ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMİ İLE SULARDAN SÜLFAT GİDERİMİ

Zülal HOŞAFCIOĞLU KIYISİN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2021

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Zülal HOŞAFCIOĞLU KIYISİN tarafından hazırlanan **"İyon Değişimi Yöntemi ile İçme Suyundan Sülfat Giderimi"** adlı tez çalışması 10/08/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman **:** Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM

Eş Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Bora AKIN

Jüri Üyeleri :

Başkan **:** Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Üye **:** Prof. Dr. Özkan KÜÇÜK
Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Üye **:** Dr. Öğr. Üyesi Ömer Faruk DİLMAÇ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. İbrahim ÇİFTÇİ

Enstitü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum "**İyon Değişimi Yöntemi ile İçme Suyundan Sülfat Giderimi"** konulu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, tezin Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nden başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve bu çalışmanın Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından kullanılan "Bilimsel İntihal Tespit Programı"yla tarandığını, "intihal içermediğini" beyan ederim. Çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması halinde ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm. Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim (10/08/2021).

Zülal HOŞAFCIOĞLU KIYISİN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMİ İLE SULARDAN SÜLFAT GİDERİMİ

Zülal HOŞAFCIOĞLU KIYISİN

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM
Eş Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Bora AKIN

Temiz içme suyuna olan ihtiyaç gün geçtikçe artmakta; ancak mevcut arıtım süreçleri bu ihtiyacı karşılamada gittikçe yetersiz kalmaktadır. Çevresel faktörler halk sağlığı üzerinde önem kazanmaktadır. Bu faktörler sadece yeni çevresel faktörlerin etkisini göstermeye başlamasına değil, diğer halk sağlığı sorunlarının kontrol altına alınmaya başlamasına da bağlıdır. Örneğin; Ankara'nın içme suyu ihtiyacı Çamlıdere, Eğrekkaya, Kurtboğazı, Kavşakkaya, Akyar, Çubuk-2 ve Elmadağ barajlarından sağlanmaktadır. Bu barajlarda bulunan mevcut su ihtiyacı karşılamadığı için Kızılırmak Nehri'nden de su alınmaktadır. Ancak Kızılırmak Nehri'nden alınan içme suyu amaçlı olarak kullanılan sulardaki fazla sülfatın ishale sebep olması gibi sağlığa olumsuz etkisi, sülfatın sulardan teknolojik ve ekonomik olarak uygulanabilir yöntemlerle uzaklaştırılması konusunda ilave araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada Purolite A200 reçinesini kullanarak iyon değişimi yöntemi ile sülfat giderimi incelenmiştir. Çalışmada, sülfat gideriminde reçine miktarı, sıcaklık, çözeltinin başlangıç pH'ı, çözeltinin başlangıç sülfat konsantrasyonu ve karıştırma hızı etkisi incelenmiştir. Sonuçta sülfat gideriminde; başlangıç pH değerinin pek etkili olmadığı, buna karşılık sıcaklığın, başlangıç sülfat konsantrasyonunun, karıştırma hızının ve reçine miktarının etkili olduğu ve bu parametrelere ait değerlerin artmasıyla giderimin arttığı görülmüştür. Bu çalışmada Langmuir izoterminin Freundlich izoterminden daha uygun bir adsorpsiyon izotermi olduğu bulunmuştur.

2021, 48 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: A200, Reçine, İyon değişimi, Su arıtımı, Sülfat

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SULFATE REMOVAL FROM WATER BY ION EXCHANGE METHOD

Zülal HOŞAFCIOĞLU KIYISİN

Çankırı Karatekin University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Advisor: Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM
Co-Advisor: Asst. Prof. Dr. Muhammed Bora AKIN

The need for clean drinking water has been increasing day by day, however the present treatment processes are becoming increasingly insufficient to meet this need. The environmental factors are taking significance on public health. These factors depend not only on the fact that new environmental factors begin to take effect but also on the fact that other public health problems begin to be controlled. For example, Ankara's drinking water needs are provided from Çamlıdere, Örnekkaya, Kurtboğazı, Kavşakkaya, Akyar, Çubuk-2 and Elmadağ dams. Since the existing water in these dams does not meet the need, water is also taken from the Kızılırmak River. However, additional research is needed on the removal of sulfate from waters with technologically and economically feasible methods, due to the negative health effects of excess sulfate in the water taken from the Kızılırmak River and used for drinking water purposes, such as causing diarrhea.

In this study, sulfate removal by ion exchange method using Purolite A200 resin was investigated. In the study, the effect of resin amount, temperature, initial pH of the solution, initial sulfate concentration of the solution and mixing speed were investigated. As a result, in sulfate removal; it was observed that the initial pH value was not very effective, but the temperature, initial sulfate concentration, mixing speed and resin amount were effective and the removal increased with the increase in the values of these parameters. In this study, Langmuir isotherm was found to be a more suitable adsorption isotherm than Freundlich isotherm.

2021, 48 pages

Key Words: A200, Resin, Ion Exchange, Water, Sulfate

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

"Sulardan Sülfat İyonunun Giderilmesi" adlı bu çalışma 2017-2021 yılları arasında hazırlanarak Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne "Yüksek Lisans Tezi" olarak sunulmuştur.

Çalışmanın her safhasında yakın ilgi ve önerileri ile beni yönlendiren, her türlü yardımını esirgemeyen, her zaman destekleyen ve anlayış gösteren değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM'e teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca bilgi ve desteklerini esirgemeyen kıymetli eş danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Bora AKIN'a teşekkür ederim.

Deney çalışmaları Çankırı Karatekin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği laboratuvarında yapılmış olup, bu çalışmalar esasında yardımlarını esirgemeyen öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca bana yol gösteren, eğitim hayatım boyunca beni her zaman destekleyen, hayatımın her safhasında yanımda olan annem Canan Hoşafcıoğlu ve babam İrfan Hoşafcıoğlu'na, laboratuvar çalışmalarımda yardımını esirgemeyen eşim Emre Kıyısin'a sonsuz sabırları, sevgileri, gösterdikleri anlayışları ve beni her zaman cesaretlendirdikleri için teşekkür ederim.

Bu aşamaya gelmemde bana emeği geçen tüm hocalarıma, adını burada sayamadığım ve katkısı olan herkese ayrıca şükranlarımı sunarım.

Zülal HOŞAFCIOĞLU KIYISİN
Çankırı, Ağustos 2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
SİMGELER DİZİNİ v
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
ÇİZELGELER DİZİNİ vii
1. GİRİŞ 1
2. LİTERATÜR ÖZETİ 3
2.1 Su ve Kirlilik Kaynakları 3
2.2 Sülfat 5
2.2.1 Sülfatın çevreye ve insan sağlığına etkileri 5
2.2.2 Sularda sülfat derişiminin düşürülmesi için yöntemler 8
2.2.3 Sülfat giderimi üzerine yapılan çalışmalar 10
2.3 İyon Değişimi 12
2.3.1 İyon değişimi süreci 12
2.3.2 İyon değiştirici reçinelerin kimyasal yapısı ve özellikleri 12
2.3.2 İyon değiştirici reçine kullanılarak yapılan çalışmalar 14
2.4 Adsorpsiyon 15
3. MATERYAL VE YÖNTEM 20
3.1 Materyal 20
3.1.1 Malzeme ve kimyasallar 20
3.1.2 Cihazlar 21
3.2 Yöntem 21
3.2.1 Başlangıç pH etkisinin incelemesi 23
3.2.2 Reçine miktarının etkisinin incelenmesi 23
3.2.3 Karıştırma hızının etkisinin incelenmesi 23
3.2.4 Sıcaklığın etkisinin incelenmesi 23
3.2.5 Başlangıç sülfat konsantrasyon etkisinin incelenmesi 24
4. BULGULAR 25
4.1 Kalibrasyon Eğrisi 25
4.2 Başlangıç pH Etkisi 25
4.3 Reçine Miktarının Etkisi 27
4.4 Karıştırma Hızının Etkisi 28
4.6 Sıcaklık Etkisi 30
4.5 Başlangıç Sülfat Konsantrasyonu Etkisi 31
4.6 Langmuir İzoterm Hesaplamaları 33
4.7 Freundlich İzoterm Hesaplamaları 34
5. SONUÇ VE TARTIŞMA 35
KAYNAKLAR 36
EKLER 40
ÖZGEÇMİŞ 48

SİMGELER DİZİNİ

DBP	Dezenfeksiyon yan ürünü
DOC	Çözünmüş organik karbon
DOM	Doğal organik madde
EPA	Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency)
L	Litre
LABSA	Lineer alkil benzen sülfonatlarda
mg	Miligram
NF	Nanofiltrasyon
TS	Türk Standartları
UV	Ultraviyole
WHO	Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1 Belirli mg/L'lerde hazırlanan sülfat çözeltileri 22

Şekil 4.1 Kalibrasyon Eğrisi 25

Şekil 4.2 Başlangıç pH etkisinin incelemesi için deney sonuçları 26

Şekil 4.3 Başlangıç pH değerinin sülfat giderimi üzerine etkisi 26

Şekil 4.4 Reçine dozaj etkisinin incelemesi için deney sonuçları 27

Şekil 4.5 Reçine dozajının sülfat giderimi üzerine etkisi 28

Şekil 4.6 Karıştırma hızının incelemesi için deney sonuçları 29

Şekil 4.7 Karıştırma hızının sülfat giderimi üzerine etkisi 29

Şekil 4.8 Sıcaklık etkisinin incelemesi için deney sonuçları 30

Şekil 4.9 Sıcaklığın sülfat giderimi üzerine etkisi 31

Şekil 4.10 Başlangıç sülfat konsantrasyon etkisinin incelemesi için deney sonuçları .. 32

Şekil 4.11 Başlangıç sülfat konsantrasyonun sülfat giderimi üzerine etkisi 32

Şekil 4.12 $1/q_e$'ye karşılık $1/C_e$ eğrisi 33

Şekil 4.13 Log C_e'ye karşılık Log q_e eğrisi 34

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Purolite® A200 anyon değişim reçinesinin özellikleri (Purolite A200 Overview 2021)..... 20

Çizelge 3.2 Kullanılan kimyasallar..... 20

Çizelge 3.3 Deney parametreleri ve seviyeler..... 24

Çizelge 4.1 Langmuir izoterm hesaplamalarına ait değerler çizelgesi..... 33

Çizelge 4.2 Freundlich izoterm hesaplamalarına ait değerler çizelgesi..... 34

1. GİRİŞ

Toplumun ve ekonominin hızla gelişmesi ile birlikte çevre sorunları ortaya çıkmaktadır. Su kıtlığı ve su kirliliği hızlı kentleşme ve sanayileşmenin neden olduğu en önemli çevre sorunlarındandır (Fan & Fang 2020). İnsanlığın varoluşu çevre bilincinin yayılması ve böylelikle geliştirilen yeni teknolojilerle arıtma sistemlerinin desteklenmesine bağlıdır (Mthembu *et al.* 2021).

Doğada zengin halde bulunan sülfat iyonu, gerek Dünyanın birçok ülkesinde gerekse ülkemizde karşılaşılan ve gün geçtikçe daha ciddi bir sorun olarak hissedilen önemli bir çevresel problemdir. Tabiatta bulunan ağır metal sülfürlerinin ve atmosferik olayların etkisiyle kısmen oksitlenerek suda çözünmesiyle doğal yollarla oluşan sülfatın, yer altı suyunda bulunan başlıca kaynağı jips ve diğer tuzlardan süzülme yoluyla da sülfür, sülfit ve tiyosülfatların oksitlenmesinden, evsel ve H_2SO_4 kullanılan tesislerin atıklarından meydana gelmesidir. Tat bozukluğu, koku ve aşındırıcılık gibi olumsuz etkilere sebep olan sülfat, önemli kirletici durumundadır. Sularda bulunan aşırı sülfat insan metabolizmasında müshil etkisi oluşturur. Eğer sülfat konsantrasyonu 500 mg/L'nin üzerine çıkarsa bu durum suyun tadının tuzlu olmasıyla sonuçlanır. 1000 mg/L üzerindeki konsantrasyon ise ishale neden olmaktadır. İçme sularındaki sülfat konsantrasyonun Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 500 mg/L ile sınırlandırılması bu nedenledir. İçme suyunda TS 266'ya göre belirlenen içme suyu kriterleri çizelgelerle verilmiştir (EK1 ve EK 2).

Kâğıt fabrikaları, petrol rafinerisi, ilaç endüstrisi, gübre üretimi, tekstil ve patlayıcı madde endüstrisinde kullanımı yaygın olan ve yüksek miktarlarda kullanılan sülfat iyon seçici membran prosesi, kireç ile çöktürme, baryum ile çöktürme, iyon değiştirme vb. pek çok yöntem ile giderimi sağlanmaktadır.

Su ve atık su arıtım yöntemlerinden olan iyon değişimi prosesi, ağır metaller ve suda sertlik meydana getiren parametrelerin giderimini gerçekleştirmek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu proseslerde çoğunlukla sentetik olarak üretilen polimerik reçineler kullanılmaktadır. Böylece reçinenin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar,

su ve atık sularda bulunan inorganik kirleticilere bağlanarak uzaklaştırılabilmektedir (Soylu & Gökkuş 2017). İyon değişimi prosesinde kullanılmakta olan sentetik iyon değiştiricilerin maliyet olarak yüksek olması bu yöntemin tercih edilmesini kısıtlamaktadır.Ancak sentetik zeolitlere seçenek olarak görülen ve kaynakları açısından ülkemizde oldukça zengin bulunan doğal iyon değiştirici zeolitler, maliyet yönünden avantajlı olsa da su arıtımındaki verimleri karşılaştırıldığında sentetik reçinelerin gerisinde kalmaktadır.

Bu çalışmada kuvvetli baz anyon reçine kullanılarak iyon değişimi ile sülfat giderimi incelenmiştir. Sentetik olarak hazırlanmış sülfat çözeltileri kullanılarak, deneylerde A200 reçinesinin adsorpsiyon kapasitesine; reçine miktarı, ortam sıcaklığı, çözeltinin başlangıç pH değeri, çözeltinin sülfat konsantrasyonu ve karıştırma hızı parametrelerinin etkisi incelenmiş ve sonuçlar ortaya konulmuştur.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Su ve Kirlilik Kaynakları

Su, insanın hayatta kalması için en temel kaynaktır. Dünyanın yaklaşık %71'i su ile kaplanmış olsa da, bunun sadece % 2,5'i tatlı sudur (Adu-Manu *et al.* 2017). Ancak mevcut tatlı suyun sadece % 1'i (göllerde, nehirlerde ve yeraltı sularında) mevcuttur. Bu da gezegenimizdeki güvenli içilebilir suyun çok küçük bir orana sahip olduğu anlamına gelir (~% 3) (Dinka 2018). Ayrıca ülkemiz de su kaynakları açısından zengin değildir. Türkiye'nin de yer aldığı Ortadoğu bölgesi yarı kurak bir iklime sahip olması nedeniyle su kaynakları potansiyeli düşüktür (Tomar 2009).

