

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNE İLE METAL
KAPLAMA DURULAMA BANYOSU
ATIKSULARINDAN Cr(VI) GİDERİMİ**

121 311

Lokman HANECİO

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

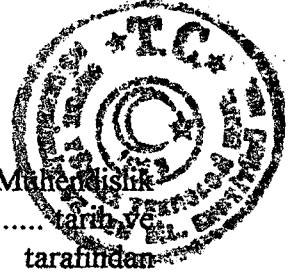
TEZ DANIŞMANI

Yrd.Doç.Dr. Mehmet KOBYA

GEBZE

2002

121311



Lokman HANECİO'lu'nun tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11.06.2002 tarih ve 2002/118 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Çiğdem Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(Tez Danışmanı)

: Yrd. Doç. Dr. Mehmet KODYA
[Signature]

ÜYE

: Prof. Dr. Mehmet BAYRAMOĞLU
[Signature]

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Erhan DEMİRAĞ
[Signature]

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26.07.2002 tarih ve 2002/125 sayılı kararı.

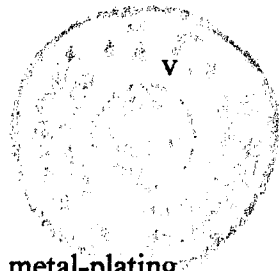


ÖZET

Bu çalışmada, Teklas Kauçuk Ltd. Şti. metal kaplama prosesine ait krom banyosu atıksularından ticari olarak üretilen bir anyonik reçine(Purolite A-250) kullanılarak Cr(VI) iyonları giderilmiştir. İyon değişim kolon çalışmaları yapılmış olup breakthrough davranışları üzerine atıksu pH 'sı, reçine yüksekliği, giriş Cr(VI) konsantrasyonu ve atıksu akış hız etkileri araştırılmıştır.

İyon değişim kolon çalışmasında; kolona uygulanan farklı pH 'larda pH = 2 'de breakthrough noktasına ve kolonun tüketim (atılım) noktasına daha geç ulaşıldığı tespit edilmiştir. Kolona uygulanan farklı akış hızlarına ait breakthrough ve kolonun tüketim (atılım) noktalarında bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Giriş Cr(VI) konsantrasyonu kolon çalışmalarında ise konsantrasyon düştükçe Cr(VI) giderim veriminin arttığı, breakthrough noktası ve kolonun tüketim (atılım) noktasına daha uzun sürede ulaşıldığı tespit edilmiştir. Kolon yüksekliği çalışmasında; kolon yüksekliği arttıkça giderilen Cr(VI) miktarının arttığı, breakthrough noktası ve kolonun tüketim (atılım) noktasına daha geç ulaşıldığı gözlenmiştir.

İyon değişim breakthrough davranışları üzerine atıksu pH 'sı, reçine yüksekliği, giriş Cr(VI) konsantrasyonu ve atıksu akış hızı etkilerinin her biri için ayrı ayrı kinetik model hız sabiti k_1 ve q_0 değerleri hesaplanmıştır. Farklı NaOH konsantrasyonlarında yapılan rejenerasyonlarda NaOH konsantrasyonu arttıkça geri kazanımın daha kısa sürede gerçekleştiği gözlenmiştir.



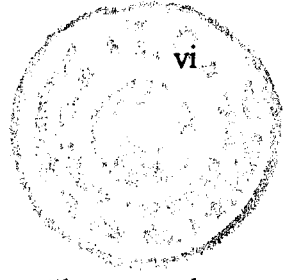
SUMMARY

In this study, Cr(VI) ions in chromium bath which is used in metal-plating process of Teklas Kauçuk Ltd. Şti. wastewaters were removed by using commercial anionic resin (Purolite A-250). During ion-exchange column experiments; the effect of pH, resin level, influent Cr(VI) concentration and wastewater flow rate were analysed according to ion-exchange breakthrough behaviours.

At the ion-exchange column study for effects of pH it was observed that at pH = 2, the breakthrough point and finishing point were reached late. According to different flow rates applied to the column it was observed that there is not a difference between breakthrough points and finishing points of flow rates. In the column study of influent concentration of Cr(VI) it was proved that when concentration decreases removed Cr(VI) output increases and breakthrough point and finishing point were reached late. At column level study it was observed that when the level of resin in the column increases removed Cr(VI) amount increases as well, it was also recorded that breakthrough point and finishing point were reached late.

For the affects of pH, resin level, influent Cr(VI) concentration and wastewater flow rate according to ion-exchange behaviours; the kinetic model velocity constant k_1 and q_0 had been calculated for each one. In regeneration with varied NaOH concentrations it was proved that when NaOH concentration increases, recovery time of Cr(VI) decreases.

TEŞEKKÜR



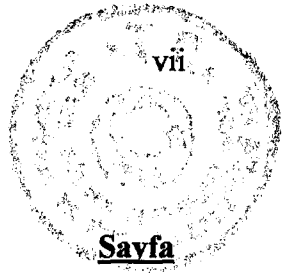
Tez çalışmalarım süresince; bana gerekli tüm kolaylıkları sağlayan, yol gösteren, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, tez yöneticisi, Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA' ya,

Çalışmalarımın başlangıcından sonuna kadar ki tüm aşamalarında yakın ilgi ve desteklerini gördüğüm Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. M. Salim ÖNCEL 'e, Arş. Gör. Elif ŞENTÜRK 'e,

Bütün öğrenim hayatım boyunca hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan aileme, en içten minnet ve şükran duygularıyla teşekkür ederim.

