T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ÇÖZELTİLERDEN KROM İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASINDA SORPSİYON VE SORPSİYON-MİKROFİLTRASYON HİBRİT SİSTEMİNİN UYGULANMASI

Serpil EDEBALİ
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KONYA, 2010

ÖZET

Doktora Tezi

SULU ÇÖZELTİLERDEN KROM İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASINDA SORPSİYON VE SORPSİYON-MİKROFİLTRASYON HİBRİT SİSTEMİNİN UYGULANMASI

Serpil EDEBALİ

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
2010, 150 Sayfa

Jüri:

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN — Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK — Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR

Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ

Bu çalışmada, Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında bazı reçineler (katyon ve anyon değiştirici) iyon değiştirme prosesinde denenmiş, deneylerde, ortamın pH'ı, tutunma zamanı, metal iyon konsantrasyonu, sorbent miktarı, sıcaklık gibi parametrelerin metal uzaklaştırılmasındaki etkileri incelenmiştir. Daha sonra, birinci basamakta metal tutucu olarak iyon değiştirici kullanılmış ve mikrofiltrasyon (MF) membran ile sorbentin tutulması sağlanmıştır. Böylece sulu çözeltideki metal konsantrasyonunu mimimuma indirmek amacıyla hibrit sorpsiyon-mikrofiltrasyon sistemi uygulanmıştır. Metal-sorpsiyon işlemlerinde denge sorpsiyon izoterm eğrileri Freundlich, Langmuir, D-R ve Scatchard sorpsiyon izotermleri kullanılarak çizilmiş ve bu izotermlerden sorpsiyon parametreleri (k, n, A_s, K_b, X_m, K, E, Q_s ve K_s) hesaplanmıştır. Ayrıca, deneyler sonunda birinci ve ikinci derece kinetik denklemleri verilere uygulanarak prosesin kinetiği de incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Cr(III), Cr(VI), iyon değiştirme, hibrit sistem, izoterm, kinetik

ABSTRACT

PhD Thesis

APPLICATION OF SORPTION AND SORPTION-MICROFILTRATION HYBRID SYSTEMS ON THE REMOVAL OF CHROMIUM IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Serpil EDEBALİ

Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
2010, page: 150

Jury:

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN — Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK — Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR

Assoc. Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

In this study, some resins (cation and anion exchangers) were used in ion-exchange process fro the removal of Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solutions. In the experiments, the effects of parameters such as pH of the medium, contact time, metal ion concentration, amount of resin and temperature were investigated. After that, ion-exchanger was used to remove metal at the first stage and microfiltration (MF) membrane was used to remove sorbent. Thus, hybrid sorption-microfiltration system was applied in rder to minimize the metal concentration in the aqueous solution. During metal-sorption processes, equilibrium sorption isotherm curves were obtained by Freundlich, Langmuir, D-R and Scatchard sorption isotherms and sorption parameters (k, n, A_s, K_b, X_m, K, E, Q_s and K_s)were calculated. Moreover, the kinetics of the process was investigated by applying pseudo-first order and second order kinetic equations to the data obtained as a result of experiments.

Key words: Cr(III), Cr(VI), ion-exchange, hybride system, isotherm, kinetics.

ÖN SÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Erol PEHLİVAN yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsüne Doktora Tezi olarak sunulmuştur. Aynı zamanda bu çalışmayı BAP 07101031 nolu Proje ile destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tezimi yöneten ve çalışmalarıma değerli katkılarda bulunmuş, tez Danışman Hocam Sayın Prof.Dr. Erol PEHLİVAN'a şükran ve saygılarımı sunarım. Tez İzleme Komitesi Üyeleri Sayın Hocalarım Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ ve Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK'e de teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmam boyunca beni cesaretlendirmiş, yardımlarını esirgememiş ve olanak sağlamış Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Gülşin ARSLAN'a; sürekli teşvik ve desteklerini gördüğüm Sayın Hocam Arş. Gör. Dr. Türkan ALTUN'a; metal analizlerini büyük bir titizlikle yapan Sayın İlker AKIN'a katkılarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, tüm öğrenimim boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme, sabır ve desteğinden dolayı eşim Tuncay EDEBALİ'ye ve ailemizin yeni üyesine teşekkürlerimi sunarım.

Serpil EDEBALİ

Konya, 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET……i
ABSTRACT……..ii
ÖNSÖZ……iii
ŞEKİLLER DİZİNİ……vi
TABLOLAR DİZİNİ……viii
KISALTMALAR……ix
1. GİRİŞ……...1
1.1. Krom…...……..3
1.1.1. Kromun Genel Özellikleri…….....4
1.1.2. Kromun Kimyası…….....6
1.1.3. Krom Maden Yatakları…….……...9
1.1.3.1. Bushveld tipi maden yatakları……9
1.1.3.2. Alpin tipi maden yatakları……..9
1.1.3.3. Ultrabazik-bazik kayaç tipi maden yatakları…….....10
1.1.4. Dünyada Mevcut Durum ve Rezervler……..……10
1.1.5. Türkiye'de Mevcut Durum……11
1.1.5.1. Türkiyedeki krom cevherinin yörelere göre dağılımı…….....12
1.1.6. Krom Kaynakları……13
1.1.7. Kromun Çevreye ve Canlılara Etkileri…….....16
1.2. Krom Giderim Yöntemleri…….....18
1.2.1. İyon Değiştirme.....19
1.2.1.1. İyon Değiştirici Reçineler…….22
1.2.1.2. İyon değiştirici Reçinelerin Özellikleri ve Karakterizasyonu……..32
1.2.1.3. İyon Değiştirme Prosesi Teknikleri……..34
1.2.2. Su ve Atıksu Arıtımında Membran Prosesler……35
1.2.2.1. Membran filtrasyonu…….....36
1.2.2.2. Filtrasyon mekanizması…….....37
1.2.2.3. Membran prosesler……...39
1.2.2.4. Membran malzemeler……...41
1.2.3. Mikrofiltrasyon (MF)……44
1.2.3.1. MF Filtrasyon teknikleri……..45
1.2.3.2. MF Membran performansı……49
1.2.3.3. Akı azalma mekanizmaları……...50

1.2.3.4. MF Sistemlerde Direnç Modelleri……...…….55
1.2.3.5. Hibrit Membran Prosesler…….....58
1.3. İzotermler……60
1.3.1. Langmuir İzotermi……62
1.3.2. Freundlich İzotermi…….....63
1.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi…….64
1.3.4. Scatchard İzotermi……65
1.4. Adsorpsyon Kinetiği……...65
1.4.1. Pseudo-birinci derece kinetik……...…….66
1.4.2. Pseudo-ikinci-derece kinetik…….66
1.5. Sorpsiyon Termodinamiği…….....67
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI…….....69
2.1. Literatür Özetleri……69
2.1.1. İyon-değiştirici Reçinelerle İlgili Çalışmalar…….....69
2.1.2. Hibrit Sistemle İlgili Çalışmalar…….....76
2.1.3. Diğer Çalışmalar……79
2.2. Çalışmanın amacı……84
3. MATERYAL VE METOT……...85
3.1. Kullanılan Malzemelerin Tanıtımı……..85
3.1.1. Reçineler……....85
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar…….....85
3.1.3. Kullanılan Aletler……..88
3.2. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması……..88
3.3. Reçinelerle Cr(III) ve Cr(VI) Metallerinin Sorpsiyon Çalışmaları…….88
3.3.1. Metal Sorpsiyonuna Reçine Miktarının Etkisi……..88
3.3.2. Metal Sorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi…….....89
3.3.3. Metal Sorpsiyonuna pH'nın Etkisi……89
3.3.4. Metal Sorpsiyonuna Metal İyonu Konsantrasyonunun Etkisi…….....89
3.3.5. Metal Sorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi……...90
3.3.6. UV-visible Spektrometre İle Cr(VI) Tayini……..90
3.3.7. AAS ile Metal Ölçümü…….....91
3.4. Sorpsiyon-Mikrofiltrasyon Deneyleri…….91
3.4.1. Deneysel Sistem…….....92
3.4.1.1. Deney düzeneği çalışma esasları……92
3.4.1.2. Akı ve süzüntü oranı hesaplamaları…….....96

3.4.1.3. Membran kirlenme analizleri…….....96
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA……97
4.1. Sorpsiyon Üzerine Reçine Miktarının Etkisinin İncelenmesi……..……...97
4.2. Sorpsiyon Üzerine Temas Süresinin Etkisinin İncelenmesi……99
4.3. Sorpsiyon Üzerine pH Etkisinin İncelenmesi……101
4.4. Sorpsiyon Üzerine Metal Konsantrasyonu Etkisinin İncelenmesi……104
4.5. Sorpsiyon Üzerine Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi ve Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması…….....110
4.6. Sorpsiyon Prosesinde Kinetik Çalışma…….114
4.7. Hibrit Sistem Çalışmaları…….....122
4.7.1. Reçine miktarının Etkisi…….....122
4.7.2. pH'nın Etkisi…….....124
4.7.3. Basıncın Etkisi……...….....127
4.7.4. Membran kirlenme analizleri……..……131
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER……..137
6. KAYNAKLAR……140
ÖZGEÇMİŞ…….152

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Saf kromun görüntüsü	5
Şekil 1.2.	CrO_4^{2-}'nin yapısı	6
Şekil 1.3.	Kromun Eh-pH diyagramı	7
Şekil 1.4.	Cr(VI)'nın türlerinin dağılım diyagramı	8
Şekil 1.5.	Türkiye Krom Rezerlerinin Bölgelere Göre Dağılım Oranları	13
Şekil 1.6.	Kromun endüstriyel kullanımı	16
Şekil 1.7.	Metal tutulmasında kullanılan polimerik maddelerin sınıflandırılması	22
Şekil 1.8.	H^+ iyonlarını Na^+ iyonları ile değiştiren bir katyon değiştiricinin yapısı	23
Şekil 1.9.	Polistiren 3-sülfonik asit	24
Şekil 1.10.	Sülfonlanmış stiren-divinilbenzen kuvvetli asidik katyon değiştiricinin hücresel reçine boncuklarının (20-50 mesh) mikroskopik görüntüsü	24
Şekil 1.11.	Akrilik asit kopolimerizasyonundan elde edilen zayıf asit katyon değiştirici	25
Şekil 1.12.	Metakrilik asit kopolimerizasyonundan elde edilen zayıf asit katyon değiştirici	25
Şekil 1.13.	Polistiren bazlı anyon değiştiriciler	27
Şekil 1.14.	Kuaterner amonyum grubu içeren kuvvetli bazik akrilik reçine eldesi	28
Şekil 1.15.	Makrogözenekli kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinenin mikroskopik görüntüsü	29
Şekil 1.16.	Fonksiyonel grup ile metal iyonu arasında şelat kompleksi oluşumu	30
Şekil 1.17.	Membran Ayırma Mekanizması	38
Şekil 1.18.	Akı-basınç ilişkisi ve çapraz akış hızının etkisi	39
Şekil 1.19.	Gözenek boyutuna göre membran proseslerin uygulama aralıkları	40
Şekil 1.20.	Membran Malzeme Kesitlerinin Şematik Gösterimi	42
Şekil 1.21.	Üç Temel Membranın Yapı ve Ayırma Özellikleri	43
Şekil 1.22.	Klasik ve Çapraz Akış Filtrasyonda Akı Azalması ve Kek Kalınlığı Değişimi ((a) Klasik Filtrasyon, (b) Çapraz Akış Filtrasyon)	45
Şekil 1.23.	Çapraz Akış Filtrasyon Mekanizması	47
Şekil 1.24.	Membran Malzeme Üzerinde Tutulan Parçacıklara Etki Eden Kuvvetler	48
Şekil 1.25.	Bir Membran Kesitinde Kütle Taşınımına Karşı Koyan Dirençler	51
Şekil 1.26.	Konsantrasyon Polarizasyonunun Şematik Gösterimi	52

Şekil 1.27.	Akı azalmasının şematik gösterimi	54
Şekil 1.28.	Periyodik Olarak Temizlenen Membranlarda Akı Azalması	55
Şekil 1.29.	Jel tabaka oluşumu	57
Şekil 1.30.	Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi	61
Şekil 3.1.	Prozesstechnik GmbH pres masaüstü membran pilot sisteminin genel görünümü	93
Şekil 3.2.	Çalışmada Kullanılan Deney Düzeneği	95
Şekil 4.1.	Reçine miktarının metal sorpsiyonuna etkisi (a) Cr(III), (b) Cr(VI)	98
Şekil 4.2.	Zamanın metal sorpsiyonuna etkisi (a) Cr(III), (b) Cr(VI)	100
Şekil 4.3.	pH'nın metal sorpsiyonuna etkisi (a) Cr(III), (b) Cr(VI)	103
Şekil 4.4.	Reçinelerle Cr(III) sorpsiyonu	105
Şekil 4.5.	Reçinelerle Cr(VI) sorpsiyonu	106
Şekil 4.6.	Reçinelerle metal sorpsiyonunda sıcaklığa karşı dağılma katsayısının değişimi (a) Cr(III), (b) Cr(VI).	110
Şekil 4.7.	Cr(III)'ün Reçinelerle Pseudo-birinci derece sorpsiyon kinetiği	115
Şekil 4.8.	Cr(III)'ün Reçinelerle Pseudo- İkinci Derece Sorpsiyon Kinetiği	118
Şekil 4.9.	Cr(VI)'nın Reçinelerle Pseudo-birinci derece sorpsiyon kinetiği	120
Şekil 4.10.	Cr(VI)'nın Reçinelerle Pseudo- İkinci Derece Sorpsiyon Kinetiği	121
Şekil 4.11.	Reçine miktarı değiştirildiğinde, Cr(III) için akıya karşı zaman grafiği.	123
Şekil 4.12.	Cr(III) konsantrasyonu sabit tutularak reçine miktarının arttırılmasıyla yüzde alıkonmaya karşı zaman grafiği.	123
Şekil 4.13.	Reçine miktarı değiştirildiğinde, Cr(VI) için akıya karşı zaman grafiği	124
Şekil 4.14.	Cr(VI) konsantrasyonu sabit tutularak reçine miktarının arttırılmasıyla yüzde rejeksiyona karşı zaman grafiği.	124
Şekil 4.15.	pH değeri değiştirildiğinde, Cr(III) için akıya karşı zaman grafiği	125
Şekil 4.16.	pH'nın Cr(III) rejeksiyonuna etkisi.	125
Şekil 4.17.	pH değeri değiştirildiğinde, Cr(VI) için akıya karşı zaman grafiği.	126
Şekil 4.18.	pH'nın Cr(VI) rejeksiyonuna etkisi.	126
Şekil 4.19.	Transmembran basınçtaki değişimin Cr(III) akısına etkisi	127
Şekil 4.20.	Transmembran basınçtaki değişimin Cr(III) rejeksiyonuna etkisi	129
Şekil 4.21.	Transmembran basınçtaki değişimin Cr(VI) akısına etkisi	129

Şekil 4.22. Transmembran basınçtaki değişimin Cr(VI) rejeksiyonuna etkisi 130
Şekil 4.23. Cr(III) için farklı reçine miktarlarında t/V'ye karşı V grafiği. 131
Şekil 4.24. Cr(VI) için farklı reçine miktarlarında t/V'ye karşı V grafiği 131
Şekil 4.25. Cr(III) için farklı pH değerlerinde t/V'ye karşı V grafiği. 132
Şekil 4.26. Cr(VI) için farklı pH değerlerinde t/V'ye karşı V grafiği. 132
Şekil 4.27. Cr(III) için farklı transmembran basınç değerlerinde t/V'ye karşı V grafiği. 133
Şekil 4.28. Cr(VI) için farklı transmembran basınç değerlerinde t/V'ye karşı V grafiği. 133

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1.	Krom elementinin bazı özellikleri	5
Tablo 1.2.	Dünya Krom Cevheri Üretimi (1000 ton)	11
Tablo 1.3.	Atık sularında ağır metaller içeren başlıca endüstriler	15
Tablo 3.1.	Kullanılan iyon değiştiricilerin markaları ve üretici firmaları.	85
Tablo 3.2.	Deneylerde kullanılan katyon değiştirici reçinelerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	86
Tablo 3.3.	Deneylerde kullanılan anyon değiştirici reçinelerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	87
Tablo 4.1.	Reçinelerin Cr(III) iyonları sorpsiyonunda Freundlich, Langmuir, Scatchard ve D-R izoterm parametreleri	107
Tablo 4.2.	Reçinelerin Cr(VI) iyonları sorpsiyonunda Freundlich, Langmuir, Sactchard ve D-R izoterm parametreleri	108
Tablo 4.3.	Cr(III) metal iyonunun reçinelerle sorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler	112
Tablo 4.4.	Cr(VI) metal iyonunun reçinelerle sorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler	112
Tablo 4.5.	Cr(III)'nın Reçinelerle Sorpsiyonu için Hesaplanan Pseudo-Birinci Derece ve İkinci-derece kinetik modellerine ait parametreler	119
Tablo 4.6.	Cr(VI)'nın Reçinelerle Sorpsiyonu için Hesaplanan Pseudo-Birinci Derece ve İkinci-derece modelleri parametreleri	122
Tablo 4.7.	Reçine miktarı değişimi ile ilgili deneylere ait UKİ ve α değerleri	134
Tablo 4.8.	pH değişimi ile ilgili deneylere ait UKİ ve α değerleri	134
Tablo 4.9.	Basınç deneylerine ait UKİ ve α değerleri	135
Tablo 5.1.	Katyon ve anyon değiştirici reçinelerle Cr(III) ve Cr(VI) sorpsiyonunda verilen deney şartlarında % sorpsiyon değerleri (Sorpsiyon çalışmaları 0,04 g reçine ile yapılmıştır)	137

KISALTMALAR

ÇAMF : Çapraz Akış Mikrofiltrasyon

MF : Mikrofiltrasyon

UF : Ultrafiltrasyon

RO : Ters Osmoz

NF : Nanofiltrasyon

MWCO: Molecular Weight Cut-Off

M1: Membran muhafazası, her ikisi için:1812 spiral sarımlı membran; 0,27 m^2 ; max basınç: 40 bar, Ø10mm borulu seramik membran; 0,022 m^2 ; max pressure: 10 bar

M2: Düz tabaka membran diskler Ø75mm; 28 cm^2 için membran muhafazası

B1: Isıtma/soğutma ceketi ile besleme tankı , 5l kapasite

P1: Frekans dönüştürücü ile kontrol edilen diyafram pompası. Akış aralığı: 1,8 – 12 L/dk (= 15 – 100% ayarlama düğmesi üzerinde). Basınç aralığı: max. 40 bar

V1: Boşaltma valfi, pompa girişi

V2: Boşaltma valfi, pompa çıkışı

V3: M1 modülü için basınç ayarlama valfi

V4: M2 modülü için basınç ayarlama valfi

V5: Yaylı valf. Burada güvenlik valfi olarak düzenlenmiştir, belli bir basınç değeri aşıldığı zaman açılır. Gönderimden önce 40 bar basınca ayarlanmıştır.

V6: Hangi membran muhafazasının kullanılacağını seçmek için üç yollu valf

PI01 PI02: Basınç ölçer, 0 – 40bar, gliserin ile doldurulmuş

DPI01: M1 membran modülünün girişi ve çıkışı arasındaki diferansiyel basınç göstergesi

LI01: Besleme tankı seviye göstergesi

TI01: Sıcaklık göstergesi 0 – 100°C

UV: Ultraviyole

R^2: Korelasyon katsayısı

T: Sıcaklık, K

ΔG^o**:** Standart serbest enerji değişimi

ΔH^o**:** Standart entalpi değişimi

ΔS^o**:** Standart entropi değişimi

q_e**:** Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorblanan bileşen miktarı (mg adsorplanan bileşen/g adsorbent),

C_e**:** Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan adsorplanan bileşen konsantrasyonu (mg adsorplanan bileşen /l çözelti),

Q_0**:** Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan bileşen miktarı (mg adsorplanan bileşen /g adsorbent),

***b*:** Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabittir.

***x*:** Tutulan metal miktarı (mmol),

***m*:** Sorbentin miktarı (g),

***k*:** Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (adsorplayıcının adsorplama yeteneği),

***n*:** Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir (adsorplananın adsorplama eğilimi).

K_c **:** Denge sabiti,

C_{Ae}**:** Dengedeki katı faz konsantrasyonu (mg/l)'dur.

1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler ve sanayileşme bir yandan insanların yaşamlarını daha rahat sürdürmesine katkıda bulunurken, diğer yandan önemli çevre problemlerinin doğmasına neden olmaktadır. Giderek kirlenen su kaynaklarının korunması ve artan su kalitesi ihtiyacı deşarj standartlarının yükselmesine neden olmakta, buna paralel olarak klasik arıtma teknolojileri gerekli arıtım için yetersiz kalmaktadır. Özellikle klasik arıtım teknolojilerinin oldukça fazla yer kaplaması ve işletme zorlukları, bilim adamlarını diğer teknolojilere nazaran oldukça geri olan klasik arıtma teknolojileri yerine, daha elverişli ve ekonomik teknoloji arayışına itmektedir.

Çevrede ağır metal varlığının esas önemi, bu maddelerin hem insan hem de ekolojik yaşam açısından toksisitelerinden ileri gelmektedir. Ağır metaller, genel olarak özgül ağırlığı 5,0 ve daha fazla olan metalik elementler olarak tanımlanırlar ve doğal veya antropojenik orijinli olan en toksik inorganik kirleticilerdir. Ağır metallerin yüksek konsantrasyonları, bir kirletici kaynaktan yer altı suyu kaynaklarına, tarımsal ürünlere, insanlarla ve hayvanlarla direkt temas edebileceği herhangi bir şeye taşındığı zaman bir sağlık meselesi haline gelir (Lal ve Stewart 1994). Çevredeki kalıcılıkları, biyoakümülasyona uğramaları ve toksik etki göstermelerinden dolayı endüstriyel atıksulardan ağır metal giderimi, çevrenin korunması ve sürdürülebilirliği açısından oldukça önem arz eden bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Atıksularda ağır metal varlığı, kaynakları çok çeşitli olmakla beraber genellikle endüstriyel kullanımlardan ileri gelmektedir. Bununla beraber, pestisit kullanımlarına bağlı olarak tarımsal faaliyetler sonucu oluşan atıklarda da, ağır metallere rastlanabilmektedir. Madenlerin işletilmesi, cevherlerin çıkarılıp suyla temizlenmesi, çimento yapımı ve cam üretimi sırasında kullanılan sularda oldukça fazla miktarlarda ağır metallere rastlamak mümkündür. Petrokimya tesisleri, tekstil, deri sanayi, demir çelik üretimi, metal hazırlama, işleme ve galvanizleme, elektronik kaplama, akü ve pil imalatı, elektrik makine imalatı, motorlu motorsuz taşıt tamirhaneleri, otomobil imalat sanayi, tehlikeli atık bertaraf tesisi ve arazide depolama gibi sektörlerden çıkan atıksularda ağır metallerin biri veya birkaçı değişik

konsantrasyonlarda bulunabilmektedir (Mustafa ve ark. 1997, Ravindial 1997, Aggarwal ve ark. 1999, Daneshvar ve ark. 2002, Silva ve ark. 2006).

Dünyanın pek çok yerinde, özellikle kırsal ve endüstriyel alanlardan deşarj edilen atık sular tüm canlılar için çok zehirli ve tehlikeli olan kurşun, bakır, nikel, civa, arsenik, demir ve krom gibi ağır metaller içerirler. Ağır metallerin zehirleyici özellikleri ekosistemdeki tüm canlıları tehdit etmektedir. Bu elementleri eser miktarda da olsa içeren sular çeşitli faaliyetlerle besin zincirine girmekte ve zincirin ilk halkalarından itibaren küçük miktarlarda dahi, zincirin üst halkalarında yer alan canlılar ve özellikle insanlar için tehdit edici bir etki potansiyeline sahip olmaktadır (Mohan ve Pittman 2006). Bu nedenle bu atık suların ağır metal içeriklerinin, çevreye verilmeden önce çeşitli su standartlarına göre izin verilen değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir.

Çevrede incelenen toksik metaller arasında krom, özellikle Cr(III) ve Cr(VI) gibi türlerinin farklı toksisite değerlerine bağlı olarak farklı değerlendirildiği için tektir. Kurşun, arsenik, ve kadmiyum gibi diğer tüm elementler oksidasyon basamaklarından bağımsız olarak toplam konsantrasyonları dikkate alınarak giderildikleri halde krom için durum biraz farklıdır. Örneğin, Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Ajanı (USEPA), özütlenebilir krom içeriyorsa maddeleri tehlikeli atık olarak sınıflandırmakta fakat özütlenebilen kromun, Cr(VI) olmadığı ispatlanırsa o zaman o maddeleri sınıflandırmanın dışında tutmaktadır. Bu yüzden hekzavalent (6+) kromun trivalent (3+) kromdan kimyasal, toksikolojik ve epidomolojik kanıtlara dayanarak farklı yöntemlerle giderilmesi gerekmektedir. Cr(VI) hem güçlü bir epitel tahribatçısı hem de doğrulanmış bir insan kanserojen maddesidir (Wang ve ark. 2009). Ayrıca, Cr(VI) birçok bitki, sucul canlılar ve bakteriler için toksik etkiye sahiptir. Buna karşın, Cr(III) genellikle faydalı ve organik formda bilinen bir mikrobesindir (Saygi ve ark. 2008). Ancak, Cr(VI) ve Cr(III) kimyasal analizler sırasında birbirlerine dönüşürler ve bu davranış kromun varolan düzenlemeleri için problemler yaratmaktadır (Kimborough ve ark. 1999, Stoecker 1999, Anirudhan ve ark. 2009). Bu yüzden, Cr(VI) ve Cr(III)'ün çevreden elimine edilmesi ve özellikle de Cr(VI)'nın ekosisteme ve insan sağlığına zararlı etkisini önlemek için arıtılması gereklidir.

1.1. Krom

Krom, 1797 yılında Fransız kimyager Louis Vauquelin tarafından keşfedilmiştir. Bileşiklerinde birçok farklı renk bulunduğundan Yunanca'da renk anlamına gelen "chroma"dan esinlenerek krom olarak adlandırılmıştır. Yerkabuğunun % 0,037 - 0,040' ını krom tuzları oluşturmaktadır. Asıl krom madeni, $FeCr_2O_4$, ferik kromittir. Daha az yaygın olan kaynakları ise krokoyit ($PbCrO_4$) ve krom oksittir (Cr_2O_3) (Mohan ve Pittman 2006). Krom metali ısıya çok dayanıklıdır ve demirden daha yüksek sıcaklıklarda 1765°C'de ergir. Çok sert bir metal olup aşınmaz ve havadaki oksijen ile oksitlenmez, parlaklığını korur.

Krom 0'dan +6'ya kadar değişen yükseltgenme basamaklarında bulunabilmekle birlikte, daha çok 2+, 3+ ve 6+ yükseltgenme basamaklarında bulunur; ancak Cr(II) kararsızdır ve hidrolizi konusunda çok az bilgi mevcuttur. Cr(III)'ün hidrolizi ise karmaşıktır (Malamisve ark. 2009). Hidroliz sonucu tek çekirdekli türler ($CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_2^{+}$, $Cr(OH)_4^{-}$), yüksüz (nötr) türler ($Cr(OH)_3^{0}$) ve çok çekirdekli türler ($Cr_2(OH)_2$ ve $Cr_3(OH)_4^{5+}$) oluşur. Cr(VI)'nın hidrolizi sonucu ise sadece yüksüz ve anyonik türler (baskın olarak CrO_4^{2-}, $HCrO_4^{-}$ ve $Cr_2O_7^{2-}$) oluşur. Düşük pH ve yüksek krom derişimlerinde $Cr_2O_7^{2-}$ baskınken 6,5'dan yüksek pH'larda Cr(VI), CrO_4^{2-} şeklinde bulunur. Cr(VI) kuvvetli asitlerden sayılır, oksijen ve elektron verici (donör) ligandlarla nispeten dayanıklı kompleksler oluşturur (Galan ve ark. 2006, Mohanve Pittman 2006, Aroua ve ark. 2007, Baroni ve ark. 2008, Saygi ve ark. 2008, Anirudhan ve ark. 2009).

Cr(VI) bileşikleri sudaki yüksek çözünürlüğünden ve hareketliliğinden dolayı Cr(III)'den daha toksiktir (Palmer ve Puls 1994, Uysal ve Ar 2007). Bununla birlikte, Cr(III) çevre koşullarında kolay çözünmez ve dolayısıyla hareketsizdir. Cr(VI)'nın toprakta en çok çözünen, en hareketli ve en toksik formları kromat ve dikromattır. Aerobik şartlar altında Cr(VI) hızla Cr(III)'e indirgenir. Böylece, çözünmeyen trivalent hidroksilleri ve oksitleri oluşur (Ho ve Poddar 2001, Mohan ve Pittman 2006, Barkat ve ark. 2009). Bununla birlikte, Cr(III) ve Cr(VI)'nın biribirine dönüşümü, krom türlerinin, indirgenme yükseltgenme ajanlarının varlığı ve konsantrasyonu, indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının elektrokimyasal potansiyeli, çevre sıcaklığı, ışık, sorbentler, asit-baz reaksiyonları,

kompleksleştiriciler ve çökme reaksiyonları gibi birkaç faktörle kontrol edilir (Kimbrough ve ark. 1999).

Krom hem yararlı hem de zararlı özelliklere sahiptir. Cr(III) memeli metabolizması için gerekli olan bir iz elementtir. İnsülinle birlikte, kandaki şeker seviyesini düşürür ve diyabetlerin bazı durumlarını kontrol etmek için kullanılır. Aynı zamanda kandaki düşük (kötü) yoğunluktaki lipoproteinlerin (LDL) konsantrasyonunu azaltarak kandaki kolesterol seviyesini düşürür. Cr(III), bira mayası, karaciğer, peynir, tam buğday ekmekleri ve tahıllar, brokoli gibi çeşitli gıdalardan sağlanabilir. Kromun kas gelişime yardım ettiği de iddia edilmektedir (Mohan ve Pittman 2006).

Buna karşın, Cr(VI), diğer elementlerle kolayca reaksiyona girebilme özelliğinden dolayı tehlikelidir. Atıklardaki krom bileşikleri balıkların ve diğer akuatik canlıların yaşamına toksik etkiler yapar. Oldukça hareketli olan Cr(VI), canlılar için akut toksik, mutojenik ve kanserejonik olarak değerlendirilmektedir (Uysal ve Ar 2007). Cr(VI)'ya maruz kalınması, sindirim sistemi ve akciğerlerde kansere, mide bulantısına, ishale, kanamalara neden olabilir. İnsan derisi, karaciğer, böbrek ve solunum sistemi üzerinde de etkisi vardır. Bu yüzden, Cr(VI)'nın ekosisteme ve halk sağlığına zararlı etkisini önlemek için bu metalin çevreden elimine edilmesi ve atıksu deşarjından öncelikle arıtılması gereklidir (Stoecker 1999, Mohan ve Pittman 2006, Sarı ve Tuzen 2008, Gubta ve Babu 2009).

1.1.1. Kromun genel özellikleri

Yer kabuğunun doğal bileşenlerinden biri olan krom; metalurji, kimya ve refrakter sanayinin temel elementlerinden biridir. Krom metalinin ekonomik olarak üretilebildiği tek mineral ise kromittir. Kromit, mineralojik olarak spinel grubuna ait bir mineral olup, kübik sistemde kristallenir. Teorik formülü $FeCr_2O_4$ olmakla birlikte, doğada bulunan kromit mineralinin formülünde demir ile Mg veya Al yer değiştirebilir.

Kromit mineralinin bazı özellikleri Tablo 1.1'de, saf kromun görüntüsü ise Şekil 1.1.'de verilmiştir.

Tablo 1.1. Krom elementinin bazı özellikleri

Temel Özellikleri		Fiziksel Özellikleri	
İsim, sembol, Atom numarası	Krom, Cr, 24	Faz	Katı
Kimyasal Grup	Geçiş metalleri	Yoğunluk	7,15 g/cm^3
Grup, Periyot, blok	6, 4, d	Sıvının yoğunluğu	6,3 g/cm^3
Atom Ağırlığı	51,9961 g/mol	Erime noktası	2180 K (1907°C)
Elektron Konfigürasyonu	[Ar] $3d^5$ $4s^1$	Kaynama noktası	2944 K (2671°C)
Kristal yapısı	Cisim merkezli kübik	Ergime ısısı	21,0 kj/mol
Oksidasyon basamakları	6, 4, 3, 2 (kuvvetli asit oksit)	Buharlaşma ısısı	339,5 kj/mol
Elektronegatiflik	1,66 (Pauling ölçeği)	Molar ısı kapasitesi (25°C)	23,35 j/mol.K
İyonlaşma enerjisi	1.İE: 652,9 kj/mol 2.İE: 1590,6 kj/mol 3.İE: 2987 kj/mol	Elektriksel direnci (20°C)	125 nΩ.m
Atom yarıçapı	140 pm	Isı iletkenlik katsayısı (300 K)	93,9 W/m.K
Kovalent yarıçap	127 pm	Isı genleşme katsayısı (25°C)	4,9 µ/K



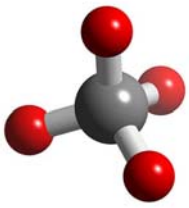
Şekil 1.1. Saf kromun görüntüsü

Krom cevherinin kimyasal bileşimi cevherin sanayideki kullanım alanlarını belirlemektedir. Kimyasal analizlerde %SiO_2, Cr_2O_3, Al_2O_3 miktarları ve Cr/Fe oranı

çok belirleyici olmaktadır. Kromit mineralinin doğada bilinen en yüksek Cr_2O_3 içeriği ise % 68'dir.

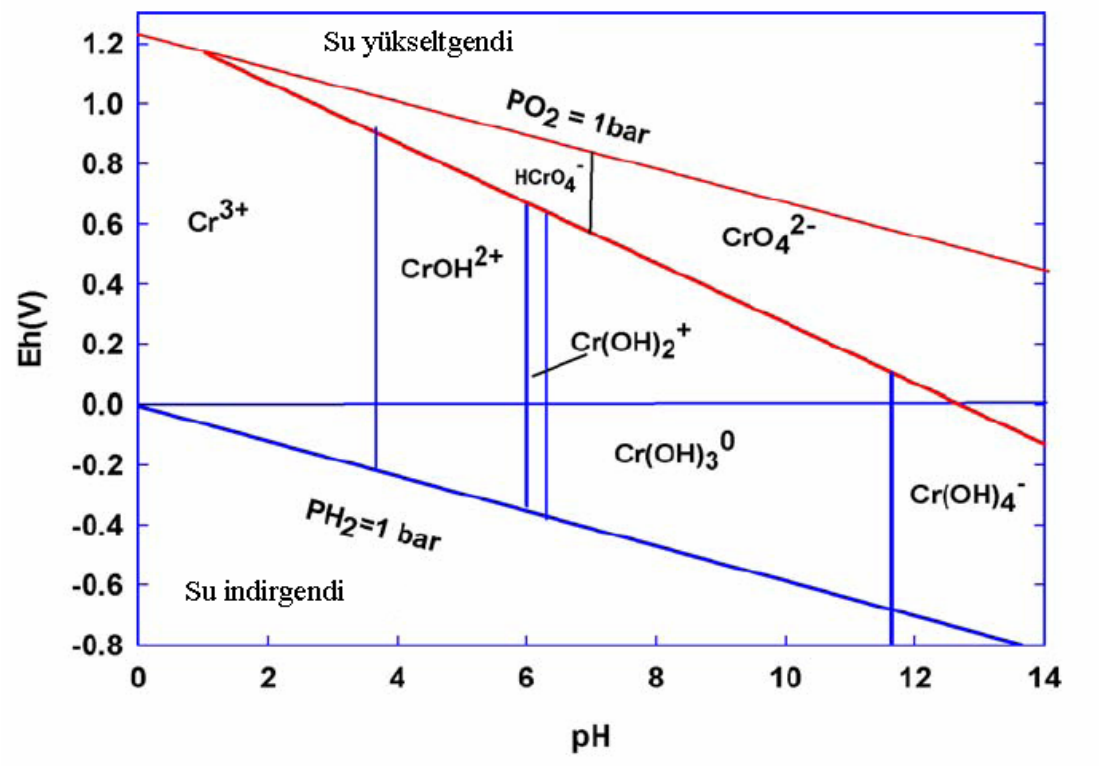
1.1.2 Kromun kimyası

Krom dünyada en çok bulunan (yaklaşık 122 ppm) 21. element ve 6. geçiş metalidir (Şekil 1.2.). Başlıca krom cevheri olan demir(3) kromit ($FeCr_2O_4$) daha çok Güney Afrika (dünya rezervlerinin %96'sı), Rusya ve Filipinler'de bulunur. Daha az yaygın olan kaynakları arasında krokoyit ($PbCrO_4$) ve krom oksit (Cr_2O_3) bulunur. Değerli taşlardan olan zümrüt ve yakut, renklerini krom zerrelerinden alırlar.



Şekil 1.2. CrO_4^{2-}'nin yapısı
(http://www.3dchem.com/inorganicmolecule.asp?id=219)

Şekil 1.3.'deki redoks potansiyeli Eh–pH diyagramı, denge verilerini gösterir ve belirtilen Eh ve pH aralıklarında bulunan farklı yükseltgenme basamaklarını ve kimyasal yapıları belirtmektedir. İndirgenme koşullarında termodinamik açıdan en kararlı yükseltgenme basamağı Cr(III)'dür. Cr(VI) belirli zaman aralıklarında kararlı kalabilmektedir. pH<3,0 olduğu durumda Cr(III) baskındır. pH>3,5 iken Cr(III)'ün hidroliziyle Cr(III) hidroksit türleri ($CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_2^{+}$, $Cr(OH)_3^{0}$ ve $Cr(OH)_4^{-}$) oluşur. $Cr(OH)_3^{0}$ amorf çökelti şeklinde oluşan tek katı türdür. Cr(VI), pH'a bağlı olarak kromik asitin (H_2CrO_4) tuzları olan hidrojen kromat iyonu ($HCrO_4^{-}$) ve

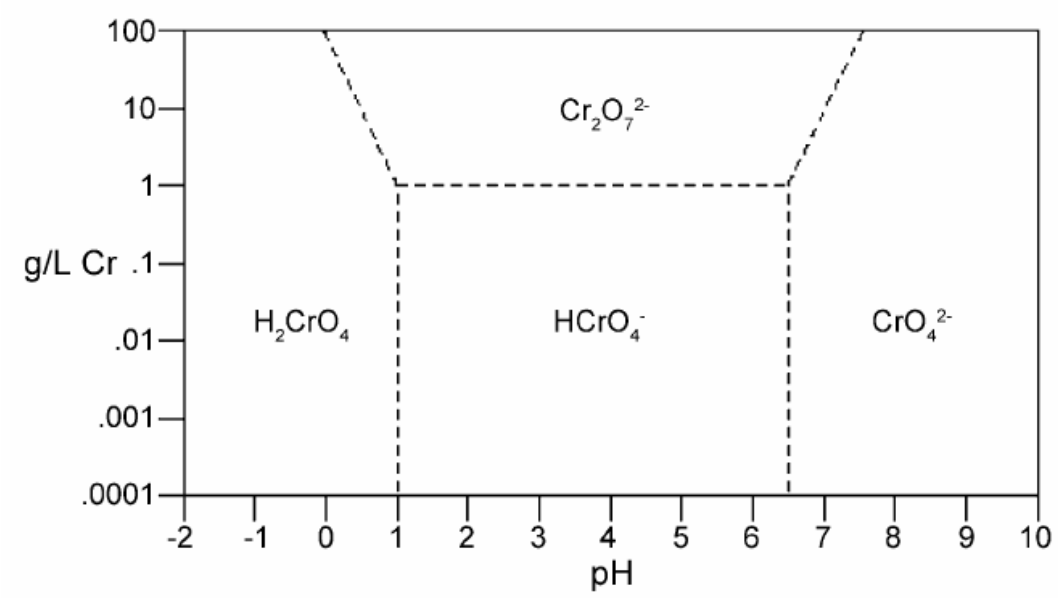


Şekil 1.3. Kromun Eh-pH diyagramı (Mohan, 2006)

kromat iyonu (CrO_4^{2-}) şeklinde bulunur. H_2CrO_4 pH<1,0 olduğu durumlarda baskınken; $HCrO_4^-$, pH 1,0 ile 6,0 arasında, CrO_4^{2-} ise pH'ın 6,0'dan yüksek olduğu durumlarda etkindir (Şekil 1.4). Dikromat iyonu ($Cr_2O_7^{2-}$), iki tane $HCrO_4^-$'dan bir su molekülünün ayrılmasıyla, krom derişiminin yaklaşık olarak 1,0 g/L'yi geçtiği durumlarda ortaya çıkar (Palmer ve Puls 1994, Zhao ve Smith 1998, Mohan ve Pittman 2006, Saha ve ark. 2004, Neagu 2009). Krom sulu çözeltilerde ortamın pH'sına ve metal konsantrasyonuna bağlı olarak çeşitli şekillerde bulunabilir. Bunlar aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir.

$H_2CrO_4 \rightarrow H^+ + HCrO_4^-$	log K (25°C) = -0,8	(i)
$HCrO_4^- \rightarrow H^+ + CrO_4^{2-}$	log K (25°C) = -6,5	(ii)
$2HCr_2O_7^- \rightarrow Cr_2O_7^{-2} + H_2O$	log K (25°C) = 1,52	(iii)
$HCr_2O_7^- \rightarrow H^+ + Cr_2O_7^{2-}$	log K (25°C) = 0,07	(iv)

Eşitlik (i) ortamın pH'sından pH 2,0-5,0 aralığında bağımsızdır ve yalnızca toplam krom konsantrasyonuna bağımlıdır. pH=2,0 iken bikromat iyonu etkin iken pH=8,0 olduğunda kromat iyonu yüksek oranda etkin ve kararlıdır.



Şekil 1.4. Cr(VI) türlerinin dağılım diyagramı

Cr(III); [Cr^{3+}, $Cr(OH)^{2+}$] katyonları halinde asidik çözeltilerde bulunur. Oysa alkali çözeltilerde hidroksitleri halinde çöker. Cr(VI); [CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$ $HCrO_4^-$] anyonları şeklinde çözünür ve yükseltgeme gücü pH'nın fonksiyonu olarak değişkenlik gösterir (Saha ve ark. 2004). Cr(VI)/Cr(III) için standart indırgenme potansiyeli redoks etkileşimi pH'nın negatif olduğu durumda Cr(VI)'nın stabilizasyonu alkali çözeltinin hidrojen konsantrasyonuyla ilgilidir ve indirgenme potansiyeli E°= -0,13 V'dur. Asidik ortamda Cr(VI)/Cr(III) için standart indirgenme potansiyeli indirgenme etkileşiminde Cr(III) üretilmesinden dolayı oldukça pozitiftir ve indirgenme potansiyeli E° = +0,12 V'dur.

$CrO_4^{2-} + 4H_20 + 3e^- \rightarrow Cr(OH)^{2+} + 6OH^-$ (E° = -0,13 V, pH = 14) (i)

$HCrO_4^- + 7H^+ + 3e^- \rightarrow Cr^{+3} + 4H_2O$ (E° = +1,21 V, pH = 1) (ii)

Cr(VI); kromat (CrO_4^{2-}), dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$) veya krom trioksit (CrO_3) olarak bulunur. Sadece bir Cr(III) bileşiği olan Cr_2O_3, bir oksittir, bu yüzden krom için oksijenin görevi, indirgenme/yükseltgenme prosesine merkez olmaktır. Verilen krom türleri ve diğer kimyasal ajanlar arasındaki redoks reaksiyonları, ajanların elektron alma veya verme kapasiteleri ile yürütülür ve bu yüzden oksijen kaynakları olarak görev yaparlar. Kromun yükseltgenmesi için, oksijenden elektron alması gerekirken, indirgenme elektron verilerek gerçekleştirilir. Yaygın şekilde kullanılan hekzavalent krom yanlış bir terimdir çünkü Cr(VI), Cr(III) gibi serbest bir katyon olarak yer almaz. Gerçekte de, tüm Cr(VI) türleri oksitler olduğundan, hekzavalent katyondan daha çok divalent anyon olarak görev yaparlar (Sengupta ve Clifford 1986, Kimborough ve ark. 1999, Rivero ve ark. 2004).

1.1.3. Krom maden yatakları

Krom yataklarının içinde bulunduğu ultrabazik-bazik kayaç toplulukları köken, jeolojik konum, mineroloji, doku, v.b. özellikleri yönüyle başlıca üç tipe ayrılırlar:

1.1.3.1. Bushveld tipi maden yatakları

Güney Afrika, Stilwater (ABD) gibi duyarlı kıtasal bölgelerde (kraton) bulunan stratiform sokulumlara bağlı krom yatakları : Büyük boyutlu, kilometrelerce devamlılık gösteren tabakalı yataklanmalardır. Yapısal olarak büyük bir karmaşıklık sergilemezler. Küçük tane boylu, düzgün kristal şekilli, Cr/Fe oranı düşük ve yüksek demirli cevher içerirler.

1.1.3.2. Alpin tipi maden yatakları

Daha çok Alp dağ oluşum kuşakları boyunca görülmeleri nedeniyle Alpin tip diye anılan ultrabazik-bazik kayaç topluluklarına (ofiyolit istifi) bağlı krom yatakları (podiform tip): bunlar mercek veya düzensiz şekilli, genelde küçük boyutlu,

karmaşık yapısal ilişkiler sergileyen yataklardır. İri tane boylu düzensiz kristal şekilli, Cr/Fe oranı yüksek ve yüksek kromlu cevher içerirler.

1.1.3.3. Ultrabazik-bazik kayaç tipi maden yatakları

Üçüncü tip olarak gruplandırılan; eşmerkezli bir iç düzene sahip konsantrik ultrabazik-bazik kayaç topluluklarına bağlı krom yatakları: Bunların bugün için ekonomik önemi yoktur. Genellikle Alaska'da görülen bu tip yataklardan üretim yapılmamaktadır. Bununla birlikte ABD'de, bu kromitlerin zenginleştirilmesi testleri ve bunların ekonomikliği konusundaçalışmalar yapıldığı bilinmektedir. Bu tip yataklar genellikle yüksek demirli krom cevheri içerir (http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/metalmad/oik637.pdf).

1.1.4. Dünyada mevcut durum ve rezervler

Dünya krom rezervlerine ilişkin bilgiler ile bazı ülkelerin 2001-2003 yıllarına ait üretimleri Tablo 1.2.'de sunulmuştur. Buna göre, 1999 rakamlarıyla dünya krom cevheri rezervleri; satılabilir derecede cevher olarak (%45 Cr_2O_3) 3.700.000.000 ton, rezerv bazı olarak 7.600.000.000 ton olmak üzere toplam 11,3 milyar tondur. Bu rezervin ülkelere göre dağılımı Tablo 1.2.'de verilmektedir. Bu tablodan görüleceği gibi, krom cevheri rezervlerinin dünya üzerindeki dağılımında büyük bir düzensizlik ve dengesizlik vardır.

Bilinen rezervlerin %75'i Güney Afrika Cumhuriyeti, %9'u Zimbabwe ve %7'si Kazakistan'da ve ancak %9'u diğer 27 dolayında ülkede bulunmaktadır (Tablo 1.2.). Dünya krom üreticisi ülkeler göz önüne alındığında, bu üç ülke dışında kalan ülkelerde bulunan rezervlerin nispeten küçük rezervler olduğu bilinmektedir. Bir genelleme yapmak gerekirse; büyük rezervler genelde stratiform tipteki yataklarda (Güney Afrika, Zimbabwe ve Finlandiya), küçük rezervler ise Alpin tip yataklarda bulunmaktadır.

Tablo 1.2. Dünya Krom Cevheri Üretimi (1000 ton)

DÜNYA KROM ÜRETİCİLERİ			
ÜLKE	**2001**	**2002**	**2003**
	Krom maden cevheri ve konsantresi ('000 ton olarak)		
Brezilya	300	200	300
Finlandiya	575	566	549
Hindistan	1549	3066	3199
Kazakistan	2046	2370	2928
Güney Afrika	5502	6436	7405
Türkiye	455	326	229
Zimbabve	723	726	666
Diğer Ülkeler	850	807	1124
Dünya Toplam	12000	14500	16400

Kaynak : *World Mineral Production. 1999-2003.*

1.1.5. Türkiye'de mevcut durum

Dünyadaki sayılı krom üreticisi ülkeler arasında yer alan Türkiye ham cevher, ferrokrom ve krom kimyasalları ihracatından önemli döviz geliri sağlamaktadır. Son yıllarda metalurji, kimya ve refrakter sanayiinin krom cevheri talebi 450.000 tona ulaşmıştır. Ham cevherin iç piyasadaki artan tüketiminin yanı sıra önemli miktarda parça ve konsantre cevher dış satımı da yapılmaktadır.

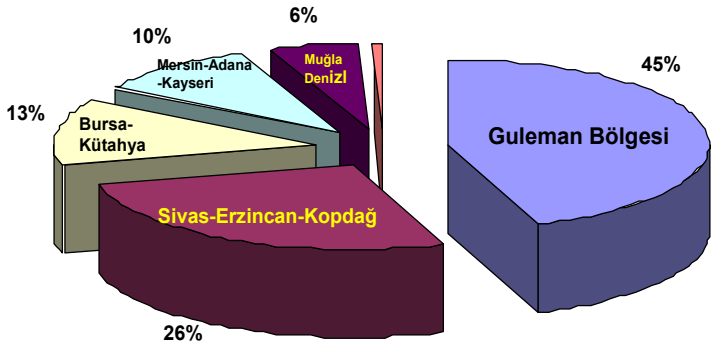
Buna karşılık Alpin tip krom yatakları olarak adlandırılan ülkemiz krom yataklarının düzensizlikleri nedeniyle, bilinen rezervler yıllık üretime göre yetersiz kalmaktadırlar. Gerek yerli sanayinin hammadde güvenliğini sağlamak ve gerekse artan dış talebi karşılamak için, bir yandan bilinen yatakların rezervlerinin geliştirilmesi, bir yandan da yeni cevher potansiyelleri bulmak amacıyla yeni sahaların aranması büyük önem taşımaktadır (http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/metalmad/oik637.pdf).

1.1.5.1. Türkiyedeki krom cevherinin yörelere göre dağılımı

Türkiye'de krom yatakları belirgin bir dağılım düzeni göstermeksizin ultrabazik kayaçlar içinde ülke geneline yayılmış durumdadır. Türkiye'de 800 kadar tek veya grup halinde krom yatağı ve krom cevheri olduğu bilinmektedir.

Coğrafî yönden krom yataklarının dağılımını 6 bölgede toplamak mümkündür. Bunlar nispî önem sırasına göre şöyle verilebilir:

1- **Guleman (Elazığ Yöresi):** Batı Kef (6,8 milyon ton, %33), Doğu Kef (500.000 ton, %40-45), Sori Ocakları (2,5 milyon ton, %42-48), Kapin (700.000 ton, %43-47)
2- **Fethiye-Köyceğiz-Denizli Yöresi:** Karaismailler (800.000 ton, %30-38), Üzümlü-Sazlı 100.000 ton, %36), Biticealan (102.000 ton, %44-48), Kazandere (236.000 ton, %37,5), Kandak (100.000 ton, %40-46).
3- **Bursa-Kütahya-Eskişehir Yöresi:** Harmancık-Başalan (163.000 ton, %20), Ömeraltı-Kınalıbatak (100.000 ton, %23), Miran-Hudut-Koca Ocaklar (120.000 ton, %43), Orhaneli-Karıncalı (40.000 ton, %5-30), Büyükorhan-Kırocak (277.000 ton, %10-18), Kömürlük (53.000 ton, %15-40), Eskişehir-Karacaören (35.000 ton, %15-45), Eskişehir-Karaburhan (1.800.000 ton, %22-26), Kavak Kromları (1 milyon ton, %30-45).
4- **Mersin-Adana-Kayseri Yöresi:** Adana-Aladağ (198 milyon ton ,%5,60), Kayseri-Pınarbaşı-Dedeman 9 no'lu Ocak (490.000 ton, %20-30-Tarla Ocak 300.000 ton, %10-20)
5- **Sivas-Erzincan-Kopdağ Yöresi:** Sivas-Kangal-Karanlıkdere, (2,3 milyon ton, %5-15), Karadere (55.000 ton, %43-44), Erzincan-Kopdağ (3,6 milyon ton, %38-54)
6- **İskenderun-Kahramanmaraş Yöresi:** Hatay-Kızıldağ (117.000 ton, %34-44)



Şekil 1.5. Türkiye Krom Rezerlerinin Bölgelere Göre Dağılım Oranları

Bu altı bölgenin dışında da dağınık bazı krom yataklarının bulunduğu bilinmektedir.

Konya: Çumra (Sudurköy, Küçükören) yatağı, %35 Cr_2O_3 , 2.000 ton görünür, 1.000 ton muhtemel rezerv.
Malatya: Hekimhan - Bıcır yatağı, %42 Cr_2O_3. Rezerv 29.760 ton görünür, 140.000 ton muhtemel.
Tokat: Yeşilyurt, Artova ilçelerinde 30' a yakın ocak var. Artova ilçesi Salur ocağı %20 Cr_2O_3 , rezerv 265.000 ton.
Antalya: Hurmalı, Küçükcankurtaran, Akbükü (Koztepe) yatakları, %40-44 Cr_2O_3, rezerv bilinmiyor, geçmişte 71.450 ton üretim yapılmış.