Su kirliliği; insanların ekonomik ve sosyal faaliyetleri sonucu su kaynaklarının doğal bileşiminde bulunan maddelerin belirli konsantrasyon değerlerinin üzerine çıkması ile su kaynaklarının doğal bileşiminin bozulması ya da su kaynağında daha önce var olmayan maddelerin ortaya çıkmasına denilmektedir (Heaviside *et al.* 2021, Uzun *et al.* 2014). Su kirliliğine neden olan etkenleri endüstriyel faaliyetler, tarımsal faaliyetler ve yerleşim alanlarından kaynaklanan atıklar olarak üç temel başlıkta toplamak mümkündür (Çondur & Cömertler 2010). Su kirliliğinin en önemli sebebi olarak endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atık suların su kaynaklarına deşarj edilmesi gösterilebilir (Dorak *et al.* 2019). Örnek olarak yerüstü ve yer altı depolama tankları, kimyasal depolar, kuyular, elektrik ve elektronik araçları üretme ve depolama yapıları, metal işleme dükkanları, kağıt fabrikaları, ısıtma yakıtları, motorin ve benzin dökülmeleri, septik tanklardaki kaçak sızıntılar, savunma işlemlerinde kullanılan radyoaktif atıklar, kuyulardaki tuzlu sular, asfaltlama çalışmalarında kullanılan petrol ürünleri, elektrik ve elektronik araç üretiminde kullanılan kimyasallar, plastik ve sentetik madde üretiminde kullanılan çözücüler, petrol ürünleri, organik ve inorganik maddeler, boya atıkları, asitler, fenoller, formaldehit ve diğer kimyasallar ve temizleyiciler verilebilir.

Tarım alanlarının kontrolsüz bir şekilde yerleşim ve ticaret faaliyeti alanlarına dönüşmesi, başta su kaynakları olmak üzere doğal kaynakların kirlenmesine ve buna bağlı olarak da geri dönüşümü olmayan çevre sorunlarına yol açmaktadır (Polat & Olgun 2009). Tarım alanlarında üretimi arttırmak için yoğun bir şekilde kullanılan gübreler ve pestisitler, yağmur veya sulama suyu ile taşınarak yüzey ve yer altı su kaynaklarını kirletmektedir. Bu kirleticiler toprakların kirlenmesine ve su ile taşınarak sucul ortamlarda ötrofikasyona sebebiyet vermektedir (Aydoğdu 2014). Hayvan beslemede kullanılan yem atıklarındaki azot, fosfor ve klorun taşınması veya yıkanması ve toprağa gömülen ölü hayvanların zamanla ayrışarak su kaynaklarını kirletmesi de önemli bir sorundur.

Su kirliliğinin diğer en önemli etkenleri arasında hızlı nüfus artışı ile birlikte gelen evsel atıklar, plansız kentleşme ve bununla beraber yetersiz alt yapı sorunu gelmektedir (Kanber *et al.* 2010).

Kayalar ve topraklarda bulunan demir, kalsiyum, magnezyum, mangan gibi mineraller suyun görünümünü ve sertliğini olumsuz etkileyen doğal kirlilik kaynaklarıdır. Arsenik, ağır metaller, klor, flor, sülfat, radionükleitler ve mikroorganizmalar (bakteriler ve virüsler) ise insan sağlığını tehdit eden doğal kirleticilerdir.

Tüm organizmalar için hayati bir bileşim olması nedeniyle su kaynaklarında meydana gelen kirlilik büyük önem arz etmektedir. Az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde, atık suyun %95'nin, sanayi atıklarının ise %70'nin arıtılmadan su kaynaklarına verilmesi sonucu, halen dünyada 1,4 milyar insan temiz su kullanma imkanlarından mahrum yaşamaktadır (Gümrükçüoğlu & Baştürk 2008). İklim değişikliği ve yoğun arazi kullanımı uygulamalarının su kaynakları için önemli tehdit oluşturması nedeniyle, gelecekteki değişiklikleri tahmin etmek ve bu tür baskılarla mücadele etmek için hafifletici önlemler geliştirmek çok önemlidir (Bucak *et al.* 2018). Bu sorun, çözüme kavuşturulmaz ise, gelecekte hidrolojik döngüyü ve su kaynaklarının miktarını aynı zamanda kalitesini doğrudan etkileyen iklim değişikliği ile daha da kötüleşebilir (Capitanescu *et al.* 2017). Su sorunlarının gelecekte daha

ciddi hale geleceği ve suyun şüphesiz önemli bir konu haline geleceği tartışılabilir (Ayhan *et al.* 2017).

Türkiye'de ve dünyada temiz içme suyu elde edebilmek için birçok arıtma yöntemi kullanılmaktadır. Bunlar; Konvansiyonel Arıtma Prosesleri [Su Alma Yapısı, Izgara ve Elekler, Biriktirme Yapısı, Havalandırma, Nötralizasyon, Hızlı Karıştırma (Koagülasyon veya Pıhtılaştırma), Yumaklaştırma (Yavaş Karıştırma), Çöktürme/Flotasyon, Filtrasyon, Dezenfeksiyon], İleri Arıtma Prosesleri [Adsorpsiyon, Biyolojik Filtreler, İyon Değiştirme, İleri Oksidasyon Prosesleri, Membran Prosesler], Membran prosesler (Ters osmoz ve elektrodiyaliz, Nanofiltrasyon, Ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon) yöntemleridir. Arıtılmamış su kaynağına ve özelliklerine bağlı olarak arıtma prosesleri kullanılmaktadır. Kullanılacak arıtma prosesini seçmeden önce hamsuyun fiziksel, kimyasal, mikrobiyolojik ve radyolojik karakteristiklerinin 5-10 yılını gözden geçirmek gerekmektedir. Potansiyel kirlenme için risk değerlendirmesi dikkate alınmalıdır. Su havzasında ki mevcut ve gelecekteki alan kullanımını değerlendirilmelidir. Türkiye'de genellikle konvensiyonel arıtma teknikleri ön planda kullanılmaktadır. Ancak mevcut su ihtiyacı ve iklim değişiklikleri değerlendirildiğinde önümüzdeki yıllar için mevcut su arıtma teknolojilerinin yetersiz olacağı öngörülmektedir. Daha verimli, daha etkin su arıtma teknolojisine duyulan ihtiyaç her gün artmaktadır. Alternatif yöntemler, alternatif malzemeler veya alternatif malzemelerin mevcut yeni malzemelerle kullanımı ilerleyen zamanlarda daha da gündeme gelecektir.

2.2 Sülfat

2.2.1 Sülfatın çevreye ve insan sağlığına etkileri

Çevrede zengin halde bulunan sülfat doğal sularda çok rastlanan anyonlardan biridir (Sezer 1997). Genellikle mineral tortu, toprak ve kayalardan ya da sülfür içeren yakıtların yakılmasından kaynaklanmaktadır. Deniz suyunda 2700 mg/L olan sülfat konsantrasyonu, tatlı sularda 3-30 mg/L arasında değişmektedir (Epa 1999).

Bazı sülfat bileşikleri, insanlara ve hayvanlara tedavi amacı ile verilmektedir. Ancak doğal sularda 1000 mg/L'nin üzerinde bulunduğu zaman sağlık açısından müshil

tesirine sebebiyet veren sülfat aynı zamanda suda 500 mg/L'yi aştığında suya tuzlu bir tat verdiğinden dolayı Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme sularında bu değeri bir limit olarak belirlemiştir (Silva *et al.* 2010).

Sülfata değişik sürelerde maruz kalan insan ve hayvanların buna verdikleri yanıtlar araştırılırken özellikle insanlar üzerinde toksik etki belirlemeye dair pekçok araştırma yapıldığı görülmektedir. Yapılan bir çalışmada sülfat konsantrasyonu yüksek olan (630–1150 mg/L) su içen üç bebekte ishal rapor edilse de buna neden olabilecek başka sebepler de olabileceğinden direkt sülfat içeriği ile ilişkilendirilmekten kaçınılmıştır. Kuzey Dakota'da yapılan bir araştırmada, 500–1500 mg/L arasındaki değerlerde sülfat içeren içme suyu kullanımıyla müshil etkisinde küçük bir artış olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada, kullanılan suyun sülfat konsantrasyonu 500 mg/L'den düşük olduğunda topluluğun %21'inde müshil etkisi oluşurken, sülfat konsantrasyonu 500 ile 1500 mg/L değerleri arasında olduğunda bu oran %28'e ulaşmaktadır. Tek dozluk 8 g sodyum sülfatın insanlarda ishale sebep olduğunu gösteren çalışmalar da bulunmaktadır. Diğer taraftan, 8 g sodyum sülfatın saatlik aralıklarla 2 g'lık 4 doz halinde verilmesi durumunda ise ishal gözlenmemiştir. Aynı miktarda magnezyum sülfatın alınması durumunda ise, mide rahatsızlıklarından ishale kadar değişen etkiler tespit edilmiştir (Epa 1999).

Bölünmüş dozlarda alınan sodyum sülfatın %60'ı vücut tarafından absorbe edilirken, magnezyum sülfatın sadece %35'i absorbe edilmiştir. Bu sonuçlar, sülfatın potansiyel etkilerinin tespit edilmesinde, hangi formda olmasının çok önemli olduğunu göstermiştir. Yüksek seviyede sülfata akut maruz kalan hayvanlar ve insanlarda müshil etkisi ve zaman zaman da ishal gözlendiği rapor edilmiştir. Ancak, uzun süreli çalışmalarda bu etkiler gözlenmemiş, bunun sebebini de vücudun sülfata aklimasyon sağlaması olarak açıklanmıştır. Diğer taraftan, yüksek seviyeli sülfat içeren su kullanımından sonra düşük seviyeli sülfat içeren su kullanımı sonrasında tekrar ishal etkisi tespit edilmiştir. Genel olarak, yüksek seviyede sülfatın, normal sağlıklı yetişkinlerin ve bebeklerin bağırsaklarını etkilemediği belirtilmektedir. Ancak; normal mekanik, fiziksel ve biyokimyasal fonksiyonel bozukluklara sahip, belli ilaçları (diabet, hipertansiyon, yüksek kolestrol) kullanan yaşlı insanlar,

bağırsak hastalıkları olan insanların ve turistik bölgelerdeki bebeklerin, yüksek sevide sülfata maruz kalmaları durumunda etkilendikleri rapor edilmektedir. Özellikle; turistler, avcılar, öğrenciler ve diğer geçici ziyaretçiler gibi geçiş bölgelerindeki insanlar, yüksek sülfat derişiminden en çok etkilenen insanlar olmaktadır.

Hava kirliliği açısından bakıldığında bileşiminde kükürt bulunduran yakıtların yakılmasıyla açığa çıkan atmosferik kükürt dioksit (SO_2), solunum sistemini etkileyerek solunum yollarının iltihaplanmasına buna bağlı olarak, astım ve kronik bronşitin şiddetlenmesine neden olmaktadır (Ecer *et al.* 2017). Evsel ısıtma amacıyla kömür kullanımının yaygın olduğu şehirlerde SO_2'nin atmosferik konsantrasyonları çok yüksektir (Özdemir 2008). Bu kirlilik kaynaklarına ek olarak volkanik patlamalardan yayılan kül, gazlar ve partiküller hava ulaşımını aksatmakla birlikte sağlık üzerinde olumsuz etkilere sahiptir. 2014-2015'te, İzlanda'nın Holuhraun kentinde gerçekleşen Bardarbunga fissür patlaması, İngiltere izleme istasyonlarında tespit edilen yüksek SO_2 ve SO_4 emisyonlarına neden olmuş ve İngiltere'de 6 hafta boyunca izlenen 313 ölüm vakalarının SO_2 ile ilişkili olduğu görülmüştür (Heaviside *et al.* 2021).

Halk sağlığı dışında sülfatın diğer bir etkisi de arıtma tesislerinde ve dağıtım şebekesinde suları iletmekte kullanılan beton boruların korozyonuna sebebiyet vermesidir. Sülfat anaerobik şartlar altında bakteriler sayesinde hidrojen sülfüre indirgenmektedir ve oluşan H_2S oksitlenerek nemle birlikte H_2SO_4 meydana getirmesi sonucu kanalların korozyonuna yol açar. Bunun ile beraber düşük pH değerinde H_2S varlığından dolayı hoş olmayan bir kokuda oluşur. Tepkimeler şöyle gerçekleşir:

$$SO_4^{2-} + \text{Organik madde} \rightarrow S^{2-} + CO_2 \quad (2.1)$$

$$S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S \quad (2.2)$$

$$H_2S + 2O_2 \rightarrow H_2SO_4 \quad (2.3)$$

Endüstriyel proseslerde kullanılan sudaki sülfat, kazanlarda zamanla çeşitli maddelerle birleşip çökerek birikmektedir. Bu birikimler temizlenmesi kolay olmayan çökeltiler olup bunlardan biri de çözünürlüğü sıcaklıkla azalan kalsiyum sülfattır. Belirli bir konsantrasyona ulaşıldığında diğer birikme özelliği gösteren maddelerle birlikte taş oluşumuna ek bir katkı sağlar. Korozyon kontrolüne etki eden faktörler arasında; pH değişimi, klorür/sülfat oranı, organik derişimindeki değişim veya arıtılmış suyun alkalinitesindeki ciddi değişiklikler gösterilmektedir. Havalandırma ünitelerinde oksijenin artması ve membran filtrasyonunun ardından dezenfektan eklenmesi ile sülfit sülfata oksitlenmekte ve suda sülfat derişimini arttırmaktadır. İleri koagülasyon proseslerinde ise; koagülant dozunun artması, anyonların (klorür veya sülfat) konsantrasyonlarının artmasına, dolayısı ile klorür/sülfat oranının değişmesine yol açmaktadır (Epa 1999).

Kızılırmak suyunda sülfat konsantrasyonu standartların oldukça üzerinde olması sağlık bakımından halkı tedirgin etmektedir (İncetan 2011).

2.2.2 Sularda sülfat derişiminin düşürülmesi için yöntemler

Yer altı su kaynaklarında ve atık sularda kirliliğe neden olan parametrelerin azaltılması amacıyla ilk yapılması gereken kaynağında atık yük miktarının azaltılmasıdır. Sülfatın kirletme potansiyelini azaltmak amacıyla öncelikle sülfat ihtiva etmeyen maddelerin kullanılması ya da sülfat içeren maddenin minimize bir şekilde kullanılması, sülfatlı suyun geri kazanılması ve daha sonra arıtma yöntemleri kullanılması şeklinde olmalıdır. Literatür taramaları sonucu bulunan sülfat arıtma teknikleri başlıklar altında incelenmiştir.

2.2.2.1 Membran prosesi

Membran prosesi kullanımıyla ayırma metodunda, sülfat yarı geçirgen membranlar kullanılarak sudan uzaklaştırılmaktadır. Burada sürücü kuvvet konsantrasyon farkıdır. Bu metot arıtma tekniği değil, bir ayırma prosesidir. Membran prosesi atıksular için kullanıldığında membranlar, su içerisindeki organik kirlilikler sebebiyle kısa sürede çalışmaz hale gelmekte ve değiştirilmeleri gerekmektedir (Duranoglu 2012).

2.2.2.2 İyon değiştirme

Asidik reçineler katyonları tutar, bazik reçineler anyonları tutar (Koçak *et al.* 2011).