Haziran 2002

Lokman HANECİO.

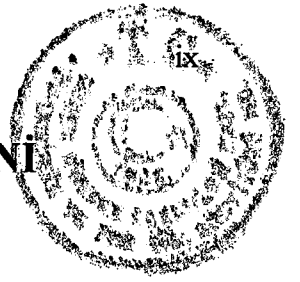


İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Konunun Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	2
2. ATIKSULARDAKİ SİYANÜR KİRLİLİĞİ ve ARITIMI	4
2.1. Cr (VI) Kirliliği	4
2.2. Arıtım Teknolojileri	4
2.2.1. İndirgeyerek Krom Giderimi	5
2.2.2. İyon Değiştirme	13
2.2.3. Elektrokimyasal Arıtım	16
2.2.4. Buharlaştırma ile Geri Kazanım	17
2.2.5. Diğer Prosesler	18
2.3. İyon Değişimi ve İyon Değiştiriciler	21
2.3.1. Katyon İyon Değiştiriciler	24
2.3.1.1. Kuvvetli asit Katyon Değiştiriciler	24
2.3.2. Anyon İyon Değiştiriciler	25
2.3.2.1. Kuvvetli Baz Anyon Değiştiriciler	25
2.3.2.2. Zayıf Baz Anyon Değiştiriciler	26
2.3.3. Organik Kökenli İyon Değiştiriciler	27
2.3.4. İnorganik İyon Değiştiriciler	28
2.4. Sabit Yatak (Kolon) Proseslerde Adsorpsiyon	29
2.4.1. Adsorpsiyon Kolon Davranışları	29
2.4.2. Karbon Adsorpsiyon Kolonlarının Modellemesi ve Dizaynı	31
2.4.2.1. Kütle Transfer Modeline Göre Dizayn	32
2.4.2.2. Bohart-Adams Modeline Göre Dizayn	34

2.4.2.3. Yatak Derinliği/Servis Zamanı (BDST) Yaklaşım Modeline Göre Dizayn	36
2.4.2.4. Matematiksel/Grafiksel Yaklaşım Modeline Göre Dizayn	37
2.4.2.5. Kinetik Yaklaşım Modeline Göre Dizayn	39
3.MATERYAL ve METOD	41
3.1.Materyal	41
3.1.1.Kullanılan Reçinenin Özellikleri	41
3.1.2.Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Atıksuyun Özellikleri	42
3.1.3.Deneysel Çalışmada Kullanılan Çözeltiler	42
3.1.4.Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar	42
3.2.Metod	43
3.2.1. İyon Değiştirici Kolon Sistemi	43
3.2.2. Cr (VI) İyonunun Analizi	44
3.2.3. Kolon Deneyleri	44
3.2.3.1. Cr (VI) Analiz Çözeltileri	44
3.2.4. Deneysel Sonuçların Analizi	45
4.TARTIŞMA ve SONUÇ	46
4.1. Cr (VI) Giderimi İyon Değişim Kolon Deneyleri	46
4.1.1. Breakthrough Davranışı Üzerine Atıksu pH 'sının Etkisi	46
4.1.2. Breakthrough Davranışı Üzerine Atıksu Akış Hızının Etkisi	48
4.1.3. Breakthrough Davranışı Üzerine Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonunun Etkisi	49
4.1.4. Breakthrough Davranışı Üzerine Kolon Yüksekliğinin Etkisi	51
4.1.5 adsorblanan Cr (VI)'nın Rejenerasyonu	53
6.SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	55
6.ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	69

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ



a_F :	Freundlich izoterm sabiti	[]
a_L :	Langmuir izoterm sabiti	[dm ³ /mg]
a_T :	Temkin izoterm(Toth) sabiti	[dm ³ /g]
[B] _s :	Solüsyondaki değiştirme iyonunun son denge konsantrasyonu	[mg/l]
C_e :	Çözültiden adsorplanan siyanür denge konsantrasyonu	[mg]
C_t :	t anında Kolon çıkış siyanür iyonu konsantrasyonu	[mg]
C_o :	Başlangıç siyanür iyonu konsantrasyonu	[mg]
EPA:	Çevre Koruma Ajansı	[]
İSKİ:	İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi	[]
K_a :	HCN 'nin iyonlaşma denge sabiti	[]
K_B :	BET yüzey etkileşim enerjisi	[]
K_F :	Langmuir izoterm sabiti	[]
K_L :	adsorpsiyonun net entalpi değeri ile ilgili (Langmir) sabiti	[l/mg]
K_R :	Redlich-Peterson izoterm sabiti	[dm ³ /g]
K_T :	Temkin izoterm sabiti	[]
k_a :	adsorpsiyon hız sabiti	[]
k_d :	desorpsiyon hız sabiti	[]
k_1 :	Kinetik Kolon Modeli hız sabiti	[l/mg dak.]
m:	Çözültideki adsorbentin miktarı	[mg]
M:	İyon değiştirici kolondaki adsorbentin miktarı	[g]
q_e :	Dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan siyanür konsant.ı	[mg/g]
q_{max} :	Adsorplanan maksimum siyanür konsantrasyonu	[mg/g]
q_o :	Adsorpsiyonda çözünenin maksimum katı faz konsantrasyonu	[mg/mg]
Q:	Kolon sıvı akış hızı	[ml/dak.]
R	Gaz sabiti	[ca/mol °K]
[RB] _R :	Reçinedeki değiştirme iyonunun son denge konsantrasyonu	[mg/l]
w_R :	Reçine partikülünün çapı(küresel)	[µm]
T:	Sıcaklık	[°K veya °C]
V_T :	t anında kolon siyanür çıkış konsantrasyonu	[ml]

