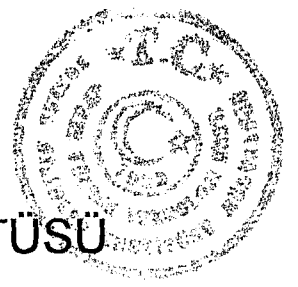


1502-



T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AĞIR METALLERİN DOLGU YATAK
KOLONLARDA ALJİNATLARLA
GİDERİLMESİ

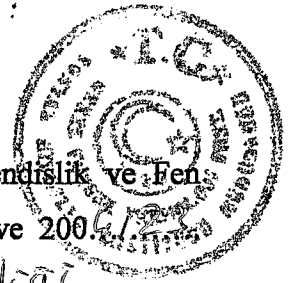
150250

Gürkan OKTORVACI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ

GEBZE
2004

Günkan OKTORVACI.....'ın tez çalışması, GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07.10.6.12004... tarih ve 2004/23... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Çevre Mühendisliği..... Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



JÜRİ

ÜYE

A. Karagünöl
: Yrd. Doç. Dr. Ahmet KARAGÜNÖL

(Tez Danışmanı)

ÜYE

Bülent
: Prof. Dr. Bülent KESKİNER

ÜYE

E. Demirbaş
: Yrd. Doç. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

ONAY

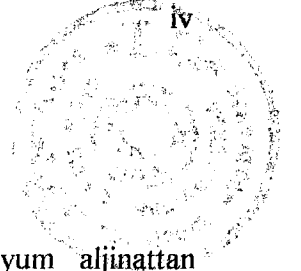
GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.10.6.12004 tarih ve 2004/23... sayılı kararı.



İmza / Mühür

Yrd. Doç. Dr. Ahmet KARAGÜNÖL
GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Başkanı

ÖZET



Bu çalışmada, bakır iyonlarının atıksulardan giderimi, sodyum aljinattan üretilen yüzey aktif maddeli ve yüzey aktif maddesiz kalsiyum aljinat bilyeleri kullanılarak paketlenmiş kolonlarda incelenmiştir. Deneylerde kullanılan çözeltilerin pH'ları 3.0 olacak şekilde sodyum hidroksit ve sülfürik asit kullanılarak ayarlanmıştır. Yüzey aktif maddesiz bilyelerle paketlenen kolonlarda bakır çalışmaya başlamadan önce iz çalışması yapılmıştır. Bakır analizleri Perkin Elmer marka Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresinde yapılmıştır. Çıkış numunelerinin pH'larına bakılmıştır. Bakır analiz değerleri ve pH değerleri grafiklere aktararak sonuçlar yorumlanmıştır.

Bakır konsantrasyonu kolondaki akış kesilip tekrar başlatıldığında bir azalma göstermiştir. Bu adsorpsiyonun zamana bağlı olduğunu göstermektedir. Alıkonma süresinde adsorpsiyon dengeye ulaşmamaktadır. Birinci kolon deneyinde beslenen bakır çözeltisinin pH değeri 3.0 olmasına rağmen çıkış pH'ı yaklaşık 5 civarına çıkmış ve bu değer çevresinde sabit kalmıştır. İkinci kolonda pH açısından birinci kolona yakın sonuçlar elde edilmiştir. pH ilk değeri olan 3.0 dan yukarı değerlere çıkmıştır. Fakat asitle yıkamadan sonra 3.5 'e düşmüştür. Üçüncü kolonun çıkış pH değerleri birinci yıkamanın ardından giriş pH değeri olan 3.0 'ın altına inmiştir.

Birinci kolonda görülen en düşük bakır giderme veriminin %91 olduğu tespit edilmiştir. İkinci kolonda bakır giderme verimi %60 olarak gerçekleşmiştir. Üçüncü kolon incelendiğinde buradaki giderim verimlerinin diğer iki kolona göre düşük olduğu görülmüştür.

SUMMARY

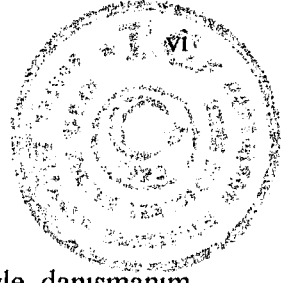


In this study, the removal of copper ions in wastewater was investigated using columns packed with both surfactant amended and non amended calcium alginate beads. The values of pH were adjusted to 3.0 with sodium hydroxide and sulfuric acid. Tracer studies were conducted in the beginning of the experiments to determine the residence time and dispersion coefficient of the columns. Copper analyses were performed on Atomic Adsorption Spectrometer make Perkin Elmer. pH of the output samples were measured.

Copper concentration decreased as a result of flow interruptions. It was shown that adsorption was rate limited time. Adsorption not reach equilibrium through the experiment. The pH value of feeding solution was adjusted to 3.0 in the first column experiments. However effluent pH values raised to 5.0 and remained at around 5.0 throughout the experiment. In the second column experiment, the pH values first increased to 5.0, then decreased to 3.5 followed by the regeneration. In the third column experiments output values of pH decreased to 3.0.

Removal of copper was %91 the experiments in the first column. Removal of copper yield on second column was %60. It was seen the removal of copper was the lowest.

TEŞEKKÜR



Çalışmam süresince göstermiş olduğu ilgi ve katkıları nedeniyle danışmanım Yrd. Doç. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ'e içtenlikle teşekkür ederim. Ayrıca yardımlarından dolayı, Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e ve Yrd.Doç. Dr. Salim ÖNCEL'e teşekkür ederim.

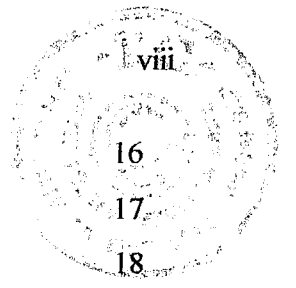
Bana her türlü desteği veren aileme teşekkürü borç bilirim.



İÇİNDEKİLER DİZİNİ

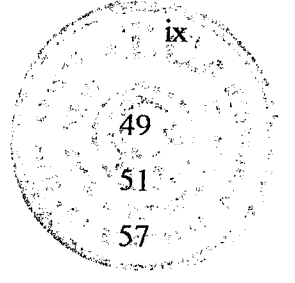


ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ VE TEMEL PROSESLER	3
2.1 Adsorpsiyon Teorisi	3
2.2 Adsorpsiyon Tipleri	4
2.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon	4
2.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon	5
2.3 Çözeltilerde Adsorpsiyon	6
2.4 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	7
2.5 Adsorpsiyon İzotermi	9
2.5.1 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	9
2.5.2 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	10
2.5.3 BET Adsorpsiyon İzotermi	11
2.5.4 Temkin Adsorpsiyon İzotermi	12
2.6 Atıksu Arıtımında Adsorpsiyonun Yeri	12
2.7 Ağır Metaller ve Özellikleri	13
2.7.1 Bakır	13
2.7.2 Çinko	14
2.7.3 Krom	15
2.7.4 Kadminyum	15
2.8 Ağır Metal Kaynakları	15
2.8.1 Maden Endüstrisi	16
2.8.2 Metal Endüstrisi	16



2.8.3 Sanayi Kuruluşları	16
2.9 Ağır Metal İyonlarının Toksik Özellikleri	17
2.10 Ağır Metal Giderim Yöntemleri	18
2.10.1 Çöktürme, Koagülasyon ve Kompleks Yapararak Çöktürme	18
2.10.2 Sementasyon	19
2.10.3 Elektrolitik Olarak Geri Kazanma	20
2.10.4 Elektrodiyaliz	20
2.10.5 Solvent Ekstraksiyonu	21
2.10.6 Sıvı Membranlar	21
2.10.7 Ters Ozmoz	22
2.10.8 Şarjlı Membran Ultrafiltrasyonu	22
2.10.9 Ozonla Muamele	22
2.10.10 Köpükle Ayırma	23
2.10.11 Aktif Karbon Adsorpsiyonu	23
2.10.12 İyon Değişirme	23
2.10.13 Evaporativ Geri Kazanma	24
2.11 Ağır Metallerin Polimer Tutucularla Tutulması	24
2.12 Aljinat Jeller	25
2.13 Kalsiyum Aljinat Bilyelerinin Fizikokimyasal Özellikleri	26
2.14 Biyopolimerlerin Ağır Metal Gideriminde Kullanılması	27
2.15 Ağır Metallerin Giderilmesinde Aljinat Bilyeler Üzerinde Tutuklanmış Mikroorganizmaların Kullanılması	32
3. MATERYAL VE METOT	34
3.1 Materyal	34
3.1.1 Aljinat Jeli	34
3.1.2 Kimyasal Maddeler	34
3.2 Metot	34
3.2.1 Na-Aljinat Jelinin Hazırlanması	34
3.2.2 Ca-Aljinat Bilyelerinin Hazırlanması	35
3.2.3 Kolon Çalışması	36
3.2.4 Tracer Çalışması	37
3.2.5 Bakır Taşınım Deneyleri	38
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	40

5. SONUÇLAR
KAYNAKLAR
ÖZGEÇMİŞ

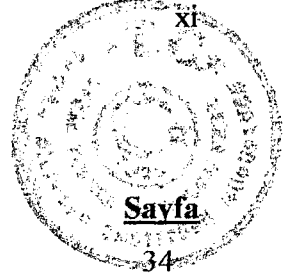


SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ



X	:	m gram adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı
P	:	Adsorplanan gazın kısmi basıncı
k ve n	:	Adsorbana , adsorplanan madde ve sıcaklığa bağlı sabitler
X/m	:	m gram adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı
X_m	:	Adsorbe olan maddenin maksimum miktarı ile ilgili olan sabit
K	:	Adsorbe olan maddenin bağlam enerjisi ile ilgili olan sabit
V	:	P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı
P_0	:	T sıcaklığında adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı
C	:	Verilen herhangi bir sıcaklıkta bir sabit
E_1	:	Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı
E_2	:	Gazın sıvılaşma ısısı
a_T	:	Toth sabiti
K_x	:	Litre jel hacmine karşı karboksil gruplarının molsayısı
Q_H	:	Birim jel hacmine karşı adsorplanan H^+ 'nin mol sayısı
Q_{Cu}	:	Birim hacim jel başına adsorplanan Cu^{+2} nin mol sayısı
V_R	:	Reaktör Hacmi (L)
V_g	:	Son denge halinde jelin hacmi (L)
H^+	:	Hidrojen iyonlarının konsantrasyonu (mol/L)
C/C_0	:	KI kalibrasyon oranı
θ	:	Kolonun hacimsel su oranını
C_s	:	İz elementin çözeltideki konsantrasyonunu (M/L^3),
q	:	Darcy hızını (L/T)
D_s	:	Hidrodinamik dispersiyon katsayısını göstermektedir (L^2/T).
α	:	Dispersivite Katsayısı

ŞEKİLLER DİZİNİ



Sekil

3.1 Manuronic asit ve guluronic asit	
3.2 Ca Aljinat Bilyelerinin Hazırlanışı	35
3.3 Deney Düzeneği	36
3.4 UV Kalibrasyon Grafiği	37
3.5 Kolona Yerleştirilmeden Önce Hazırlanan Yüzey Aktif Maddesiz Bilyeler	39
3.6 Kolona Yerleştirilmeden Önce Hazırlanan Yüzey Aktif Maddeli Bilyeler	39
4.1 Birinci Kolon İz Element Deneyi	42
4.2 İkinci Kolon İz Element Deneyi	42
4.3 Birinci Kolon pH Değişimi	43
4.4 İkinci Kolon pH Değişimi	43
4.5 Üçüncü Kolon pH Değişimi	44
4.6 Bakır Konsantrasyonun Kolon Çıkışındaki Dağılımı (kolon # 1)	46
4.7 Bakır Konsantrasyonun Kolon Çıkışındaki Dağılımı (kolon # 2)	46
4.8 Bakır Konsantrasyonun Kolon Çıkışındaki Dağılımı (kolon # 3)	47
4.9 İkinci Kolondan Deneyler Sonunda Çıkarılan Yüzey Aktif Maddesiz Bilyeler	47
4.10 Üçüncü Kolondan Deneyler Sonunda Çıkarılan Yüzey Aktif Maddeli Bilyeler	48

TABLÖLAR DİZİNİ



Tablo

2.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Önemli Farklar	6
2.2 Çeşitli Endüstrilere Ait Ağır Metal Konsantrasyonları	17
3.1 UV Kalibrasyonu	37
3.2 Paketlenme Sayısı ve Bilye Türü	38
4.1 Kolon İşletme Özellikleri ve Parametreler	40



1. GİRİŞ

Endüstrileşmenin ve nüfus artışının ortaya çıkardığı çevre kirlenmesine uygulanabilir, ekonomik ve kesin bir çözüm getirmek günümüzün önemli konuları arasındadır. Kirlenmiş çevreyi temizlemek oldukça pahalı ve kompleks tesisleri gerektiren uzun bir çalışma ile mümkündür. Bu nedenle su, toprak ve hava kaynaklarının kirlenmesini önleyici etkin tedbirlerin alınmasına çalışmak daha da önemli olmaktadır.

Metaller ve ağır metallerin teknolojik önemleri nedeniyle yüzyıllardır insanların hayatında önemli bir yeri olmuştur. Metallerin kullanımı özellikle son birkaç yüzyıldır teknolojinin de gelişmesiyle katlanarak artmaktadır. Giderek artan bu ağır metal kullanımı peşinden pek çok sorunu da beraberinde getirmektedir.

Ağır metallerin topraktan çıkarılıp, işlenip ürün haline getirilmesi sırasında sulara karışması sonucu çeşitli çevre sorunları ortaya çıkmaktadır. Özellikle çeşitli sanayilerde kullanılan ağır metal atıklarının sulara karışmasıyla sulara kalıcı toksik etkiye sahip atıksuların oluşmasına sebep olmaktadır.

Genellikle endüstriyel tesis çıkış sularının kullanım sularına verilmesi, maden yataklarının bulunduğu bölgelerden geçen yer altı sularının akarsulara karışması ve dağıtıcı boruların korezyonu kullanım suları ile içinde yüksek konsantrasyon seviyelerine ulaşan ağır metallerin beslenme zinciri içerisinde sindirimi insan sağlığını ciddi ölçülerde tehlikeye sokmaktadır. Kullanım sularındaki ağır metallerin su içinde bulundukları forma veya seçilen arıtım yöntemi için istenilen yapıya dönüştürülerek arıtımı için geleneksel arıtım yöntemleri çöktürme, flokülasyon, biyolojik arıtım ve iyon değişimi şeklinde sınıflandırılabilir.

Ağır metaller etkileri açısından üç gruba ayrılabilir; ilk grupta bulunan Zn, Cu, Ni, Se gibi biyolojik açıdan iz metaller hücre yapısında besin maddesi olarak kullanılırlar. Sınır değerleri aşıldığı zaman giderek zehirli olmaya başlarlar. Bu maddelerin bazıları nükleik asitlerle olan zararlı etkileşimleri sonucunda kanserojen etkileri oluşturabilirler. İkinci grupta yer alan As, Sb, Bi gibi metalleri ise hiçbir biyokimyasal yararlılığı ve gerekliliği bilinmeyen, zehirli ancak organizmada sınır değerleri aşılmadıkça tolere edilebilen metallerdir. son grupta yer alan Cd, Cr, Hg, Pb

gibi metaller ise yüksek toksisitesi olan elementlerdir. Kentlerde ve endüstride kullanıldıktan sonra atılan suların tümü için atıksu deyimi kullanılmaktadır.



2. LİTERATÜR ÖZETİ VE TEMEL PROSESLER

2.1. Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon, bir yüzey veya arakesit üzerinde maddenin birikimi ve derişiminin artmasıdır. Bu ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya başka bir sıvı arasında olabilir. Yüzeyde tutulan maddeye adsorplanan (adsorbat), yüzeyinde tutulan maddeye de adsorban (adsorbant) denir. Su ve atıksu işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyonudur. Çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikme ve dağılması adsorbat ve çözücünün çekim kuvvetine bağlıdır. Polar olmayan moleküllerdeki meyil ara yüzeylere doğrudur, bunun sonucu çözücünün yüzey gerilimi azalır ve tutucu yüzey ıslanır. Maddelerin sulu çözeltilerden adsorbantlar tarafından adsorpsiyon hızı bu prosesin su kalite kontrolü için uygulanmasında önemli bir faktördür. Adsorpsiyon prosesinin en önemli unsuru olan adsorbantlar, çok çeşitlilik göstermektedir. Bu adsorbantlar, aktif karbon gibi çok bilinen ve kullanılan adsorbantlar yanında gittikçe kullanımı artan endüstriyel yan ürünleri de içersine alan geniş bir çeşitlilik göstermektedir.