İyon değişimi prosesinde sülfat anyonları, reçinelerdeki hidroksil iyonları ile yer değiştirerek tutulur. Yüksek maliyete sahip iyon değiştiricilerin bu nedenle büyük hacimler için yatırımlarının yapılması ve işletilmesi güçtür. Ayrıca rejenerasyon sonrasındaki yıkama suyu bir başka atık su olup, yüksek konsantrasyonda sülfat içerecektir. Bu atıksuyun hacmi daha düşük ve konsantrasyonu daha yüksek olacağından diğer bazı yöntemlerle kolayca arıtılması mümkün olabilecektir. İyon değiştirme yöntemi kirliliğin yüksek konsantrasyonlarda olduğu durumlarda çaresiz kalabilmektedir. İyon değiştirici sistemlerdeki kullanılan reçineler endüstriyel atıksuların arıtımı için kullanıldığında kısa sürede doygunluğa ulaşmaktadır. Bu durumun giderilmesi için ya değiştirilmesi yada rejeneasyonunun yapılması bir maliyet dezavantajı ve proses yavaşlaması durumu ortaya çıkarmaktadır (Duranoglu 2012).

2.2.2.3 Kimyasal çöktürme

Kimyasal arıtmanın kimyasal çöktürme olarak endüstriyel arıtmada çok yaygın bir kullanımı vardır. Bu kullanım, istenmeyen madde ve iyonların çözünürlüğünü değiştirip ortamdan ayırma, absorbsiyon/adsorbsiyon ile organik madde giderme, çözünmüş madde ve renk giderme, zehirlilik giderme, yağ giderme gibi çok farklı amaçlarla gerçekleştirilmektedir. Kimyasal arıtmada kimyasal madde tür ve dozajının, polielektrolit gibi yardımcı maddelerin seçimi büyük önem taşır. Bu seçimlerde deneysel çalışmalardan yararlanılır (Eren Kolat 2008).

Bu yöntem kullanılarak sülfat iyonları çözünürlüğü düşük bileşikler meydana getirmekte ve böylece çökmektedir. Sülfatın çöktürülmesi için ajan olarak baryum ve kalsiyum tuzları sıklıkla kullanılır. Ancak baryum tuzları doğada az bulunur ve kalsiyum tuzlarından daha yüksek fiyatlara sahiptir. Bunun dışında baryum bir ağır metal olduğu için insan ve çevre sağlığına zararlar vereceği de düşünülerek atıksulardaki sülfat genel olarak kalsiyum sülfat şeklinde çöktürülmesi daha fazla tercih edilmektedir. Kalsiyum tuzları kullanılarak sülfat çöktürülürken, kalsiyum

sülfatın çözünürlüğünün yüksek olması ise başka bir problem olarak ortaya çıkmaktadır (Duranoglu 2012).

2.2.2.4 Bakteri kullanımı

Bakteri kullanımıyla yüksek konsantrasyonlarda sülfat içeren atıksular elverişli şekilde arıtılmakta ve bu yöntemle elementel sülfür ve su geri kazanılmaktadır. Bu yöntemde sülfat elementi havasız şartlar altında desulfovibrio desulfuricans bakterisi tarafından kullanılarak H_2S (hidrojen sülfür) elde edilir. H_2S ise iki yolla elementel sülfüre geri dönüşmektedir: fotosentetik yeşil-mor sülfür bakterileri tarafından biyokimyasal dönüşüm, kısmi kimyasal oksidasyon. İlgili denklemler şunlardır:

$$H_2SO_4 + 2C \rightarrow H_2S + 2CO_2 \quad (2.4)$$

$$2CO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HCO_3^- + 2H^+ \quad (2.5)$$

$$2HCO_3^- + 2H_2S \rightarrow 2C + 2S + 2H_2O + 2OH^- \quad (2.6)$$

Atıksulardan sülfatın uzaklaştırılmasında bakteriyolojik indirgenme, efektif bir yöntem olsa da havasız şartlarda çalışmak zor olup, açığa çıkan H_2S son derece zararlıdır ve bu gazın kontrolü yöntemin uygulanmasında en büyük sorunu teşkil etmektedir (Duranoglu 2012).

2.2.3 Sülfat giderimi üzerine yapılan çalışmalar

Wang ve diğerleri (2008) sülfatların bol olarak bulunduğu sürfaktan içeren atıksularda fenton oksidasyonu ve biyolojik havalandırmalı sistem kullanarak lineer alkil benzen sülfonatlarda (LABSA) sülfat giderilmesinde %94 üzerinde bir verim elde etmişlerdir (Wang *et al.* 2008).

Karabacak (2010), yüzey sularında sülfat nanofiltrasyonunu (NF), laboratuvar şartlarında ters-akışlı cihaz kullanılarak tam çevrim modunda incelenmiştir. Çalışmada, 3 adet NF membranı kullanılmıştır. Ana işletim koşullarının (transmembran basıncı, teğetsel hızı ve membran çeşidi) denge durumu permeat akılarına ve sülfat giderimine etkisi değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalar sırasında, NF performansı, besleme suyu ve permeat suyunda, sülfat, TOK ve

iletkenlik gibi parametrelerle değerlendirilmiştir. NF'nun yüzey sularındaki sülfat seviyesini, her üç membranda da görülen %98 civarında sülfat arıtım verimiyle, yönergelerde yer alan limit değerlerin altına düşürebildiğini göstermiştir. Yüzey suyu herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan sisteme direkt beslendiğinde membranlarda tıkanma gözlemlenmiştir. Teğetsel hız düşürüldüğünde akı ve sülfat giderim değerleri değişmemiştir. Transmembran basıncı düşürüldüğünde akı değerleri de düşmüştür, fakat sülfat giderim veriminde herhangi bir düşüşe rastlanmamıştır (Karabacak 2010).

Duranoğlu'nun (2012), sülfatın atıksulardan kimyasal yolla çöktürülmesi üzerine yaptığı çalışmada kalsiyum sülfat çöktürmesi üzerine etkili faktörler ayrıntılı şekilde incelenmektedir. Literatür incelemeleriyle sülfatın kalsiyum tuzları kullanılarak çöktürülmesi sonucu oluşacak kararlı türün sıcaklığa bağlı olduğu görülmüştür. Çöken tür olarak kalsiyum sülfat dihidrat veya kalsiyum sülfat anhidritin öne çıktığı ve ortak iyon etkisinin kalsiyum sülfat çözünürlüğü üzerine azaltacak yönde etki ettiği sonucuna ulaşılmıştır. Yabancı iyonlar iyonik gücü arttırırken kalsiyum ya da sülfat ile iyon çifti ya da kompleksler oluşturmakta ve çözünürlüğü arttırıcı şekilde etki oluşturmaktadır. Artan iyonik güç sayesinde çözünürlük artsa bile belirli bir iyonik güç üzerinde çözünürlük değeri azalmaktadır. Aşırı doygunluk oluşumuyla birlikte kalsiyum sülfat dihidratın çökme hızı artmaktadır. Hem çekirdek oluşumu hem de kristalizasyon hızı üzerine karıştırma hızının fazla etkisinin olmadığı da gösterilmektedir. Kalsiyum sülfatın kristalizasyon kinetiğinin yüzey kontrollü olduğu da bilinmektedir. Sonuçta olarak yoğun sülfat kullanılan proses çıkışındaki atıksu kalsiyumlu bileşikler ile çöktürülmesi sayesinde son sülfat konsantrasyonu sınır değerler altına çekilebilmektedir (Duranoglu 2012).

Galiana-Aleixandre ve diğerleri 2011 yılında yaptıkları bu çalışmada atık suyun ıslatma tamburlarına geri dönüşümü ve nanofiltrasyon (NF) çalışmasında bir tabakhanede mevcut olan nihai atık Sudaki sülfat konsantrasyonunu minimum değere indirmekti. Öncelikli olarak tabakhane atık suyundaki toplam sülfat yükü değerlendirilmiştir. Bu iki önlemin uygulanması (ilk olarak, ayrışmamış atık suyun

geri dönüşümü ve ikincisi, bronzlaşma yıkama atık suyunun NF'Sİ) 14,82 kg SO_4 azalmasına neden olmuştur (Galiana-Aleixandre *et al.* 2011).

2.3 İyon Değişimi

2.3.1 İyon değişimi süreci

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

İyon değiştiricileri, iki ayrı gruba ayırabiliriz. Bunlar fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki katyonlarla tepkimeye girebilen katyon değiştiriciler ve fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki anyonlar ile tepkimeye girebilen anyon değiştiricilerdir. Bazı maddeler de hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfoterik iyon değiştiriciler adını alır (Beker 1986).

2.3.2 İyon değiştirici reçinelerin kimyasal yapısı ve özellikleri

Sentetik veya doğal zeolitler iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır. Başlangıçta iyon değiştirici reçine olarak porozitesi yüksek kum kullanılmıştır.

Farklı özelliklere sahip iyon değiştirici reçineler için farklı sınıflandırılma şekilleri oluşur. Yapısal olarak, iyon değiştirici reçineler, inorganik ve organik reçineler olarak iki ana başlıkta sınıflandırılır. Organik reçineler, amfoterik, anyonik ve katyonik olmak üzere üç alt grupta incelenir. Başka bir sınıflandırma şeklinde iyon değiştirici reçineler yapısal olarak sentetik, organik ve inorganik reçine iyon değiştiriciler olarak sınıflandırılmaktadır (Soylu & Gökkuş 2017). Günümüzde önemli pek çok iyon değiştirici reçine polimer ilavesi ile iyon değiştirici reçine olarak genel adı zeolit olan malzemelerden ve porozitesi yüksek olan kumdan faydalanılarak üretilmektedir. Zeolitlerin sorplama ve katalizör özellikleriyle birlikte en önemli özelliği katyon değiştirmeleridir. Suların sertliğinin giderilmesinde kullanılan ilk iyon değiştiriciler bunlardır. Günümüzde ise sentetik iyon değiştirici reçineler yüksek iyon değişimi kapasitesine sahip hale gelmiştir. Gerek ilave edilen polimerler ve gerekse de iyon değiştirici hazırlık işlemleri ile birlikte bu iyon

değiştiricilerin elde edilmesi oldukça maliyetli bir süreç gerektirmektedir (Kırışoğlu 1999).

İyon değiştirici kullanımında bazı önemli kriterlerin dikkate alınması gerekir. Değiştiricinin yapısı ve reçine üzerindeki etkisi; iyon değişim dengesi; kinetiği; bazı temel kullanım ve işletim teknikleri (geri yıkama ve rejenerasyon vs.) ve son olarak reçine ve iyon değişim prosesinin kullanımını sınırlayan uygulamalar bu kriterleri oluşturur. Kullanılacak iyon değiştirici seçimi uygulama için çok önemlidir.

İyon değiştirme yöntemi, su yumuşatma sistemleri gibi bu amaçla kullanılan sertlik giderme metotlarında en çok tercih edilen yöntemdir. Örneğin; bu sistemlerde sodyum iyonları ile sertlik iyonlarını yer değiştirterek çalışırlar. Karbon, silikat mineralleri, gümüş halojenürler, pamuk ve bazı toprak türleri gibi pek çok doğal ve yapay madde iyon değiştirici özelliğe sahiptir. Levha ve zar biçiminde olan iyon değiştiriciler en çok kullanılan olmasına rağmen birçok çeşitli geometrik biçimde ve içyapıda olan iyon değiştiriciler mevcuttur (Bilici 2015).

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

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

2.3.2 İyon değiştirici reçine kullanılarak yapılan çalışmalar

Stefan ve diğerleri tarafından 2014 yılında yapılan bir çalışmada ticari tip A-520E anyon değiştirme reçineleri ile nitratı ve sülfatı sudan uzaklaştırmak için iyon değiştirici kullanılmıştır. Statik koşullarda nitrat ve sülfat iyon değiştirici kapasitesi, iyonların konsantrasyonuna ve sulu çözeltinin pH değerine bağlıdır. pH değerinin 3,9 ila 8,2 aralığında artması, nitrat ve sülfat iyonları için sulu çözeltiden sorpsiyon kapasitesinin azalmasına sebep olduğunu belirlemişlerdir. Bu nedenle, polimer a-520e, nitrat iyonlarına karşı yüksek seçiciliği nedeniyle nitrat anyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için çok iyi olduğunu gözlemlemişlerdir (Stefan *et al.* 2014).

Guimaraes ve Leão 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada sulu çözeltilerden sülfatın uzaklaştırılmasını, bir polistiren zayıf baz iyon değişim reçinesi olan Amberlyst A21 ile sağlamışlardır. Hem pH hem de başlangıç sülfat konsantrasyonunun, asidik ortamlarda en büyük olan sorpsiyon verimini güçlü bir şekilde etkilediği gözlemlemişlerdir. Optimum çalışma koşullarında çalışan Amberlyst A21 tarafından sülfat emilimi nispeten hızlı olduğunu katı ve sıvı fazlar arasındaki 45 dakikalık temastan sonra dengeye ulaştığını gözlemlemişlerdir. Elüsyon deneylerinde, sülfatın pH 10 veya pH 12'de sodyum hidroksit çözeltileri ile reçineden kolayca ≥%100 oranında desorbe edildiğini gözlemlemişlerdir (Guimarães & Leão 2014).

MacKeown ve diğerleri 2021 yılında yaptıkları bir çalışmada Purolite PPA860S, Dowex TAN-1, AMBERLITE IRA-958 ve IRA-410 adlı dört adet reçine kullanarak giriş suyundan çözünmüş organik karbonun (DOC)'nun giderilmesini gözlemlemişlerdir. Bu reçinelerden IRA - 410'un çözünmüş organik karbonun (DOC) ve dezenfeksiyon yan ürün (DBP) oluşum potansiyelini sırasıyla %41, %37 oranında azalttığı gözlemlenmiştir (MacKeown *et al.* 2021).

Öztürk ve diğerleri 2020 yılında yaptıkları bir çalışmada, güçlü baz iyon değişim reçineleri ile işlem suyundan sülfat, tiyosülfat, klorür ve ksantat miktarını azaltmak için AMBERLITE IRA-400 ve Dowex 1x2 kullandılar. Sülfat, tiyosülfat, klorür ve ksantat iyonları içeren sentetik proses suyu kullanarak adsorpsiyon yapılmıştır. Sülfatın 5 dakikada yaklaşık %93'ü adsorbe edilmiş ve 30 dakikada adsorpsiyon

%96 oranında sudan sülfatı uzaklaştırdığını yanısıra tiyosülfat, klorür ve ksantat iyonlarının çoğunu flotasyon suyundan uzaklaştırıldığı gözlemlemişlerdir (Öztürk & Ekmekçi 2020).

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

2.4 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, akışkan madde içerisinde çözünmüş haldeki bileşenlerin katı bir yüzeyde tutunması olayına dayanan ve yüzeyde oluşan bir yüzeyde tutunma olayıdır.

Katı içerisindeki iyonlar çeşitli çekim kuvvetleri nedeniyle denge halindedir ve hareket etmezler. Ancak katının yüzeyinde bulunan ve dengeye ulaşmamış atomlar çözelti içindeki çözünmüş halde bulunan atomik, iyonik veya moleküler türleri çekerler ve böylelikle yüzey kuvvetlerinde bir dengeleme sağlarlar. Böylelikle gerçekleşen duruma adsorpsiyon adı verilmektedir. Adsorpsiyon işlemi endotermiktir (Xu *et al.* 2021).