Greek Harfleri:

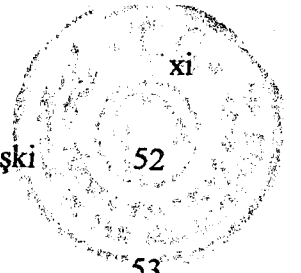
ω :	Karıştırma hızı	[rpm = devir/dak.]
------------	-----------------	--------------------



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

2.1. Cr(VI) 'nın Cr(III) 'e Değişimi Üzerine pH ve Reaksiyon Süresinin Etkisi	8
2.2. İki Basamaklı krom(Cr^{+3}) Giderme Prosesinin İşletme Maliyetleri(pH 8, 50 mg/L Krom, Tesis Çalışması Ayda 172 saat)(1968).	13
2.3. Krom İndirgeme Sistemleri İçin Yatırım Maliyetleri(1968)	13
2.4. Atıksudan İyon Değişim Kolon Yüksekliğine Bağlı Olarak Krom Giderimi (1400 mg/L krom) [70]	15
2.5. Atıksudan İyon Değişim Kolon Yüksekliğine Bağlı Olarak Krom Giderimi (7600 mg/L) [70]	16
2.6. Bir Sabit Yatak Karbon Kolonunda Sıvı ve Katı Faz Konsantrasyonları	30
2.7. Bir Sabit Yatak İyon Değiştirici Kolonda Tipik Bir Breakthrough Eğrisinin Özellikleri (C_0 , C_e : çözünen kolon giriş ve çıkış konsantrasyonları, C_B : çözünenin breakthrough konsantrasyonu, C_L : çözünenin işletme sınır konsantrasyonu, Z: kolon yüksekliği)	31
2.8. Denge ve İşletme Eğrisi	32
2.9. Adsorpsiyon Kolon Serilerinin Dizaynı İçin Grafikselsel Yaklaşım Modeli	39
3.1. Cr(VI) İyon Değişim Kolon Deneylerine Ait Deney Düzenegi	43
3.2. Cr(VI) Konsantrasyonu-Absorbans İlişkisini Gösteren Standart Doğru	44
4.1. Durulama Banyosu Breakthrough Davranışı Üzerine pH 'nın Etkisi($C_0 = 30 \text{ mgCr(VI)/L}$, $Q = 10 \text{ ml.dak.}^{-1}$)	46
4.2. Kolona Uygulanan Farklı pH 'larda ; $\ln[(C_0/C_t)-1]$ ile V_T Arasındaki İlişki	47
4.3. Durulama Banyosu Breakthrough Davranışı Üzerine Atıksu Debisinin Etkisi ($C_0 = 239.365 \text{ mgCr(VI)/L}$, $pH = 2$)	48
4.4. Farklı Akış Hızlarında ; $\ln[(C_0/C_t)-1]$ ile V_T Arasındaki İlişki	49
4.5. Durulama Banyosu Breakthrough Davranışı Üzerine Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonunun Etkisi ($Q = 10 \text{ ml.dak.}^{-1}$, $pH = 2$)	50
4.6. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında ; $\ln[(C_0/C_t)-1]$ ile V_T Arasındaki İlişki	50
4.7. Kaplama Banyosu Breakthrough Davranışı Üzerine Kolon Yüksekliğinin Etkisi ($Q = 10 \text{ ml.dak.}^{-1}$, $pH = 2$, $C_0 = 249.1 \text{ mgCr(VI)/L}$)	52



4.8. Farklı Kolon Yüksekliklerinde ; $\ln[(C_0/C_t)-1]$ ile V_T Arasındaki İlişki

52

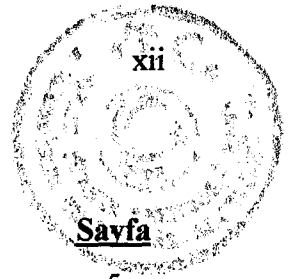
4.9. Adsorplanan Cr(VI) 'nın Değişik NaOH Konsantrasyonlarında
Rejenerasyonu

