,13	96,85	1,22	84,94
	2000	1,59	96	98,56	0,11	97,27	1,15	85,91
200	0	215,97	96	0	4,20	0	6,75	0
	5	210,81	96	2,39	4,07	3,31	5,97	11,62
	10	152,46	96	29,41	4,04	3,79	5,52	18,30
	25	150,84	96	30,16	3,96	5,69	4,80	28,90
	37,5	122,13	96	43,45	3,78	10,14	4,44	34,30
	50	110,75	96	48,72	3,66	12,99	4,17	38,21
	100	96,19	96	55,46	3,50	16,86	4,06	39,96
	125	85,77	96	60,29	3,22	23,35	3,91	42,08
	250	79,27	96	63,29	2,93	30,32	3,75	44,41
	375	62,57	96	71,03	2,66	36,72	3,63	46,31
	500	48,06	96	77,74	1,73	58,90	3,14	53,55
	1000	32,68	96	84,87	0,37	91,13	2,94	56,43
	2000	20,20	96	90,65	0,24	94,35	2,79	58,69

Tablo A2. Alüminyum konsantrasyonuna bağlı analiz sonuçları (Lewatit TP207 reçinesi) (Devamı)

Alüminyum Konsantrasyonu (mg/L)	Reçine Dozu (mg/50 mL)	Alüminyum Konsantrasyon Değişimi (mg/L)	Temas Süresi (sa)	Al Giderim Verimi (%)	Nikel (mg/L)	Nikel Giderim Verimi (%)	Krom (mg/L)	Krom Giderim Verimi (%)
300	0	307,56	96	0	6,63	0	6,03	0
	5	306,71	96	0,28	6,34	4,48	5,85	2,91
	10	303,65	96	1,27	6,46	2,58	5,90	2,15
	25	303,12	96	1,44	6,06	8,68	5,82	3,46
	37,5	298,27	96	3,02	5,55	16,27	5,70	5,48
	50	301,22	96	2,06	5,09	23,29	5,62	6,74
	100	278,16	96	9,56	3,50	47,31	5,32	11,67
	125	275,38	96	10,46	2,75	58,58	5,15	14,50
	250	253,02	96	17,73	0,72	89,12	4,36	27,60
	375	227,12	96	26,15	0,36	94,63	3,99	33,80
	500	201,28	96	34,56	0,22	96,72	3,52	41,59
	1000	121,96	96	60,35	0,17	97,37	1,66	72,44
	2000	44,74	96	85,45	0,13	97,97	0,02	99,75

Tablo A3. Alüminyum konsantrasyonuna bağlı analiz sonuçları (Doğal zeolit)

Alüminyum Konsantrasyonu (mg/L)	Reçine Dozu (mg/50 mL)	Alüminyum Konsantrasyon Değişimi (mg/L)	Temas Süresi (sa)	Al Giderim Verimi (%)	Nikel (mg/L)	Nikel Giderim Verimi (%)	Krom (mg/L)	Krom Giderim Verimi (%)
10	0	13,99	96	0	5,44	0	5,98	0
	5	6,33	96	54,77	5,33	2,03	5,36	10,30
	10	3,41	96	75,61	5,14	5,43	5,03	15,78
	25	3,19	96	77,17	5,14	5,53	5,04	15,61
	37,5	3,13	96	77,66	5,14	5,57	5,00	16,37
	50	3,06	96	78,14	5,14	5,52	5,02	16,08
	100	1,08	96	92,29	5,12	5,81	4,98	16,63
	125	0,93	96	93,37	5,12	5,86	4,93	17,48
	250	0,78	96	94,44	5,12	5,83	4,93	17,56
	375	0,76	96	94,56	5,12	5,83	4,91	17,91
	500	0,13	96	99,08	5,13	5,72	4,86	18,63
	1000	0,05	96	99,63	5,14	5,53	4,67	21,90
	2000	0,00	96	99,99	5,14	5,55	4,44	25,73
65	0	69,94	96	0	6,01	0	10,98	0
	5	48,57	96	30,56	5,83	2,85	9,86	10,21
	10	40,35	96	42,31	5,69	5,20	10,59	3,52
	25	37,60	96	46,25	5,72	4,68	10,76	2,02
	37,5	36,96	96	47,15	5,74	4,41	10,84	1,30
	50	36,09	96	48,41	5,79	3,60	10,92	0,59
	100	35,08	96	49,85	5,81	3,31	10,96	0,19
	125	34,49	96	50,69	5,75	4,29	10,89	0,86
	250	34,43	96	50,77	5,76	4,02	10,87	1,05
	375	34,17	96	51,15	5,80	3,42	10,79	1,74
	500	29,21	96	58,24	5,75	4,25	10,68	2,76
	1000	15,45	96	77,91	5,63	6,18	9,92	9,65
	2000	10,43	96	85,08	5,42	9,74	9,22	16,04