Adsorpsiyon işlemi sırasında yüzeyde tutulan maddeye adsorbat, tutan maddeye de adsorban veya adsorbent denir (Ketizmen 2008).

Adsorpsiyon, adsorbent katı yüzeyinde maddenin toplanması işlemi olurken, absorpsiyon, adsorbent katı içinde toplanacak maddenin geçişi olarak tanımlanır (Olgun 2009).

Adsorpsiyon sırasında sistem dengeye ulaştığında, adsorban birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, konsantrasyon, sıcaklık, denge basıncı veya basıncın bir fonksiyonu olarak ortaya çıkar. Sıcaklık sabit iken söz konusu fonksiyon aşağıdaki eşitlikle ifade edilir;

$$q_e = \left[\frac{(C_o - C_e)}{m}\right] \cdot V \qquad (2.7)$$

q_e = Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g)

C_o = Adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L, mol/L)

C_e = Adsorplanan maddenin denge anındaki konsantrasyonu (mg/L, mol/L)

V = Çözelti hacmi (L)

m = adsorbentin ağırlığı (g)

Son yıllarda adsorpsiyon, birçok biyolojik, kimyasal ve fiziksel temel işlemde öne çıkmaktadır. Ayrıca atıksulardaki kimaysal ve organik kirleticilerin katı bir yüzey üzerine tutularak ortamdan ayrılması işleminde de adsorpsiyon bir proses olarak uygulanmaktadır. Adsorpsiyon, ağır metalleri sudan uzaklaştırmak için etkili bir yöntemdir (Ma *et al.* 2021).

Adsorplanan kimyasal ile adsorplayan madde yüzeyi arasındaki çekim kuvvetleri göz önüne alınarak üç tür adsorpsiyon prosesi bildirilmektedir.

Fiziksel Adsorpsiyon: Adsorplanan madde ile katı yüzey molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sayesinde gerçekleşen adsorpsiyon olayıdır ve zayıf van der Waals kuvvetleri etkindir. Gerçekleşen işlem tersinir olup, adsorpsiyon sonucu yoğuşma enerjisinden daha fazla ısı oluşmaktadır.

Sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin sıcaklık eşiğinin aşılması gibi nedenlerle, adsorpsiyon hızla azalmaktadır. Bu işlem sırasında açığa çıkan ısı 2-5 kcal/mol'dür. Bu işlemde herhangi bir aktivasyon enerjisi yoktur ve işleme

elektrostatik kuvvetler eşlik etmektedir. Bu adsorpsiyon türü çoğunlukla tersinir özellik gösterir (Güneş 2018).

Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyon spesifiktir ve fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmekte; bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon hızlı gerçekleşmektedir (Ketizmen 2008).

İyonik Adsorpsiyon: İyonik adsorpsiyon, adsorplanan ve adsorplayıcı arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonların yüzeydeki yüklü bölgelere tutunması olayıdır. Burada Adsorplayıcı ve adsorplanan maddenin zıt elektrik yüklerine sahip olması ve yüzeylerin birbirini çekmesi önemlidir. Elektrik yükü fazla olan ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorplanırlar (Atalay Sönmez 2014)

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur.

Adsorpsiyon izotermleri

Adsorplanabilen madde miktarı, bu maddenin eriyik içindeki konsantrasyonunun ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Genel olarak adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak tayin edilir. Ortaya çıkan fonksiyona adsorbsiyon izotermi denir (Olgun 2009).

Adsorplayıcı, adsorplanan ve sıcaklık sabit tutulduğunda, çözeltiden adsorpsiyon yalnızca derişime bağlıdır. Adsorplanan madde miktarının derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir. Denge halindeki bir adsorpsiyon

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1+K_L C_e} \qquad (2.8)$$

Burada

q_e = Denge halinde adsorplayıcı tarafından tutulan madde miktarı, mg/g,

C_o =Adsorplanacak türün başlangıç konsantrasyonu, mg/L

Ce =Adsorplanan türün denge konsantrasyonu, mg/L

V= Çözelti hacmi, L

Adsorpsiyon izotermleri için bazı matematiksel modellere önerilmektedir. Bunlardan bazıları BET (Brunauer, Emmett, Teller), Langmuir, Freundlich, Polonyi, Temkin, Hill, Fowler ve Sylgin-Frumkin izotermleri olarak sayılabilir. Langmuir ve Freundlich izotermleri diğer izotermlere kıyasla literatürde daha çok yer almaktadır. Yapılan deneylerde sıvı ve katı fazlarda çalışıldığı için sadece Langmuir ve Freundlich izoterm denklemlerine değinilmiştir (Sönmez 2014).

Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, adsorplanan moleküllerin tek tabaka halinde yüzeyde adsorplandığını, adsorpsiyonda yüzeyin her tarafının örtülmediği, yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisinin eşit miktarda olduğu ve yüzeyde tutunan moleküller arasında herhangi bir etkileşim olmadığı varsayımlarıyla hareket edilerek oluşturulmuştur.

Langmuir izorterm denklemi;

$$q_e = \frac{q_e \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \qquad (2.8)$$

olarak bilinmektedir.

Bu ifadeden,

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L \cdot C_e} + \frac{1}{q_m} \qquad (2.9)$$

elde edilir. q_m, adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi ve K_L ise Langmuir adsorpsiyon sabitidir.

Burada $\frac{1}{C_e}$'ye karşı $\frac{1}{q_e}$ grafiği bir doğrudur. Bu doğrunun ordinatı kestiği nokta $\frac{1}{q_m}$'e eşittir. Eğim ise $\frac{1}{q_m \cdot K_L}$'yi verir. Buradan q_m ve K_L hesaplanabilir.

Freundlich İzotermi

Adsorban ve adsorbat arasında meydana gelen kuvvetli bağ yani kimyasal adsorpsiyon Langmuir izotermi ile tanımlanırken, basit fiziksel adsorpsiyon Freundlich izotermi ile tanımlanır. Adsorban yüzeyinin heterojenliği Freundlich izotermine uygunlukla ifade edilir (Karakaş 2019).

Freundlich izorterm denklemi;

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\left(\frac{1}{n}\right)} \qquad (2.10)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada; K_f Freundlich sabiti, n sabittir (n > 1). Bu denklemin her iki tarafının logaritması alınırsa $\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n}\log C_e$ ifadesi elde edilir. Bu bir doğru denklemidir ve $\log C_e$ ye karşı $\log q_e$ grafik edildiğinde doğrunun ordinat eksenini kestiği nokta $\log K_f$ yi ve eğimi de $\frac{1}{n}$ değerini verir. Buradan K_f ve n değerleri bulunabilir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Malzeme ve kimyasallar

Çalışmada iyon değiştirici reçine olarak bir anyon değişim reçinesi olan Purolite A200 kullanılmıştır. Kullanılan reçineye ait özellikler ise Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Purolite® A200 anyon değişim reçinesinin özellikleri (Purolite A200 Overview 2021)

Özellik	Açıklama
Polimer yapısı	Divinilbenzen ile çapraz bağlanmış jel polistiren
Görünüm	Küresel boncuk
Fonksiyonel grup	Tip II Tersinir Amonyum
İyonik yükü	Cl^-
Kapasite	1,30 eq/kg Cl^-
Partikül büyüklüğü	300 -1200 μm
Maksimum çalışma sıcaklığı	85°C
Tersinir şişme, $Cl^- \rightarrow OH^-$ (maks.)	% 20

Sülfat iyonları içeren çözeltilerin hazırlanmasında sodyum sülfat kullanılmıştır. Çözeltiler hazırlanırken tip II saf su kullanılmış olup çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanmasında seyreltik hidroklorik asit ve sodyum hidroksit çözeltilerinden yararlanılmıştır. Kullanılan kimyasallar Çizelge 3.2'de verilmektedir.

Çizelge 3.2 Kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	**Kimyasal Formül**
Sodyum sülfat	Na_2SO_4
Reçine	Purolite A200
Hidroklorik asit	HCl
Sodyum hidroksit	NaOH
Gliserin	$C_3H_8O_3$
Etil Alkol %95	C_2H_5OH
Baryum klorür ≥ %99.0 (EK 6)	$BaCl_2$

3.1.2 Cihazlar

Sodyum sülfatın içeriğinde bulunması muhtemel nemin uzaklaştırılması için etüvde (MEMMERT UF160) kurutma işlemi yapılmıştır. Hassas tartım işlemleri için (KERN) terazi kullanılmıştır (EK 3). Deney sisteminde çift cidarlı reaktörde sabit sıcaklık ayarlaması amacıyla reaktöre bir soğutmalı sirkülatörlü su banyosu (POLYSCIENCE) bağlanmıştır (EK 4). pH ölçümleri için WTW Inolab 9420 IDS multimetre kullanılmıştır. Reaktörde karıştırma işlemi mekanik olarak yapılmış olup IKA marka EUROSTAR 20 model bir karıştırıcı kullanılmıştır (EK 5). Absorbans ölçümleri için UV spektrometre (SHIMADZU – UV1800) kullanılmıştır (EK 6).

3.2 Yöntem

Bu çalışmada izlenen yöntem; ilk aşamada sentetik olarak hazırlanacak olan 200, 1400, 1700 ve 2000 mg/L'lik sülfat çözeltileri (Şekil 3.1) için Na_2SO_4 etüv'de 100 °C'de 120 dk boyunca kurutulmuştur. Süre sonunda yaklaşık olarak 25 °C'ye kadar soğuyan Na_2SO_4'dan aşağıdaki hesaplamaya göre alınmıştır.

142 g Na_2SO_4'da 96 gr SO_4 varsa

X g Na_2SO_4'da 2 gr SO_4 vardır.

X=2,9583 g Na_2SO_4 (Hesaplama 1 L için yapılmıştır.)

2 L'lik balon jojeye hazırlanacak olan 2000 mg/L'lik sülfat çözeltisi için

2,9583 gr $NaSO_4$*2 L = 5,9166 gr Na_2SO_4 gereklidir.

Koruyucu Çözelti (Kondisyonlama Reaktifi): 50 mL gliserin, 30 mL derişik HCl, 300 mL distile su 100 mL %95'lik etil alkol ve 75 g NaCl'den oluşan bir çözeltidir. Çözeltinin bileşenleri belirtilen sıra ile birbirine karıştırılmıştır. Bu çözelti $BaSO_4$ kolloidlerinin analiz süresi boyunca stabil kalmasını sağlamak amacıyla hazırlanmıştır.



Şekil 3.1 Belirli mg/L'lerde hazırlanan sülfat çözeltileri

Deneylerde sırasıyla aşağıda belirtilen akışa göre çalışılmıştır.

✓ Soğutmalı sirkülasyonlu su banyosuna yerleştirilen 1000 mL hacme sahip ceketli cam reaktöre 450 mL'lik seçilen parametrede belirtilen sülfat çözeltisi konuldu.
✓ Sıcaklık değeri soğutmalı sirkülasyonlu su banyosuyla ayarlandı.
✓ pH metre ile pH ayarı yapıldı.
✓ Mekanik karıştırıcının hızı parametrede belirtilen değere ayarlandı.
✓ Gerekli miktarda reçine cam reaktördeki sülfat çözeltisine ilave edildi.
✓ 2, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 dk'larda 10 mL deney çözeltisinden numune alınarak 100 mL'lik balon jojelere aktarıldı. Balondaki çözelti 100 mL ye tamamlanarak analize hazır hale getirildi.

Sülfat Tayini

✓ UV Spektrofotometresi 420 Nm'ye ayarlandı.
✓ İlk olarak şahit numune hazırlandı. 40 ml şahit numuneye 2,5 mL kondüsyonlama çözeltisi ve 0,2 g $BaCl_2$ kristali eklendi ve saf su ile hacmi 100 mL'ye tamamlandı. Çözelti 1 dk çalkalandı.
✓ Daha sonra şahit numune küvetlere alındı.
✓ UV spektrofotometresinde şahit numune ile sıfırlama yapıldı.

✓ Balon jojelere 1/10 oranında seyreltilerek hazırlanmış numuneler gerektiğinde ilave seyreltmeler yapıldıktan sonra jojeye 40 mL alındı.
✓ 40 mL'lik çözelti üzerine 2,5 mL kondüsyonlama çözeltisi ve 0,1 g $BaCl_2$ eklendi.
✓ Kronometre başlatılarak 1dk çalkalandı.
✓ Sonra numune UV spektrofotometresinde kullanılan küvetlerden diğerine aktarıldı.
✓ Hazırlanan bu numune sıfırlanan UV spektrofotometresinde okutuldu.

3.2.1 Başlangıç pH etkisinin incelemesi

Başlangıç pH'ının etkisinin bulunmasına yönelik çalışmalarda reçine dozaj miktarı 5 g/L, başlangıç sülfat konsantrasyonu 1400 mg/L, karıştırma hızı 200 dev/dk ve sıcaklık 20°C'de sabit tutulurken, pH değeri 5, 6, 7 ve 8 olarak ayarlanarak yapılan deneylerle başlangıç pH etkisi incelenmiştir.

3.2.2 Reçine miktarının etkisinin incelenmesi

Ekonomik faktör göz önüne alındığında daha az reçine kullanılarak maksimum amonyum giderimi sağlamak büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle reçine dozajının sülfat giderim verimine olan etkisini belirlemek için 2,5, 5, 10 ve 15 g/L reçine dozajlarında deneyler yapılmıştır ve bu deneylerde başlangıç sülfat konsantrasyonu 1400 mg/L, başlangıç pH'ı 7, karıştırma hızı 200 dev/dk ve sıcaklık 20 °C'de sabit tutulmuştur.

3.2.3 Karıştırma hızının etkisinin incelenmesi

Kesikli işletilen tam karışımlı reaktörlerde yapılan iyon değiştirme işleminde karıştırma hızı önemli bir faktördür. Karıştırma hızının etkisini belirlemek amacıyla reçine dozajı 5 g/L, sıcaklık 20 °C, başlangıç pH'ı 7 ve başlangıç sülfat konsantrasyonu 1400 mg/L'de sabit tutularak 150, 175, 200 ve 225 dev/dk hızlarında deneyler yapılmıştır.

3.2.4 Sıcaklığın etkisinin incelenmesi

Sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla karıştırma hızı 200 dev/dk, reçine dozajı 5 g/L, başlangıç pH'ı 7 ve başlangıç sülfat konsantrasyonu 1400 mg/L'de sabit

tutulduğu sıcaklığın 10 °C, 15 °C, 20 °C ve 30 °C olarak ayarlandığı deneyler yapılmıştır.

3.2.5 Başlangıç sülfat konsantrasyon etkisinin incelenmesi

Başlangıç sülfat konsantrasyon etkisini belirlemek amacıyla karıştırma hızı 200 dev/dk, reçine dozajı 5 g/L, başlangıç pH'ı 7 ve sıcaklık 20 °C'de sabit tutulduğu başlangıç sülfat konsantrasyonun 1000, 1400, 1700 ve 2000 mg/L olarak ayarlandığı deneyler kullanılmaktadır. Deneylere ait parametreler tüm parametreler ve seviyeler Çizelge 3.3'de özetlenmektedir.