Kirleticilerin, çözeltiden gözenekli adsorbantlar tarafından adsorpsiyonunda ardışık üç aşama önem taşımaktadır. İlk aşamada kirletici, çözelti içinden katı yüzeye taşınır buna film difüzyon denir. İkinci aşamada kirletici, yüzeydeki bağlanma noktalarına sınır tabakasını difüzyon ile geçerek taşınır buna gözenek difüzyonu denir. Üçüncü aşamada gözenek ve kapiler yüzeylerine bağlanma meydana gelir. Eğer adsorpsiyon hızlandırılmak istenirse en yavaş ilerleyen difüzyonla taşınımı hızlandırmak üzere çözelti karıştırılarak sınır tabaka kalınlığı azalır. Ancak bu karıştırma gözeneklerdeki difüzyonu hızlandırmaz. Sorpsiyon, organik maddenin adsorban üzerindeki mekanizmasını tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Sorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olduğunda denge gerçekleşir.

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından kaynaklanır. Verilen çözücü-sıvı-katı sistemi veya bunların kombinasyonu için bir sıvıdan katı üzerine adsorpsiyon iki karakteristik özellikten biri sonucunda oluşur. Adsorpsiyon için öncelikli etkili kuvvet çözücüye bağlı olarak sıvının çözücü sevmeyen karakterinin veya sıvının katıya olan yüksek eğiliminin bir sonucu olabilmektedir. Su ve atıksu arıtımında bu iki kuvvetin ortak etkisi gözlenir. Adsorpsiyonun bu iki sebebi bir çok faktörden etkilenir.

Çözünmüş maddenin çözünürlük derecesi, iki etkili kuvvetin ilkinin şiddetinin belirlenmesinde en belirleyici faktördür. Madde çözücü sistemini ne kadar çok severse adsorbe edilmesi o kadar güçtür. Bunun tersi olarak madde suyu sevmiyorsa o kadar iyi adsorbe edilecektir. Adsorpsiyon için ikinci etkili kuvvet sıvının katıya olan belli bir eğilimi sonucu oluşur. Bu kuvvetlerden yola çıkarak adsorpsiyon tiplerine varılır. Bu tiplerin belirlenmesinde etkili olan etkenler, sıvının adsorbanta doğru elektriksel çekimi, Van Der Waals çekimi ve kimyasal yapıdır.

2.2. Adsorpsiyon Tipleri

Adsorpsiyon olayı incelenerek başlıca iki tip adsorpsiyon olduğu sonucuna varılmıştır. Birinci tip adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon, ikinci tip adsorpsiyon ise kimyasal adsorpsiyondur [Şengil, 2000].

2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorplanmada, adsorplanmış moleküllerin adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, gaz molekülleri arasında yer alan van der waals kuvvetleri cinsindendir. Bu tip reaksiyonu birçok madde, düşük sıcaklıklarda gösterir. Bu kuvvetler seçimsel olup adsorbanın bütün yüzeyini ilgilendirir. Fiziksel adsorpsiyonun ısısı düşük olup en fazla 10 kkal/mol civarındadır. Adsorplanma sırasında yayılan bu ısılar, gazların sıvılaşıma ısılarına yakın değerdedir. Fiziksel adsorplanma ısılarının ölçülmesiyle yüzey alanları ve yüzeyin gözeneklilik derecesinin hesaplanması mümkün olabilmektedir.

Adsorplanan moleküller birden fazla molekül kalınlığındadır. Fiziksel adsorpsiyon halinde bir denge vardır, olay çift yönlüdür. Basınç azaldığında adsorpsiyon tersine döner.

2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri yada atomların arasındaki bir reaksiyondan ileri gelir. Adsorbe olan moleküller yüzeyde valans kuvvetleri tarafından tutulmaktadır ve bu kuvvetler fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden çok fazladır.

Kimyasal adsorpsiyon olayı çok nadir olur ve adsorplanma sonunda yayılan ısılar da fiziksel adsorplanma ısılarına göre çok daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyon ısısı 10 kkal/mol'den fazladır ve bir bağ oluşum enerjisi seviyesindedir. Adsorpsiyon tek tabakalıdır ve yüzeyde moleküllerin bağlandığı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Ayrıca adsorpsiyon katının bütün yüzeyini değil aktif merkez denilen merkezlerde kendini gösterir. Kimyasal adsorpsiyon tersinir değildir ve ancak yüksek sıcaklıklara ısıtma ile molekül ayrılması sağlanır.

Katılarda adsorplama, adsorban ile adsorplanan maddenin yapısına, adsorplanan maddenin konsantrasyonuna bağlıdır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon bazı şartlar altında aynı anda meydana gelebilir ve aralarında kesin bir sınır yoktur.

Genellikle adsorpsiyon seçimsel bir olay olup, adsorban tarafından bazı maddeler az bazı maddeler çok adsorplanır. Adsorpsiyon hızlı bir olaydır ve sadece adsorbanın yüzey alanına değil, adsorbanın kimyasal tabiatına ve geçmiş olduğu işlemlere bağlıdır.

Tablo 2.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Önemli Farklar

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbant	Bütün Katılar	Bazı Katılar
Adsorbat	Çözünmüş Maddeler Kritik sıcaklık altında Bütün gazlar	Çözünmüş maddeler Bazı Kimyasal reaktif Gazlar
Sıcaklık Sınırı	Düşük Sıcaklık	Yüksek Sıcaklık
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Hız (Aktivasyon Enerjisi)	Çok Hızlı	Aktif Olmayan, Düşük Aktif Olan, Yüksek
Geri Dönüşüm Hızı (Desorbsiyon)	Yüksek Geri Dönüşüm	Geri Dönüşümsüz
Önem	Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutunun Tayini İçin	Yüzey- Reaksiyon Kinetiklerinin İfadesi Aktif Merkez Alanının Tayini İçin

2.3. Çözeltilerde Adsorpsiyon

Bir çözeltide çözünmüş maddenin adsorpsiyonu yüzey gerilimindeki farklılıktan ve elektrostatik kuvvetlerden meydana gelir.

Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyonda yüzey gerilimini azaltan cisimlerin sınır yüzeyindeki konsantrasyon sıvı içindekinden daha fazladır. Bu olay sonucunda adsorpsiyon olur. Yüzey gerilimini arttıran cisimlerin sınır

yüzeyindeki konsantrasyonu sıvı içindekinden daha düşüktür. Bu durumda da desorpsiyon olur.

Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyonda şu özellikler görülür.

- Adsorplanan madde miktarı, çözünen maddenin miktarına bağlıdır.
- Adsorpsiyon iki yönlüdür. Kimyasal adsorpsiyon tek yönlü olur.
- Bir madde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüde, yüksek yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha az adsorplanır.

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda farklı kimyasal yapıda iki faz birbiri ile temasta bulunursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu fark ara yüzeyin bir tarafını pozitif diğer tarafını negatif yükleyerek yük ayırması oluşturur.

Çözelti içinde iyonlarla solid yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel şekilde yapısını tayin eder [Şengil, 2000].

2.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon işlemine etki eden çeşitli faktörler adsorbatın yapısı, adsorbantın yüzey alanı, adsorbantın parçacık boyutu, sıcaklık, ortamın pH değeridir.

Adsorbantın Yapısı: Çözeltiden adsorpsiyon olayında en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla, bu maddenin adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük–adsorpsiyon ilişkisine bağlı olarak belirtilen etkiler, adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorbat – çözelti bağının kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyükse adsorbat- çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. Su ve atıksuyun bileşiklerinin çoğu iyonik halde bulunur veya bulunma potansiyeline sahiptir. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere

ulaştığı görülmektedir. Kompleks türler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Adsorbatın adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesinde genel bir kural, polar bir madde daha polar olan bir fazı tercih eder. Başka bir ifadeyle, polar bir madde polar bir adsorbant tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinde daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir.

Adsorbantın Yüzey Alanı: Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır, yani adsorpsiyonun miktarı belli bir yüzey alanıyla orantılıdır. Belirli yüzey alanı, adsorpsiyona olanak veren toplam yüzey alanının bir parçası olarak tanımlanmaktadır. Dolayısıyla adsorpsiyon miktarı, katı adsorbantın birim yüzey ağırlığı ile yani iyi bölünmüş ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbantın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbantın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbantın yüzeyi genişledikçe adsorplanan miktar da artar.

Adsorbantın Parçacık Boyutu: Parçacık boyutunun azalması ile adsorplanma kapasitesinin arttığı belirtilmiştir.

Sıcaklık: Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir etken olup adsorpsiyonunda tipini karakterize eder. Adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermiktir ve adsorpsiyon miktarı genellikle azalan sıcaklıkla artış gösterir. Sıcaklıktaki küçük değişiklikler adsorpsiyon prosesini belirgin bir derecede etkilemez. Adsorpsiyon endotermik olduğunda sıcaklığın artması, adsorplanan madde miktarını artırır. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının artması adsorplanan türün çözünmemesine, gözenek yapısındaki değişmelere, adsorbatın partiküller arası difüzyon hızının artmasına bağlıdır.

Ortamın pH Değeri: Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'sı bir veya birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen ve hidroksil iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olması dolayısıyla diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenmektedir. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonu etkilemekte ve pH da iyonlaşma derecesini yönetmesi dolayısıyla adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanma kapasiteleri yüksektir. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli olurken, anyonik

iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek yaklaşık olarak % 100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile atmaktadır.

Karıştırma: Karıştırma adsorbat ile adsorbanın temas etmesini sağlar. Belli bir karıştırma sonunda adsorplanan madde ile çözücüdeki madde arasında denge kurulur. Karıştırmaya devam etmekle adsorpsiyon artmaz. Adsorpsiyon dengesinin kurulması adsorbatın ve adsorbanın türüne bağlıdır.

2.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorbanın teorik adsorpsiyon kapasitesi özel bir kirlenme için adsorpsiyon izotermi hesaplanarak hesaplanır.

Bir maddenin bir fazdan diğerinin yüzeyine adsorpsiyonu bir, sistemde bu maddenin iki faz arasında dağılımı şeklindedir. Böylece sistem dengeye ulaşır. Dağılım oranı, adsorpsiyon sisteminde dengenin durumunun bir ölçüsüdür. Sabit sıcaklıkta adsorbant tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyon arasındaki bağıntıya Adsorpsiyon İzotermi denir.

Deneyisel verilerin tanımlandığı eşitlikler Freundlich, Langumuir, Branuer-Emmet-Teller (BET izotermi) tarafından geliştirilmiştir. Bunlardan Freundlich izotermi, suda ve atıksuyun işlenmesinde kullanılan adsorbanların adsorpsiyon karakteristiklerini tanımlamak için daha sıkça kullanılır [Keskinler, 1994].

2.5.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Belli miktarda adsorbant tarafından adsorplanan madde miktarı başlangıçta hızla artar ve daha sonra adsorbant yüzeyinin doymuşluğa ulaşması ile daha yavaş artış gösterir. Başka bir ifadeyle belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan gaz miktarı, basınçla hızlı bir şekilde artış gösterir ve daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleriyle doymasıyla daha yavaş artış gösterir. Freundlich tarafından şu bağıntı önerilmiştir.

$$X/m=kP^n$$

(2.1)

Burada;

X : m gram adsorban tarafından adsorplanan adsorbat miktarı

P : Adsorplanan gazın kısmi basıncı

k ve n : Adsorbana, adsorplanan madde ve sıcaklığa bağlı sabitlerdir.

k ve n' i bulmak için (2.1) denkleminin logaritması alınır ve;

$$\log(x/m) = \log k + n \log P \quad (2.2)$$

eşitliği elde edilir. $\log (x/m)$ ile $\log P$ arasındaki grafik çizilir ve bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi n' e , ordinatı kestiği nokta ise $\log k'$ ya eşittir. Freundlich izotermi I.tip izotermi açıklar fakat adsorplanan maddenin bir limite erişmesi olayını açıklayamaz.

2.5.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Birçok durumda ve özellikle kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılır. x/m oranı öyle bir limite gelir ki bu bütün katı yüzeyinin adsorplanan maddenin bir monomoleküler tabaka oluşturmaya karşılık gelir. Langmuir yüzeydeki kimyasal adsorplanmanın tek moleküllü tabaka halinde olduğunu ve yüzeydeki dinamik denge halini göz önüne alarak, Langmuir İzotermi üretilmiştir. Langmuir denklemi

$$P/(X/m) = 1/KX_m + (1/X_m)P \quad (2.3)$$

Eşitliği ile verilir. Burada

P : dengede iken gazın basıncı

X/m : m gram adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı

X_m : adsorbe olan maddenin maksimum miktarı ile ilgili olan sabit

K : adsorbe olan maddenin bağlanma enerjisi ile ilgili olan sabit

K ve b sabitlerini bulmak için $P/(x/m)$ ile P arasında grafik çizilir ve bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi $1/X_m$ ' e, ordinatı kestiği nokta $1/KX_m$ e eşittir. Langmiur I. ve II. İzotermi açıklar. Langmiur denklemi çözeltilere uygulandığında olumlu sonuçlar vermektedir. Çözeltilere uygulanması halinde langmiur denklemi

$$C/(x/m) = 1/KX_m + (1/X_m)C \quad (2.4)$$

şeklinde yazılır.

2.5.3. BET Adsorpsiyon İzotermi

BET adsorpsiyon modelinde çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleştiği kabul edilir. İlk adsorplanan molekül tabakası üzerinde farklı moleküler tabakaların oluştuğu düşünülür. Her bir adsorplanan tabaka Langmuir modelindeki tek tabaka olarak değerlendirilir. Bu izotermde her bir tabaka kondenzasyon enerjileri ve buharlaşma – yoğunlaşma sabitlerinin oranları sabit olduğu kabul edilerek, matematiksel-istatistik yöntemler yardımıyla BET denklemi elde edilir. Bu denklem

$$P / V(P_0-P) = 1/V_m.c + (c-1).P/V_m.c.P_0 \quad (2.5)$$

Bağıntısıyla verilir. Burada

V : P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart koşullara göre hesaplanmış hacmi

P_0 : T sıcaklığında adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı

V_m : Yüzey bir unimoleküler tabaka tarafından kaplandığında adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri

c : Verilen herhangi bir sıcaklıkta bir sabit olup yaklaşık olarak şöyledir.

$$c = e^{(E_1 - E_2)/RT} \quad (2.6)$$

E_1 : Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı

E_2 : Gazın sıvılaşma ısısı

P/P_0 ile $P/V(P_0 - P)$ arasındaki grafik çizilirse bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi $(c-1)/V_m c$ ' ye , ordinatı kestiği nokta $1/V_m c$ ' ye eşittir. Bu iki eşitlikten V_m



, V_m ' den de spesifik yüzey alanı bulunur. BET izotermi II. ve III. tip izoterm olarak açıklar.

2.5.4. Temkin İzotermi

Adsorpsiyon izotermlerinden bir diğeri olan Temkin izotermi adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri göz önüne alan bir izotermidir. Tabaka içerisindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorbatların etkileşimlerinin etkilediği alanlardan dolayı lineer olarak azalacaktır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q_e = (RT/b) \ln(a_T C_e) \quad (2.7)$$

bu eşitlik lineerleştirilir ve bu eşitlikte $(RT)/b = B$ şeklinde tanımlanırsa

$$q_e = K_1 \ln(a_T) + K_1 \ln(C_e) \quad (2.8)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte R gaz sabiti, T sıcaklık ve a_T Toth sabiti (dm^3/g)dir. Deneysel adsorpsiyon verileri ikinci eşitliğe göre analiz edilirse diğeri bir ifade ile q_e , $\ln(C_e)$ 'ye göre grafiğe geçirilirse elde edilen doğrudan a_T ve K_T sabitleri belirlenir.