Tablo A3. Alüminyum konsantrasyonuna bağlı analiz sonuçları (Doğal zeolit) (Devamı)

Alüminyum Konsantrasyonu (mg/L)	Reçine Dozu (mg/50 mL)	Alüminyum Konsantrasyon Değişimi (mg/L)	Temas Süresi (sa)	Al Giderim Verimi (%)	Nikel (mg/L)	Nikel Giderim Verimi (%)	Krom (mg/L)	Krom Giderim Verimi (%)
100	0	95,85	96	0	6,03	0	4,76	0
	5	85,63	96	21,10	5,60	7,15	4,23	11,22
	10	72,11	96	24,77	5,89	2,31	4,56	4,23
	25	70,16	96	26,80	5,90	2,17	4,56	4,18
	37,5	69,29	96	27,71	5,89	2,28	4,59	3,70
	50	55,13	96	42,48	5,86	2,79	4,54	4,66
	100	52,92	96	44,79	5,85	2,91	4,53	4,98
	125	44,30	96	53,78	5,81	3,57	4,54	4,61
	250	40,38	96	57,88	5,84	3,07	4,51	5,30
	375	38,73	96	59,60	5,85	2,88	4,44	6,79
	500	28,44	96	70,33	5,85	2,97	4,40	7,54
	1000	19,29	96	79,88	5,90	2,06	4,31	9,62
	2000	14,78	96	84,58	5,88	2,49	4,13	13,24
200	0	210,11	96	0	4,94	0	10,54	0
	5	190,62	96	9,28	4,75	3,69	9,12	13,40
	10	180,85	96	13,93	4,67	5,46	9,43	10,48
	25	188,32	96	10,37	4,69	5,05	9,55	9,32
	37,5	175,76	96	16,35	4,64	6,00	9,56	9,25
	50	170,41	96	18,90	4,71	4,62	9,54	9,47
	100	90,07	96	57,13	4,73	4,23	9,71	7,88
	125	100,53	96	52,15	4,68	5,26	9,77	7,23
	250	85,02	96	59,54	4,65	5,72	9,59	8,99
	375	76,16	96	63,75	4,64	5,90	9,81	6,91
	500	61,79	96	70,59	4,67	5,49	9,73	7,68
	1000	50,44	96	75,99	4,64	5,95	9,41	10,70
	2000	44,31	96	78,91	4,55	7,75	8,70	17,45

Tablo A3. Alüminyum konsantrasyonuna bağlı analiz sonuçları (Doğal zeolit) (Devamı)

Alüminyum Konsantrasyonu (mg/L)	Reçine Dozu (mg/50 mL)	Alüminyum Konsantrasyon Değişimi (mg/L)	Temas Süresi (sa)	Al Giderim Verimi (%)	Nikel (mg/L)	Nikel Giderim Verimi (%)	Krom (mg/L)	Krom Giderim Verimi (%)
300	0	306,56	96	0	5,89	0	5,78	0
	5	300,34	96	2,03	5,33	9,51	4,01	30,67
	10	270,90	96	11,63	5,60	4,84	4,22	27,02
	25	250,50	96	18,29	5,57	5,42	4,17	27,77
	37,5	220,69	96	28,01	5,59	4,98	4,23	26,71
	50	190,36	96	37,90	5,58	5,14	4,28	26,01
	100	150,54	96	50,89	5,64	4,20	4,28	25,97
	125	140,97	96	54,02	5,65	4,01	4,21	27,07
	250	120,68	96	60,64	5,64	4,24	4,12	28,65
	375	100,82	96	67,11	5,69	3,34	4,11	28,83
	500	87,81	96	71,36	5,68	3,57	4,08	29,39
	1000	50,12	96	83,65	5,72	2,78	3,94	31,72
	2000	38,35	96	87,49	5,70	3,09	3,72	35,59

EK B
AMBERLİTE IR120, LEWATİT TP207 VE DOĞAL ZEOLİT ANALİZ SONUÇLARI (Sıcaklık Parametresi)

Tablo B1. Sıcaklığa bağlı analiz sonuçları (Amberlite IR120 reçinesi) - Al kosantrasyonu 52-67 mg/L