1.1.6. Krom kaynakları

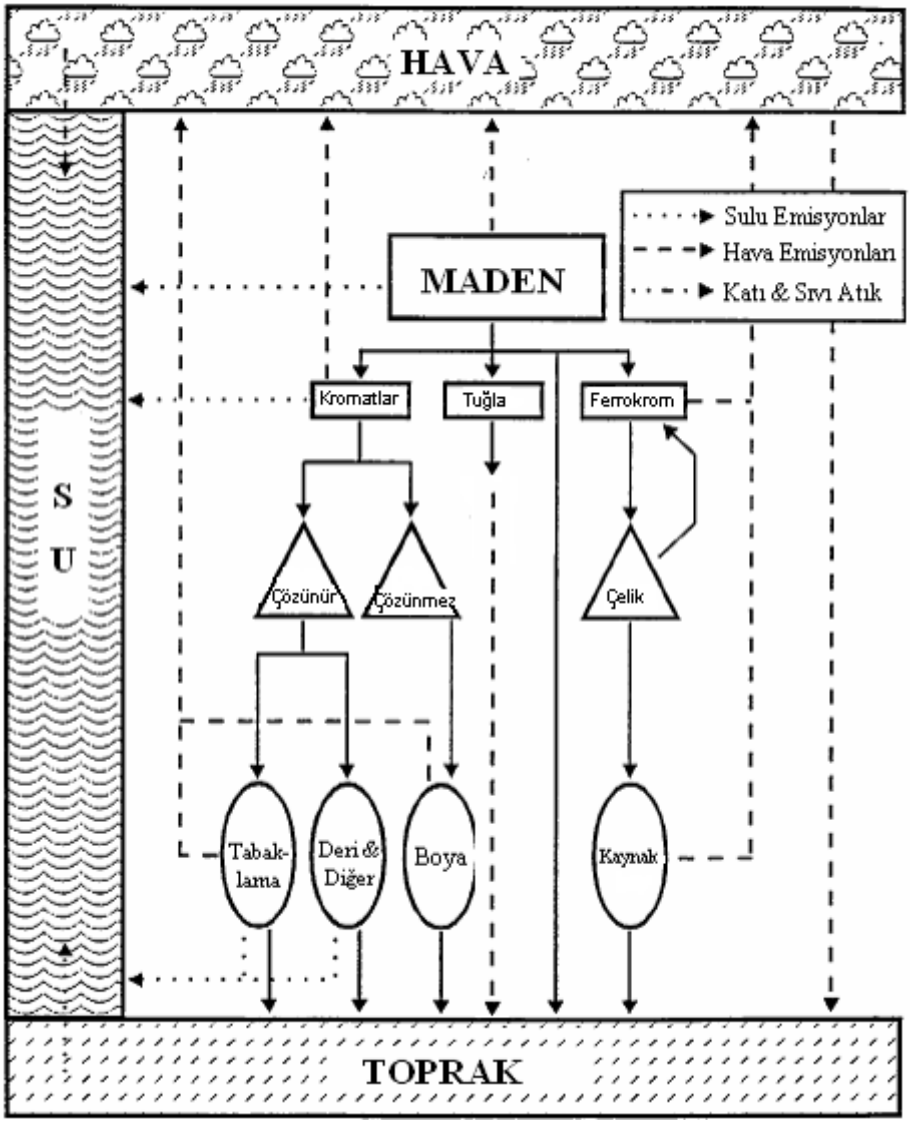
Kromun belirtilen doğal kaynakları da bulunurken Cr(III)'ün hemen hemen hepsinin, Cr(VI)'nın ise büyük bir kısmının kaynağı endüstriyel aktivitelerdir. Kromun endüstriyel kullanım akışı kromit olarak (genellikle demir kromit ($FeO.Cr_2O_3$)) madenlerden çıkarılışıyla başlar. Kromit cevherlerinin direkt kullanımları olsa da, bilhassa ateşe dayanıklı tuğla üretiminde kullanılmaktadır ve krom cevherinin çok büyük bir çoğunluğu yükseltgenmiş veya indirgenmiş olarak bulunur (Kimbrough ve ark. 1999).

Dünya krom cevheri tüketiminin %79'u metalurji, %13'ü kimya, %9'u refrakter sanayilerinde kullanılmaktadır. Sanayideki kullanım alanları kimyasal bileşim ve fiziksel özelliklerine göre sınırlı olmakla beraber, teknolojideki gelişmeler kimyasal bileşim ve fiziksel özelliklerden kaynaklanan sınırlamaları daha esnek hale getirmiştir. Krom ve diğer ağır metallerce zengin atık su üreten endüstriyel işlemler Tablo 1.2.'de verilmiştir. Krom bileşenleri elektrikle kaplamada, metal cilalamada, magnetik şeritlerde, renk veren maddelerde, deri tabaklamada, tahta korumada, kimyasal üretimde, pirinçte, elektriksel ve elektronik cihazlarda, katalizde v.b. alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Daneshvar ve ark. 2002, Mohan ve Pittman 2006). Krom cevherinin kimyasal bileşimi, cevherin sanayideki kullanım alanlarını belirlemektedir. Metalurji sanayinde krom; ferrokrom, ferro-siliko-krom, krom bileşikleri, ekzotermik krom katkıları, diğer krom alaşımları ve krom metali şeklinde tüketilir. Son yıllarda metalurji sanayinde kullanılan kromun (krom demir alaşımları ve krom metalinin) yaklaşık %95'i ferrokrom şeklindedir. Ferrokromun %90'ı başlıca paslanmaz ve ısıya dirençli çelik yapımında kullanılmaktadır. Paslanmaz çelikler %12-40 arasında krom içerir. Krom, çeliğe başlıca yüksek karbonlu ferrokrom şeklinde ilave edilir. Bu özelliği nedeniyle krom, savunma, sanayinin vazgeçilmez hammaddelerinden biridir ve bu açıdan stratejik öneme sahiptir. Konvansiyonel silahların üretimi dışında otomotiv, gemi, denizaltı ve uçak sanayi gibi birçok sektörlerde krom alaşımlı çelikler yaygın olarak kullanılmaktadır. Refrakter alanda ise çok geniş kullanıma sahip olan krom cevheri, kimya endüstrisinde; renk maddesi, deri tabaklama işleminde ve kuru pil imalinde kullanılır. Sınırlı miktarda da döküm sanayinde kullanılmaktadır.

Kromit cevheri indirgeme ajanı olarak alüminyum, silikon veya karbon kullanan çeşitli metotlar yoluyla indirgenebilmektedir. İndirgenen bu malzemeler krom alaşımları ve krom alum ($NH_4Cr(SO_4)_2.12H_2O$) üretiminde kullanılmaktadır. Kromun endüstriyel kullanımı Şekil 1.6.'da özetlenmiştir (Kimbrough ve Pittman 1999).

Tablo 1.3. Atık sularında ağır metaller içeren başlıca endüstriler (Mohan 2006)

Endüstri kaynağı	**Al**	**Zn**	**As**	**Sn**	**Ag**	**Sb**	**Cd**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**Hg**	**Mn**	**Pb**	**Ni**	**Bi**
Otomobil		X		X			X	X		X			X	X	
Petrol arıtımı		X	X					X	X	X			X	X	
Kâğıt hamuru ve kâğıt		X						X	X		X		X	X	
Tekstil								X							
Çelik		X	X			X	X	X		X			X	X	
Organik kimyasallar	X	X	X	X			X	X		X	X		X		
İnorganik kimyasallar	X	X	X				X	X		X	X		X		
Gübre	X	X	X				X	X	X	X	X	X	X	X	
Plastik ve sentetikler										X					
Deri tabaklama ve cilalama								X							
Çelik elektrik santrali		X						X							
Madencilik			X				X		X		X	X	X		
Asit maden ocağı atık suyu	X	X							X	X		X			
Metal kaplama		X					X	X	X						
Cam			X												
Nükleer güç															X
Kömür ve benzin											X		X		X



Şekil 1.6. Kromun endüstriyel kullanımı (Kimbrough ve Pittman 1999)

1.1.7. Kromun çevreye ve canlılara etkileri

Daha önce belirttiğimiz gibi ağır metallerden biri olan krom, trivalent (3+) krom ve hekzavalent (6+) krom halinde bulunur. Kromun bu farklı oksidasyon basamaklarına bağlı olarak hem yararlı hem de zararlı özellikleri vardır (Mustafa ve ark. 1997, Mohan ve Pittman 2006, Wu ve ark. 2008, Wang ve ark. 2009). Kromla temas üç yolla olur: deriden absorpsiyon yoluyla, yemek yoluyla ve solunum yoluyla (Sarı ve Tuzen 2008). Cr(VI) ve Cr(III) arasındaki farklar şunlardır: Cr(VI) çok

güçlü bir yükseltgen olabilirken Cr(III) değildir; ayrıca kromat iyonu, Cr(III)'den kat kat fazla hızlarda hücre zarlarından geçebilir (Kimborough ve Pittman 1999).

Cr(VI) bileşikleri, sudaki yüksek çözünürlükleri ve hareketlilikleri nedeniyle Cr(III)'e nazaran çok daha zehirlidir. Diğer yandan Cr(III) çevre koşullarında çözünür ve dolayısıyla da hareketli değildir. Atıklardaki krom bileşikleri balıkların ve diğer akuatik canlıların yaşamına toksik etkiler yapar. Diğer elementlerle reaksiyona girebilmesi de hekzavalent kromu sağlık için bir tehdit haline getirmektedir.

Cr(VI)'nın en sık rapor edilen insan sağlığına etkisi, deri ülseri ve alerjik hassasiyet (egzama gibi) şeklinde ortaya çıkan deri tahribatıdır. Krom, genel olarak, nikelden sonra deri alerjisine en fazla neden olan ikinci alerjen olarak kabul edilir. Yine Cr(VI)'ya maruz kalınması, sindirim sistemi ve akciğerlerde kansere, mide bulantısına, ishale ve kanamalara neden olabilir. Cr(VI)'nın deri yoluyla kan dolaşımı sistemine absorpsiyonu rapor edilmesine karşın bildirilen sağlık etkileri nadir olduğu için geniş bir şekilde araştırılmamıştır. Cr(VI) kan dolaşımı sistemine absorbe olduktan sonra indirgeme ajanı gibi davranan glutatiyon ve askorbat gibi çeşitli antioksidanlar sayesinde hızlı bir şekilde Cr(III)'e indirgenir. Akciğer yoluyla kan dolaşımına giren krom böbrekler ve karaciğer vasıtasıyla dışarı atılır. Ancak, büyük miktarlardaki krom veya uzun süre Cr(VI)'ya maruz kalınması karaciğer ve böbreklerin tahribine yol açabilir. Böbrek hasarı hayvan deneylerinde de gözlenmiştir. Cr(VI)'nın sadece suda çözünmeyen tiplerinin ve $CaCrO_4$'tan daha az çözünebilen kromatlarının kanserojen olduğu rapor edilmiştir. Bu alandaki çalışmalar halen devam etmektedir.

Cr(III) ise memelilerin metabolizması için gerekli olan az rastlanan bir elementtir. İnsüline ek olarak kandaki glikoz seviyesinin düşürülmesinden sorumludur. Ayrıca belirli diyabet vakalarının kontrolünde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, düşük yoğunluklu lipoproteinin (kötü kolesterol–LDL) derişimini azaltarak kandaki kolesterol seviyesini düşürdüğü bulunmuştur. Cr(III); bira mayası, karaciğer, peynir, tam tahıllı ekmek, tahıl ve brokoli gibi çeşitli gıdalardan temin edilir. Kromun kas gelişimini de desteklediği iddia edilmektedir. Gerçekte, vücut geliştirenler perhizlerinde yaygın olarak krom pikolinat (en çözünür şekli) içeren gıdalar kullanmaktadırlar (Aroua ve ark. 2007).

1.2. Krom giderim yöntemleri

Su ve atık sudan krom gidermek için çeşitli arıtım teknolojileri geliştirilmiştir. Yaygın olarak kullanılan yöntemler: kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membranla ayırma (Fournier-Salaiin ve Vauclair 2002), ultrafiltrasyon, yüzdürme, elektrikle pıhtılaştırma, çözücüyle özütleme, tortulaştırma, çöktürme, elektrokimyasal çöktürme, toprak yıkama, elektro kinetik özütleme, bitkisel ıslah, indirgeme, ters ozmoz, diyaliz/elektrodiyaliz, adsorpsiyon/süzme, buharlaştırma, çimentolama, seyreltme, hava ile sıyırma, buharla sıyırma, yumaklaştırma ve şelatlama şeklinde sıralanabilir (Mustafa ve ark. 1997, Silva ve ark. 2006, Anirudhan ve ark. 2009). Kimyasal çöktürme, geleneksel olarak en çok kullanılan yöntemdir. Kullanılan diğer çöktürme işlemleri arasında hidroksitle çöktürme, sülfitle çöktürme, karbonatla çöktürme ve fosfatla çöktürme bulunmaktadır. Bununla birlikte, çöktürmenin dezavantajları; önemli miktarda sulu çamur oluşturması, oluşan bu zehirli çamurun katı atık sahasından giderimi için artan maliyet ve en önemlisi uzun süreli çevresel sonuçlardır.

İyon değiştirme yöntemi ise, sulu sistemlerde kimyasal türlerin taşınımını düzenleyen birçok su ve atıksu arıtım sistemleri için yaygın bir arıtım metodu olarak düşünülmektedir. Özellikle kromun su ve atıksulardan arıtımı için kullanılan en etkili yöntemlerden birisidir. İyon değiştirme metodunun özellikle kimyasal çöktürme işlemine göre avantajları ise şöyle sıralanabilir: metalin geri kazanımı, seçicilik, az miktarda çamur üretimi ve deşarj şartnamesinde yer alan özellikleri sağlayabilmesi. Sentetik reçinelerin kullanılmasıyla gerçekleştirilen iyon değişimi, birçok su arıtma prosesinde anorganik kirleticilerin uzaklaştırılması için tercih edilen bir yöntemdir (Rengaraj ve ark. 2001).

Membran prosesler, ileri su ve atıksu arıtım sistemleri grubunda yer almaktadır. Teknolojik olarak bu prosesler, istenilen çıkış suyu kalitesini sağlamakla birlikte; farklı ayırma prensipleri ve mekanizmalarına sahip çok sayıda membran prosesin geliştirilmesi ve bunların partiküllerden moleküllere kadar çok sayıda maddenin su ortamından ayrılmasında çok özel problemlere çözümler getirmesi nedeniyle, günümüzde su ve atıksu arıtımı konusunda çok önemli bir konuma gelmiş bulunmaktadır. 30-40 yıl öncesine kadar membran prosesler, su ve atıksuların

arıtılmasında önemli bir uygulama alanına sahip değil iken; günümüzde, değişik kirleticiler için farklı membran prosesleri uygulanmakta, bu proseslerin uygulama alanlarının geliştirilmesi çalışmaları halen devam etmektedir. Bu prosesler, katı-sıvı ayırımında ve organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde oldukça etkili bir şekilde işletilebilmektedir (Zhou ve Smith 2002).

Krom iyonunun sulu ortamlardan membran prosesler kullanılarak uzaklaştırılmasında, yaygın olarak, ters osmoz (RO), nanofiltrasyon (NF), elektrodiyaliz (ED) ve misel büyütmeli ultrafiltrasyon (MBUF) prosesleri kullanılmakta; ancak mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) membranlar ile ağır metallerin su ortamından giderimi sağlanamamaktadır (Yurlova ve ark. 2002, Mavrov ve ark. 2004). Son yıllarda yapılan çalışmalarda, düşük basınç seviyelerinde işletilebilmeleri sebebiyle kolaylık ve ekonomiklik sağlayan MF ve UF proseslerinin, geleneksel arıtma prosesleri ile birleştirilerek hibrit uygulamalar şeklinde atıksulardan çözünmüş maddelerin ve safsızlıkların gideriminde uygulanabilecekleri görülmüştür. Bu hibrit proseslerden dikkat çekici olanlarının başında MF/UF-sorbent prosesi gelmektedir (Ritchie ve Bhattacharyya 2002, Danis 2005, Basar ve ark. 2006). Bu sistem, sorpsiyon ve membran arıtma proseslerinin yararlı yönlerini birleştiren hibrit bir sistemdir. Bu sistemde yeterli temas süreleri sağlanmakta ve sorpsiyonla giderime ilave olarak MF prosesinde ilave giderim verimi elde edilmek suretiyle sinerji oluşturulmaktadır (Zhou ve Smith 2002, Basar ve ark. 2006). Parçacık boyutu küçültülmüş reçine ile daha yüksek metal iyonu adsorplama kapasitesine ulaşılmaktadır. Su ortamındaki bu reçine, en düşük membran basınç aralığında işletilen MF uygulaması ile sudan kolayca uzaklaştırılmaktadır. Bu suretle de, su ortamındaki metal iyonlarının, düşük işletme maliyetleri içeren MF hibrit prosesi ile arıtımı sağlanabilmektedir (Danis 2005, Basar ve ark. 2006, Kabay ve ark. 2006).

1.2.1. İyon değiştirme

İyon değiştiriciler tersinir olarak değişebilen iyonlar taşıyan ve çözünmeyen maddelerdir. Bu iyonlar, iyon değiştirici bir elektrolit çözeltisinde iken, stoikiometrik

olarak aynı yüke sahip diğer iyonlarla yer değişebilir. İyon değiştiriciler aynı zamanda sabit fonksiyonel grup içeren polimerlerdir (Sengupta 1995). Bu sabit gruplar ya kalıcı şekilde iyonlaşırlar ve böylece sürekli bir yüke sahip olurlar veya yüklü bölgeden iyonlaşabilme ya da protonları kabul etme özelliğine sahiptir. Reçine, bir çözeltideki hareketli iyonlarla etkileşim içindedir. Reçine üzerindeki iyonlarla yer değiştiren zıt yüke sahip iyonlar karşıt-iyon olarak adlandırılırken değişen bölgedekilerle aynı yüke sahip iyonlara ise ortak-iyon denir. Reçinenin polimerik ağına matriks adı verilir (Bolto ve Pawloski 1987).

Doğadaki sürekli değişimin önemli nedenlerinden biri iyon değişimidir. Toprak, kum ve kayalar gibi cansız varlıklarda ve canlı organizmalardaki yaşamsal fonksiyonlarda iyon değişimine ait birçok örnek mevcuttur. Protein, selüloz, karbon, basit balçık ve birçok mineral gibi organik ve inorganik doğal ürünler çevrelenmiş bir ortamdaki diğer iyonları değiştiren taşınabilir iyon içerirler. Bu doğal maddeler düşük bir değiştirme kapasitesine sahiptir. Bu özellikler pek tercih edilmeyen fiziksel ve kimyasal özellikler olup iyon değiştirici maddelerin pratik kullanımını sınırlandırırlar.

İyon değiştiricilerle ilgili ilk çalışmalardan birinde, Thompson ve Way işlenmiş toprakta amonyum gibi çeşitli iyonların, kalsiyum ve magnezyum iyonlarıyla yerdeğiştirebildikleri şeklindeki gözlemlerini yayınladılar. Thompson'un çalışmasından yararlanarak Spence bir cam kolonda amonyum sülfatla işleme tabi tutulmuş kumlu kil yatak hazırlayıp yataktan suyu geçirdiği zaman, yatakta amonyum sülfat yerine alçı bulunduğunu görmüştür. Laboratuvarda gerçekleşen bu ilk iyon değişimi, Henneberg ve Stohmann tarafından kimyasal süreç olarak yorumlanmış ve bu süreçlerin tersinin olduğunu öne sürmüşlerdir. Bu olayların killer ve zeolitlerde de meydana geldiğini önce Lenberg daha sonra ise Wiegner göstermiştir. Bu keşifler, suyun sertliğinin giderilmesi ve diğer amaçlara hizmet edebilen malzemelerin kullanımı ve bu özelliklerin gösteren ürünlerin sentezlenmesi çabalarına ışık tutmuştur. İlk sentetik iyon değiştiriciler 1903'te Harm ve Rümpler ile 1905'te Alman bilim adamı Gans tarafından hazırlanmıştır (Sengupta 1995).

Modern iyon değiştirici teknolojisi 1935 yılında Adams ve Holmes'in şimdiki klasik araştırmalarıyla başladı. Adam ve Holmes genel olarak reçine diye bilinen iyonları değiştirme özeliğine sahip olan sentetik polimerleri keşfeden kişilerdir. Bu

keşfin patenti I.G. Farbenindüstrie şirketi tarafından 1936'da alınarak istenen özellikte iyon değiştirici reçinelerin sistematik üretimine başlanmıştır. Polikondensasyon yöntemiyle elde edilen ilk iyon değiştiricileri yerini, 1945'ten sonra d'Alelionun sülfonik asit gruplarının çapraz bağlanmış polistiren reçineye bağlanmasıyla izlediği yöntem kullanılarak elde edilen polimerizasyon ürünleri alınmıştır. 1945'lerden günümüze değin, iyon değiştiricilerle ilgili araştırmalar, çevresel sorunların önem kazanmasıyla, giderek artan ilgiyle sürmektedir.

İyon değiştiricilerin temel özellikleri şu şekilde sıralanabilir:

1. Reçine son derece polimerik ve yeteri kadar çapraz bağa sahip olması gerekir.

2. Reçine yüksek değişim kapasitesine sahip olmalıdır.

3. Reçine fiziksel ve kimyasal olarak kararlı olmalıdır.

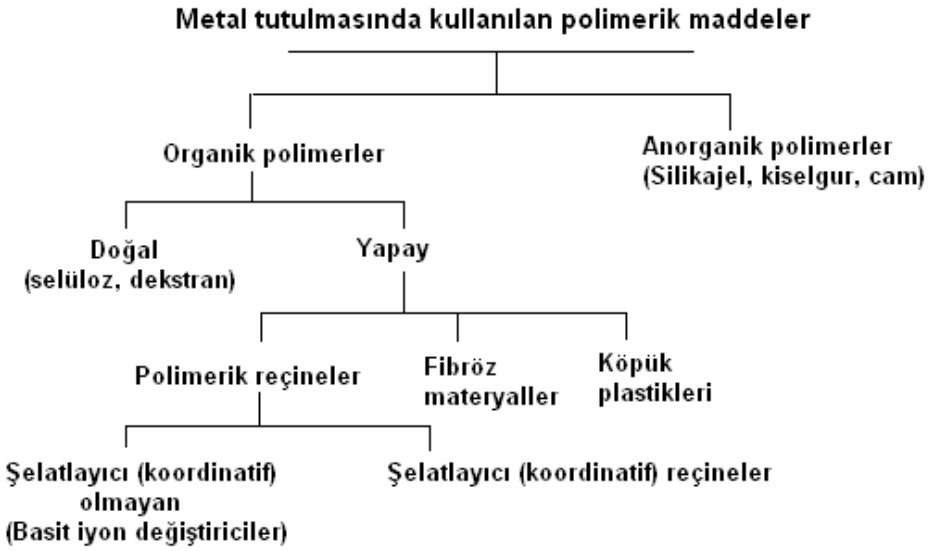
4. Reçine yeterince hidrofilik olmalıdır.

5. Reçine tasarlanan uygulamalar için tanecik özelliğinde olmalıdır.

6. Şişmiş haldeki reçine sudan daha yoğun olmalıdır (Bolto ve Pawloski 1987).

İyon değişiminin en önemli avantajları, metalin geri kazanımı, seçicilik, az hacimde çamur üretimi ve sıkı olarak düzenlenmiş deşarj özelliklerini sağlayabilmesidir. Ayrıca, diğer proseslere karşı, su arıtım tesislerinde çözünmüş kromatı neredeyse tespit edilemeyecek seviyelere kadar düşürebilecek kararlılığa sahip çok güçlü bir alternatiftir (Janin ve ark. 2009, Neagu 2009).

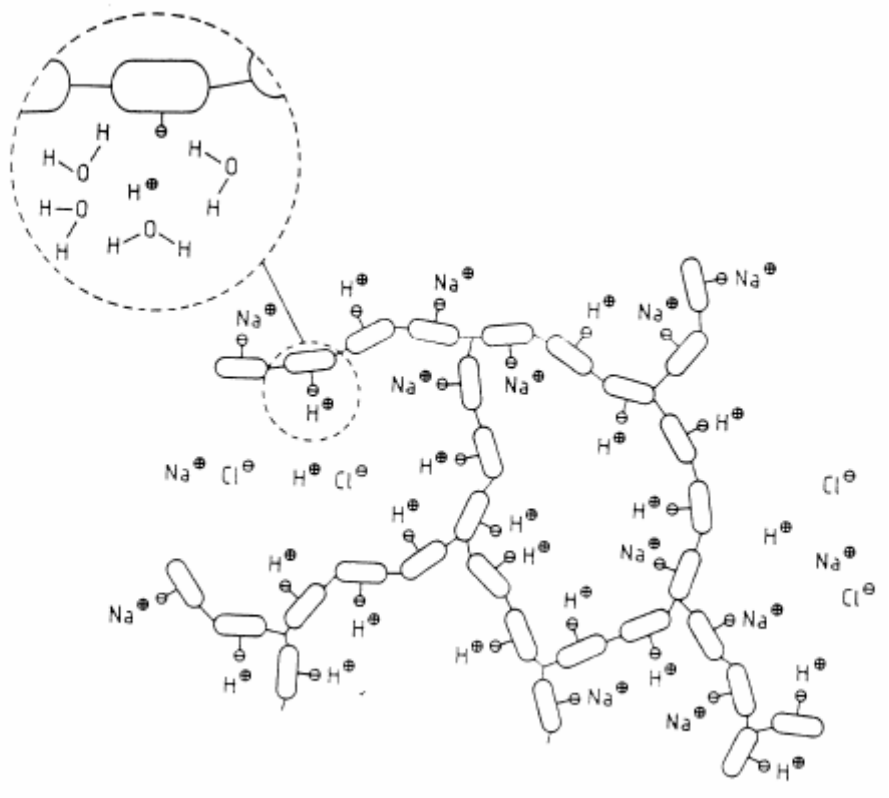
Metal iyonlarının sulu ortamlardan seçimli olarak ayrılması ve önderiştirme işleminin gerçekleştirilmesi amacıyla polimer destek maddeleri üzerine, iyon değişimi ve/veya şelatlayıcı özellik kazandıran fonksiyonel grup veya gruplar bağlanmaktadır. Sulu çözeltilerden iyonların tutulması için kullanılabilen polimerik maddeler Şekil 1.7.'deki gibi sınıflandırılabilirler.



Şekil 1.7. Metal tutulmasında kullanılan polimerik maddelerin sınıflandırılması

1.2.1.1. İyon değiştirici reçineler

İyon değiştiriciler katı formdaki asit, baz ya da tuzlar olabilirler. Suda çözünmezler, ancak hidrate olurlar. İyon değişimi reaksiyonu, iyon değiştirici tarafından tutulan ve genellikle şişme suyu veya jel suyu olarak adlandırılan suda meydana gelir. Şekil 1.8.'de pozitif ve negatif iyonların su molekülleri ile çevrelendiği bir iyon değiştiricinin kısmi yapısı görülmektedir. Bu sentetik reçineler, yapı olarak iki kısımdan oluşur. Birinci kısımda, iyon değiştirici maddelerin yapısını üç boyutlu hidrokarbon ağı ya da elastik kısım oluşturur. Diğer kısmını ise hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik, iyonlaşabilen gruplar oluşturur. Organik ağ sabittir, yani genel olarak laboratuvarda kullanılan çözücülerde çözünmezler ve kimyasal olarak inerttir. Fakat ağ, matrikse bağlı iyonlaşabilen ya da tepkimeye girebilen aktif iyonlara sahiptir. Bir iyon değiştirici reçinenin kimyasal tepkimeleri, hidrokarbon iskeletine bağlı olan fonksiyonel grupların özelliği ile belirlenir ve fonksiyonel gruplarına göre iyon değiştiriciler katyon değiştirici, anyon değiştirici ve şelat değiştirici reçine olmak üzere üçe ayrılırlar (Sengupta 1995).



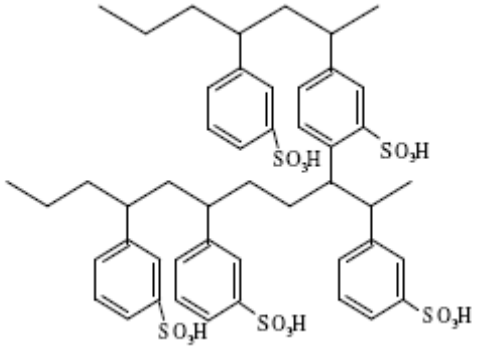
Şekil 1.8. H^+ iyonlarını Na^+ iyonları ile değiştiren bir katyon değiştiricinin yapısı (şişme suyu içeride gösterilmiştir).

Katyon değiştiriciler

Aktif grupları katyon olan iyon değiştiricilerdir. Tipik bir katyon değiştirici reçinesi olan, stirendivinil benzen polimeri, stiren ve divinil benzenin kopolimerizasyonuyla hazırlanır. Polimer, kopolimerizasyon tepkimesi sırasında polistirenin çapraz bağlarıyla belli aralıklarla dönüşümlü olarak kovalent bağla bağlanırlar. Sonuçta, üç boyutlu, çözünmeyen bir hidrokarbon ağı oluşur. Kuvvetli asidik ve zayıf asidik katyon değiştiriciler olmak üzere iki kısıma ayrılırlar.

i) Kuvvetli asidik katyon değiştiriciler: En önemli katyon değiştirici reçineler asidik, nötr veya bazik çözeltilerde kullanılabilen sülfonik asit gruplarına ($-SO_3H$) sahip olanlardır. Kuvvetli asidik katyon değiştiricilere örnek olarak, kimyasal olarak inert polistirenin derişik sülfat asidi veya klorosülfonik asit ile muamelesinden elde edilen polistiren 3-sülfonik asit verilebilir. İyon değiştiricinin yapısı Şekil 1.9.'da, yine

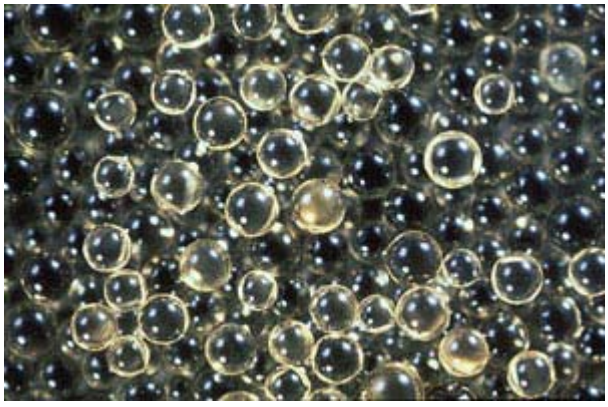
sülfonlanmış stiren divinilbenzen kuvvetli katyon değiştirici reçinenin mikroskopik görüntüsü ise Şekil 1.10.'da verilmiştir.



Şekil 1.9. Polistiren 3-sülfonik asit

İyon değişim reaksiyonu şu şekilde gerçekleşir:

$$\overline{RSO_3H} + M^{2+} \square \quad \overline{(RSO_3)_2M} + 2H^+ \qquad \text{(vii)}$$



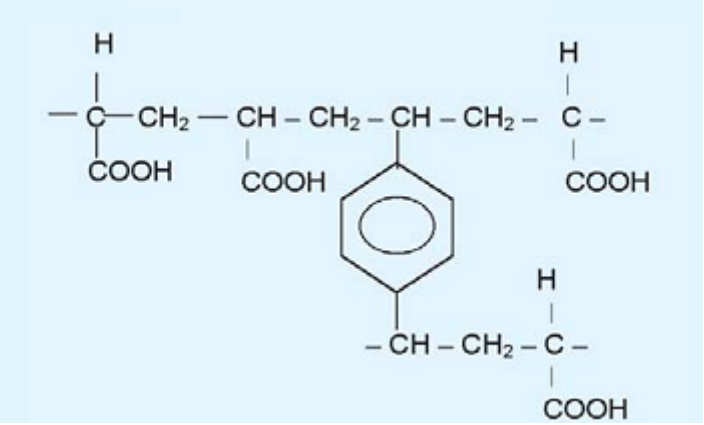
Şekil 1.10. Sülfonlanmış stiren-divinilbenzen kuvvetli asidik katyon değiştiricinin hücresel reçine boncuklarının (20-50 mesh) mikroskopik görüntüsü (Courtesy of Rohm and Haas Company)

(ii) Zayıf asit katyon değiştiriciler: Bu katyon değiştirici reçineler, aktif gruplar olarak karboksilik asit grupları (-COOH) içerirler. Zayıf elektrolit karakterde olduklarından, karboksilik asit grupları pH'ya bağlı olarak ayrışırlar. Temelde pH 3,0 ve altında ayrışmazlar ve pH 10,0'a kadar pH arttıkça ayrışma da artar. Karboksilik

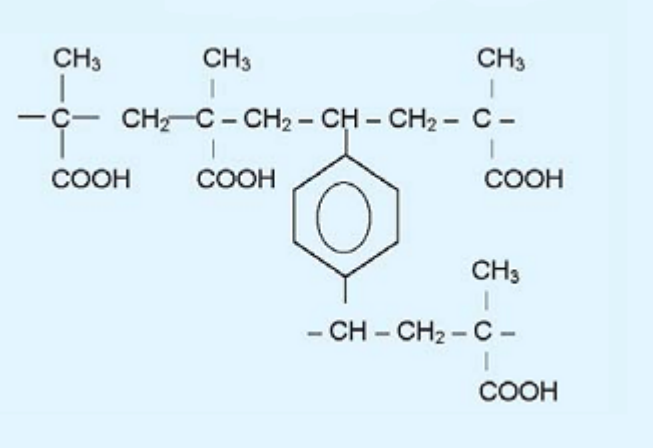
asit reçineleri termal olarak kararlıdır (Marcus 1969). İyon değişimi ise aşağıdaki şekilde gerçekleşir:

$$\overline{RCOOH} + M^{2+} \rightleftharpoons \overline{(RCOO)_2 M} + 2H^{+} \qquad \text{(viii)}$$

Genellikle polimetakrilat veya poliakrilonitrilin hidrolizinden elde edilen poliakrilik matrikse sahiptirler. Şekil 1.11. ve Şekil 1.12.'de sırasıyla akrilik ve metakrilik asit kopolimerizasyonundan elde edilen zayıf asit katyon değiştiricilerin yapısı görülmektedir.



Şekil 1.11. Akrilik asit kopolimerizasyonundan elde edilen zayıf asit katyon değiştirici



Şekil 1.12. Metakrilik asit kopolimerizasyonundan elde edilen zayıf asit katyon değiştirici

Anyon değiştiriciler

Aktif grupları anyondur. Yapılarında amin grupları içerirler. Kuvvetli bazik ve zayıf bazik olarak iki gruba ayrılırlar. Primer, sekonder ve tersiyer amin içerenler zayıf, kuaterner amonyum grubu taşıyanlar kuvvetli bazik olarak adlandırılırsa da amin gruplu reçinelerin bazikliği çeşitli kaynaklarca farklı değerlendirilmiştir.

i) Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler: Genellikle kuvvetli bazik reçineler zayıf bazik reçinelere göre daha kullanışlıdır. Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler, stiren divinilbenzen kopolimerlerinin aromatik halkalarına bir metilen grubu aracılığıyla kuaterner amonyum grubunun ($-N^+R_3OH^-$) bağlanmasıyla elde edilir. Genel olarak, kuvvetli bazik reçineler kuvvetli asidik reçinelere göre çok daha az kararlıdır.

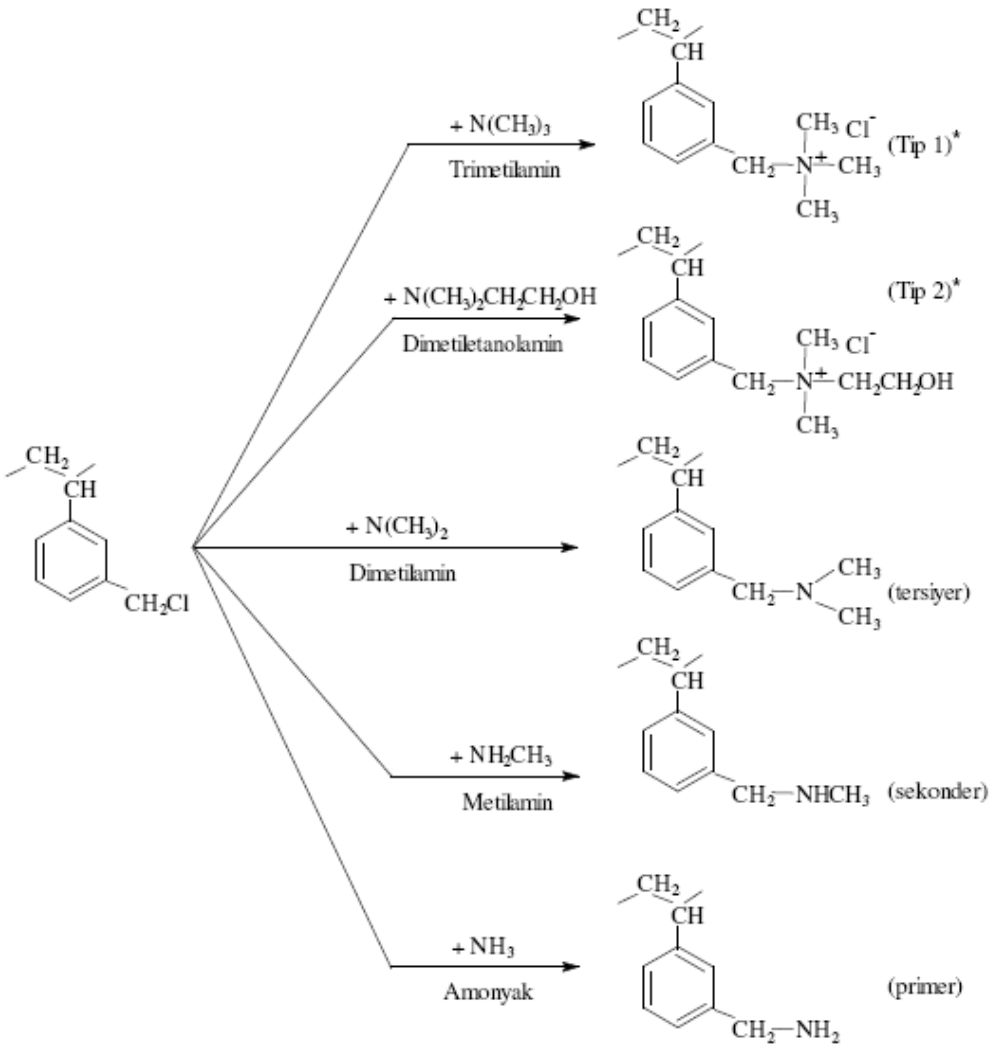
İyon değişim denge reaksiyonu ise aşağıdaki gibidir:

$$\overline{R'-NR_3^+OH^-} + NO_3^- \rightleftharpoons \overline{R'-NR_3^+NO_3^-} + OH^- \qquad \text{(ix)}$$

ii) Zayıf bazik anyon değiştiriciler: Zayıf bazik reçineler tersiyer ($-NR_2$), sekonder ($-NHR$) veya primer ($-NH_2$) amino gruplarına veya bunların karışımına sahiptirler. Zayıf bazik reçinelerde özellikle kullanılan matriksler olmasına rağmen, kuvvetli bazik reçinelerde kullanılan matriksle aynıdır. İyon değişim reaksiyonu ise şöyledir:

$$\overline{R'-NR_2H^+Cl^-} + NO_3^- \rightleftharpoons \overline{R'-NR_2H^+NO_3^-} + Cl^- \qquad \text{(x)}$$

Anyon değiştirici reçinelerin polistiren veya poliakrilik matriksli türleri mevcuttur. Polistiren esaslı reçineler klorometillendirilmiş polistirenin yapısında bulunan klorür atomunun amin veya amonyak ile yer değiştirmesi sonucu elde edilirler. Sonuçta, seçilen reaksiyona göre farklı kuvvette baziklikteki anyon değiştiriciler elde edilir. Şekil.1.13.'de klorometillendirilmiş polistirenden elde edilen çeşitli anyon değiştiriciler görülmektedir.

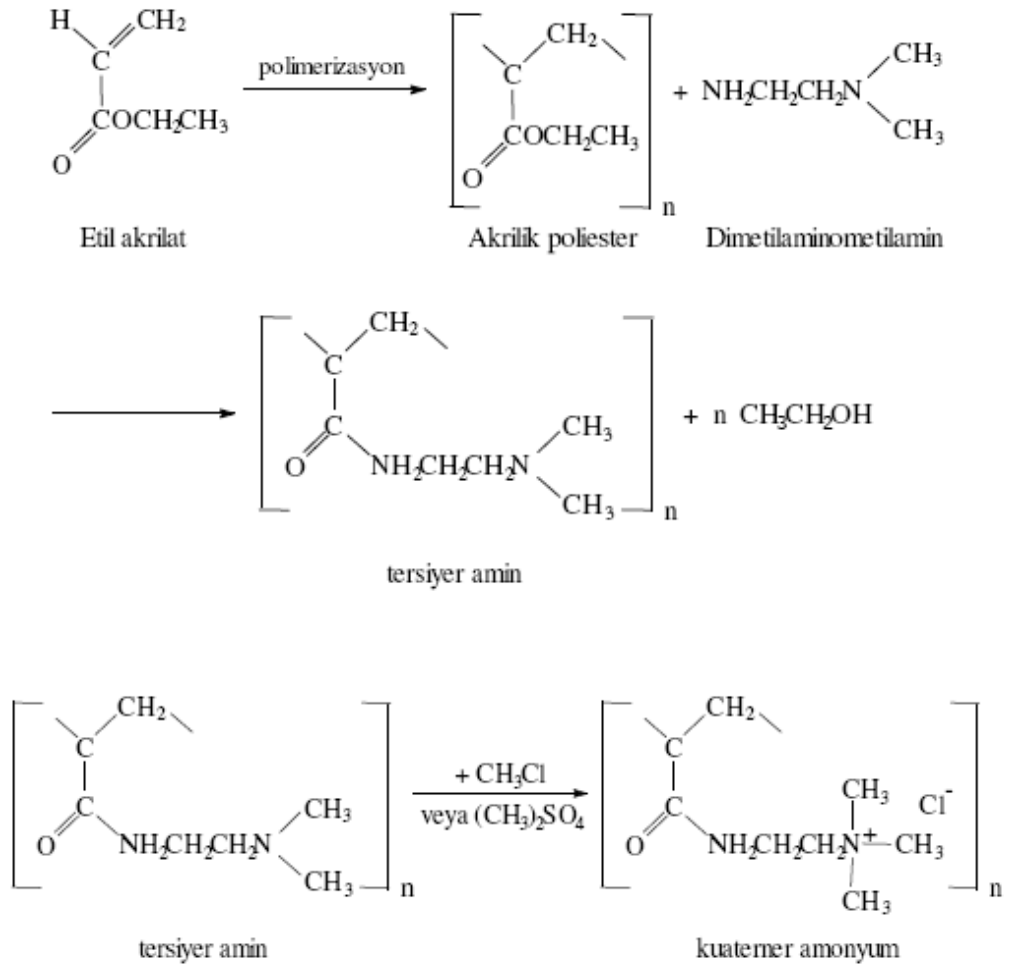


Şekil 1.13. Polistiren bazlı anyon değiştiriciler

(*) Kuaterner amin grubu reçinelerdir. Tip 1 olarak adlandırılan reçine en kuvvetli bazik özelliğe sahip olan anyon değiştiricidir. Tip 2'nin bazlığı Tip 1'e göre göreceli olarak daha zayıftır.

Akrilik reçineler stirenik reçinelerin analoglarıdır. Akrilik esterin divinil benzen ile kopolimerize edilmesiyle oluşturulan polimerik yapının, en az bir primer amin ve bir sekonder (veya tersiyer) amin içeren polifonksiyonel aminler ile reaksiyonu sonucunda elde edilirler. Primer amin grubu poliester ile bir amid vermek üzere reaksiyona girerken, sekonder veya tersiyer amin grupları anyon değiştiricinin aktif gruplarını oluşturur. Bu yöntemle zayıf bazik anyon değiştiriciler elde edilir. Kuvvetli bazik anyon değiştiricilerin elde edilmesi için tersiyer amin klorometan

veya dimetil sülfat ile muamele edilmelidir. Kuaterner amonyum grubu içeren kuvvetli bazik akrilik reçine eldesine ait reaksiyonlar Şekil 1.14.'de ve kuvvetli bazik reçinenin mikroskopik görüntüsü ise Şekil 1.15.'de verilmiştir.



Şekil 1.14. Kuaterner amonyum grubu içeren kuvvetli bazik akrilik reçine eldesi



Şekil 1.15. Makrogözenekli kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinenin mikroskopik görüntüsü (Courtesy of Dow Chemical Company).

Şelatlayıcı reçineler

Bu reçineler sodyum formunda iminodiasetat, aminometil ve fosfonik fonksiyonel gruplar içeren zayıf asit katyon değiştiricilerdir. Bu gruplar, ağır metallerle kuvvetli kompleksler oluşturan etilendiamintetra-asetik asitinkine (EDTA) benzer reçine özelliklerine sahiptir. Bu reçineler optimum gözenekliliğe ve yüzey alanına sahiptir.

Şelatlayıcı sorbentler polimerik destek maddesi ile bu destek maddesine bağlanmış, metal iyonları ile belirli pH'larda şelat bileşikleri oluşturma özelliğine sahip bir veya daha fazla donör atomlu fonksiyonel grup veya gruplardan oluşturulur. Reçineye bağlı fonksiyonel gruplar ile metal iyonları arasında şelat kompleksleri oluşur. Elde edilen adsorbanın kinetik özellikleri, kapasitesi mekanik ve kimyasal davranışları, fonksiyonel gruplardaki donör atom grupları gibi tüm analitik özellikleri araştırılır (Şekil 1.16.).

Sülfonik asit reçineleriyle karşılaştırıldığında, şelatlayıcı reçineler çeşitli metal katyonların sorpsiyonunda daha üstün seçicilik sergilerler. Şelat değiştirici reçinelerin alkali metallere eğilimi düşük iken birçok çok-değerlikli katyonu kuvvetli şekilde tuttuğu bildirilmiştir (Kabay ve ark. 2003, Demirbas ve ark. 2005, Gode ve Pehlivan 2007).

Bazı maddeler ise hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfotrik iyon değiştiriciler adını alır.



Şekil 1.16. Fonksiyonel grup ile metal iyonu arasında şelat kompleksi oluşumu.

Malzemelerine göre iyon değiştiriciler iki gruba ayrılır:

1. Anorganik iyon değiştiriciler: Birçok anorganik malzeme kristal aluminasilikat olup katyon değiştirme özelliğine sahiptir. Bu grup malzemelerin en karakteristik temsilcisi en iyi bilinen zeolitlerdir ve analsit ($Na[Si_2AlO_6]_2.6H_2O$), kabazit ($Ca,Na[Si_2AlO_6]_2.6H_2O$), harmotom ($K,Ba[Si_5Al_2O_{10}].5H_2O$), heulandit ($Ca[Si_3AlO_8].5H_2O$), natrolit ($Na_2[Si_3Al_2O_{10}].2H_2O$) gibi mineralleri içerirler (Bolto ve Pawloski 1987).

2. Organik iyon değiştiriciler: Organik reçinelerin birçoğu düzensiz, makromoleküler hidrokarbon zincirlerinin üç-boyutlu ağınını oluşturduğu bir matrikse sahiptir. Birçok durumda, stiren ve çapraz bağı sağlayan divinilbenzenin (DVB) bir kopolimerini içerirler. Bu reçinelerin tüm özellikleri, aynı zamanda matrikste bulunan iyon-değiştirici gruplarla da belirlenir. Daha önce de bahsedildiği gibi, genel olarak, katyon değiştiriciler (kuvvetli asit veya zayıf asit gruplar), anyon değiştiriciler (kuvvetli baz veya zayıf baz gruplar) ve spesifik iyon değiştiriciler (seçici şelatlaştırıcı gruplar) olmak üzere üç gruba ayrılırlar.

Fiziksel yapılarına göre ise iyon değiştiriciler beş gruba ayrılırlar:

1. Jel reçineler: Organik iyon değiştiriciler ilk geliştirildiklerinde jel reçineler olarak adlandırılıyordu. Reçine matriksi boyunca özellikle homojen bir su dağılımına sahiptir (Bolto ve Pawloski 1987). Jel reçineler homojen çapraz-bağlı polimerlerdir ve mevcut olan en yaygın olan reçinelerdir. Jel reçineler genellikle yüksek verimlilik gösterirler ve maliyetleri daha azdır. Jel tipi reçineler içim sabit bir gözenek yapısı söz konusu değildir. Bu gözenekler, oldukça küçük olarak düşünülür ve jelsi gözenekler veya moleküler gözenekler olarak adlandırılırlar. Gözenek yapısı, polimer zincirleri ile polimerin çapraz bağ seviyesine, çözücünün polarlığına ve

çalışma şartlarına bağlı olarak değişen çapraz bağları arasındaki mesafede belirlenir. Jel tipi reçineler genellikle saydamdır (Sengupta 1995).

2. Makrogözenekli reçineler: Makrogözenekli reçineler, içteki değişim bölgelerine geçişe izin veren büyük gözenekleren oluşmaktadır. Makrogözenekli reçineler, reçine boyunca bir yol ağı oluşturan bir prosesle üretilir. Bu süngere benzeyen yapı, değişim kinetiğini etkilemeden yüksek derecede DVB çapraz-bağı içeren reçinenin aktif kısmına izin verir. Ne yazık ki, bu aynı zamanda reçinenin düşük kapasitesi olduğu anlamına gelmektedir çünkü reçineler daha az değişim bölgelerine sahiptir (Marcus 1969).

Oldukça yüksek çapraz bağlı olan makrogözenekli kopolimerler genellikle jel olan eşleniklerine göre daha sıkı ve mekanik kuvvetler, ozmotik hacim değişimleri ve oksitleyici ajanlarla çapraz bağın kimyasal bozunması gibi yollarla oluşabilecek fiziksel olaylara karşı daha dirençlidir (Coulson ve Richardson 2002).

3. İzogözenekli reçineler: Makrogözenekli reçinelerin bazı dezavantajlarının matriksin oldukça çapraz bağlı bölgelerden yoksun ve homojen bir ağa sahip olduğu izogözenekli reçinelerin senteziyle giderildiği söylenmektedir (Bolto ve Pawloski 1987).

4. Mikrogözenekli reçineler: Mikrogözenek, polimer taneciklerinin çok düşük seviyede çapraz-bağlayacılarla üretildiğini tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Değişimin daha geliştirilmiş hızlarda gerçekleştirilmesi için, daha büyük yüzey alanı sağlayan daha küçük tanecikler kullanılır. Toz iyon değiştiriciler de mevcuttur ancak bunlar çok küçük tanecikler olduğundan işlem sırasında çok fazla basınç kaybına yol açar, bu yüzden bu reçieler kolon sistemlerde kullanılmaz (Bolto ve Pawloski 1987, Coulson ve Richardson 2002).

5. Manyetik reçineler: Küçük, hızlı reaksiyona giren reçineleri elde tutmanın zorlukları, tanecikleri demir oksit γ-Fe_2O_3 gibi manyetik dolgu ile birleştirilmiştir. Manyetik özelliği olan reçine, artık normal boyutlu reçinelerle karşılaştırılabilecek çökme hızına sahip aglomeratlar vermek üzere kuvvetli şekilde floklaşır. Manyetik kuvvetlerle bir arada tutulan floklar karıştırma ile kırılır böylecereçine taneciklerinin küçük boyutuyla ilgili hızlı değişim oranları elde edilir. Manyetik reçineler, bu yüzden, konvansiyonel reçinelerin özellikleri ile küçük taneciklerin reaksiyon hızlarını birleştirir (Bolto ve Pawloski 1987).

1.2.1.2. İyon değiştirici reçinelerin özellikleri ve karakterizasyonu

Matriks: İyon değiştiricinin çerçevesi, yani matriksi, düzensiz, makromoleküler, hidrokarbon zincirinin üç-boyutlu ağından oluşur. Reçinenin matriksi hidrofobiktir. Bununla birlikte, $–SO^{3-}H^{+}$ gibi iyonik grupların ilavesiyle hidrofilik bileşikler oluşur (Sengupta 1995).

En yaygın seçim, "strien-divinilbenzen" ile "akrilik-divinilbenzen" kopolimerleri arasında olur. Katyon değiştirici reçinelerde, akrilik ürünler zayıf asidik ve stirenik reçineler kuvvetli asidik olduğundan seçim çok kolay yapılır. Bu yüzden, katyon değiştirici için kopolimer seçimine, prosesin uygulanması ve çalışma pH'sına bağlı olarak karar verilir. Anyon değiştirici reçinelerde ise durum biraz farklıdır çünkü iki tip matriks hem zayıf hem de kuvvetli fonksiyona sahip ürünle sonuçlanır. Burada anyon değiştirici reçineler için, akrilik reçine ve onun stirenik eşleniği arasındaki seçim, çalışma değişim kapasitesi, fiziksel kuvvet ve yüksek molekül-ağırlıklı anyonların kompleksleştirmede kirlenme direnci göz önüne alınarak yapılır (Bolto ve Pawloski 1987, Sengupta 1995).