Çizelge 3.3 Deney parametreleri ve seviyeler

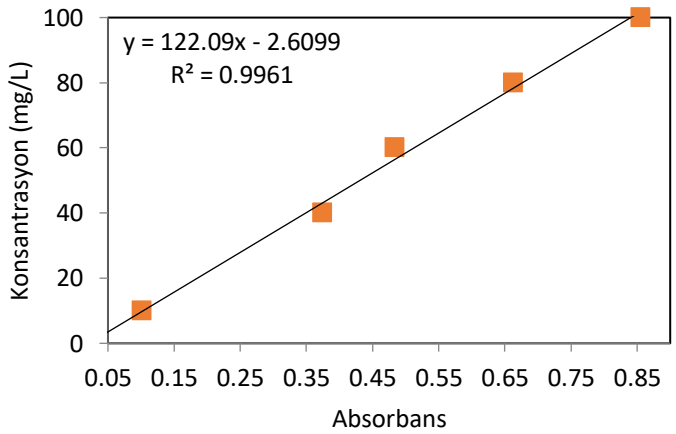
Sıcaklık (°C)	Reçine dozajı (g/L)	Başlangıç pH'ı	Karıştırma hızı (dev/dk)	Başlangıç sülfat konsantrasyonu (mg/L)
10	2,5	5	150	1000
15	5*	6	175	1400*
20*	10	7*	200*	1700
30	15	8	225	2000

* Bir parametrede değişik değerler için deneyler yapılırken diğer parametrelerde bu işarete sahip değerler sabit tutulmuştur.

4. BULGULAR

4.1 Kalibrasyon Eğrisi

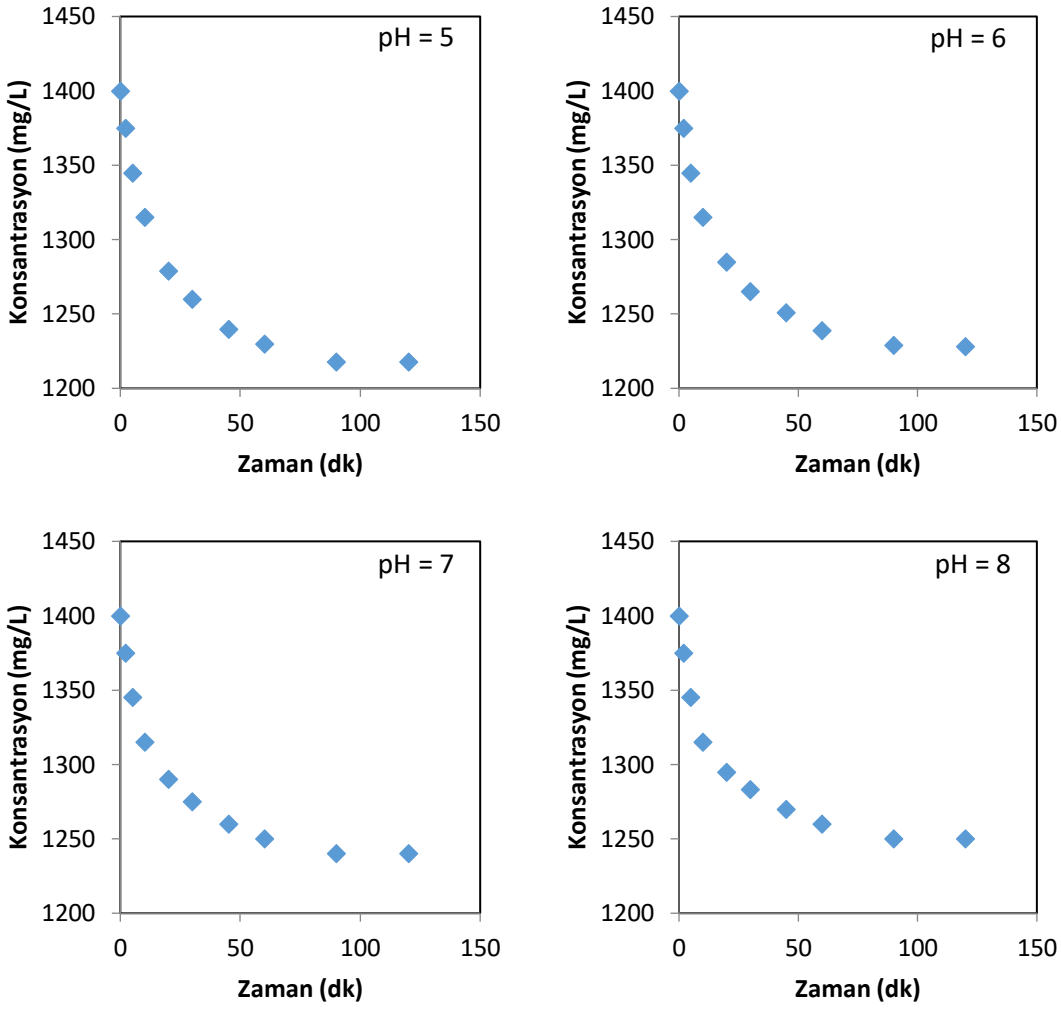
Çalışmalar için kullanılan spektrometreden alınan absorbans değerlerinin konsantrasyona dönüştürülmesi değerlerin yorumlanabilmesi için gereklidir. Bu nedenler önceden tespit edilen konsantrasyonlarda (10, 40, 60, 80 ve 100 mg/L) hazırlanan çözeltilerin spektrometrede ölçümleri yapılarak absorbans değerleri (0,102; 0,375; 0,484; 0,663 ve 0,856) ölçülmüş ve ardından bu değerler kullanılarak kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur (Şekil 4.1). Doğrunun R^2 değeri 0,9961 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen doğrunun denklemi $[SO_4^{2-}]$=122,09.[Abs]-2,6099 olarak bulunmuş olup bu denklem çalışmadaki deneylerin konsantrasyonlarının bulunmasında kullanılmıştır.



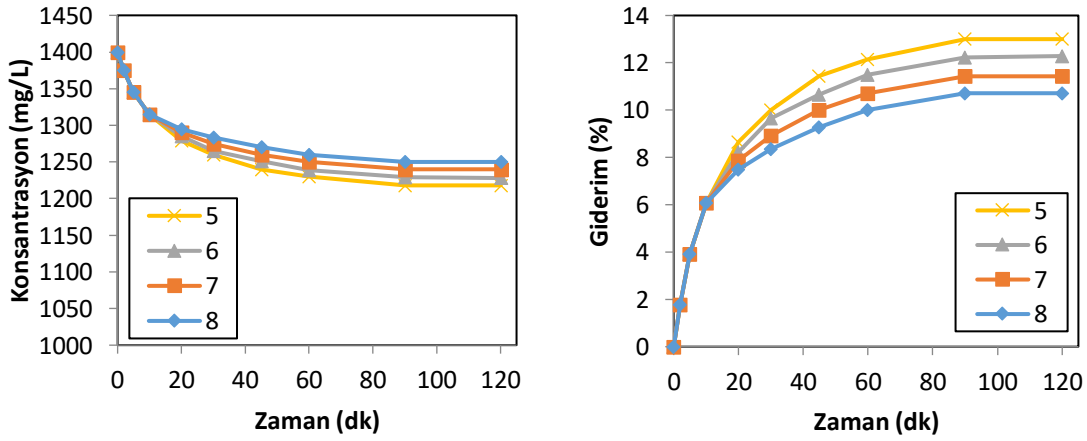
Şekil 4.1 Kalibrasyon Eğrisi

4.2 Başlangıç pH Etkisi

Çalışmada başlangıç pH etkisini ortaya çıkarmak için yapılan deneyler pH değeri 5, 6, 7 ve 8 ayarlanarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler süresince alınan örneklerden yapılan analizler sayesinde sülfat konsantrasyonu takip edilmiştir (Şekil 4.2). Başlangıç pH etkisine ait sonuçların daha iyi irdelenebilmesi için deneylerin tamamının zamanla konsantrasyon değerlerinin değişiminin gösterildiği bir grafik ve yine zamanla giderim %'sinin değişimini gösteren bir grafik Şekil 4.3'te birlikte verilmektedir.



Şekil 4.2 Başlangıç pH etkisinin incelemesi için deney sonuçları

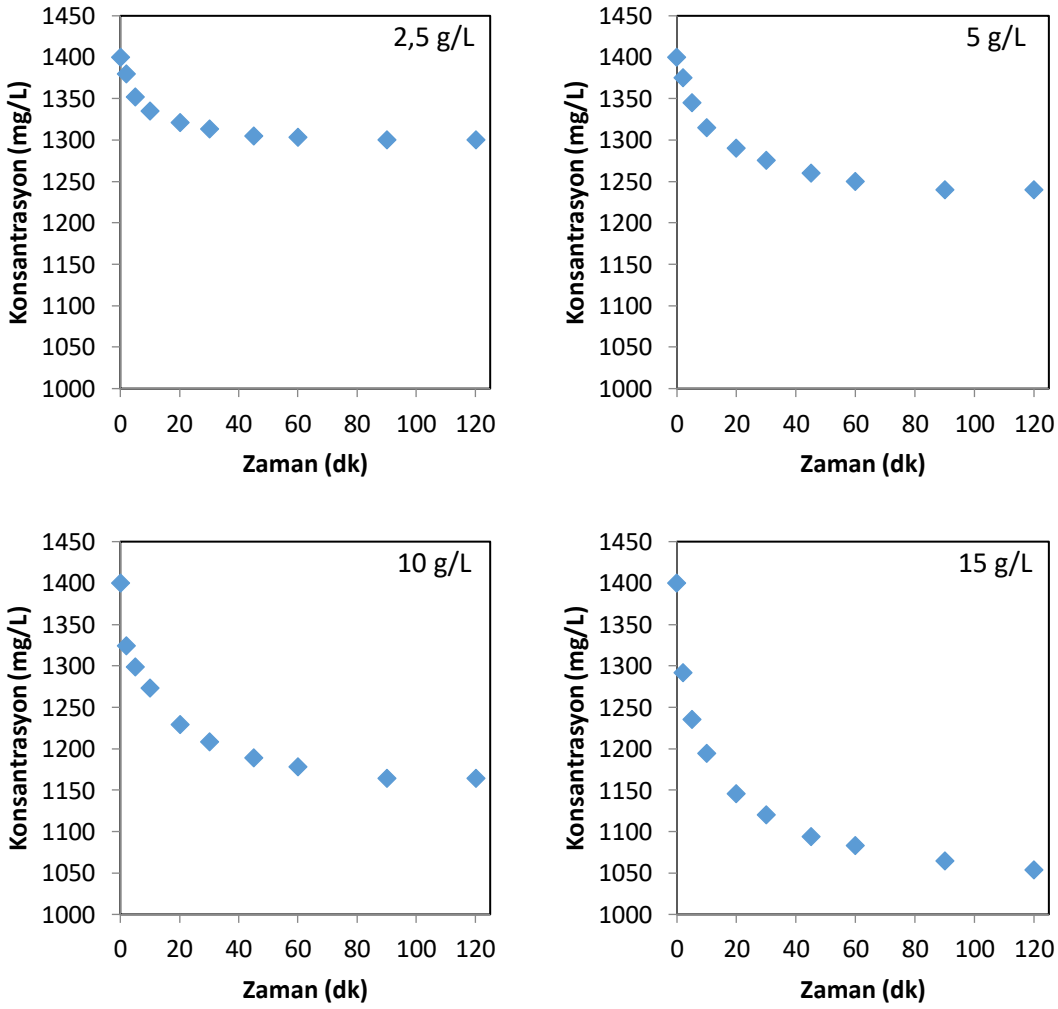


Şekil 4.3 Başlangıç pH değerinin sülfat giderimi üzerine etkisi

Başlangıç pH değerlerinin değişimiyle elde edilen grafikler incelendiğinde pH değerinin artışıyla giderimde bir değişiklik görülmektedir. Ancak bu giderim miktarındaki artış çok düşük olduğundan pH değişiminin etkisiz olduğu sonucuna varılmıştır.

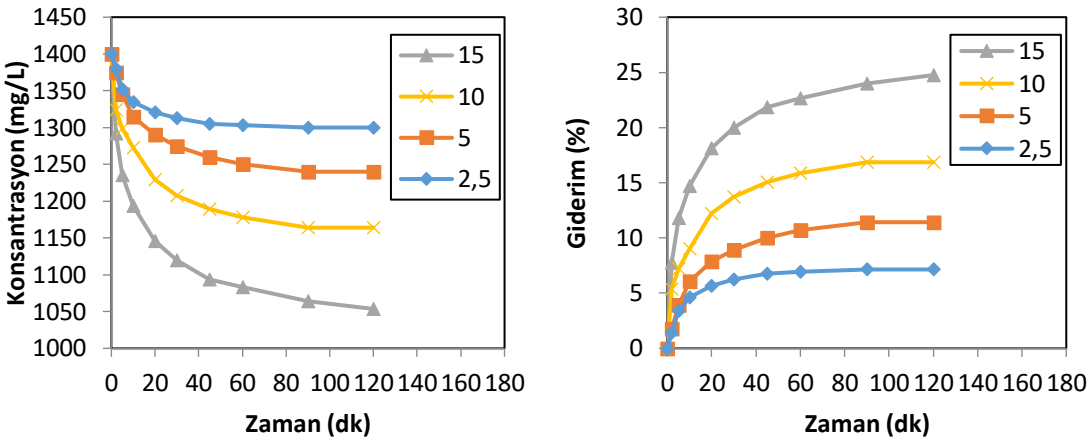
4.3 Reçine Miktarının Etkisi

Reçine miktarının etkisinin incelendiği deneyler süresince alınan örneklerle yapılan analizler kullanılarak sülfat konsantrasyonu takip edilmiştir (Şekil 4.4). Şekil 4.5'te deneylerin tamamı aralarında oluşan farkın gözlemlenmesinde kolaylık sağlayacağı için birlikte gösterilmektedir. Yine Şekil 4.5'te giderim %'sinin zamanla değişimini gösteren bir grafik de verilmektedir.



Şekil 4.4 Reçine dozaj etkisinin incelemesi için deney sonuçları

Reçine miktarının 2,5 g/L'den 15 g/L'ye çıkarıldığı deneylerde artan miktar ile % giderimin arttığı gözlenmektedir. Bu artış 2,5 g/L reçine kullanılan deneylerde %7 civarında iken, 15 g/L kullanılan deneylerde yaklaşık %24 değerine ulaşılmıştır.