Reçine Dozu (g/L)	Sıcaklık °C	Alüminyum Konsantrasyon Değişimi (mg/L)	Temas Süresi (sa)	Al Giderim Verimi (%)	Nikel (mg/L)	Nikel Giderim Verimi (%)	Krom (mg/L)	Krom Giderim Verimi (%)
0	**20**	52,59	96	0	4,77	0	10,25	0
0,1		37,96	96	27,82	4,05	15,16	9,00	12,20
0,2		40,39	96	23,19	4,45	6,66	9,40	8,32
0,5		39,23	96	25,40	4,42	7,34	9,13	10,98
0,75		38,13	96	27,49	4,47	6,25	9,05	11,74
1		36,66	96	30,29	4,38	8,17	8,87	13,45
2		33,09	96	37,07	4,17	12,60	8,47	17,37
2,5		31,61	96	39,89	4,05	15,21	8,29	19,15
5		22,61	96	57,00	2,97	37,75	7,18	29,95
7,5		15,16	96	71,17	1,56	67,30	6,21	39,44
10		10,74	96	79,57	0,78	83,72	5,56	45,81
20		3,40	96	93,54	0,20	95,85	3,70	63,90
40		4,65	96	91,16	0,31	93,50	2,00	80,52
0	**30**	67,35	96	0	4,75	0	6,38	0
0,1		61,89	96	8,10	4,53	4,71	6,37	3,21
0,2		63,28	96	6,04	4,69	1,26	6,58	0,05
0,5		58,96	96	12,45	4,58	3,66	6,44	2,17
0,75		56,15	96	16,63	4,51	5,13	6,39	2,9
1		52,19	96	22,51	4,41	7,20	6,33	3,79
2		43,69	96	35,13	3,94	17,09	6,07	7,84
2,5		38,54	96	42,78	3,97	16,53	5,98	9,23
5		25,36	96	62,35	2,33	50,96	5,51	16,2
7,5		16,71	96	75,18	1,59	66,53	4,00	39,21
10		12,53	96	81,39	1,35	71,67	3,15	52,16
20		11,00	96	83,66	0,22	95,32	2,22	66,20
40		7,23	96	89,26	0,19	96,08	0,59	90,97

Tablo B1. Sıcaklığa bağlı analiz sonuçları (Amberlite IR120 reçinesi) - Al kosantrasyonu 52-67 mg/L (Devamı)

Reçine Dozu (g/L)	Sıcaklık °C	Alüminyum Konsantrasyon Değişimi (mg/L)	Temas Süresi (sa)	Al Giderim Verimi (%)	Nikel (mg/L)	Nikel Giderim Verimi (%)	Krom (mg/L)	Krom Giderim Verimi (%)
0	**40**	58,87	96	0	4,77	0	7,95	0
0,1		56,90	96	3,35	4,65	2,33	7,74	2,72
0,2		55,34	96	5,99	4,71	1,19	7,54	5,20
0,5		54,89	96	6,76	4,66	2,12	7,75	2,58
0,75		52,27	96	11,21	4,56	4,31	7,67	3,57
1		50,42	96	14,35	4,41	7,42	7,57	4,85
2		42,63	96	27,58	3,68	22,71	7,11	10,63
2,5		39,79	96	32,41	3,28	31,12	6,90	13,28
5		27,93	96	52,55	1,36	71,55	6,01	24,39
7,5		21,60	96	63,30	0,58	87,82	4,85	38,99
10		17,56	96	70,17	0,33	93,13	3,91	50,87
20		11,97	96	79,65	0,17	96,39	1,64	79,34
40		8,76	96	85,12	0,11	97,74	0,41	94,85
0	**50**	57,75	96	0	5,18	0	7,71	0
0,1		52,32	96	9,39	4,39	15,20	7,71	2,52
0,2		53,38	96	7,56	4,65	10,21	7,82	1,24
0,5		52,49	96	9,10	4,63	10,63	7,71	2,52
0,75		52,02	96	9,91	4,58	11,49	7,66	3,26
1		50,08	96	13,28	4,42	14,58	7,46	5,70
2		46,26	96	19,90	3,93	24,08	6,83	13,66
2,5		44,45	96	23,03	3,55	31,43	6,73	15,01
5		37,56	96	34,95	1,45	71,97	5,63	28,87
7,5		23,61	96	59,10	1,27	75,53	2,93	62,96
10		20,45	96	64,59	0,68	86,93	2,79	64,72
20		16,84	96	70,83	0,40	92,30	0,94	88,09
40		5,02	96	91,30	0,35	93,21	0,63	92,00

Tablo B2. Sıcaklığa bağlı analiz sonuçları (Lewatit TP207 reçinesi) - Al kosantrasyonu 52-67 mg/L