Çapraz-bağlanma: Çapraz-bağlanma iyon değiştiricilerin sadece çözünürlük değil aynı zamanda mekanik kararlılık, değişim kapasitesi, su alma ve şişme davranışı, farklı yükleme formları sırasında hacim değişimi, seçicilik ve oksidasyon direnciyle birlikte kimyasal direnç özelliklerini etkiler. Çapraz-bağın miktarı, polimerizasyon basamağında kullanılan farklı monomerlerin oranlarına bağlıdır ve bu oran %4 ile %16 arasındadır. Düşük-seviyede çapraz-bağa sahip değiştiriciler, yumuşak ve mekanik olarak (şişmiş halde) kararsız iken, yüksek çapraz-bağlı ürünler sert ve kırılgandır (Sengupta 1995).

Şişme: Bir ortamdan diğerine geçiş sırasında meydana gelen hacim değişimine şişme denir. Bu şişme, seyreltik çözeltide, iyon değiştiricinin iç ozmotik basıncına karşı dış ozmotik basıncıyla oluşur, böylece çözücü alımı ile şişme gerçekleşir. Mutlak şişme havada-kurutulmuş reçine ıslak olduğunda meydana gelir. Mutlak şişme sırasında, iyon değiştirici tarafından bir miktar su alınır. Şişme, matriks yapısı, yani çapraz-bağın derecesinden etkilenir. Eğer su elektrolit içeriyorsa, bu defa şişme elektrolit konsantrasyonuna bağlıdır. Bu konsantrasyon arttıkça, nem alımı artar çünkü o

zaman çözeltinin içindeki ve dışındaki ozmotik basınç farkı daha az olur (Bolto ve Pawloski 1987).

İyonik Form: İyonik formların çoğu, bir reçine kolonundan 20-30 dakikada uygun asit, baz veya tuz çözeltisinin fazlasının geçirilmesiyle hazırlanabilir. Reçine dönüşümünün kolaylığı genellikle tanecik boyutu, çağraz-bağ ve yer değişen iyonun yükü azaldıkça artar (Sengupta 1995).

pH Aralığı: pH aralığı daha çok fonksiyonel grubun kuvvetine bağlıdır, ancak aşağıdaki kurallar da uygulanabilir (Coulson ve Richardson 2002):

1. Kuvvetli asit katyon: herhangi bir pH
2. Zayıf asit katyon: > 4
3. Kuvvetli baz anyon: herhangi bir pH
4. Zayıf baz anyon (tersiyer): < 9

Kimyasal kararlılık: Makroskopik seviyede, modern reçinelerin normal sıcaklıklarda kimyasal kararlılığı, tüm organik çözücüler ve elektrolit çözeltilerde çözünmediğinden, çok iyidir. İki temel istisna ise şunlardır: iyonlaşan nükleer radyasyona sürekli maruz kalmadan ve nitrik, kromik (VI) asit, klorat (V) iyonları, halojenler ve peroksi bileşikler gibi kuvvetli kimyasal oksidasyon ajanlarından dolayı reçine bozunmaları (Bolto ve Pawloski 1987, Coulson ve Richardson 2002).

Termal kararlılık: Bir sıcaklık aralığında, yaygın kullanımda olan reçinelerin kararlılık özellikleri şu şekilde özetlenebilir (Bolto ve Pawloski 1987):

• **Katyon değiştirici reçineler:** Katyon değiştirici reçineler özellikle tuz formlarında oldukça kararlıdır.

• **Anyon değiştirici reçineler:** Kuvvetli ve zayıf baz malzemeler, tuz formunda sırasıyla hidroksit ve serbest baz formlarına göre daha kararlıdır. Artan sıcaklık etkisideğişim kapasitesindeki kaybı hızlandırır, yani akrilik zayıf veya kuvvetli baz anyon değiştiriciler kendi stirenik eşleniklerine göre daha kararsızdır.

Fiziksel görünüm:

• Jel reçineler: genellikle parlak tanecikler, ışığı geçirir.

• Makrogözenekli reçineler: genellikle mat tanecikler olup yarı-saydam görünümdedir.

Reçine tanecik boyutu: Bu daha çok sıvı akışı ve ayırma sisteminin etkinliği ile ilgilidir. Örneğin, kondensasyon tipi reçineler genellikle kırılmış taneciklerdir.

Bunun aksine, polimerizasyon-tipi reçineler hepsi aynı boyutta küçük taneciklerdir. Tanecik boyutunu ölçmede, büyük tanecikleri ayırmak amacıyla elek kullanılır. Bununla birlikte, belli prosesler için, tanecik boyutu verimlilik için önemlidir. Bu proseslerden bir tanesi kromotografi ile ayırmadır. Tanecik boyutunu çalışmanın asıl önemli noktası, iyon değiştirici reçineden yapılmış bir iyon değişim kolonunun akış direncini beirlemesidir. Bu, endüstriyel bir prosesi başarmak için kilit noktadır (Bolto ve Pawloski 1987).

Konvansiynel ürünlerin tanecik boyutu aralığı ortalama 700 μm değeri ile 300 μm ve 1200 μm arasındadır (Coulson ve Richardson 2002).

Reçine yoğunluğu: Herhangi bir susuz, kuru reçinenin yoğunluğu genellikle anyon değiştiriciler için katyon değiştiricilere göre daha düşüktür. Suda şişmiş reçinenin yoğunluğu ise kuru reçinenin yoğunluğunun yanı sıra karşıt iyonun çeşidine, şişme kapasitesine ve çapraz-bağın derecesine bağlıdır (Bolto ve Pawloski 1987).

1.2.1.3. İyon değiştirme prosesi teknikleri

İyon değişim reaksiyonu, bir iyon değiştirici, iyon değiştiricideki karşıt iyondan farklı bir karşıt iyon içeren elektrolit çözeltiye ilave edildiğinde başlar. İyon değişim reaksiyonu sırasında, reçinedeki karşıt iyon çözeltideki karşıt iyonla kısmen veya tamamen yer değiştirir (Sengupta 1995).

i) Kesikli işlem

Bağıl denge ve kinetik davranışları göz önüne alındığında, çeşitli iyon değiştiricilerin karşılaştırılması kesikli tekniklerle yapılır, yani, iyon-değiştirici reçine ile temasta olan bir elektrolit çözeltisinin içeriğindeki değişimle takip edilir. Kinetik davranış, zamanın bir fonksiyonu olarak çözelti içeriğindeki değişim incelenerek belirlenir (Coulson ve Richardson 2002).

İyon değişimi çözeltiden bir sorpsiyon şekli olduğundan, katı ile çözünen faz arasındaki iyonların dengesini tanımlamak, farklı denklemlerle ve izotermlerle mümkündür (Sengupta ve Clifford 1986).

ii) Kolon işlemi

İyon-değişim malzemeleri, küçük-ölçekli kolon testlerinde uygulanarak performansları test edilmektedir (Yalcin 2001). Çözelti, genellikle camdan olan bir kolona yerleştirilmiş iyon değiştiricinin sabit yatağından geçirilir. Aşağı akışlı, yukarı akışlı ve ters akışlı olmak üzere üç çeşit kolon işlemi mevcuttur. Birçok kolon işlemi aşağı akışlı işlemle gerçekleştirilir (Sengupta ve Clifford 1986).

Kolon şlemi tam uzaklaştırma sağlayan güvenilir bir metottur. Denge işleminde, çözelti reçine ile sürekli temas halindedir ve sonuç olarak çözünenin çözeltiden uzaklaştırılması için bir yürütücü kuvvet vardır. Maksimum uzaklaştırmanın sağlanması için, kolondaki reçine rejenere edilmiş olmalıdır (Yalcin ve ark. 2001).

Bir çözelti, iyon değişim reaksiyonu ile içeriği değişen iyon değiştirici taneciklerinin yatağından geçirilir. Çıkan çözeltinin içeriği ve zamanla değişimi (veya zamanla geçen hacim) aşağıdaki faktörlere bağlıdır (Sengupta 1995):

- o İyon değiştiricinin özelliklerine,
- o Besleme çözeltisinin içeriğine
- o Çalışma şartlarına

1.2.2. Su ve atıksu arıtımında membran prosesler

Membran olayı ile ilgili kaydedilen ilk çalışma Fransız Abbe Nollet'un 1748'de gerçekleştirdiği çalışmadır. Membranların varlığı ilk olarak, 1846 yılında nitroselülozun keşfi ile ortaya çıkmıştır. 1855 yılında Fick tarafından selüloz nitrat membranlar rapor edilmiştir. 1861'de Graham sentetik membranlarla ilk diyaliz deneylerini gerçekleştirmiş, aynı zamanda lastik filmlerin farklı gazlara farkı geçirgenlik özelliği olduğunu göstermiştir. Sonraki yıllar boyunca Almanya ağırlıklı devam eden teknolojik araştırmalar, Bechold'un 1906 yılında farklı polimer konsantrasyonları ile membran gözenek büyüklüğünü değiştirmesi ile yeni bir boyut kazanmıştır. 1916 yılında Zsigmondy ve Bachmann, gözenek boyutunun tanımlanmasına yönelik bir yöntem geliştirmiştir. 1927 yılında Sartorius firması tarafından ticari olarak membran üretimine başlanmış olmakla birlikte, II. Dünya

Savaşı sonrasına kadar membran malzeme üretimindeki ticari gelişmeler oldukça yavaş ilerlemiştir. 1950'li yılların hemen başlarında başlayan çalışmalar çerçevesinde yeni geliştirilen metodlarla su ve atıksu arıtımının yanı sıra birçok ayırma prosesinde membranların etkin bir şekilde kullanımına dönük araştırmalar başlatılmış, özellikle su ve atıksu arıtımında taneciklerin veya çözünmüş maddelerin uzaklaştırılmasında çok iyi performans sergilemiştir (Gai ve Kim 2008). Özellikle 1960'lı yıllardan sonra membran uygulamalarının önemi daha iyi anlaşılmış ve membran konusu bilimsel çalışmalar içerisinde dikkat çeken konular arasında yerini almıştır (Eykamp 1995).

1.2.2.1. Membran filtrasyonu

Membran prosesler, fiziksel ve fizikokimyasal ayırmaları gerçekleştirmek için dizayn edilmiştir. Membran uygulamalarının birçoğu su bazlı olmasına rağmen, her ne kadar yeni gelişmeler olsalar da, gaz-sıvı ve gaz-gaz ayırma prosesleri de mevcuttur (Judd ve Jefferson 2003).

Membran teknolojisi, istenmeyen taneciklerin, mikroorganizmaların sulardan ve atık sulardan ayrılması için pozitif bir bariyer veya film uygulanmasıdır (Kim ve ark. 2007, Ravanchi ve ark. 2009, Saxena ve ark. 2009). Son otuz yıldır, membranlar, diğer temel işlemlerle karşılaştırıldığında seçici taşınım ve verimli ayırma sağlayan kendilerine özgü ayırma prensibiyle, kimyacıların, kimya ve biyoteknik mühendislerinin, ilgisini çekmektedir. Membranlarla ayırma yardımcı kimyasallara gerek kalmaksızın, termal olarak düşük sıcaklıklarda daha az enerji harcayarak gerçekleştirilebilirler (Saxena ve ark. 2009). Membran, iki faz arasında sürekli olarak seçicilik yapan yarı geçirgen malzemeye verilen bir isimdir. Farklı ayırma prensipleri ve mekanizmalarına sahip çok sayıda membran prosesin geliştirilmesi ve bunların partiküllerden moleküllere kadar çok sayıda maddenin sıvı ortamlardan ayrılmasında karşılaşılan problemlere etkili çözümler getirmesi nedeniyle günümüzde bu prosesler, su ve atıksu arıtımda çok önemli bir kullanım alanı bulmaktadır (Mulder 1991, Wakeman ve Tarleton 2005, Peleka ve ark. 2006). Diğer konvansiyel tekniklerle karşılaştırıldıklarında, membran teknolojilerinin su ve atıksu arıtımında kullanılması aşağıdaki avantajları beraberinde getirmekte olup, bu avantajlarından

dolayı su veya atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan membranlar etkili sonuçlar alınmasını sağlamaktadır (Mulder 1991, Nunes ve Peinemann 2001, Ravanchi ve ark. 2009):

1. Ayırma bir faz değişimi olmaksızın gerçekleşir ve bu yüzden enerji bakımından distilasyondan çok daha verimlidir.

2. Adsorpsiyona dayanan ayırma proseslerinin aksine, proseste çok küçük miktarda birikim olduğundan ya da hiç birikim olmadığından, denge şartlarında sürekli olarak çalışabilen, otomasyon kolaylığı sağlayan ve rejenerasyon döngülerine gerek kalmayan bir prosestir.

3. Genellikle kimyasal koagulant ve çökeltici ilavesine dayanan konvansiyonel arıtım metodlarından farklı olarak, hiçbir kimyasal ilavesine gerek yoktur (Judd ve Jefferson 2003).

4. Sistemin tasarımları basittir.

5. Membranlar yapı olarak modüler olduğundan kolaylıkla genişletilebilirler.

6. Potansiyel olarak daha düşük yatırım ve işletme maliyetlerine sahiptirler.

7. Düşük bakım maliyeti gerektiren az sayıda hareketli parça içerirler.

8. Kirleticilerin kimyasal yapıları veya biçimine etki etmezler.

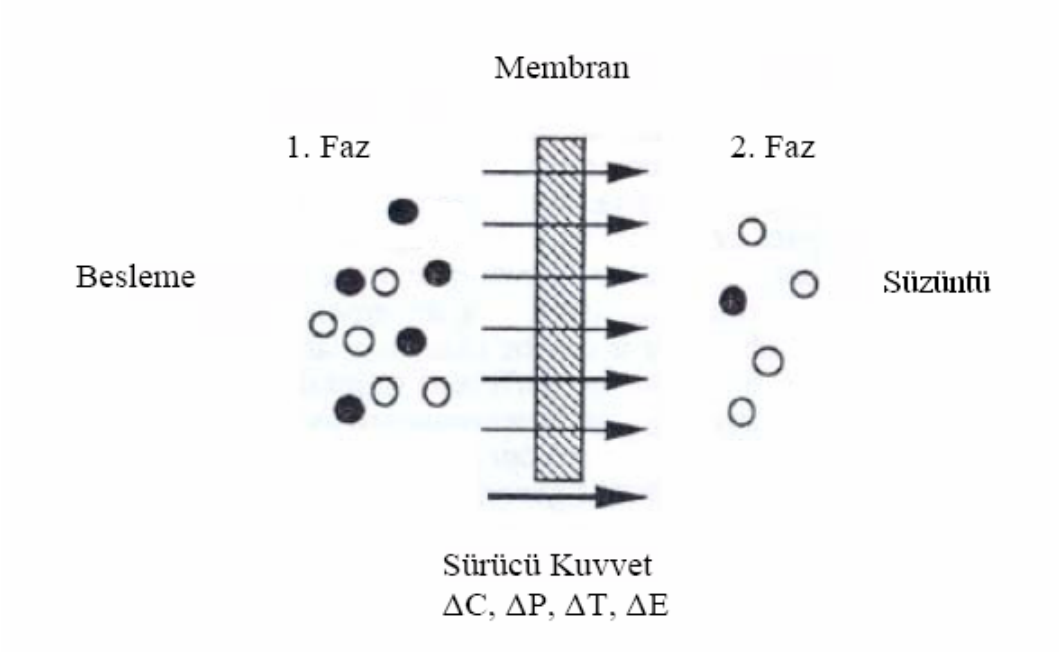
9. Su veya atıksuyun özelliklerindeki değişikliklerden fazla etkilenmezler.

1.2.2.2. Filtrasyon mekanizması

Yarıgeçirgen yapıya sahip, sürekli olarak iki faz arasında seçicilik özelliği gösteren oluşumlar membran olarak tanımlanmaktadır. Yaklaşık olarak 25-30 yıl öncesine kadar membran prosesler arıtım alanında pek fazla kullanılmamaktaydı. Zamanla farklı özellik ve mekanizmalara sahip çok sayıda membran geliştirilmiş, partikülden moleküllere kadar bir çok maddenin su ortamından ayrılmasına imkan tanıyarak günümüzde artık kullanılabilir hale getirilmiştir.

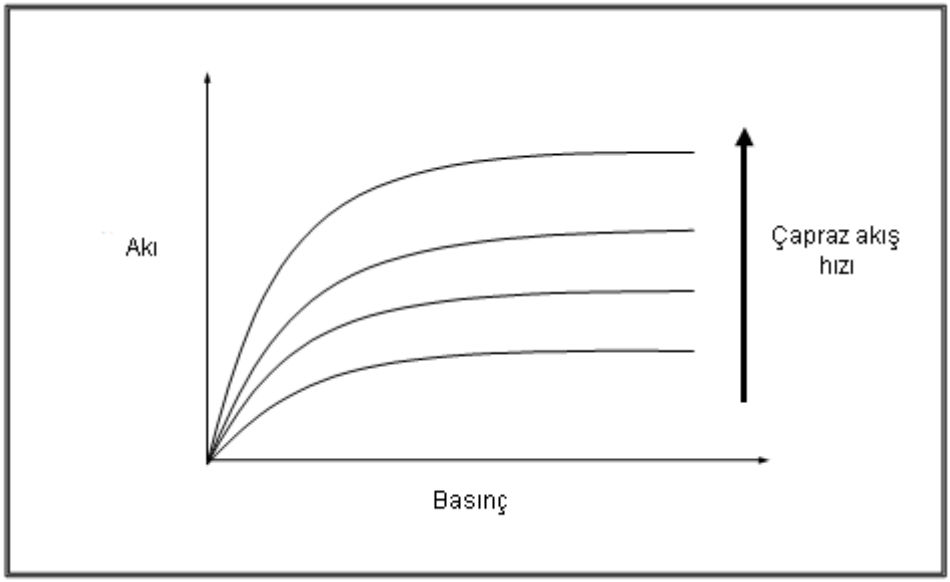
Membran proseslerde filtrasyon ya da ayırma mekanizması, besleme ve süzüntü olarak isimlendirilen iki faz arasında gerçekleştirilir. Membran besleme karışımından bir bileşeni diğer bileşen ya da bileşenlerden daha kolay taşıyabilme yeteneğine sahip olduğu için ayırma geçekleşir. Membranın her iki tarafında yer alan bu fazlar arasındaki taşınım veya kütle transferi için gerekli sürücü kuvvetler, Şekil

1.17'de gösterildiği üzere, bu iki faz arasındaki basınç, konsantrasyon, sıcaklık veya elektriksel potansiyel farkı olmaktadır (Mulder 1991, Ravanchi ve ark. 2009). Su arıtımında uygulanan neredeyse tüm basınçla-yürütülen membran proseslerde, istenilen süzüntü su ve alıkonan veya filtre edilmeyen kısım ise konsantredir. Akı ve sürücü kuvvet biribiriyle alakalı olduğu için, dizayn etmek amacıyla herhangi bir tanesi sabitlenebilir. Genellikle akı değerini sabitlemek ve daha sonra basınçla-yürütülen prosesler için uygun olan transmembran basıncı belirlemek en uygun olanıdır (Yurlova ve ark. 2002, Judd ve Jefferson 2003).



Şekil 1.17. Membran Ayırma Mekanizması

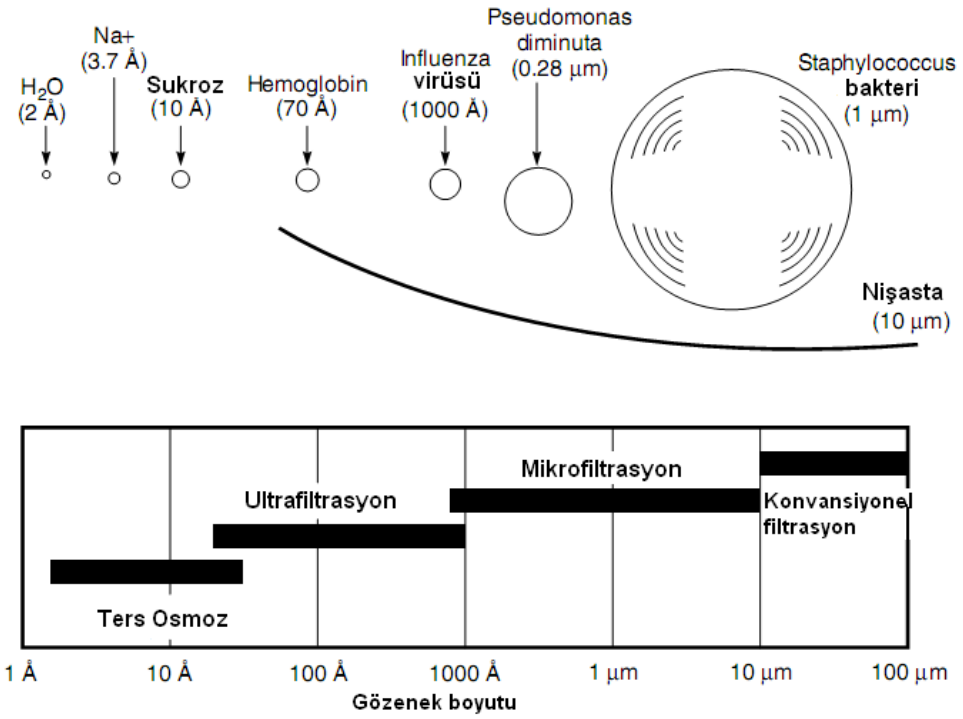
Artan basınçla akı ise Şekil 1.18.'de görüldüğü gibi artmaktadır. Değişimin bir başlangıç kısmı, daha sonra artan kısmı ve son olarak tüm yüksek basınç değerlerinde sabit kaldığı kısmı vardır. Düşük konsantrasyon ve ortalama çalışma basıncında, akı değişimi basınçla lineer bir ilişki gösterir. Yüksek çalışma basınçlarında ise, akı orantılı olarak azalmaya başlar ve son olarak sabit kalır. Bu sabit kalma yüksek basınç değerlerinde membranın yoğunlaşması ve membran yüzeyinde oluşan tabakanın sıkışmasından dolayı meydana gelir (Kitpati 2001).



Şekil 1.18. Akı-basınç ilişkisi ve çapraz akış hızının etkisi

1.2.2.3. Membran prosesler

Her bir membran ayırma prosesi, belli bir ayırmayı gerçekleştirmek için bir membranın kullanılmasıyla belirlenir. Membranın, bir bileşeni daha iyi geçirebilme yeteneği, membran ile süzülüp geçen bileşenler arasındaki fiziksel ve/veya kimyasal farklardan kaynaklanmaktadır. Su arıtımında membran filtrasyonu uygulaması, içme suyu arıtımı, biyolojik atıksu arıtımı ve saf su üretimi gibi alanlarda önemli bir gelişme göstermiştir (Mulder 1991, Nunes ve Peinemann 2001). Gözenek büyüklüğüne veya membran üzerinde tutulan malzemenin maksimum molekül ağırlığına (Molecular weight cut-off, (MWCO)) göre membran filtrasyonu uygulamaları 4 farklı grupta incelenir. Bunlar artan seçiciliklerine göre, mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmoz (RO) prosesleri şeklinde sıralanır. MF ve UF membranlarda ayırma mekanik eleme ile sağlanırken, NF ve RO membranlarda ayırma kapiler akış veya çözelti difüzyonu şeklinde gerçekleşir (Macedonio ve Drioli 2008, Benitez ve ark. 2009). Yaygın olarak kullanılan, basınçla-yürütülen bu membran filtrasyonu proseslerinin uygulama aralıkları Şekil 1.19'da verilmiştir (Cheryan 1998).



Şekil 1.19. Gözenek boyutuna göre membran proseslerin uygulama aralıkları

Mikrofiltrasyon (MF), membran teknolojileri arasında en büyük gözenek boyutuna sahiptir. Molekül ağırlığı 100.000 (0.1 ile 1 mikron) ve daha fazla olan molekülleri ayırır (Peeters ve Theodoulou 2005, Benitez ve ark. 2009). Konvansiyonel MF prosesleri, boyut analizi prensibine dayanmaktadır. Membran gözenek boyutunun parçacık boyutundan daha küçük olması halinde, büyük tanecikler membranın gözeneklerine giremez, parçacıkların tamamı membran malzeme üzerinde tutulur ve temiz bir süzüntü akısı elde edilir. Bu tip filtrasyona, "*yüzey (eleme) filtrasyonu*" adı verilir ve MF proseslerinde en çok karşılaşılan durumlardan birisidir (Eykamp 1995).

Ultrafiltrasyon (UF) ise bir sonraki gözenek boyutu büyük olan prosestir ve molekül ağırlığı 1000 (0.0015 to 0.20 microns) ve üzerinde olan molekülleri ayırır. Diğer bir deyişle, proses sıvısındaki çözünmez maddeler (bakteri, virüs, kolloidler ve askıda katı maddeler) ile birlikte yüksek molekül ağırlıklı çözünen organikleri de ayırabilme özelliğine sahiptir (Peeters ve Theodoulou 2005). İşletme basınç değerleri NF membranlardan daha düşük olmakla birlikte 5 bar'a kadar olabilmektedir. UF

membranlar, su ve atıksu arıtımı uygulamalarının yanı sıra, ilaç, otomobil, kimya, gıda ve meşrubat endüstrilerinde kullanılmakta; aşıların, fermentasyon ürünlerinin, enzimlerin ve diğer proteinlerin ayrıştırılmasında kullanılmaktadır (Nunes ve Peinemann 2001).

Nanofiltrasyon (NF), 300'den az olan MWOC ile UF'den daha küçüktür. NF prosesi, RO prosesine benzer bir basınç sürücülü proses olup uygulama alanı UF ve RO arasındadır (Van Rijn 2004, Ortega ve ark. 2005). Tipik bir NF prosesinin işletilmesinde basınç farkı RO prosesine kıyasla 5 bar gibi çok daha düşük değerlerde olmasına karşılık, proseste daha fazla süzüntü akısı elde edilebilmektedir. Kullanılan membranlar RO'da kullanılanlardan farklı olmakla birlikte polisülfon veya polietersülfonun gözenekli bir substrat üzerine arayüzeyli polimerizasyonu ile oluşturulabilmektedir. Uygulamada bu teknik, özellikle gıda ve biyoteknoloji alanlarında daha çok ilgi görmektedir.

RO ise membran teknolojileri arasında en küçük gözenek büyüklüğüne sahip olup boyutu 0,0015 mikrondan daha az olan molekülleri ayırabilme özelliği vardır. Hiperfiltrasyon da denilen bu proseste, 120 Dalton'un üzerindeki birçok iyon ve molekülün, çok yüksek basınç farkı ve düşük süzüntü akısı şartları altında, iyonik ve moleküler seviyede ayırımı sağlanabilmektedir. Hiperfiltrasyon esasen, su safsızlaştırma ve ısıya hassas sıvılar (susuzlaştırma sistemleri) için uygulanmakta; yaygın olarak acısuyun ve denizsuyunun saflaştırılmasında kullanılmaktadır.

UF ve MF membran sistemleri, NF ve RO ile karşılaştırıldıklarında düşük transmembran basıncında işletilirler ve böylece daha az enerjiye ihtiyaç duyarlar. Transmembran basıncı, membrandan suyun süzülmesini sağlamak için gerekli olan membran yüzeyindeki basınç farkının bir ölçüsüdür. Düşük transmembran basınçlar, membranın sıkışmasını azaltarak membran sisteminin kullanma ömrünü uzatır (Peeters ve Theodoulou 2005).

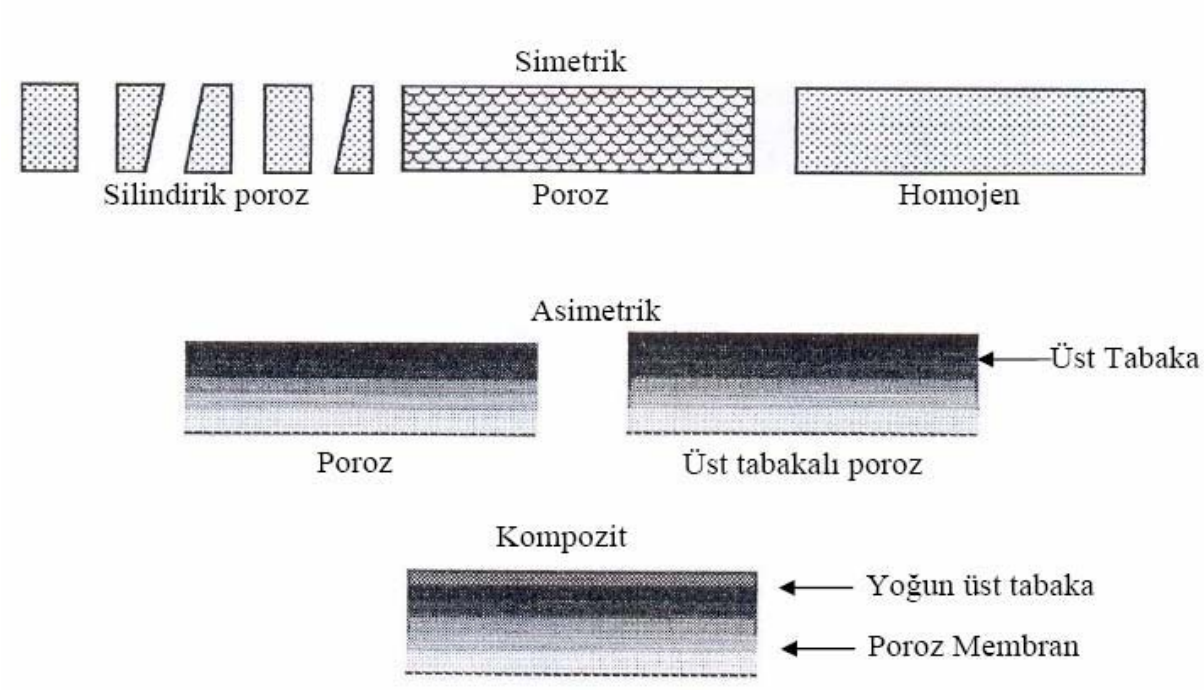
1.2.2.4. Membran malzemeler

Bir membran ince veya kalın, yapısı homojen ya da heterojen, geçiş aktif ya da pasif, pasif geçişi ise basınç, konsantrasyon veya sıcaklık farkı ile olabilir. Bununla birlikte, membranlar doğal veya sentetik, nötr veya yüklü de olabilir.

Kısaca, membranlar farklı bakış açısına göre sınıflandırılır. İlk sınıflandırma, doğasına göre, yani, biyolojik ve sentetik membranlar olmak üzere iki gruba ayırarak yapılabilir. Biyolojik membranlar yeryüzünde yaşam için önemlidir. Yaşayan her canlı bir membranla çevrelenmiştir, fakat bu membranlar yapı, fonksiyon, vb. yönlerden sentetik organik ve inorganik membranlardan farklılıklar gösterir.

Sentetik membranlar, en önemli membran malzeme sınıfı organik yani polimerler veya makromoleküller olmak üzere, organik (polimer) ve inorganik (seramik, metal) membranlar olarak ayrılır.

Membranları sınıflandırmanın diğer bir yolu membranın morfolojisi ya da yapısına göre olur. Bu aynı zamanda çok uygun bir yoldur çünkü membranın yapısı, ayırma mekanizmasını ve böylece uygulamayı tespit eder. Eğer katı sentetik membranlara bakacak olursak, Şekil 1.20'de görüldüğü gibi simetrik ve asimetrik



Şekil 1.20. Membran Malzeme Kesitlerinin Şematik Gösterimi

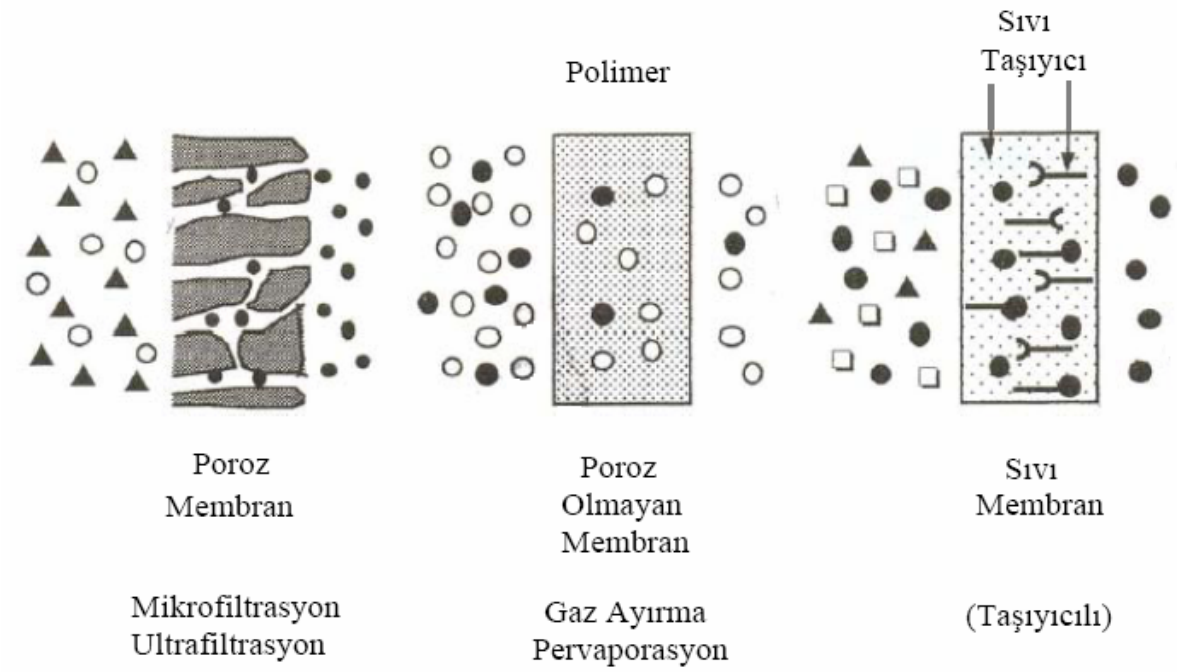
olmak üzere iki çeşit membrana ayrılır. Simetrik membranların (gözenekli veya gözeneksiz) kalınlığı da 10 ile 200 μm arasında değişir. Kütle transferine olan direnç, membranın toplam kalınlığı ile belirlenir. Asimetrik membranlar ise yoğun bir membranın yüksek seçiciliği ile çok ince bir membranın yüksek süzebilme oranın

birleştirmektedir. Kompozit membranlarda ise, en üst ve en alt tabaka farklı polimerik maddelerden oluşur. Genellikle destek tabakası zaten asimetrik membran olup üzerine ince yoğun bir tabaka depolanır.

Membranların hazırlanmasında da birçok malzeme kullanılabilir. Verilen malzemeden membranın yapılailmesini sağlayan birkaç hazırlama tekniği de mevcuttur. Uygulanan tekniğin çeşidi, kullanılan malzemeye ve istenilen membranın yapısına (dolayısıyla ayırma problemine) bağlıdır. Membranın yapısına ve ayırma prensiplerine göre üç gruba ayrılmaktadır:

- gözenekli membranlar (mikrofitrasyon, ultrafiltrasyon)
- gözeneksiz membranlar (gaz ayrılması, pervaporasyon, diyaliz)
- taşıyıcı membranlar

Bu tip membran sınıflandırmasına ait şema Şekil 1.21.'de verilmiştir. Sınıflandırma oldukça yüzeysel gibi görünse de, çok bilgi vericidir çünkü açık bir şekilde yapısal (morfoloji), taşınım ve uygulamadaki temel farkları göstermektedir.



Şekil 1.21. Üç Temel Membranın Yapı ve Ayırma Özellikleri

Membranlar birçok malzemeden yapılabilir. Membranla ayırmalar için kullanılan polimerler genellikle selüloz asetat ve türevleridir. Bir membranın tercihen hem hidrofilik hem de hidrofobik olması istenir. Literatürde yeni membran

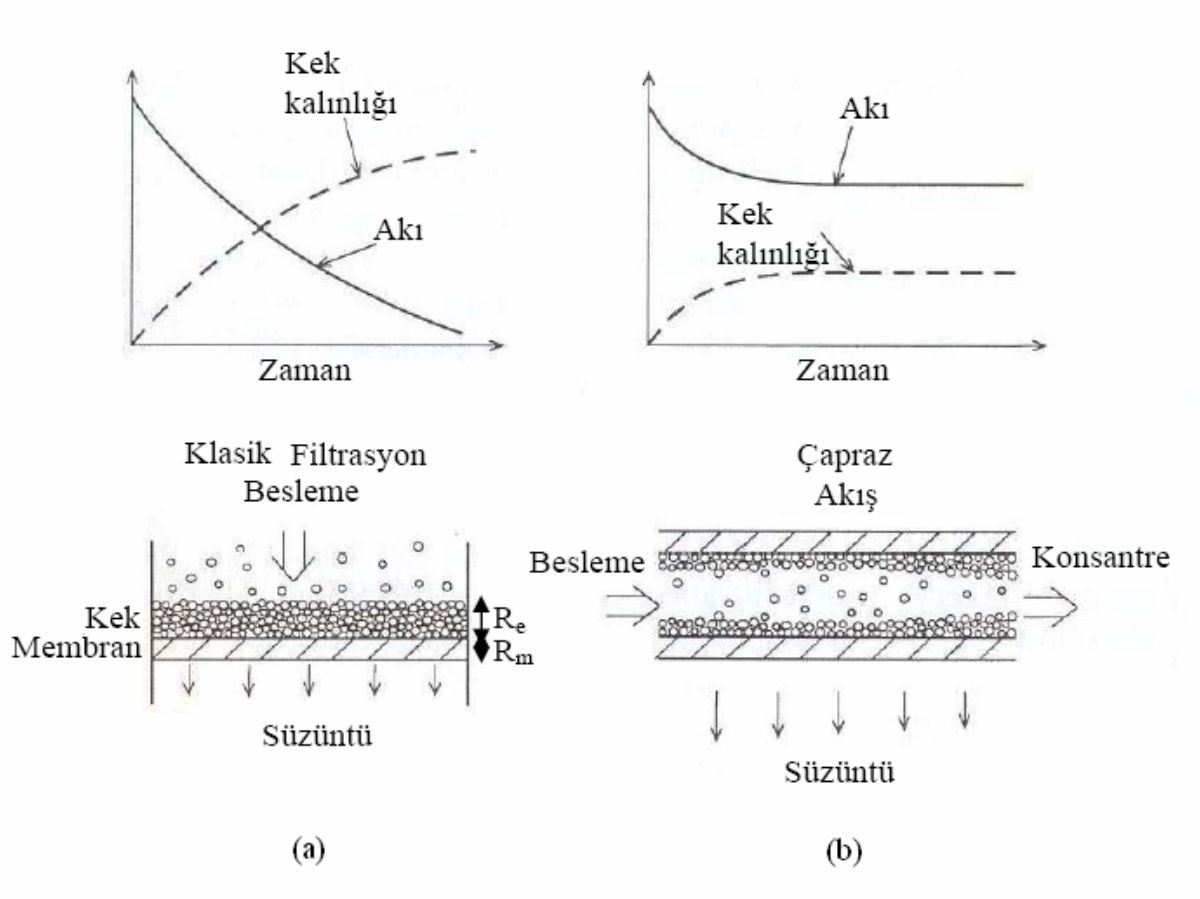
malzemelerin geliştirilmesi ve yeni membran hazırlama teknikleri üzerine pek çok çalışma bulunmaktadır. Küçük basınç farklarında yüksek filtrasyon hızları sağlayabilmeleri bakımından yüksek poroziteye sahip membranlar, uygulamada daha çok tercih edilmektedir Membranlar için aranan diğer özellikler ise yüksek bir süzüntü akısı, yüksek kirletici giderimi, yüksek dayanım ile birlikte düşük maliyet, kimyasal ve termal kararlılık sayılabilir (Ripperger ve Altmann 2002).

1.2.3. Mikrofiltrasyon (MF)

MF teknolojisi, küçük tanecikleri, mikroorganizmaları, kolloidler, virüsler ve emülsiyon damlacıkları için kullanılan basınç-yürütücülü bir prosestir. Mikrogözenekli yapısıyla MF membranlar 0,02-20 μm boyuta sahip küçük tanecikleri ayırabilirler. Bu yüzden, MF, UF ile bir membran prosesi olmayan kaba filtrasyon arasında yer alır. En eski membran teknolojisi olarak MF, selüloza dayanan sentetik mikrogözenekli membranların hazırlanmasıyla bu yüzyılın başlarında kullanılmaya başlanmıştır. 1907'de Bechold, kolloidal ve çok küçük süspansiyonların filtrasyonunda, filtreye paralel akışın, yoğun bir tabaka oluşumundan dolayı filtre tıkanmadan önce süzüntü hacmini arttırdığını deneylerle tespit etmiştir. 1960ların ortalarına kadar, MF membranların kullanımı laboratuar veya çok küçük-ölçekli endüstriyel uygulamalarda yer almıştır. 1970lerde Gelman bir basamak daha ileri giderek bu membranları büyük-ölçekli uygulamalarda kullanmıştır. Bu yıllarda biyolojik ve farmasötik üretimlerinde önemli hale gelen MF, 1980lerde mikroelektronik üretiminde hava ve suyun mikrofiltrasyonunda kullanılmıştır. Bugün ise, farmasötik ve elektronik proseslerde düşük-maliyetli, tek-kullanımlık, atılabilir kartujların üretimi MF endüstrisinin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Bu endüstrilerin MF uygulamalarının birçoğunda çok temiz çözeltilerden bile iz miktarda tanecikler uzaklaştırılabilmektedir (Ripperger ve Altmann 2002, Baker 2004).

1.2.3.1. MF filtrasyon teknikleri

Proses dizaynında en sık kullanılan filtrasyon tekniği Şekil 1.22.(a)'da gösterildiği üzere, tüm sıvı akışının basınç altında membran yüzeyinden geçmeye zorlandığı klasik filtrasyon uygulamasıdır. Diğer bir deyişle, filtre kağıdıyla bir çökeltinin süzülmesi işlemidir ve akış, filtre yüzeyine dik olarak gelir. Amaç, tanecikleri geçirgen bir bariyerde toplamaktır. Tanecikler membran yüzeyinde veya içinde toplandıkça, membranın değiştirileceği ana kadar, gereken akışı sağlamak için gerekli basınç artar. Biriken tanecikler, "kek" adı verilen bir tabaka oluştururlar ve sıvı bariyere ve bu keke dik olarak akarak daha fazla veya daha az saf bir sıvı olarak çıkar. 1970lerde ise Şekil 1.22.(b)'de gösterilen, çapraz akış filtrasyonu olarak



Şekil 1.22. Klasik ve Çapraz Akış Filtrasyonda Akı Azalması ve Kek Kalınlığı Değişimi ((a) Klasik Filtrasyon, (b) Çapraz Akış Filtrasyon)

bilinen alternaif bir dizayn kullanılmaya başlamıştır (Cheryan 1998, Baker 2004).

Burada ise temel akış filtre yüzeyine paralel gerçekleşir. Membran yüzeyinde çok az madde birikmesi olacağından, membranın tamamen tıkanma eğilimi aynı sistem için klasik filtrasyona göre daha az ve böylece çıkış da daha yüksek seviyelerde olur (Murkes ve Carlsson 1989, Yildiz 2004, Barbot ve ark. 2008).

Klasik filtrasyon uygulamaları, genellikle çok küçük tanecikli süspansiyonların filtrasyonu veya çok saf süzüntü üretimi için uygun değildir. Sıkıştırılabilir geçirmez bir kek oluşumu süspansiyonlar için gerçekten büyük bir problemdir.

Çapraz akış filtrasyonda ise klasik filtrasyona göre bazı avantajlar mevcuttur:

o Her ne kadar çapraz akış filtrasyonu için gereken cihaz kompleks olsa da, membran ömrü klasik filtrasyona göre daha uzundur.

o Tanımlanamaz bir kek tabakası oluşumu söz konusu olmayıp kek tabakasının kalınlığı kontrol edilebilir.

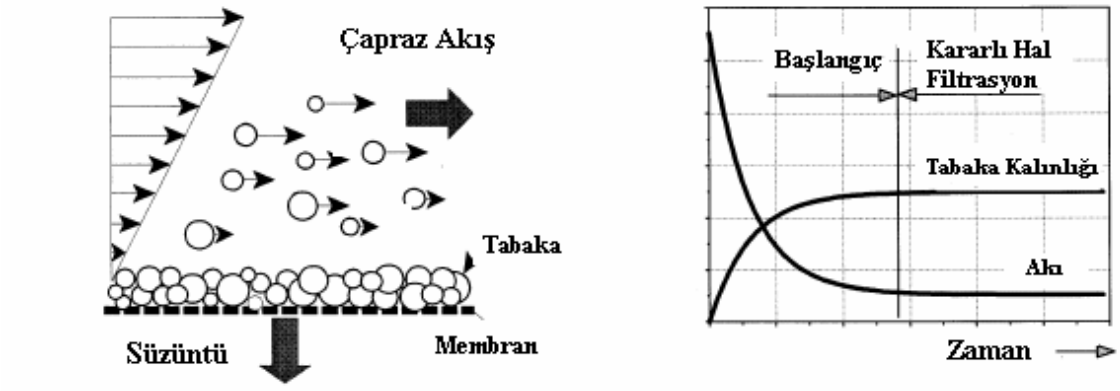
o Göreceli olarak daha yüksek akı değerleri elde edilebilir ve sistem daha uzun zaman periyotlarında çalıştırılabilir (Baker 2004).

Çapraz akış filtrasyon, klasik filtrasyon kullanımının, flokülant veya filtre yardımcıları ilave etmeden uygun olmadığı çok küçük tanecikli veya çok seyreltik süspansiyon uygulama alanlarında, süzüntü saflığının ön planda olup katının geri kazanımnın ikinci planda olduğu çalışmalarda hızla artan öneme sahip bütünleyici bir tekniktir. Ayrıca, çapraz akış filtrasyonu, filtre ortamının doğasına bağlı olarak, yeni uygulama alanlarına imkan sağlamıştır: saf sıvı üretimi, değerli ürünlerin geri kazanılması amacıyla süspansiyon konsantrasyonu, proses sıvılarının rejenerasyonu, kolloid, molekül ve iyonlar ile birlikte kararlı emülsiyonların ayrılması (Murkes ve Carlsson 1989, Ripperger ve Altmann 2002). Sıvının basınç sürücülü ayırma prosesi ile membrana paralel olarak akarak bileşenlerine ayrıştırıldığı bir işlem olup bu proseste, filtre edilen sıvıya “besleme”, membrandan geçen sıvıya “süzüntü” ve memrandan geçmeden kalan sıvıya ise “konsantre” adı verilir. Amacı kek oluşumunu engellemektir. Filtre ortamında biriken tanecikler, yine besleme akışıyla filtre ortamından uzaklaştırılır. “Süzüntü akısı veya akı”, birim membran alanından geçen sıvının miktarı olarak tanımlanır. “Akış hızı” terimi ise birim zamanda filtre kanalında akan filtrelenecek olan sıvının hızıdır. Bu tanımlamalara ilave olarak da

"süzüntü oranı (giderme verimi)" ve "membran geçiş (transmembran) basıncı" terimleri kullanılır. Süzüntü oranı veya bir karışıma karşı membranın seçiciliği, genel olarak reddetme ile tanımlanır. Giderme verimi olarak bilinen bu terim bir diğer tanımla, kirleticinin besleme fazından membran arıtımı ile giderilen yüzdesini ifade eder. Membran geçiş basıncı, membran modülün giriş ve çıkışları arasındaki basınçların aritmetik ortalamasıdır.

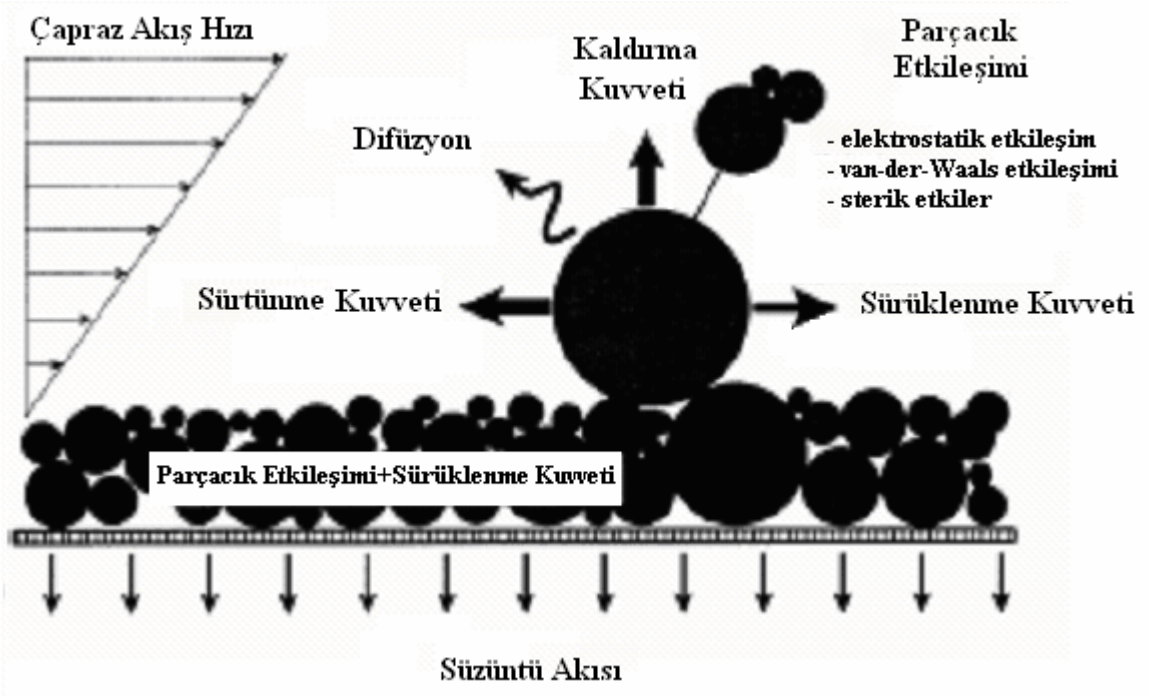
Çapraz akış filtrasyonu prosesinde, partikül veya kolloid madde için başlıca ayırma prensibi eleme mekanizması olup proses, gıda, içki ve kozmetik, kimya ve biyoteknoloji alanları başta olmak üzere steril filtrasyon, çözücü geri kazanımı, mikrobiyal arıtma, gaz filtrasyonu ve emülsifiye yağ ayırımı gibi pek çok konuda uygulama alanı bulmuştur (Eykamp 1995, Yıldız 2004).

Çapraz akış filtrasyon teknolojisi, atıksulardan kirleticilerin gideriminde enerji etkili bir teknik olarak uygulanabilmektedir. Bu teknikte proses; oluşturulan basınç farkı sayesinde filtrelenecek olan sıvı veya gaz akımının, membran yüzeyine paralel olarak geçirilmesi ve bu sırada da akım yönüne dik doğrultuda membran içerisinden geçmesi olarak tanımlanır. Bu sırada membran tabakası üzerinde kek tabakası oluşumunu engellemeye çalışsa da, çapraz akış uygulaması bu tabakanın kalınlığını düşük seviyede tutmaktadır (Barbot ve ark. 2008). Böylece, Şekil 1.23.'te gösterildiği üzere, sistemde uzun süre ile sabit bir akıda bir filtre akışı sağlamak mümkün olmaktadır (Ripperger ve Altmann 2002).



Şekil 1.23. Çapraz Akış Filtrasyon Mekanizması

Çapraz akış mikrofiltrasyonda membran malzeme üzerinde tutulan parçacıklara birçok kuvvet etki etmektedir. Bu kuvvetlerin belirlenmesi, membran kirlenmesi, akı azalması ve giderme verimi olaylarının işletme parametreleri çerçevesinde değerlendirilebilmesini ve sistem dinamiklerinin açıklanabilmesine sağlamaktadır. Çapraz akış mikrofiltrasyonda membran yüzeyi üzerinde tutunan parçacıklara etki eden kuvvetler Şekil 1.24.'te gösterilmiştir (Ripperger ve Altmann 2002).



Şekil 1.24. Membran Malzeme Üzerinde Tutulan Parçacıklara Etki Eden Kuvvetler

Her ne kadar çapraz akış filtrasyonu, membran yüzeyi boyunca membrana paralel olarak akan bir sıvı için tasarlanmış ve klasik filtrasyondaki gibi membran üzerinde daha kalın bir kek tabakası oluşmasını engelliyor olsa da; bu sistemde akı azalması, membran yüzeyine çok yakın sınır tabakasındaki konsantrasyon polarizasyonu ve membran kirlenmesi sebebiyle bir takım problemler içermektedir (Eykamp 1995).

1.2.3.2. MF membran performansı

Bir membran prosesinin performansı veya etkinliği genel olarak iki parametre ile belirlenir. Bunlardan birincisi membranın seçiciliği, ikincisi ise kullanılan membranın birim alanından birim zamanda geçen sıvı miktarı olarak tanımlanan süzüntü akısıdır. Bir karışımdaki maddelere karşı membranın seçiciliği, membranın karışımdaki bir veya daha fazla maddeyi geçirmeyi reddetmesi veya süzüntü oranı (R) olarak tanımlanır. Hem süzüntü akısı hem de süzüntü oranı, membran filtrasyon performansının kritik bir ölçüsü olarak, tüm arıtma maliyetlerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Cheryan 1998).

İçerisinde çok sayıda çözünen bulunan bir sıvıda, membran filtrasyonu olayı için sıvının geçişi yerine, çözünen maddelerin tutulması olayını açıklamak daha kolaydır. Çözünen maddeler membran tarafından tutulabildiği halde, çözücü membrandan kolaylıkla geçer. Bir membranın çözünen için süzüntü oranı (R);

$$R = 1 - \frac{C_f}{C_b} \tag{1.1}$$

ile tarif edilir. Burada C_f ve C_b sırasıyla membrandan geçen ve besleme fazındaki çözünen madde konsantrasyonu olarak tanımlanır. R değeri 1 olduğunda çözünen madde membran tarafından tamamen tutulmuş, 0 olduğu zaman ise çözünen ve çözücünün tamamen membranı geçtiği anlaşılmaktadır (Cheryan 1998).