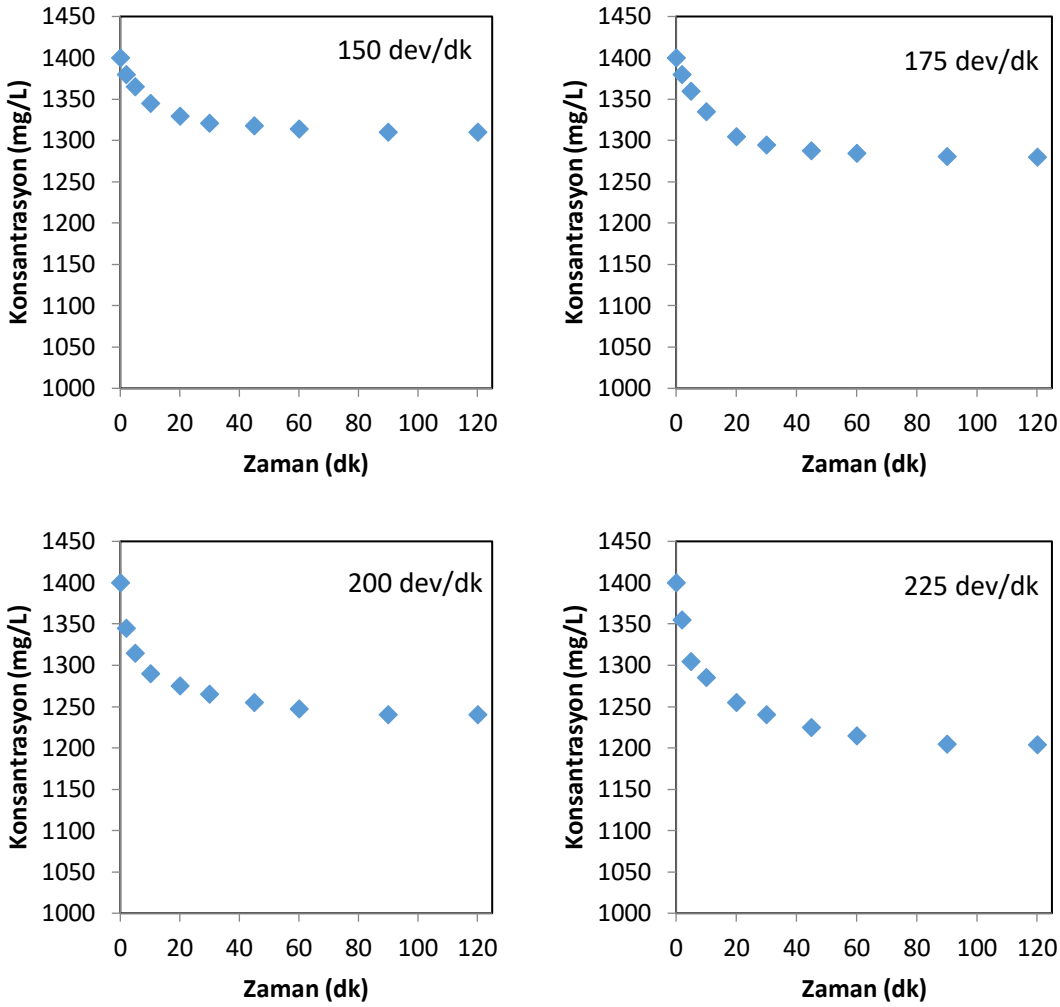


Şekil 4.5 Reçine dozajının sülfat giderimi üzerine etkisi

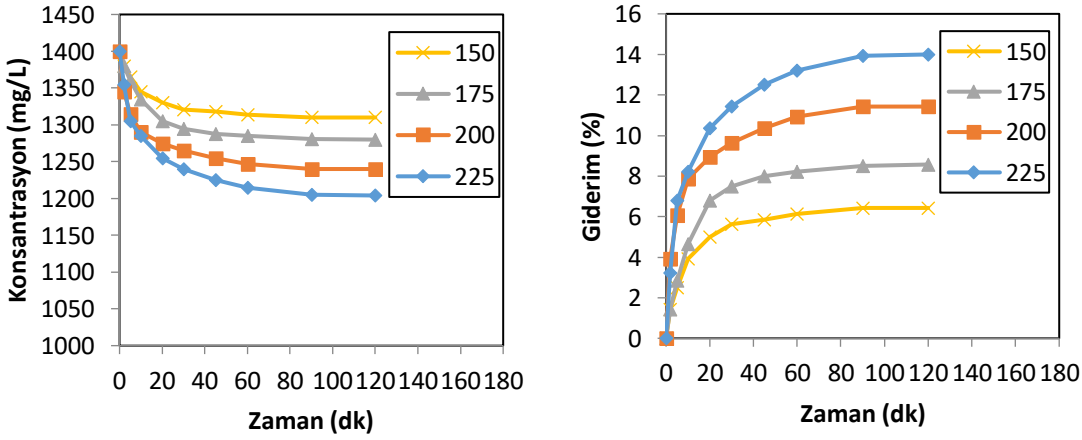
4.4 Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının etkisinin incelendiği deneylerde karıştırma hızı 150, 175, 200 ve 225 dev/dk değerlerinde değiştirilmiş olup, bu deneyler süresince reaktörden alınan örnekler analizler yapılarak sülfat konsantrasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 4.6). Değişik karıştırma hızlarının çözeltideki konsantrasyon değişimine etkisi ve giderim %'si Şekil 4.7'de verilmektedir.

Karıştırma hızının artmasıyla sülfat konsantrasyonlarında düşüş daha hızlı gerçekleşmekte ve denge değerleri 120 dk için karşımıza farklı çıkmaktadır. Artan karıştırma hızı ile sülfat gideriminde artış net şekilde görülmektedir. 150, 175, 200 ve 225 dev/dk'lık karıştırma hızları için sırasıyla % giderim değeri %6,42, %8,57, %11,42 ve %14,00 olarak kayıtlara geçmiştir. Karıştırma hızının 1,5 kat artışıyla 2 kattan fazla bir % giderim değeri elde edildiği görülmektedir.



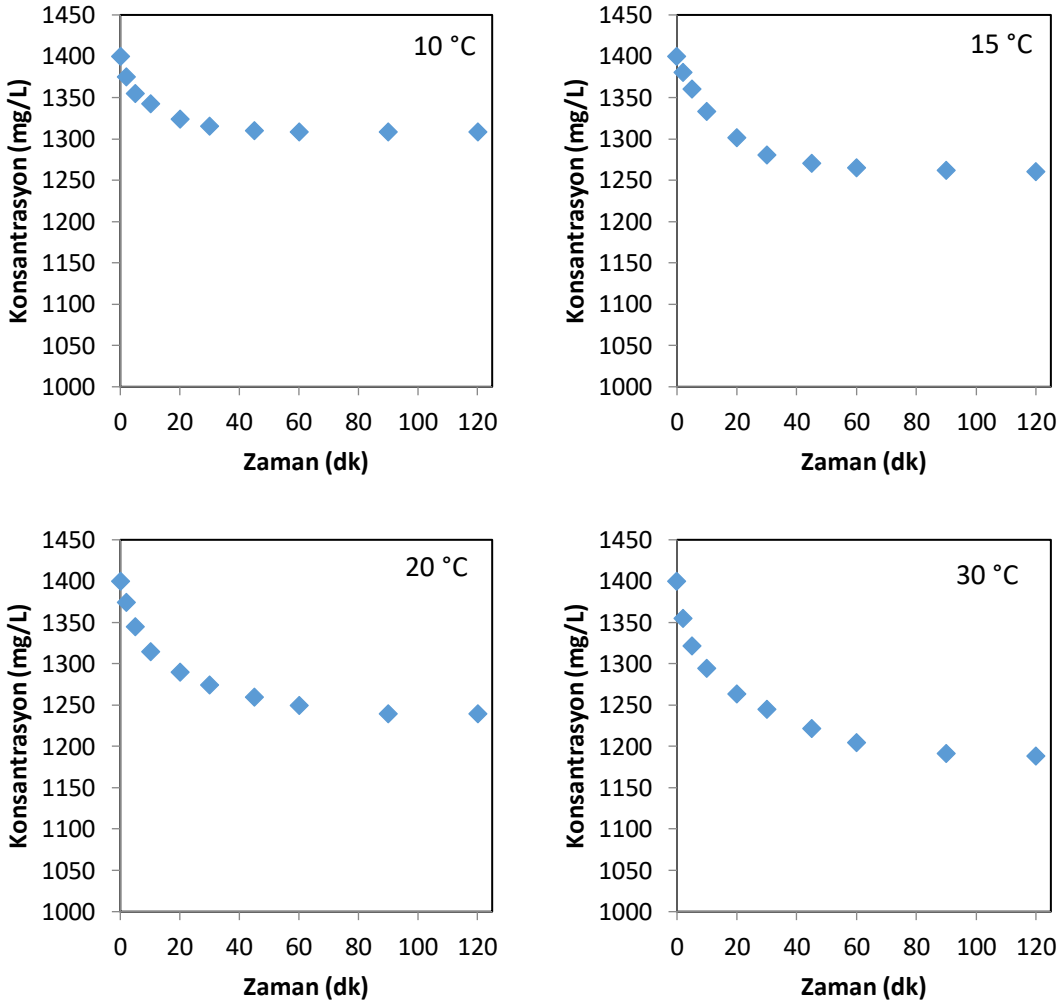
Şekil 4.6 Karıştırma hızının incelemesi için deney sonuçları



Şekil 4.7 Karıştırma hızının sülfat giderimi üzerine etkisi

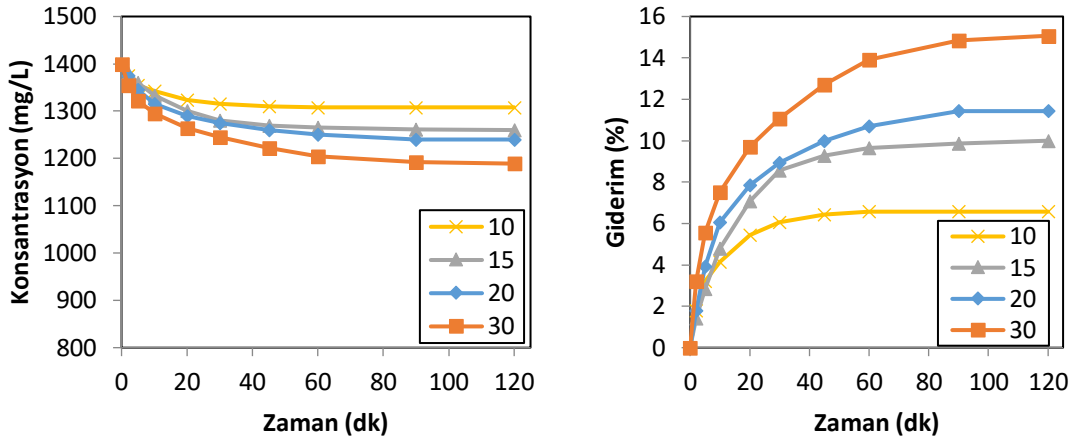
4.6 Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın parametre olarak incelendiği deneylerde sıcaklık 10, 15, 20 ve 30 °C değerleri kullanılarak incelenmiştir. Sülfat konsantrasyonunun zamanla değişimi deneyler sırasında alınan örneklerin analiziyle yapılmış olup Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Sıcaklık değişiminin çözeltideki konsantrasyon değişimine etkisi ve giderim %'si Şekil 4.9'da gösterilmektedir.



Şekil 4.8 Sıcaklık etkisinin incelemesi için deney sonuçları

Sıcaklığın sülfat konsantrasyonu üzerine etkisi doğrusal görünmektedir. Artan sıcaklıkla çözeltiden sülfat konsantrasyon giderimi artmaktadır. 10, 15, 20 ve 30 °C değerlerinde denge sülfat değerleri sırasıyla; %6,57, %10, %11,42 ve %15,07 olarak hesaplanmıştır.

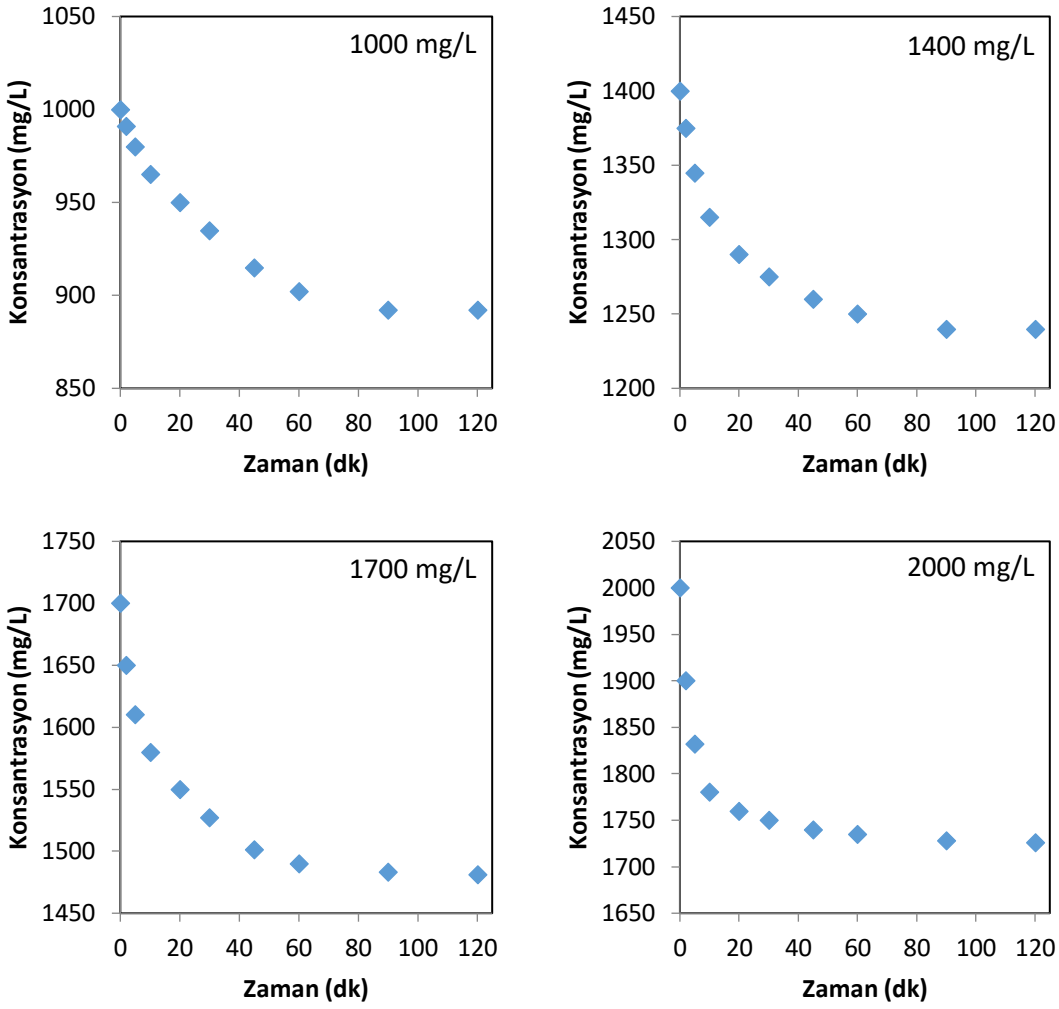


Şekil 4.9 Sıcaklığın sülfat giderimi üzerine etkisi

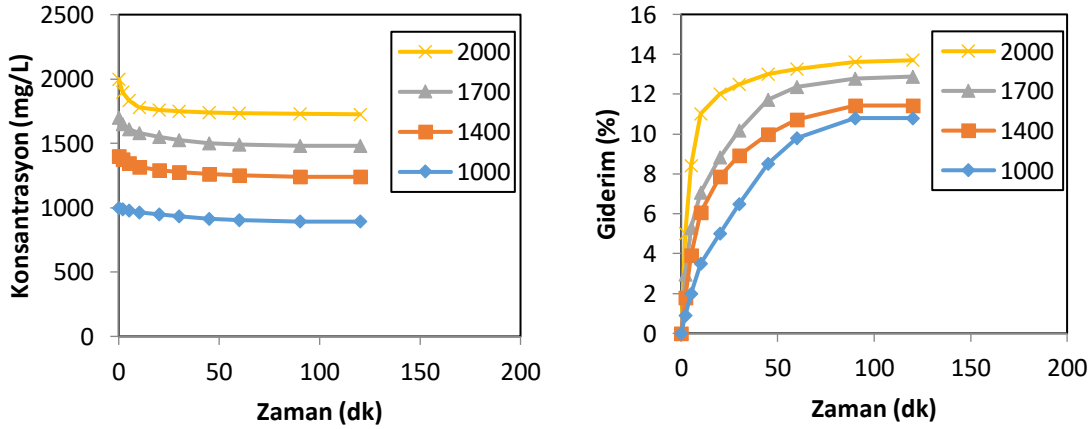
4.5 Başlangıç Sülfat Konsantrasyonu Etkisi

Başlangıç sülfat konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneylerde 1000, 1400, 1700 ve 2000 mg/L konsantrasyonları başlangıç değerleri olarak kullanılmıştır. Sülfat konsantrasyonunun zamanla değişimi analizlerle belirlenmiş ve Şekil 4.10'da zamanla konsantrasyon değişimi gösterilmiştir. Başlangıç sülfat konsantrasyonunun çözeltideki konsantrasyon değişimi üzerine etkisi ve sülfat giderim %'si Şekil 4.11'de gösterilmektedir.