53

4.10. Kolon Rejenerasyonunda; $\ln[(C_0/C_t)-1]$ ile V_T arasındaki ilişki

54

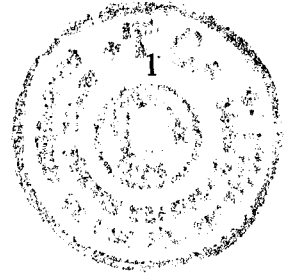




TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo

2.1 Cr(VI) Endüstriyel Atıksu Kaynak ve Konsantrasyonları	5
2.2. Soğutma Kulesi İstim Boşaltma İşlemi Atıksularındaki Krom Konsantrasyonları	7
2.3. Sodyum Dikromat Atıksularının Demir Kloritle Giderim Sonuçları [3]	11
2.4. Cr ⁺⁶ 'nın İndirgenme İle Giderimi İçin Kullanılan Kimyasallar ve Oluşan Çamur(Gerekli Kimyasallar ve Oluşan Çamur 0.45kg/45.3gr İndirgenen Kromik Asit) [56]	12
2.5. Cr(VI) Gideriminde İyon Değişirme Verimleri	15
2.6. Buharlaştırma ile Geri Kazanım Maliyetleri	17
2.7. Cr(VI) Giderim İşlemlerinin Özeti	19
2.8. Kaplama Atıksuları Çıkış Krom Konsantrasyonlarının Özeti [98]	19
2.9. Elektrolitik Kaplama ve Ortak Metal Giderme Proses Maliyetlerinin Özeti	20
2.10. İyon Değişirici Reçinelerin Çözünürlük Sabitleri ve Kimyasal Sınıflandırılması	23
3.1. Çalışmada Kullanılan Purolite A-250 Tipi Anyonik Reçinenin Fiziksel ve Kimyasal özellikleri	41
3.2. Krom Kaplama Durulama Banyosu Atıksu Özellikleri	42
4.1. Kolona Uygulanan Farklı pH 'lara ait "k ₁ " ve "q ₀ " değerleri	47
4.2. Kolona Uygulanan Farklı Debilere Ait "k ₁ " ve "q ₀ " değerleri	49
4.3. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarına Ait "k ₁ " ve "q ₀ " Değerleri	51
4.4. Kolondaki Farklı Reçine Yüksekliklerine Ait "k ₁ " ve "q ₀ " değerleri	53
4.5. Rejenerasyona Ait "k ₁ " ve "q ₀ " değerleri	54

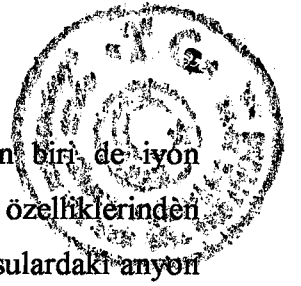


1. GİRİŞ

1.1. Konunun Anlam ve Önemi

Teknolojik gelişmelere paralel olarak çevre sorunlarının gün geçtikçe önemli boyutlara ulaştığına şahit olmaktayız. Doğal kaynaklarımızın başında gelen suya olan ihtiyacımız, gerek ilerleyen endüstrileşme ve gerekse her geçen gün artan nüfus ile daha da önemli hale gelmektedir. Buna karşın su kaynaklarımız giderek azalmakta, ve mevcut kaynaklar kirlenme riski ile karşı karşıya kalmaktadır. Doğal kaynakların sınırlı olması ve bizden sonraki nesillerinde bu kaynaklardan faydalanmaları gerektiğinden doğal kaynakların korunması gerekliliği çevre bilincini ortaya çıkarmıştır. Çevresel değerlerin karşısında ise kirlenici durumda olan fakat ondan vazgeçilemeyeceği de bir gerçek olan sanayileşme durmaktadır. Tüm dünya ülkeleri bu konuda “Sürdürülebilir Kalkınma Prensiplerini” ortaya koymuş olup, bu prensiplere mutabık kalmışlardır. Çevreye verilen zararlı etkiler çeşitli arıtma teknolojileri ile arıtılarak minimize edilecektir. Günümüzde Çevre Mühendisliği disiplininin en önemli uğraş alanlarından biride mevcut doğal su kaynaklarının korunması ve arıtımı ile endüstriyel atık suların mevcut yasalar çerçevesinde en uygun arıtım çözüm ve tasarımlarının ortaya konulmasıdır.

Ülkemizde endüstriyel kirlenme kontrolü konusunda 1974 yılına kadar bir yasal düzenleme bulunmamaktadır. 1974 yılında 1380 sayılı Su Ürünleri Kanunu çerçevesinde endüstriler için deşarj standartları getirilmiştir. 1983 tarihli Çevre Kanununda endüstriyel kirlenme kontrolü, genel kirlenme kontrolü çerçevesinde belirli esaslara bağlanmıştır. Bunların dışında Belediyelerce ön arıtma standartları yürürlüğe konulmuştur. Bunların ilki İSKİ Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği ‘dir. Bu yönetmeliği İzmit ve Adana ‘da yürürlüğe giren ön arıtma standartları izlemiştir. Bu yasal zorunluluklarla birlikte çevre bilincinin sanayi ve üretimin her aşamasında öneminin gittikçe ilerlemesi sonucu etkili arıtma teknolojilerinin sanayideki uygulamaları artmıştır. Ortaya konulan mevcut arıtım sistemlerinin geliştirilmesi ve yeni arıtım teknolojilerinin tasarlanması konusunda araştırmaların ve arayışların sürekli devam edeceği bir gerçektir.



Atıksulardan kirleticilerin gideriminde kullanılan proseslerden biri de iyon değişim teknolojileridir. Etkili giderme verimlerinin yanı sıra seçici özelliklerinden dolayı en çok tercih edilen prosesler arasında yer almaktadırlar. Atıksulardaki anyon ve katyon türlerinin gideriminde oldukça verimli bir arıtım sistemidir. Kimya sanayiinde polimer teknolojisindeki gelişmelere paralel olarak yeni birçok anyonik ve katyonik reçine sentezlenerek piyasaya sunulmaktadır. Atıksu arıtımında kullanılan reçineler; maksimum ayırma verimi sağlamanın yanı sıra, rejenere edilebilirliği, kullanıldığı pH aralığının geniş olması gibi özellikler dikkate alınarak üretilmektedir.