Membrandan geçen sıvının miktarı, basınçlı membran prosesler için, basınç farkı, membran gözenek boyutu ve dağılımı, hedef kirleticinin moleküler büyüklüğü, membranın ve sıvının fizikokimyasal yapısı, prosesin işletme koşulları vb. pek çok değişkene bağlıdır. Genel olarak bir membrandan geçen akı (J);

$$J = \frac{1}{A_m}\frac{dV_s}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c)} \tag{1.2}$$

eşitlikleri ile ifade edilir. Burada J süzüntü akısı, A_m etkili membran alanı, V_S membrandan geçen sıvı miktarı, ΔP membran ve kek üzerindeki ortalama geçiş

basıncı, μ süzüntü viskozitesi, R_m ve R_c için $R_m+R_c=R_t$ olup bu parametreler sırasıyla membran ve kek dirençleridir (Yıldız 2004). Bu denkleme göre, basınç farkının artışıyla akılar artmaktadır. Ancak basınç farkının artışıyla daha yoğun bir kek tabakası oluşumuna bağlı olarak dirençler de artacağı için belli bir basınç artışından sonra akıların azalacağı görülebilir. Diğer taraftan gözeneklerin ve kirleticilerin boyutları arasındaki farklar ile söz konusu partiküllerin sıkışabilir olup olmadıkları, gözenek büyüklüğü dağılımı gibi membranın biçimsel özellikleri ve hidrodinamik şartlar, membran prosesinde akılar ve süzüntü oranları üzerinde etkili olan diğer faktörler arasında yer almaktadır (Cheryan 1998, Benitez ve ark. 2009).

1.2.3.3. Akı azalma mekanizmaları

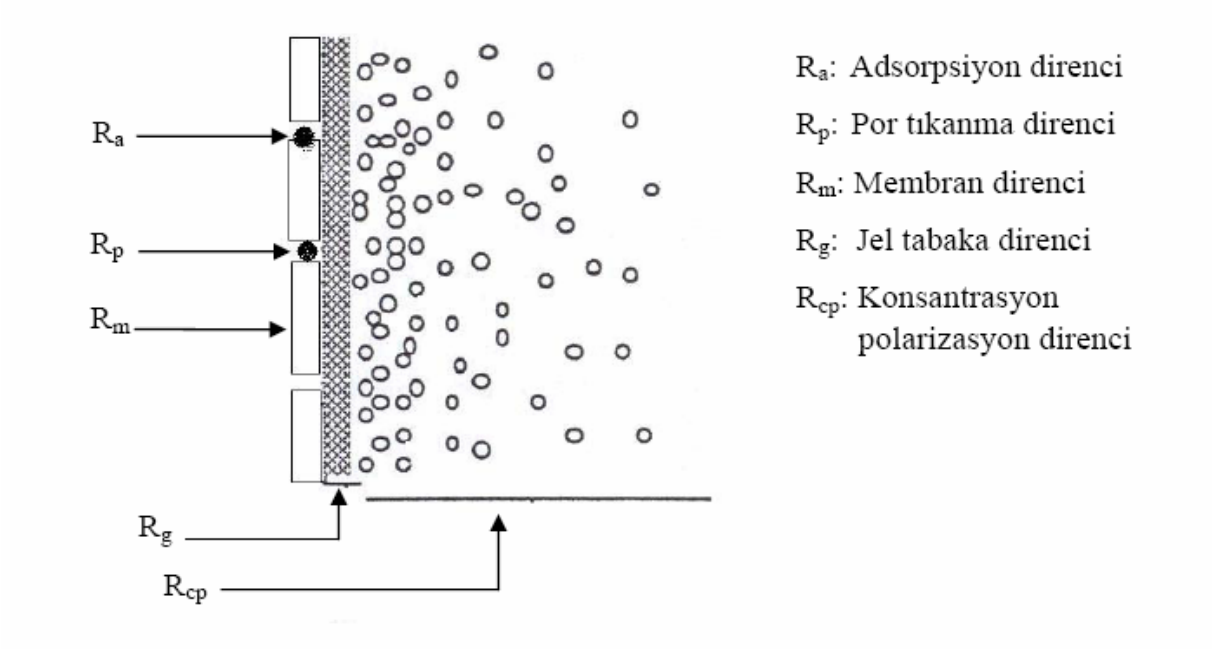
i. Kütle taşınımı

Membran filtrasyon proseslerinde parçacık ayırımı ve suyun süzülmesi işlemleri farklı kütle taşınım adımlarını içermektedir. Kütle taşınımının temel mekanizmalarını tanımlamak ve ayırt etmek için pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Kolloidler ve ince parçacıklar için başlıca taşınım mekanizmaları (Zhou ve Smith 2002),

- Konveksiyon,
- Brownian difüzyon,
- Kesme etkili difüzyon,
- Kaldırma kuvveti,
- Yerçekimi etkisiyle çökme
- Elektriksel göçtür

Bu mekanizmaların göreceli önemi, kesme hızına ve parçacık boyutu ile, daha alt kapsamda besleme çözeltisindeki parçacıkların konsantrasyonuna bağlıdır (Belfort ve ark. 1994).

Kütle taşınımı olayında, membran kirlenmesi ve akı azalmasına bağlı olarak kütle taşınımına karşı koyan dirençler oluşur. Bu dirençler şematik olarak Şekil 1.25'te gösterilmiştir (Mulder 1991).



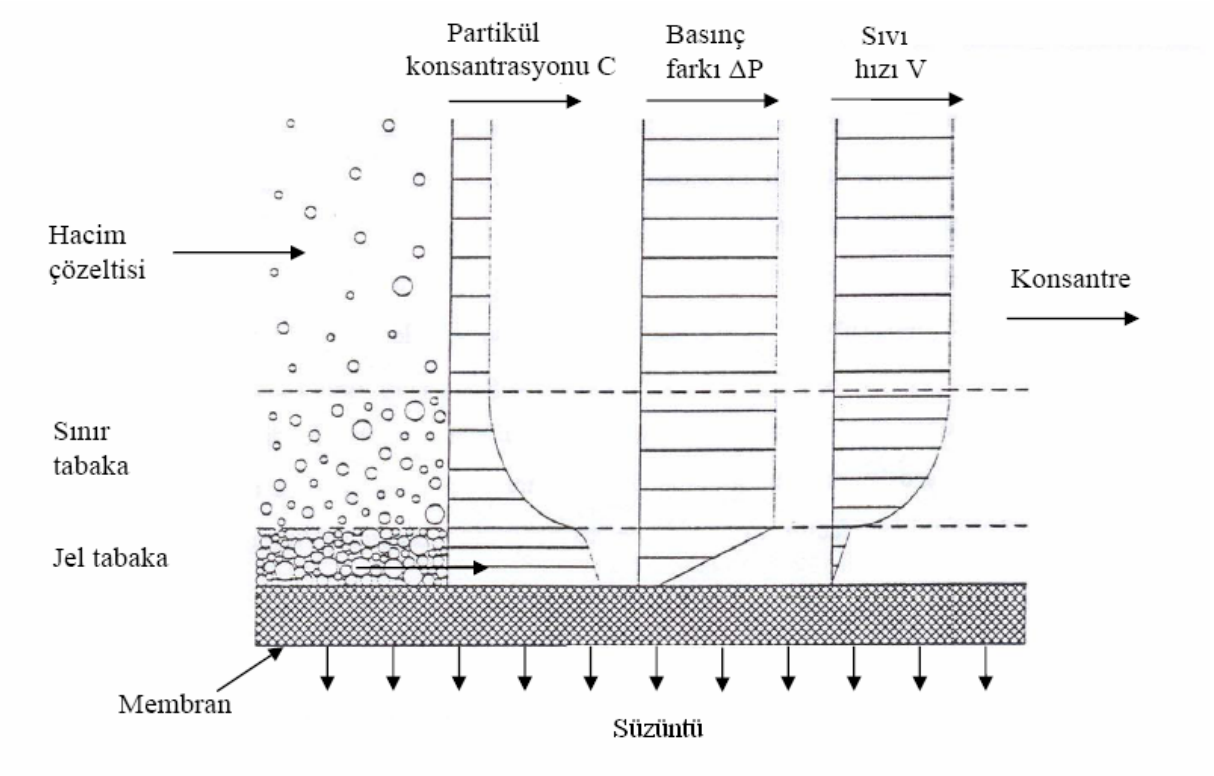
Şekil 1.25. Bir Membran Kesitinde Kütle Taşınımına Karşı Koyan Dirençler

Membranların ekonomik olarak etkinlikleri, membran üzerinde akıyı azaltıcı yönde tesirleri bulunan bu dirençlerin en az düzeyde tutulmaları ile yakından ilgilidir. Son araştırmalar göstermiştir ki, kütle taşınımı olayında, adsorpsiyon, van der Waals etkileşimi ve elektrostatik çift tabakadan dolayı itme gibi, parçacıklar arası kısa mesafedeki etkileşimler önemli rol oynamaktadır. Bu kuvvetler özellikle, parçacıklar arası mesafenin oldukça azaldığı, yüzey kekinin ve konsantrasyon polarizasyonunun söz konusu olduğu membran duvarının hemen yakınında oldukça etkili olmaktadır (Zhou ve Smith 2002).

ii. Konsantrasyon polarizasyonu

MF ve UF'da, suyun ağ gibi bir yapıya sahip olan gözenekler arasından geçişi sırasında, içermiş olduğu maddeleri membrana doğru sürüklemesi (konveksiyon) ile membran yüzeyinde membran gözenek boyutundan daha büyük moleküller tutulmaktadır. Zaman ilerledikçe, membrandan geçemeyen maddelerin membran üzerinde birikmesi sonucu, membrana yakın bölgelerde besleme çözeltisindekinden çok daha fazla derişime sahip bir ortam oluşur ve membrana yaklaştıkça bu derişim artarak, membran üzerinde maksimuma ulaşır. Bu durum membran yüzeyinden ana

çözeltiye bir geri akım oluşturur. Bu olaya *"konsantrasyon polarizasyonu*" adı verilir. Konsantrasyon polarizasyonunun şematik gösterimi Şekil 1.26.'da verilmektedir (Hu ve ark. 1997, Cheryan 1998).



Şekil 1.26. Konsantrasyon Polarizasyonunun Şematik Gösterimi

Konsantrasyon polarizasyonu, filtrasyonun ilerleyen aşamalarında daha da yoğunlaşarak adeta bir kek tabakası gibi davranmaya başlar ve membranın bir parçası gibi ayırma prosesine önemli oranda katkıda bulunur. Polarizasyon esas itibariyle adsorpsiyon, jel tabaka oluşumu ve porların tıkanması gibi nedenlerden ötürü meydana gelebilir. Bütün bu faktörler membran içerisindeki taşınım olayı için, besleme tarafında ek dirençler meydana getirir. Bu olayın büyüklüğü, önemli ölçüde membran prosesinin tipine ve kullanılan besleme çözeltisinin özelliklerine bağlıdır (Cheryan 1998).

iii. Membran kirlenmesi

Membran proseslerin kullanılması klasik katı sıvı ayırma sistemlerindeki ayırma verimlerinin ötesinde sonuçlar vermektedir. Ancak tüm proseslerde olduğu

gibi membran proseslerde de istenmeyen bazı durumlar vardır. Özellikle kirlenmeye meyilli gözenekli membranların kullanıldığı mikrofiltrasyon/ultrafiltrasyon proseslerde membran kirlenmesi ve beraberinde getirdiği akı azalması önemli bir sorundur. Mikrofiltrasyonda, akı azalması saf-su-akı değerlerinin %90'dan daha fazla azaldığı değerlere ulaşır (Kitpati 2001). Membran kirlenmesi, sıvıdan ayrılması istenen çözünmüş veya katı haldeki maddelerin, membran yüzeyine doğru sürücü kuvvetler ve hidrodinamik şartlar nedeniyle sürüklenmeleri ve yüzeyde birikmeleri sonucunda meydana gelir. Kirletici maddelerin membran yüzeyine tutulmaları çeşitli mekanizmaların bir sonucu olarak ortaya çıkar. Membran gözenekleri içinde veya membran yüzeyi üzerinde malzemelerin bağlanması, birikmesi veya adsorpsiyonu suretiyle membranda biriken maddeler membranın kirlenmesine yol açarlar (Eykamp 1995, Mulder 1996).

Membran içinde veya yüzeyindeki bu olay, geri yıkama yapılarak akının geri kazanılması işlemi üzerine 2 farklı etkiye sahiptir. Bunlar, kimyasal veya fiziksel yollarla temizlenebilir veya temizlenemez (kalıcı) membran kirlenmeleridir. Membran gözenekleri içerisinde, tuz çökmesi ve küçük kolloidler ile oluşan kirlenme, geri yıkama suyunda temizleyici maddeler kullanılmadıkça, "giderilemez (temizlenemez) kirlenme"dir. Bu tip membran kirlenmesi, akı hızının uzun süreli azalmasını da beraberinde getirmektedir. Ancak akı azalması bir yüzey kekinin oluşması sebebiyle meydana geliyor ise, kirlenme büyük ölçüde "giderilebilir (temizlenebilir) kirlenme" olmaktadır (Zhou ve Smith 2002). Membran proseslerde kalıcı kirlenme, maliyet ve işletme zorlukları açısından, proseslerin teknolojik uygulanabilirlikleri noktasında tercih sebebini olumsuz etkilemektedir. Membran proses mekanizmalarının tam ve gerçekçi olarak anlaşılmaya çalışılmasının ve yeni ve etkin uygulama tekniklerin araştırılmasının arkasında yatan temel gerçeklerden biri de bu olmaktadır.

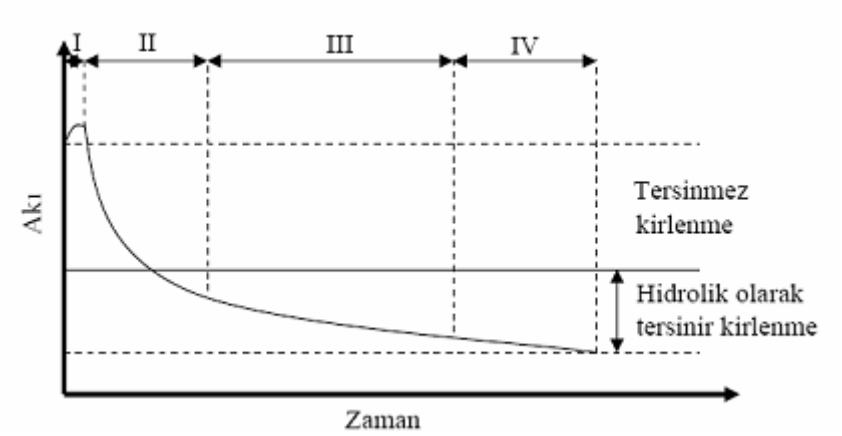
iv. Akı azalması

Akı azalması, kütle taşınımı olayına bağlı olarak, membran gözenekleri veya yüzeyi üzerinde biriken malzemelerin, membran kirlenmesi olarak ortaya

çıkardıkları, zamana bağlı olarak süzüntü akısı miktarındaki azalmadır. Bu olayda etkili olan 5 farklı mekanizma tanımlanmaktadır. Bunlar:

- konsantrasyon polarizasyonu
- kek tabakası oluşumu
- inorganik çökme
- organik adsorpsiyon ve
- biyolojik kirlenmedir.

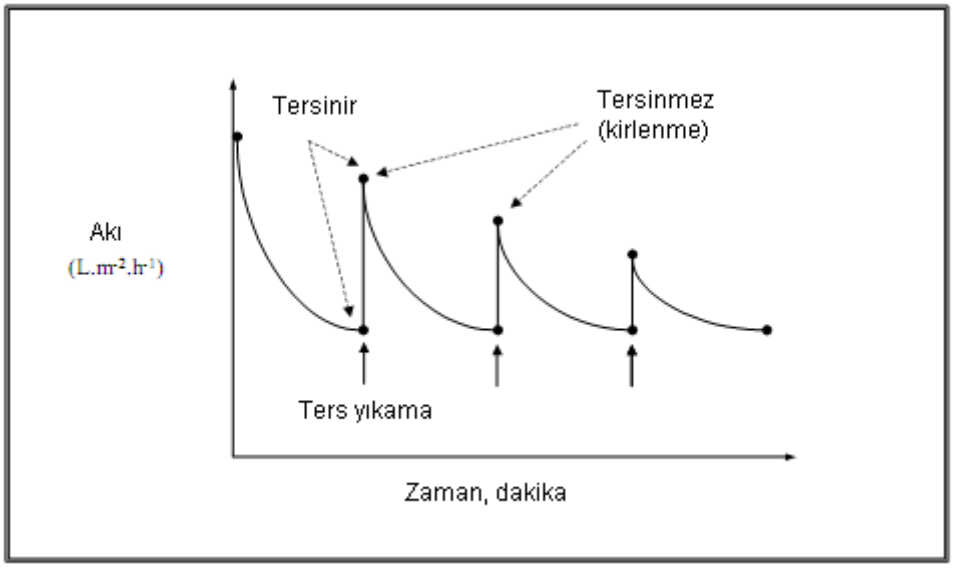
Akı azalmasına yol açan konsantrasyon polarizasyonu ve kirlenme olaylarını birbirinden ayırmak mümkün değildir. Çünkü kirlenme olayı, konsantrasyon polarizasyonu sonucu ortaya çıkmaktadır. Zamanla membrandan geçen akı azalması, örnek olarak Şekil 1.27.'de gösterilmiştir (Mulder 1991, Cheryan 1998).



Şekil 1.27. Akı Azalmasının Şematik Gösterimi

Şekil 1.27.'den görüleceği üzere, akı azalması dört kademede meydana gelmektedir. 1. kademede, su içerisindeki maddelerin depolanması nedeniyle oluşan membran yüzeyinin modifikasyonu veya prosesin geçişi nedeniyle akı yükselmesi görülür. 2. kademe ise suyun yapısına göre saniyeler veya dakikalar içerisinde meydana gelir ve konsantrasyon sınır tabakasının oluşması nedeniyle ortaya çıkar. Bu kademede hızlı bir akı azalması gözlenir. 2. kademede ortaya çıkan akı azalması, membranın geri yıkanması veya kimyasal temizleyiciler yardımıyla giderilebilir. Bu duruma "tersinir kirlenme (kolmataj)" adı verilmektedir. 3. kademede oluşan akı azalması ise yavaş akı azalması periyodu olarak bilinmekte olup membran üzerinde jel tabakasının oluşması nedeniyle ortaya çıkar. Bu aşamadan sonraki akı azalmaları tersinmez kirlenmenin sonucunda oluşur. Membran üzerindeki jel tabakasının

zamanla konsolidasyona uğraması nedeniyle, membranın bir parçası gibi davranan ikinci bir katman oluşur. 4. ve son aşamada ise akı, çok yavaş bir şekilde azalır. Bu hale ulaşmış membran filtrasyonu kararlı halde kabul edilir. Tersinir olmayan akı azalması nedeniyle, membranların temizlenerek yeniden kullanılmaları durumunda, ilk kullanıldıkları kadar yüksek akı değerleri elde edilemez. Şekil 1.28.'de temizlenen membranların akı kayıpları gösterilmektedir (Mulder 1991, Cheryan 1998).



Şekil 1.28. Periyodik Olarak Temizlenen Membranlarda Akı Azalması

1.2.3.4. MF sistemlerde direnç modelleri

MF sistemlerde yüksek süzüntü akısı ve süzüntü oranı arzulanan bir durum olmakla birlikte akı ve süzüntü oranı değerleri, özellikle çapraz akış hızı, membran geçiş basıncı, membran tipi (gözenek boyutu, kimyasal kompozisyonu, vb.) ve besleme çözeltisinin fizikokimyasal özelliklerinden etkilenmektedir. Besleme akımının kirlilik içeriğine bağlı olarak membran kirlenmesi meydana gelmekte ve bunun neticesinde de akı azalımı zamanla farklı seviyelerde gerçekleşmektedir. Bu durum, membran proseslerin arzu edilen seviyelerde işletilebilmeleri için, akı azalması sebeplerinin anlaşılabilmesini ve kabul edilebilir düzeylerde tutulabilmesini gerekli kılmaktadır. Bu amaçla, literatürde pek çok akı azalma modeli geliştirilmiş olup bu modeller ile değişik proses değişkenleri için akı tahmini yapılabilmektedir. Ancak akı azalmasına sebebiyet veren farklı karmaşık olaylar dolayısıyla, bugün

itibariyle, geliştirilmiş modellerden hiçbirisi, membran filtrayon prosesinin tam olarak açıklanmasını sağlayıcı değildir. Ancak bu kapsamda "Direnç Modelleri" ve "Akının geri taşınım modelleri" sayılabilir. Direnç modelleri kek filtrasyonu ve jel tabakası oluşumu teorisine dayalı modellerdir. Bu bağlamda literatürde yaygın olan direnç modelleri konsantrasyon polarizasyonu, jel tabakası ve kek filtrasyonu modelleridir.

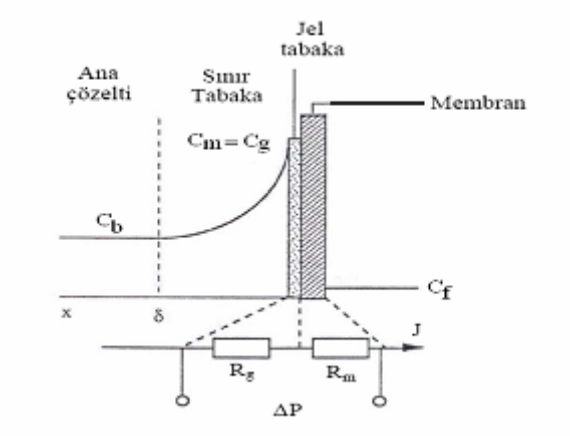
i. Konsantrasyon polarizasyonu modeli

Konsantrasyon polarizasyonu Bölüm 1.2.3.3.'te detaylı olarak açıklanmıştır.

ii. Jel tabaka modeli

Membran filtrasyonunda yaygın olarak kullanılan modellerden bir diğeri jel tabaka modelidir. Bu model konsantrasyon polarizasyonu modelini temel almakta olup bu modelin membran üzerinde bir jel tabakası oluşması kabulüne dayalı uygulama halini içermektedir. Bu modelde membran üzerinde biriken maddelerin basıncın etkisiyle kökleşmesi sonucu, membran üzerinde jel tabakası adı verilen ve adeta ikinci bir membran olarak davranan bir tabaka oluşur. Membranların ileri düzeyde kirlenmesine yol açan bu oluşumun, akı azalmasındaki etkisi büyüktür (Mulder 1991).

Membran içinden geçen sıvı akımı yüksek olduğunda konsantrasyon polarizasyonu UF ve MF'da çok ciddi seviyelerde olabilir. Bu durumda makromoleküllerin difüzivitesi oldukça düşüktür ve süzüntü oranı normal olarak çok yüksektir. Membran yüzeyinde çözünen konsantrasyonundaki bu değer çok yüksek bir seviyeye ve maksimum bir konsantrasyona ulaşır ve bu durumdaki yüzey konsantrasyonu jel konsantrasyonu (C_g) olarak adlandırılır. Jel konsantrasyonu makro-molekülün çözünme derecesine, kimyasal yapısına, şekline ve büyüklüğüne bağlıdır. Fakat çözeltinin konsantrasyonuna bağlı değildir. Membran yüzeyi üzerinde jel tabakası oluşumu Şekil 1.29.'da gösterilmiştir (Mulder 1991).



Şekil 1.29. Jel tabaka oluşumu

Jel tabaka modeli, limit akının oluşumunu aşağıdaki şekilde açıklar. Tahminen çözünenlerin membran tarafında tutulduğu kabul edilirse, jel tabaka bölgesi için, bu akı denklem (1.3) ile açıklanabilir.

$$J_\infty = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_g)} = k \ln(\frac{C_g}{C_b}) \qquad (1.3)$$

ln (C_b)'nin fonksiyonu olarak J_∞ grafiği çizilirse elde edilen doğrunun eğimi, (-k)'ya eşit olur. Çizilen doğrunun apsisi kestiği noktadan da, jel konsantrasyonu (C_g) değeri belirlenir.

iii. Kek filtrasyon modeli

Literatürde membrandaki kirlenmenin analizinde kullanılan birçok model olmakla birlikte, bunların en basitlerinden birisi kek filtrasyonu modelidir. Bu model kapsamında membran kirlenmesi, basınç, çapraz akış hızı, kirletici tabaka kalınlığı ve süzüntü akısı ile teorik olarak ilişkilendirilmektedir. Membranların kirlenme durumlarının ortaya konabilmesi için öncelikle klasik filtrasyon teorisine göre hacimsel limit akının tanımlanması gerekmektedir. Genel olarak bir membrandan geçen akı, Denklem (1.2)'deki gibi ifade edilmektedir. Bu denklemdeki R_c, bu model ile birlikte, kekin özellikleri ile Denklem (1.4)'deki gibi ilişkilendirilmektedir (Li ve ark. 2008)

$$R_c = \alpha.\omega \qquad (1.4)$$

Bu denklemde α, spesifik kek direncini; ω ise birim membran alanındaki kuru kek miktarını ifade etmektedir. ω, Denklem (1.5) ile ifade edilmektedir.

$$\omega = \frac{C_b.V_s}{A_m} \qquad (1.5)$$

Denklem (1.5), denklem (1.4)'te yerine konulup elde edilen R_c terimi denklem (1.2)'deki akı formulünde yerine konulup düzenlenirse, t/V elde edilir:

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu.R_m}{\Delta P} + \frac{\mu.\alpha.C_b.V}{2\Delta P} \qquad (1.6)$$

Bu denklemde V, etkili membran alanından geçen süzüntü hacmini (V_S/A_m) ifade etmektedir. Bu denkleme göre, (V) ile (t/V) arasındaki doğrunun eğimi ($\mu.\alpha.C_b/2\Delta P$) değerine eşittir. Bu eğim terimi, kekin kirlenme durumunu belirler ve "Uyarlanmış Kirlenme İndeksi, UKİ" (Modified Fouling Index) olarak tanımlanır (Cheryan 1998, Li ve ark. 2008).

$$UK\dot{I} = \frac{\mu.\alpha.C_b}{2\Delta P} \qquad (1.7)$$

(V) ile (t/V) arasındaki doğrunun eğimi olarak belirlenen UKİ değerinden hareketle, Denklem (1.7) kullanılarak α değerleri hesap edilir (Mulder 1991).

1.2.3.5. Hibrit membran prosesler

MF ve UF membranlar kullanılarak su arıtımında yüksek seviyelerde katı-sıvı ayırma verimi elde edilmesine karşılık, bu tip membranlarla çözünmüş organik ve inorganik safsızlıklar etkin bir şekilde giderilememektedir (Konieczny ve ark. 2006,

Gai ve Kim 2008). Son yıllarda yapılan çalışmalarla, hem etkili olan hem de çok düşük basınç seviyelerinde işletilebilmeleri sebebiyle kolaylık ve ekonomiklik sağlayan bu proseslerin, konvansiyonel arıtma prosesleri ile birleştirilerek hibrit uygulamalar ile atıksulardan çözünmüş maddelerin ve safsızlıkların gideriminde uygulanabilecekleri görülmüştür (Ritchie ve Bhattocharyya 2002, Gai ve Kim 2008, Kabay ve ark. 2008). Bunlar arasından özellikle koagülasyon-mikrofiltrasyon, membran biyoreaktörler, vakum sürücülü membran-flotasyon, membran-ozonlama ve membran-elektrokoagülasyon sistemlerinin, su ve atıksu arıtımında önemli derecede dikkat çeken yenilikçi hibrit prosesler olduğu görülmektedir (Konieczyn ve ark. 2006, Peleka ve ark. 2006). Geleneksel membran arıtma sistemlerine kıyasla hibrit membran prosesler, genel olarak, membran kirlenme problemlerinin giderilmesi, daha iyi akı ve daha yüksek giderme verimi elde edilmesi ve enerji tüketiminin ve geri yıkama süresinin azaltılması suretiyle filtrasyon performansının iyileştirilmesi amaçlarıyla kullanılmaktadır (Lazaridis ve ark. 2004).

Mikrofiltrasyon düşük basınçlı bir membran proses olup, kullanılan membranların gözenek boyutları metal iyonlarını tutabilecek boyutta değildir. Yenilikçi teknolojik yaklaşımlar ile atıksulardan ağır metal gideriminde membran teknolojilerin daha etkin kullanımı sağlanabilmektedir. Bunlardan başlıcaları arasında, seçici metal bağlayıcı malzemeler (polimer, suda çözünen oligomer, toz adsorban ve iyon değiştirici, demir hidroksit) kullanılarak düşük ya da yüksek metal içeren atıksuların çapraz akış MF ve/veya UF uygulaması ile sulardan giderimi yer almaktadır. Bir diğer uygulama olarak da elektrokoagülasyon (EC) ve membran filtrasyonu proseslerinin birarada EC/çapraz akış mikrofiltrasyon (ÇAMF) hibrit uygulaması yapılarak ağır metal giderimi şeklindedir. Bu tip uygulama daha çok As ve Se gibi metallerin giderimi için kullanılmaktadır. Bu proseste seçici metal bağlayıcı malzeme EC ünitesinde üretilmekte ve metal bağlı malzeme giderimi ÇAMF ünitesinde gerçekleştirilmektedir (Kitpati 2001).

Geleneksel atıksu arıtma prosesleri ile birlikte membran proseslerin hibrit uygulamasında, sorbent-membran prosesi dikkat çekici olanların başında gelmektedir. Prosesin uygulamasında sorbent, membran sisteminin sıvı sirkülasyon hattına ilave edilmektedir (Yıldız 2004). Bu sistemlerde, sentetik organik bileşikler gibi doğal organik maddeler ve doğal halojenli dezenfeksiyon yan ürünleri sorbent

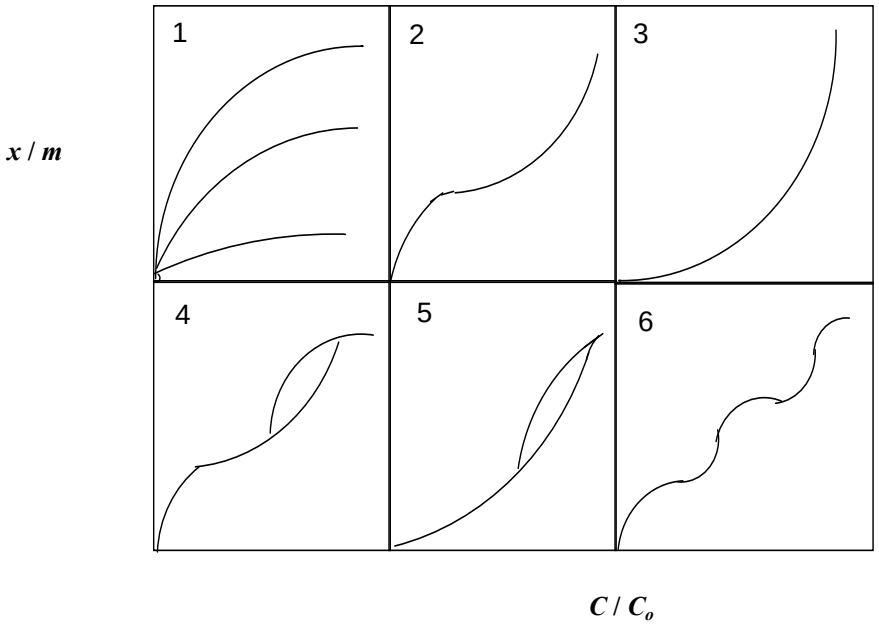
üzerine adsorplanmakta ve sonrasında sorbent, MF veya UF prosesi ile sudan giderilmektedir. Bazı çalışmalarda sorbent kullanımının, büyük boyutlu sorbent parçacıkların küçük boyutlu parçacıkları membran yüzeyinden koparark sürükleyip götürmelerine dayalı etkileri sebebiyle membran tıkanmasını azaltabileceği ifade edilmiştir. Benzer etkilerin demir oksit kullanılarak da oluşabildiği, Chang (1996) tarafından gösterilmiştir (Yıldız 2004). Bugün itibariyle sorbent-membran hibrit sistemi, su arıtımında esas olarak, mikrobiyal kirleticilerin, bulanıklığın ve çözünmüş organik maddelerin gideriminde kullanılmaktadır (Zhou ve Smith 2002). Özellikle sorbent-MF prosesinin sulardan ağır metal gideriminde yenilikçi teknolojilerden biri olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir (Yildiz 2004, Danis 2005) Sorbent-MF sistemi, sinerjik bir çalışma ile iki etkin su arıtma prosesinin yararlı yönlerini birleştiren bir sistemdir. Bu sistemde yeterli temas süreleri sağlanmakta ve adsorpsiyonla giderime ilave olarak MF prosesinde de ilave giderim verimi elde edilmek suretiyle sinerji oluşturulmaktadır. Sorbent-MF sistemi gelecek vaat eden bir hibrit membran uygulaması olup, bu prosesin su ve atıksuların ileri arıtımı ve geri kazanımı konusunda gelecekte yaygın olarak kullanılabileceği öngörülmektedir (Ong ve ark. 2001, Zhou ve Smith 2002, Basar ve ark. 2006). Bu suretle de, su ortamındaki metal iyonlarının, düşük işletme maliyetleri içeren MF hibrit prosesi ile arıtımı sağlanabilmektedir (Basar ve ark. 2006).

1.3. İzotermler

Adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarını, adsorplanan madde derişimine ya da basıncına bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir. Bir adsorpsiyon en iyi şekilde izotermlerden anlaşılabilir, ama izotermlerden adsorpsiyon hızı hakkında bilgi edilinemez. Ayrıca bir adsorplayıcının yüzey alanı ve gözenekliliğini anlama açısından adsorpsiyon izotermlerinden yararlanılır. Adsorban tarafından tutulan maddenin miktarı, tutulan maddenin konsantrasyonunun (C) ve sıcaklığın (T) birer fonksiyonudur. Genellikle tutulan maddenin büyüklüğü sabit bir sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak belirlenir ve sonuç, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Deneysel izoterm verilerini tanımlamak için çok sık kullanılan

denklemler Freundlich, Langmuir ve Brunauer-Emmet-Teller (BET) tarafından geliştirilmiştir. Freundlich ve Langmuir tarafından geliştirilen izotermler atık su arıtımında aktif karbon, reçine uygulanmalarında çok yaygın olarak kullanılır. Şekil 1.30.'da şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrilerinin bazıları çözeltiden olan adsorpsiyon için de geçerlidir C/C_o bağıl denge derişimini, x/m birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarını göstermektedir.

En az karmaşık halde bulunan Tip-1 izotermi, Lagmuir izotermidir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon izotermleri yaklaşık bu biçimdedir. E_1 ilk tabakadaki adsorpsiyon ısısı, E_L ise adsorplananın yoğunlaşma ısısıdır. $E_L=0$ ise Langmuir izotermine karşılık gelir ve adsorpsiyon hemen hemen konsantrasyonun çizgisel bir fonksiyonu olarak başlar, daha sonra daha hızlı olarak yükselir. Tip-1 izotermi tek tabaka, öteki tip izotermler ise çok tabaka adsorpsiyonunu gösterir.



Şekil 1.30. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi

Tip-2 izotermi S-biçimli (sigmoid) izotermdir. Gözenekli olmayan veya makro gözenekli pek çok katılar üzerindeki çözeltiler tarafından verilen izoterm bu tiptendir ve çok tabakalı fizisorpsiyonu gösterir ($E_L<E_1$). B.E.T. izotermleri Tip-2

biçimindedir. B.E.T. kuralına göre ilk tabaka haricindeki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabakada biraz dolmaktadır.

Tip-3 izotermi, adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit yada küçük olduğu hallerde görülür ($E_L>E_1$) ve diğerleri ile karşılaştırıldığında daha nadiren rastlanır.

Tip-4 izotermi, izotermin başlangıç kısmında gözenekli olmayan bir katı için Tip-2 izotermindeki aynı yolu izler. Doygunluk basıncına yakın bölgede ise basınç eksenine paralel seyreder.

Tip-5 izotermi, diğerleri arasında muhtemelen en zor yorumlanan tiptir. Tip-3'de olduğu gibi adsorplayıcı-adsorplanan ilgisi zayıftır.

Tip-6 izotermi, düzgün bir yüzey üzerinde basamaklı çok tabakalı adsorpsiyonun sonucudur (Arslan 2004).

1.3.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi ağır metallerin, boyaların, organik kirleticilerin, vs. adsorpsiyonu için yaygın şekilde kullanılmaktadır. Monomoleküler tabaka adsorpsiyonu için uygulanabilir. Bu izoterm, tüm adsorban yerlerinin eşit adsorbat eğilimi olduğu ve bir yere adsorpsiyonun komşu bir yere adsorpsiyonu etkilemeyeceği varsayımına dayanan homojen bir izoterm olarak tanımlanır. Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin tamamen tek tabakalı kaplanmasından türetilen maksimum adsorpsiyon kapasitesini elde etmek için kullanılır. İzoterm denklemi, adsorplanmış yüzey kesri (θ) cinsinden verilmektedir (Ho 2004):

$$\theta = \frac{q_e}{A_s} = \frac{K_b C_e}{1 + K_b C_e} \qquad (1.8)$$

burada; K_b adsorpsiyonun belirgin enerjisi ile ilgili olan adsorpsiyon denge sabiti (L/mg) ve A_s adsorbanın birim kütlesi üzerinde tek bir tabaka oluşturmak için gerekli olan adsorbat miktarı (mg/g), q_e, denge konsantrasyonu C_e (mg/L) olduğu zaman

adsorbanın birim kütlesine adsorplanmış miktar (mg/g) olarak tanımlanır. Denklem (3), lineer bir form elde etmek için yeniden düzenlendiğinde, aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_b A_s} + (\frac{1}{A_s})C_e \qquad (1.9)$$

Bu denklem, eğer adsorpsiyon dengesi Langmuir izotermine uyarsa, (C_e/q_e)'ye karşı C_e grafiği çizildiğinde bir doğru vereceğini gösterir. Bu doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla (A_s) ve (K_b) sabitlerinin değerlerini verecektir.

Langmuir denkleminin daha ileri bir analizi ayırma faktörü olarak da bilinen birimsiz R_L denge parametresine dayanarak yapılabilir:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_b C_0} \qquad (1.10)$$

Adsorpsiyonun uygun olabilmesi için R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması gerekirken, R_L>1 uygun olmayan adsorpsiyonu ve R_L = 1 ise lineer adsorpsiyonu ve eğer R_L = 0 ise, tersinmez adsorpsiyonu temsil etmektedir (Rojas ve ark. 2005).

1.3.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, farklı konsantrasyonlarda, adsorbanın belli bir kütlesine adsorplanan çözünen miktarının çözeltideki çözünen konsantrasyonuna oranının sabit olmadığı durumları tanımlar. Birçok sistem için, adsorpsiyon ısısı adsorpsiyon derecesinin artmasıyla büyüklük olarak azalır (Crittenden ve Thomas 1998). Bu durum, önceden ampirik bir izoterm olarak düşünülen Freundlich izotermi ile en iyi şekilde ele alınır. Çözeltiden adsorpsiyon için, Freundlich izotermi aşağıdaki denklemle tanmlanır:

$$q_e = kC_e^{1/n} \qquad (1.11)$$

burada k bağlanma enerjisine bağlı olarak adsorbanın bağıl adsorpsiyon kapasitesini belirten Freundlich sabitidir ve n, adsorpsiyonunu lineerliğinden sapmayı temsil eden heterojenlik faktörüdür ve Freundlich katsayısı olarak da bilinir (Uysal ve Ar 2007). Denklemin lineer formu temel alınarak çizilen log q_e'ye karşı log C_e grafiğinden Freundlich katsayıları belirlenir:

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \qquad (1.12)$$

1.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

Denge verilerini analiz etmek için kullanılan diğer bir izoterm ise Dubinin ve Radushkevich izotermidir. Bu izoterm, homojen bir yüzey veya sabit adsorpsiyon potansiyeli varsayımına dayanmaz, fakat ortalama adsorpsiyon serbest enerjisini (E) tahmin etmek için uygulanır. Eğer E değeri 1 ve 16 kJ mol^{-1} arasındaysa, o zaman fiziksel adsorpsiyon ve eğer E değeri 16kJ mol^{-1}'den daha fazlaysa o zaman da kimyasal adsorpsiyon geçerli olur. D-R denkleminin lineer olmayan formu aşağıdaki denklemle verilir:

$$q_e = X_m \exp(-K\varepsilon^2) \qquad (1.13)$$

Denklem (1.13)'ün lineer formu denklem (1.14) ile verilmiştir:

$$\ln q_e = \ln X_m - K\varepsilon^2 \qquad (1.14)$$

burada K ($mol^2\ kJ^{-2}$) adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabittir; X_m (mg g^{-1}) maksimum adsorpsiyon kapasitesini ve ε aşağıdaki denklikle hesaplanabilir:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}) \qquad (1.15)$$

D-R izoterm sabitleri olan K ve X_m, ln q_e ile ε^2 arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktasından bulunur (Altun 2009, Febrianto ve ark. 2009).

1.3.4. Scatchard izotermi

Scatchard analizi, adsorplanan maddenin karakteristik özelliklerinin ve çeşitli parametrelerinin incelenmesi açısından Langmuir ve Freundlich izotermlerine göre daha güvenilir sonuçlar verebilen doğrusal bir grafiktir. Scatchard grafiğinde gözlenen eğrilerin doğrusallıktan sapmaması, söz konusu adsorpsiyon işleminin Langmuir modeline daha çok uyduğunu gösterir. Başka bir deyişle, bir adsorpsiyon işlemi için türetilmiş Scatchard eğrisinden, Langmuir ve Freundlich modellerinin uygunluğu hakkında yorum yapılabilir:

$$q_e / C_e = Q_s K_s - q_e K_s \qquad (1.16)$$

burada q_e: adsorbanını birim ağırlığınca tutulan metal iyonu miktarı (mmol/g); C_e: adsorplayıcı ile dengede olan çözeltinin konsantrasyonu (mmol/L); Q_s: maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g adsorban); K_s: bağlanma sabiti olarak tanımlanmıştır.

Denklem kullanılarak çizilen q_e/C_e'ye karşı q_e grafiğinin eğimi K_s'yi, kesim noktası ise Q_s'yi verecektir (Altun 2009).

1.4. Adsorpsyon Kinetiği

Adsorpsyion işleminin dinamiği derece ve hız açısından kinetik adsorpsiyon verileri kullanılarak değerlendirilebilir. Cr(VI) ve Cr(III)'ün sulu çözeltilerden herhangi bir sorbentle uzaklaştırılma işlemleri kinetik modeller kullanılarak ve adsorpsiyon işleminin kimyasal reaksiyon, difüzyon kontrol ve kütle transferi gibi hız kontrol mekanizması incelenerek tanımlanabilir. Kinetik parametreler, adsorpsiyon işleminin dizaynı ve modellenmesinde önemli bilgi olarak kullanılabilen adsorpsiyon hızını tahmin etmede kullanışlıdır. Literatürde Cr(III) ve Cr(VI) uzaklaştırılmasının kinetiği pseudo-birinci derece, pseudo-ikinci derece ve Elovich

kinetik modelleriyle tanımlanır (Barkat ve ark. 2009, Febrianto ve ark. 2009, Wang ve ark. 2009).

1.4.1. Pseudo-birinci derece kinetik

Lagergren adsorbana çözünenin adsorpsiyon hızının adsorpsiyon kapasitesine bağlı olduğunu ve pseudo-birinci derece denkleme uyduğunu göstermiştir. Pseuo-birinci derece denklemin lineer olmayan formu aşağıda Eşitlik (1.17) ile verilmiştir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ad}(q_e - q_t) \qquad (1.17)$$

Burada q_e ve q_t sırasıyla denge anında ve herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarını (mg g^{-1}) ve k_{ad} (L min^{-1}) pseudo-birinci derece adsorpsiyon işleminin hız sabitini gösermektedir. t = 0 anında q_t = 0 başlangıç koşulu uygulandıktan sonra birleştirilmiş hız kanunu Eşitlik (1.18) verildiği gibi lineer bir denklem haline gelir:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (\frac{k_{ad}t}{2.303}) \qquad (1.18)$$

log (q_e – q_t)'ye karşı t grafiği çizildiğinde pseudo-birinci derece adsorpsiyon kinetiği için elde edilen doğrusal çizgiden adsorpsiyon hız sabiti, k_{ad} tahmin edilir.

Pseudo-birinci derece kinetik denklemi gerçek birinci-derece denklemden iki şekilde farklılık gösterir: (i) k_{ad} (q_e – q_t) parametresi mevcut olan yerleri temsil etmez ve (ii) log (q_e) parametresi ayarlanabilir bir parametredir, gerçek birinci-derece modelde log (q_e) değeri kesim noktasına eşitken, bu modelde sıklıkla log (q_e – q_t)'ye karşı t grafiğinin kesim noktasına eşit değildir. Bu yüzden, pseudo birinci derece kinetik model yalnız dizayn hesaplamalarında kütle transfer katsayısı olarak düşünülen k_{ad}'yi tahmin etmek için kullanılır (Ho and McKay 2000).

1.4.2. Pseudo-ikinci derece kinetik

Pseudo birinci-derece kinetik modeli sadece k_{ad}'yi verdiği ve q_e bu model kullanılarak tahmin edilemediği için, q_e'yi aşağıda verilen hız oranıyla tahmin etmek için ikinci-derece kinetiğinin uygulanabilirliği test edilmiştir (Azizian 2004):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad (1.19)$$

Burada; k_2 (g mg^{-1} min^{-1}) ikinci-derece hız sabitidir. Sınır koşulları t = 0'dan t'ye ve q_t = 0'dan q_t'ye alınarak denklemin integral alınmış hali:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \qquad (1.20)$$

şekindedir.

Denklem (1.20) lineer şekilde aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + (\frac{1}{q_e})t \qquad (1.21)$$

burada $h = k_2 q_e^2$, $t \rightarrow 0$ iken balangıçtaki sorpsiyon hızı olarak tanımlanmıştır. Böyle durumlarda, t/q_t'ye karşı t grafiği lineer bir çizgi ile sonuçlanır ve buradan q_e ve k_2 hesaplanabilir.

1.5. Sorpsiyon Termodinamiği

Sorpsiyon prosesine sıcaklığın iki etkisi vardır. Sıcaklıktaki artışın, sorplanan moleküllerin dış sınır tabakasından ve gözeneklerden difüzyon hızını arttırdığı bilinmektedir. Bu çözelti vizkozitesinin azalmasıyla sonuçlanabilir. Ayrıca, sıcaklığın değiştirilmesi, sorbentin belli bir sorbat için denge kapasitesini düzenler.

Termodinamik parametreler; entalpi değişimi (ΔH°), serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entropi değişimi (ΔS°) olarak verilmiştir.

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_d \quad (1.22)$$

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \quad (1.23)$$

$$\log K_d = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \quad (1.24)$$

Burada; K_d, sorpsiyon prosesinin denge sabiti; $\ln K_d$, 1/T'nin fonksiyonu olarak grafiğe geçirildiğinde, elde edilen lineer doğrunun eğimi entalpi değişimi ΔH° verir. ΔG° ve ΔS° ise verilen eşitliklerden hesaplanır. ΔH°'nin pozitif değerleri, sorpsiyon prosesinin endotermik doğada gerçekleştiğini belirtirken, ΔS°' nin pozitif değerleri ise katı-çözelti arayüzeyinde düzensizliğin arttığını belirtmektedir. Serbest enerji değişimi ΔG°'nin negatif değerleri, sorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşen doğasını doğrulamaktadır (Khezami ve Capart 2005). Böylece, bu parametreler hesaplanarak sorpsiyon prosesi termodinamik açıdan incelenebilir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Literatür Özetleri

2.1.1. İyon-değiştirici reçinelerle ilgili çalışmalar

Sengupta ve Clifford, (1986); kromat seçiciliğine yarışan iyon konsantrasyonunun, pH'nın ve iyonik kuvvetin etkilerini incelemişlerdir. Sülfat ve klorür anyonlarının etkilerini açıklamışlar, sülfat konsantrasyonundaki artışın kromat seçiciliğinde artışa neden olduğunu, ancak, klorür konsantrasyonundaki artışın ise krom seçiciliğine hiçbir etkisi olmadığını tespit etmişlerdir. Alkali pH'nın aksine asidik pH'da kromat uzaklaştırılmasındaki yüksek verim, $HCrO_4^-$ ve CrO_4^{2-} arasındaki seçicilikten kaynaklanmaktadır.

Petruzzelli ve ark., (1995); deri endüstrisinden deşarj edilen atıksulardan Cr(III) iyonunu uzaklaştırmak için makrogözenekli karboksilik bir reçine olan Purolite C106 ile yaptıkları çalışmada, reçinenin referans metal ile birlikte aluminyum ve demir gibi diğer geçiş metallerini de tuttuğunu bulmuşlardır. Rejenerasyon basamaklarında kromun neredeyse saf bir şekilde (>%99) ayrıldığını, kromat şeklinde elde edildiğini, Cr(III)'e indirgendikten sonra yine kaplama veya deri endüstrisinde kullanılabildiğini bildirmişlerdir.

Zhao ve ark., (1998); yaptıkları çalışmada, ticari anyon değiştiricilerin, sülfat, klorür, bikarbonat ve nitrat gibi yarışabilecek diğer anyonların varlığında, nötrden alkaliye olan pH aralığında çözünmüş kromat veya CrO_4^{2-}'ı seçici olarak uzaklaştıramadığını, ancak, yeni bir anyon değiştirici olan polimerik ligand değiştiricinin yüksek kromat eğilimi gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Rengaraj ve ark. (2001); IRN77 ve SKN1 katyon değiştirici reçinelerin sulu çözeltilerden krom iyonlarını uzaklaştırmadaki performansını incelemişlerdir. Adsorban dozu, başlangıç konsantrasyonu, pH ve temas süresi gibi deneysel şartları değiştirerek inceledikleri krom(III)'ün uzaklaştırma yüzdesinin optimum şartlarda %95'den daha fazlasına ulaştığını tespit etmişlerdir. Adsorpsiyon kapasite değerleri 35,38 ve 46,34 mg/g olmak üzere adsorpsiyon prosesinin Freundlich izotermine uyduğunu bulmuşlar. Bu reçinelerle krom adsorpsiyonunun birinci-dereceden tersinir kinetiğe uyduğunu bulmuşlardır. Her iki reçine için de film difüzyon katsayı

değerleri 10^{-6}- 10^{-8} cm^2/s arasında olduğundan film difüzyon prosesinin geçerli olduğu sonucuna varmışlardır.

Yalçın ve ark. (2001); elektrokaplama endüstrisi atık suyundan farklı ayırma prosesleriyle bakırın yanı sıra iki değerlikli krom iyonlarının geri kazanımını çalışmışlardır. Kuvvetli bazik Dowex 1X8 ile Cr(VI)'yı, zayıf asidik Amberlite IRC-50 ile de Cr(III)'ü uzaklaştırmışlardır. Kaplama endüstrisi atıkları yüksek seviyede organik kirlilik içerdiğinden, Cr(VI) doğal olarak asidifikasyonla Cr(III)'e indirgenmekte ve böylece tüm Cr(III)'ün geri kazanımı daha ekonomik olmaktadır.

Kocaoba ve Akçin, (2002); iki zayıf asidik iyon değiştirici reçine olan Amberlite IRC76 ve Amberlite IRC718 ile kuvvetli asidik iyon değiştirici Amberlite IR120'nin Na^+ ve H^+ formlarını kullanarak Cr(III)'ün atıksulardan uzaklaştırılmasında konsantrasyon, pH, karıştırma süresi ve reçine miktarının etkilerini incelemişlerdir. Ayrıca reçinelerin değişim kapasiteleri, nem içerikleri ve optimum şartları belirlenmiştir. Sonuçlar Cr(III) uzaklaştırılmasında zayıf asidik reçinelerin kuvvetli asidik reçineden daha iyi bir performansa sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, Cr(III) türlemesi, optimum konsantrasyon ve pH'da MINTEQA2 bilgisayar programı ile incelenmiştir. Kesikli çalışmalarda, $Cr(OH)^{2+}$ türlerinin pH 5 ve 10 mg/L konsantrasyonda baskın olduğunu bulmuşlardır. Yine deneysel sonuçlarla bilgisayar sonuçları arasında bir korelasyon olduğu sonucuna varmışlardır.

Rengaraj ve ark. (2002); IRN77 reçinesiyle Co(II), Cr(III) ve Ni(II) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını çalışmışlar. Adsorpsiyon kapasitesi hesaplarken Freundlich İzoterminden yararlanmışlar ve her üç metalin bu reçineyle adsorpsiyonunun Lagergren kinetik modeline uyum sağladığını bulmuşlardır. Grup, yaptıkları diğer bir çalışmada ise (2003), 1200H, 1500H ve IRN97H iyon değiştirici reçinelerin diğer adsorbanlarla kıyasladığında sorpsiyon kapasitesinde göze çarpan bir artış gösterdiğini, krom uzaklaştırılmasının 10 mg/L başlangıç konsantrasyonunda pH 2-6 aralığında maksimum olduğunu tespit etmişlerdir. Krom(III) iyonlarının bu katyon değiştirici reçinelere adsorpsiyonunun Lineer Langmuir ve Freundlich izotermlerine uyduğunu, birinci-dereceden tersinir kinetik ve psödo-birinci-dereceden kinetiklerine uyduğunu bulmuşlardır.