Başlangıç sülfat konsantrasyonunun artışıyla %giderim değerlerinin arttığı elde edilen veriler ışığında söylenebilmektedir. 1000, 1400, 1700 ve 2000 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen sülfat giderimlerine ait denge değerleri sırasıyla 892, 1240, 1481 ve 1726 mg/L olmaktadır. Yine aynı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen sülfat konsantrasyonuna ait giderim değerleri sırasıyla %10,8, %11,42, %12,88 ve %13,7 olarak hesaplanmaktadır.



Şekil 4.10 Başlangıç sülfat konsantrasyon etkisinin incelemesi için deney sonuçları



Şekil 4.11 Başlangıç sülfat konsantrasyonun sülfat giderimi üzerine etkisi

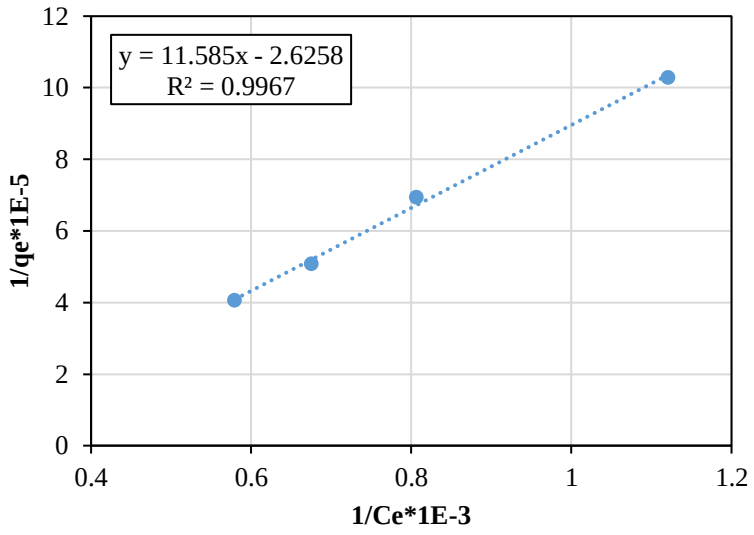
4.6 Langmuir İzoterm Hesaplamaları

Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen değerler Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1 Langmuir izoterm hesaplamalarına ait değerler çizelgesi

C_0	C_e	C_0-C_e	$1/C_e.(10^{-3})$	$q_e.(10^{-3})$	$1/q_e.(10^{-5})$
2000	1726	274	0,57	24,66	4,05
1700	1481	219	0,67	19,71	5,07
1400	1240	160	0,80	14,4	6,94
1000	892	108	1,12	9,72	10,28

q_m ve K_L değerlerinin bulunmasında grafiksel çözümleme yolu kullanılmış olup hesaplamanın yapıldığı söz konusu $1/q_e$ – $1/C_e$ grafiği Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12 $1/q_e$'ye karşılık $1/C_e$ eğrisi

$1/q_e$'ye karşılık $1/C_e$ eğrisinin kesim noktasında faydalanılarak yapılan hesaplama sonucu q_m değeri -0,381 olarak bulunmuş, eğim yardımıyla hesaplanan Langmuir katsayısı K_L değeri ise -0,227 olarak hesaplanmıştır.

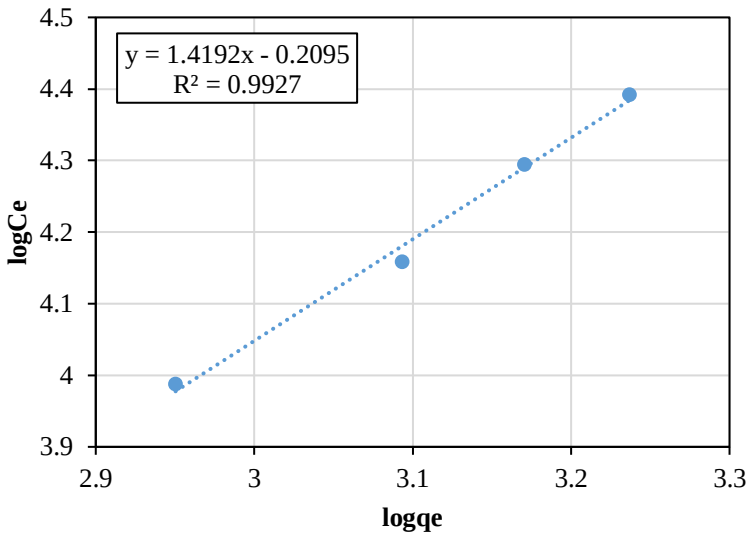
4.7 Freundlich İzoterm Hesaplamaları

Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen değerler Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.2 Freundlich izoterm hesaplamalarına ait değerler çizelgesi

C_0	C_e	C_0-C_e	$q_e.(10^{-3})$	$1/q_e.(10^{-5})$	Log C_e	Log q_e
2000	1726	274	24,66	4,05	3,23	4,39
1700	1481	219	19,71	5,07	3,17	4,29
1400	1240	160	14,4	6,94	3,09	4,15
1000	892	108	9,72	10,28	2,95	3,98

K_f ve n değerlerinin bulunmasında grafiksel çözümleme yolu kullanılmış olup hesaplamanın yapıldığı söz konusu log C_e'ye karşılık log q_e grafiği Şekil 4.13'de verilmektedir.



Şekil 4.13 Log C_e'ye karşılık Log q_e eğrisi

log C_e'ye karşılık log q_e eğrisinin kesim noktasında faydalanılarak yapılan hesaplama sonucu K_f değeri 0,617 olarak bulunmuş, eğim yardımıyla hesaplanan n katsayı değeri ise 0,705 olarak hesaplanmıştır.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmada Prolite A200 anyon reçinesinin sülfat gideriminde başarılı olduğu sonucuna varılmıştır.

Başlangıç pH değerlerinin değişimiyle giderim miktarındaki artış çok düşük olduğundan pH değişiminin etkisiz olduğu sonucuna varılmaktadır.

Reçine miktarının 2,5 g/L reçine kullanılan deneylerde %7 civarında iken, 15 g/L kullanılan deneylerde yaklaşık %24 değerine ulaşılmıştır.

Karıştırma hızının artmasıyla % giderim değerinin artığı görülmektedir.

Sıcaklığın artışıyla çözeltiden sülfat konsantrasyon gideriminin arttığı sonucu elde edilmiştir.

Başlangıç sülfat konsantrasyonunun incelendiği deneyler ışında başlangıç konsantrasyon artışıyla % giderim değerlerinin arttığı görülmektedir.

Adsorbsiyonun, $1/q_e$'ye karşılık $1/C_e$ eğrisinin kullanıldığı hesaplama sonucu Langmuir izotermine uygunluğu görülmüş ve q_m değeri -0,381 olarak bulunurken, Langmuir katsayısı K_L değeri -0,227 olarak bulunmuştur.

Adsopsiyonun, log C_e'ye karşılık log q_e eğrisinin kullanıldığı hesaplama sonucu Freundlich izotermine uygun olduğu bulunmuş ve K_f değeri 0,617 olarak bulunurken, n katsayı değeri 0,705 olarak bulunmuştur.

KAYNAKLAR

Adu-Manu, K. S., Tapparello, C., Heinzelman, W., Katsriku, F. A., & Abdulai, J.-D. 2017. Water Quality Monitoring Using Wireless Sensor Networks. ACM Transactions on Sensor Networks, 13(1), 1–41.

Atalay Sönmez, N. 2014. Sulardan adsorpsiyon yöntemi ile bor giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.

Aydoğdu, İ. B. 2014. Yerel ve bölgesel düzeyde çevre kirliliği sorunları: Elazığ ili örneği. Fırat Üniversitesi Harput Araştırmaları Dergisi, 1, pp. 133–148.

Ayhan, H., Erguven, G. O., Akkoyunlu, A., & Kanat, G. 2017. The Assessment of Water Quality in Omerli Dam Reservoir. Fresenius Environmental Bulletin, 26, 977–988.

Beker, Ü. 1986. Kızıldere jeotermal atık sularında iyon değistiriciler ile bor giderilmesi rejenerasyon koşulları. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Beyhan, M. 2003. Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu iyonu gireminin araştırılması. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Bilici, İ. 2015. İbrahim Bilici Ders Notu. http://web.hitit.edu.tr/dersnotlari/ibrahimbilici_05.10.2015_2L9W.pdf Erişim tarihi: 01.07.2021

Bucak, T., Trolle, D., Tavşanoğlu, Ü. N., Çakıroğlu, A. İ., Özen, A., Jeppesen, E., & Beklioğlu, M. 2018. Modeling the effects of climatic and land use changes on phytoplankton and water quality of the largest Turkish freshwater lake: Lake Beyşehir. Science of The Total Environment, 621, 802–816.

Capitanescu, F., Marvuglia, A., Benetto, E., Ahmadi, A., & Tiruta-Barna, L. 2017. Linear programming-based directed local search for expensive multi-objective optimization problems: Application to drinking water production plants. European Journal of Operational Research, 262(1), 322–334.

Çondur, F., & Cömertler, N. 2010. Çevre kirliliği ve yoksulluk ilişkisi: Büyük menderes havzası örneği. Ekonomi Bilimleri Dergisi, 2, 65–72.

Dinka, M. O. 2018. Safe Drinking Water: Concepts, Benefits, Principles and Standards. In M. Glavan (Ed.), Water Challenges of an Urbanizing World. InTech.

Dorak, S., Aşık, B. B., & Özsoy, G. 2019. Tarımda su kalitesi ve su kirliliğinin

önemi: Bursa Nilüfer çayı örneği. Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi 33, pp. 155–166.

Duranoglu, D. 2012. Sulfate removal from wastewater by chemical precipitation method. Journal of Engineering and Natural Sciences, 212, 39–55.

Ecer, A., Sarikaya, B., & Tepe, A. M. 2017. Mardin hava kirliliğinin değerlen dirilmesi. VII. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, 1, 853–862.

Epa. 1999. Health Effects from Exposure to High Levels of Sulfate in Drinking Water Study. Environmental Protection, January, 25.

Eren Kolat, F. 2008. Ağır metal içeren atıksuların çöktürme yöntemi ile arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

Fan, Y., & Fang, C. 2020. A comprehensive insight into water pollution and driving forces in Western China—case study of Qinghai. Journal of Cleaner Production, 274, 123950.

Galiana-Aleixandre, M.-V., Mendoza-Roca, J.-A., & Bes-Piá, A. 2011. Reducing sulfates concentration in the tannery effluent by applying pollution prevention techniques and nanofiltration. Journal of Cleaner Production, 19(1), 91–98.

Guimarães, D., & Leão, V. A. 2014. Batch and fixed-bed assessment of sulphate removal by the weak base ion exchange resin Amberlyst A21. Journal of Hazardous Materials, 280, 209–215.

Gümrükçüoğlu, M., & Baştürk, O. 2008. Sürdürülebilir su yönetiminde nehir kirliliği üzerine bir çalışma. TMMOB 2. Su Politikaları Kongresi, 521–530.

Güneş, S. 2018. Artık materyal kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile atıksulardan kurşun giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.

Heaviside, C., Witham, C., & Vardoulakis, S. 2021. Potential health impacts from sulphur dioxide and sulphate exposure in the UK resulting from an Icelandic effusive volcanic eruption. Science of The Total Environment, 774, 145549.

İncetan, F. B. 2011. Yüzeysel su kaynaklarından MIEX reçine ile doğal organik madde ve sülfat giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

Kanber, R., Baştuğ, R., Büyüktaş, D., Ünlü, M., & Kapur, B. 2010. Küresel iklim değişikliğinin su kaynakları ve tarımsal sulamaya etkileri. Türkiye Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi, 83–118.

Karabacak, A. 2010. Nanofiltrasyon ile suda sülfat giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Karakaş, M. 2019. Sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile Cr(VI) giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstisitüsü, Sakarya.

Ketizmen, S. 2008. Islak hava oksidasyonu ve adsorpsiyon yöntemleri ile selüloz ağartma atıksuyunun arıtılabilirliğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

Kırışoğlu, S. 1999. Endüstriyel atıksular ve termal sulardan iyon değişim yöntemiyle bor giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Koçak, N., Güleç, M., & Tekbaş, Ö. F. 2011. Water hardness level and health effects. TAF Preventive Medicine Bulletin, 10(2), 187–192.

Ma, Y., Deng, Z., Li, Z., Lin, Q., Wu, Y., & Dou, W. 2021. Adsorption characteristics and mechanism for K2Ti4O9 whiskers removal of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) cations in wastewater. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(5), 106236.

MacKeown, H., Gyamfi, J. A., Delaporte, M., Schoutteten, K. V. K. M., Verdickt, L., Ouddane, B., & Criquet, J. 2021. Removal of disinfection by-product precursors by ion exchange resins. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(1), 104602.

Mthembu, M. S., Swalaha, F. M., Basson, A. K., Ndulini, S. F., Mokoena, G. T., & Mthembu, Q. N. 2021. Sulfate removal from industrial wastewater in a hydroponic system planted with Bidens pilosa L. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 103023.

Olgun, A. Z. 2009. Cam kırığı üretim atıksuyunda adsorpsiyon yöntemiyle KOİ gideriminin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

Özdemir, F. 2008. Türkiye genelinde kükürt dioksit ve partiküler madde kirlilik dağılımlarının analizi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Öztürk, Y., & Ekmekçi, Z. 2020. Removal of sulfate ions from process water by ion exchange resins. Minerals Engineering, 159, 106613.