Reçine Dozu (g/L)	Sıcaklık °C	Alüminyum Konsantrasyon Değişimi (mg/L)	Temas Süresi (sa)	Al Giderim Verimi (%)	Nikel (mg/L)	Nikel Giderim Verimi (%)	Krom (mg/L)	Krom Giderim Verimi (%)
0	**20**	52,59	96	0,00	4,77	0,00	10,25	0,00
0,1		49,58	96	5,73	4,19	12,19	10,00	2,48
0,2		48,87	96	7,07	3,69	22,74	9,68	5,60
0,5		47,85	96	9,01	2,76	42,21	9,10	11,27
0,75		46,77	96	11,06	1,91	59,98	8,48	17,32
1		45,84	96	12,84	1,25	73,85	8,00	21,98
2		42,94	96	18,34	0,42	91,21	6,95	32,19
2,5		40,70	96	22,61	0,22	95,48	6,37	37,83
5		33,70	96	35,93	0,13	97,22	5,24	48,88
7,5		25,08	96	52,30	0,11	97,63	4,96	51,59
10		15,93	96	69,70	0,11	97,71	4,98	51,44
20		4,14	96	92,13	0,10	97,81	5,63	45,07
40		2,39	96	95,46	0,15	96,78	5,62	45,14
0	**30**	67,35	96	0,00	4,75	0,00	6,39	0,00
0,1		54,99	96	18,35	4,12	13,28	6,00	6,03
0,2		57,73	96	14,29	3,76	20,83	6,19	3,13
0,5		55,98	96	16,88	2,48	47,79	6,01	5,99
0,75		54,50	96	19,08	1,68	64,65	5,85	8,50
1		52,92	96	21,43	1,31	72,42	5,72	10,45
2		48,31	96	28,27	1,09	77,17	5,36	16,13
2,5		45,09	96	33,06	0,27	94,23	5,26	17,67
5		32,96	96	51,06	0,16	96,56	4,99	21,94
7,5		20,70	96	69,26	0,05	98,96	4,10	35,88
10		11,91	96	82,32	0,06	98,76	3,29	48,51
20		4,63	96	93,13	0,07	98,44	3,24	49,23
40		3,18	96	95,28	0,00	99,95	3,03	52,60

Tablo B2. Sıcaklığa bağlı analiz sonuçları (Lewatit TP207 reçinesi) - Al kosantrasyonu 52-67 mg/L (Devamı)

Reçine Dozu (g/L)	Sıcaklık °C	Alüminyum Konsantrasyon Değişimi (mg/L)	Temas Süresi (sa)	Al Giderim Verimi (%)	Nikel (mg/L)	Nikel Giderim Verimi (%)	Krom (mg/L)	Krom Giderim Verimi (%)
0	40	58,87	96	0,00	4,77	0,00	7,95	0,00
0,1		54,31	96	7,74	4,63	2,89	7,80	1,98
0,2		56,11	96	4,69	3,77	20,95	7,49	5,88
0,5		54,42	96	7,57	1,51	68,30	7,44	6,48
0,75		53,56	96	9,03	0,63	86,82	6,76	15,07
1		51,84	96	11,94	0,20	95,80	6,39	19,64
2		48,03	96	18,42	0,02	99,67	5,80	27,11
2,5		45,70	96	22,37	-0,03	100,00	5,54	30,40
5		34,34	96	41,67	-0,06	100,00	5,04	36,63
7,5		22,85	96	61,19	-0,06	100,00	5,17	35,03
10		14,10	96	76,04	-0,06	100,00	4,53	43,07
20		6,28	96	89,34	-0,04	100,00	3,81	52,16
40		5,04	96	91,44	-0,03	100,00	3,78	52,42
0	50	57,75	96	0,00	5,18	0,00	7,71	0,00
0,1		55,67	96	3,60	4,05	21,79	7,12	7,70
0,2		56,51	96	2,15	3,17	38,82	7,04	8,69
0,5		54,38	96	5,84	2,17	58,11	6,20	19,59
0,75		53,77	96	6,89	1,26	75,64	5,91	23,35
1		52,75	96	8,65	0,51	90,13	4,99	35,26
2		50,10	96	13,25	0,23	95,47	3,65	52,75
2,5		49,04	96	15,08	0,19	96,39	3,97	48,60
5		42,61	96	26,21	0,13	97,56	2,83	63,25
7,5		35,79	96	38,02	0,11	97,86	2,98	61,38
10		19,98	96	65,40	0,11	97,82	3,50	54,59
20		9,23	96	84,02	0,12	97,64	4,19	45,70
40		2,35	96	95,93	0,15	97,05	4,42	42,71

Tablo B3. Sıcaklığa bağlı analiz sonuçları (Doğal zeolit) - Al kosantrasyonu 52-67 mg/L