Kabay ve ark., (2003); süspansiyon polimerizasyon metodu ile benzoil peroksit ve i-oktan kullarak sentezledikleri poli(stiren-ko-divinilbenzen) reçinesini Cr(III)

tutulmasında kullanmışlardır. Forsforlanmış kopolimer reçine, onun klorometanlanmış türevini ve fosforlanmış kopolimer reçinenin HNO_3 ile daha fazla okside edilmiş halini hem kesikli hem de kolon sistemlerinde kullanmışlar ve sonuçları metilen fosfonik fonksiyonel grup içeren Diaion CRP-200 reçinesiyle karşılaştırmışlardır. Cr(III) için tüm bu reçinelerin sorpsiyon performansının memnun edici olduğunu bulmuşlardır.

Neagu ve ark. (2003); sulu çözeltilerde K_2CrO_4'dan CrO_2^{4-} anyonunun iyon değişimine dayanan giderim prosesinde farklı kimyasal yapıya sahip iki kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinenin karşılaştırmalı olarak analizini vermişlerdir. Bu amaçla biri 4-vinil-1-etilpiridinyum klorür yapı birimleri içeren ve çok yaygın olarak kullanılmayan reçine ve diğeri Purolite A400 adı verilen ticari olarak mevcut olan jel stiren kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine kesikli sistem deneyleri sırasında kullanılmıştır. Her iki reçinenin CrO_4^{2-} anyonu alıkoyma kapasitelerinin değişim kapasiteleriyle aynı olduğunu, ancak piridin içeren reçinenin daha yüksek değere sahip olduğunu ve Boy-Adamson difuzyon denklemine göre iyon difüzyon katsayılarının piridin reçinesi ve Purolite A-400 için sırasıyla $1.587x10^{-8} cm^2/s$ ve $2.140x10^{-8}\ cm^2/s$ olduğunu bulmuşlardır.

Neagu ve ark., (2004)'nın yaptıkları diğer bir çalışmada ise, dördüncü azota bağlı farklı fonksiyonel gruplara (metil, etil ve bütil gruplar) sahip piridin kuvvetli bazik anyon değitiriciler kromat sorpsiyonu için kullanılmış, çalışılan bu reçinelerin Cl^- formlarının SO_4^{2-} formlarından daha fazla Cr(VI) alıkoyma kapasitesine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Dördüncü azot atomuna bağlı alkil uzunluğundaki artış, kromat-alıkoyma değerinde azalmaya neden olur, ayrıca, kromat anyonlarının hidrofilik reçinelere eğilimi daha fazladır.

Alguacil ve ark. (2004); yaptıkları çalışmada Amberlite IR120 iyon değiştiricisi ile atık sulardan Cr(III) iyonlarının giderimindeki verimini araştırmışlardır. Çeşitli parametrelerin etkilerinin incelendiği deneyler hem kesikli hem de sürekli işlemler olarak gerçekleştirildi. Langmuir izotermine uyduğu ve film difüzyon ile kontrol edildiği bulunan Amberlite IR120 ile krom adsorpsiyonu, dinamik şartlar altında metal konsantrasyonunda ve akış hızındaki artış doygunluk kapasitesi performansında azalmaya neden olmuştur.

Rivero ve ark., (2004); kirli yer altı suyundan Cr(VI)'nın uzaklaştırılmasının modellemsinde Lewatit MP64 reçinesini kullanmışlardır. 2431 mg/dm^3 konsantrasyonunda Cr(VI), 1187 mg/dm^3 klorür ve 1735 mg/dm^3 sülfat içeren besleme yer altı suyu pH 2'ye kadar asitlendirilmiş, sabit yataklı kolondan geçirilmiş ve elde edilen verilerle sistemin matematiksel modellemesi yapılmıştır.

Saha ve ark., (2004); Cr(VI)'nın sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında Amberlite XAD-7 reçinesini Aliquat 336 ektraktı ve çözücü olarak asetonu kullanarak doygun hale getirmişler, pH'nın etkisini incelemişlerdir. Cr(VI) sorpsiyonunun pH 6'da en etkili olduğunu, pH 4'ün altındaki değerlerde ise sopsiyon veriminin azaldığını bildirmişlerdir. Langmuir izoterminin denge verilerine çok iyi uyduğunu, kinetik deneyleri ise sorpsiyon prosesinin potansiyel kinetik modelini incelemek için kullandıklarını bildirmişler, tanecik difüzyonu için Vermeluen yaklaşımının iyi bir korelasyon gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Gode ve Pehlivan, (2005); tersiyer amin grupları içeren makrogözenekli olan Lewatit MP62 ve Lewatit M610 reçinelerini kullanarak Cr(VI) uzaklaştırılmasını denedikleri çalışmalarında çeşitli Cr(VI) konsantrasyonu, pH, adsorban miktarı, temas süresi ve sıcaklığın etkilerini incelemişlerdir. Çözeltideki kromun ICP-AES ile ölçüldüğü deneylerde, 100 ppm Cr(VI) çözeltisi için maksimum uzaklaştırmanın pH 2-6 aralığında gerçekleştiğini, sorpsiyonun pH'daki azalma ile arttığını, ve sıcaklığın artmasıyla az da olsa azaldığını belirtmişledir. Maksimum adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 0,40 ve 0,41 mmol Cr(VI)/g reçine olarak hesaplamışlar ve sorpsiyonun tersinir birinci-derece kinetik denklemine uyduğu sonucuna varmışlardır.

Kocaoba ve Akçin, (2005); atıksularda mevcut olan toksik krom ve kadmiyum ağır metallerini kuvvetli bir katyon değiştirici olan Amberlite IR120 ile uzaklaştırmışlardır. Değişim kapasiteleri, nem miktarları ve optimum şartları belirlenen bu reçineler hem Na^+ hem de H^+ formunda kullanılmıştır. Optimum şartlar 20 mg/L konsantrasyon, pH 5,5, karıştırma süresi 20 dakika ve reçine de 100 mg olarak bulunmuştur. Kocaoba ve Akcin'in (2008) yaptığı diğer bir çalışmada ise aynı reçinenin krom giderim kinetiğine, konsantrasyonun, reçine miktarının ve karıştırma hızının etkileri incelenmiştir. *Kressman-Kitchener* karıştırıcılı reaktör sistemi kullanılarak gerçekleştirilen kinetik çalışmaları sonuçları var olan diğer modellerle karşılaştırılmıştır.

Baran ve ark. (2006); Cr(VI) iyonunun çeşitli adsorbanlarla (çitin, çitozan, iyon değiştiriciler; Purolite CT-275, Purolite MN-500 ve Amberlite XAD-7) giderimini incelemişlerdir. Cr(VI) iyonlarının bağlanma kapasitesinin başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, pH ve karıştırma süresinin fonksiyonu olduğunu bulmuşlardır. Çitin ve çitozan için optimum pH'nın 3 olduğu ancak reçinelerin pH değişimine çok hassas olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca EDTA kullanılarak desorpsiyon deneyleri de gerçekleştirilmiştir.

Galan ve ark., (2006); yer altı suyundan Cr(VI) (200-2000 mg/L) uzaklaştırılmasında Lewatit MP64 anyon değiştirici reçineyi kullanmışlar ve 0.5 mg/L'ye kadar ayırma, 5-20 g/L'ye kadar konsantre etmeye çalışmışlardır. Cr(VI)'nın anyonik değişim prosesine homojen katı difüzyon modeli ile dış kütle transfer direncini birleştirerek matematiksel modellemesini yapmışlardır.

Fernandes ve ark. (2007); çalışmalarında polifonksiyonel şelat değiştirici bir reçine olan ve hem sülfonik hem de fosfonik asit grupları içeren Diphonix'i kullanarak endüstriyel atık sulardan Cr(III) giderimini sunmuşlardır. Kesikli denge deneyleri ve kolon testleri hem endüstriyel atık su numuneleri hem de sentetik çözeltiler için uygulanmıştır.

Cavaco ve ark. (2007); Cr(III)'ün endüstriyel atık sulardan giderilmesi için ticari bir şelat değiştirici reçine (Daion CR11) ve bir zayıf katyon değiştirici reçinenin (Amberlite IRC86) performansını değerlendirmişlerdir. Sıcaklık ve pH başta olmak üzere farklı değişkenlerle sorpsiyon kapasitesi incelenmiş, bir kolon testinde prosesin dinamik davranışını anlamak için bir ön deney yapmışlardır. Her iki reçinenin de Cr(III)'ün sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında etkili olduğu, özellikle Diaion CR11 reçinesinin Na^+ formunda 50 °C'de daha yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Yine 1 M NaOH ve 0,15 M H_2O_2, kullanılarak bu reçinelerin rejenerasyonunun mümkün olduğu bulunmuştur.

Carmano ve ark., (2008); Amberlite IR-120 reçinesinin H^+ formu ile iki değerlikli katyon değişimini kurşun, nikel ve krom nitrat için pH<3 şartlarında gerçekleştirmişlerdir. Deneyleri 0,1 eq./L toplam katyon konsantrasyonlarında 283, 303 ve 313 K sıcaklıklarında yapmışlar ve elde ettikleri deneysel verilerin hem çözeltinin hem de katı fazın ideal olmayan davranışı olduğunu varsayan homojen kütle aksiyon kanunu modeline uyduğunu bulmuşlardır. Termodinamik sabitleri

hesaplamışlar ve denge sabitinin sıcaklık arttıkça az da olsa arttığını bulmuşlardır. Çalışılan tüm sıcaklıklar için kullanılan reçinenin Cr^{3+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} sırası ile seçiciliğe sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Mustafa ve ark., (2008); Cr(III) sorpsiyonunu makrogözenekli bir katyon değiştirici olan Amberlite IRC-50 (Na) reçinesiyle zaman ve sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemişlerdir. Hız sabiti değerlerini film ve tanecik difüzyon prosesleriyle hesaplamışlar ve sıcaklığın her iki difüzyon prosesine pozitif etkisi olduğunu bulmuşlardır. Sistemdeki pH değişimleri ise $Cr(OH)^{2+}$ ve H^{+} iyonları arasında adsorbanın değişim yerleri için bir yarış olduğunu göstermiştir. Hesaplanan termodinamik parametrelerle, endotermik ve kendiliğinden gerçekleşen bir proses olduğunu ispatlanmıştır.

Anirudhan ve ark., (2009); çalışmalarında selüloz-bazlı anyon değiştirici (Cell-AE), amin-modifiye edilmiş poli(glisidilmetakrilat)-bağlanmış $–N^{+}H(CH_3)_2Cl^{–}$ fonksiyonel grubuna sahip selüloz, temas süresi, çözelti pH'sı, başlangıç konsantrasyonu, adsorban dozu ve çözeltinin iyonik kuvveti gibi farklı şartlar altında Cr(VI) uzaklaştırılmasında incelenmiştir. Asidik ortamda bulunan krom türleri $HCrO_4^{–}$ ve $CrO_4^{2–}$ etkili bir şekilde Cell-AE'deki fonksiyonel grupla bir anyon değiştirici mekanizma içererek etkileşmişler ve optimum pH 3,5 olarak belirlenmiştir. Denge verilerinin Sips izotermine uyduğunu bulmuşlar, ikinci-derece kinetik denkleminin uygunluğu ise değerlendirilmiştir.

Cavaco ve ark. (2009); yaptıkları diğer bir çalışmada, iminodiasetikasit grupları içeren iki şelatlaştırıcı reçine (Amberlite IRC748 ve Diaion CR11) ve bir tane sülfonik asit ve difosfonik asit grupları içeren şelatlaştırıcı reçine (Diphonix) kullanarak endüstriyel atık sulardan Cr(III)'ün uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Langmuir ve Langmuir-Freundlich izotermlerinin iyon değiştirici denge verilerini iyi tanımladığı sonucuna varmışlar ve prosesin dinamiğini belirlemek için test edilen matematiksel modellemenin elde edilen deneysel verilerle uyum sağladığını ve Cr(III) için etkili gözenek difüzivitesine sahip olduğunu görmüşlerdir. Özellikle Diphonix reçinesinin endüstriyel atıksularla doygunluğu, reçinenin doygunluk kapasitesinin çözeltide var olan diğer iyonlardan etkilendiğini ve bu reçineyle muamele edilen gerçek atık suların diğer geçiş iyonlarına göre Cr(III)'ü ayırabildiğini bulmuşlardır.

Neagu, (2009); çalışmasında, 4-vinilpiridin:divinilbenzenkopolimerinin 2-klorasetamid ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu sonrasında dörtlü azot atomlarına amid fonksiyonel gruplarının bağlanmasıyla yeni bir piridin kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine elde etmiştir. Krom konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı, alkali pH ile karşılaştırıldığında asidik pH'da daha fazla kromatın uzaklaştırıldığı, çünkü pH azaldıkça çözeltideki iyonik kuvvetin arttığı ve sonuç olarak amid fonksiyonel gruplarıyla piridine Cr(VI) adsorpsiyonunun arttığı görülmüştür. Stirendivinilbenzen matrisine sahip reçinelerin %91,1 oranında kromatı uaklaştırabildiğini, bu yeni piridin kuvvetli bazik anyon değiştirici ile de %90'dan fazla uzaklaştırmanın sağlandığını tespit etmiştir.

Sahu ve ark., (2009); bir model çözelti ve deri endüstrisi atıksuyundan makrogözenekli sülfonlanmış polistiren gruba sahip kuvvetli katyon değiştirici reçine olan Indion 790 ile Cr(III)'ün ekstraksiyonunu çalışmışlardır. pH 0,5-3,5 aralığında reçinenin Cr(III) için seçici olduğunu, pH 3,5'dan yüksek değerlerde Cr(III) ekstraksiyonunun %92'den %76'ya düştüğünü bulmuşlardır. Yüksek sabit değeriyle sorpsiyonun Freundlich izotermine uyduğunu ve bunun metal iyonu ile reçine arasında kuvvetli kimyasal etkileşimi doğruladığını belirtmişlerdir.

Shi ve ark. (2009); elektrokaplama endüstrisi atık suyundan krom iyonlarının giderimi için üç ticari reçine (D301, D314 ve D354) ile yaptıkları deneylerde Cr(VI) konsantrasyonu, reçine miktarı, pH, temas süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. 100 ppm Cr(VI) için pH 1-5 aralığında maksimum uzaklaştırma olduğunu, hızla artan sorpsiyon hızının 30 dakikadan sonra bir plato değerine ulaştığını, deneysel sonuçların değişen konsantrasyonlarda Langmuir izotermine uyduğunu bulmuşlardır. Ayrıca, sorpsiyon için termodinamik parametreler (serbest enerji değişim ΔG, entalpi değişimi ΔS ve entropi değişimi ΔH) hesaplanmıştır. D301 ve D354 için pozitif ΔH, adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu gösterirken D314 için negatif ΔH adsorpsiyonun endotermik olabileceğini belirtir.

2.1.2. Hibrit sistemle ilgili çalışmalar

Literatürde su ve atıksu arıtımında mikrofiltrasyon teknolojisinin uygulanması konusu üzerine pek çok çalışma bulunmakla birlikte, bu çalışmalardan önerilen çalışmaya yön verici ve çalışmanın daha iyi anlaşılmasına yardımcı olabileceği düşünülenlere aşağıda yer verilmiştir:

Flores ve Cabassud (1999), Cu(II) iyonu gibi metalik bileşiklerin tam arıtımı için yeni bir hibrit prosesin uygulanabilirliğini tartışmışlar. Bu yeni sistem, yüksek yüzey alanına sahip ince boyutlu iyon değiştiricilerin membran reaktörlerde kullanılmasını içermektedir. Böylece kullanılan reaktantlardan ve enerjiden tasarruf edilmektedir. Taneciklerin farklı işleme tabii tutulduğu üç tip reaktör kullanmışlardır. Membran reaktörlerin avantajları sabit yataklı iyon değişim prosesi ile karşılaştırılmıştır.

Mavrov ve ark. (2003); atık sulardan ağır metallerin ayrılması için maliyeti azaltmak ve atıksu kirleticilerinin çevresel etkileri hafifletmek için geliştirdikleri bu yeni arıtım prosesini üç basamakta gerçekleştirmişlerdir: metali bağlayıcı bir maddeye tutturmak, yüklü bağlayıcı maddeyi ayırmak için kullanılan iki atıksu filtrasyonu, birincisinde az kirli atıksu arıtımı için çapraz akışlı mikrofiltrasyon veya çok kirli atıksu arıtımı için flotasyon ve mikrofiltrasyonu birleştiren hibrit bir proses ve son olarak bağlayıcı madde rejenerasyonu. Bağlayıcı madde olarak ticari zeolite P ile Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} metallerinin uzaklaştırılması incelendiğinde maddenin bakır ve çinko için %97'den daha fazla metal giderimi ile çok hızlı bağlanma kinetiği gösterdiği bulunmuştur. Sentetik zeolitin metaller için kapasitesi $Zn^{2+} >> Cu^{2+} >> Ni^{2+}$ sırasıyla azalmıştır. Çapraz akışlı mikrofiltrasyon ile 0.3 bar transmembran basınçta membran geçirgenliği 100 L/m^2.h'ye sabitlenerek, hibrit flotasyon-mikrofiltrasyon ile 40 mbar basınç ve 40 L/m^2.h akı ile zeolit ayırımı gerçekleştirilmiştir.

Klomfas ve Konieczyn (2004); çalışmalarında doğal yüzey sularında bulunan kirleticilerin mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon sistemlerin yanında aktif karbona adsorpsiyon ile membran ayırmayı birleştirdikleri hibrit sisteme etkisini incelemişlerdir. Seramik ve akpiler polimerik membranları kullandıkları sistemde, membran akısının deiyonize su ile yapılan filtrasyondan daha düşük olduğunu, çünkü akının membran gözeneklerindeki tıkanmadan yani kirlenmeden dolayı azaldığını vurgulmışlardır. Deneylerden sonra, deiyonize su ile yapılan filtrasyon testlerinde

kirlenmenin genellikle tersinir olduğunu bulmuşlardır. Hibrit sistemin ise tek başına mikrofiltrasyon veya ultrafiltrasyon proseslerinden daha verimli ve etkili olduğu sonucuna varmışlardır. Çünkü akıdaki azalma temel prosesler ile karşılaştırıldığında hibrit sistemde daha azdır.

Koltuniewicz ve ark. (2004); membran-sorpsiyon sisteminin kullanılabilirliğini değerlendirmek için, deneylerini ağır metallerin ekmek mayasına (*Saccharomyces cerevisiae*) biyosorpsiyonu ile gerçekleştirmişlerdir. Deneylerini üç basamakta yapmışlardır: 1. denge ve kinetik ile ilgili sorpsiyon faktörlerinin değerlendirilmesi, 2. birleştirilmiş sistemlerde membranın rolü ve 3. proses kapasitesi ve ayırmaya proses parametrelerinin etkisi. Sonuç olarak, biyosorpsiyon prosesinin kinetiği ve dengesi ile ilgili araştırma sonuçları Langmuir modeli ile iyi bir uyum göstermiştir.

Bakalár ve ark. (2004); çitozan ve Lewatit S100'ü ağır metallerin mikropartiküllü iyon değiştiriciler tarafından adsorpsiyonunu ve adsorbanların rejenerasyonundan ve prosese tekrar dönmesinden önce mikrofiltrasyonunu içeren hibrit proseste kullanımını araştırmışlardır. Maksimum bakır uzaklaştırılmasının pH 6'da çitozan için 80 $mg.g^{-1}$ ve Lewatit S100 için 65,4 $mg.g^{-1}$ olduğunu bulmuşlardır. Adsorbanların mikrofiltrasyon özellikleri ise 0,1 μm gözenek boyutuna sahip PTFE membran için tespit edilmiştir. Çözelti konsantrasyonunun arttırılmasıyla süzüntü akısının çitozan için Lewatit S-100'den daha fazla azaldığını bulmuşlardır.

Yıldız (2004); çapraz akışlı mikrofiltrasyon sistemi kullanarak sulu çözeltilerden fosfat iyonlarının giderimini araştırmıştır. Membran filtrasyonundan önce kesikli sistemde uçucu kül ile fosfat iyonlarının uzaklaştırılmasını incelemiş, daha sonra membran filtrasyonunda uçucu kül ile muamele edilen fosfat iyonları çapraz akışlı mikrofiltrasyon ile ayrılmıştır. Membran akılarına, uçucu kül miktarının, PO_4-P konsantrasyonunun, transmembran basınç düşüşünün ve membran tipinin etkileri ve fosfat giderimi (%) incelenmiştir. Selüloz nitrat membran için elde edilen sonuçların membran asetat membran için elde edilenden daha iyi olduğu bulunmuştur.

Danis (2005); atık sulardan krom iyonlarının uzaklaştırılması için kırmızı çamurun çapraz akışlı mikrofiltrasyon prosesinde taşıyıcı olarak kullanılabilirliğini araştırmıştır. Proses parametreleri olarak pH, kromat/kırmızı çamur oranı, membran gözenek boyutu ve elektrolit konsantrasyonu ile süzüntü akısının kromat uzaklaştırılmasına etkilerini incelemiş ve endüstriyel bir atık olan kırmızı çamurun

sulu ortamdan krom uzaklaştırılmasında mükemmel bir alternatif adsorban olduğu sonucuna varmıştır.

Guo ve ark. (2005); mikrofiltrasyon ünitesinden normalde geçebilen çözünmüş organik bileşikler, birleştirilmiş membran adsorpsiyon hibrit sistemi (SMAHS) adı verilen tek bir prosesle önce ön-adsorpsiyon ile toz aktif karbon (PAC) taneciklerine tutunmuş, daha sonra da adsorplanmış organikler PAC ile birlikte membran filtrasyon prosesi ile ayrılmıştır. PAC ilavesinin çözünmüş organik madde ve sentetik organik bileşikleri fiziksel olarak daha iyi ayırdığı, çözünmüş organik kirleticilerin membranda oluşturduğu direkt yüklemeyi azalttığı ve membran kirliliğini önlediği görülmüştür. Bu amaçla, filtrasyon akısı, başlangıç PAC miktarı ve ön-adsorpsiyon süresi gibi değişen proses şartlarında yapılan deneylerle belirlenen adsorpsiyon dengesi ve kinetik parametreler kullanılarak bir model geliştirmişlerdir. Membran işleminden önce yapılan 1 saatlik ön-adsorpsiyonun membran kirliliğini azaltmada önemli olduğunu bulmuşlardır. Bu çalışmada kullanılan atık su için uygun havalandırma hızı, filtrasyon akısı ve başlangıç PAC dozunun sırasıyla 16 L/min, 24 $L/m^2.h$ ve 5g/L olduğu sonucuna varmışlardır.

Yılmaz ve ark. (2006); çalışmalarında bor sorpsiyonu için N-metil glukamin şelatlaştırıcı reçineler ve bor-reçine komplekslerini uzaklaştırmak için birleştirilmiş mikrofiltrasyon membran kullanarak sorpsiyon membran hibrit prosesini değerlendirmişlerdir. Çalışmalarında hem sentetik bor çözeltisi hem de Kızıldere Jeotermal atıksuyu ile çalışmışlardır. Diaion CRB02 ve Dowex XUS 43594.00 ticari reçinelerini kullanmışlar ve bu reçineler için sorpsiyon kinetiklerini hesaplamışlardır. Diaion reçinesinin Dowex reçinesinden daha hızlı boru uzaklaştırabildiğini görmüşlerdir ve bu yüzden bu reçinenin hibrit prosesi için daha uygun olduğu sonucuna varmışlardır.

Kabay ve ark. (2006); içme sularında WHO tarafından belirlenen maksimum bor konsantrasyonunun 0,5 mg/L olduğunu belirterek iyon değişimi-mikrofiltrasyon hibrit sisteminin uygulanabilirliğini ve performansını incelemişler, diğer geleneksel olarak kullanılan iyon değişim prosesleri ile karşılaştırmışlardır. Deneylerinde N-metil glukamin grupları içeren şelatlaştırıcı reçineler kullanmışlardır. İki basamaklı ayırma sisteminin birincisinde ayrılmak istenen B, C sorbentine bağlanarak, BC kompleksi yarı-geçirgen membran ile sudan ayrılır ve BC kompleksi ikinci basamağa

geçer. Burada da BC kompleksi B elementi ve C sorbentine ayrılarak sorbent rejenerasyonu ve geri dönüşüm sağlanmıştır. Kullanılan her iki reçinenin kinetik davranışlarına bakıldığında, bor konsantrasyonunun başlangıç konsantrasyonuna oranının Diaion CRB 02 (<50 μm), Dowex (<50 μm), Diaion CRB 02 (0,255–1,000 mm), ve Dowex (0,255–1,000 mm) için sırasıyla 5, 30, 60 ve 120 dakika temas süresinde 0,50'nin altına düştüğü gözlenmiştir. Diğer bir deyişle, daha küçük tanecik boyutlu reçinelerin bor sorpsiyonu için hibrit sistemlerde kullanımı oldukça hızlıdır.

Başar ve ark. (2006); yüzey aktif madde ilave edilmiş hibrit toz aktif karbon (PAC) ve çapraz akışlı mikrofiltrasyon kullanarak CrO_4^{2-} anyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması gerçekleştirmişlerdir. Hibrit PAC/MF deney serilerinin performansı, katyonik yüzey aktif madde olarak setil trimetil amonyum bromür (CTAB) farklı miktarlarda kullanılmak üzere, sabit transmembran basıncı, çapraz akış hızı ve sıcaklıkta, CTAB ve CrO_4^{2-} uzaklaştırılması ve akı azalması (J) açısından incelenmiştir. Besleme çözeltisinde PAC, CTAB and CrO_4^{2-} miktarları arttıkça J değerlerinin aksine R_T değerlerinin az da olsa arttığı bulunmuştur. Bunun yanında, kek direnci (R_c), spesifik kek direnci (α), modifiye kirlenme indeksi (MFI) ve birim membran alanında tutulan katı kütlesi (ω) değerleri de membrandaki tıkanma nedenlerini anlamak için belirlenmiştir. Sonuç olarak PAC/CFMF prosesinin CrO_4^{2-} anyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için çok etkili bir yöntem olduğunu, bu prosesin su ve atıksu arıtımında metal uzaklaştırmak için yeni bir metod olduğunu, özellikle düşük maliyetli adsorbanlarla bunun daha da ekonomik olacağını belirtmişlerdir.

2.1.3. Diğer çalışmalar

Aggarwal ve ark., (1999); aktif karbon yüzeylerini nitrik asit, amonyum persülfat, hidrojen peroksit ve oksijen gazıyla oksidasyon basamağı sonra farklı sıcaklıklarda gaz giderilmesi şeklinde modifiye edilmiş, Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında izotermleri incelemişlerdir. Cr(III) adsorpsiyonu oksidayon basamağında artıp gaz giderilmesiyle azalırken, Cr(VI) adsorpsiyonu oksidasyon ile azalıp gaz giderilmesiyle artmıştır. Bunun sebebi, karbon yüzeyinin

oksidasyon basamağı asidik karbon-oksijen yüzey gruplarının miktarını arttırırken gaz giderilmesi bu yüzey grupları elimine etmiştir. Dolayısıyla, asidik yüzey gruplarının varlığı Cr(III) katyon adsorpsiyonunu teşvik ederken, Cr(VI) anyon adsorpsiyonunu durdurmuştur.

Lalvani ve ark., (2000); ticari olarak mevcut olan lignin ile Cr(VI) ve Cr(III) sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını çalışmışlar, ligninin %63 Cr(VI) uzaklaştırırken Cr(III)'ün %100'ünün uzaklaştırıldığını tespit etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçları yine ticari olan bir aktif karbonla karşılaştırmışlardır. Aktif karbounun yüzeyinin negatif yükler taşıdığını, bu yüzden bir katyon olan Cr(III)'ün önemli miktarlarını adsorplayabildiğini, Cr(VI)'ya ise çok az eğilimi olduğunu bulmuşlardır. Yüksek pH'larda kromat iyonlarının hidroksil iyonlarıyla sorbentin aktif yerlerine adsorpsiyon için yarıştığını, ancak düşük pH'larda yüzeyin pozitif yükler taşıdığı için anyon olan Cr(VI)'yı adsorplayabildiğini bildirmişlerdir. Ligninin ise yüzeyinde bulunan, hem anyonik hem de katyonik olan çoklu iyonik yerlerin varlığından dolayı hem Cr(VI) hem de Cr(III)'ü adsorplayabildiğini tespit etmişlerdir.

Gupta ve Babu, (2001); aluminyum endüstrisi atıklarından olan kırmızı çamuru kurşun ve krom uzaklaştırmak için kullanan grup farklı parametrelerin ve diğer metal iyonların varlığının etkilerini incelemişlerdir. Metal iyonlarının uzaklaştırılmasında tanecik difüzyonu ile gerçekleştiği termodinamik açıdan bu adsorpsiyonun uygulanabilir olduğunu belirtmişlerdir. Pb(II) ve Cr(VI)'nın farklı konsantrasyonları için de kırmızı çamurun başarılı şekilde uygulanabileceğini, kesikli sistemle karşılaştırmak için yapılan kolon deneylerinin de sistemin endüstriyel skalada uygulanabileceğini vurgulamışlardır. Mikrogözenek ve mezogözeneklerin adsorpsiyon için katkılarının büyük olduğunu, ancak desorpsiyonun daha çok aktif karbonların mezogözenekliliğine bağlı olduğunu ve bu yüzden yüksek mezogözenekliliğe sahip olanlarda rejenerasyonun kolay olduğunu vurgulamışlardır. Elde ettikleri aktif karbonların ise ticari olanlara göre daha yüksek performans sergilediğini belirtmişlerdir.

Hu ve ark., (2003); hem ticari hem de laboratuarda elde ettikleri yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonları Cr(VI)'nın sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için kullanmışlar. Cr(VI) adsorpsiyon miktarını etkileyen denge zamanı, sıcaklık ve çözelti pH'sı gibi bazı fizikokimyasal faktörlerin etkilerini incelemişlerdir. Yüksek

yüzey alanına sahip aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesinin ticari olanlardan birkaç kat fazla olduğunu ve Cr(VI) uzaklaştırılmasında yüksek performans sergilediklerini bulmuşlardır. Mikrogözeneklerin ve mezogözeneklerin adsorpsiyonda çok etkili olduğunu, desorpsiyonun ise daha çok aktif karbonların mezogözenekliliğine bağlı olduğu, dolayısıyla rejenerasyonun yüksek mezogözeneğe sahip karbonlarda daha kolay olduğu sonucuna varmışlardır.

Arslan ve ark., (2006); poli4-vinilpiridin [Poli(4-VP)] boncukları kullanarak sulu çözeltilerden krom iyonlarının uzaklaştırılmasını çalışmışlar ve kesikli sistemi denedikleri adsorpsiyon prosesine iyon konsantrasyonu, zaman, pH ve sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Optimum pH'yı 3,5 olarak, adsorpsiyonun dengeye gelmesi için 60 dakika temas süresini yeterli, Langmuir izoterminin verilere uyumlu ve poli(4-VP) boncuklarının Cr(VI) uzaklaştırılması için kullanılabilir bir adsorban olduğunu bulmuşlardır.

Khezami ve Capart, (2005); odundan elde edilen aktif karbonlarla sulu çözeltilerden Cr(VI) uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. KOH-aktif karbon ve ticari H_3PO_4- aktif karbonu kullandıkları deneylerde düşük pH'larda (pH 3) ve sıcaklık arttıkça Cr(VI) adsorpsiyonun maksimum olduğunu belirtmişlerdir. Sıcaklık ve pH'nın Cr(VI) uzaklaştırılmasında belirleyici faktör olduğu proseste, pH düştükçe uzaklaştırmanın kuvvetli şekilde arttığını, sıcaklık artışının ise sadece adsorpsiyon hızını değil derecesini de etkilediğini, bunun da adsorpsiyon reaksiyonu için bulunan pozitif entalpi değişim değeri ile açıklanabileceğini belirtmişlerdir. Adsorpsiyonun kinetik verilerini tanımlamak için dört farklı fiziksel yaklaşımı test etmişler, bunlar arasından ikinci-derece denklemin kinetik verilere en fazla uyan model olduğu sonucuna varmışlardır. Bunlara ilaveten çalışma parametreleri ne olursa olsun adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uyum sağladığı görülmüştür.

Ortega ve ark., (2005); laboratuar ölçeğinde dört farklı nanofiltrasyon membranın (DS_5, CA, DS_5* ve BQ 01) Cr(III) uzaklaştırılmasındaki davranışlarını ve verimlerini incelemişlerdir. Farklı transmembran basıncı, akış hızı ve konsantrasyonun etkisini değerlendirmişlerdir. Sahip oldukları yük farklarından dolayı bu dört membranın farklı davranışlar sergilediğini ve elde edilen sonuçların dinamik geçirgenlik modeline göre analiz edildiğini tespit etmişlerdir.

Rojas ve ark., (2005); asidik ortamda biyopolimerin çözülebilirliğini engellemek için kimyasal çapraz bağlanan çitozan ile Cr(VI) uzaklaştırılmasında pH, tanecik boyutu, adsorban miktarı, konsantrasyon ve metalin oksidayon basamağının etkilerini incelemişlerdir. Çapraz-bağlı çitozanın Cr(VI) uzaklaştırılmasıda verimli olduğunu ancak Cr(III) için daha az verimli olduğunu çünkü asidik pH'da protonlanmış aktif merkezlerin metalik anyonlarla etkileşimde olduğunu vurgulamışlardır. Daha asidik şartlarda Cr(VI), Cr(III)'e indirgendiğinden optimum pH 4,0 olarak belirlenmiştir. Prosesin tek tabakada gerçekleştiğini belirten Langmuir ve Freundlich izotermlerine uyum sağlarken, farklı tanecik boyutlarında herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir.

Aydın ve Aksoy, (2009); pH, adsorban miktarı ve başlangıçtaki Cr(VI) konsantrasyonu proses paametreleri olmak üzere Cr(VI)'nın çitozanla adsorpsiyonunda optimizasyon çalışmaları yapmışlardır. Üç kez tekrarlana toplam 20 deneyden elde edilen verilerle varyans analizi yapılarak kuadratik bir model önermişlerdir. Langmuir, Freundlich ve D-R izotermleri arasında 0,99 korelasyon katsayısı ile veriler Langmuir izotermine uyum sağlamıştır. Yine birinci-erece, ikinci derece ve tanecik-içi difüzyon modellerini inceleyen grup, ikinci-derece kinetik denkleminin verilere daha iyi uyduğunu bulmuşlardır. Sonuçların hem tek tabaka adsorpsiyonunun hem de tanecik-içi difüzyon mekanizmalarının Cr(VI) adsorpsiyon hızını sınırladığını göstermişlerdir. Hesaplanan termodinamik parametreler ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebilir ve ekzotermik doğasını doğrulamıştır.

Bansal ve ark., (2009); farklı deneysel şartlar altında zirai ve endüstriyel atık karbonlarını sentetik atıksulardan Cr(VI)'nın uzaklaştırılması için kullanmışlardır. Sülfürik asitle muamele edilen pirinç kabuğu ve talaş, kesikli sistemlerde pH, başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve adsorban miktarı etkisi altında çalışılmıştır. Deneysel veriler Freundlich, Langmuir, Dubinin–Redushkevich (D–R) ve Temkin izotermleri kullanılarak incelenmiştir, Freundlich izotermi hariç diğer üç izoterme uyduğu sonucuna varmışlardır. Yine kinetik çalışmalar sonucunda, deneysel verilerin birinci derede değil ikinci derece denklemle iyi bir uyum içerisinde olduğunu bulmuşlardır.

Gupta ve Babu, (2009); biyolojik olarak parçalanabilen talaş tozunun sentetik olarak hazırlanmış elektrokaplama ve deri endüstrileri atık sularından Cr(VI)

uzaklaştırma kapasitesini elde etmişlerdir. Tüm parametrelerin etkilerini çalışmış olup, pH'nın temas süresi ve başlangıç konsantrasyonu arttıkça arttığını bulmuşlar, denge verilerini Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson, Koble–Corrigan, Tempkin, Dubinin–Radushkevich ve Genelleştirilmiş denklemle test etmişledir. pH 1'de maksimum adsorpsiyon kapasitesini 41,5 mg/g olarak bulan grup verilere en iyi Langmuir izoterminin uyduğu sonucuna varmışlardır. Kinetik çalışmalarında verilerin ikinci-derece denkleme uyduğunu ve ilgili hız sabitlerinin hesaplandığını, talaş tozundan Cr(VI)'nın desorpsiyonu için asit ve baz muamelesinin %95'den daha fazla desorpsiyon verimi sağladığını belirtmişlerdir.

2.2. Çalışmanın amacı

Ağır metal içeren atık suların arıtımı için kullanılan pek çok yöntem vardır. Bu yöntemler temel prensiplerine göre kimyasal, fiziksel ve elektrokimyasal yöntemler olarak üç grupta toplanabilir. Bu yöntemler tek başına kullanılabildiği gibi birkaç yöntem ardışık olarak veya iki yöntemin birleşiminden oluşan hibrit sistemler şeklinde uygulanabilir. Bu çalışmada, iyon değiştirici reçineler krom iyonlarının sulardan uzaklaştırılmasında kullanıldıktan sonra hibrit sistem çapraz akış mikrofiltrasyon teknolojisi ile sulardan ağır metal gideriminin, krom iyonları örneği bazında teknolojik uygulanabilirliği araştırılmıştır. Mikrofiltrasyon (MF) teknolojisi, yalnız başına ağır metallerin su veya atıksu ortamından gideriminde kullanılabilen bir teknoloji olmayıp, ancak hibrit uygulamalar ile prosesin kullanımı söz konusu olabilmektedir. Bu çalışmada kullanılan hibrit membran sistemi, ticari reçine/çapraz akış mikrofiltrasyon tekniği esasına dayanmaktadır. İşte bu noktadan hareketle, önerilen teknolojik uygulama ile, krom metali giderimi, su ortamındaki iyonların reçinelere tutulmaları ve bu reçinelerin MF membran ile tutulmasına bağlı olarak su ortamından uzaklaştırılması hedeflenmektedir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Malzemelerin Tanıtımı

3.1.1. Reçineler

Ticari iyon değiştirici reçineler

Bu çalışmada katyon değiştirici reçineler Amberjet 1200H, Amberlite IRN77, Amberlite IRC86, Amberlite IRC748, Amberlite XAD7HP, Diaion CR11, Purolite C106 ve Purolite C160; anyon değiştirici reçineler Amberlite IRA96, Dowex 1x8, Lewatit MP500, Lewatit M500, Lewatit MP64 ve Purolite A400 deneylerde kullanılmıştır. İyon değiştiricilerin markaları ve üretici firmaları Tablo 3.1.'de verilmiştir. Katyon ve anyon değiştirici reçinelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ise sırasıyla Tablo 3.2. ve Tablo 3.3.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Kullanılan iyon değiştiricilerin markaları ve üretici firmaları.

Ticari marka	**Üretici Firma**
Amberlite	Rohm&Haas Co., USA
Purolite	Purolite Ltd., England
Dowex	Dow Chemical Co., USA
Lewatit	Bayer, Germany
Diaion	Sigma Aldrich,

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

Çalışmalarda NaOH, H_2SO_4, HNO_3, HCl, H_3PO_4, $Cr(NO_3)_3.9H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, 1,5-difenilkarbazit ve aseton kimyasalları kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar Merck markalı ve analitik saflıktadır. Tüm çözelti hazırlamalarında iki kez distillenmiş saf su kullanılmıştır.

Tablo 3.2. Deneylerde kullanılan katyon değiştirici reçinelerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

	Amberjet 1200H	**Amberlite IRN77**	**Amberlite IRC86**	**Amberlite IRC748**	**Amberlite XAD7HP**	**Purolite C106**	**Purolite C160**	**Diaion CR11**
Matriks	Stiren divinilbenzen kopolimeri	Stiren divinilbenzen kopolimeri	Jel poliakrilik kopolimer	Makrogözenekli stiren divinilbenzen kopolimeri	Makroretikular alifatik çaprazbağlı polimer	Makrogözenekli poliakrilik divinilbenzenle çapraz bağlı	Makrogözenekli poliakrilik divinilbenzenle çapraz bağlı	Polimerik (oldukça gözenekli)
Fonksiyonel Gruplar	Sülfonik Asit	Sülfonik Asit	Karboksilik Asit	İminodiasetik Asit	Karboksilik Asit	Karboksilik gruplar	Sülfonik Asit	İminodiasetik Asit
Fiziksel Şekli	Çözünmez amber boncukları	Küresel amber boncukları	Şeffaf amber küresel boncukları	Opak, bej boncuk	Beyaz yarı saydam boncuk	Küresel boncuklar	Küresel boncuklar	Küresel boncuklar
İyonik hali	H^+	H^+	H^+	Na^+	H^+	H^+	Na^+	Na^+
Toplam Değişim Kapasitesi	≥ 1,8 meq/mL (H^+)	≥ 1,9 eq/L (H^+)	≥ 4,10 eq/L (H^+)	≥ 1,35 eq/L (Na^+)	2,0 eq./L (H^+)	2,70 eq/L (H^+)	2,30 eq/L (Na^+)	1,2 eq/L (Ca^{++})
Nem Tutma Kapasitesi	%49-55 (H^+ formu)	%49-55 (H^+ formu)	%47-53 (H^+ formu)	%60-65 (Na^+ formu)	%61-69	%54-64	%35-40	~ %60
Ağırlık	50 lbs/ft^3	800 g/L	790 g/L	750 g/L	655 g/L	705-740 g/L	820-860 g/L	700-800 g/L
Ortalama Boyut	0,58-0,68 mm	0,60-0,70 mm	0,58-0,78 mm	0,50-0,65 mm	0,60-0,70	0,60-0,85 mm	0,60-0,85 mm	16-50 gözenek
Homojenlik katsayısı	1,2 max.	≤ 1,2	≤ 1,80	≤ 1,7	≤ 2,0	Maks. 1,70	Maks. 1,70	Maks. 1,70
Maksimum tersinir şişme	$Na^+ \rightarrow H^+$ ~ %10	≥ %99 H^+	$H^+ \rightarrow Na^+ \leq$ %100	$H^+ \rightarrow Na^+ \leq$ %30	$Na^+ \rightarrow H^+$ %5	$H^+ \rightarrow Na^+ \leq$ %50 $H^+ \rightarrow Ca^{++} \leq$ %15	$Na^+ \rightarrow H^+$ %4	$Na^+ \rightarrow H^+$ %6

Tablo 3.3. Deneylerde kullanılan anyon değiştirici reçinelerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

	Amberlite IRA96	**Dowex 1X8**	**Lewatit MP64**	**Lewatit MP500**	**Lewatit M500**	**Purolite A400**
Matriks	Stiren divinilbenzen kopolimeri	Mikrogözenekli Stiren divinilbenzen kopolimeri	Stiren divinilbenzen kopolimeri	Çapraz bağlı polistiren	Çapraz bağlı polistiren	Jel polistiren divinilbenzenle çapraz bağlı
Fonksiyonel Gruplar	Tersiyer amin	Kuaterner amin	Tersiyer amin	Kuaterner amin	Kuaterner amin	Kuaterner amin
Fiziksel Şekli	Sarımsı kahverengi opak küresel boncuklar	Jel	Makrogözenekli, bej, opak	Makrogözenekli, bej, opak	Jel tipi boncuklar, sarı, yarı-saydam	Küresel boncuklar
İyonik hali	Serbest Baz, nemli	Cl^-	Serbest Baz, Cl^-	OH^-	Cl^-	Cl^-
Toplam Değişim Kapasitesi	1,25 meq/mL	1,2 meq/mL	1,3 eq/L	0,9 eq/L	1,3 eq/L	1,30 eq/L
Nem Tutma Kapasitesi	%57-63	%43-48	%61-66	%70-75	%48-55	%48-54
Ağırlık	42 lbs/ft^3	44 lbs/ft^3	42 lbs/ft^3	42 lbs/ft^3	42 lbs/ft^3	42,5-44,7 lbs/ft^3
Ortalama Boyut	0,55-0,75 mm	50-100 gözenek	0,59 ± 0,05 mm	0,65 ± 0,05 mm	0,62 ± 0,05 mm	0,60-0,85 mm
Homojenlik katsayısı	1,8 maks.	1,3 maks.	1,1 maks.	1,1 maks.	1,1 maks.	1,70 maks.
Maksimum tersinir şişme	$OH^- \rightarrow Cl^-$ ~ %15	$Cl^- \rightarrow OH^-$ %20	$Cl^- \rightarrow OH^-$ %20	$OH^- \rightarrow Cl^-$ %20	$Cl^- \rightarrow OH^-$ %22	$Cl^- \rightarrow OH^-$ %20

3.1.3. Kullanılan aletler

S.Ü. Fen Fakültesi, Kimya Bölümü'ne ait AAS (Analytical Jena ContrAA 300), S.Ü. Müh.-Mim. Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'ne ait UV-visible Spektrometre (Schmadzu UV-160A), GFL 3033 model shaker, IKAMAG-RO15 model magnetik karıştırıcı, pH metre (Orion 900S2), analitik terazi ve elekler kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan tüm pipet ve balonjojeler kalibrasyonlu ve sertifikalıdır.

3.2. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Cr(III) metallerinin ölçümleri için, $1x10^{-3}$ M hazırlanan stok çözeltilerden gerekli seyreltme işlemleri yapılarak değişik konsantrasyonlardaki çözeltiler kullanıldı. Metal stok standart çözeltileri metal nitrat tuzlarından ve 0,1 mol/L KNO_3 içinde hazırlanmışlardır. 1.10^{-3} M'lık çözeltiler Cr(III) çözeltisi için $Cr(NO_3)_3.9H_2O$'dan, Cr(VI) çözeltisi için $K_2Cr_2O_7$'dan hazırlanmıştır. Konsantrasyonları 1.10^{-4}, 2.10^{-4}, 4.10^{-4}, 6.10^{-4}, 8.10^{-4} M olan metal çözeltileri 1.10^{-3} M'lık stok çözeltilerden gerekli oranlarda seyreltilerek hazırlanmıştır. pH ayarlamaları için 0,1 M NaOH ve 0,1 M HNO_3 çözeltileri kullanılmıştır. Ortamın iyonik dengesi ise her bir deney için ortamdaki konsantrasyonu 0,1 M olacak şekilde KNO_3 ilave edilerek sağlandı.

3.3. Reçinelerle Cr(III) ve Cr(VI) Metallerinin Sorpsiyon Çalışmaları

3.3.1. Metal sorpsiyonuna reçine miktarının etkisi

1.10^{-3} M metal çözeltilerinden 25,0'şer mL alınarak 0,010; 0,020; 0,040; 0,060; 0,080 ve 0,100 gram tartılan reçineler üzerine ayrı ayrı ilave edilerek sorbent miktarının etkisi incelendi.

3.3.2. Metal sorpsiyonuna temas süresinin etkisi

0,040 gram tartılan reçinelere 25,0 mL, 1.10^{-3} M metal çözeltisi ilave edildi. Belli zaman aralıklarında (5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180, 210, 240 dakika) 200 devir/dk karıştırıldı ve metal içerikleri ölçüldü.

3.3.3. Metal sorpsiyonuna pH'nın etkisi

0,040 gram tartılan reçinelere ilave edilecek metal çözeltisinin pH'sı 0,1 M HNO_3 ve 0,1 M NaOH çözeltilerini kullanarak pH metreyle 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 ve 7,0 civarında ayarlandı ve 1.10^{-3} M konsantrasyonda metal çözeltisinden 25,0 mL konuldu ve magnetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Dengeye ulaşıldıktan sonra süzme işlemi yapıldı. Süzülen adsorbanlar birkaç defa 2-3 mL saf su ile yıkandı ve süzüntüler biriktirildi. Belli bir hacme tamamlanarak UV'de ve AAS'de metal içeriği belirlendi.

3.3.4. Metal sorpsiyonuna metal iyonu konsantrasyonunun etkisi

Konsantrasyon değişiminin sorpsiyona etkisini araştırmak için, stok metal çözeltisinden farklı konsantrasyonlarda hazırlanarak, 0,040 gram reçine üzerine 25,0 mL ilave edildi. Magnetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Metal çözeltilerinin konsantrasyonları 1.10^{-4}, 2.10^{-4}, 4.10^{-4}, 6.10^{-4}, 8.10^{-4}, 1.10^{-3} M olarak hazırlanmıştır. Dengeye gelen metal-reçine karışımı süzülerek reçine çözeltiden ayrıldı. Bu süzüntü belli bir hacme tamamlanarak çözelti fazında dengedeki metal konsantrasyonlarını belirlemek için AAS ile ölçümü yapıldı. Cr(VI) iyonları UV-visible spektrometre ile ölçüldü. Reçinenin tutmuş olduğu metal miktarlarını tespit etmek için saf suyla birkaç defa yıkanarak ayrılan reçine, 1,0 M HNO_3'le muamele edilerek metaller desorbe edildi. Adsorbanın tutmuş olduğu metal miktarı AAS ile ölçüldü. Adsorban fazında tutulan metal miktarı ile çözelti fazında kalan metal miktarının toplamının başlangıçta adsorbana ilave edilen konsantrasyonla eşit olup olmadığı kontrol edildi. Metallerin adsorpsiyon miktarları Freundlich, Langmuir, Scatchard ve D-R izotermlerinden faydalanılarak hesaplandı. İzoterm sabitleri, grafiklerin doğru denklemleri ve eğimlerinden hesaplanarak, dengede; çözelti fazında kalan metal konsantrasyonuna karşı 1 gram reçinenin

tutmuş olduğu metal miktarı grafiklendirilerek sonuçlar ve tartışma bölümünde verilmiştir.

3.3.5. Metal sorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Sıcaklık deneyleri için 0,040 gram reçineye 25,0 mL, 1.10^{-3} M metal çözeltilerinden ilave edildi. 20, 35 ve 50 °C sıcaklıklarda 200 devir/dk karıştırma hızında 30 dakika karıştırıldı. Reçine-metal çözeltisi karışımları süzülerek ayrıldı ve belli bir hacme tamamlanarak metal miktarları AAS ve UV-visible ile tespit edildi.

3.3.6. UV-visible spektrometre ile Cr(VI) tayini

1,5-difenil karbazit çözeltisinin hazırlanması: 0,25 gr 1,5-difenil karbazit alındı ve 50,0 mL asetonda çözülerek renkli şişede saklandı (Clesceri, 1998).

Standart eklemeye göre: 5,0 ppm'lik Cr(VI) çözeltisinden 0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1,0 ppm'lik standartlar hazırlandı. Her bir balon jojeye 7,0 mL numune, 1:1'lik 2,0 mL H_2SO_4 ve 5 damla H_3PO_4 ilave edilip hacmi 100,0 mL'ye tamamlandı. 2,0 mL difenilkarbazit ilave edildikten sonra 5 dakika bekletildi. 540 nm dalga boyunda UV-visible spektrometrede Cr(VI) için absorbans değerleri okundu (Arslan, 2004).

Kalibrasyon grafiğine göre: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,0 ppm'lik standartları hazırlamak için 5,0 ppm'lik Cr(VI) standardından 2,0; 6,0; 10,0; 14,0; 16,0 ve 20,0'şer mL alındı. Üzerlerine sırasıyla 2,0 mL 1:1'lik H_2SO_4 ve 5 damla H_3PO_4 ilave edildi. Hacimleri 100,0 mL'ye tamamlanıp 2,0 mL difenilkarbazit çözeltisi ilave edildi. 5 dakika reaksiyon tamamlanması için beklendikten sonra 540 nm dalga boyunda UV-visible spektrometrede okundu.

Numune hazırlama: Numune, asidik oluncaya kadar 1:1'lik H_2SO_4'ten damla damla ilave edildi. 0,1 mL daha eklendikten sonra 0,05 mL H_3PO_4 eklenip soğutuldu. 10 mL'lik balon jojeye alınarak hacmi tamamlandı ve karıştırıldı. Üzerine 0,1 mL difenilkarbazit ilave edildi. 5 dakika beklendikten sonra 540 nm'de absorbansları okundu.

Cr(VI) renk veren ajan 1,5-difenilkarbazid (DPC) ile aşağıdaki şekilde reaksiyona girer:

$$2CrO_4^{2-} + 3\ H_4L + 8\ H^+ \rightarrow Cr(III)\ (HL)_2^+ + Cr^{3+} + H_2L + 8\ H_2O$$

burada; H_4L = difenilkarbazid ve H_2L = difenilkarbazonu temsil eder.

Reaksiyon, difenilkarbazidin difenilkarbazona yükseltgenmesi, Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi ve Cr(III)'ün difenilkarbazon ile şelatlaşması şeklinde gerçekleşir. Şelatın gerçek yapısı bilinmemektedir, ancak, 520-530 nm fotometrik dedektör kullanılarak görünür absorbans ile tespit edilir (http://www.dionex.com/en-us/webdocs/4428-TN26_16May07_LPN034398-02.pdf).

3.3.7. AAS ile metal ölçümü

Cr(III) metal iyonu analizleri Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde (AAS) 357,8 nm dalga boyunda asetilen-hava alevinde ölçülmüştür. AAS'de numune alev içine çekilir ve orada atomize olur. Bir ışık demeti aleve doğru, monokromatöre gönderilir ve orada atomize olmuş element tarafından absorbe olmuş ışık miktarını ölçen dedektöre geçer. Her bir metal kendi karakteristik absorpsiyon dalga boyuna sahip olduğundan, o elementten oluşan kaynak bir lamba kullanılır, bu da metodu, spektral veya ışınım girişimlerinden kurtarmaktadır.