Organik ve anorganik endüstriyel kimya endüstrisinde kullanılan kimyasal bileşiklerden dolayı çevre kirliliğine yol açan birçok tehlikeli ve toksik bileşik içeren atıksular oluşmaktadır. Atıksu arıtımında atıksu içindeki bazı kimyasal bileşiklerin özel olarak ele alınması gerekir. Bu tür bileşikler çevre üzerinde oldukça fazla tehlike oluşturmaktadır. Çevre Koruma Ajansı(EPA), 1982 'de 297 spesifik kimyasal bileşiği tehlikeli madde kategorisine almışken, bugün ise bu maddelerin sayısı binlerle ifade edilecek sayılara ulaşmıştır. Bu tehlikeli maddeleri içeren listede, organik ve anorganik ağır metal bileşikleri de bulunmaktadır. Bu maddelerin bir kısmı klasik arıtma prosesleri ile arıtılırken, bir kısmı da ancak spesifik arıtım prosesleriyle arıtılabilmektedir.

1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Endüstriyel atıksularda ortaya çıkan en önemli inorganik kirleticilerden biri de Cr(VI) 'dır. Cr(VI) kirliliğinin en önemli kaynağı metal kaplama işlemlerinde kullanılan kromik asit banyo ve durulama atıksularıdır. Metal Kaplama işlemlerinde; kaplama banyolarında Cr(VI) konsantrasyonu 1-270.000 mg/L ve durulama sularında ise 0.2-58.000 mg/L arasında değişmektedir [1]. Cr(VI) su ortamlarındaki yaşam üzerine akut ve kronik etkilerinden dolayı arıtılması gereken bir kirleticidir. Çok yüksek bir toksisiteye sahip olan Cr(VI) atıksuları için EPA, 10.000 gal/gün 'den



daha fazla atıksu deşarj eden kaplama tesisleri için ön arıtma için 0.5 mg/L ve ortalama günlük çıkış için ise 0.1 mg/L Cr(VI) konsantrasyonuna müsaade etmektedir [1]. Atıksulardan Cr(VI) gideriminde birçok proses kullanılmaktadır. Kromun düşük konsantrasyonlarında biyolojik parçalanabilirliği mümkündür. Ancak, endüstriyel atıksularda kromun yanı sıra birçok kirleticinin bulunması biyolojik arıtımı güçleştirmektedir. Ayrıca sistemin kontrolü pH, sıcaklık, mikroorganizma türü, besi maddesi gibi parametrelere bağlıdır. Bundan dolayıdır ki endüstriyel atıksulardan krom daha çok fiziko-kimyasal arıtım ile giderilmektedir. Atıksulardaki Cr(VI) iyonlarının sentetik iyon değiştiriciler ile etkili bir şekilde giderilebilmesi mümkündür.

Bu yüzden, endüstriyel atıksularda önemli bir kirletici olarak ortaya çıkan Cr(VI) iyonun, bir anyonik iyon değiştirici reçine kullanılarak farklı Cr(VI) iyonu konsantrasyonlarında, farklı pH, farklı akış hızı ve kolon yüksekliklerinde çıkıştaki Cr(VI) konsantrasyonlarının değişimi izlenmiştir. *Breakthrough* eğrilerine(S-tipi eğriler) uygunluğu kinetik yaklaşım kolon modeline göre analiz edilmiştir.

2.ATIKSULARDAKİ Cr(VI) KİRLİLİĞİ VE ARITIMI



2.1. Cr(VI) Kirliliği

Krom; sulu sistemlerde Cr(III) veya Cr(VI) iyonları halinde bulunur. Krom endüstriyel atıklarda öncelikle Cr(VI) formunda ayrıca CrO_4^{-2} (kromat) ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ (dikromat) halinde bulunur. Krom bileşikleri soğutma sularına korozyonu engellemek için ilave edilir. Bunlar mürekkep, endüstriyel boya ve boya pigmentleri üretiminde kullanıldığı gibi krom dağlama, alüminyum anotlama ve diğer metal durulama, tekrar kaplama ve elektrolitik kaplama işlemlerinde de kullanılmaktadır. Ayrıca bazı dezenfektanlar ve ahşap koruma işlemlerinde kullanılan yanmayı önleyici kimyasallar da kromat içerir [2]. Otomobil parçaları imalatçıları krom kaplama metal parçaları oluşturan en büyük kaynaklardan biridir. Atık kromun en büyük kaynağı metal kaplama işlemlerinde kullanılan kromik asit banyo ve durulama sularıdır. Tablo.2.1. 'de atıksulardaki Cr(VI) 'nın tipik kaynakları ve konsantrasyonları verilmiştir. Kromatların soğutma suyu sistemlerinde kullanımı yaygındır ve soğutma sistemi istim boşaltma işlemlerinde önemli derecede kromlu atıksu ortaya çıkmaktadır. Tablo.2.2 'de soğutma suyu istim boşaltma işlemlerindeki krom konsantrasyonları verilmiştir.