Reçine Dozu (g/L)	Sıcaklık °C	Alüminyum Konsantrasyon Değişimi (mg/L)	Temas Süresi (sa)	Al Giderim Verimi (%)	Nikel (mg/L)	Nikel Giderim Verimi (%)	Krom (mg/L)	Krom Giderim Verimi (%)
0	**20**	52,92	96	0,00	4,92	0,00	9,91	0,00
0,1		50,54	96	4,49	4,82	1,98	9,37	5,42
0,2		48,00	96	9,30	4,81	2,13	9,72	1,93
0,5		48,34	96	8,66	4,85	1,25	9,62	2,91
0,75		49,02	96	7,37	4,89	0,52	8,11	18,19
1		46,64	96	11,86	4,81	2,19	8,07	18,58
2		45,46	96	14,10	4,82	1,98	8,07	18,60
2,5		48,17	96	8,97	4,84	1,46	8,15	17,78
5		47,32	96	10,58	4,77	2,97	7,98	19,52
7,5		50,03	96	5,45	4,74	-57,54	7,84	20,88
10		43,97	96	16,90	4,77	2,97	7,77	21,63
20		41,08	96	22,37	4,69	4,62	7,27	26,60
40		41,32	96	21,92	4,54	7,64	6,39	35,54
0	**30**	61,59	96	0,00	5,12	0,00	9,68	0,00
0,1		56,19	96	8,77	4,77	6,70	9,60	0,83
0,2		54,83	96	10,98	4,93	3,57	9,24	4,54
0,5		56,53	96	8,21	4,95	3,20	9,21	4,88
0,75		55,68	96	9,60	4,97	2,94	9,14	5,61
1		46,87	96	23,89	4,94	3,52	9,12	5,77
2		47,04	96	23,62	4,99	2,41	8,99	7,13
2,5		48,24	96	21,68	4,94	3,47	9,08	6,22
5		48,75	96	20,85	4,93	3,57	8,99	7,11
7,5		49,26	96	20,01	4,94	3,37	8,77	9,39
10		48,41	96	21,40	4,95	3,27	8,56	11,60
20		31,83	96	48,33	4,84	5,45	8,29	14,33
40		25,72	96	58,25	4,72	7,77	7,31	24,51

Tablo B3. Sıcaklığa bağlı analiz sonuçları (Doğal zeolit) - Al kosantrasyonu 52-67 mg/L (Devamı)

Reçine Dozu (g/L)	Sıcaklık °C	Alüminyum Konsantrasyon Değişimi (mg/L)	Temas Süresi (sa)	Al Giderim Verimi (%)	Nikel (mg/L)	Nikel Giderim Verimi (%)	Krom (mg/L)	Krom Giderim Verimi (%)
0	**40**	55,53	96	0,00	4,67	0,00	9,63	0,00
0,1		50,43	96	9,19	4,81	-3,15	9,88	0,89
0,2		46,03	96	17,11	4,67	0,00	9,59	3,82
0,5		47,41	96	14,63	4,62	1,08	9,48	4,86
0,75		49,65	96	10,59	4,59	1,57	9,50	4,71
1		53,80	96	3,12	4,68	-0,30	9,65	3,13
2		52,33	96	5,77	4,68	-0,32	9,57	3,95
2,5		53,11	96	4,37	4,66	0,08	9,39	5,76
5		53,71	96	3,28	4,59	1,65	9,21	7,54
7,5		52,94	96	4,68	4,58	1,94	9,03	9,43
10		53,20	96	4,21	4,55	2,59	8,83	11,36
20		53,63	96	3,43	4,36	6,50	8,29	16,82
40		51,31	96	7,60	4,16	10,84	6,79	31,83
0	**50**	56,71	96	0,00	5,74	0,00	7,75	0,00
0,1		43,31	96	23,62	5,57	2,85	7,03	9,24
0,2		44,21	96	22,03	5,66	1,38	6,70	13,47
0,5		50,64	96	10,70	5,67	1,21	6,49	16,26
0,75		46,93	96	17,25	5,68	0,95	6,65	14,19
1		43,31	96	23,62	5,63	1,76	6,58	15,04
2		42,48	96	25,08	5,67	1,12	6,57	15,17
2,5		41,30	96	27,18	5,70	0,57	6,63	14,42
5		41,15	96	27,43	5,69	0,86	6,54	15,54
7,5		40,65	96	28,31	5,64	1,69	6,47	16,49
10		39,15	96	30,97	5,59	2,56	6,41	17,27
20		39,51	96	30,34	5,49	4,28	6,30	18,68
40		39,40	96	30,53	5,36	6,52	6,12	21,04

EK C
AMBERLİTE IR1120, LEWATİT TP207 VE DOĞAL ZEOLİT KAPASİTE SONUÇLARI

Tablo C1. Amberlite IR120 Reçinesi Kapasite Sonuçları

M (g/L)	10 mg/L Al Konsantrasyon Kapasitesi q (Co-Ce)/M (mg/g)	65 mg/L Al Konsantrasyon Kapasitesi q (Co-Ce)/M (mg/g)	100 mg/L Al Konsantrasyon Kapasitesi q (Co-Ce)/M (mg/g)	200 mg/L Al Konsantrasyon Kapasitesi q (Co-Ce)/M (mg/g)	300 mg/L Al Konsantrasyon Kapasitesi q (Co-Ce)/M (mg/g)
0	0	0	0	0	0
0,1	19,20	11,00	66,10	51,60	42,30
0,2	9,20	10,00	53,75	317,55	23,25
0,5	3,54	6,04	30,18	130,26	29,90
0,75	2,04	5,41	29,13	125,12	21,60
1	1,67	5,14	21,98	105,22	6,05
2	1,00	4,03	16,68	59,89	12,68
2,5	0,83	3,82	14,18	52,08	15,14
5	1,00	3,43	10,14	27,34	9,24
7,5	0,98	4,34	9,16	20,45	8,77
10	0,82	3,27	8,36	16,79	13,09
20	0,43	2,99	4,98	9,16	12,54
40	0,21	1,58	2,51	4,89	7,69