2.6. Atıksu Arıtımında Adsorpsiyonun Yeri

Yeryüzünde su kaynakları kısıtlı olduğundan, suyun insan hayatındaki önemi çok büyüktür. Bu nedenle kullanılmış suların tekrar kullanımı söz konusu olmaktadır. Su arıtımının genel amacı insanların kullanması için kimyasal ve bakteriyolojik açıdan temiz suyu elde etmektir.

Su ve atıksuda, erimiş halde bulunan ve biyolojik çürüme olasılığı az çeşitli kokulu, doğal ve yapay organik hidrokarbonlu maddeler, adsorban ve adsorplanan arasındaki elektrostatik ve yüzey aktif güçlerin sayesinde adsorbanın ara yüzeyinde birirmektedirler. Adsorban madde olarak en yaygın kullanılan madde aktif karbondur. Toz veya granül halinde, kesikli veya sürekli – dinamik sistemlerde aktif karbon yüze tutunma açısından en yüksek arıtma performansı sağlamaktadır.

Adsorpsiyon işlemi, su arıtımında çözünmüş halde tat ve kokuya sebep veren klorlu-hidrokarbon bileşikleri ve bazı ağır metallerin giderimi ve atıksu arıtımında çürümeyen biyolojik atıkların, yüzey aktif maddelerin, tarım ilaçları ve bazı zehirli metal iyonları gibi atıkların giderimi için uygulanmaktadır.

Adsorpsiyonun pratik uygulama alanları ; içme suyu arıtımı (tat ve koku giderimi için), sanayi ve evsel atıksu arıtımı, deterjan, gıda, meşrubat, fenol, petrokimya, hidroksil türevleri ve klorlu hidrokarbonlu atıksular olarak verilebilir [Sağ, 1993].

2.7. Ağır Metaller Ve Özellikleri

Cu, Zn, Cr, Cd, Ni, Fe, Pb, Hg, Ag ve Mn başlıca ağır metallerdir. Bu iyonlar içerisinde suyun tadını etkileyen Cu, oksitleyici bileşikleri ile bulanıklık veren Mn ve Fe en kirlетici olanlarıdır.

2.7.1. Bakır

Doğal sularda pek bulunmayan bakırın içme sularındaki maksimum konsantrasyon sınırı 1 mg/L dir. Buna rağmen bazı kuyu sularında 3 mg/L ye kadar yükseldiği tespit edilmiştir.

Bu iyonun kirliliği daha ziyade endüstriyel atık suların yüzey sularına desarj edilmesi ile ortaya çıkar. Bunun nedeni ise bakırın asidik ortamda korozyona uğramasıdır. Bu durumda sular kalsit yataklarına verilerek nötralize edilir. Böylece hem korozif şartlar ortadan kalkar, hem de bakır iyonları elimine edilmiş olur. Esas olarak tel ve pirinç alaşımı yapımında kullanılan bakır, diğer birçok metallerle beraber çok sayıdaki değişik alaşımların yapısına girer. Bakır sülfat şeklindeki bakır ayrıca fungusit olarak kullanılır. Bunun dışında , sığır ve tavuk rasyonlarında bakır (250 ppm'e kadar) katkı maddesi olarak kullanılır. Bu sebeple, domuz gübresindeki bakır miktarı 750 ppm'e kadar yükselmektedir.

Topraktaki bakır derişimi genellikle 5 ile 50 ppm arasında değişir. Bu değerlerin üstündeki bakır derişimleri toprağın kil ve organik madde içeriğine bağlı olarak demir noksanlığına yol açabilmektedir. Aynı şekilde bakır ile çinko arasında da bir antagonizm mevcuttur. Bakır, bitkilerin molibden almalarını engellediği gibi,

toprakta fazla miktarda bulunması da bakır noksanlığına neden olabilmektedir. Uygun bir bitki beslenmesi için bakır-molibden dengesi büyük önem taşır. Bitkilerin kuru madde değeri üzerinde bakır derişimleri 3 ile 30 ppm arasındadır. Bu değerlerin üzerindeki bakır düzeyleri bir çok bitkide toksik etkiye neden olabilir. Yüksek bakır seviyesi toprak mikroorganizmaları üzerinde de toksik etki yapabilir. Bordo bulamacı olarak bilinen bakır sülfat bileşğinin ve kümes hayvanları ile domuz ahırlarından kaynaklanan organik gübrelerin sürekli şekilde verildiğı alanlarda yüksek bakır derişimlerine rastlanmaktadır. Bu durum soncunda ortamda bulunan bakır, organik maddenin parçalanmasını önemli ölçüde geriletebilir. Kanalizasyon atıklarının tarım yapılan arazilere uygulanmasında değışik metallerin toksisitesinin oransal göstergesi olarak, Çinko ekivalen faktörü ortaya atılmıştır. Genel bir ifade olarak ; bakır çinkonun iki misli, nikel ise çinkonun 8 misli daha toksiktir. Bu nedenle çinko ekivalen faktörü aşağıdaki gibi yazılır.

$$\text{Çinko faktörü (ppm)} = 1 \times \text{ppm} + 2 \times \text{ppm Bakır} + 8 \times \text{ppm Nikel} \quad (2.9)$$

Bu faktör kaba olarak oransal toksikliğın bir göstergesi olmasına karşın, toprak organik maddesi, topraktaki fosfat seviyesi ve pH gibi önemli faktörler ile etkilenebilmektedir.

Toprak çözeltisindeki 0.1 ppm'den fazla bakır derişimi, bitki gelişimini engellemektedir. Topraktaki normal bakır derişimi ise, 20 ppm civarındadır. insanların içme sularındaki bakır derişimi ise 1 ppm i aşmamalıdır. Özellikle koyunlar bakıra karşı çok duyarlıdırlar. Rasyonlarında 20 ppm den fazla bakır bulunması, toksik etki yapmaktadır [Gray, 1992].

2.7.2. Çinko

Çinko için içme sularında bulunabilme ikincil standardı 5mg/L olmasına karşılık doğal sularda 2-1200 µg/L, içme sularında ise 3-2000 µg/L konsantrasyonlarında bulunabilmektedir. Çinko açık mavimsi beyaz renktedir. Çinko geleneksel bir metot olan pH ayarlaması ile, alkali ortamlardan Zn(OH)_2 olarak çöktürölmek suretiyle etkili bir şekilde ayrılabilir. Fakat bu işleme daha çok birden

fazla metalin ayrılmasını gerektiren; yani çinkonun yanında başka metallerin de çökebileceği kollektif ayırmanın yapılmak istendiği durumlarda başvurulur.

2.7.3. Krom

Kroma endüstrinin hemen her dalında rastlanır. Isı değıştircilerinde korozyon inhibitörü olarak, soğutma sularında pompaları korumak için bir çok alaşımın yapısında ve metal kaplamada, tekstil boyalarında ve tekstil endüstrisinde krom bileşiklerine çok rastlanır. Kromun doğal sularda bulunabilirliği krom(III) oksitlerinin çok az çözünürlüğü nedeni ile sınırlıdır. Bu metalin kirliliği daha ziyade endüstriyel atık suların alıcı ortamlara verilmesinden ileri gelir ve sulu ortamlardaki kimyası esas itibarı ile Cr(III) katyonu, Cr(VI) anyonu üzerinde kuruludur.

2.7.4. Kadmiyum

Kadmiyumun içme sularında bulunabilirliği 0.01 mg/L ile sınırlandırılmıştır. Kadmiyum kirliliği jeolojik kaynaklardan değil, başta kaplama olmak üzere, atıksuların alıcı ortamlara deşarj edilmesi sonucunda meydana gelmektedir.

2.8. Ağır Metal Kaynakları

Ağır metal kirliliği kaynakları insan faaliyetleri dahil pek çok kaynağın ortak etkisi sonunda meydana gelmekte ve aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir.

- Madencilik suları
- Evsel sular
- Atmosferik kaynaklar
- Endüstriyel atıksular

Demir, bakır, çinko, krom, gümüş, altın ve uranyum gibi metalleri içeren cevherlerin topraktan çıkarılması, temizlenmesi öğütülmesi ve saflaştırılması sırasında atık sular oluşur. En fazla kirlilik ve zehirlilik potansiyeline sahip atık su kaynağı is çeşitli endüstrilerden gelen atık sulardır [Gurham, 1991].

2.8.1. Maden Endüstrisi

Kömür ve diğer maden ocaklarının çalıştırılabilmesi için maderden çıkarılarak atılması gereken asidik maden drenajları yüksek derişimlerde Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Fe^{+2} düşük derişimlerde Al^{+3} , Mn^{+2} ve diğer ağır metal iyonlarını içerir. Bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş, altın, uranyum gibi metalleri içeren cevherlerin ve saflaştırılması esnasında suya karışarak kirlilik oluşturlar.

2.8.2. Metal Endüstrisi

Başta demir çelik endüstrisi olmak üzere bakır, krom, çinko endüstrileri çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde oldukça fazla su kullanılır ve atıksuda bu metal iyonlarını içermektedir.

2.8.3. Sanayi Kuruluşları

En çok kirlilik ve zehirlilik potansiyeline sahip bu grupta başta metal makine ve boya endüstrileri atık suları yer almaktadır. Bu endüstriden gelen ve ham yüzey sularına karışan atıksular içerdikleri yüksek derişimlerde ağır metallerin yanı sıra, organizma besleyici fosfatlar, BOİ'yi yükseltici keton, hidrokarbon, yüzey aktif maddeler, süspanse maddeler, yağlar içerirler. Aşağıdaki tabloda bazı endüstrilere ait ağır metal konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 2.2. Çeşitli endüstrilere ait ağır metal konsantrasyonları (µg/L)

Endüstri	Cu	Cr	Ni	Zn	Cd
Süt	150	150	70	460	11
Yağ	220	210	280	3890	6
Balık ürün.	240	230	140	1590	14
Ekmek	150	330	430	280	2
Çeş. Gıda	350	150	110	1100	6
Bira	4120	60	40	470	5
Meşrubat	2040	180	220	2990	3
Dondurma	2700	50	110	780	31
Tekstil Boya	37	820	250	500	30
Kürk işleme	7040	20140	740	1730	115
Ç.kimyasal	160	280	100	800	27
Ç.yıkama	1700	1220	100	1750	134
Ara yıkama	180	140	190	920	18

2.9. Ağır Metal İyonlarının Toksik Özellikleri

Ağır metallerin fizyolojik ve toksik etkileri genellikle onların serbest iyonlar halinde olmalarından kaynaklanmaktadır. Zehir etkisine sahip ağır metaller kolaylıkla besin zincirine girerek canlılarda artan yoğunluklarda birikebilmeleri nedeniyle diğer kimyasal kirleticiler arasında ön plana çıkmaktadır.

Ağır metallerin meydana getirdiği bazı sağlık problemleri şunlardır; kan hücrelerinde, sinir sisteminde, böbreklerde, embriyoda ve akciğerde olumsuz toksik etkileri vardır. Ağır metaller, kirletmiş olduğu suların kendiliğinden temizlenmesini önlediği gibi tarımsal açıdan da sulamada bazı sınırlamalar getirmektedir. Bu zararlı etkileri göz önüne alındığında ağır metal iyonlarının bulunduğu ortamlardan uzaklaştırılmaları önem kazanmaktadır [Patterson, 1991].

2.10. Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Başlıca ağır metal giderim teknikleri aşağıda verilmiştir.

1. Koagülasyon, çöktürme, kompleks yaparak çöktürme
2. Sementasyon
3. Elektrolitik geri kazanma
4. Solvent ekstraksiyonu
5. Sıvı membranlar
6. Ters osmoz
7. Şarjlı membran ultrafiltrasyonu
8. Ozonla muamele
9. Flotasyon
10. Aktif karbonla muamele
11. İyon değiştirme
12. Evaporatif geri kazanma
13. Elektrodializ

2.10.1. Çöktürme, Koagülasyon ve Kompleks Yapararak Çöktürme

Çöktürme, atıksulardan ağır metallerin giderilmesinde bugüne kadar kullanılan en yaygın yöntemdir. Metaller farklı pH değerlerinde çöküyorlar; o halde optimum pH seçilerek birkaç ağır metal ihtiva eden atıksu bu metallerden arındırılabilir. Eğer ortamda kompleks yapıcı madde varsa, bu durumda çökeltme engellenebilir. Bunun için organiklerle kompleks yapmış ağır metallerin, ilk önce bu kompleks yapıdan kurtarılmaları veya serbest hale getirilmeleri gerekir. Serbest hale gelen metal daha sonra çökeltme ile atık sudan kolaylıkla ayrılabilir. Bu kompleks yapıyı bozmak için mevcut metotlar arasından daha çok klor ve ozonla muamele tercih edilmektedir.

Çökeltme sürekli veya yarı sürekli olabilir. Yarı sürekli çökeltme az miktardaki atık suların veya değişken karakterli akımların olması durumunda uygun olmaktadır. Büyük veya oldukça üniform atıksuların arıtma işlemlerinde ise sürekli sistem tercih edilmektedir. pH ayarlaması neticesinde oluşacak çökelti, genellikle sedimantasyon yolu ile sıvı fazdan ayrılır. Bununla beraber küçük boyutlu katıları atık sudan

ayrılabilmek için filtrasyon gerekebilir. Böyle durumlarda polielektrolitler kullanılarak çökelme hızı önemli derecede artırılabilir.

Ortaya çıkan çamurun suyu bazı alanlarda çamur kurutma yataklarında giderilmesine karşılık; diğer alanlarda santrifüjleme veya filtrasyon ile giderilmektedir. Bazen, metallerin sözü edilen çamurlardan geri kazanılmaları mümkün olsa bile çoğu zaman geri kazanma işlemlerinin ekonomik olmaması nedeniyle bu yola gidilmemektedir.

Kireç, demir(III)klorür, alum yalnız veya birlikte çöktürücü koagulant olarak su arıtma işlemlerinde kullanılır. Bu koagulantların tipik uygulama dozajları demir(III)klorür için 40 mg/L, kireç için 415mg/L, alum için 220 mg/L 'dir. Metallerin çoğu çökelme ve sedimentasyon ile kolaylıkla ayrılabilir. Bununla beraber, kullanılan koagulanta bağlı olarak farklı neticeler elde edilir. Örneğin, demir(III)klorür civa iyonlarını gidermede kireç veya alümdan çok daha etkilidir. Alum ise nikel ve çinkoyu gidermede çok etkili olmasına karşılık, kurşunu ancak %91 oranında giderebilir.

Ağır metaller poliasitler ile suda çözünebilen kompleksler oluştururlar bir polibazın ilavesi durumunda ise suda çözünmeyen komplekslere dönüştürler. Metaller, kompleks çökeleğin mineral asitleri ile liç edilmesi suretiyle geri kazanılır. Bu ekstraksiyon esnasında polimer kayıpları genellikle minimum olurken poliasit ve polibaz da yeniden kullanılabilir [Sağ, 1993].

2.10.2. Sementasyon

Sementasyon, kısaca kimyasal olarak yer değiştirme veya bir metalin diğer bir metal yerine geçmesi olarak değerlendirilebilir. Bakır, civa ve gümüş bu teknik ile atık sulardan geri kazanılan başlıca metallerdir. Sementasyon sadece metallerin ayrılması için değil Cr^{6+} nın Cr^{3+} e indirgenmesi için de uygun bulunmaktadır.

Çözünmüş metal ihtiva eden çözelti çok aktif bir metal ile temasta olduğu zaman, çözünmüş metal iyonları elektrokimyasal olarak aktif metal üzerinde metalik hale indirgenirken; buna karşılık çok aktif olan metalin bir kısmı da iyon halinde çözeltiye geçer. Metaller arasında elektromotor kuvvet (E.M.K) ne kadar büyük ise,



sulu fazdaki sementasyon işlemi o kadar hızlı yürür ve az aktif olan metal çok saf bir şekilde elde edilir. sementasyon işlemine bir örnek olarak bakırın demir üzerine metalik hale indirgenmesi verilebilir. Sementasyon, çeşitli metal kirleticileri ihtiva eden küçük ölçekli atık suların arıtma işlemlerine tatbik edilebilir. Büyük ölçekli atık suların arıtma işlemlerine tatbik edilebilir. Büyük ölçekli atık suların arıtma işlemi çok uzun zaman gerektirdiği için, sementasyon işlemi avantajlı olmaktan çıkmaktadır [Sağ, 1993].