2.2. Arıtım Teknolojisi

Cr(VI) 'nın Cr(III) 'e indirgenmesi, Cr(III) iyonunun da hidroksit şeklinde çöktürülmesi Cr(VI) kontrolündeki en önemli ortak metoddur. Deşarj standartlarına uymak için bazı endüstriler kromat ve kromik asit kirliliklerini gidermede iyon değiştiriciler kullanmışlardır. Konsantre kromat ve kromik asit atıklarının buharlaştırma ile giderimi; teknik ve ekonomik olarak uygulanabilir arıtım

alternatiflerinden biri olduğu ispatlanmıştır. Elektrokimyasal ve aktif karbon adsorpsiyonu gibi arıtım prosesleri de krom gideriminde tercih edilmektedir.

Tablo 2.1 Cr(VI) Endüstriyel Atıksu Kaynak ve Konsantrasyonları

Endüstriyel Kaynak	Cr ⁶⁺ Konsantrasyonu, mg/l		Referans
	Ortalama	Aralık	
Deri Tabaklama	40	-	[2]
Sodyum dikromat üretimi	-	560-1490	[3]
Sodyum dikromat-kromik asit üretimi	1.300	-	[4]
Krom oksit üretimi	101*	-	[5]
Krom pigmentleri üretimi	-	17-957	[6]
Çoklu pigment üretimi	-	2-2000	[7]
Boya imalatı	-	0.4-7.5	[8]
Boyahane atıkları	300	-	[9]
Mürekkep formülasyon atıkları	150	-	[8]
Çöp yakma tesisi gaz temizleme kulesi atıksuyu	0.5	-	[10]
Demir alaşımları üretimi	-	0.06-121	[11]
Alüminyum üretimi	136	-	[12]
Otomobil radyatörleri üretimi	700	-	[13]
Otomobil parçaları üretimi	30-11.5	-	[13, 14]
Karbiratör üretimi	0-91	46-81	[15, 16]
Silah parçaları imalatı	1	-	[13]
Yazıcı ve ofis makineleri üretimi	16	-	[13]
Gümüş kaplama işlemleri	5	-	[13]
Metal bağlantı imalatı	52	-	[13]
Metal donatı parçaları imalatı	9	-	[14]
Özel metal temizleme işlemleri			
•Parlatma durulama banyosu	-	1-6	[17]
•Parlatma banyosu	-	10000-50000	[2]
•Dağlama banyosu	-	200-58.000	[18]
•Anotlama banyosu	0-173	15000-52000	[19, 20]
•Anotlama durulama	49	0.2-100	[19-21]
•Anotlama ve kaplama durulama	10.4	-	[16]
Metal Kaplama	600-1300	100000-270000	[2, 20, 22]
	688	60-80	[23, 24]
Kaplama İşleme Durulama Banyo Atıksuları	73-2310	-	[24-26]
Elektrolitik Metal Kaplama İşlemleri	41-140	8-75	[27-29]
Çeşitlendirilmiş kaplama atölyesi atıksuları	-	12-60	[30]
Çinkolu kromat banyosu atıksuları	43	-	[31]
Karışık kaplama kombine atıksuları	12	-	[25]

* Partikül halinde CrO₃

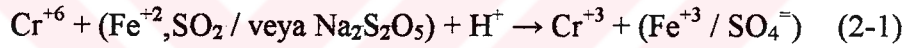
2.2.1. İndirgeyerek Krom Giderimi

Sülfirik asit ile atıksuyun pH 'sı 2-3 'düşürülüp, sülfürdioksit, sodyumbisülfid, metabisülfid, H₂S veya demirsülfat gibi kimyasal indirgeyiciler kullanılarak Cr(VI) Cr(III) 'e dönüştürülür. Cr(III) genellikle Cr(OH)₃ şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılır



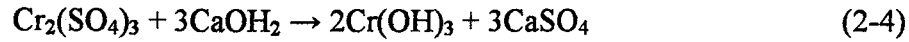
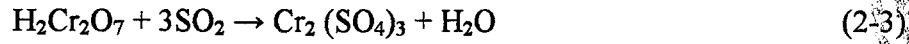
[32, 33]. Cr(VI) 'yı Cr(III) 'e indirgeme olayı tam olarak etkili değildir. İndirgenmeden kalan Cr(VI) miktarı, indirgenme reaksiyonu için geçen süre, pH, konsantrasyon ve indirgen olarak kullanılan kimyasala bağlıdır. Şekil 2.1. sülfür dioksit ile krom indirgenmesinde birbirinden bağımsız bu değişkenler arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

Cr(VI) indirgenmesi olayı düşük pH değerlerinde çok verimli bir şekilde gerçekleştiğinden dolayı, kimyasal indirgen maddenin asidik özellikte olması gereklidir. Ferro sülfat indirgen madde olarak kullanıldığında, Fe^{++} , Fe^{+3} 'e oksitlenir. Cr(VI) ise Cr(III) 'e indirgenir. Eğer metabisülfite veya kükürt dioksit kullanırsa, SO_3^- kökü SO_4^{--} 'e dönüştürülür. Asitlendirme bikromatları kromik(Cr^{+3}) tuzlarına indirger. Bu nedenle indirgemeyi asidik ortamda yapmak ve bunu takiben alkali ortamda çöktürme yapmak gerekir. Krom arıtımında uygulanan genel reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Yukarıdaki ilk reaksiyon pH 3.0 'ün altında iken hızla gerçekleşir. Ferro sülfatın asidik özellikleri, sulu ortamdaki seyrelme nedeniyle yetersiz olduğundan pH 'ın asit ilavesi ile düşürülmesi gerekir.