3.4. Sorpsiyon-mikrofiltrasyon deneyleri

Çalışmada, GE Osmonics 0.3 μm gözenek boyutlarına sahip PVDF MF JX membran kullanılmıştır. Kullanılan reçineler arasından Cr(VI) için seçilen Lewatit MP64 ve Cr(III) için seçilen Purolite C160 reçineleri öğütülerek elek boyu 0.45 μm olacak şekilde numuneler elde edilmiştir.

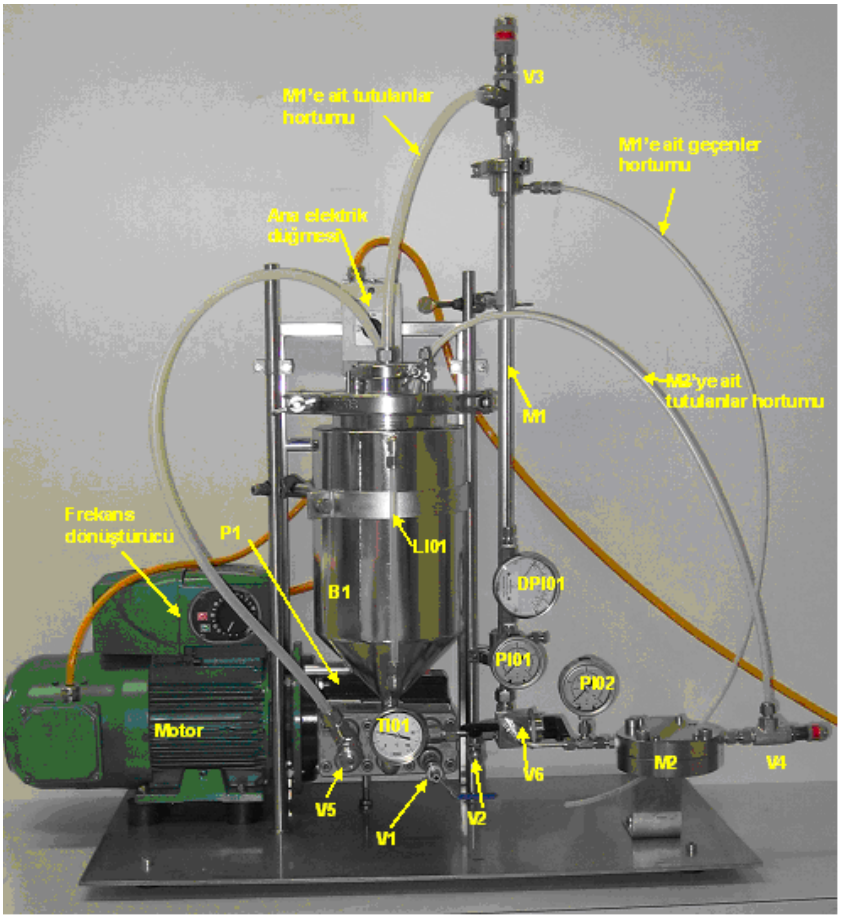
3.4.1. Deneysel sistem

Çalışmada kullanılan deneysel sistem, Şekil 3.1.'de şematik olarak gösterilmiştir. Sistem, 5,0 bar'a kadar basınç altında çalışabilir ve 2,5 litre su kapasitesine sahip niteliktedir. Düz tabaka membran diskler Ø75mm; 28 cm^2 membran muhafazasına sahiptir. Membran modül içerisinde membran malzeme, 7,5 cm çaplı bir dış çerçeve içerisinde yer almaktadır. Membran kanal yüksekliği 0,2 cm olup kullanılan membranın çapı 6,5 cm'dir.

Deney düzeneği, soğutmalı besleme tankı, basınçlı akışı sağlamak amacıyla pompa, sistem basıncı izleme ve kontrol birimleri, akış kontrol vanaları, akış hızı ayarlama cihazı, membran modül ünitesi ile donatılmıştır.

3.4.1.1. Deney düzeneği çalışma esasları

Deneysel çalışmalara başlama işlemi öncesinde, 7,5 cm çapında membran malzeme kesilerek saf su içerisinde 3 saat bekletilmiştir. Daha sonra membran malzeme modüle yerleştirilerek deneylere başlanmıştır. Besleme tankına konulan ve içerisinde reçine ve metal iyonu bulunan 1 litre çözeltinin pH ve sıcaklık değerleri çalışma değerlerine ayarlanmıştır. pH ayarlaması besleme sıvısına asit veya baz ilavesi yapılarak, sıcaklık kontrolü ise soğutma suyu hattında soğutma suyu giriş-çıkış vanaları ile giriş-çıkış suyu ayarlaması yapılarak sabit tutulmuştur. Besleme tankındaki su, tank çıkışında yer alan pompa vasıtasıyla sisteme pompalanmaktadır.



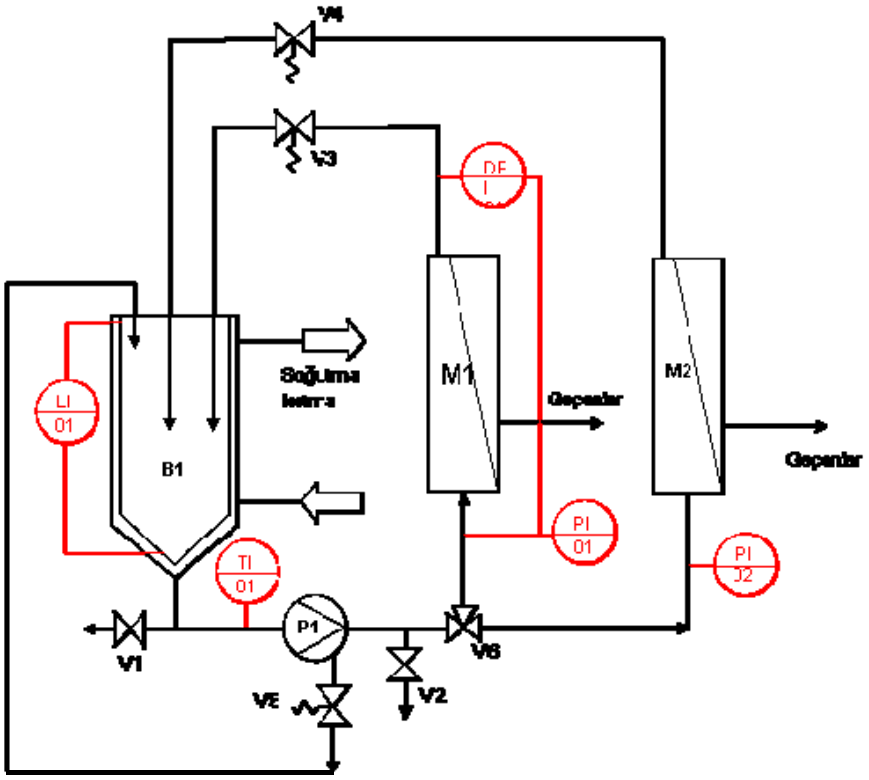
Şekil 3.1. Prozesstechnik GmbH pres masaüstü membran pilot sisteminin genel görünümü

Membran modülün çalıştırılma işlemi öncesinde, deneysel çalışma prosedürü iki farklı şekilde uygulanabilir. Bunlar geri devir hattı devreye alınmışken ve alınmaksızın olarak yapılmış çalışmalardır. Bizim çalışmamız geri devir yapılmaksızın gerçekleştirilmiş, besleme çözeltisi ana hat üzerinden doğrudan membran modüle iletilmiştir. Ancak bu sırada, sistem basıncını sabit tutabilmek amacıyla besleme çözeltisinin bir kısmı geri devir hattı üzerinden besleme tankına devrettirilmiştir. Basınç, sistem üzerinde elle kontrol edilen ve filtrasyon hücresinin giriş ve çıkışında bulunan vanalar yardımıyla sağlanmaktadır. Besleme tankı içerisindeki çözeltinin sabit sıcaklıkta kalması için bir soğutucu kullanılmıştır. Sistemde kullanılan membran hücresi ve vanalar paslanmaz çelikten oluşmaktadır. Filtrat, hücrede bulunan bir dren boru yardımıyla alınmış ve deneyler sırasında besleme tankının bileşiminin değişmemesi için bu akım besleme tankına geri

devredilmiştir. Ana besleme hattındaki sistem basıncı, aynı çalışma şartlarının temini amacıyla basınç kontrol vanası ile sabit tutulmuştur (Şekil 3.2).

Ana hattın açılması ve membran modülün devreye alınması sonrasında, süzüntü vanası açılarak membran modülden sıvı geçişi sağlanmış. 1 sn zaman aralıklarıyla kaydedilen süzüntü hacim değerlerinden hareketle süzüntü akısı değerleri hesap edilmiştir. Membran modülün devreye alınması ile birlikte, modül çıkışında yer alan vana kısılarak membran geçiş basıncı, akış hızı cihazı ayarlaması ile de prosesteki akış hızı değeri arzu edilen seviyeye ayarlanmış ve deney süresince kontrol edilerek sabit tutulmuştur. Metal analizleri için numune alma işlemleri, deney süresince arzu edilen zamanlarda, numunelerin süzüntüden alınması suretiyle gerçekleştirilmiştir.

Deney süresi sonunda, pompa devre dışına alınarak çalışma sona erdirilmiştir. Bu aşamadan sonra ilk olarak membran modül kapağı açılmış ve membran malzeme dışarı alınmıştır. Çalışılan membran, ana hatta, 3'er defa su beslemesi yapılmak suretiyle deneysel düzeneğin temizlik işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem, bir sonraki çalışma işlemi öncesinde de gerçekleştirilerek, deneysel düzenek yeni bir deneysel çalışma için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.2. Çalışmada Kullanılan Deney Düzeneği (***M1:*** Membran muhafazası, her ikisi için:1812 spiral sarımlı membran; 0,27 m^2; max basınç: 40 bar, Ø10mm borulu seramik membran; 0,022 m^2 ; max pressure: 10 bar, ***M2:*** Düz tabaka membran diskler Ø75mm; 28 cm^2 için membran muhafazası, ***B1:*** Isıtma/soğutma ceketi ile besleme tankı , 5l kapasite, ***P1:*** Frekans dönüştürücü ile kontrol edilen diyafram pompası. Akış aralığı: 1,8 – 12 L/dk (= 15 – 100% ayarlama düğmesi üzerinde). Basınç aralığı: max. 40 bar, ***V1:*** Boşaltma valfi, pompa girişi, ***V2:*** Boşaltma valfi, pompa çıkışı, ***V3:*** M1 modülü için basınç ayarlama valfi, ***V4:*** M2 modülü için basınç ayarlama valfi, ***V5:*** Yaylı valf. Burada güvenlik valfi olarak düzenlenmiştir, belli bir basınç değeri aşıldığı zaman açılır. Gönderimden önce 40 bar basınca ayarlanmıştır. ***V6:*** Hangi membran muhafazasının kullanılacağını seçmek için üç yollu valf, ***PI01, PI02:*** Basınç ölçer, 0 – 40bar, gliserin ile doldurulmuş, ***DPI01:*** M1 membran modülünün girişi ve çıkışı arasındaki diferansiyel basınç göstergesi, ***LI01:*** Besleme tankı seviye göstergesi, ***TI01:*** Sıcaklık göstergesi 0 – 100°C).

3.4.1.2. Akı ve süzüntü oranı hesaplamaları

Süzüntü akısı hesaplamaları, Denklem (1.2) uyarınca gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalar kapsamında krom süzüntü oranlarının tespitinde Denklem (3.1)'de verilen bağıntı kullanılmıştır.

$$R_{Cr} = 1 - \frac{C_{Cr,S}}{C_{Cr,B}} \qquad (3.1)$$

Bu denklemde $C_{Cr,S}$ ve $C_{Cr,B}$ sırasıyla süzüntü ve besleme akımlarındaki krom konsantrasyonunu göstermektedir.

3.4.1.3. Membran kirlenme analizleri

Membran kirlenmesi analizleri, UKİ, α ve ω olmak üzere 3 parametre göz önüne alınarak yapılmıştır. UKİ parametresi, deneyler sırasında elde edilen süzüntü hacmi değerlerinden hareketle, V'ye karşı çizilen t/V grafiklerinin eğimlerinden belirlenmiştir. α parametresi, UKİ için verilen Denklem (2.13) kullanılarak hesap edilmiştir. ω parametresi ise, deney süresince birim membran alanındaki kütle artışı olarak belirlenmiştir.

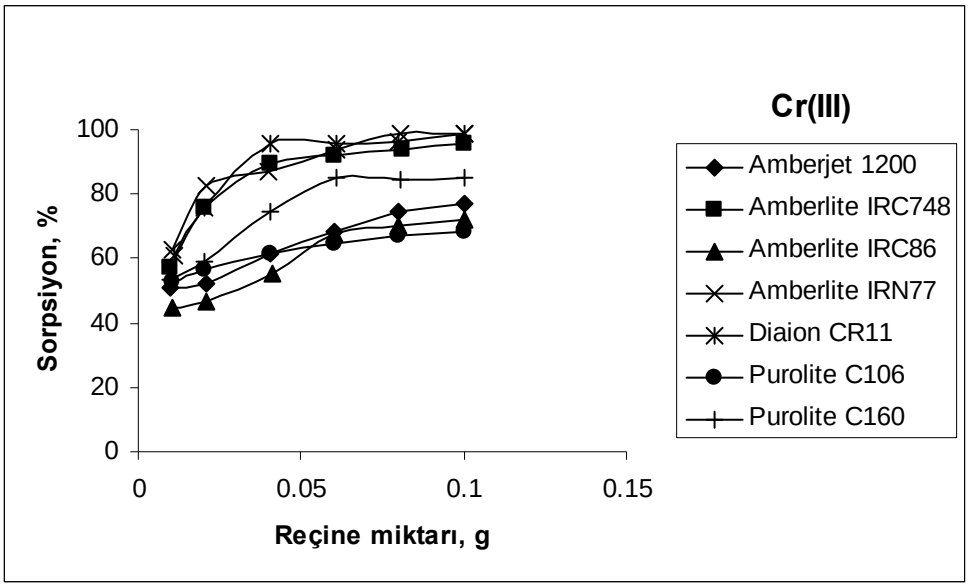
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sorpsiyon Üzerine Reçine Miktarının Etkisinin İncelenmesi

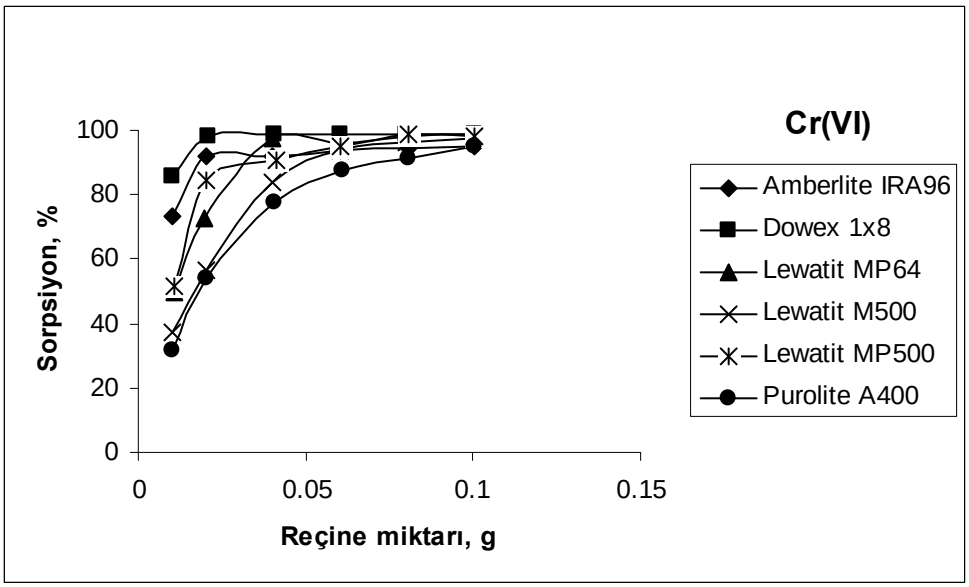
Hazırlanan 25,0 mL'lik metal çözeltileri, farklı miktarlarda tartılan reçineler ile ayrı ayrı muamele edilmiştir. Şekil 4.1. reçineler ile Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının sorpsiyonunu göstermektedir. Bu grafikten görüldüğü gibi reçine miktarı artarken sorpsiyon artmakta, bir plato değerine ulaşmaktadır. Bu değerden sonra reçine miktarının artması sorpsiyonu etkilememektedir. Reçine miktarı arttırıldıkça, verilen başlangıç konsantrasyonu için denge konsantrasyonu azalmaktadır. Bu sonuç, sabit bir çözünen konsantrasyonu için reçine miktarının arttılmasının daha fazla yüzey alanı veya diğer bir deyişle daha fazla adsorpsyion merkezleri oluşturacağını doğrulamaktadır (Rengaraj ve ark. 2001).

Rengaraj ve ark., (2002) yaptıkları diğer bir çalışmada, IRN77 reçinesiyle Co(II), Cr(III) ve Ni(II) uzaklaştırılmasını çalışmışlar ve artan reçine miktarıyla bu metallerin yüzde uzaklaştırılmasının arttığını göstermişlerdir. Rengaraj ve ark.'nın (2003)'te gerçekleştirdikleri çalışmada ise, Cr(III) uzaklaştırılmasını 1200H, 1500H ve IRN97H reçineleri miktarlarının bir fonksiyonu olarak incelemişler. Deneysel sonuçlar, krom uzaklaştırma veriminin optimum reçine miktarına kadar arttığını ve bundan sonra da uzaklaştırma veriminin değişmediğini göstermektedir. Adsorban miktarının arttırılması uzaklaştırma verimini arttırabilir ancak adsorpsiyon yoğunluğunu azaltır sonucuna varılabilir. Adsorpsyion yoğunluğunun azalması, adsorpsiyon sırasında adsorban miktarının arttırılmasıyla mevcut adsorpsiyon merkezleri sayısının artarken bazı adsorpsiyon merkezlerinin doymamış olarak kalması ve sonuçta uzaklaştırma veriminin artması gerçeğiyle ilgilidir.

Shi ve ark., (2009)'nın D301, D314 ve D354 anyon değiştirici reçinelerle Cr(VI) uzaklaştırılması için yaptıkları çalışmada, bizim çalışmamızda olduğu gibi artan reçine miktarıyla uzaklaştırma veriminin arttığı sonucuna varmışlardır. Kocaoba ve Akçin, (2002)'de Cr(III)'ü sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için, Amberlite IRC76, Amberlite IRC718 ve Amberlite IR120 reçinelerini kullanmışlar ve reçine miktarının krom adsorpsiyonuna etkisini incelemişlerdir. Sonuç olarak artan reçine miktarıyla Cr(III) sorpsiyonunun arttığını ve daha sonra değişmeyip bir plato değerine ulaştığını bulmuşlardır.



(a)



(b)

Şekil 4.1. Reçine miktarının metal sorpsiyonuna etkisi (a) Cr(III), (b) Cr(VI). (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 25 mL; sıcaklık: 25±1ºC; 30 dk.; pH: 3-5).

Şekil 4.1.'de görüldüğü gibi, Cr(III) ve Cr(VI) metallerinin uzaklaştırlmasında, % sorpsiyon 1.10^{-3} M çözelti konsantrasyonu için belli bir reçine miktarına kadar (0,04 g) artmış ve daha sonra bir plato değerine ulaşmıştır. Şekil 4.1'de, 0,04 g reçine miktarı ve 25 mL 1.10^{-3} M Cr(III) çözeltisi için Amberlite IRC748, Amberlite IRN77 ve Diaion CR11 reçineleri için %87'nin üzerinde

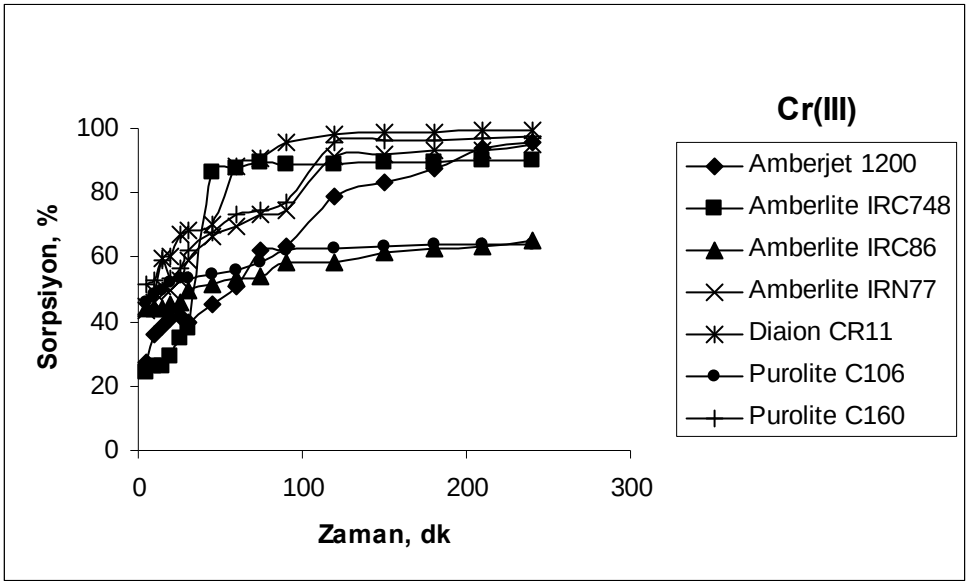
sorpsiyon görülürken, Amberlite IRC86 için %55, Amberjet 1200 ve Purolite C106 için %61 ve Purolite C160 için %74 sorpsiyon görülmektedir. 0,04 g reçine miktarı ve 25 mL 1.10^{-3} M Cr(VI) çözeltisi için sorpsiyon incelendiğinde, Amberlite IRA96, Dowex 1x8, Lewatit MP64 ve Lewatit MP500 reçineleri için %90 ve üzerinde sorpsiyon elde edildiği, Lewatit M500 ve Purolite A400 için sırasıyla %84 ve %77 sorpsiyon olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, belirlenen bu reçine miktarı (0,04 g) diğer çalışmalarımızda sabit reçine miktarı olarak alınmıştır.

4.2. Sorpsiyon Üzerine Temas Süresinin Etkisinin İncelenmesi

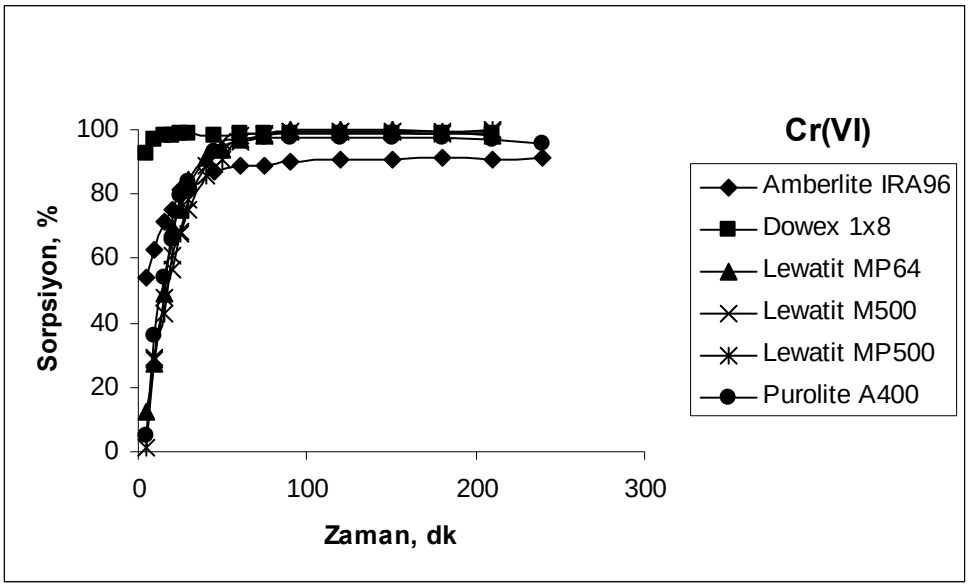
Belli konsantrasyonlardaki metal çözeltilerinden, sabit ağırlıkta tartılan reçineler üzerine ilave edilerek 4 saat boyunca metal tutma miktarları incelenmiştir. Belli zaman aralıklarında (5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180, 210 ve 240 dakika) reçine-krom metali çözeltilerinden 25,0 mL'lik hacimlerde numuneler alınarak, 50,0 mL'ye tamanlanıp metal içerikleri ölçülmüştür. Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının zamana karşı sorpsiyonlarındaki değişim; Şekil 4.2.'de gösterilmektedir. Reçinelerle gerçekleştirdiğimiz deneyler sonucunda, zamanla sorpsiyonun belli bir süre arttığını ve daha sonra bir plato değerine ulaşıp sabit kaldığı görülmüştür.

Mustafa ve ark., (2008), farklı sıcaklıklarda zamanın sorpsiyona etkisini incelemişler ve her sıcaklıkta sorpsiyonun zamanla artarak bir plato değerine ulaştığı sonucuna varmışlardır. Kocaoba ve Akçin, (2002)'nın çalışmalarında, üç farklı reçine ile gerçekleştirdikleri karıştırma süresi deneylerinde, optimum sürenin 20 dakika olarak belirlendiğini ve bu süreden sonra reçine tarafından tutulan krom değerleri arasında fark olmadığını bildirmişlerdir. Kocaoba ve Akçin (2005) yaptıkları diğer bir çalışmada ise, karıştırma süresini 5 ile 60 dakika arasında değiştirmişler, reçinelerin Na^+ formunda bu karıştırma aralığında Cr(III) ve Cd(II) metal miktarlarının sabit kaldığını, H^+ formunda ise Cd(II) için adsorpsiyon değerlerinin arttığını, yine Cr(III) için neredeyse sabit kaldığını bulmuşlardır. Rengaraj ve ark., (2001) IRN77 ve SKN1 reçineleriyle yaptıkları çalışmada, uzaklaştırmanın zamanla arttığını ve 100 mg/L Cr(III) konsantrasyonunda IRN77 için 150 dakika ve SKN1 için 120 dakikada dengeye gelindiğini bulmuşlardır. Zamana karşı çizilen metal uzaklaştırılması grafiklerinde, eğrilerin tek, düzgün ve devam ederek doygunluğa ulaştığını, bunun da metal iyonlarının adsorban yüzeyine

tek bir tabaka halinde kaplandığını gösterdiğini belirtmişlerdir. Shi ve ark., (2009) ise, 100 ppm Cr(VI) çözeltisi için uzaklaştırmanın temas süresi ile arttığını ve 30 dakika sonra dengeye geldiğini bulmuşlardır. Kromun yüksek adsorpsiyon oranlarının her üç reçine için de elde edildiğini ve 60 dakika içerisinde plato değerlerine ulaşıldığını belirtmişlerdir. Neagu ve ark., (2003)'te elde ettikleri reçine ve Purolite A400 ile yaptıkları çalışmada, her iki reçinenin aynı davranışı gösterdiğini, iyon değiştirme hızlarının ilk 15 dakikada hızlı ilerdiğini ve her iki reçinenin dengeye gelebilmesi için 90 dakika gibi daha uzun süreye ihtiyaç duyduğunu belirtmişlerdir. Arslan ve ark., (2006)'da yaptıkları çalışmada Poli(4-vinil piridin) reçinesini Cr(VI)'yı uzaklaştırmak için kullanmışlar ve temas süresinin adsorplanan Cr(VI) miktarına etkisini incelemişlerdir. Adsorpsiyonun başlangıçta hızlı gerçekleştiğini, daha sonra yavaşlayıp sabit kaldığını bildirmişlerdir. Sahu ve ark., (2009)'nın Indion 790 reçinesini kullanarak yaptıkları çalışmada, Cr(III) ekstraksiyonunun zamanla ve azalan konsantrasyonla arttığını bulmuşlardır. 500 ppm çözeltiden %92 Cr(III)'ün 12 dakikada ekstrakte edilebilirken, 1000 ppm çözeltiden 16 dakikada sadece Cr(III)'ün %78'inin ekstrakte edilebildiğini ve bunun aktif merkezlerin daha az mevcut olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.



(a)



(b)

Şekil 4.2. Zamanın metal sorpsiyonuna etkisi (a) Cr(III), (b) Cr(VI). (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 25 mL; sıcaklık: 25±1ºC; 0,04 g reçine; pH: 3-5).

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi her iki metal için de ilk 30 dakikaya kadar sorpsiyon hızla artmış ve daha sonra dengeye gelmiştir. Bu süre bundan sonra yapılan deneyler için optimum zaman olarak alınmıştır.

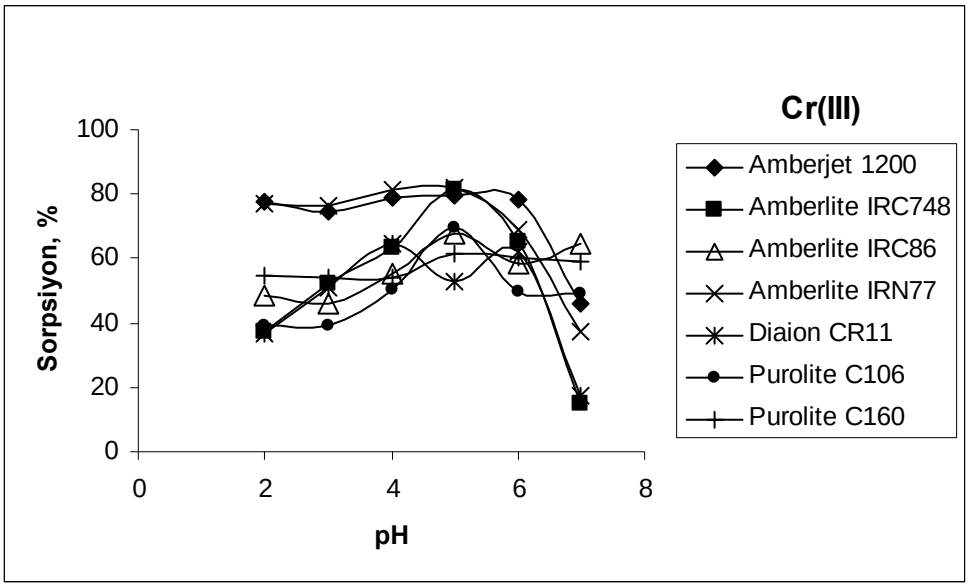
4.3. Sorpsiyon Üzerine pH Etkisinin İncelenmesi

Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltilerdeki sorpsiyon izotermleri; pH'nın değişik aralıklarında elde edilmiştir. pH çalışma deneylerinde çözeltinin pH'sının başlangıç pH'sı 2,0-7,0 arasında değiştirilmiştir. Çalışmalarımızda krom metallerinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında iyonların değişik pH'larda göstermiş oldukları sorpsiyon grafikleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Katyon değiştirici reçinelerden Amberjet 1200H, Amberlite IRN77 ve Purolite C160 sülfonik asit grubu içerip kuvvetli asit katyon değiştirici iken, Amberlite IRC86 ve Purolite C106 karboksilik asit grubu içerip zayıf asit katyon değiştirici ve Amberlite IRC748 ise iminodiasetik asit fonksiyonel grubuyla şelatlaştırıcı reçinedir. Anyon değiştirici reçinelerden Dowex 1x8, Lewatit MP500, Lewatit M500 ve Purolite A400 kuaterner amin grubuyla

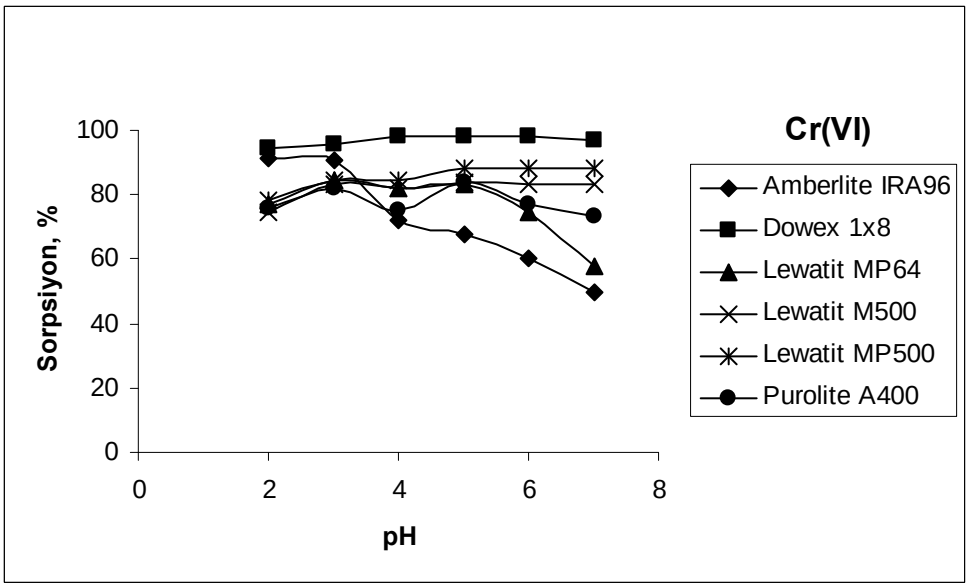
kuvvetli baz anyon değiştirici iken, Amberlite IRA96 ve Lewatit MP64 tersiyer amin fonksiyonel grubuyla zayıf baz anyon değiştirici reçinelerdir.

Kuvvetli asit katyon değiştiricilerdeki sülfür atomu oldukça elektro-negatiftir ve bu yüzden oksijen atomundan elektronları çeker, o da hidrojen atomundan elektronları çeker ki böylece hidrojen atomu daha pozitif hale gelir. Bu özellik reçinenin kuvvetli asit gibi davranmasını sağlar. Diğer taraftan, zayıf asit katyon değiştiricilerde, karbon atomu bağıl olarak daha az elektro-negatiftir, bu yüzden hidrojen atomundan daha az elektron akışı söz konusudur. Bu da reçinenin zayıf asit gibi davranmasını sağlar. Bununla birlikte, zayıf asit katyon değiştricilerin özellikle iki ve üç-değerlikli katyonlara özgü bir seçiciliği vardır. Özellikle nötrden bazikliğe doğru elde edilen pH değerlerinde yüksek seçiciliğe sahip olmasına rağmen, pH 7,0'den sonra kromun hidroksil kompleksleri oluşacağından ve krom uzaklaştırılması azalacağından çalışılmamıştır. Kuvvetli baz anyon değiştiriciler ise aynı kuvvetli asit katyon değiştiriciler gibidir, çok iyi iyonlaşabilirler ve tüm pH aralığında kullanılabilirler. Zayıf baz anyon değiştiriciler ise zayıf asit reçinelerde olduğu gibi iyonlaşma pH'dan çok etkilenmekte ve pH 7,0'nin üzerinde minimum değişim kapasitesi göstermektedirler. Şekil 4.3.'ten görüldüğü üzere, maksimum Cr(III) tutumu pH 5,0 civarında gerçekleşirken, Cr(VI) iyonları için 3,0-3,5 arasında maksimum tutunma elde edilmiştir. Reçinenin toplam değişim kapasitesinin pH 3,5-6,0 aralığında sabit olduğunu bulan Sengupta ve ark., (1988), stiren-divinilbenzen bazlı anyon değiştiriciler için pH'nın azaltılmasının, CrO_4^{2-}'dan daha fazla $HCrO^{4-}$ oluşturarak sadece belli bir pH'ya kadar Cr(VI) uzaklaştırılmasını arttırdığını tespit etmişlerdir. Bu kritik pH'ya bir kez ulaşıldığında, pH'daki daha fazla azalma Cr(VI) uzaklaştırılmasını arttırmayacaktır (Atia 2006). Rengaraj ve ark., (2003)'teki çalışmasında, krom adsorpsiyonunda çözelti pH'sının çok önemli bir rol oynadığını belirtmişlerdir. Adsorplanan maddenin pH 2-6 aralığında maksimum olduğunu bulmuşlardır. Yüksek pH'larda krom çökelmesi olduğundan dolayı pH 6'nın üzerine arttırıldığı zaman, yüzde adsorpsiyonun hızla azaldığını tespit etmişlerdir. Karşılaştırmak için, reçine kullanmadan farklı pH değerlerinde çökme eğrisini de vermişlerdir. İyon değiştirici reçinelerle, pH 6'nın üzerinde adsorpsiyonun azalan bir eğilim gösterdiğini çünkü kromun hidroksil komplekslerinin, $Cr(OH)_3$, oluştuğunu belirtmişlerdir. Kocaoba ve Akçin, (2002)'nin Cr(III) için yaptıkları çalışmada,

hidroklorik asit ve amonyak ile çözeltilerin pH'larını 1-8 aralığında ayarlayarak deneyler gerçekleştirilmiş, sonuç olarak, pH 1-6 aralığında bağlanan Cr(III) yüzdesinin arttığını ve pH 6-8 arasında maksimum bağlanmanın gerçekleştiğini bulmuşlardır. pH 6'dan sonra kromun $Cr(OH)_3$ şeklinde çökmesini engellemek için pH 5'i optimum pH olarak seçmişlerdir. 2005 yılında Amberlite IRA 120 katyon değiştirici reçine ile yaptıkları deneylerde, reçinenin H^+ formuyla optimum pH olarak seçilen 5,5'de uzaklaştırma %72,41 iken Na^+ formunda aynı pH'da uzaklaştırmayı %68,24 olarak bulmuşlardır. Rengaraj ve ark., (2001)'teki çalışmalarında IRN77 ve SKN1 katyon değiştiricilerle pH 2-8 aralığında krom(III) uzalaştırılmasının oldukça yüksek olduğunu, çözelti pH'sının kromun reçinelerle tutumunu etkilediğini ve genel olarak yüksek pH'larda uzaklaştırmanın azaldığını bulmuşlardır. Çünkü bu pH değerlerinde ortamda bulunan OH^- iyonlarının kromla hidroksi kompleksleri yaptığını ileri sürmüşlerdir. Shi ve ark., (2009), çözeltide farklı Cr(VI) formlarının çözeltide bulunduğunu ve bunların bağıl oranlarının hem pH'ya hem de Cr(VI) konsantrasyonuna balı olduğunu belirtmektedir. Kromatın pH ve konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak çözeltide H_2CrO_4, $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-}, $HCr_2O_7^-$, $Cr_2O_7^{2-}$ gibi çeşitli formlarla temsil edileceğini söylemektedirler. pH>6,5 iken deneyler boyunca çalışılan konsantrasyon aralığında çözeltide sadece CrO_4^{2-} iyonunun var olduğunu, pH 0 ile 6,5 arasında ise $HCrO_4^-$ ve $Cr_2O_7^{2-}$ iyonlarının baskın olduğunu belirtmişlerdir. D301, D314 ve D354 zayıf bazik anyon değiştirici reçinelerle pH 1-5 aralığında Cr(VI) uzaklaştırmasının hafif değiştiğini, pH>7 iken pH arttırıldıkça Cr(VI) uzaklaştırmasının keskin bir şekilde azaldığını bulmuşlardır. Galan ve ark., (2006)'nın çalışmasında yer altı suyu ile gerçekleştirdikleri kolon deneylerinde hem asidik pH'da hem de nötral pH'da Cr(VI) uzaklaştırılmasını incelemişler ve anyon değiştirici reçinelerin asidik pH'da daha fazla Cr(VI) uzaklaştırma kapasitesine sahip olduklarını belirtmişlerdir. Saha ve ark., (2004)'nın Aliquat336/gAmberliteXAD-7 ile gerçekleştirdikleri çalışmada, Cr(VI)'nın anyonik türlerinin pH'ya bağlı dağılımını göz önünde bulundurarak Cr(VI) uzaklaştırılmasında pH'yı bir değişken



(a)



(b)

Şekil 4.3. pH'nın metal sorpsiyonuna etkisi (a) Cr(III), (b) Cr(VI). (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 25 mL; sıcaklık: 25±1ºC; 30 dk.; 0,04 g reçine).

olarak çalışmışlardır. 4'den daha büyük pH'larda Cr(VI) uzaklaştırılmasının bir plato değerine ulaştığını tespit etmişlerdir. pH 5'in üzerinde Cr(VI) uzaklaştırılmasında herhangi bir azalma gözlenmediğinden, nötral pH'nın üzerinde kromat temel olarak CrO_4^{2-} iyonu formunda bulunduğundan kullandıkları çözeltili reçinenin Cr(VI)'yı çok kolay uzaklaştıracağı sonucuna varmışlardır. Gode ve Pehlivan, (2007) DAEG–

sporopollenin ve CEP–sporopollenin şelatlaştırıcı anyon değiştiricilerle yaptıkları çalışmada, pH 3 ve 8 aralığında deneyleri gerçekleştirmişler, yaklaşık 6.0 civarında Cr(III) uzaklaştırılmasının maksimum olduğunu, bu pH değerinin altında ve üstünde uzaklaştırmanın azaldığını belirtmişlerdir. Yine artan pH ile sorpsiyon miktarının arttığını, metal iyonlarının sorpsiyonunun da çözelti pH'ı ile etkilenen sorbent yüzey yükünden etkilendiğini tespit etmişlerdir.

4.4. Sorpsiyon Üzerine Metal Konsantrasyonu Etkisinin İncelenmesi

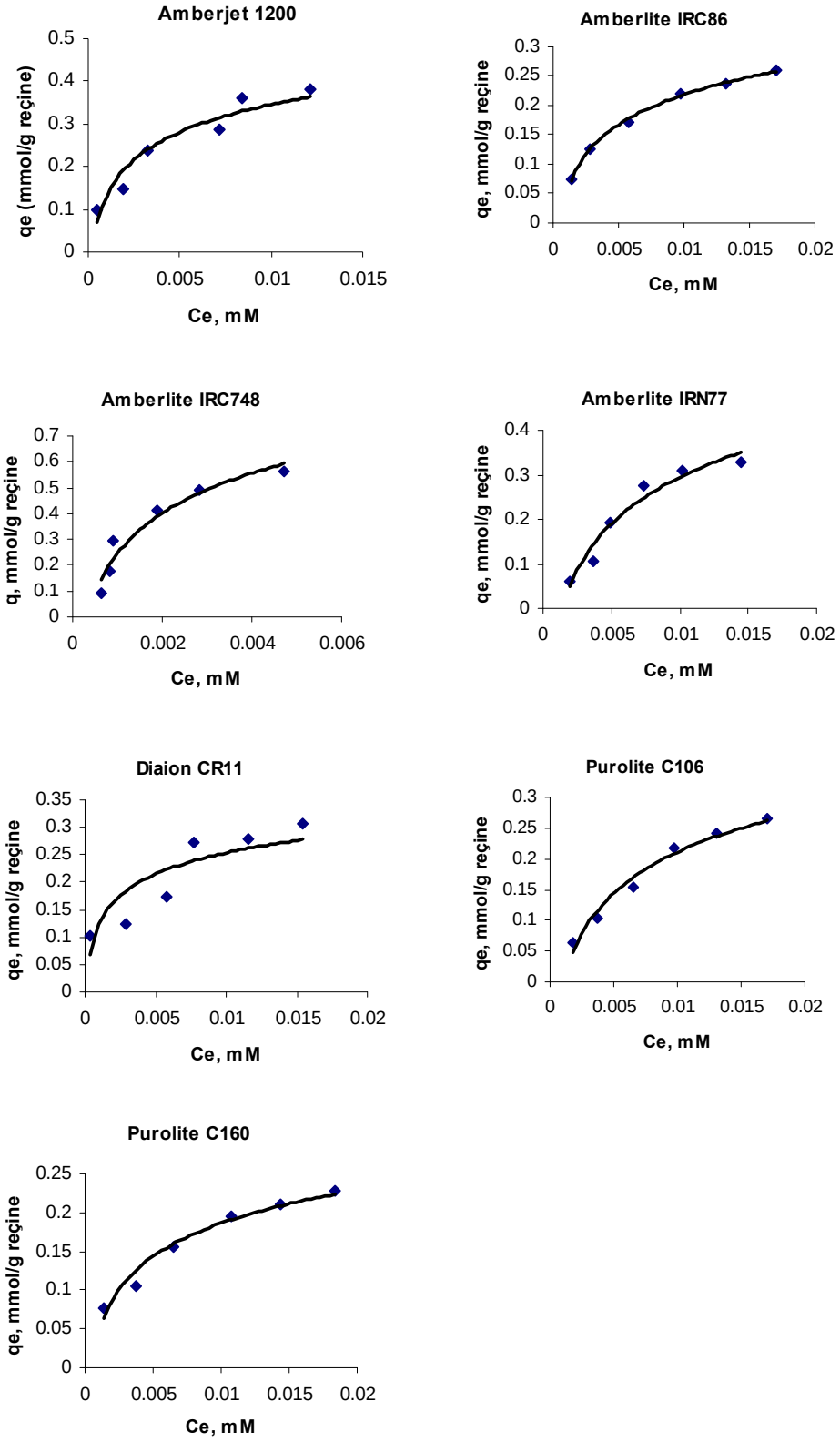
$Cr(NO_3)_3.9H_2O$ ve $K_2Cr_2O_7$'den farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler reçineler ile muamele edilerek, bu sorbentler ile Cr(III) ve Cr(VI) arasındaki sorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının reçineler tarafından sorpsiyonu sırasıyla Şekil 4.4. ve Şekil 4.5.'te verilmiştir. Adsorban fazında tutulan metal konsantrasyonları aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$q_e = (C_o - C)\mathrm{V} / \mathrm{W} \qquad (11)$$

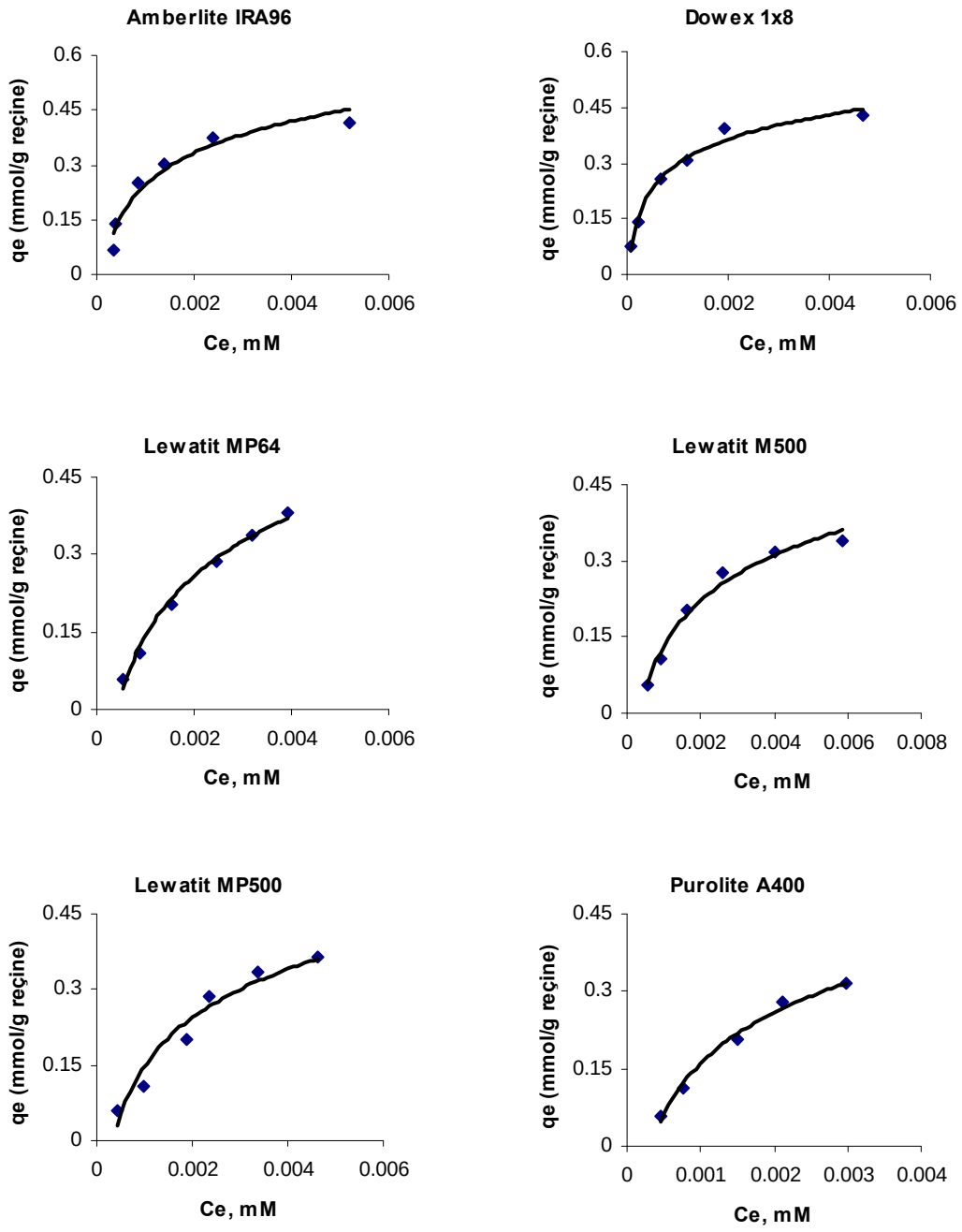
Bu denklemde C_0 ve C sırasıyla sulu fazdaki başlangıç ve denge konsantrasyonlarını göstermektedir. V sulu fazın hacmi, W ise kuru adsorbanın kütlesidir (Arslan, 2004).

Adsorpsiyon izotermleri bir gram reçine tarafından sorplanan metal miktarına karşı çözeltide kalan metal miktarını grafiklendirerek elde edilmiştir. Tablo 4.1.'den görüleceği üzere adsorpsiyon izotermlerinin bazıları Freundlich bazıları ise Langmuir Adsorpsiyon İzotermlerine uygunluk göstermektedir. Freundlich İzotermleri için, formül (1.4) kullanılarak k ve n parametreleri hesaplanmıştır. Langmuir İzotermleri için ise formül (1.2) kullanılarak K_b ve A_s parametreleri hesaplanmıştır. Metallerin farklı adsorbanlarla göstermiş oldukları izotermlerin



Şekil 4.4. Reçinelerle Cr(III) sorpsiyonu. (Sorpsiyon şartları:pH: 5,0; V: 25 mL; sıcaklık: 25±1ºC; 30 dk.; 0,04 g reçine).

hesaplanan parametreleri Cr(III) ve Cr(VI) için sırasıyla Tablo 4.1. ve Tablo 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Reçinelerle Cr(VI) sorpsiyonu. (Sorpsiyon şartları: V: 25 mL; sıcaklık: 25±1ºC; 30 dk.; 0,04 g reçine; pH: 3,0).

Tablo 4.1. Reçinelerin Cr(III) iyonları sorpsiyonunda Freundlich, Langmuir, Scatchard ve D-R izoterm parametreleri

Cr^{3+}	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	k	n	R^2	K_b	A_s	R^2	K_s	Q_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Amberjet 1200	2,86	2,21	0,97	308,65	0,47	0,95	668,91	0,37	0,98	0,77	0,006	9,13	0,98
Amberlite IRC748	4,85	2,52	0,99	729,00	0,72	0,99	767,59	0,71	0,99	1,456	0,0052	9,81	0,99
Amberlite IRC86	1,99	2,06	0,98	206,70	0,33	0,99	217,59	0,32	0,99	0,58	0,0075	8,16	0,99
Amberlite IRN77	17,11	1,10	0,98	150,13	0,49	0,95	79,67	0,69	0,99	1,98	0,0144	5,89	0,95
Diaion CR11	1,09	3,35	0,99	989,37	0,32	0,99	124,05	0,46	0,99	0,82	0,0091	7,41	0,99
Purolite C106	4,48	1,48	0,99	79,79	0,47	0,98	62,60	0,52	0,99	0,82	0,0106	6,87	0,99
Purolite C160	1,39	2,25	0,98	188,14	0,29	0,98	167,92	0,30	0,99	0,45	0,0068	8,57	0,97

Tablo 4.2. Reçinelerin Cr(VI) iyonları sorpsiyonunda Freundlich, Langmuir, Sactchard ve D-R izoterm parametreleri

Cr^{6+}	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	k	n	R^2	K_b	A_s	R^2	K_s	Q_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Amberlite IRA96	4,30	2,40	0,91	1198,12	0,491	0,99	1011,30	0,52	0,97	1,15	0,0053	9,71	0,94
Dowex 1x8	6,06	2,21	0,95	1891,46	0,481	0,99	2480,10	0,41	0,99	1,50	0,0055	9,53	0,99
Lewatit MP64	83,37	1,05	0,98	196,91	0,876	1,000	197,28	0,88	0,99	3,95	0,012	6,45	0,99
Lewatit M500	148,42	0,96	0,98	536,85	0,454	0,99	459,31	0,484	0,92	2,99	0,0112	6,68	0,97
Lewatit MP500	33,66	1,22	0,98	538,86	0,515	0,99	132,28	0,98	0,95	2,22	0,0099	7,11	0,99
Purolite A400	68,53	1,10	0,98	137,77	1,210	0,98	132,29	1,25	0,96	3,49	0,0111	6,71	0,99

Freundlich izotermindeki *k* adsorpsiyon kapasitesini gösterirken *n* sabit bir değerdir. Langmuir izotermindeki A_s adsorpsiyon kapasitesi, K_b sabiti adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir. Scatchard izotermindeki Q_s adsorpsiyon kapasitesini ve K_s ise bağlanma sabitini göstermektedir. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermindeki X_m adsorpsiyon kapasitesini ve K adsorpsiyon enerji sabitini, E adsorpsiyon enerjisini göstermektedir. Tablo 4.1. ve Tablo 4.2. incelendiğinde, Cr(III) ve Cr(VI) iyonları reçinelerin çoğu için adsorpsiyon izotermlerine (R^2>0,95) uyum sağlamıştır. Langmuir izotermi teorik olarak tanecik yüzeyinin homojen olduğunu ve adsorpsiyon potansiyelinin sabit olduğunu varsaymaktadır. Bununla birlikte, Freundlich ve D-R izotermleri, tanecik yüzeyinin heterojen olduğunu kabul eder. Scatchard eğri analizleri, sorpsiyon işleminin mekanizması hakkında önemli bilgiler verir. (q/c)-c grafiğinin doğrusallıktan sapması, sorpsiyonun Langmuir izoterminden uzaklaşan bir davranış sergilediğini, grafiğin doğrusal olması ise, bu izotermi destekler niteliktedir ve sorpsiyon mekanizması tek tabakalı sorpsiyona yaklaşır (Altun 2009). Çalışmamızda, Scatchard İzotermleri doğrusal elde edimiştir, bu da Langmuir İzoterminin uygunluğunu desteklemektedir. Freundlich İzotermi için elde edilen R^2 değerlerine bakıldığında, bu değerlerin çoğunlukla >0,95 olarak hesaplandığı görülmektedir ve bu da deneylerimizde fiziksel adsorpsiyonun da gerçekleştiğini gösterir. D-R izoterminde ise, sorpsiyonun fiziksel veya kimyasal karakteristiği hakkında bilgi veren adsorpsiyon enerjisi (E) hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisi E<8 kj/mol ise adsorpsiyon prosesine fiziksel; 8<E<16 ise iyon değişimi, kompleks oluşumu ve E>16 ise partikül difüzyonu hakimdir, denilebilir (Gubta ve Babu 2009, Altun 2009). Elde edilen veriler doğrultusunda, E adsorpsiyon enerji değerleri çalışmamızda iyon değişiminin daha etkin kuvvet olduğunu, bunun yanında fiziksel adsorpsiyonun da gerçekleştiğini göstermektedir.