2.10.3. Elektrolitik Olarak Geri Kazanma

Elektrolitik arıtma arıtma teknikleri atık suların arıtılma işlemlerinde en çok istifade edilen tekniklerden biridir. Bu teknik ile siyanürler yok edilir, krom indirgenir ve metaller çok saf bir şekilde geri kazanılır. Elektrolitik prosesler, yüksek konsantrasyonda metal ihtiva eden atık suların arıtılma işlemlerinde yaygın olarak kullanılmasına karşılık, düz elektrodlar ile yapılan geleneksel elektrolizle çok düşük verim elde edildiğinden dolayı seyreltik atık suların arıtılma işlemlerinde kullanılmaları pek uygun bulunmamaktadır. Çünkü, seyreltik sulu çözeltilerin çok yüksek elektrik direncine sahip olmaları nedeniyle bu yöntemle arıtılmaları çok pahalıya mal olmaktadır. Elektrolitik proseslerden, hem pek çok metal kirletici içeren kaplamacılık ve asitli maden işletme atıksularının arıtılmasında, hem de fotoğrafçılık işlemlerinden gelen atıksulardan gümüşün geri kazanılmasında da istifade edilmektedir [Sağ, 1993].

2.10.4. Elektrodializ

Elektrodializ bir membran prosesi olup, elektrik alan etkisiyle iyonik kirleticileri konsantre etmesine veya gidermesine karşılık, daha çok tuzlu sulardan içilebilir su elde edilmesindeki uygulaması ile tanınır. Elektrodializ işleminden yüksek verim elde etmek için, anahtar görevi gören anyon veya katyon seçici membranın çok ince olması gerekir. Bu proseste, besleme membranın bir tarafındaki bölmeye alınır ve uygun bir doğru akım voltajı tesiri ile anyonların veya katyonların membran içerisinden diğer taraftaki bölmeye göç etmeleri sağlanır. Böylece anyon seçici membran ile katyonların, katyon seçici membran ile de anyonların membran içersinden geçişleri engellenerek atık su istenmeyen katyonlardan veya anyonlardan temizlenir.

2.10.5. Solvent Ekstraksiyonu



Sıvı-sıvı ekstraksiyonu olarak da bilinen solvent ekstraksiyonu, kimyasal proses endüstrilerinin temel birim işlemlerinden biridir. Buna karşılık, ancak 1960'lı yıllardan sonra atık suların arıtma işlemlerinde kabul görmeye başlamıştır. Metallerin ekstraksiyonu esnasında sulu çözelti önce ağır metal iyonları ile tercihli olarak birleşen inorganik reaktif ile temas ettirilir; daha sonra ağır metal-organik bileşiği organik fazda çözünebilen şekline dönüştürülür. Solvent formülasyonu su ile karışmadığı için, fazlar temas işleminden sonra kolaylıkla ayrılabilir. Bundan sonra metal organik fazdan sıyrılır ve geleneksel metotlarla geri kazanılabileceği suda çözülebilir formuna konsantre edilir. Kullanılan solvent, çok kez taşıyıcı solvent ve taşıyıcı solventte çözülmüş ekstraktanttan ibarettir. Çünkü, ekstraktantların bir kısmı çok vizkoz olduğu için taşıyıcı solvent ile vizkozitelerinin düşürülmesi kaçınılmaz olmaktadır. Bazen modifier denilen üçüncü bir komponent katarak tuz çökeltmesinin veya üçüncü bir fazın oluşumunun engellenmesi gerekebilmektedir. Pek çok ekstraktant hayli seçicidir. Örneğin LIX 34'un bakıra karşı büyük ilgisi vardır ve modifier kullanılmaksızın bakırı ekstrakte eder. Taşıyıcı solventlere örnek olarak Solvesso 100, Chevron 3 ve Norpar 12 gibi ticari isimler ile bilinen kerosen verilebilir.

2.10.6. Sıvı Membranlar

Sıvı membranlar esasen su ile karışmayan emülzyonlar olup; hidrokarbon solvent, yüzey aktif madde ve aditif karışımından meydana gelen yağ fazı olarak da değerlendirilebilirler. Bunun yanında, atık sulardan ekstrakte edilen kirletici maddelerin sıyırma işlemlerinin yapılabilmesi için, uygun reaktif içerikli sulu çözelti damlacıklarını da kuşatmış haldedirler.

Sıvı membranlar pek çok hususta solvent ekstraksiyonuna benzemesine karşılık, ekstraksiyon ve sıyırma işlemlerini tek kademede birleştirdiği için solvent ekstraksiyonundan farklı olmaktadır. Eğer ayrılacak kirleticiler yağ fazında yeterince çözülmüyorsa, transfer işlemini kolaylaştırmak için uygun bir iyon taşıyıcı veya ekstraktant da ihtiva etmek durumundadır. Bu prosesin, ağır metaller, NH_4^+ ve bir çok organik bileşiğin atıksulardan giderilmesinde başarılı olduğu kabul edilmektedir [Kondo, 1979].

2.10.7. Ters Ozmoz

Ters ozmoz, yüksek basınç ve yarı geçirgen membran vasıtası ile kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırıldığı bir proses olarak tanımlanabilir. Bu proses esasen bir konsantrasyon tekniği olup, daha çok konsantrenin yeniden kullanılacağı durumlarda tercih edilmektedir.

Ters ozmoz ile ultrafiltrasyon birbirine benzer ve aralarında çok keskin bir fark bulunmaz. Bununla beraber, ultrafiltrasyon katıları şekil ve boyutlarına göre ayıran fiziksel; ters ozmoz ise membran çözelti etkileşimleri sonucu verimliliğin belirlendiği fizikokimyasal bir proses olarak değerlendirilebilir.

2.10.8. Şarjlı Membran Ultrafiltrasyonu

Şarjlı membran ultrafiltrasyonunda, yüksek su geçişi sağlayan ve ağır metalleri mükemmel bir şekilde geri iten negatif yüklü membranlar kullanılır. Şarjlı membran ile ağır metallerin veya iyonik katıların ayrılması, metaller veya iyoniklerin membran üzerindeki sabit şarj grupları tarafından geri itilmesi esasına dayanır. Şarjlı membran ultrafiltrasyonu, asitli madencilik, kağıt endüstrisi, elektrolitik kaplama suları gibi sentetik çözeltilerin sözü edilen kirleticilerden kurtarılmasında başarılı bir şekilde uygulanmaktadır.

2.10.9. Ozonla Muamele

Ozonla muamele, su ve atıksu arıtma işlemleri için en geçerli tekniklerden biri olarak kabul edilir. su arıtımında çok önceden beri kullanıldığı halde, evsel ve endüstriyel atık suların arıtılması işlemlerinde kullanılması daha yenidir. Petrol rafineleri, fotoğrafçılık ve elektrolitik kaplama işlemlerinden gelen deşarjlar; ozonlama ile başarılı bir şekilde arıtılan atık sulardan sadece birkaçıdır.

Ozonlama ile suda çözünebilen metal-organik kompleksler, fenoller, siyanidler ve yüzey aktif maddeler de kolaylıkla bozunurlar. Bu işlemin önemli bir diğer uygulaması da içme sularından demiri ve mangany elimine etmesidir.

2.10.10. Köpükle Ayırma (Flotasyon)

Son yıllarda bu prosesler evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılma işlemlerinde de çok kullanılmaya başlandı. Köpükle ayırma prosesleri, iyon flotasyonu, çökeltme flotasyonu ve mikrofiltrasyon olmak üzere birkaç kategoriye ayrılabilir.

İyon flotasyonunda, ayrılacak iyonlar ile hemen hemen stokiometrik oranda yüzey aktif madde kullanılır. Yüzey aktif madde metal iyonları ile birleşerek suyu sevmeyen kolloidler oluşturur ve onları gaz-sıvı ara yüzeyinde bir araya getirir.

İyon flotasyonunun aşırı seçiciliğine karşılık, nispeten yüksek reaktif dozajları kullanmayı gerektirir. Bundan dolayı, prosesin ekonomik olarak kullanılabilmesi köpükte konsantre olan yüzey aktif maddenin geri kazanılmasına bağlı olmaktadır.

2.10.11. Aktif Karbon Adsorpsiyonu

Aktif karbon adsorpsiyonu çözülmüş organiklerin ayrılması için kullanılan tekniklerin en popüler olanlarından biridir. Tanecikli karbon yapı tercih edilmesine karşılık ; hem tanecikli, hem de toz hali ile de kullanılabilir. Aktif çamur sistemlerinde (havalandırma havuzlarında) toz halindeki aktif karbonun kullanılmasından sonra, petrokimya, tekstil ve diğer atıksuların arıtılma işlemlerinde de son yıllarda aktif karbon kullanılmaya başlanmıştır. Aktif karbonun bunların yanında, biyolojik arıtma işlemleri sırasında ağır metalleri gidermesi, KOI ve BOI değerlerini iyileştirmesi gibi üstünlükleri de bulunmaktadır. Metal ayırma işlemlerinde kullanılan aktif karbon kostik ile desorpsiyon, ısıl yenileme, asit ile yıkama v.b. yenilenebilmektedir.

2.10.12. İyon Değiştirme

Bu işlemde çözelti bir reçine yatağından geçirilirken, ya katyonlar yada anyonlar seçici olarak ayrılırlar. İyon değiştirme geleneksel metotların başarılı olmadığı atık suların, bilhassa seyreltik atıksuların arıtılma işlemlerinde uygulanabilir. Kirlenmeyi önlemek, dolayısıyla membran ömrünü uzatmak için bir ölçüde ön arıtma yapmak gerekir. Bu yöntem ile hem ağır metaller mükemmel bir şekilde giderilir hem de arıtılan suyun kalitesi çok yüksek olur [Şengil, 2000].

2.10.13. Evaporativ Geri Kazanma

Evaporativ geri kazanma, kaplama endüstrilerinden gelen kirliliklerin kontrolü için düşünülmüş iyi bir tekniktir. Kaplama banyolarının hemen her tipi için başarı ile uygulanmasına karşılık, atık ısının kullanılabildiği durumlarda çok daha çekici olmaktadır [Şengil, 2000].

2.11. Ağır Metallerin Polimer Tutucularla Tutulması

Biyosorpsiyon, metal iyonlarının algal hücre içerisinde yada üzerindeki farklı fonksiyonel gruplara bağlanması olarak tanımlanır [Jorge, 1990]. Bu fonksiyonel gruplar protein yağ ve karbonhidratlardan oluşur. Biyosorpsiyonda metal bağlanma mekanizması; birleşim, koordinasyon elektrostatik çekim kuvveti yada algal biyokütleyle metal iyonlarının bağlanmasında önemli rol oynayan mikroçökelme gibi farklı işlemler içerir [Schiewer, 1996]. Bu prosesi açıklamak için Langmuir ya da Freunlich tipi izotermeler kullanılmakla birlikte iyon değişimi de kullanılmaktadır [Schiewer, 1996].

Biyosorpsiyon toksik ağır metalleri arıtması, yüksek arıtma verimi ve ucuz hammaddesi ile diğer arıtma tekniklerine bir alternatif olarak kullanılmaktadır. Bunlara ilaveten biyosorpsiyon diğer endüstrilerin atık ürünlerini kullanması ile diğerlerine bir avantaj sağlar [Schiewer, 1996].

Bir çok asidik biyopolimerin metal bağlama özellikleri ile sucul ortamlardan alüminyum, bakır, kurşun, kobalt gibi ağır metalleri sucul ortamlardan uzaklaştırdıkları bilinmektedir [Crist 1992].

Bu biyopolimerler, yapılan çalışmalarda bazen saf halde, bazen de üzerlerinde ölü mikroorganizmalar tutuklanarak ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılmışlardır [Holen, 1994].

Biyopolimerler ile ağır metal adsorpsiyonunda en fazla kullanılan biyopolimer sodyum aljinat jelinin kalsiyum klorür çözeltisine damlatılmasıyla elde edilen kalsiyum aljinat bilyeleridir [Chen, 1993].

2.12. Aljinat Jeller

“Jel” terimi, sıvı ortamlarda şişebilme özelliğine sahip, çapraz bağlı polimerik örgüden oluşan yapıları tanımlamak amacıyla kullanılır. Polisakkaridlerin bir türü olan aljinat jeller aljinik asidin çeşitli türevleri olan Na, K, Ca tuzları şeklinde bulunurlar. Aljinik asit 1881 yılında, Stanford tarafından, kahverengi su yosunlarından ekstraksiyonla elde edilmiştir. Bu yosunlardaki aljinik asit içeriği % 20-40 arasında değişmekte olup, hücre zarının temel bileşenin oluşturur. Aljinat uzun zincir şeklinde bloklardan oluşan düzensiz bir şekilde sıralanmış β -D-Mannurate ve zincirli α -L- Guluronate den oluşan lineer bir polisakkarittir. Bu bloklar üçtür polimer segment içerir. Bunlardan birincisi D-mannuranic asit birimi, ikincisi L Guluronic asit birimi ve üçüncüsü Dmannuranic asit ve L guluronic asit kalıntıları içeren birimdir [Velings, 1995]. Biyopolimer bağları değişen uzunlukta ve oranlardadır. Farklı aljinatlar farklı kimyasal ve fiziksel özellikler gösterirler.

Aljinik asitin sodyum, potasyum, amonyum tuzları ve propilen glikol ester türevi, suda kolaylıkla çözünbilmesine karşın, aljinik asit ve kalsiyum tuzunun sudaki çözünürlüğü son derece azdır. Sodyum aljinat, kokusuz tatsız bir toz olup, suda çözündüğünde viskoz kolloidal bir çözelti oluşturur. Çözeltinin viskozitesi, sıcaklık, derişim, molekül ağırlığı ve polivalent metal katyonlarının varlığına bağlıdır. Ticari aljinatların % 1 lik (w/v) çözeltisi 10 cp ile 2000 cp arasında değişen viskozite değerlerine sahiptir [McNeely, 1959]

Çözelti viskozitesi sıcaklıkla azalır ve yüksek sıcaklıklarda uzun süre bekletildiğinde yapısı bozulur. Aljinat çözeltilerinin viskozitesi, pH 4-10 aralığında pH dan etkilenmez. pH 4' ün altında serbest asit çözünürlüğünün azalmasına bağlı olarak viskozitesi artma eğilimi gösterir. Aljinat jel oluşumu, ortamdaki yeterli miktarda Ca veya diğer polivalent metal katyonlarının varlığında veya asidik çözelti ortamında gerçekleşir. Oluşan jeller, şeffaf ve oda sıcaklığında erimeyen



yapıdadırlar. Ca-aljinat yapısındaki jeller, ortamda bulunan fosfat iyonlarından etkilenecek bozunurlar [Bashan, 2001].

Aljinat jeller gıda, kozmetik, tekstil, kağıt, plastik ve ilaç endüstrilerinde kullanılmaktadır. Ayrıca bu aljinat jeller, iki değerlikli metal çözeltileri içerisine damlatılmak suretiyle aljinat bilyeleri oluşturulur. Bu bilyeler ile ağır metal içeren atıksuların arıtılması çalışmalarında kullanılmaktadır [Chen and ChenD. 1993].

2.13. Kalsiyum Aljinat Bilyelerinin Fizikokimyasal Özellikleri

Sodyum-aljinat çözeltisi iki değerlikli metal içeren bir çözelti içersine damlatılırsa, suda erimeyen aljinat bilyeleri oluşur. Bu bilyeler geri çevrilemezler, fakat EDTA gibi bir katyon çözücü içerisinde çözülebilir [Vellings, 1995]. İlk birkaç dakika içerisinde bilyeler çözelti içerisinde asılı kalır. Daha sonra katyon cinsi ve konsantrasyonuna bağlı olarak yoğunluk artışı nedeniyle dibe çökerler.