Sülfür dioksit kromlu atıksuların arıtımında kullanılan en yaygın indirgeyicidir. Bunun en önemli nedeni ucuz olmasıdır [34]. Metal kaplama atıksuyunda krom gideriminde indirgenmeden önce sülfirik asitle pH 2.5 'a ayarlanır [35]. Sülfürdioksit asit kaplama ve dağlama atıksu arıtımında kullanılmaktadır. Burada atıksuyun başlangıç konsantrasyonu 218.04 m³/gün ve arıtma zamanı 20-30 dakikadır. İndirgenmeden sonra çözeltide kalan Cr(VI) miktarı 1 mg/L 'nin altındadır [36]. Sülfürdioksit diğer atıksu arıtma uygulamalarında da kullanılmaktadır. pH 2 'de krom atıksuları sülfürdioksit ile muamele edilir. Arıtma süresi yaklaşık 90 dakikadır. Sülfürdioksit uygun pH 'a kadar atıksuya ilave edilir [22]. SO₂ ile olan reaksiyon aşağıdaki gibi ifade edilebilir;



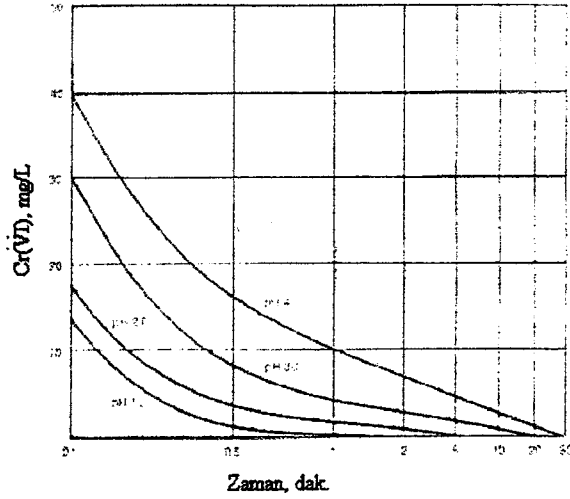
Tablo 2.2. Soğutma Kulesi İstim Boşaltma İşlemi Atıksularındaki Krom Konsantrasyonları

Endüstriyel Kaynak	Krom Konsantrasyonu(mg/L)		Referans
	Ortalama	Aralık	
Gübre üretimi	0-31.4	8-60	[2, 37-38]
Ahşap işleri	-	0.23-1.5	[1,2]
Hidrojen gazı üretimi	28.6	-	[6]
Endüstriyel inorganik gaz üretimi	-	0.65-22.6	[39]
Demir alaşımları eriyiği	-	1.49-10.8	[11]
Petrol rafinerisi	-	0-6	[40]
Metal donatı parçaları	190	-	[14]

pH 2.5-4.0 arasında yapılan indirgenme ile Cr(VI) 0.01 mg/L 'ye düşürülmüştür. Soğutma suyu istim boşaltma ve kaplama atıkları içeren otomobil fabrikası atıksuyunda H_2SO_4 ve SO_2 kullanılarak Cr(VI) konsantrasyonu 8.75 mg/L 'den 0.01-0.03 mg/L 'ye düşürülür [14]. Tam otomatik sürekli-akışlı bir sistemde krom 0.05 mg/L 'nin altına düştüğü belirtilmişti [41].

Sülfürdioksit, ahşap koruma atıksularının arıtımında kullanılmaktadır. [1, 42]. Atıksulardaki krom miktarı 0.23-1.5 mg/L olup, çıkış Cr(VI) miktarı ortalama 0.1 mg/L 'dir. Krom, bakır, florür ve arseniğin katı halde çöktürülmesinden ibaret olan bir giderim prosesinin maliyeti 30000\$ 'dan azdır. Toplam yatırım miktarı, yatırım ve mühendislik işleri de dahil olmak üzere yaklaşık olarak 50000\$ 'dır. Günlük maliyet 10.00\$ ve ek olarak ta 10.00\$ 'lık laboratuvar analizleridir. Atıksu debisi 109.02 m³/gün (24 saat/gün) işletme maliyeti 0.69\$ / 3785.4 L 'dir.

Cr(VI) içeren atıksu arıtma işleminde aynı zamanda sülfür dioksit kaynağıdır [43]. Sülfür dioksit enerji eldesinde atık gazlarının yıkanmasıyla elde edilir, Cr(VI) 'nın Cr(III) 'e indirgenmesi için indirgen kimyasal olarak kullanılır. Bu prosesin kullanımına 1959 'da başlanmış, bu işlem için ek bir indirgeyici gerekli olduğu görülmüştür. Ek indirgeyici olarak sodyum bisülfid kullanılır. Atıksu içerisindeki oksijen miktarını azaltmak için atıksuya sülfür dioksit verilir [44]. Gerekli sülfür dioksit dozajı 0.4536 kg Cr(VI) için 90.7 g 'dır [28, 45].