Metal iyon konsantrasyonu ile metal tutumu da artmaktadır. Bu ise kovalent etkileşimlere bağlı olarak elektrostatik etkileşimlerdeki artışla açıklanabilmektedir. Düşük konsantrasyonlarda metal iyonlarının başlangıç mol sayılarının mevcut yüzey alanına oranı büyüktür ve oransal adsorpsiyon daha çok veya daha az başlangıç konsantrasyonundan bağımsızdır. Bununla birlikte, daha yüksek konsantrasyonlarda, adsorpsiyon için mevcut merkezlerin sayısı bağıl olarak daha azdır ve bu yüzden, metal iyonlarının uzaklaştırılma yüzdesi başlangıç konsantarsyonuna bağlıdır (Gode

ve Pehlivan 2007). Alguacil ve ark., (2004)'te Cr(III) için gerçekleştirdikleri deneylerde iyon değişim testlerinin Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluğunu incelemişler ve Amberlite IRA120 için Langmuir izoterminin Freundlich'ten daha uygun olduğunu tespit etmişlerdir. Langmuir modelinin yüzeye uniform enerjilerle adsorpsiyon olduğnu varsaymaktadır. Diğer bazı çalışmalarda ise faklı reçinelerle elde edilen denge verilerinin lineer, Langmuir ve Freundlich izotermlerinin üçüne de uyduğu bulunmuştur (Rengaraj ve ark. 2003). Mustafa ve ark.'nın (2008) çalışmasında, Amberlite IRC-50 reçinesiyle Cr(III) sorpsiyonunun artan başlangıç konsantrasyonuyla arttığını bulmuşlardır. Kocaoba ve Akçil'in (2002) Cr(III) konsantrasyonu etkisini inceledikleri çalışmada, alıkonulan krom miktarlarının IRC 76 ve IRC 718 için çalıştıkları konsantrasyon aralığında sabit kaldığı, IR20 içinse artan krom konsantrasyonuyla bir azalma gözlenmiştir. Diphonix reçinesiyle Cr(III) için yaptıkları deneylerde Fernandes ve ark, (2007), sorpsiyon verilerinin tipik tersinmez iyon-değiştirme prosesi olan dikdörtgen bir izotermle sonuçlandığını ve bunun da en iyi Langmuir izotermiyle açıklandığını belirtmişlerdir.

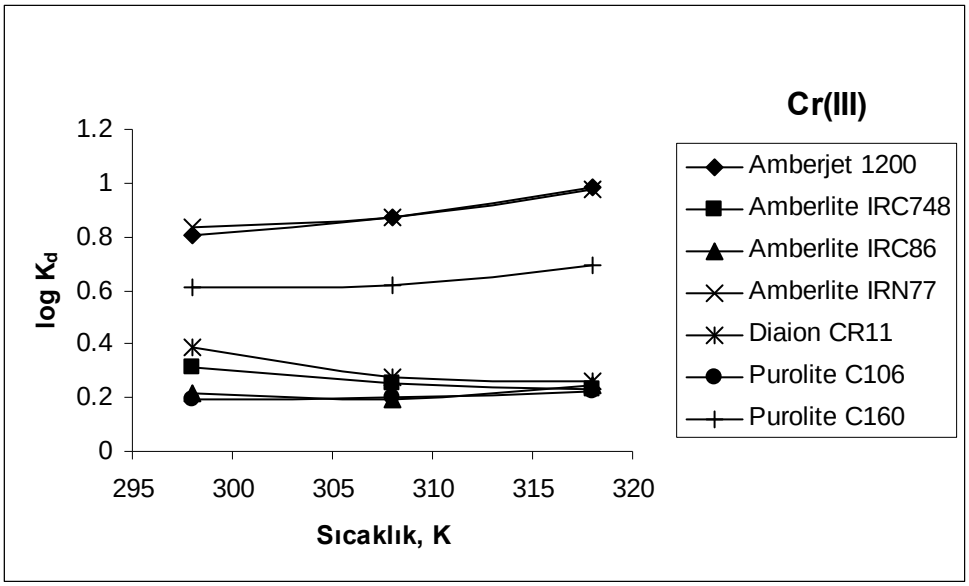
4.5. Sorpsiyon Üzerine Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi ve Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması

Bu deneylerde, Cr(III) ve Cr(VI) metal iyonlarının uygun reçinelerle sorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, üç farklı sıcaklık tespit edilerek incelenmiştir. Bu metallerin tutulmasında sıcaklığın önemi büyüktür. Cr(III) ve Cr(VI) metallerinin farklı sıcaklıklarda tutunmasına ait garfikler sırasıyla Şekil 4.6. ve 4.7.'de gösterilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla reçinelere tutunma miktarlarında bazı reçineler için çok az artış, bazılarında ise çok az da olsa azalma gözlenmiştir. Tüm reçineler için Cr(III) ve Cr(VI) metal iyonlarının sıcaklık çalışmasında, denge sabiti K_d değerinin bazı reçineler için sıcaklıkla artarken bazıları için azaldığı tespit edilmiştir.

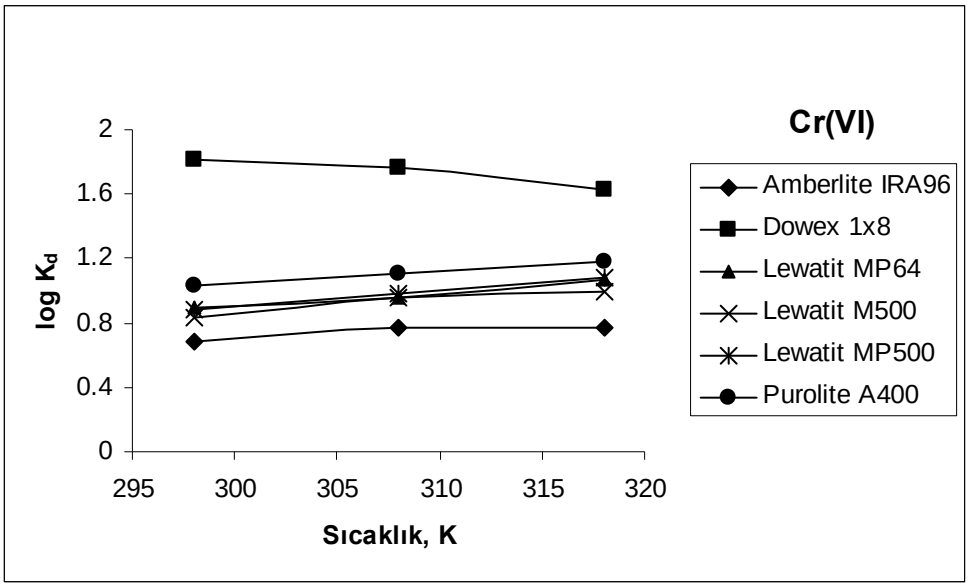
Bu azalmanın nedeni, metal sorpsiyonunda denge sabitleri sıcaklıkla azalırken, reaksiyon ürünleri de yüksek sıcaklıklarda azalmaya başlar. Bu sistemlerde sıcaklığın artmasıyla dağılma katsayıları azalır. Böylece sıcaklığın artmasıyla yüzey ve metal arasındaki elektrostatik itme artarak, tutunmanın daha zor olmasını sağlayacaktır.

Sıcaklığın artmasıyla, aynı zamanda reaksiyon hızı ve metalleri ilgilendiren tutma pozisyonu etkilenecektir (Arslan 2004).

Sıcaklığın artmasıyla Cr(III) ve Cr(VI) tutunmasındaki artış ise sorpsiyonun endotermik olması durumunda gözlenir. Sıcaklık artışı ile metal iyonlarının kinetik enerjileri artacak ve böylece reçine ile krom metal iyonları arasındaki çarpışma sıklığı yani metal iyonlarının reçine yüzeyine tutunmalarının da artacağı söylenebilir. Sistemin endotermik olması, iyon değişimi, kompleksleşme ve elektrostatik etkileşimin daha baskın olduğunu göstermektedir. Cr(III) metal iyonunun Amberjet 1200, Amberlite IRC86, Amberlite IRN77, Purolite C106 ve Purolite C160 reçinelerine, Cr(VI) metal iyonunun Amberlite IRA96, Lewatit MP64, Lewatit M500, Lewatit MP500 ve Purolite A400 reçinesine tutunmasında entalpi değişimi pozitif olarak bulunmuştur (Altun 2009).



(a)



(b)

Şekil 4.6. Reçinelerle metal sorpsiyonunda sıcaklığa karşı dağılma katsayısının değişimi (a) Cr(III), (b) Cr(VI). (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 25 mL; 0,04 g reçine; 30 dk.; pH: 3-5).

Termodinamik Parametreler:

Metal sorpsiyonuna etki eden faktörlerden birisi olan sıcaklık, reçinelerle yapılan deneylerde termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmıştır. Dağılma katsayısı (K_d) değerlerinin logaritmaları alınarak 1/T'ye karşı grafiğe geçirilmiş, formülden ΔH° (entalpi değişimi) ve ΔS° (entropi) değerleri, her bir sıcaklıkta ΔG° (serbest enerji) değerleri hesaplanarak Cr(III) metal iyonu için Tablo 4.3.'te, Cr(VI) metal iyonu için Tablo 4.4.'te verilmiştir (Khezami ve Capart 2005, Mustafa ve ark. 2008, Arslan 2004).

Her iki tablo incelendiğinde, bazı reçinelerle Cr(III) ve Cr(VI) tutulmasında entalpi (ΔH°) değerlerinin negatif, bazıları için pozitif olduğu görülmektedir. ΔH° değerinin negatif olması metalin sorpsiyon reaksiyonunun ekzotermik bir reaksiyon olduğunu ve metal iyonlarla adsorban arasında kuvvetli bir bağlanma olasılığını, pozitif ΔH° değeri sorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterir. ΔG° değerlerinin negatif olması sorpsiyonun istemli olduğunu gösterirken, negatif ΔG° değerinin artan sıcaklıkla daha fazla negatif yöne kayması, sorbent üzerine metal

sorpsiyonunun sıcaklıktaki artışla daha kolay olduğunu gösterir (Altun 2009). Entropi ($\Delta S°$) değerlerinin pozitif olması proses süresince katı-sıvı arayüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir, negatif değerler ise adsorban maddenin iyonlara olan eğilimini yansıtır (Gupta ve ark. 2001, Arslan 2004, Altun 2009, Iftikhara ve ark. 2009).

Tablo 4.3. Cr(III) metal iyonunun reçinelerle sorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

	ΔH°	ΔS°	ΔG° (J.mol^{-1})		
	(J.mol^{-1})	(J.K^{-1}mol^{-1})	T = 298.15K	T = 308.15K	T = 318.15K
Amberjet 1200	16417,77	70,36	-4559,39	-5262,98	-5966,55
Amberlite IRC748	-7594,71	-19,61	-1746,98	-1550,84	-1354,71
Amberlite IRC86	2941,53	13,77	-1164,96	-1302,69	-1440,42
Amberlite IRN77	1284,33	58,72	-4704,62	-5291,87	-5879,12
Diaion CR11	-116323,00	-31,90	-2119,93	-1800,89	-1481,84
Purolite C106	2980,02	13,58	-1069,95	-1205,79	-1341,62
Purolite C160	7369,34	36,18	-3418,97	-3780,81	-4142,65

Tablo 4.4. Cr(VI) metal iyonunun reçinelerle sorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

	ΔH°	ΔS°	ΔG° (J.mol^{-1})		
	(J.mol^{-1})	(J.K^{-1}mol^{-1})	T = 298.15K	T = 308.15K	T = 318.15K
Amberlite IRA96	8270,64	41,00	-3954,63	-4364,66	-4774,70
Dowex 1x8	-16571,30	-20,63	-10421,60	-10215,30	-10009,10
Lewatit MP64	15420,73	68,73	-5071,18	-5758,48	-6445,78
Lewatit M500	14892,05	66,18	-4840,56	-5502,39	-6164,23
Lewatit MP500	17911,32	76,92	-5021,18	-5790,34	-6559,50
Purolite A400	13165,85	63,93	-5895,95	-6535,29	-7174,62

Entalpi değişimini pozitif olarak tespit ettiğimiz çalışmamıza paralel olan çalışmalardan bazıları şöyledir: Mustafa ve ark., (2008)'nın Amberlite IRC-50 (Na) ile gerçekleştirdikleri deneylerde, sıcaklığın sorpsiyona etkisini incelemişler ve Gibbs serbest enerji ($\Delta G°$), entalpi ($\Delta H°$) ve entropi ($\Delta S°$) değerlerini

hesaplamışlardır. ΔG°'nin farklı sıcaklıklarda elde edilen negatif değerlerinin, artan sıcaklıkla arttığını tespit etmişler ve daha yüksek sıcaklıklarda Cr(III) sorpsiyonunun daha istemli ve kendiliğinden gerçekleşebilir olduğu sonucuna varmışlardır. ΔH° ve ΔS° için elde ettikleri pozitif değerlerin Cr(III) sorpsiyonunun endotermik ve doğal olarak istemli olduğunu gösterdiğini belirtmişlerdir. $\Delta S°$'nin pozitif değerleri ise Amberlite IRC-50 (Na) reçinesiyle sorpsiyonundan önce metal katyonların dehidrasyonunu gösterir.

Shi ve ark., (2009), elektrokaplama atıksularından Cr(VI) uzaklaştırdıkları çalışmalarında, denge adsorpsiyon seviyesinin D301 ve D354 reçineleri için artan sıcaklıkla çok az azalırken, D314 reçinesi için arttığını, özellikle 50°C'den 60°C'ye sıcaklık arttırıldığında keskin bir artış olduğunu tespit etmişlerdir. Endotermik reaksiyonlar için iyon-değiştirme kapasitesi sıcaklıkla artar. Ekzotermik reaksiyonlarda ise azalma gözlenir. Bizim çalışmamızda olduğu gibi, D301 ve D354 reçineleri için oda sıcaklığı çalışma sıcaklığı olarak seçilirken D314 için 60°C olarak belirlenmiştir. Çözelti sıcaklığının 30 ile 60°C arasında değiştirildiği çalışmada, elde edilen negatif $\Delta G°$ değerlerinin prosesin her üç reçine için istemli olduğunu; bulunan pozitif $\Delta H°$ değerlerinin D301 ve D354 reçineleri için adsorpsiyonun endotermik, negatif $\Delta H°$ değerinin ise D314 için ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Entalpi değişimini negatif bulduğumuz bazı reçinelerle ilgili çalışmalar ise şu şekilde verilebilir: Aydın ve ark., (2009), çitozanla Cr(VI) adsorpsiyonunda, sıcaklıktaki artışla adsorpsiyon kapasitesindeki azalmanın prosesin ekzotermik doğasına bağlı olduğu sonucuna varmışlardır. $\Delta G°$ serbest enerji değerlerinin 313.15K'nin altında negatif olduğunu, dolayısıyla bu sıcaklığın altında adsorpsiyonun uygulanabilir ve istemli olduğunu bulmuşlardır. Entalpi değişiminin negatif olduğu çalışmada, adsorpsiyonun ekzotermik olduğu, negatif entropi değişiminin ($\Delta S°$) ise adsorplanan türlerin serbestlik derecesinde azalmadan kaynaklandığı tespit edilmiştir.

Gode ve Pehlivan, (2005), iki Lewatit-anyon değiştirici reçine ile Cr(VI) uzaklaştırılması için yaptıkları çalışmada, Cr(VI) sorpsiyonunun sıcaklıkla azaldığını bulmuşlardır. Yine artan sıcaklıkla, adsorpsiyon hızının ve denge adsorpsiyon seviyesinin azaldığını tespit etmişlerdir. Negatif $\Delta H°$ değerleriyle prosesin

ekzotermik olduğunu, bunun da artan sıcaklıkla beraber çözünenin reçine fazından toplam faza kaçma eğilimindeki bağıl artıştan kaynaklanabileceğini bildirmişledir.

4.6. Sorpsiyon Prosesinde Kinetik Çalışma

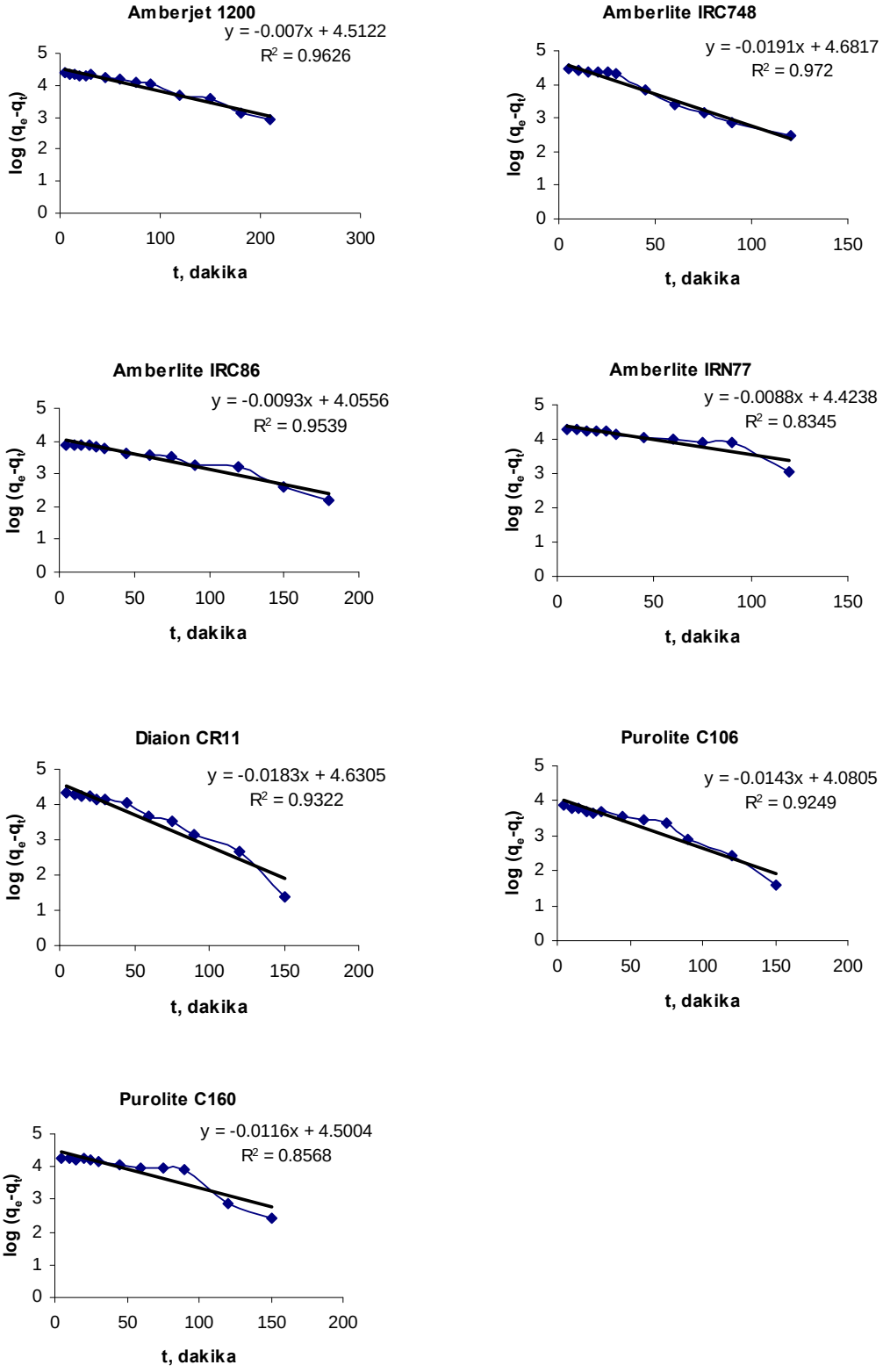
Sorpsiyon prosesinin mekanizmasını, kütle transferi ve kimyasal reaksiyon prosesleri gibi potansiyel hız kontrol basamaklarını incelemek ve deneysel verileri test etmek amacıyla kinetik modeller uygulanmıştır (Kocaoba ve Akçil 2003). Bu kinetik modeller, pseudo-birinci derece denklem ve pseudo-ikinci derece denklemdir. Cr(III) metal iyonu için reçinelerle yapılan deneylere ait pseudo-birinci derece kinetik grafikleri Şekil 4.7.'de; pseudo-ikinci derece kinetik grafikleri Şekil 4.8.'de; Cr(VI) metal iyonu için reçinelerle yapılan deneylere ait pseudo-birinci derece kinetik grafikleri Şekil 4.9.'da ve pseudo-ikinci derece kinetik grafikleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Her iki kinetik modelden hesaplanan parametreler ise Cr(III) için Tablo 4.5.'te, Cr(VI) için Tablo 4.6.'da verilmiştir.

Deneysel verilere uygulanan pseudo-birinci derece denklem, genellikle gerçek bir birinci derece denklemden iki yolla ayrılır:

- k_{ad} (q_e-q_t) parametresi mevcut olan merkezlerin sayısını temsil etmez.
- log (q_e) parametresi ayarlanabilir bir parametredir ve sıklıkla, çizilen log (q_e-q_t)'ye karşı t grafiğinin kesim noktasına eşit olarak bulunmaz. Diğer taraftan, gerçek bir birinci denklemde, log (q_e) parametresi, çizilen log (q_e-q_t)'ye karşı t grafiğinin kesim noktasına eşit olmalıdır.

Deneysel verilerin denkleme uygulanması için, denge sorpsiyon kapasitesi, q_e, bilinmelidir. Birçok durumda, q_e bilinmez ve kemisorpsiyon ölçülemeyecek kadar yavaş olma eğilimindeyken, sorplanan miktar hala belirgin şekilde denge miktarından küçüktür. Literatürde belirtlen birçok durumda, Lagergren'in pseudo-birinci derece denklemi, temas süresinin tüm aralığına çok iyi uymamaktadır ve genellikle sorpsiyon prosesinin sadece ilk 20-30 dakikasına uygulanmaktadır.

Pseudo-birinci derece denklem reaksiyonları yeterince tanımlamak için uygulanır. Pseudo-ikinci derece denklem ise, katı fazdaki sorpsiyon kapasitesine dayanmaktadır. Burada özel bir durum söz konusudur, çünkü diğer modellerin



Şekil 4.7. Cr(III)'ün Reçinelerle Pseudo-birinci derece sorpsiyon kinetiği. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 25 mL; sıcaklık: 25±1ºC; 0,04 g reçine; pH: 5,0).

aksine, pseudo-ikinci derece denklemi destekleyen çalışmaların tüm aralığındaki davranışı tahmin etmektedir ve kemisorpsiyonun hız kontrol basamağı olmasıyla uyum içindedir (Ho ve McKay 1998, Ho ve McKay 1999, Ho ve McKay 2000). Kurşun ve bakır için yaptıkları bu çalışmada, pseudo-ikinci derece denklemi diğer ikisine göre daha uygun bulmuşlardır.

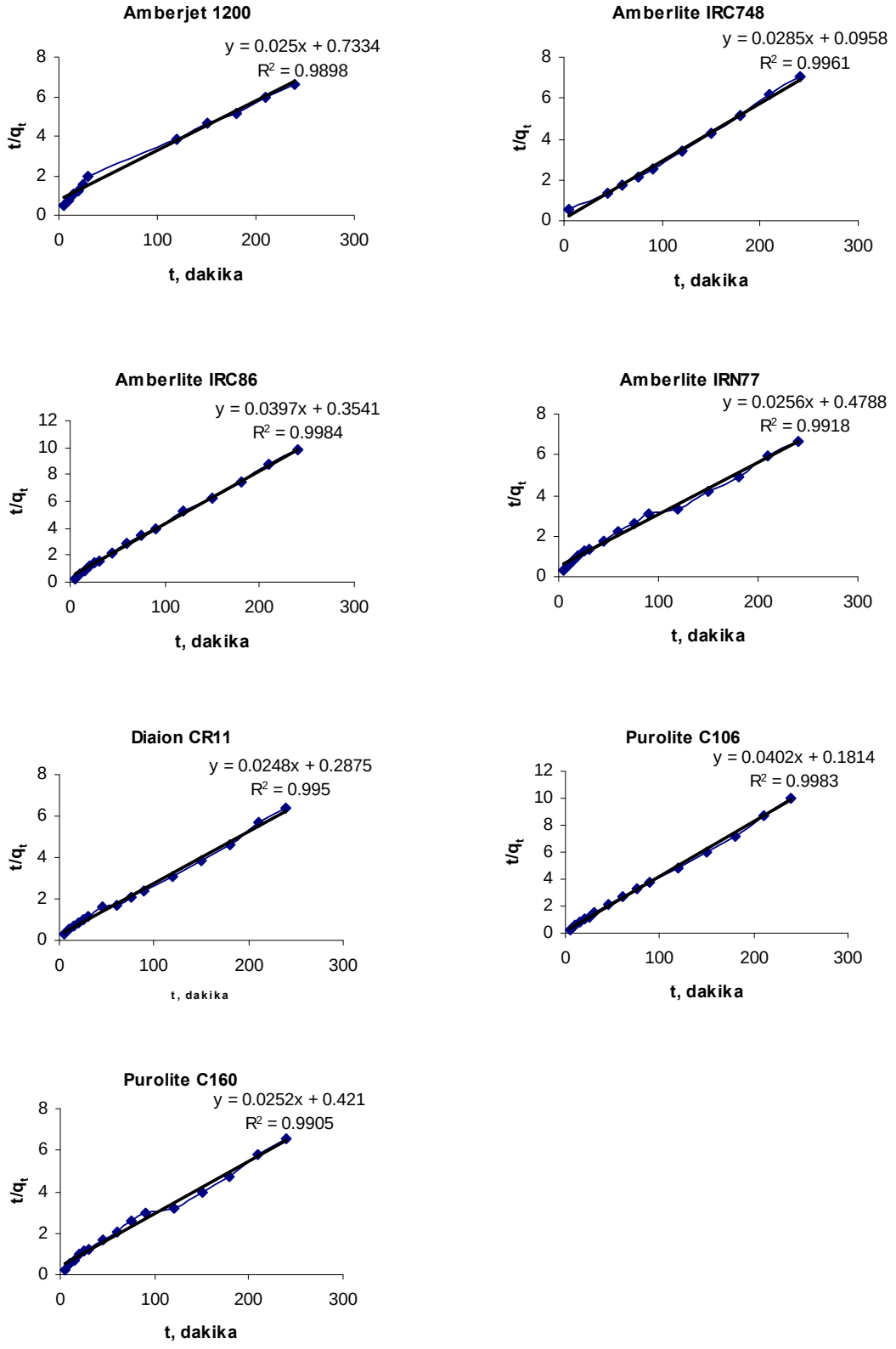
Gubta ve Babu'nun (2009) çalışmalarında, Cr(VI) metalinin uzaklaştırılmasında, adsorpsiyon prosesinin derece ve hız sabiti açısından dinamiğini kinetik adsorpsiyon verilerini kullanarak değerlendirmişlerdir. Cr(VI)'nın herhangi bir adsorbanla sulu çözeltilerden uzaklaştırılması prosesi, kinetik modelleri kullanarak ve adsorpsiyon prosesinin, kimyasal reaksiyon, diüzyon kontrol ve kütle transferi gibi hız-kontrolbasamaklarını inceleyerek açıklanabilir. Kinetik parametreler, adsorpsiyon işleminin dizaynında ve modellemesinde önemli bir bilgi olarak kullanılabilen adsorpsiyon hızının tahmininde çok kullanışlıdır. Cr(VI) uzaklaştırılmasının kinetiğinde, pseudo-birinci derece, pseudo-ikinci derece ve Elovich kinetik modellerini deneysel verilerle test etmişler. Pseudo-birinci derece denklem için R^2 değerleri 0.97-0.982 arasında bulunmasına rağmen, 100, 200, 300 ve 400 mg L^{-1} başlangıç Cr(VI) konsantrasyonları için bulunan q_e değerlerinin sırasıyla 9,81, 18,57, 26,01 ve 32,439 mg g^{-1} olması, bu modelin proses için uygun olmadığını göstermiştir. Bu modelin uygun olmaması üzerine, ikinci-derece denklem test edilmiş ve hesaplanan q_e değerlerinin deneysel değerlerle uyum içinde olduğunu ve R^2 değerlerinin 0,997'den daha fazla olduğunu bulmuşlardır. Elovich modeli için hesaplanan R^2 değerlerinin ise her iki modelde hesaplanan değerlerden daha küçük olduğunu bulmuşlardır.

Azizian, (2004) ise çözünenin yüksek başlangıç konsantrasyonlarında, genel denklemin pseudo-birinci denkleme uyduğunu, daha düşük başlangıç konsantrasyonlarında ise pseudo-ikici derece denkleme uyduğunu vurgulamaktadır. Rengaraj ve ark., (2001)'nın reçinelerle krom uzaklaştırılmasının kinetiğini anlamak için yaptıkları deneylerde, heterojen bir yüzeyde tek bir tür düşünüldüğünde, sulu çözeltilerden iyonların adsorpsiyonunun tersinir birinci-derece denkleme uyduğunu bildirmişlerdir. Sorpsiyon prosesinin parametre değerlendirmesinde iki önemli fizikokimyasal özelliğin kinetik ve denge olduğu bilinmektedir. Sonuç olarak, krom konsantrasyonunun 1-2 saat içerisinde hızla azaldığını ve sorpsiyonun 2-4 saatte

tamamlandığını bildirmişlerdir. Kinetik denklemleri kullanarak tüm sistem için, ileri ve geri reaksiyon hız sabitlerini hesaplamışlar, ileri reaksiyon için bulunan hız sabitinin geri reaksiyon hız sabitlerinden daha yüksek olduğunu, yani adsorpsiyonun desorpsiyondan daha hızlı olduğunu ve çalıştıkları sistem içi adsorpsiyonun baskın olduğu sonucuna varmışlardır. Gode ve Pehlivan, (2005)'nın çalışmasında ise, Cr(VI)'nın reçinelerle sorpsiyonunun ilk 15 dakika çok hızlı olduğunu ve 30 dakikada dengeye gelindiğini, yine çalıştıkları reçinelerle Cr(VI) sorpsiyonunun tersinir birinci-derece denkleme uyduğunu bulmuşlardır.

Lalvani ve ark.'nın (2000) çalışmasında, hekzavalent kromun ligninle sorpsiyonunda temas süresini 5 ile 1440 dakika arasında değiştirerek 5 g/L adsorban ve 20 mg/L başlangıç metal konsantrasyonuyla kinetik verileri elde etmişlerdir. Metal uzaklaştırılmasının iki fazda gerçekleştiğini, ilk fazda, metalin 3 saatte hızla uzaklaştırıldığını ve daha sonra uzun süre devam eden çözünen uzaklaştırılmasıyla devam ettiğini bildirmişlerdir. Hız sabitini ve reaksiyon derecesini sırasıyla 29,3 dakika^{-1} ve 1,99 olarak bulmuşlar, hekzavalent krom uzaklaştırılmasında kinetiğin ikinci-derece denkleme uyabileceği sonucuna varmışlardır.

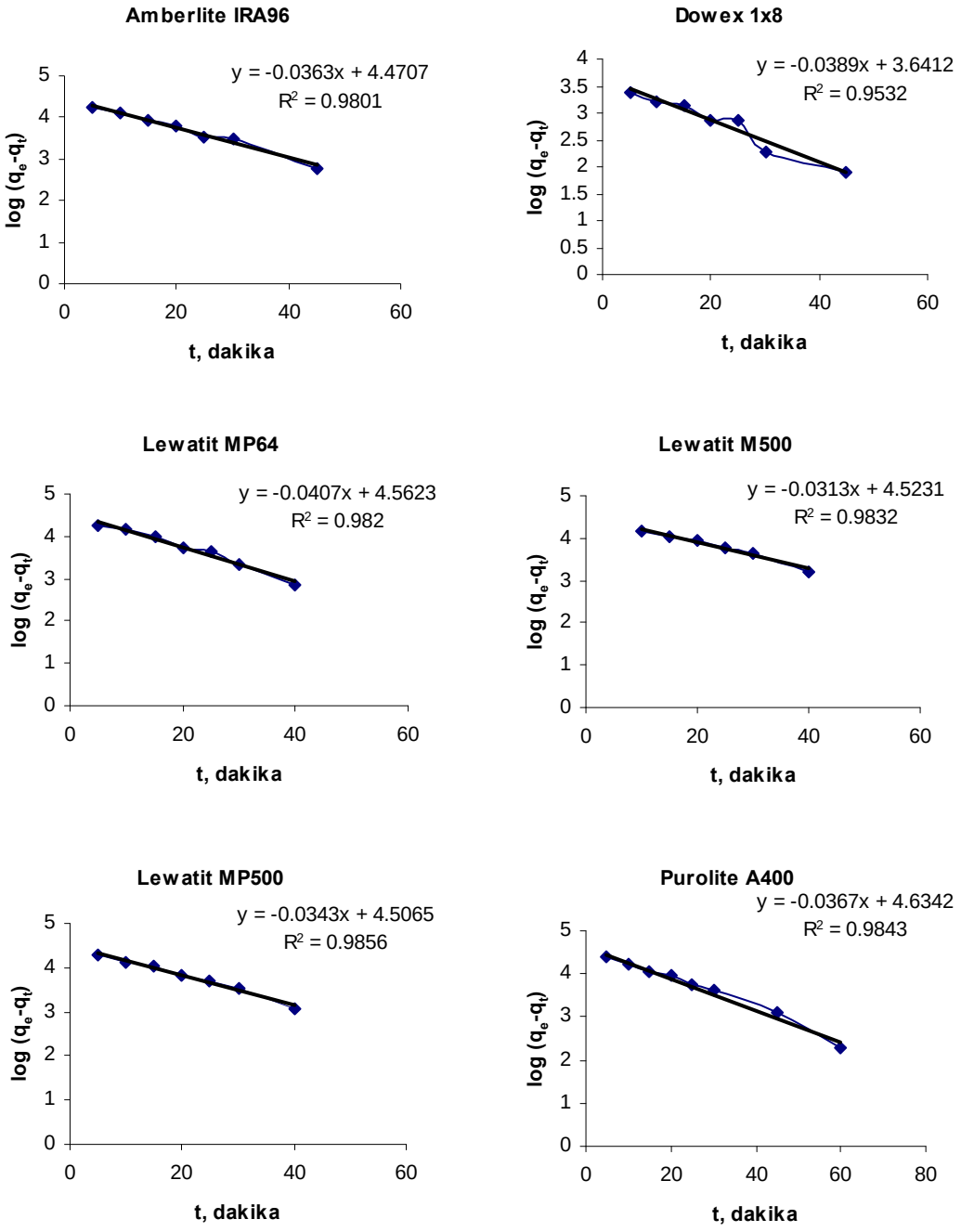
Iftikhara ve ark., (2009) ise Cu ve Cr(III) için gerçekleştirdikleri deneylerde, sorpsiyonun %98'inin ilk 20 dakika gibi kısa sürede olağanüstü şekilde hızlı meydana geldiğini, hem birinci hem de ikinci derece denklemleri uyguladıkları veriler için ise bizim çalışmamızda olduğu gibi ikinci derece denklemin uygun olduğunu bulmuşlardır.



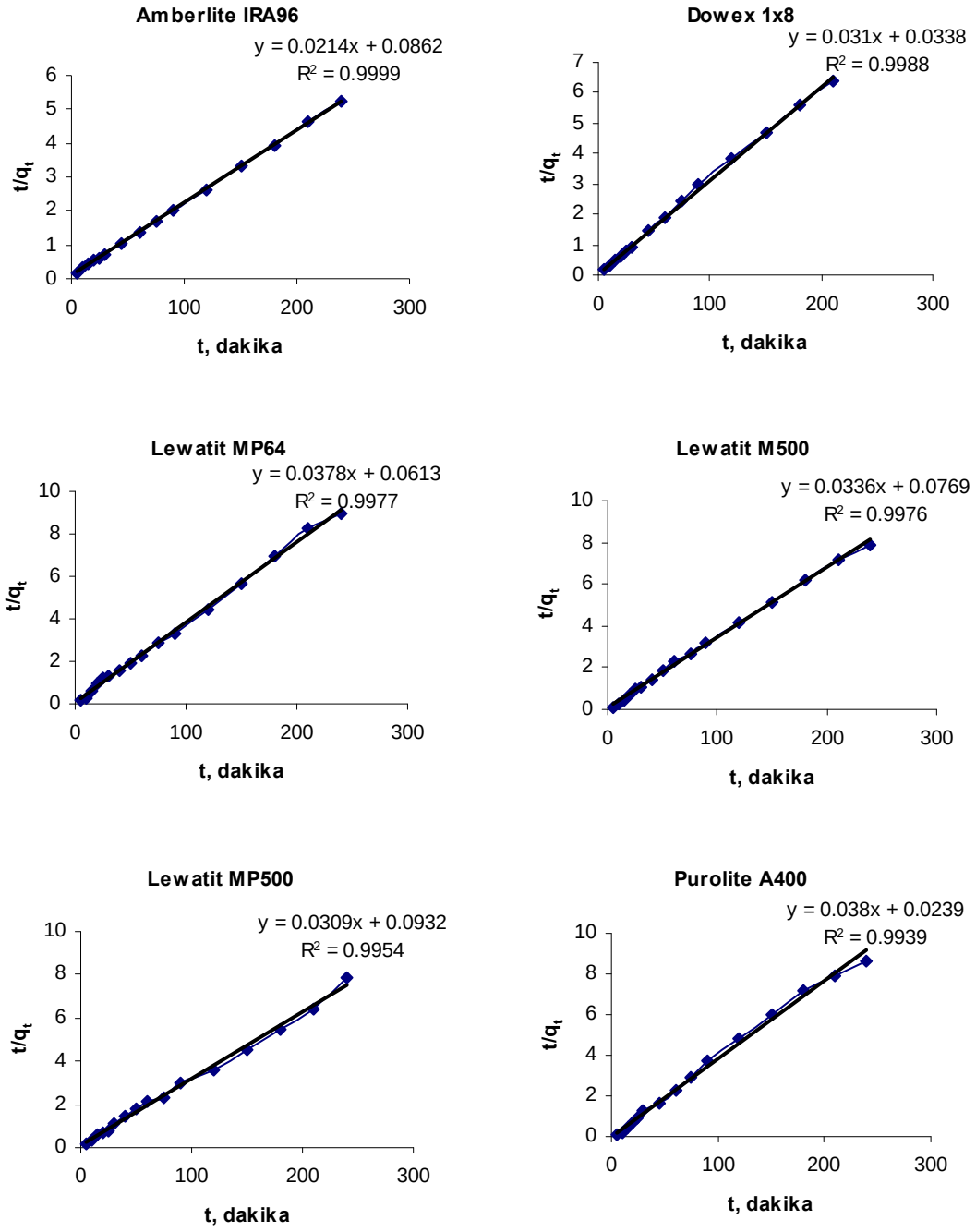
Şekil 4.8. Cr(III)'ün Reçinelerle Pseudo- İkinci Derece Sorpsiyon Kinetiği. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 25 mL; sıcaklık: 25±1ºC; 0,04 g reçine; pH: 5,0).

Tablo 4.5. Cr(III)'nın Reçinelerle Sorpsiyonu için Hesaplanan Pseudo-Birinci Derece ve ikinci-derece kinetik modellerine ait parametreler

	Birinci-derece kinetik model			**İkinci-derece kinetik model**	
	$k_{ad} \times 10^2$	q_e	R^2	$k_2 \times 10^2$	R^2
Amberjet 1200	1,61	32,523	0,963	0,085	0,989
Amberlite IRC748	4,34	48,050	0,972	0,85	0,996
Amberlite IRC86	2,14	11,365	0,954	0,44	0,998
Amberlite IRN77	2,03	26,533	0,834	0,13	0,992
Diaion CR11	4,21	42,707	0,932	0,21	0,995
Purolite C106	3,30	12,036	0,925	0,89	0,998
Purolite C160	2,67	31,651	0,857	0,15	0,991



Şekil 4.9. Cr(VI)'nın Reçinelerle Pseudo-birinci derece sorpsiyon kinetiği. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 25 mL; sıcaklık: 25±1ºC; 0,04 g reçine; pH: 3,0).



Şekil 4.10. Cr(VI)'nın Reçinelerle Pseudo- İkinci Derece Sorpsiyon Kinetiği. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 25 mL; sıcaklık: 25±1ºC; 0,04 g reçine; pH: 3,0).

Tablo 4.6. Cr(VI)'nın Reçinelerle Sorpsiyonu için Hesaplanan Pseudo-Birinci Derece ve İkinci-derece modelleri parametreleri

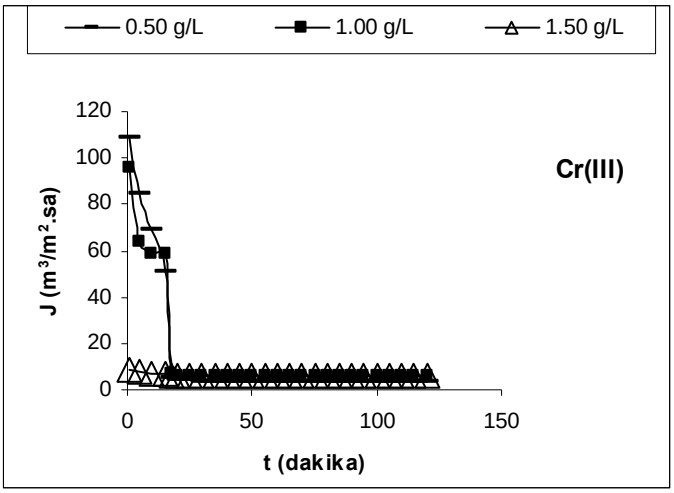
	Pseudo birinci-derece kinetik model		**Pseudo ikinci-derece kinetik model**	
	k_{ad} x 10^2	R^2	k_2 x 10^2	R^2
Amberlite IRA96	8,36	0,980	0,5	0,999
Dowex 1x8	8,96	0,953	2,8	0,998
Lewatit MP64	9,37	0,982	2,3	0,997
Lewatit M500	7,21	0,983	1,4	0,997
Lewatit MP500	7,89	0,985	1,0	0,995
Purolite A400	8,45	0,984	6,0	0,994

4.7. Hibrit Sistem Çalışmaları

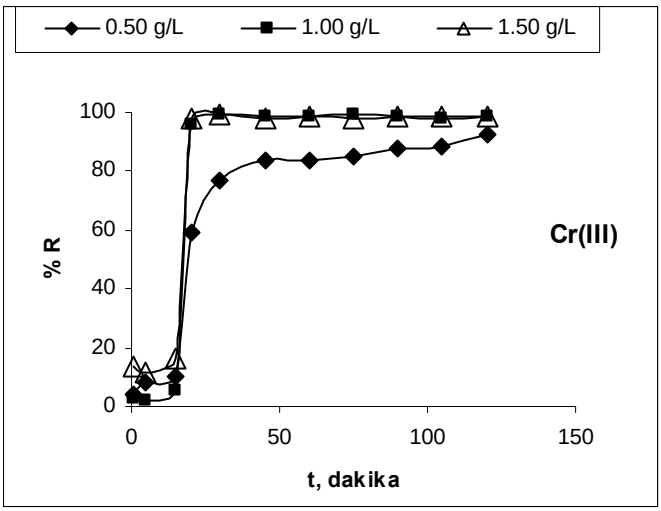
Çalışmamızda, Cr(III) ve Cr(VI) için kullandığımız reçinelerden birer tane sırasıyla katyon ve anyon değiştirici reçine seçilmiş ve reçine parçacık boyutu öğütüldükten sonra elek cihazından geçirilip 0,45µm boyutunda elde edilmiştir.

4.7.1. Reçine miktarının etkisi

Deneyin ilk kısmında, besleme Cr(VI) ve Cr(III) çözeltilerinin konsantrasyonu sabit tutularak reçine miktarı değiştirilmiş, Cr(III) için akıya karşı zaman ve rejeksiyon grafikleri sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de, Cr(VI) için Şekil 4.13. ve Şekil 4.14.'te verilmiştir. Reçine miktarının fonksiyonu olarak zamanla Cr(III) ve Cr(VI) rejeksiyonlarındaki değişim incelendiğinde, elde edilen tüm eğrilerin aynı eğilimi gösterdiği, yani reçine miktarı arttırıldıkça yüzde rejeksiyonun arttığı görülmektedir. Reçine miktarındaki artış, reçineye adsorbe olan Cr(VI)ve Cr(III) konsantrasyonunda artışa, dolayısıyla ortamda serbest kalan Cr(VI) ve Cr(III)'de ise azalmaya neden olmuştur. Diğer bir deyişle, reçinenin yüksek konsantrasyonundan dolayı tüm Cr(VI) ve Cr(III) iyonları sorplanmıştır.



Şekil 4.11. Farklı reçine miktarları için, Cr(III) tutulmasında akı-zaman grafiği. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 1,0 L; sıcaklık: 25±1ºC; pH: 5,0).

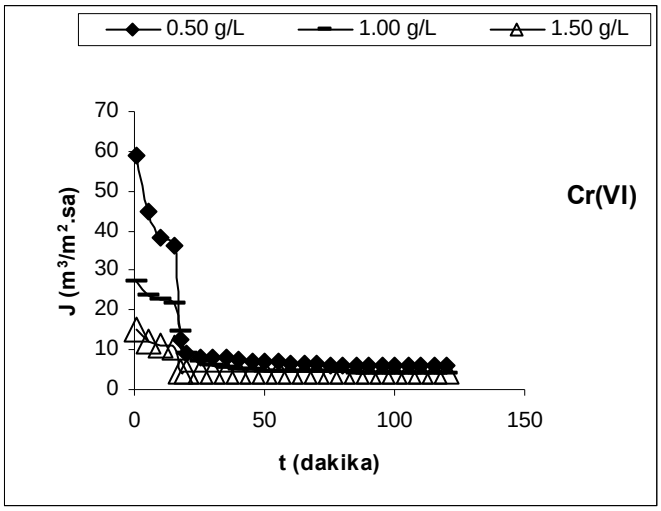


Şekil 4.12. Farklı reçine miktarları için, Cr(III) tutulmasında yüzde rejeksiyon-zaman grafiği. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 1,0 L; sıcaklık: 25±1ºC; pH: 5,0).

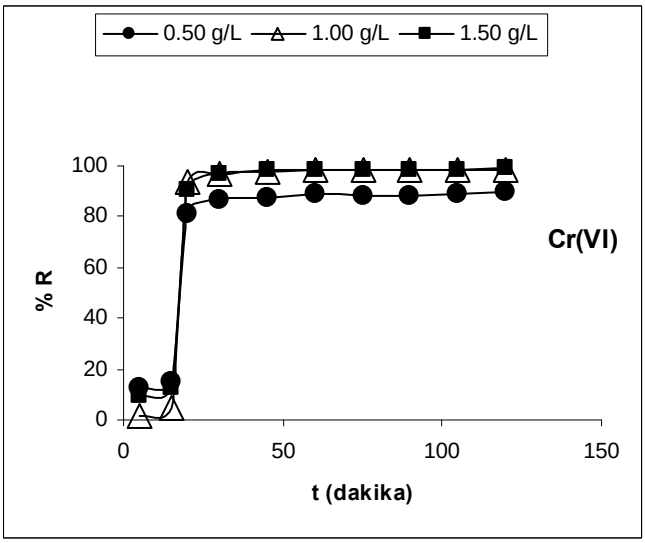
Şekil 4.12. ve Şekil 4.14. incelendiği zaman rejeksiyonun çok kısa sürede kararlı hale ulaştığı görülmektedir. Bu durum kullanılan membran gözenek boyutunun reçineyi tutacak boyutta olduğunu göstermektedir. Her iki grafik incelendiğinde, 1.0 g/L'den daha fazla reçine konsantrasyonunun Cr(VI) ve Cr(III) rejeksiyonunda önemli bir değişiklik meydana getirmediği gözlenmektedir.

Diğer taraftan, reçine miktarının arttırılması proseste daha fazla akı kaybı olmasına sebebiyet vermiştir. Özellikle ilk dakikalarda akıda dikkate değer bir düşüş

olduğu gözlenmiştir. Bu durum reçinenin membran yüzeyinde daha yoğun bir ikincil tabaka oluşturmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.11 ve Şekil 4.13.). Benzer şekilde Keskinler ve ark. (2004)'nın maya hücreleriyle yaptıkları çalışmada, maya hücresi konsantrasyonu arttıkça akının azaldığı gözlenmiştir.



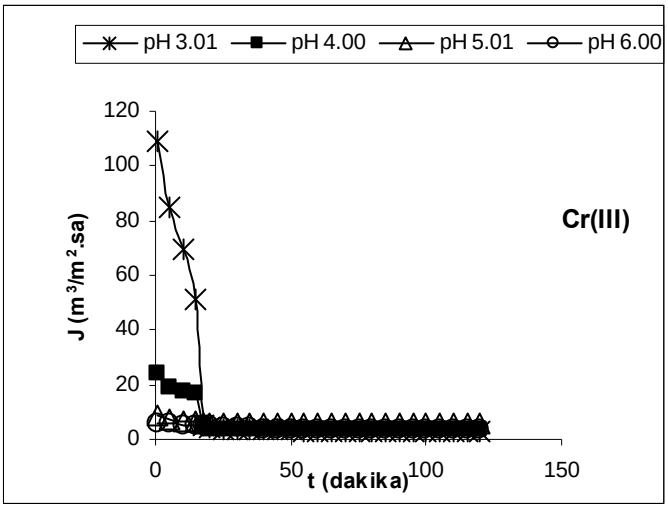
Şekil 4.13. Farklı reçine miktarları için, Cr(VI) tutulmasında akı-zaman grafiği. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 1,0 L; sıcaklık: 25±1ºC; pH: 3,0).



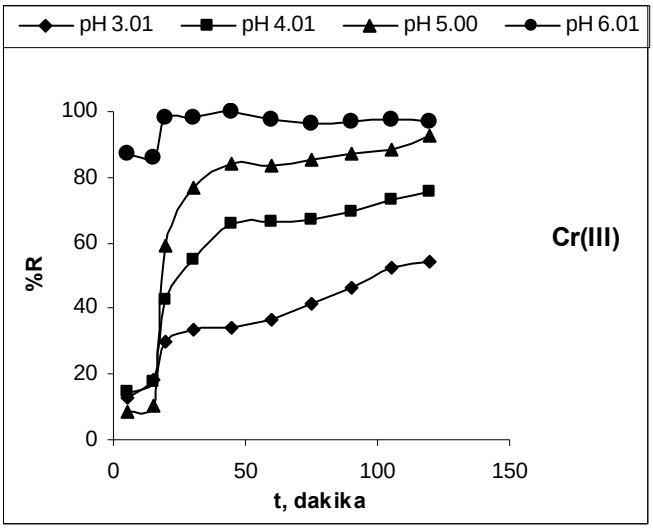
Şekil 4.14. Farklı reçine miktarları için, Cr(VI) tutulmasında yüzde rejeksiyon-zaman grafiği. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 1,0 L; sıcaklık: 25±1ºC; pH: 3,0).