Adresen ve Smisdrod [1977] yaptıkları çalışmalarda aljinat jellerin elastikiyet modülüne bağlı olarak yaklaşık 6 saat içerisinde dengeye geldiğini ifade etmişlerdir. Buna karşın Velings ve Mestdagh bu süreyi 15 saat olarak belirtmişlerdir. Bilyelerin dengeye gelmesinde katyonun konsantrasyonu, ortamın pH' sı ve iyonik şiddet gibi etmenlerde etkilidir [Andresen, 1977].

Bu bilyeler çapraz bağlanma nedeniyle zaman içerisinde yavaş bir şekilde değişime uğrarlar. Bu değişim bilyenin iç kısımlarına sürekli ve yavaş bir şekilde devam eder. Bu esnada su kaybı ve pıhtılaşma meydana gelir. Bununla birlikte sistem tam olarak dengeye ulaşmaz. Pıhtılaşma nedeniyle bilyenin ağırlığında bir miktar azalma meydana gelebilir [Vellings, 1995].

Bilyenin ağırlığını kaybettiği bu olaya synergis olayı denir. Bilyelerin ağırlığında ki azalma 15 saat içerisinde gerçekleşir. Belli bir zaman sonra bilyeler stabil hale gelirler. Bu esnada olan olaylar katyonun yapısından bağımsızdır.

pH 4-10 arasında bilyenin hacmi üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı, pH 4'den aşağı düştüğü ve pH 10 dan yukarı çıktığı anlarda bilye hacimlerinde bir azalma meydana gelir. Bunun sebebini Velings ve Mestdagh, pH 'nın 4'ün altında karboksilat gruplarının protasyonun, aljinat bağları arası elektrostatik itmeyi azalttığını ve bu elektrostatik itmenin azalması sonucu bilyelerin hacimlerinde bir azalma sonucu meydana geldiğini ifade etmişlerdir [Velings 1995]. pH' 2 den aşağı düştüğü zaman bilyeler, elastik olmayan beyaz bilyeler şeklinde çok küçük bir hacimde çözeltinin dibine çökelirler.

Yine Velings ve Mestdagh [1995] pH 10' nun üzerindeyken Ca(OH)^+ ve Ca(OH)_2 oluşmasını ve oluşan bu şekillerin aljinat bağları arasında köprü oluşturmamasını ve bunun sonucu olarak elektrostatik itme ve bilye hacimlerinin artması sebebiyle serbest karboksilat sayısının arttığını, pH 12'nin üzerinde ise bilyelerin tamamen dağıldığını belirtmişlerdir.

2.14. Biyopolimerlerin Ağır Metallerin Gideriminde Kullanılması

Birçok asidik biyopolimerin üstün metal tutma özellikleri olduğu yapılan araştırmalar sonucu ortaya çıkmıştır [Holen, 1994]. Chen [1997] yaptığı çalışmalarda kalsiyum aljinat bilyeleri ile ortamdan bakırı kolaylıkla uzaklaştırmıştır. Yine Jang bu aljinat bilyelerini kullanarak kobalt maden cevherinden kobalt ve bakır geri kazanmıştır [Jang, 1995].

Biyopolimerler seçici, verimli ve ucuz olmaları nedeniyle iyon değişimi ve aktif karbona alternatif olarak kullanılabilirler. Biyopolimer olarak kullanılan aljinat jel tuzlarının bir formu olan aljinik asitten üretilir [Crist, 1992].

Aljinat jel bilyeleri hazırlamada en fazla kullanılan iki değerlikli metal kalsiyumdur. Bazı araştırmacılar kalsiyumdan hazırlanmış bilyeleri ağır metali uzaklaştırmada saf olarak kullanmışlardır. Bazı araştırmacılar ise bu kalsiyum aljinattan hazırlanmış bilyeler üzerine ölü mikroorganizma tutuklayarak ağır metal giderimin de kullanmışlardır [Jorge, 1990].

Kalsiyum aljinatlar ile ağır metal uzaklaştırılması üzerine bir çok parametrenin etkisi bulunmaktadır. Bunları sırasıyla şöyle sayabiliriz; pH, başlangıç ağır metal konsantrasyonu, iyonik şiddet, karıştırma hızı, aljinat bilyelerinin fiziko-kimyasal özellikleri ve sıcaklık gibi parametrelerdir [Chen, 1997].

Biyopolimer ve ölü mikroorganizmalar içinde bağlayıcı noktalar, karboksilat, amin, fosfor, sülfat, hidroksil ve diğer fonksiyonel grupları sayabiliriz. Yüzey yüküne bağlı olarak serbest yüzeylerin varlığının pH'ya bağlı olduğu bilinmektedir. pH artışı ile yüklenen bölgeler daha negatif hale gelirler. Crist metal iyonlarının bağlanmasında pH'nın azalması ile bağlanma noktaları arasında bir azalama olduğunu kabul etmiştir. Buna ilaveten metal iyonları uzaklaştırılması esnasında pH artmaktadır. Schiewer ve Volesky yaptıkları çalışmalarda ortama Sargassum fhritan eklendikten sonra pH'ın 3.5 den 6.0'a çıktığını belirtmişlerdir [Schiewer and Volesky, 1995]. Deneylerden çıkan pH değişimi adsorbe edilen hidrojen iyonlarının mol sayısının hesaplanmasında kullanılır. Yapılan çalışmalar pH azaldıkça uzaklaştırma veriminin azaldığını göstermiştir [Schiewer and Volesky, 1995].

Polimerler ile ağır metal uzaklaştırma hızı ve verimi üzerine iyonik şiddetinin de pH gibi önemli derece etkisi bulunmaktadır. Chen[1997] kalsiyum aljinat kullanarak bakır uzaklaştırma çabalarında, artan iyonik kuvvet ile bakır uzaklaştırma veriminin azaldığını göstermiştir. Volesky [1995] de pH'nın ve iyonik kuvvetin sularda hafif metal iyonlarının (Ca, Na, K, Mg, vb) sorpsiyona doğru bir denge değişiminin mümkün olduğunu, diğer yandan distile suda protonlarla yer değiştiren bu metal iyonlarının dengede azaldığını saptamıştır. Xue ise saf suda büyük miktarda Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının varlığı nedeniyle ağır metallerin algal yüzeye meylinin azaldığını, buna sebep olarak da biyopolimer ve ölü mikroorganizmaların birkaç fonksiyonel gruba sahip olmasını göstermiştir [Jang, 1995].

Adsorpsiyon işlemi için Langmuir ve Freundlich gibi yaygın modeller kullanılır. Bu modellerin en büyük avantajı, basit olmalarıdır. Bununla birlikte her ikisi de pH ve iyonik kuvvet gibi önemli parametrelere karşı duyarlıdır. Bu sorunları aşmak için bazı modeller geliştirilmiştir. Crist [1994] bileşik iyonlarının etkisini içeren çoklu bileşenli Langmuir modeli kullanmıştır. Bu modelin eksik yanı sabit pH da serbest bağların sabit olmasıdır. Shiewer ve Volesky[1996] algal biyokütle ile ağır metal gidermede iyon değişiminin önemli bir rol oynadığını göstermiş ek olarak pH ve metal konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak ağır metal bağlanmasını modellemişlerdir. Bu iki araştırmacı çoklu bileşiklerin dizaynında iki tip bağlanma yerini esas alan Langmuir adsorpsiyon modelini kullanmışlardır [Schiewer, 1996].

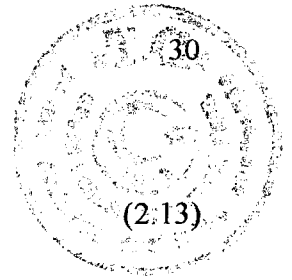
Jang [1995] yaptığı çalışmada hidrojen iyonları ile iki değerlikli bakır iyonları arası etkileşimin hesabını içine alan genişletilmiş langmuir modeli kullanılmıştır. Bu modelde hidrojen iyonları ve bakır iyonları için bağlanmış grupların yoğunluğu ve denge sabitinin etkisi verilmektedir. Bu modeli açıklamak için Jang, Grand'ın Egg Box modelini kullanmıştır [Jang, 1995]. Bu modele göre yeterli konsantrasyonlarda iki değerlikli metal iyonlarının varlığında aljinik asidin jelasyonu için her bağ iki karboksil grubuna sahiptir. Düşük pH da H^+ ve Cu^{+2} iyonları karboksil gruplarına (X^-) bağlanmaya çalışırlar [Jang, 1995]. Bu durumu açıklamak için aşağıdaki denklemler gösterilmiştir.



Burada X serbest karboksil gruplarıdır. X'i şu şekilde ifade edebilir.

$$(X^-) = k_x - Q_H - 2Q_{Cu} \quad (2.12)$$

ve denge sabitleri K_{Cu} ve K_H şöyle hesaplanabilir.



$$K_{Cu} = Q_{Cu} / [(Cu^{+2})(X^{-})^{+2}]$$

(2.13)

$$K_H = Q_H / [(H^{+})(X^{-})]$$

(2.14)

(2.14) ve (2.16) eşitliklerinde

k_x : Litre jel hacmine karşı karboksil gruplarının molsayısı

Q_H : birim jel hacmine karşı adsorplanan H^{+} 'nin mol sayısı

Q_{Cu} : Birim hacim jel başına adsorplanan Cu^{+2} nin mol sayısı

(2.15) ve (2.14) nolu denklemler üzerinde gerekli işlemler yapılmasıyla aşağıdaki eşitlikler elde edilebilir.

$$[(Cu^{+2})/Q_{Cu}]^{1/2} = 1/k_x [1/k_{Cu}]^{1/2} + [(Cu^{+2})]^{1/2} / k_x [Q_H/(Q_{Cu})^{1/2}] + 2(Q_{Cu})^{1/2} \quad (2.15)$$

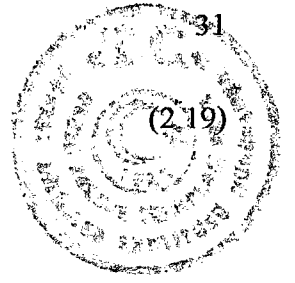
Aynı şekilde (2.14) ve (2.15) nolu denklemler üzerinde gerekli düzenlemeler yapıldığı takdirde denklemin son hali şu şekilde olur.

$$(H^{+})/Q_H = 1/k_x K_H + (H^{+}) / k_x [1 + [2Q_{Cu}/Q_H]] \quad (2.16)$$

Bununla birlikte k_x , K_H ve K_{Cu} değerleri eğim ve kesim noktalardan çıkarılır. Eğer önerilen model doğruysa k_x değeri (2.18) ve (2.19) eşitliklerinden çıkarılır. Q_{Cu} ve Q_H değerleri adsorpsiyon proseslerinin materyal dengesinden hesap edilebilir.

$$Q_{Cu} = V_R[(Cu^{+2})_0 - (Cu^{+2})] / V_g \quad (2.18)$$

$$Q_H = V_R[(H^+)_{0-} - (H^+)] / V_g$$



Burada 0 ilk şartları göstermektedir.

V_R : Reaktör Hacmi (L)

V_g : Son denge halinde jelin hacmi (L)

H^+ : Hidrojen iyonlarının konsantrasyonu (mol/L)

Diğer taraftan Chen [1997] yüzey kompleks formasyonu olarak bilinen SCFM modelini kullanmıştır. Bu modelde pH, iyonik kuvvet, metal iyon konsantrasyonu ve diğer faktörlerin etkisi göz önünde tutulmuştur. Aljinalar ile metal iyonlarının uzaklaştırılması, önce hızlı devre ve bunu takiben nispeten daha yavaş bir faz takip etmektedir. Yavaş faz, birkaç saatten bir güne kadar devam ederken, hızlı faz birkaç dakika ile birkaç saat arasında devam etmektedir [Chen, 1997]. Metal iyonlarının kinetiğinin incelenmesinde reaksiyon kontrol ve difüzyon kontrol modeli gibi iki model kullanılmaktadır.

Yiacoumi ve Tien pH, metal iyon konsantrasyonu ve sorbent konsantrasyonu gibi önemli faktörleri içeren kinetik bir model geliştirmişlerdir. Bu model, sulu oksitler ve aktif karbonun metal iyon adsorpsiyon kinetiğini başarılı bir şekilde açıklamaktadır [Chen, 1993].

Metal uzaklaştırma işlemini açıklamak için Chen [1997] bir reaksiyon kontrol modeli kullanmıştır. Bu modelde Chen reaksiyonların difüzyondan daha hızlı olduğunu kabul etmiştir [Chen, 1997].

Bağlanma hızlarının tümü her şeyden önce difüzyona bağlıdır. İlk araştırmacılar SCM(shiriking core model) modelini kullanarak biyopolimerlerin ağır metallerin difüzyonunu hesaplamışlardır [Rao,1996]. Bu model ilk olarak Yagi ve Kunii tarafından geliştirilmiştir [Yagi, 1955]. Levespel tarafından sıvı partikül akışlı

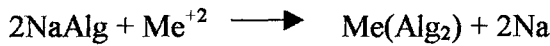
reaktörlerde kullanılmıştır [Levespiel, 1972]. Sonra Helfferinch tarafından genel bir kavram olarak sunulmuştur [Helfferinch, 1965]. Rao ve Gupta bunu geliştirerek iyon değiştirici reçine içinde ağır metallerin tutulması için kullanmışlardır [Rao and Gupta, 1982]. Bu modelde tepkimeye katı partikülün dış kısmı girerken tepkimeye girmeyen bir iç kısmın olduğunu açıklamasına dayanır. Bu olay dış kısımdan tepkimeye girmeyen iç kısma geçişin bir metal difüzyonudur. Böyle bir olay basitçe açıklanması iyon değişimi kinetiği için tam bir matematiksel çözüme izin verir [Levespiel, 1972].

SCM yerine doğrusal adsorpsiyon modeli (lam) da kullanılmaktadır. Bu modele hızlı bir bağlanma meydana geldiği farz edilir ve dinamik bir denge bilyenin tüm noktalarında kurulur. Bu varsayımlar reaksiyon ile difüzyonun diferansiyel sonsuzuna yakın bir biçimde kullanılmasıyla çözülür. Doğrusal adsorpsiyon modelinde reaksiyon hızı, difüzyon hızından daha yüksektir. LAM, SCM modeline göre daha realistik ve farklı yoğunlukta bilyeleri içeren deneyler için daha mantıklıdır [Chen, 1993]. Kalsiyum aljinatın biyosorpsiyonun belirlenmesinde sadece termodinamik parametreler değil polimerlerin metal bağlama kinetiklerinin de bilinmesi gerekir. Bu veri optimal işletme şartlarının belirlenmesinde önemlidir.

2.15. Ağır Metallerin Giderilmesinde Aljinat Bilyeler Üzerinde Tutuklanmış Mikroorganizmaların Kullanılması

Ca aljinat 1975 den beri biyokatalistlerin, özellikle canlı hücre tutuklanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yöntem kalsiyum klorür çözeltisi içerisine biyokatalist içeren sodyum aljinat çözeltisinin basınçla verilmesi şeklinde gerçekleşir. Sodyum iyonları ile kalsiyum iyonları yer değiştirir. Suda erimeyen ve biyokatalistleri yakalayan kalsiyum aljinat jel formu oluşur. Bu işlem kolaylıkla kuvvetli ve uygun formda, küresel tanecikli tutuklanmış biyokatalist hazırlanmasına olanak verir [Jorge, 1995].

Metal iyonları hücre yüzeyindeki negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks oluşturarak veya pozitif yüklü reaksiyon alanları ile yer değiştirerek adsorplanabilir. Bu olaya iyonik adsorpsiyon adı verilir. Hücre duvarındaki polisakkaritler, sülfat, amino ve karboksil gruplarını içerirler. Algal polisakkaritlerin çoğu sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi metal katyonlarının tuzlarından oluşur. Çift değerlikli metal iyonları, polisakkaritlerin aynı yüklü iyonları ile yer değiştirir. Kendisinde iyi bir adsorbent olan alg yapısındaki sodyum aljinatların metal iyonu ile yer değiştirmesi aşağıdaki mekanizma ile açıklanabilir [Crist, 1992].