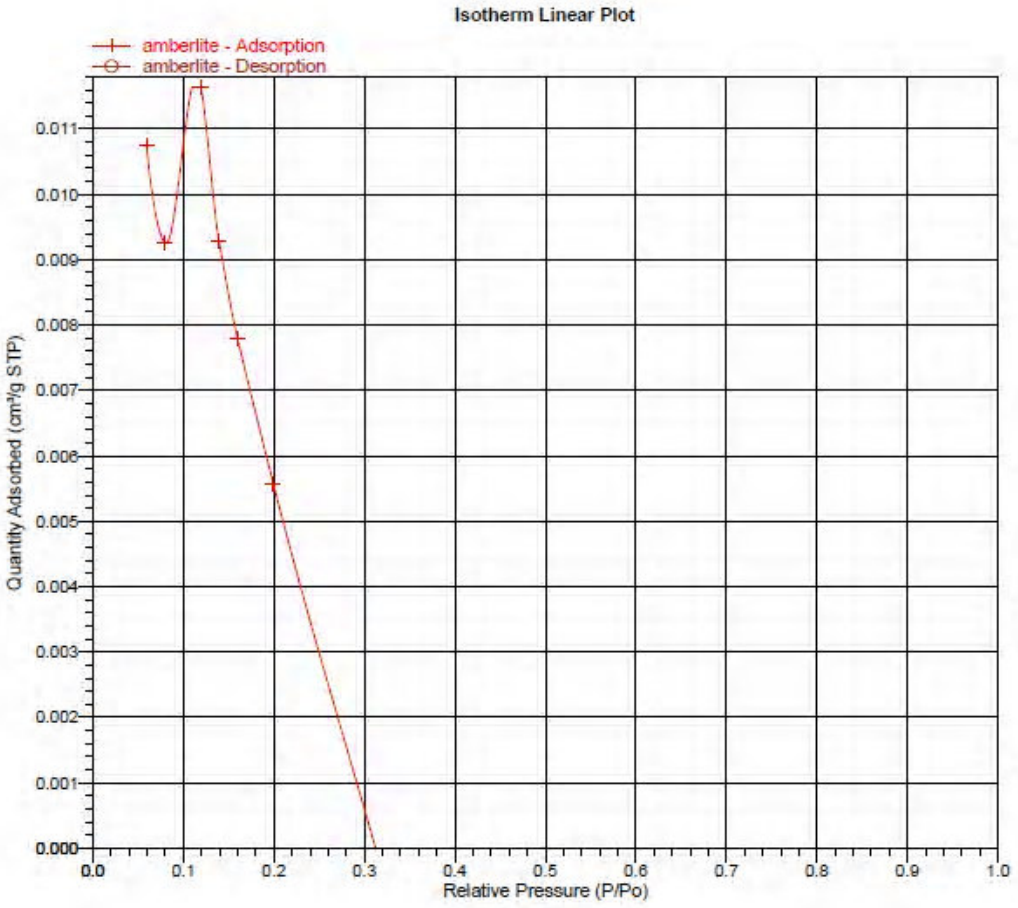
Tablo C2. Lewatit TP207 Reçinesi Kapasite Sonuçları

M (g/L)	10 mg/L Al Konsantrasyon Kapasitesi q (Co-Ce)/M (mg/g)	65 mg/L Al Konsantrasyon Kapasitesi q (Co-Ce)/M (mg/g)	100 mg/L Al Konsantrasyon Kapasitesi q (Co-Ce)/M (mg/g)	200 mg/L Al Konsantrasyon Kapasitesi q (Co-Ce)/M (mg/g)	300 mg/L Al Konsantrasyon Kapasitesi q (Co-Ce)/M (mg/g)
0	0	0	0	0	0
0,1	5,50	84,10	187,80	139,10	39,10
0,2	5,95	45,05	129,40	86,20	22,10
0,5	4,12	20,38	59,72	43,60	18,58
0,75	3,36	17,09	42,76	123,03	8,45
1	2,93	14,33	43,07	124,10	23,06
2	1,95	8,08	22,35	68,26	16,09
2,5	1,64	7,73	20,08	54,85	21,82
5	1,07	6,20	15,06	29,98	16,09
7,5	0,77	5,50	11,90	21,97	14,17
10	0,62	4,75	9,43	17,80	18,56
20	0,35	2,81	5,34	9,74	13,14
40	0,18	1,49	2,73	4,97	7,69