4.7.2. pH'nın etkisi

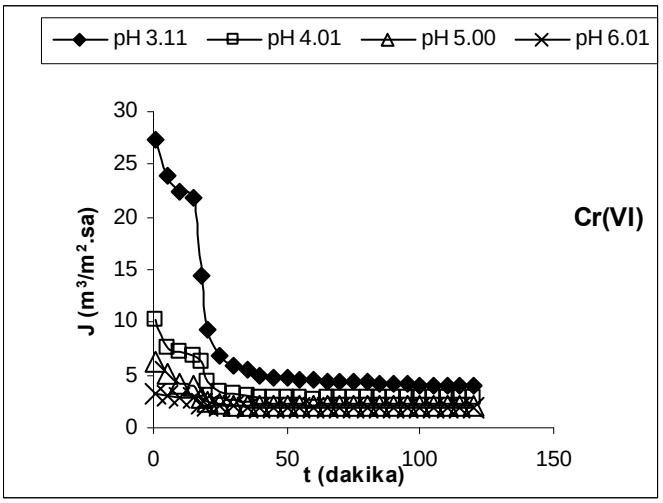
Akının zamanla azalması ve çözelti pH'sının Cr(VI) ve Cr(III) rejeksiyonuna etkisi, pH'nın 3,0 ile 6,0 arasında değişen değerlerinde incelenmiştir (Şekil 4.15-4.18). Cr(VI) için pH 3,0'de yaklaşık %90 rejeksiyon sağlanırken, Cr(III) için pH 5,0 ve 6,0'da %90'nın üzerinde rejeksiyon sağlanmıştır. Cr(VI) için, düşük pH'larda asidik kromat iyonları ($HCrO_4^-$) baskın tür iken pH arttıkça rejeksiyonda azalma gözlenmiştir. Bu, sorplanan Cr(VI) türlerinden dolayı reçinenin yüzeyindeki pozitif merkezlerin azalmasından, sonuç olarak da kromat iyonu ile reçine arasındaki elektrostatik kuvvetlerin zayıflamasından kaynaklanmaktadır. Besleme çözeltisi pH'sı 6,0'ya getirildiğinde, OH^- iyonlarının fazlalığından dolayı rejeksiyon yüzdesinde giderek bir azalma gözlenmiştir. Diğer bir deyişle, pH'nın artmasıyla Cr(VI) sorpsiyonu azalırken Cr(III) sorpsiyonu artmıştır.



Şekil 4.15. pH değeri değiştirildiğinde, Cr(III) için akı-zaman grafiği. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 1,0 L; sıcaklık: 25±1ºC; 0,5 g reçine).

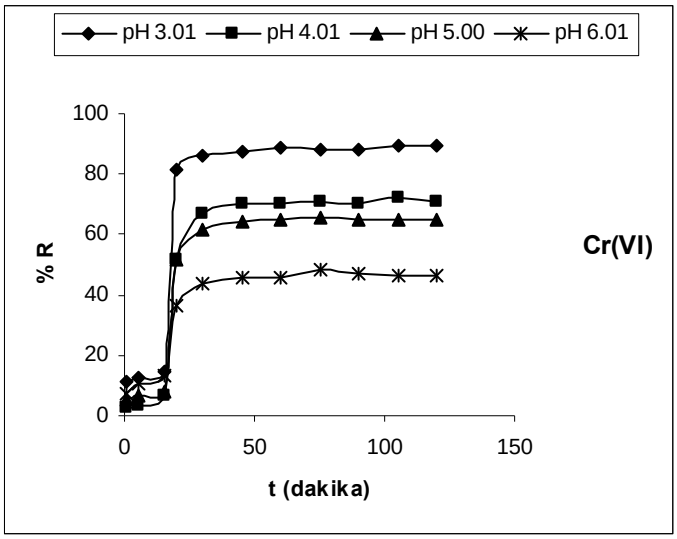


Şekil 4.16. pH'nın Cr(III) rejeksiyonuna etkisi. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 1,0 L; sıcaklık: 25±1ºC; 0,5 g reçine).



Şekil 4.17. pH değeri değiştirildiğinde, Cr(VI) için akı-zaman grafiği. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 1,0 L; sıcaklık: 25±1ºC; 0,5 g reçine).

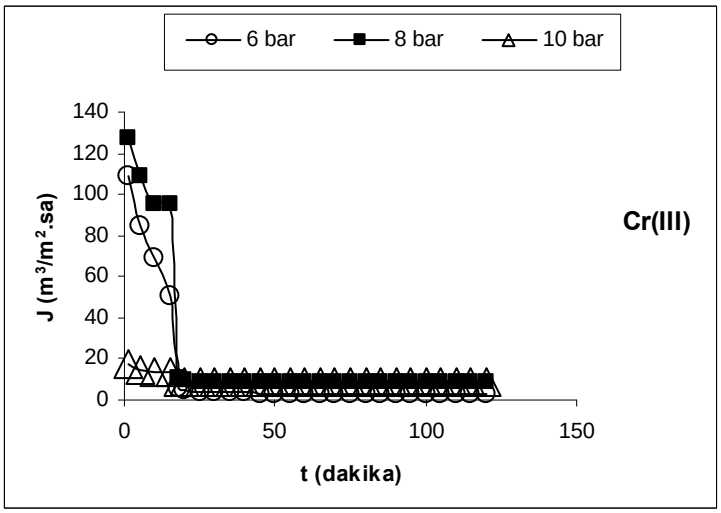
Şekil 4.15. ve Şekil 4.17. incelendiğinde, pH değerleri arttırıldıkça akı kaybının daha hızlı olduğu ve bunun Akay ve ark.(1998)'nın çalışmasıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.



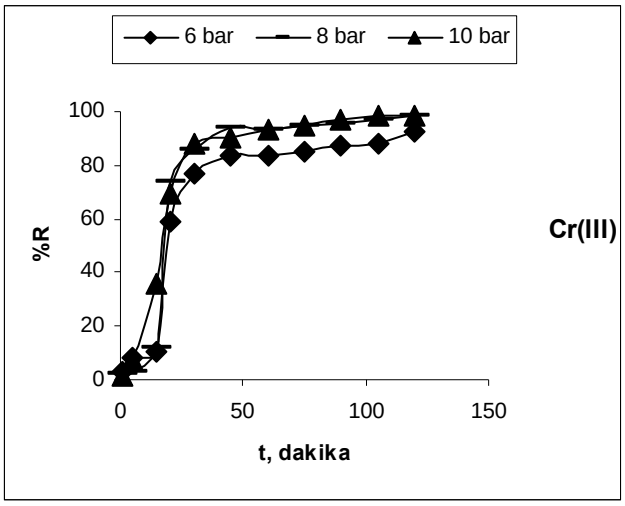
Şekil 4.18. pH'nın Cr(VI) rejeksiyonuna etkisi. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 1,0 L; sıcaklık: 25±1ºC; 0,5 g reçine).

4.7.3. Basıncın etkisi

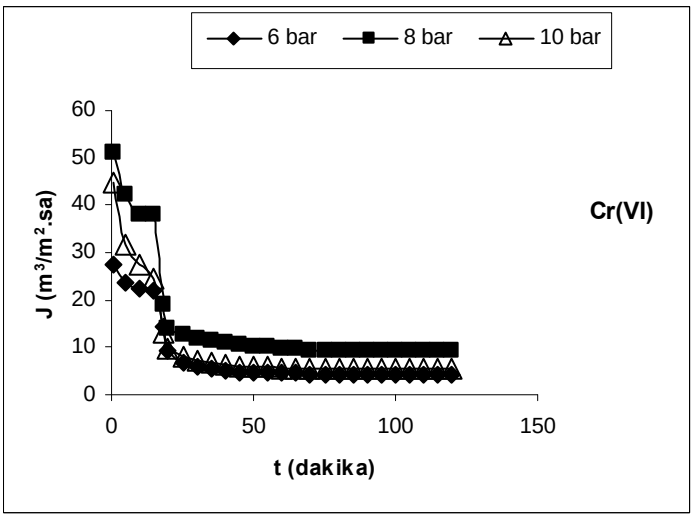
Uygulanan transmembran basıncın etkisi ile 0.2µm membran gözenek boyutu için akı ve % rejeksiyonda meydana gelen değişiklikler Cr(III) için Şekil 4.19. ve 4.20.'de, Cr(VI) için ise Şekil 4.21. ve Şekil 4.22.'de gösterilmiştir.



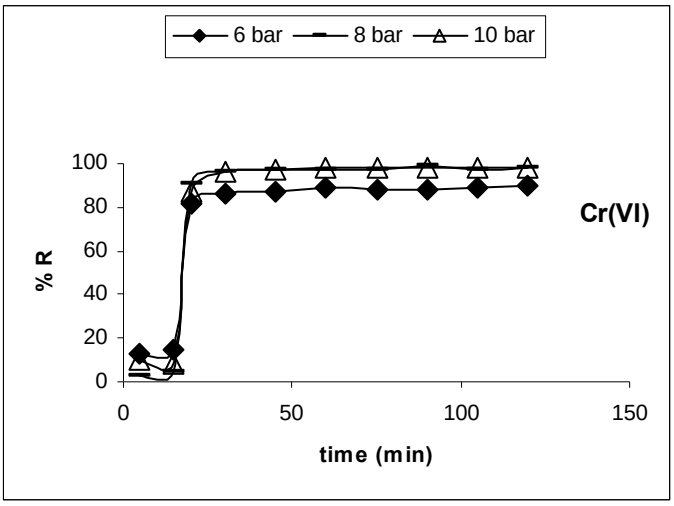
Şekil 4.19. Transmembran basınçtaki değişim ile Cr(III) için akı-zaman grafiği. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 1,0 L; sıcaklık: 25±1ºC; 0,5 g reçine; pH: 5,0).



Şekil 4.20. Transmembran basınçtaki değişimin Cr(III) rejeksiyonuna etkisi. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 1,0 L; sıcaklık: 25±1ºC; 0,5 g reçine; pH: 5,0).



Şekil 4.21. Transmembran basınçtaki değişim ile Cr(VI) için akı-zaman grafiği. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 1,0 L; sıcaklık: 25±1ºC; 0,5 g reçine; pH: 3,0).

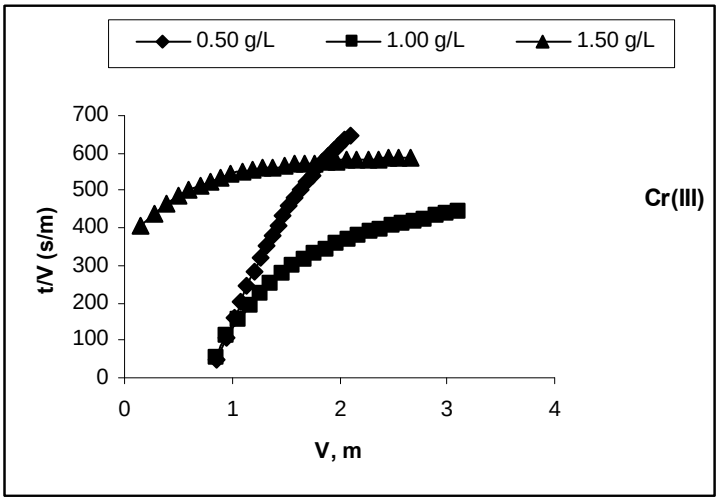


Şekil 4.22. Transmembran basınçtaki değişimin Cr(VI) rejeksiyonuna etkisi. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 1,0 L; sıcaklık: 25±1ºC; 0,5 g reçine; pH: 3,0).

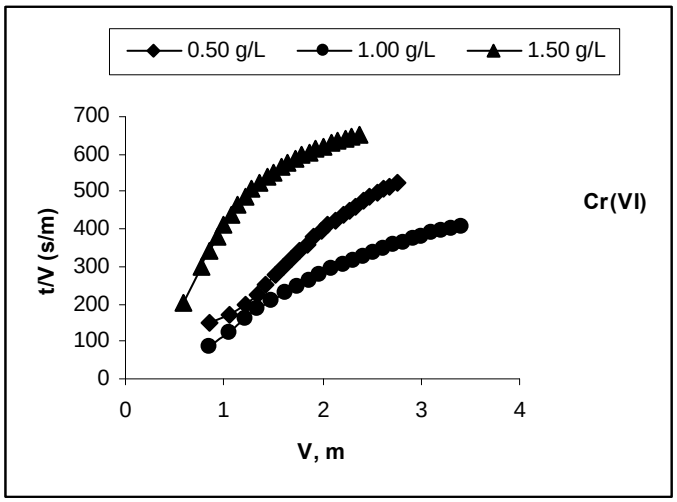
Hem Cr(VI) hem de Cr(III) iyonları için basıncın artmasıyla akıda bir miktar düşme olduğu ve rejeksiyonun ise arttığı görülmektedir. Akıdaki azalma eğilimlerinin tüm basınçlar için benzer olduğu ve süzüntü akılarının yaklaşık 50 dakika sonra dengeye geldiği tespit edilmiştir.

4.7.4. Membran kirlenme analizleri

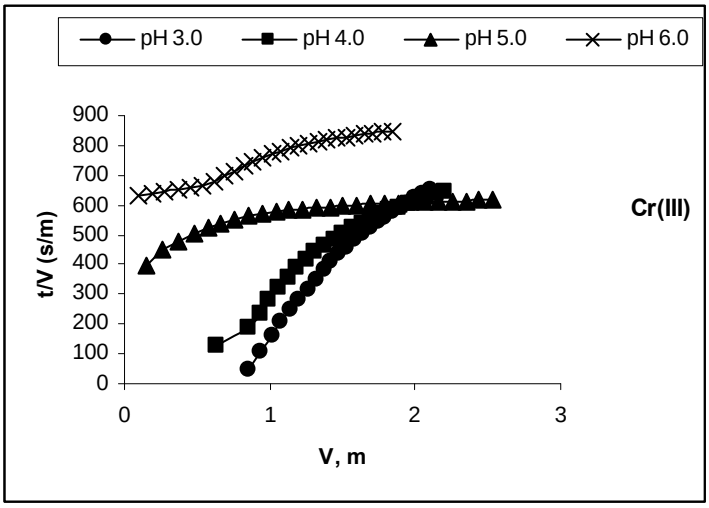
Membran kirlenmesi analizleri, UKİ ve α olmak üzere 2 parametre göz önüne alınarak yapılmıştır. UKİ parametresi, deneyler sırasında elde edilen süzüntü hacmi değerlerinden hareketle, V'ye karşı çizilen t/V grafiklerinin eğimlerinden belirlenmiştir. α parametresi, UKİ için verilen Denklem (1.7) kullanılarak hesap edilmiştir. Bu parametreler membrandaki kirlenmenin analiz edilebilmesine imkan sağlamaktadır. Şekil 4.23. ve Şekil 4.24. ise farklı reçine miktarlarında, Şekil 4.25. ve Şekil 4.26. farklı pH değerlerinde, Şekil 4.27. ve Şekil 4.28. ise farklı transmembran basınç değerlerinde sırasıyla Cr(III) ve Cr(VI) için t/V'ye karşı V grafiklerini göstermektedir.



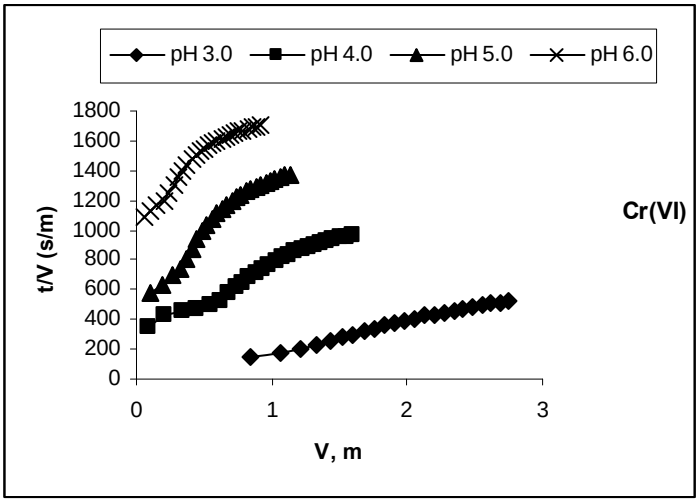
Şekil 4.23. Cr(III) için farklı reçine miktarlarında t/V'ye karşı V grafiği. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 1,0 L; sıcaklık: 25±1ºC; pH: 5,0).



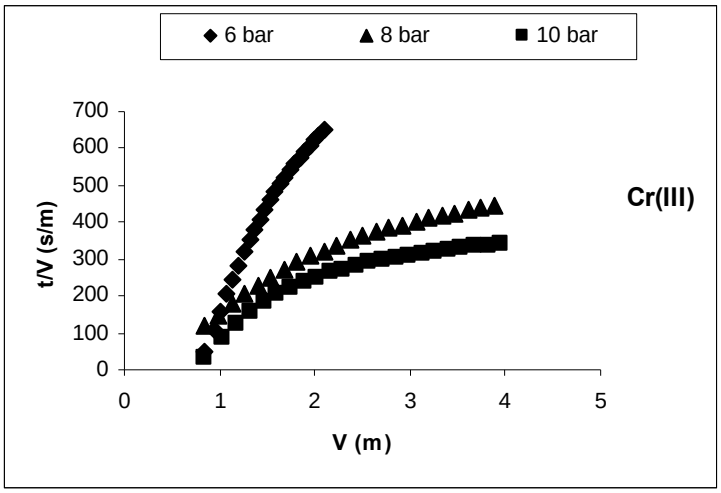
Şekil 4.24. Cr(VI) için farklı reçine miktarlarında t/V'ye karşı V grafiği. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 1,0 L; sıcaklık: 25±1ºC; pH: 3,0).



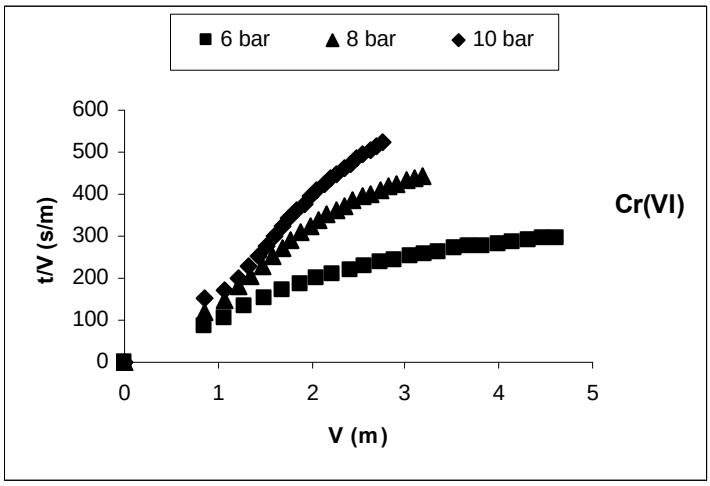
Şekil 4.25. Cr(III) için farklı pH değerlerinde t/V'ye karşı V grafiği. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 1,0 L; sıcaklık: 25±1ºC; 0,5 g reçine).



Şekil 4.26. Cr(VI) için farklı pH değerlerinde t/V'ye karşı V grafiği. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 1,0 L; sıcaklık: 25±1ºC; 0,5 g reçine).



Şekil 4.27. Cr(III) için farklı transmembran basınç değerlerinde t/V'ye karşı V grafiği. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 1,0 L; sıcaklık: 25±1ºC; 0,5 g reçine; pH: 5,0).



Şekil 4.28. Cr(VI) için farklı transmembran basınç değerlerinde t/V'ye karşı V grafiği. (Sorpsiyon şartları: Başlangıç metal kons.; $1x10^{-3}$M; V: 1,0 L; sıcaklık: 25±1ºC; 0,5 g reçine; pH: 3,0).

Şekil 4.23.-Şekil 4.28.'te verilen grafikler, zamandan bağımsız olarak, süzüntü miktarına göre tespit edilmiş t/V değerleri değişimidir. Membrandaki kirlenmenin analizi şekildeki eğrilerin eğimlerinden hesap edilen uyarlanmış

kirlenme indeksi (UKİ) ve UKİ değerlerinden hesap edilen spesifik kek direnci (α) değerleriyle tespit edilebilir. Burada t/V terimi, 1/J terimini ifade etmektedir. Bu parametreler, membrandaki kirlenmenin kıyaslamalı olarak analiz edilebilmesine imkan sağlamaktadır (Akay 1998).

Bu çerçevede belirlenmiş UKİ ve α değerleri reçine miktarı için Tablo 4.7.'de, pH değerleri için Tablo 4.8.'de ve basınç değerleri için Tablo 4.9.'da verilmiştir.

Tablo 4.7. Reçine miktarı değişimi ile ilgili deneylere ait UKİ ve α değerleri

Reçine miktarı		**UKİ (s/m^2)**	**α ($x10^{10}$) (m/kg)**	**r^2***
0.50 g/L	Cr(VI)	120,94	0,314	0,99
	Cr(III)	57,945	0,150	0,98
1.00 g/L	Cr(VI)	211,51	0,548	0,97
	Cr(III)	150,21	0,390	0,88
1.50 g/L	Cr(VI)	223,68	0,580	0,90
	Cr(III)	472,09	1,224	0,79

* r^2 değerleri, Şekil 4.23. ve Şekil 4.24.'de gösterilen, t/V'ye karşı V grafiklerinden elde edilmiştir.

Tablo 4.8. pH değişimi ile ilgili deneylere ait UKİ ve α değerleri

pH		**UKİ (s/m^2)**	**α ($x10^{10}$) (m/kg)**	**r^2***
3,0	Cr(VI)	211,51	0,548	0,99
	Cr(III)	472,09	1,224	0,98
4,0	Cr(VI)	448,15	1,162	0,98
	Cr(III)	330,37	0,857	0,95
5,0	Cr(VI)	813,74	2,110	0,94
	Cr(III)	144,04	0,176	0,97
6,0	Cr(VI)	741,75	1,923	0,93
	Cr(III)	67,786	0,373	0,74

* r^2 değerleri, Şekil 4.25. ve Şekil 4.26.'da gösterilen, t/V'ye karşı V grafiklerinden elde edilmiştir.

Buna göre, V'ye karşı t/V grafiğinde eğimin artması, membranda akı kaybının veya kirlenmenin arttığına işaret etmektedir. Şekil 4.23. ve Şekil. 4.24. incelendiğinde, reçine miktarı arttıkça akı kaybı veya kirlenmenin daha fazla olduğu görülebilir. Bununla birlikte α değerinin daha düşük seviyede kalması ise, membran üzerinde daha büyük parçacıklı ve daha poroz yapılı kek tabakasının oluştuğunu ifade etmektedir (Keskinler ve ark. 2004). İkincil membran tabakasının daha poroz olması ise akı kaybının dolayısıyla da membrandaki kirlenmenin daha az olmasını sağlamakta; sonuç olarak, reçine miktarı için elde edilen UKİ ve α değerleri reçine miktarı arttıkça kirlenmenin arttığını doğrular niteliktedir. Şekil 4.25. ve Şekil 4.26. incelendiğinde ise besleme çözeltisinin pH'sı arttırıldıkça, UKİ değerlerinin Cr(III) için azalırken Cr(VI) için arttığı görülmektedir. Şekil 4.27. ve Şekil 4.28.'den basınç azaldıkça uyarlanmış kirlenme indeksinin (UKİ) arttığı görülebilir (Danış 2005).

Tablo 4.9. Basınç deneylerine ait UKİ ve α değerleri

Basınç		**UKİ** **(s/m^2)**	**α (x10^{10})** **(m/kg)**	**r^2**
6 bar	Cr(VI)	204,27	0,529	0,99
	Cr(III)	472,09	1,224	0,97
8 bar	Cr(VI)	144,91	0,501	0,97
	Cr(III)	101,73	0,351	0,94
10 bar	Cr(VI)	58,475	0,252	0,92
	Cr(III)	84,688	0,365	0,86

* r^2 değerleri, Şekil 4.27. ve Şekil 4.28.'de gösterilen, t/V'ye karşı V grafiklerinden elde edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sulardan, Cr(III) ve Cr(VI) metal iyonlarının uzaklaştırılması deneylerinde farklı firmalardan ticari olarak temin edilmiş katyon ve anyon değiştirici reçineler kullanılmıştır. Bu reçineler, zayıf ve kuvvetli asit katyon, zayıf ve kuvvetli baz anyon değiştiriciler olarak seçilmiştir. Reçinelerin Cr(III) ve Cr(VI) metal iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için yürütülen deneylere zaman, reçine miktarı, konsantrasyon, pH ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Kesikli sistemde iyon-değiştirme deneylerinin ardından, ikinci aşamada iki ayırma prosesini birleştiren sorpsiyon-mikrofiltrasyon hibrit sisteminde reçine boyutu küçültülerek ve miktarı azaltılarak, yüzey alanı genişletilmiş ve sürekli sistemde deneyler gerçekleştirilmiştir. Hibrit sistemde transmembran basınç, reçine miktarı ve pH gibi parametrelerin süzüntü akısına ve rejeksiyona etkileri incelenmiş, son alarak membran kirlenme analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar ise aşağıda sunulmuştur:

1. Cr(III) ve Cr(VI) uzaklaştırılması için kullanılan katyon ve anyon değiştirici reçinelerin iyonların sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında verimli bir şekilde kullanılabileceği görülmüştür. Cr(III) metal iyonu için kullanılan reçinelerin seçiciliği Diaion CR11>Amberlite IRN77>Amberlite IRC748>Purolite C160>Amberjet 1200>Amberlite IRC86>Purolite C106 olarak sıralanırken Cr(VI) için kullanılan reçinelerin seçiciliği Dowex 1x8>Lewatit M500>Purolite A400>Lewatit MP64>Amberlite IRA96>Lewatit MP500 olarak sıralanabilir.
2. Yapılan çalışmalardan çıkan sonuçlar Tablo 5.1.'de verilmiştir. Denge çalışmalarında reçine miktarı artarken sorpsiyon artmakta ve belli bir zamandan sonra sabit değere ulaşmaktadır. 25,0 mL metal çözeltileri için 0,04 gram reçine miktarı tüm sorpsiyon çalışmalarında optimum reçine miktarı olarak seçilmiştir.
3. Reçineler ile metal uzaklaştırılmasında zamanın etkisi deneylerinde, temas süresi ile sorpsiyon belli bir süre artmış daha sonra sabit bir değere ulaşmıştır. Dengeye gelmesi 30 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleşmiştir.
4. Çalışma şartlarında, Cr(III) için pH arttıkça sorpsiyonun önce artıp sonra azaldığı, Cr(VI) için neredeyse sabit kaldığı veya çok az azaldığı tespit edilmiştir.

Tablo 5.1. Katyon ve anyon değiştirici reçinelerle Cr(III) ve Cr(VI) sorpsiyonunda verilen deney şartlarında % sorpsiyon değerleri (Sorpsiyon çalışmaları 0,04 g reçine ile yapılmıştır)

Reçine		Cr(III)	Reçine		Cr(VI)
Amberjet 1200H	Miktar, g	0,04	Amberlite IRA96	Miktar, g	0,04
	Süre, dk	30		Süre, dk	30
	pH	5,0		pH	3,0
	% Sorpsiyon	79,74		% Sorpsiyon	90,79
	Sıcaklık, °C	20		Sıcaklık, °C	20
Amberlite IRN77	Miktar, g	0,04	Dowex 1x8	Miktar, g	0,04
	Süre, dk	30		Süre, dk	30
	pH	5,0		pH	3,0
	% Sorpsiyon	81,69		% Sorpsiyon	98,39
	Sıcaklık, °C	20		Sıcaklık, °C	20
Amberlite IRC86	Miktar, g	0,04	Lewatit MP500	Miktar, g	0,04
	Süre, dk	30		Süre, dk	30
	pH	5,0		pH	3,0
	% Sorpsiyon	67,50		% Sorpsiyon	84,25
	Sıcaklık, °C	20		Sıcaklık, °C	20
Amberlite IRC748	Miktar, g	0,04	Lewatit M500	Miktar, g	0,04
	Süre, dk	30		Süre, dk	30
	pH	5,0		pH	3,0
	% Sorpsiyon	81,58		% Sorpsiyon	82,93
	Sıcaklık, °C	20		Sıcaklık, °C	20
Diaion CR11	Miktar, g	0,04	Lewatit MP64	Miktar, g	0,04
	Süre, dk	30		Süre, dk	30
	pH	5,0		pH	3,0
	% Sorpsiyon	64,30		% Sorpsiyon	84,44
	Sıcaklık, °C	20		Sıcaklık, °C	20
Purolite C106	Miktar, g	0,04	Purolite A400	Miktar, g	0,04
	Süre, dk	30		Süre, dk	30
	pH	5,0		pH	3,0
	% Sorpsiyon	69,64		% Sorpsiyon	82,27
	Sıcaklık, °C	20		Sıcaklık, °C	20

5. Freundlich, Langmuir, D-R ve Scatchard izotermlerinden elde edilen sabitlerden ve regresyon katsayılarından sorpsiyon işleminde, tek tabakalı sorpsiyon olduğunu, iyon değişiminin daha etkin kuvvet olduğunu, bunun yanında fiziksel sorpsiyonun da gerçekleştiğini göstermektedir.

6. Sıcaklığın artırılması sorpsiyonla metal tutunmasını pek değiştirmemektedir. Entalpi değişimi, entropi ve serbest enerji değerleri sıcaklıkla sorpsiyonun artmasını doğrulamış ve reaksiyonların kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir.

7. Kesikli sistemde kullanılması gereken reçine miktarı 1.6 g/L olarak belirlenmiş ve tüm sorpsiyon deneylerde bu miktar kullanılmıştır. Diğer taraftan sorpsiyon-mikrofiltrasyon hibrit sisteminde ise bu miktarın üçte birinden daha az olan 0.50 g/L reçine kullanımının yeterli olduğu ve bu reçine miktarının hibrit sistemle birlikte %90 civarında uzaklaştırmada başarılı şekilde kullanılabileceği görülmüştür.

8. Mikrofiltrasyon sistemi metal rejeksiyonu açısından çok kısa sürede dengeye ulaşırken kararlı hal akı oluşumu için çalışma şartlarına bağlı olarak sistem yaklaşık 30 dakikada dengeye ulaşmaktadır. Hemen hemen tüm çalışmalarda 10^{-3} $m^3/m^2.s$ mertebelerinde bir filtrat akı değerine ulaşılmıştır.

Bütün bu bulgular ışığında, çalışmamızda geleneksel iyon-değiştirme prosesi ile karşılaştırılan iki ayırma işlemini, yani sorpsiyon ve mikrofiltrasyon ile ayırmayı birleştiren hibrit sistemde, önerilen prosesin birçok avantajının olduğu tespit edilmiştir. Metal gideriminde sadece iyon-değiştirici reçinelerin kullanılması, bu reçinelerin rejenerasyon gerekliliğinden dolayı yüksek maliyetli bir işlemdir. Diğer taraftan hibrit sistemde, daha az reçine kullanımı ile sistemin verimli ve daha ucuz olduğu görülmüştür. Sorbentlerin çok küçük tanecikler veya toz halinde sabit-yataklı sistemlerde kullanılması mümkün değildir, çünkü basınçtaki düşüş pompalama maliyetinde artışa neden olmaktadır. Bu yüzden reçinelerle membranları birleştiren bu hibrit sistemde, sorbentlerin yüzey alanını arttıran daha küçük tanecik boyutuyla çalışılıyor olması en önemli avantajlarındandır. Su arıtımı veya herhangi bir bileşenin geri kazanımı için uygulanabilir potansiyele sahip olduğu söylenebilir. Sonuç olarak, sorbentler daha yüksek alıkoyma oranlarına sahip olup prosesin kinetik hızını arttırmaktadır. Ancak prosesin daha büyük ölçekli tesis uygulamasında ve gerçek Cr metali içerikli atık su numuneleriyle değerlendirilmesinin yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

6. KAYNAKLAR

Aggarwal Diksha, Goyal Meenakshi, Bansal R. C., 1999, Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution, Carbon, 37, 1989–1997.

Akay G., Keskinler B., Çakıcı A., Danış U., 1998, Phophate removal from water by red mud using crossflow microfiltration, Wat. Res., 32(3), 717-726.

Alguacil Francisco Jose´, Alonso Manuel, Lozano Luis Javier, 2004, Chromium (III) recovery from waste acid solution by ion exchange processing using Amberlite IR-120 resin: batch and continuous ion exchange modelling, Chemosphere 57, 789–793.

Altun T., 2009, "Düşük Maliyetli Bazı Doğal Adsorbanlar Kullanılarak Ağır Metallerin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonunun İncelenmesi", Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Kimya A.B.D., F.B.E., Konya.

Anirudhan T. S., Jalajamony S., Suchithra P. S., 2009, Improved performance of a cellulose-based anion exchanger with tertiary amine functionality for the adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 335, 107–113.

Aroua Mohamed Kheireddine, Zuki Fathiah Mohamed, Sulaiman Nik Meriam, 2007, Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration, Journal of Hazardous Materials, 147, 752–758.

Arslan G., 2004, "Bazı Polimerik Sorbentlerin Toksik Metaller ile Sorpsiyon, İyon Değiştirme ve Şelatlaşma Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Kimya A.B.D., F.B.E., Konya.

Arslan Metin, Yiğitoğlu Mustafa, Soysal Arif, 2006, Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solutions Using Poly(4-vinyl pyridine) Beads, Journal of Applied Polymer Science 101, 2865–2870.

Atia Asem A., 2006, Synthesis of a quaternary amine anion Exchange resin and study its adsorption behaviour for chromate oxyanions Journal of Hazardous Materials B137, 1049–1055.

Aydın Yaşar Andelib, Aksoy Nuran Deveci, 2009, Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics, Chemical Engineering Journal, 151, 188-194.

Azizian Saeid, 2004, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, Journal of Colloid and Interface Science, 276, 47–52.

Bakalár Tomáš, Schlosser Štefan, Búgel Milan, 2004, Hybrid Adsorption and Microfiltration Process for Removal of Metals from Aqueous Solutions, 16th Int. Congress Chem. Process Eng. CHISA 2004, Praha, Poster P3.70.

Baker Richard, 2004, Membrane Technology and Applications, 2nd edition, Wiley.

Bansal Manjeet, Singha Diwan, Gargb V. K., 2009, A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons, Journal of Hazardous Materials, 171, 83–92.

Baran Ayse, Bıcak Evran, Baysal Senay Hamarat, Onal Secil, 2006, Comparative studies on the adsorption of Cr(VI) ions on to various sorbents, Bioresource Technology, 98, 661–665.

Barbot E., Moustier S., Bottero J. Y., Moulin P., 2008, Coagulation and ultrafiltration: Understanding of the key parameters of the hybrid process, Journal of Membrane Science, 325, 520–527.

Barkat M., Nibou D., Chegrouche S., Mellah A., 2009, Kinetics and thermodynamics studies of chromium(VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions, Chemical Engineering and Processing, 48, 38–47.

Baroni P., Vieira R. S., Meneghetti E., Silva M. G. C. Da, Beppu M. M., 2008, Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes, Journal of Hazardous Materials, 152, 1155–1163.

Basar Canan Akmil, Aydiner Coskun, Kara Serdar, Keskinler Bulent, 2006, Removal of CrO_4 anions from waters using surfactant enhanced hybrid PAC/MF process, Separation and Purification Technology, 48, 270–280.

Benítez F. Javier, Acero Juan L., Leal Ana I., González Manuel, 2009, The use of ultrafiltration and nanofiltration membranes for the purification of cork processing wastewater, Journal of Hazardous Materials, 162, 1438–1445.

Bolto, B. A. and Pawlowski, L., 1987, Wastewater Treatment by Ion exchange, McGraw-Hill Publishing, London.

Carmona Manuel, Warchol Jolanta, Lucas Antonio de, Rodriguez Juan F., 2008, Ion-Exchange Equilibria of Pb^{2+}, Ni^{2+}, and Cr^{3+} Ions for H^{+} on Amberlite IR-120 Resin, J. Chem. Eng. Data, 53 (6), 1325–1331.

Cavaco Sofia A., Fernandes Sandra, Quina Margarida J., Ferreira Lic´ınio M., 2007, Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins, Journal of Hazardous Materials, 144, 634–638.

Cavaco Sofia A., Fernandes Sandra, Augusto CátiaM., Quina Margarida J., Ferreira Lic´ınio M., 2009, Evaluation of chelating ion-exchange resins for separating Cr(III) from industrial effluents, Journal of Hazardous Materials, 169, 516–523.

Cheryan, M., 1998,Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. CRC Press.

Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., Eaton, A. D., 1998, Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, 3-65, Washington, DC.

Coulson J.M., Richardson J. F., 2002, Chemical Engineering Volume 2, Particle Technology and Separation Processes, Fifth Edition, Butterworth-Heinemann, UK.

Crittenden Barry, Thomas W. John, 1998, Adsorption Technology and Design, Butterworth-Heinemann, 31-43.

Daneshvar N., Salari D., Aber S., 2002, Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake, Journal of Hazardous Materials, B94, 49–61.

Danis, U., 2005, Chromate removal from water using red mud and crossflow microfiltration, Desalination, 181, 135-143.

Demirbas A., Pehlivan E., Gode F., Altun T., Arslan G., 2005 Adsorption of Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin, J. Colloid Interface Sci., 282, 20–25.

Eykamp William, 1995, Chapter 1 Microfiltration and ultrafiltration, Membrane Science and Technology, 2, 1-43.

Febrianto Jonathan, Kosasih Aline Natasia, Sunarso Jaka, Ju Yi-Hsu, Indraswati Nani, Ismadji Suryadi, 2009, Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, Journal of Hazardous Materials, 162, 616–645.

Fell C.J.D., 2003, Membrane Technology: Past Successes - Future Opportunities, IMSTEC ’03 International Membrane Science & Technology Conference, Sydney,.

Fernandes S., Cavaco S. A., Quina M. J., Gando-Ferreira L. M., 2007, Selective separation of chromium (III) from electroplating effluents by ion-exchange processes, Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6) Copenhagen.

Flores V., Cabassud C., 1999, A hybrid membrane process for Cu(II) removal from industrial wastewater, Desalination, 126, 101-108.

Fournier-Salaiin M.C., Vauclair C., 2002, Recovery of chromique ions from aqueous effluents by liquid membrane in continuous mode, Desalination, 144, 227-229.

Gai Xiang-Juan, Kim Han-Seung, 2008, The role of powdered activated carbon in enhancing the performance of membrane systems for water treatment, Desalination, 225, 288–300.

Galan Berta, Calzada Marı´a, Ortiz Inmaculada, 2006, Separation and Concentration of Cr(VI) from Ground Waters by Anion Exchange using Lewatit MP-64: Mathematical Modelling at Acidic pH, Solvent Extraction and Ion Exchange, 24, 621–637.

Gode Fethiye, Pehlivan Erol, 2005, Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion Exchange resins, Journal of Hazardous Materials, B119, 175-182.

Gode Fethiye, Pehlivan Erol, 2007, Sorption of Cr(III) onto chelating b-DAEG–sporopollenin and CEP–sporopollenin resins, Bioresource Technology, 98, 904–911.

Guo W.S., Shim W.G., Vigneswaran S., Ngo H.H., 2005, Effect of operating parameters in a submerged membrane adsorption hybrid system: experiments and mathematical modeling, Journal of Membrane Science, 247, 65–74.

Gupta Suresh, Babu B.V., 2009, Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using saw dust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies, Chemical Engineering Journal, 150, 352–365.

Gupta Vinod K., Gupta Monika, Sharma Saurabh, 2001, Process Development for the Removal of Lead and Chromium from Aqueous Solutions Using Red Mud-an Aluminium Industry Waste, Wat. Res., 35(5), 1125-1134.

Ho W.S. Winston, Poddar Tarun K., 2001, New Membrane Technology for Removal and Recovery of Chromium from Waste Waters, Environmental Progress, 20(1), 44-52.

Ho Y.S., McKay G., 1998, A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied To Pollutant Removal On Various Sorbents, Trans IChemE, 76 B, 332-340.

Ho Y.S., McKay G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochemistry, 34, 451–465.

Ho Y.S., McKay G., 1999, Batch Lead(II) Removal From Aqueous Solution By Peat: Equilibrium and Kinetics, Trans IChemE, 77B, 165-173.

Ho Y.S., McKay G., 2000, The Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions Onto Sphagnum Moss Peat, Wat. Res., 34(3), 735±742.

Ho Yuh-Shan, 2004, Selection of optimum sorption isotherm, Carbon, 42, 2113-2130.

Hu Zhonghua, Lei Lin, Li Yijiu, Ni Yaming, 2003, Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution, Separation and Purification Technology, 31, 13-18.

Iftikhara Abdur Rauf, Bhatti Haq Nawaz, Hanif Muhammad Asif, Nadeema Razyia, 2009, Kinetic and thermodynamic aspects of Cu(II) and Cr(III) removal from aqueous solutions using rose waste biomass, Journal of Hazardous Materials, 161, 941–947.

Janin Amélie, Blais Jean-Francois, Mercier Guy, Drogui Patrick, 2009, Selective recovery of Cr and Cu in leachate from chromated copper arsenate treated wood using chelating and acidic ion Exchange resins, Journal of Hazardous Materials, 169, 1099–1105.

Judd Simon, Jefferson Bruce, 2003, Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use, Elsevier.

Kabay N., Gizli N., Demircioglu M., Yuksel M., Jyo A., Yamabe K., Shuto T., 2003, Cr(III) Removal By Macroreticular Chelating Ion Exchange Resins, Chem. Eng. Comm., 190, 813-822.

Kabay Nalan, Yilmaz İdil, Bryjak Marek, Yüksel Mithat, 2006, Removal of boron from aqueous solutions by a hybrid ion exchange–membrane process, Desalination 198, 158–165.

Kabay N., Bryjak M., Schlosser S., Kitis M., Avlonitis S., Matejkaf Z., Al-Mutazg I., Yuksel M., 2008, Adsorption-membrane filtration (AMF) hybrid process for boron removal from seawater: an overview, Desalination, 223, 38–48.

Keskinler B., Yildiz E., Erhan E., Dogru M., Bayhan Y. K., Akay G., 2004, Crossflow microfiltration of low concentration-nonliving yeast suspensions, Journal of Membrane Science, 233, 59–69.

Khezami Lotfi, Capart Richard, 2005, Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies, Journal of Hazardous Materials, B123, 223-231.

Kim Han-Seung, Takizawa Satoshi, Ohgaki Shinichiro, 2007, Application of microfiltration systems coupled with powdered activated carbon to river water treatment, Desalination, 202, 271–277

Kimbrough, D. E., Cohen, Y., Winer, A. M., Creelman, L. ve Mabuni, C., 1999, A Critical Assessment of Chromium in the Environment, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 29(1):1–46.

Kitpati Suwanna, 2001, Pilot Scale Experimental Investigatiıon of Membrane Filtration for Water and Wastewater Reuse, Yüksek Lisans Tezi, Asian Institute of Technology, School of Environment, Resources and Development, Tayland.

Klomfas Grzegorz, Konieczny Krystyna, 2004, Fouling phenomena in unit and hybrid processes for potable water treatment, Desalination, 163, 311-322.

Kocaoba Sevgi., Akcin Gökse, 2002, Removal and recovery of chromium and chromium speciation with MINTEQA2, Talanta, 57, 23–30.

Kocaoba Sevgi, Akcin Goksel, 2003, A Kinetic Investigation of Chromium, Adsorption, 9, 143–151.

Kocaoba S., Akcin G., 2005, Removal of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solutions, Desalination, 180, 151-156.

Kocaoba Sevgi, Akcin Goksel, 2008, A kinetic investigation of removal of chromium from aqueous solutions with a strong cation exchange resin, Monatsh Chem 139, 873–879.

Koltuniewicz Andrzej B., Witek Anna, Bezak Katarzyna, 2004, Efficiency of membrane-sorption integrated processes, Journal of Membrane Science, 239, 129–141.

Konieczny Krystyna, Bodzek Michał, Rajca Mariola, 2006, A coagulation–MF system for water treatment using ceramic membranes, Desalination, 198, 92–101.

Lal R., Stewart B. A., 1994, Soil processes and Water Quality, CRC Press, 233-257.

Lalvani S. B., Hübner A., Wiltowski T. S., 2000, Chromium Adsorption by Lignin, Energy Sources, 22, 45-56.

Li Norman N., Fane Anthony G., Ho W. S. Winston, Matsuura Takeshi, 2008, Advanced Membrane Technology and Applications, Wiley AIChE, 101-149.

Lin S. H., Kiang C. D., 2003, Chromic acid recovery from waste acid solution by anion Exchange process: equilibrium and column ion Exchange modeling, Chemical Engineering Journal, 92, 193–199.

Macedonio F., Drioli E., 2008, Pressure-driven membrane operations and membrane distillation technology integration for water purification, Desalination, 223, 396–409.

Malamis Simos, Katsou Evina, Chazilias Dimitris, Loizidou Maria, 2009, Investigation of Cr(III) removal from wastewater with the use of MBR combined with low-cost additives, Journal of Membrane Science, 333, 12–19.

Marcus Y., 1969, Ion Exchange And Solvent Extraction of Metal Complexes, New York, Wiley- Interscience.

Mavrov V., Erwe T., Blöcher C., Chmiel H., 2003, Study of new integrated processes combining adsorption, membrane separation and flotation for heavy metal removal from wastewater, Desalination, 157, 97-104.

Mavrov V., Erwe T., Chmiel H., 2004, Selective Separation Of Heavy Metals From Industrial Wastewater Streams By Means Of Heavy Metal Bonding Agents, Water, Air, And Soil Pollution: Focus 4, 147–155.

Mohan Dinesh, Pittman Jr. Charles U., 2006, Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water Journal of Hazardous Materials, B137, 762–811.

Mulder, M.,. 1996, Basic Principles of Membrane Technology, Springer, 2nd edition.

Murkes Jakob, Carlsson Claes-Goran, 1989, Crossflow Filtration: Theory and Practice, John Wiley & Sons.

Mustafa S., Bashir H., Rehana N., Naeem A., 1997, Selectivity reversal and dimerization of chromate in the exchanger Amberlite IRA-400, Reactive & Functional Polymers, 34, 135-144.

Mustafa S., Shah K.H., Naeem A., Waseem M., Tahir M., 2008, Chromium(III) removal by weak acid exchanger Amberlite IRC-50 (Na), Journal of Hazardous Materials, 160, 1–5.

Neagu Violeta, Untea I., Tudorache Elena, Luca Cornelia, 2003, Retention of chromate ion by conventional and N-ethylpyridinium strongly basic anion exchange resins, Reactive & Functional Polymers, 57, 119–124.

Neagu Violeta, Untea I., Tudorache Elena, Orbeci Cristina, 2004, Sorption Equilibrium of Cr(VI) Ions by Strong Base Anion Exchangers with Pyridine Structures, Journal of Applied Polymer Science, 93, 1957–1963.

Neagu Violeta, 2009, Removal of Cr(VI) onto functionalized pyridine copolymer with amide groups, Journal of Hazardous Materials, 171, 410–416.

Nunes, S. P., Peinemann, K. V., 2001, Membrane Technology in the Chemical Industry, Wiley-VCH,.

Ortega Lina M., Lebrun Remi, Noel Isabelle M., Hausler Robert, 2005, Application of nanofiltration in the recovery of chromium(III) from tannery effluents, Separation and Purification Technology, 44, 45–52.

Palmer Carl D., PuIs Robert W., 1994, Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils, EPA Ground Water Issue, EPA154015-941505.

Peleka Efrosyni N., Fanidou Maria M., Mavros Paul P., Matis Kostas A., 2006, A hybrid flotation–microfiltration cell for solid/liquid separation: operational characteristics, Desalination, 194, 135–145.

Peeters Jeff, Theodoulou Sara, 2005, Membrane Technology Treating Oily Wastewater for Reuse, Corrosion 2005, April 3 - 7, Houston, Tx.

Petruzzelli Domenico, Passino J. Roberto, Tiravantit Giovanni, 1996, Ion Exchange Process for Chromium Removal and Recovery from Tannery Wastes, Ind. Eng. Chem. Res., 34, 2612-2617.

Ravanchi Maryam Takht, Kaghazchi Tahereh, Kargari Ali, 2009, Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review, Desalination, 235, 199–244.

Ravindial Ramjuttun, 1997, The Chemical Speciatıon of Chromium in Seawater By Cathodic Stripping Voltammetry, PhD Thesis, Newfoundland.

Rengaraj S., Yeon Kyeong-Ho, Moon Seung-Hyeon, 2001, Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins, Journal of Hazardous Materials, B87, 273–287.

Rengaraj S., Yeon Kyeong-Ho, Kang So-Young, Lee Jong-Un, Kim Kyung-Woong, Moon Seung-Hyeon, 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.

Rengaraj S., Kyun Joo Cheol, Kim Younghun, Yi Jongheop, 2003, Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H, Journal of Hazardous Materials, B102, 257–275.

Ripperger Siegfried, Altmann Justus, 2002, Crossflow microfiltration – state of the art, Separation and Purification Technology, 26, 19–31.

Ritchie S. M. C., Bhattacharyya D., 2002, Membrane-based hybrid processes for high water recovery and selective inorganic pollutant separation, Journal of Hazardous Materials, 92, 21–32.

Rivero Maria J., Primo Oscar, Ortiz M. Inmaculada, 2004, Modelling of Cr(VI) removal from polluted groundwaters by ion Exchange, J Chem Technol Biotechnol., 79, 822–829.

Rojas Graciela, Silva Jorge, Flores Jaime A., Rodriguez Angelica, Ly Martha, Maldonado Holger, 2005, Adsorption of chromium onto cross-linked chitosan, Separation and Purification Technology, 44, 31-36.

Saha B., Gill R.J., Bailey D.G., Kabay N., Arda M., 2004, Sorption of Cr(VI) from aqueous solution by Amberlite XAD-7 resin impregnated with Aliquat 336, Reactive & Functional Polymers, 60, 223–244.

Sahu S.K., Meshrama P., Pandey B.D., Kumar V., Mankhand T.R., 2009, Removal of chromium(III) by cation Exchange resin, Indion 790 for tannery waste treatment, Hydrometallurgy, 99, 170-174.

Sarı Ahmet, Tuzen Mustafa, 2008, Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (Ceramium virgatum): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, Journal of Hazardous Materials, 160, 349–355.

Saxena Arunima, Tripathi Bijay P., Kumar Mahendra, Shahi Vinod K., 2009, Membrane-based techniques for the separation and purification of proteins: An overview, Advances in Colloid and Interface Science, 145, 1–22.

Saygi Kadriye Ozlem, Tuzen Mustafa, Soylak Mustafa, Elci Latif, 2008, Chromium speciation by solid phase extraction on Dowex M4195 chelating resin and determination by atomic absorption spectrometry, Journal of Hazardous Materials, 153, 1009–1014.

Sengupta Arup K., Clifford Dennis, 1986, Important Process Variables in Chromate Ion Exchange, Environ. Sci. Technol., 20, 149-155.

Sengupta Arup K., 1995, Ion Exchange Technology: Advances in Pollution Control, CRC Press.

Shi Taihong, Wang Zhuochao, Liu Yang, Jia Shiguo, Changming Du, 2009, Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins, Journal of Hazardous Materials, 161, 900–906.

Silva Paula Tereza de Souza e, Mello Nielson Torres de, Duarte Marta Maria Menezes, Conceicao M., Montenegro B. S. M., Araujo Alberto N., Neto Benıcio de Barros, Silva Valdinete Lins da, 2006, Extraction and recovery of chromium from electroplating sludge, Journal of Hazardous Materials, B128, 39–43.

Singh Rajindar, 2005, Hybrid Membrane Systems for Water Purification, Elsevier, 1-56.

Stoecker Barbara J., Chromium Absorption, Safety, and Toxicity, 1999, The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine, 12, 163–169.

Uysal Muradiye, Ar Irfan, 2007, Removal of Cr(VI) from industrial wastewaters by adsorption PartI: Determination of optimum conditions, Journal of Hazardous Materials, 149, 482–491.

Van Rijn C.J.M., 2004, Chapter 7 Microfiltration, Membrane Science and Technology, 10, 169-253.

Wakeman Richard, Tarleton Steve, 2005, Solid Liquid Separation-Principles of Industrial Filtration, Elsevier.

Wang Xue Song, Tang Ye Ping, Tao Sheng Rong, 2009, Kinetics, equilibrium and thermodynamic study on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using low-cost adsorbent Alligator weed, Chemical Engineering Journal, 148, 217–225.

Wu Yunhai, Ma Xuhong, Feng Maowu, Liu Minmin, 2008, Behavior of chromium and arsenic on activated carbon, Journal of Hazardous Materials, 159, 380–384.

Yalçin Sibel, Apak Resat, Hizal Jülide, Afsar Hüseyin, 2001, Recovery of copper (II) and chromium (III, VI) from electroplating-industry wastewater by ion exchange, Separation Science and Technology, 36(10), 2181–2196.

Yildiz Ergun, 2004, Phosphate removal from water by fly ash using crossflow microfiltration, Separation and Purification Technology, 35, 241–252.

Yilmaz İdil, Kabay Nalan, Brjyak Marek, Yüksel Mithat, Wolska Joanna, Koltuniewicz Andrzej, 2006, A submerged membrane–ion-exchange hybrid process for boron removal, Desalination, 198, 310–315.

Yurlova L., Kryvoruchko A., Kornilovich B., 2002, Removal of Ni(II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration, Desalination, 144(1-3), 255–260.

Zhao Dongye, SenGupta Arup K., Stewart Lori, 1998, Selective Removal of Cr(VI) Oxyanions with a New Anion Exchanger, Ind.Eng.Chem.Res., 37, 4383-4387.

Zhou, H., Smith, D.W., 2002, Advanced technologies in water and wastewater treatment, J. Environ. Eng. Sci., 1, 247–264.

http://www.dionex.com/en-us/webdocs/4428-TN26_16May07_LPN034398-02.pdf

http://www.3dchem.com/inorganicmolecule.asp?id=219

http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/metalmad/oik637.pdf

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Konya'da doğan Serpil EDEBALİ ilk ve orta öğrenimini Kırıkkale'de tamamladı. Lisans öğrenimi için, 1995 yılında girdiği Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nden bir yılı İngilizce hazırlık sınıfının ardından dört yıllık lisans eğitimiyle 2000 yılında mezun oldu. Yüksek Lisans çalışmasını 2004 yılında Konya Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda tamamladı. 2002 yılı Aralık ayında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve halen bu üniversitede Araştırma Görevliliğine devam etmektedir.