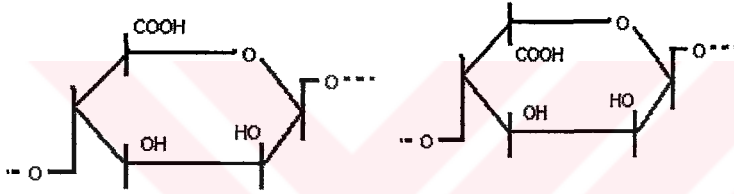
Mikroorganizmalarla metal adsorpsiyonun kinetiği iki basamaktan oluşur. İlk basamak organizma yüzeyinde fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimidir. Bu basamak çok hızlıdır ve mikroorganizma metal ile etkileştikten sonra dengeye ulaşır. Hızlı giderme genellikle yüzey adsorpsiyon sonucudur. Metal alımında ikinci basamak metabolik aktiviteye bağlıdır ve daha yavaştır. Bu basamağa kimyasal adsorpsiyonda denir. Bu tip bir sistem büyük ölçekli endüstrilerde uygulandığında karşılaşılabilecek temel problemler ; adsorplanan metalin geri kazanımı ve biyosorbentin akım çıktısından ayrılarak tekrar kullanımınıdır. Adsorpsiyon tersinir bir olay olduğundan, biyosorbent desorbe edilerek metal düşük hacimli ortamlardan yüksek konsantrasyonlarda kazanılır. Tutuklanmış mikroorganizmalar sorbent olarak kullanıldıklarında çöktürme gerektirmeden bir basamakta ayrılabilirler. Dolgulu kolon veya akışkan yatak reaktörlerde sürekli adsorpsiyon desorpsiyon çevrimleri ile büyük ölçekli sürekli bir ağır metal arıtımı gerçekleştirilebilir [Aksu, 1997].

3. MATERİYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Aljinat Jeli

Deneyisel çalışmada kullanılan sodyum aljinat Sigma Chemical tarafından üretilen ticari adı kelp olan bir aljinik asittir. Bu aljinik asidin yoğunluğu 25 °C de %2 olup, viskozitesi 250 cps dir. Aljinat uzun zincir şeklinde bloklardan oluşan düzensiz bir şekilde sıralanmış β -D-Mannurate ve zincirli α -L-Guluronate den ibaret lineer bir polisakkerittir. Bu bloklar üç tür polimer segment içerir. Bunlardan birincisi D-Mannuronic asit birimi, ikincisi L Guluronic asit birimi ve üçüncüsü D mannuronic asit ve L guluronic asit kalıntıları içeren birimdir.



Şekil 3.1 Manuronic asit ve guluronic asit.

3.1.2. Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan bakır Riedel- de Haën marka Copper (II) chloride-2-hydrate tır. Kalsiyum klorit olarak yine Riedel- de Haën marka kullanılmıştır. Tracer çalışmasında kullanılan KCl ve KI merck markadır. Yüzey aktif madde olarak Sigma marka Sodium dodecylbenzene- sulfonate kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Na- Aljinat Jelinin Hazırlanması

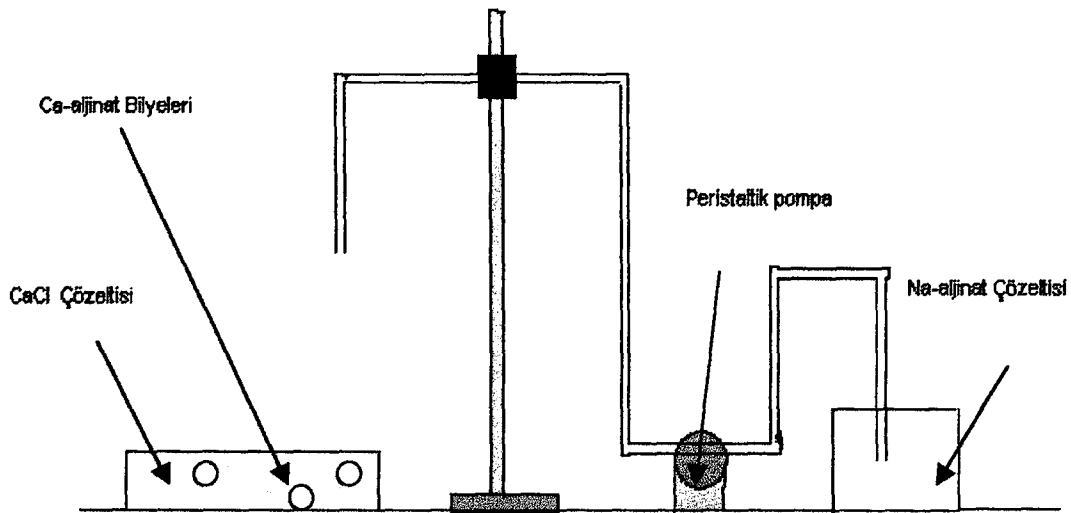
2 lt Sodyum Aljinat jeli hazırlamak için ; 40 gram toz Sodyum Aljinat tartılmıştır. Tartılan bu toz ısıtıcıdaki saf su dolu behere yavaş yavaş katılıp cam

çubuk ile çözününceye kadar karıştırılmıştır. Jel kıvamı elde edildiğinde karıştırma işlemine son verilmiştir. Yüzey aktif maddeli jel hazırlamak için ise 4 gram yüzey aktif madde tartılmıştır. Bu yüzey aktif madde ısıtıcıdaki saf suda çözülmüş daha sonra buna 40 gram Na-Aljinat ilave edilmiştir.

3.2.2. Ca- Aljinat Bilyelerinin Hazırlanması

100 gram CaCl_2 tartıldı ve üzerine 1 L saf su eklendi. Bilyeleri elde etmek için peristaltik pompadan yararlanılmıştır. Bu peristaltik pompanın giriş ve çıkışlarına ince hortum takılmıştır. Bu hortumun bir ucu Na-Aljinat jeli içersine diğeri de 10-15cm havada duracak şekilde sabitlenmiştir. Daha sonra bu peristaltik pompa çalıştırılarak aljinat jelinin CaCl_2 içersine damlatılmasına başlanmıştır. Oluşan bilyeler kap içersinden alınıp saf suyla yıkanmıştır. Daha sonra yıkanan bu bilyeler kurumaya bırakılmıştır.

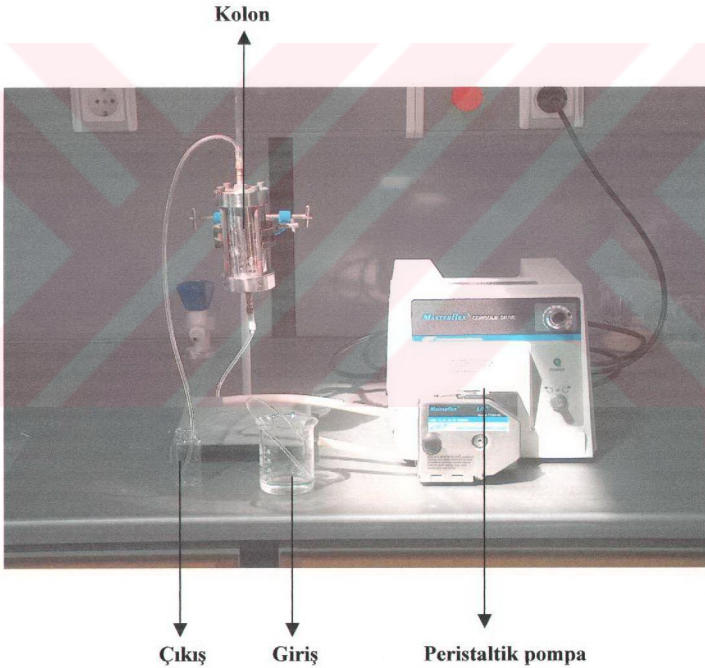
Yüzey aktif maddeli bilye elde etmek için CaCl_2 çözeltisine 2 gram yüzey aktif madde saf suda çözüldükten sonra ilave edilir. Daha sonra bu karışım filtre kağıdından süzülerek bir kaptan toplanır. Daha önce hazırlanmış olan 4 gram sdsb'li 2lt Na- aljinat jeli peristatik pompa yardımıyla 2 gram yüzey aktif maddeli CaCl_2 içine damlatılır böylece yüzey aktif maddeli bilyeler elde edilmiş olur.



Şekil 3.2 Ca Aljinat Bilyelerinin hazırlanışı

3.2.3. Kolon Çalışması

Deneyisel çalışmalarda çelik kolon kullanılmıştır. Kolon alt, üst kapak ve gövdeden oluşmaktadır. Çelik kolonun gövdesinin uzunluğu 8,5 cm, iç yüksekliği 7,66 cm dir. Kapakların genişliği 3,5 cm dir. Silindirik gövdenin çapı 2,9 cm dir. Deneylere başlanmadan önce kolon aljinat bilye ile paketlenmiştir. Kolonun içine birinci paketlemede 51.482 gr kurumuş bilye yerleştirilmiştir. Silindirin boş ağırlığı kapakları yokken 0,355 kg dır. Birinci kolon paketlenmiş halde içi bilye ile doluyken ağırlığı 0,945 kg dir. Deney düzeneği şekil 3.3 de verilmiştir.



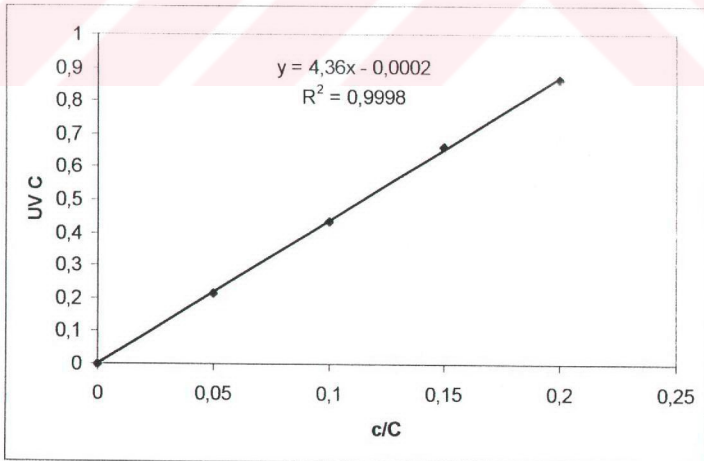
Şekil 3.3 Deney Düzeneği

3.2.4 Tracer Çalışması

Deneylere ilk olarak kolondan KI ve KCl geçirilerek başlanmıştır. KI dan 0.2mM KCl den 0.2mM 1 L saf suyla hazırlanmıştır. Sistemden bol miktarda KCl peristaltik pompa yardımıyla geçirildikten sonra peristaltik pompanın KCl deki ucu KI şişesine konmuştur ve peristaltik pompa çalıştırılmıştır. Peristaltik pompanın diğer ucundan gelen numuneler 15dak. arayla önceden ağırlıkları tartılmış şişelere depolanmıştır. 15. tüpten sonra sistemden KCL geçirilmiştir. Depolanan bu sıvılar UV spektrofotometrede 240nm de KI ye göre analizi yapılmıştır. Tablo 3.1'de UV analizlerine başlamadan yapılan kalibrasyon gösterilmiştir.

Tablo 3.1 UV Kalibrasyonu

c/Co	UV okunan C
0	0
0,05	0,216
0,1	0,434
0,15	0,662
0,2	0,867



Şekil 3.4. İkinci Kolon UV Kalibrasyon Grafiği

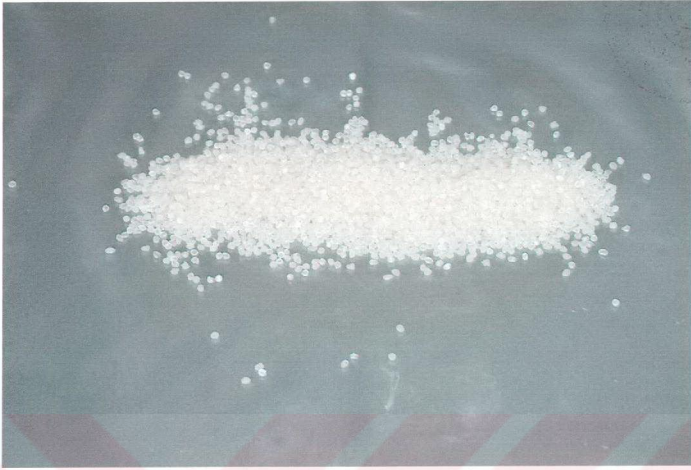
3.2.5 Bakır Taşınım Deneyleri

Tracer çalışmalarından sonra bakır taşınım deneylerine geçilmiştir. İlk olarak 100 ppm daha sonra 500 ppm bakır kolondan geçirilmiştir. Kolon yüzey aktif maddeli bilye ile paketlenmesinde 500 ppm bakır ile çalışılmıştır. Bakır analizleri Perkin Elmer marka Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresinde yapılmıştır. Bazı deney sonlarında kolondan 100 mL 0,1 veya 1 N HCl bundan sonrada 100 mL pH 3 saf su geçirilmiştir. Birinci paketlenmede iki kez 0,1 N HCl geçirilmiştir. İkinci paketlenmede, üçüncü deneyin sonundan itibaren her deney sonunda 1N HCl geçirilmiştir. Üçüncü paketlenmede, birinci deneyin sonundan itibaren her deney sonunda 1N asit geçirilmiştir. Deneyler boyunca kolon bilyelerle yeniden paketlenmiştir.

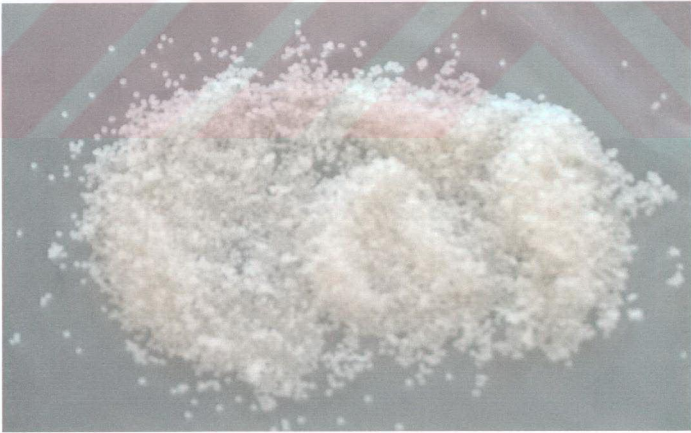
Tablo 3.2 Kolon işletme özellikleri ve parametreler

Paketlenme Sayısı	Bilye Türü	Çalışılan Cu ppm	Kullanılan Bilye g
1.	Y. Aktif Maddesiz	100 ppm	51,48 g
2.	Y. Aktif Maddesiz	500 ppm	49 g
3.	Y. Aktif Maddeli	500 ppm	46,66 g

Deneyisel çalışmalarda kolona yerleştirilen yüzey aktif maddeli ve yüzey aktif maddesiz bilyelerin resimleri şekil 3.5 ve şekil 3.6'de verilmiştir.



Şekil 3.5 Kolona yerleştirilmeden önce hazırlanan yüzey aktif maddesiz bilyeler



Şekil 3.6 Kolona yerleştirilmeden önce yüzey aktif maddeli bilyeler

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada toplam üç adet kolon çalışması gerçekleştirilmiştir. İki kolon modifiye edilmemiş aljinat bilyeleriyle paketlenmiş olup üçüncü kolon materyal metod bölümünde açıklanan yüzey aktif maddeli aljinat bilyeleriyle paketlenmiştir. Bütün çalışmalarda bakırın çökmesini minimize etmek amacıyla, kullanılan bütün çözeltilerin pH değerleri 3.0 olarak ayarlanmıştır. Kolon çalışmalarının özellikleri ve işletilme koşulları Tablo 4.1 de özetlenmiştir.