Polat, H. E., & Olgun, M. 2009. Hayvancılık işletmelerindeki atık yönetimi uygulamalarının su kirliliği üzerine etkileri. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi 2009, pp. 71–80.

Prolite A200 Overview. 2021. https://www.purolite.com/product/a200. Erişim tarihi: 09.05.2021

Sezer, S. 1997. Atıksulardaki sülfat iyonlarının selülozlu ortamda çöktürülmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Ünviversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,

İstanbul.

Silva, R., Cadorin, L., & Rubio, J. 2010. Sulphate ions removal from an aqueous solution: I. Co-precipitation with hydrolysed aluminum-bearing salts. Minerals Engineering, 23(15), 1220–1226.

Soylu, M., & Gökkuş, Ö. 2017. Türkiyedeki doğal zeolitler ve iyon değişimi uygulamaları. Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 6(1), 11–20.

Stefan, D.-S., Frederick van Staden, J., Vasile, E., Vasile, O.-R., & Dancila, M. 2014. Influence of sulfate and nitrate uptake from aqueous solutions on surface exchange in Purolite A-520E resin. Comptes Rendus Chimie, 17(7), 738–745.

Tomar, A. 2009. Toprak ve su kirliliği ve su havzalarının korunması. TMMOB İzmir Kent Sempozyumu, 333–345.

Uzun, A., Keleş, R., & Bal, İ. 2014. Sapanca Gölü İçme Suyu Havzasında Otoyol Ve Demiryolundan Kaynaklanan Kirliliğin Yağmur Suyu Sulak Alan Metoduyla Giderilmesi. In Academic Platform - Journal of Engineering and Science (pp. 9–15). Akademik Perspektif Derneği.

Wang, X.-J., Song, Y., & Mai, J.-S. 2008. Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate. Journal of Hazardous Materials, 160(2–3), 344–348.

Xu, S., Jin, Y., Li, R., Shan, M., & Zhang, Y. 2021. Amidoxime modified polymers of intrinsic microporosity/alginate composite hydrogel beads for efficient adsorption of cationic dyes from aqueous solution. Journal of Colloid and Interface Science (Yayında).

EKLER

EK 1. TS 266'ya göre belirlenen içme suyu kriterleri

EK 2. Filtrelenmiş su özellikleri

EK 3. Terazi

EK 4. Soğutmalı Sirkülasyonlu Su Banyosu

EK 5. Mekanik Karıştırıcı

EK 6. UV Spektrofotometre

EK 7. $BaCl_2$

EK 1. TS 266'ya göre belirlenen içme suyu kriterleri

No.	Kalite kriteri	Birim	Standart (TS 266)	Ölçüm tekniği
1	Sıcaklık	ºC	12.0-25.0	Termometre
2	pH	pH	6.5-8.5	pH metre
3	İletkenlik	µmhos/cm	<2500	İletkenlik ölçer
4	Çözünmüş O_2	O_2 mg/L	3-8	O_2
5	Alkalinite	mg/L	N/A	Titrasyon
6	Bulanıklık	NTU	0.4-1.0	Bulanıklık
7	Renk	Pt-Co	1-20	Kalorimetre
8	Mangan	mg/L	0.02-0.05	Spektrofotometre
9	Demir	mg/L	0.05-0.2	Spektrofotometre
10	Nitrat	NO_3 mg/L	<44	Spektrofotometre
11	Nitrit	NO_2 mg/L	<0.1	Spektrofotometre
12	Amonyak	NH_3 mg/L	<0.5	Spektrofotometre
13	Toplam karbon (TC)	mg/L	12-75	Spektrofotometre
14	Toplam inorganik karbon (TIC)	mg/L	10-73	Spektrofotometre
15	Toplam organik karbon (TOC)	CO_2 mg/L	2-65	Spektrofotometre
16	Sülfat	mg/L	0-250	Spektrofotometre
17	Kalsiyum	mg/L	200	Spektrofotometre
18	Sertlik	$CaCO_3$ mg/L	500	Spektrofotometre

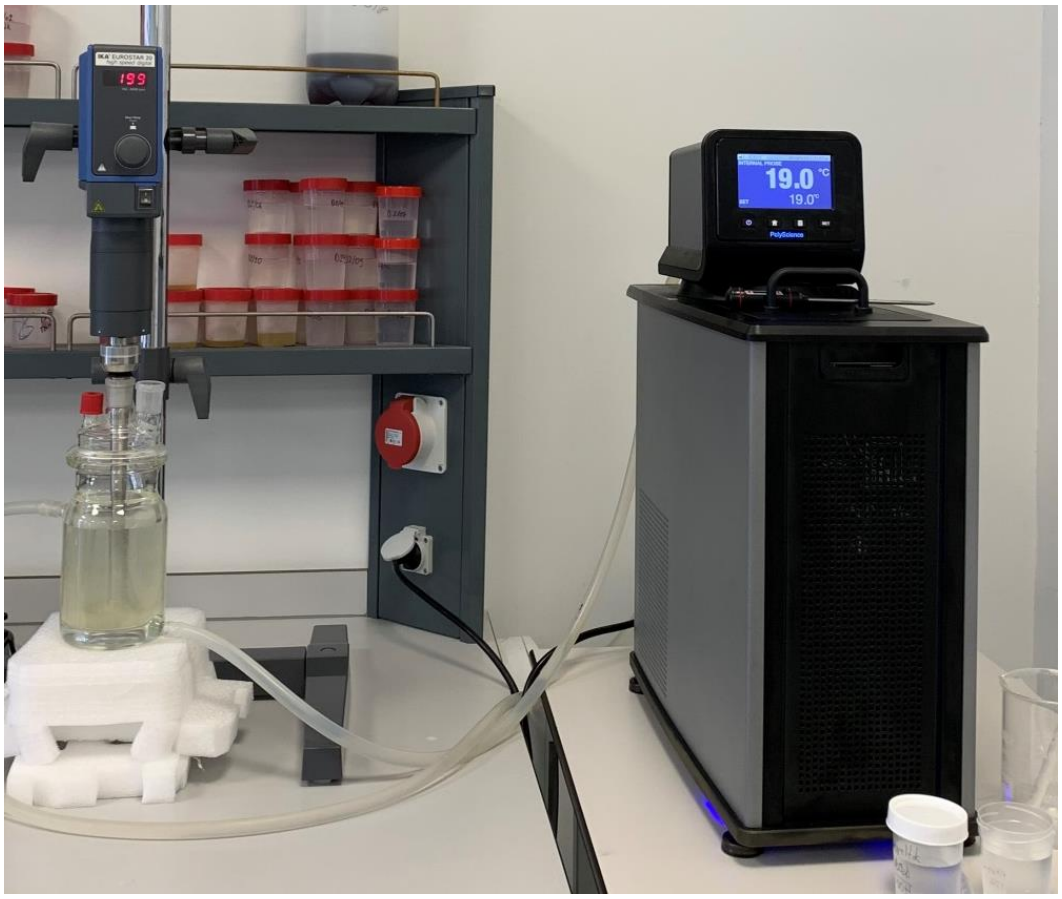
EK 2 Filtrelenmiş su özellikleri

No.	Kalite kriteri	Birim	Standart (TS 266)	Arıtılmamış su	C	RM	RB	RA
1	Sıcaklık	ºC	12.0-25.0	11.9	11.9	14.3	14.6	13.8
2	pH	pH	6.5-8.5	7.28	9.2	10.79	10.22	11.31
3	İletkenlik	µmhos/cm	<2500	199.9	318	592	522	893
4	Çözünmüş O_2	O_2 mg/L	3-8	9.42	9.47	9.65	9.07	10.05
5	Alkalinite	mg/L	N/A	95	120	199	199	337.5
6	Bulanıklık	NTU	0.4-1.0	2.71	0.48	1.33	2.2	0.29
7	Renk	Pt-Co	1-20	10	6	7	11	6
8	Mangan	mg/L	0.02-0.05	0.072	0	0	0	0.005
9	Demir	mg/L	0.05-0.2	0.09	0.02	0.02	0.02	0.04
10	Nitrat	NO_3 mg/L	<44	0.5	0.7	0.7	0.7	0.5
11	Nitrit	NO_2 mg/L	<0.1	0.005	0.01	0.018	0.009	0.012
12	Amonyak	NH_3 mg/L	<0.5	0	0	0.02	0.03	0.02
13	Toplam karbon (TC)	mg/L	12-75	28.8	31.4	30.6	33.7	38.6
14	Toplam inorganik karbon (TIC)	mg/L	10-73	20.5	25.8	18.7	26.8	42.7
15	Toplam organik karbon (TOC)	CO_2 mg/L	2-65	7.94	5.59	11.8	6.96	N/A
16	Sülfit	mg/L	0-250	3	10	51	37	46
17	Kalsiyum	mg/L	200	32	16	7.02	6.27	9.06
18	Sertlik	$CaCO_3$ mg/L	500	10.48	6.73	1.768	1.94	4.59

EK 3. Terazi


Max 220g e=1mg
Min 10mg d=0.1mg
KERN
ABJ
0.2000 g
ON/OFF
ESC
CAL
MENU
→O/T←
UNIT
PRINT
1.01717.1000
Barium chloride dihydrate

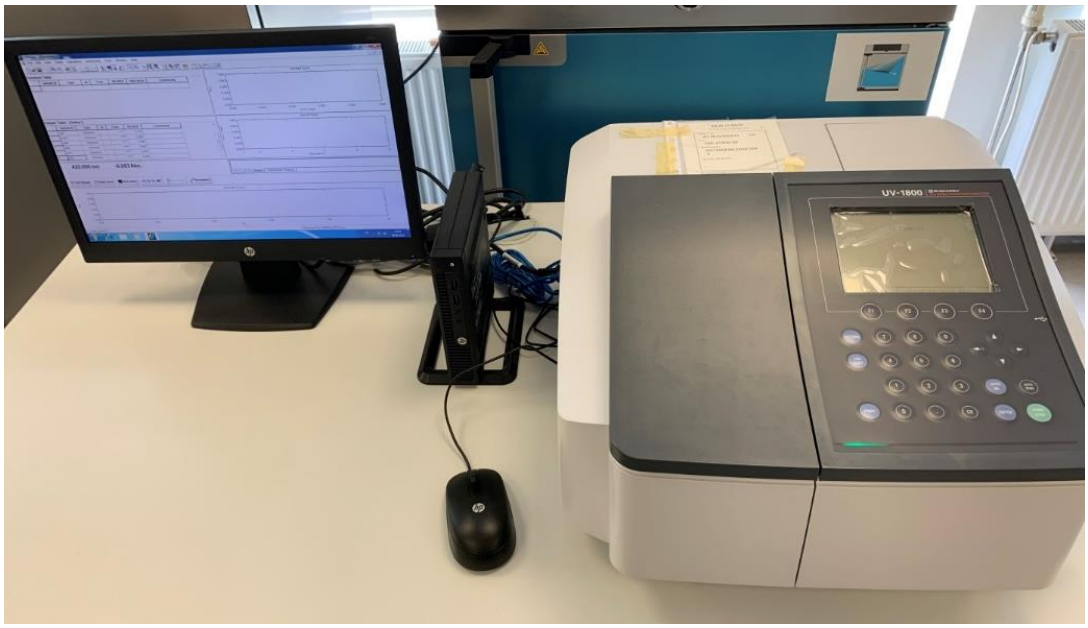
EK 4. Soğutmalı Sirkülasyonlu Su Banyosu



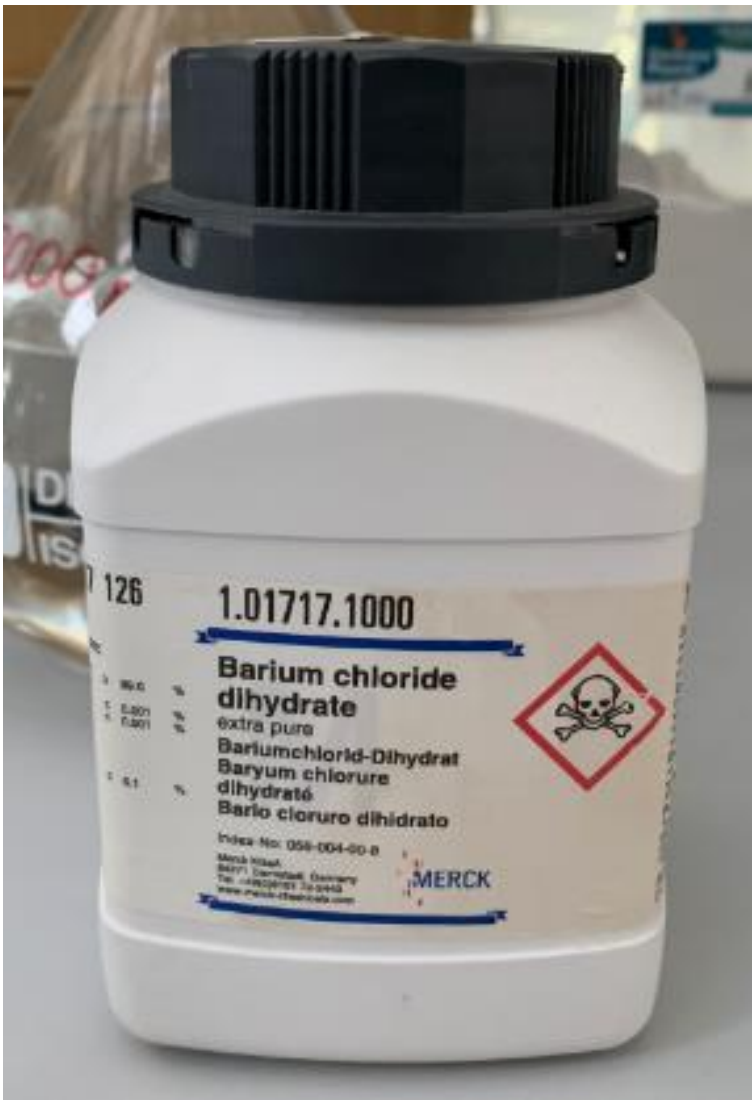
EK 5. Mekanik Karıştırıcı



EK 6. UV Spektrofotometre



EK 7. $BaCl_2$


126
1.01717.1000
Barium chloride
dihydrate
extra pure
Bariumchlorid-Dihydrat
Baryum chlorure
dihydraté
Bario cloruro dihidrato
MERCK

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı ve Soyadı : Zülal HOŞAFCIOĞLU KIYISİN

Eğitim

Derece	**Eğitim Birimi**	**Tarih**
Yüksek Lisans	Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü	2017-2021
Lisans	Anadolu Üniversitesi İşletme Fakültesi İşletme Bölümü	2014-Halen
Lisans	Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü	2010-2015
Lise	Çankırı Anadolu Lisesi	2006-2010

İş Deneyimi

Yıl	**Kurum**	**Görev**
2015-Halen	Çankırı Belediye Başkanlığı	Çevre Mühendisi
2013-2013	Çankırı Belediye Başkanlığı	Stajyer
2012-2012	Çankırı Çevre ve Şehircilik Müdürlüğü	Stajyer