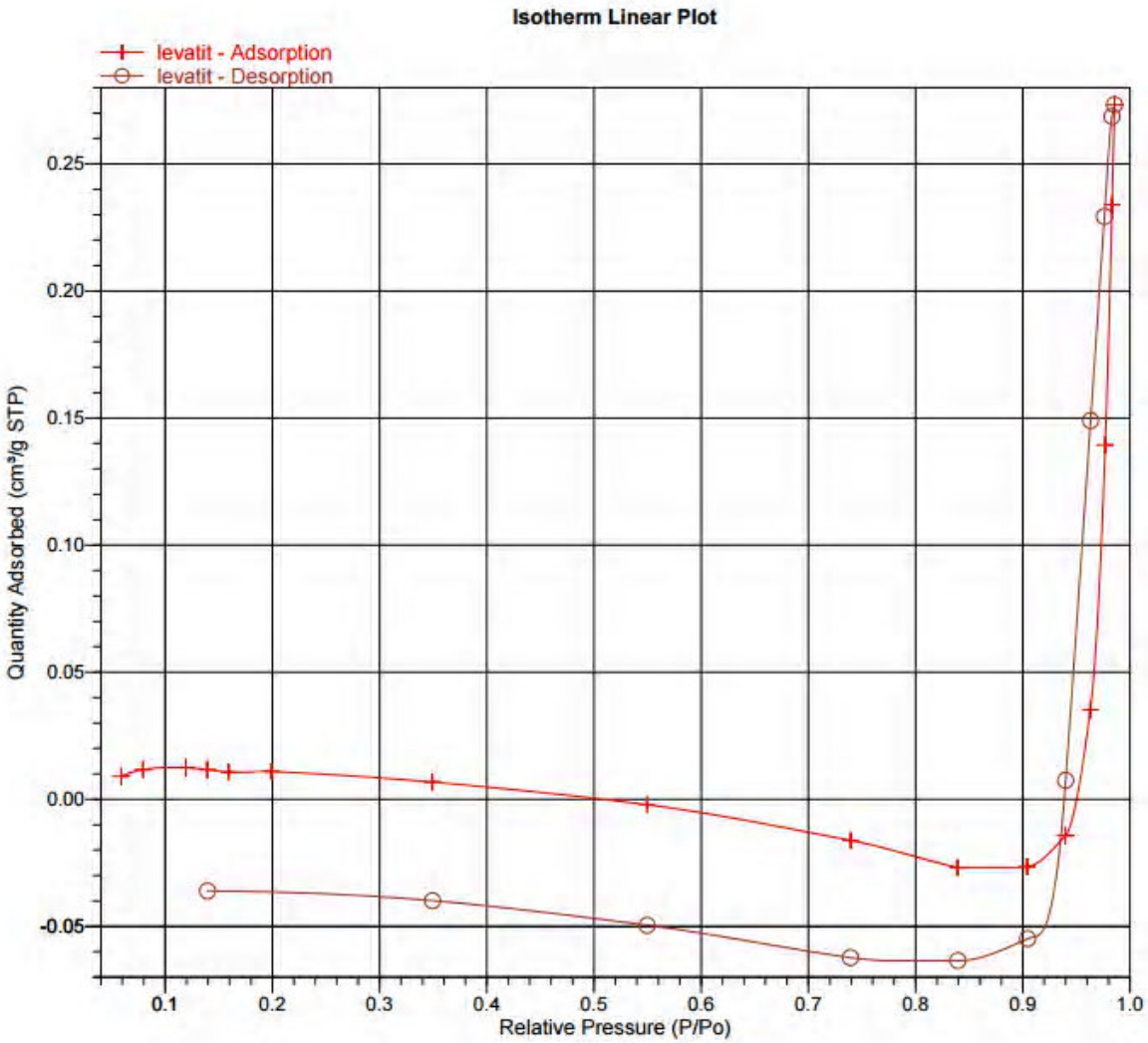
Tablo C3. Doğal Zeolit Kapasite sonuçları

M (g/L)	10 mg/L Al Konsantrasyon Kapasitesi q (Co-Ce)/M (mg/g)	65 mg/L Al Konsantrasyon Kapasitesi q (Co-Ce)/M (mg/g)	100 mg/L Al Konsantrasyon Kapasitesi q (Co-Ce)/M (mg/g)	200 mg/L Al Konsantrasyon Kapasitesi q (Co-Ce)/M (mg/g)	300 mg/L Al Konsantrasyon Kapasitesi q (Co-Ce)/M (mg/g)
0	0	0	0	0	0
0,1	76,60	213,70	202,20	194,90	356,60
0,2	52,90	147,95	118,70	146,30	280,30
0,5	21,60	64,68	51,38	43,58	171,74
0,75	14,48	43,97	35,41	45,80	154,93
1	10,93	33,85	40,72	39,70	39,82
2	6,46	17,43	21,47	60,02	82,80
2,5	5,22	14,18	20,62	43,83	74,35
5	2,64	7,10	11,09	25,02	41,15
7,5	1,76	4,77	7,62	17,86	29,17
10	1,39	4,07	6,74	14,83	25,64
20	0,70	2,72	3,83	7,98	13,41
40	0,35	1,49	2,03	4,15	7,66