Tablo 4.1 Kolon işletme özellikleri ve parametreler

Kolon No	Paketlenen Alginat Miktarı (g)	Alginatın Özelliği	Bulk Yoğunluğu (g/cm ³)	Giriş Bakır Konsantrasyonu (mg/L)	Giriş pH	Akış Hızı (mL/dakika)
1	51.48	Y.A. Maddesiz	1.02	100	3	0.25
2	49	Y.A. Maddesiz	0.97	500	3	0.97
3	46.66	Y.A. Maddeli	0.92	500	3	0,64

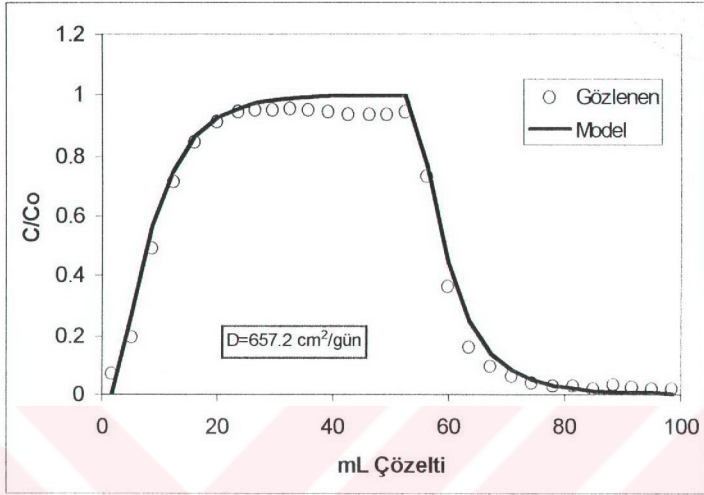
Kolon çalışmalarında gerçekleşen dispersiyonun boyutunun belirlenmesi amacıyla iz element çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar CXFIT (Toride ve diğerleri, 1984) programı kullanılarak dispersiyon katsayıları hesaplanmıştır. Dispersiyon katsayısı hesaplanarak tipik bir adveksiyon dispersiyon denkleminin analitik çözümüne deneysel denklem sonuçları kullanılarak Newton metodu kullanılarak en uygun dispersiyon katsayısı hesaplanır. Adveksiyon-dispersiyon denklemini aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\frac{\partial(C_s)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D_s \frac{\partial C_s}{\partial x} - q C_s \right) \quad (4.1)$$

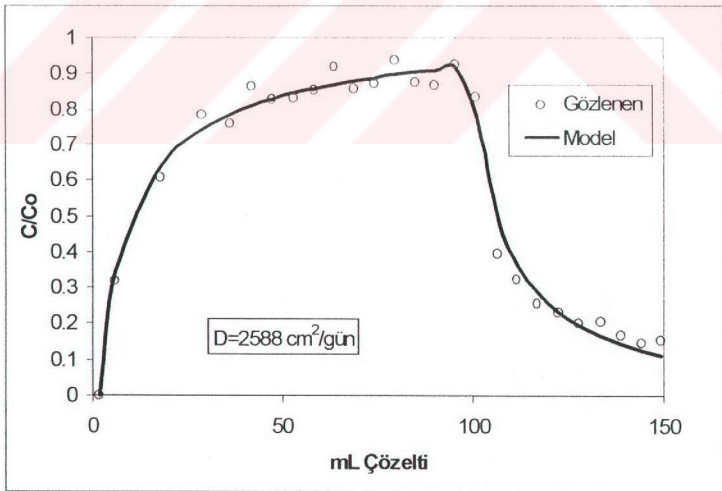
Burada, θ kolonun hacimsel su oranını (ki bu çalışmada bu değer poroziteye eşdeğerdir) (L^3/L^3), C_s iz elementin çözeltideki konsantrasyonunu (M/L^3), q Darcy hızını (L/T), ve D_s hidrodinamik dispersiyon katsayısını göstermektedir (L^2/T). Şekil 4.1 ve 4.2 de Kolon 1 ve 2 de gerçekleştirilen iz elementlerinin sonuçları verilmiştir. İkinci kolondaki hidrodinamik dispersiyon katsayısı yaklaşık birinci kolondakinin 4 katı kadardır. Birinci kolondaki akış hızı (0,25 mL/dakika) ikinci

kolondaki akış hızından (0,97 mL/dakika) yaklaşık 4 kat daha büyük olması nedeniyle dispersivite katsayıları benzer değerlerdedir. Kolon deneylerinde akış hızından bağımsız olması nedeniyle dispersivite katsayılarının ifade edilmesi hidrokinamik dispersiyon katsayısına kıyasla daha anlamlıdır. Dispersivite katsayısı, α , Hidrokinamik dispersiyon katsayısının suyun boşluklardan geçiş hızına ($v=q/\theta$) olan oranıdır. Dispersivite katsayıları birinci ve ikinci kolon için sırasıyla 12,05 ve 12,23 cm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar birbirine oldukça yakın olup, bakır taşıma prosesinin modellenmesinde bu kolon için dispersivite katsayısı 12 cm olarak kullanılabilir.

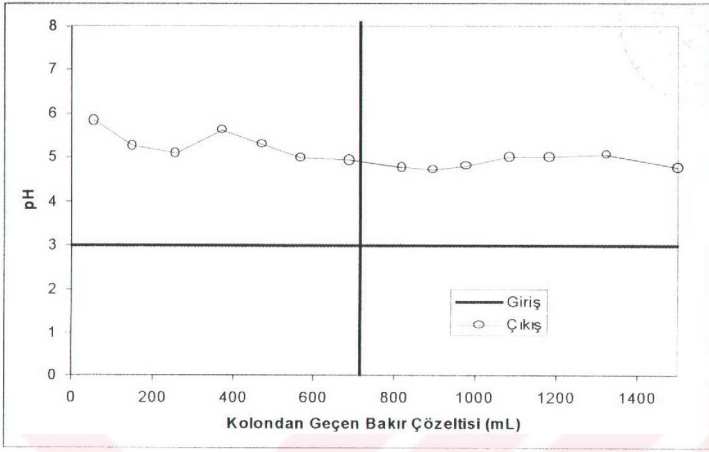
Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5'te birinci, ikinci ve üçüncü kolonlardaki pH değerlerinin değişimi verilmiştir. Beslenen bakır çözeltisinin pH değeri 3.0 olmasına rağmen, ilk kolonda pH yaklaşık 5 civarına çıkmış ve hemen hemen bu değerde sabit kalmıştır. Çözeltinin pH değerinin artmasının nedeni ortamdaki hidrojen iyonlarının bakır iyonlarına ilave olarak aljinattaki kalsiyumla yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Ortamdan hidrojen iyonu uzaklaştıkça pH artmaktadır. İkinci kolondada benzer sonuçlar elde edilmiştir. pH başlangıç değeri olan 3.0 dan yukarı çıkmış ancak ilk yıkamayı takiben 3.5 e kadar düşmüştür. Deney sonuna doğru pH'nin daha fazla düşmesinin sebebi yıkama sonrasında aljinat bilyelerinin aljinik asit formuna dönüşmüş olması nedeniyle, sıvıdaki hidrojen iyonlarının yer değiştirmesi ancak bakır adsorpsiyonunu takiben gerçekleşir. Kolon 3'de kısmen daha farklı bir değişim gözlemlenmiştir. Çıkış pH değerleri 1. yıkamayı takiben giriş pH değerlerinin altına inmektedir. Bu durum, hem anyonik yüzey aktif madde ve hem de aljinata bağlı hidrojen iyonlarının bakır ile yer değiştirmesi sonucu açığa çıkan hidrojen iyonlarından kaynaklanabilir.



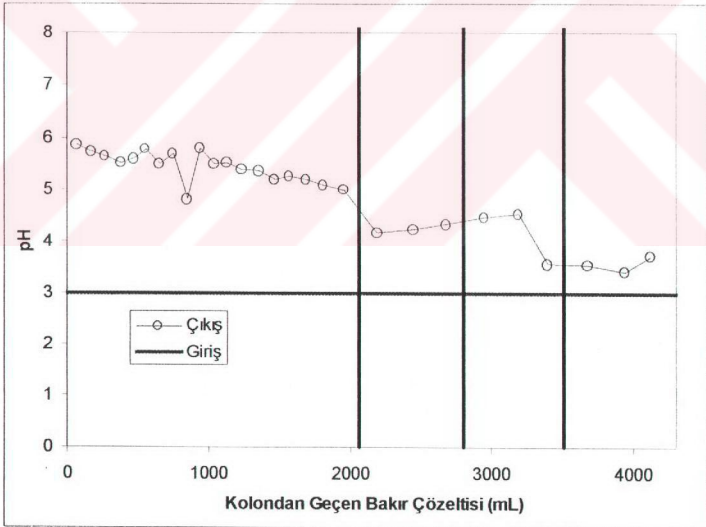
Şekil 4.1. Birinci kolon iz element deney sonuçları



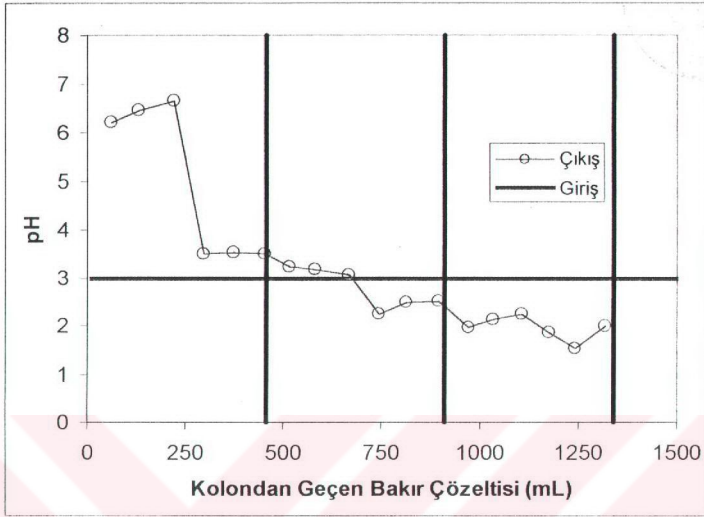
Şekil 4.2. İkinci kolon iz element sonuçları



Şekil 4.3 Kolon pH Değişimi (Kolon # 1)



Şekil 4.4 pH'nın değişimi (Kolon # 2)

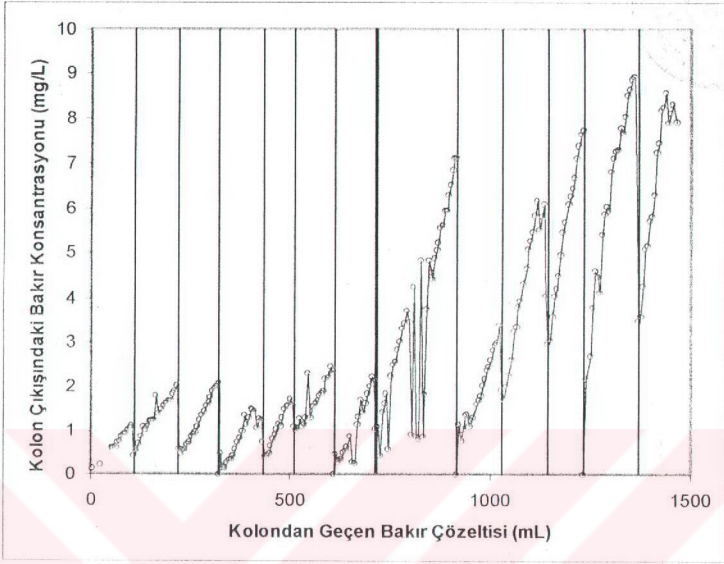


Şekil 4.5 pH değişimi (Kolon #3)

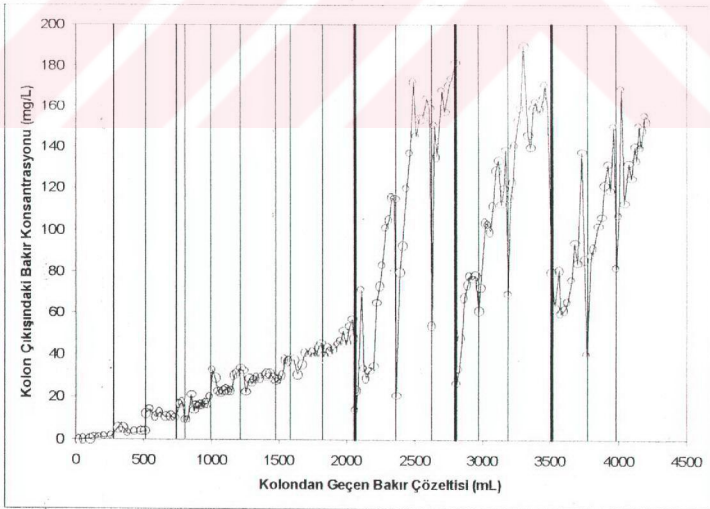
Kolon çıkışındaki bakır konsantrasyonun dağılımları şekil 4.6, 4.7 ve 4.8 de verilmiştir. Şekillerde ince dikey çizgiler akışın durdurulduğu 16 saatlik zaman periyotlarını, kalın çizgiler ise asitle rejenerasyon yapıldığı periyotları temsil etmektedir. Şekil 4.6'da kolondan 100 mg/L bakır çözeltisinden 715 mL geçirildikten sonra kolon 0.1 N HCl ile yıkanmıştır. Bakır konsantrasyonu akış durdurulup tekrar başlatıldığında bir miktar düşmektedir. Bu bakırın aljinat bilyelerine adsorpsiyonunun zamana bağlı olduğunu mevcut alıkonma süresinde adsorpsiyonun dengeye ulaşmadığını göstermektedir. Akım durduğunda gözenekler içinde kalan bakır konsantrasyonu porlar içine difüze olarak konsantrasyonu azalır. Akım tekrar başlatıldığında konsantrasyonda azalma gözlenir. İlk yıkamaya kadar akımın durdurulmasından sonraki bakır konsantrasyonların 1 mg/L den daha az olduğu gözlenmiştir. En yüksek konsantrasyonda 2.5 mg/L mertebesinde gözlenmiştir. Bakır giderme verimi % 98-99 arasında gerçekleşmiştir. Asitle rejenerasyon sonrasında Bakır konsantrasyonu 2.5 mg/L'den 0.5 mg/L ye düşmüştür. Rejenerasyon sonrasında kolon çıkışında gözlenen bakır konsantrasyonu yıkama öncesindeki benzer şekilde artış göstermiştir (benzer eğimde). Deney süresince maksimum bakır konsantrasyonu 9 mg/L den küçük olmuştur. Bu kolonda

gözlenen en düşük giderme veriminin %91 olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon zamanının bir fonksiyonu olduğundan, kolondan geçen suyun hızı azaltılarak daha yüksek verimlerin elde edilmesi mümkündür. İkinci kolonda giriş bakır konsantrasyonu 500 mg/L olduğunda dolgu yatağın daha kısa sürede doygunluğa ulaşacağı beklenir. 2100 mL bakır çözeltisi geçirildiğinde dahi bakır konsantrasyonu 50 mg/L nin altında kalıp, kolonun bakırı giderme verimi %90 in üzerindedir. Bu kolonda 0.1 N HCl rejenerasyonda yetersiz kaldığından, yıkamalar 1 N HCl ile gerçekleştirilmiştir. Kolon 1N HCl ile yıkandığında birinci kolona kıyasla bir farklılık göstermektedir. Kolon çıkışındaki bakır konsantrasyonundaki artış yıkama öncesine kıyasla çok daha hızlı gerçekleşmiştir. Bu aljinat bilyelerinin adsorplama kapasitesinin düştüğünü göstermektedir. Bunun temel nedeni aljinatla değişen iyonların farklılığı olabilir. Yıkama öncesinde bakır kalsiyum ile yer değiştirirken yıkama sonrası bakır hidrojenle yer değiştirmektedir. Kalsiyum bakır değişimi, bakır hidrojen değişimine göre çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Akımın durdurulduğu periyotlarda, yıkama sonraki zamanlarda zamana bağlı iyon değişiminin mertebesinin oldukça yüksek olduğu gözlenmiş olup, hidrojen bakır değişiminin nispeten yavaş olduğunu göstermektedir. Asitle yıkama sonrası çıkış bakır konsantrasyonları 50 mg/L den 180 mg/L'lere kadar çıkmış olup, yaklaşık 4500 mL lik bakır enjeksiyonunda giderme verimi %60 ve üzerinde kalmıştır. Deney sonucunda kolon parçalanarak aljinat bilyelerinin yapısına bakılmıştır. Aljinat bilyeleri oldukça yüksek oranda bakır adsorplayarak beyaz-krem renkten koyu yeşil renge dönüşmüştür. Deney sonrası aljinat görüntüleri şekil 4.9 da verilmiştir.

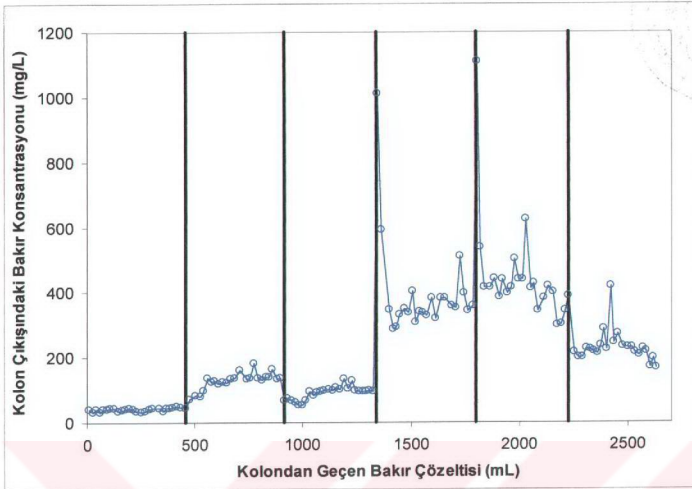
Kolon 3 te yüzey aktif maddeli aljinatla gerçekleştirilen kolon deneyinin sonuçları verilmiştir. Diğer iki kolona kıyasla bakır giderim verimleri oldukça düşük olup deney süresince salınım göstermiştir. Deney sonucunda parçalanmış kolonda adsorplanan bakırın kolon 2 ye kıyasla çok daha küçük olduğu gözlenmiştir. Bu deneye ait bilyelerin resimleri şekil 4.10 da verilmiştir.



Şekil 4.6 Bakır konsantrasyonun kolon çıkışındaki dağılımı (Kolon #1)



Şekil 4.7 Bakır konsantrasyonun kolon çıkışındaki dağılımı (Kolon #2)



Şekil 4.8 Bakır konsantrasyonun kolon çıkışındaki dağılımı (Kolon #3)



Şekil 4.9 İkinci Kolondan Deneyler Sonunda Çıkarılan Yüzey Aktif Maddesiz Bilyeler



Şekil 4.10 Üçüncü Kolondan Deneyler Sonunda Çıkarılan Yüzey Aktif Maddeli Bilyeler

5. SONUÇLAR

Sodyum aljinattan üretilen surfektanlı ve surfektantsız kalsiyum aljinat bilyeleri ile şu sonuçlar elde edilmiştir.

Kolon çalışmalarında bakır analizleri incelendiğinde ilk tüplerdeki bakır konsantrasyonlarının düşük olduğu yani kolon içindeki bilyelerin kuvvetli bir adsorplama yaptığı görülmektedir. Zaman ilerledikçe kolonun çıkışından alınan numunelerin içerdikleri bakır konsantrasyonlarının artmakta olduğu görülmüştür.

Bakır konsantrasyonu kolondaki akış kesilip tekrar başlatıldığında bir düşüş göstermektedir. Bu durum bakırın aljinat bilyelerine adsorpsiyonun zamana bağlı olduğunu göstermektedir. Alıkonma süresinde adsorpsiyon dengeye ulaşmamaktadır. Kolondan tekrar akım geçirilmeye başlanıldığında bakır konsantrasyonunda azalma olmaktadır.

Birinci kolon deneyinde rejenerasyon sonunda bakır konsantrasyonu incelendiğinde rejenereden önceki değerlere eğim açısı yönünden benzer artış göstermiştir. Bu kolonda görülen en düşük giderme veriminin %91 olduğu tespit edilmiştir.

Birinci kolon deneyinde beslenen bakır çözeltisinin pH değeri 3.0 olmasına rağmen çıkış pH'ı yaklaşık 5 civarına çıkmış ve bu değer çevresinde sabit kalmıştır. Çözeltinin pH değerinin artmasının nedeni ortamdaki hidrojen iyonlarının bakır iyonlarıyla birlikte aljinattaki kalsiyumla yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Sistemden H^+ iyonu uzaklaştıkça pH artmaktadır.

İkinci kolona giriş bakır konsantrasyonu 500 mg/L olduğundan dolgu yatağın daha kısa sürede doygunluğa ulaşacağı beklenir. Burada yıkamalar 0.1 N HCl yetersiz olduğundan 1 N HCl ile yapılmıştır. Kolon çıkışlarındaki bakır konsantrasyonu artışı yıkama öncesine göre daha hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Bunun nedeni aljinat bilyelerinin adsorplama kapasitesinin düşmesidir. Kalsiyum

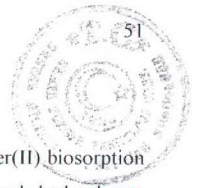
bakır değişimi yıkama sonrası bakır hidrojen değişimine dönüşmektedir. İkinci kolonda bakır giderme verimi %60 olarak gerçekleşmiştir.

İkinci kolonda pH açısından birinci kolona benzer sonuçlar elde edilmiştir. pH ilk değeri olan 3.0 dan yukarı değerlere çıkmıştır. Fakat asitle yıkamadan sonra 3.5 'e düşmüştür. Deney sonunda yıkamadan dolayı aljinat bilyeler aljinik asit formuna döndüğünden pH düşmüştür.

Üçüncü kolon incelendiğinde buradaki giderim verimlerinin diğer iki kolona göre düşük olduğu görölmektedir. Üçüncü kolonun çıkış pH değerleri birinci yıkamanın ardından giriş pH değeri olan 3.0 'ın altına inmiştir. Bu durumun nedeni anyonik yüzey aktif madde ve aljinata bağlı olan hidrojen iyonlarının bakırla yer değiştirmesi sonucu ortaya çıkan hidrojen iyonlarından kaynaklanmaktadır.

Yapılan bu çalışma şartları dışında yüzey aktif maddeli bilyelerinin daha da incelenmesinin ve asit'e karşı daha dayanıklı bilyelerin hazırlanarak adsorpsiyon çalışmalarında bulunulması aljinat bilyelerle yapılan çalışmalarda daha aydınlatıcı bilgiler sağlayacaktır.

KAYNAKLAR



1. Aksu Z., Eğrelti G., Kutsal T. A comparative study of copper(II) biosorption on Ca-alginate, agarose and immobilized *C.vulgaris* in a packed- bed column. 1997 Department of Chemical Engineering, Hacettepe University, 06532 Beytepe, Ankara, Turkey.
2. Andresen I., Smisdrod D. Uronic acid sequence in alginate from different sources, Carbohydrate Res., 58, 271, 1977.
3. Arica Y. M., Arpa Ç., Ergene A., Bayramoğlu G., Genç Ö. Ca-Alginate as a support for Pb(II) and Zn(II) biosorption with immobilized *Phanerochaete Chrysosporium*. 2002 Department of Chemistry, Hacettepe University, 06532 Beytepe Ankara, Turkey
4. Bashan L., Moreno M., Hernandez J. P., Bashan Y. Removal of ammonium and phosphorus ions from synthetic wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* coimmobilized in alginate beads with the microalge growth-promoting bacterium *Azospirillum brasilense*. 2001 Environmental Biology Center for Biological Research of the Northwest Mexico
5. Bayramoglu G., Denizli A., Bektas S., Arica M. Y. Entrapment of *Lentius sajor-caju* into Ca-alginate gel beads for removal of Cd(II) ions from aqueous solution: preparation and biosorption kinetics analysis. 2001 Department of Chemistry, Kirikkale University, 71450 Yahsihan-Kirikkale, Turkey. Department of Chemistry, Hacettepe University, 06532 Beytepe-Ankara, Turkey.
6. Chen D., Lewondowski Z., Roe F., Surapaneni P., Diffusivity of Cu^{+2} in calcium alginate gel beads, Biotech. And Bioen., 1993. 41, 755-760

7. Chen H., Tendeyong F., Yiacoumi S. Equilibrium and studies of copper ion uptake by calcium alginate, Environ. Sci. Techno. 1997. 31, 1433-1439.
8. Crist R.H., Martin J., Carr D., Watson J. R. And Clarke J. Interaction of metals pronts with algae. 4. Ion Exchange vs adsorption models and a reassessment of scatchard plots; ion- Exchange rates and equilibria compared with calcium alginate 1994. Environ. Sci. Techno., 28, 1859-1866.
9. Crist R. H., Obeholsen K., McGarrlty J. Interaction of metals and protons with algae, 3. Marine algae, with emphasis on led and aluminum, 1992. Environ. Sci. Techno., 26, 496-502
10. Crist R. H., Oberhofer R., Shanksond N., Nguen M. Nature of bonding between metallic ions and algalcell walls, 1981. Environ. Sci. Techno., 15, 1212-1217.
11. Gray N. F. Drinking Water Quality Problems and Solutios 1992. Trinity College, University of Dublin, Ireland.
12. Gurham C.F. Ind. Waste Water Cont., Academi Pres., Usa, 1st ed. P 1991, 169-273
13. Harward, D. O. and Trapnel.B.M.W., Chemisorption, Butter worts, 2nd . ed., USA 1964, 67-159,226-257.
14. Hassler, J. W. Purfication With Activated Carbon, Chemical Publishing Co.,1974. USA, 390 p.
15. Helfferinch F. Ion-exchange kinetics. V. Ion exchange accompnied by reaction. J.Phys. Chem., 1965. 69, 1178-1187.
16. Holen Z. R. and Volesky B. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae,Biotechnology and Bioen, 1994. 43, 1001-1009.

17. Ibáñez J. P., Umetsu Y. Potential of protonated alginate beads for heavy metals uptake, 2002. Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, Katahira 2-1-, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan
18. İleri R., Mavituna. F., Parkinson M., Türker M. The use of Biosorption for the Uptake of Low Level Contaminants by Immobilised Cells, 5th European Congress on Biotechnology, Copenhagen, Denmark, 663-666,1990.
19. İleri R., Mavituna. F., Parkinson M., Türker M. Repeated Use of Immobilised Dead Rhizopus ArrHizus for the Removal of Heavy Metal Contaminants from Wastewater, Proc. APioChEC'90, Kyungju, Korea, 564-567, 1990.
20. Jang L. K., Nguyen D., Geesey G. G. Selectivity of Alginate gel For Cu Over Zn When Acidic Conditions Preval. Wat. Res. Vol. 33 12 pp. 2817-2825,1999.
21. Jang L. K., Nguyen D. and Geesey G. G., Effect of pH on the absorption of Cu(II) by alginate gel, Water Res., 29,315-321, 1995.
22. Jorge L. Gardea- Torresday, Michelle K. Becker-Hapak, James M. Hosea, and DennisW. Darnall. Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding, Environ. Sci. Techno., 24, 1372-1377,1990.
23. Kaçar Y., Arpa Ç., Tan S., Denizli A., Genç Ö., Arica M. Y. Biosorption of Hg(II) and Cd(II) from aqueous solutions: comprasion of biosorptive capacity of alginate and immobilized live and heat inactivated Phanerochaete chrysosporium. 2001, Department of Chemistry, Hacettepe University, Ankara, Turkey.
24. Ke H. Y. D., Anderson W. L., Moncirlef R. M. And Rayson D. Luminescencestudies of metal ion-binding sites on datura innoxia biomateryal,Environ. Sci. Techno., 28, 586-591,1994.

25. Keskinler B., Çakıcı A., Yıldız E. Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve prosesler Ders Notları Erzurum- 1994.
26. Kirch M., Lehn J., Angrew M. Chem. Int'l. Ed'n. Engl.,14, 555,1975.
27. Kratochvil D., Volesky B. Advances in the biosorption of heavy metals. 1998, Department of Chemical Engineering, University St, Montreal, Canada.
28. Kondo, K. Extraction of Copper with Liquid Surfactant Membranes Containing Benzoylacetone, J. Chem. Eng. Japan, 12, 203, 1979.
29. Levespiel O. Chemical reaction Engineering, Wiley New York 1972.
30. Mc Neely W. H. Industrial Gums, R. L. Whistler Ed., Academic Pres., Newyork, 72-79, 1959
31. Mutlu M., Sağ Y., Kutsal T. The adsorption of copper(II) by Z. Ramigera immobilized on Ca-alginate in packed bed columns: a dynamic approach by stimulus-response technique and evaluation of adsorption data by moment analysis. The Chemical Engineering Journal 81-86, 1997.
32. Pai S. L., Hsu Y. L., Chang N. M., Shau C. S. And Chen C. H. Continuous degradation of phenolby rhodococcus. Immobilized on granular activated carbo and in calcium alginate, Bioresource Tech. 51, 37-47, 1995.
33. Pandey A. K., Pandey S. D., Misra V., Devi S. Role of humic acid entrapped calcium alginate beads in removal of heavy metals. Journal of Hazardous Materials 177-181, 2003.
34. Pandey A. K., Pandey S. D., Misra V., Srimal A. K. Removal of chromium and reduction of toxicity to Microtox system from tannery effluent by the use of calcium alginate beads containing humic acid. Chemosphere 51 329-333, 2003.

35. Pandey A. K., Pandey S. D., Misra V. Removal of Toxic Metals from Leachates from Hazardous Solid Wastes and Reduction of Toxicity Microtox by the Use of Calcium Alginate Beads Containing Humic Acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 52, 92-96 2002.
36. Patterson C.F. 1991, *Ind. Wastewater Cont.* Academi Pres., USA 1st ed. P 169-273, 1991.
37. Rangsayatorn N., Pokethitiyook P., Upatham E. S., Lanza G. R. Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel. *Environmental International* 2003.
38. Rao M. G., Gupta A.K. Ion Exchange processes Accompanied by ionic reaction., *Chem. Eng. J.*, 24, 181-190, 1982.
39. Sağ Y. Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi ve Geri Kazanılması İçin En Uygun Biyosorbent Türünün Seçilmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üni. Fen Bilimleri Ens. 1993.
40. Satterfield, C. N. *Heterogeneous Catalysis In Practice*, Mc-Graw-Hill, USA, 268-294, 310-322, 392-394, 1981.
41. Schiewer S. and Volesky B. Modelling multi metal ion exchange in biosorption, *Env. Sci. Tech.*, 30, 2921-2927, 1996.
42. Schiewer S. and Volesky B. Modelling of the proton-metal ion exchange in biosorption, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 3049-3058, 1995.
43. Schroeder D. E., Tehobanoglous G. *Water Quality* University of California 1987.
44. Smith J. M. *Chemical Engineering Kinetics*, 3rd ed, Mc Graw-Hill, USA, 268-294, 310-322, 392-394, 1981.

45. Şengil A. Kimyasal Arıtma Sakarya Univ. 2000.
46. Tahran M. O. Catalytic Reactor Desing, Mc Graw-Hill, USA, 372 p. 1983.
47. Treybal, R. E. Mass Transfer Oprations, Mc-Graw-Hill, Koga Kusha Ltd., Tokyo, 565-612,784 p. 1980.
48. Ülküseven N. Kirlenmiş Sulardan Killerle Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Univ. 1993.
49. Veglio F., Esposito A., Reverberi A. P. Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models, Hydrometallurgy 43-47, 2002.
50. Vellings N. M., Mestdagh M. M. Physico-Chemical of alginate gel beads, Polymer Gels and Networks, 3, 311-330, 1995.
51. Volesky B. Biosorption of Heavy Metals Ph. D. Ing. Departmant of Chemical Engineering McGill University Montreal, Quebec, Canada.
52. Weber J. R. Physicochemical processes for water quality control, Wiley-Interscience, USA, 640 p.
53. Wendy V. B., Johannes C L. Anthony C. E., Riemsdijk V. H. Transportof ions in physically heterogeneous systems; convection and diffusion in a column filled with alginate gel beads, predicted by a two-region model, Wat. Res. 7 pp. 2043-2050, 1999.
54. Yagi S., Kunii D. Fifth Sysposium on Combustion, Reinhold, New York, Chem. Eng. 19, 500, 1955.
55. Zajic J. E. Water Pollition, Marcel Dekar Inc., USA, 389, 1971

ÖZGEÇMİŞ



Gürkan OKTORVACI 1979 yılında Bandırmada doğdu. İlk, orta ve liseyi Bandırmada tamamladı. Lisans eğitimini Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde tamamladı. 2001 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümüne girdi.