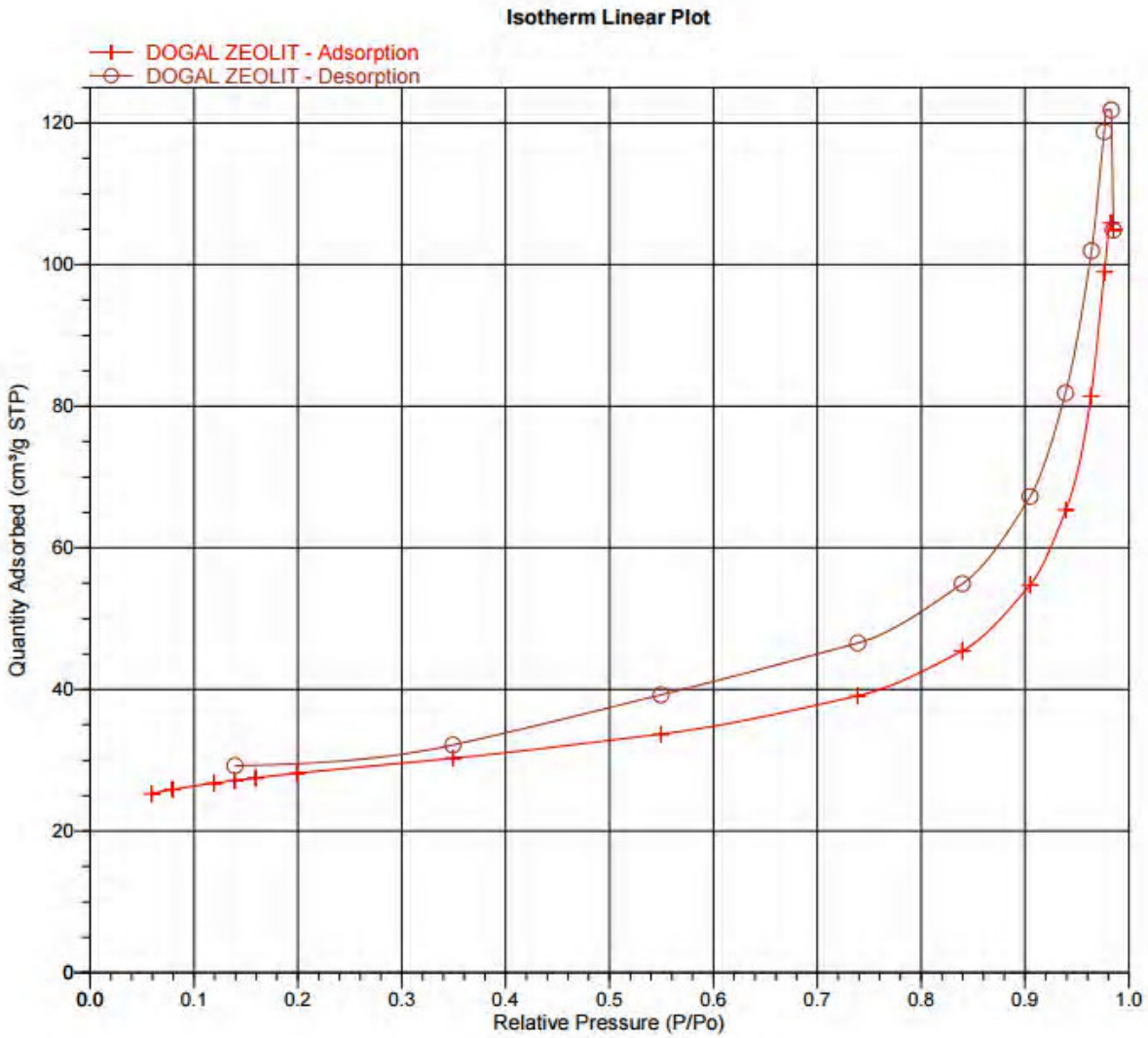
EK D
AMBERLİTE IR1120, LEWATİT TP207 VE DOĞAL ZEOLİT BET ANALİZ SONUÇLARI



Şekil D1. Amberlite IR120 Reçinesi BET Analiz Sonuçları



Şekil D2. Lewatit TP207 Reçinesi BET Analiz Sonuçları



Şekil D3. Doğal Zeolit BET Analiz Sonuçları

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Aslı BAŞAK
Uyruğu: Türkiye (TC)
Doğum Tarihi ve Yeri: 17 Nisan 1990, Niğde
Medeni Durumu: Bekar
Tel: +90 534 493 61 02
email: basakasli7@gmail.com

EĞİTİM

Derece	**Kurum**	**Mezuniyet Tarihi**
Lisans	EÜ Çevre Mühendisliği	2013
Lise	Cumhuriyet Lisesi, Niğde	2008

YABANCI DİL

İngilizce