Şekil 2.1. Cr(VI) 'nın Cr(III) 'e Değişimi Üzerine pH ve Reaksiyon Süresinin Etkisi

140 mg/L Cr(VI) içeren elektrolitik kaplama atıksuyu indirgeyici olarak sodyum bisülfat kullanılarak pH 2.5-2.8 'e getirilir [27]. Bu prosesle çıkış Cr(VI) konsantrasyonu 0.7-1.0 mg/L 'ye düşürülmüş olur. Otomobil tamponları imalatı krom kaplama atıksularının arıtımında sodyum bisülfat; koku ve korozyon problemine yol açtığı için kullanılmamıştır. Sodyum bisülfat yerine sülfür dioksit kullanılmıştır [46]. Ayrıca indirgeyici olarak sodyum metabisülfat; SO₂ gazının sağlık problemine yol açtığı için sülfür dioksitin yerini almıştır [47]. Krom kaplama atıksuyunu arıtımında sodyum bisülfat kullanımında çıkış Cr(VI) seviyesi 0.05-0.1 mg/L 'dir [48]. 688 mg/L başlangıç Cr(VI) konsantrasyonuna sahip krom kaplama atığı sodyum bisülfat ile 0.1mg/L 'nin altına düştüğü belirtilmiştir [24]. İndirgeme işleminde pH 2 , atıksu iletkenliği 250-280 mV dolayındadır.

İki basamaklı krom indirgeme işlemide birkaç ünite kullanılmaktadır. İlk adımda sülfür dioksit, sodyum bisülfat veya sodyum metasülfat kullanılmaktadır. Bu işlemi krom-kaplama durulama suyuna NaOH gibi bir nötr kimyasal ile birleştirilmiş hidrazin ilave edilerek kromun indirgenmesi gerçekleştirilir. Bir araştırmada ilk adımda pH 2.5-4.5 'da, 1000-2500 mg/L sodyum bisülfat ve 50-200mg/L hidrazin kullanılmıştır. Krom konsantrasyonu 8-20 mg/L 'den 0.1mg/L 'nin altına düşürülmüştür [29]. Arıtma maliyetinin 0.86 \$/kg kromik asit olduğu belirtilmiştir. Benzer iki basamaklı, ikinci basamakta hidrazin kullanımı olan indirgeme sistemleri diğer prosesler için de belirtilmiştir [49, 50].



Cr(VI) giderme işleminde indirgen olarak sodyum metabisülfat da kullanılmaktadır. Debisi 13.627 m³/dk ve giriş krom konsantrasyonu 31.4 mg/L olan soğutma kulesi istim boşaltma atıksuyunda krom 0.5 mg/L' nin altına düşmüştür [32]. İndirgeme işleminde H₂SO₄ ilave edilerek pH 2 'ye ayarlanmıştır. Meta bisülfat dozajı 0.453 kg krom başına 1.9 kg 'dır. Bu teorik stokiyometrik dozajdan %75 daha fazla ilave edilmesi gerektiğini göstermektedir [36]. Benzer istim boşaltma atıksularından indirgenme ile krom gideriminde, Cr(VI) konsantrasyonu 0.025-0.05 mg/L 'ye düşürülebilmıştır. Metal kaplama atıksuyu için indirgeme işleminde kullanılan meta bisülfat ile pH 2 'de, çıkış Cr(VI) konsantrasyonu 0.1mg/L veya altında gerçekleşmektedir [51]. 0.036 m³/gün debisi olan bir atıksu meta bisülfat ile pH 3 'te artılmış Cr(VI) konsantrasyonu 0.001-0.04 mg/L 'ye düşürülebilmıştır [52].

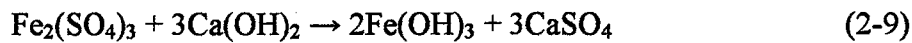
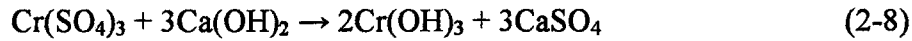
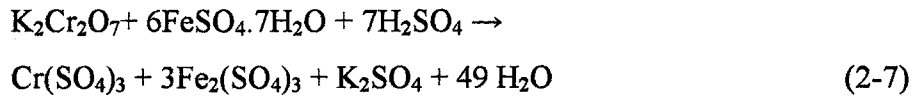
Metabisülfat kullanıldığında, Na₂S₂O₅, sodyum bisülfite hidrolize edilir;



Sodyum bisülfite daha sonra suda, hidrolize olarak H₂SO₃ 'e dönüşür;



Yukarıdaki reaksiyon sırasında oluşan NaOH 'ı nötralize etmek üzere asit gereklidir. PH<2 ise reaksiyon ani ve hızlı bir şekilde meydana gelir. Ferro sülfat kullanıldığında ise, reaksiyon aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.



Krom indirgemede sodyum hidrasülfite de kullanılmaktadır. Ancak bu kimyasal indirgeyici hava ile temas ettiğinde bozulmaktadır. Bu nedenle günlük olarak

hazırlanmalıdır. İki basamaklı arıtma sistemi daha etkili olduğundan sodyum hidrasülfid kullanımı tercih edilmemektedir [29].

Cr(VI) indirgeme işleminde sodyum sülfat kullanımı başarılı olmuştur. Ancak pH 8 'de sodyum dikromat atıksuyu için kesikli giderme deneyleri yapılmış giderimin düşük indirgeme kinetiğine uyduğu tespit edilmiştir. [3]. Arıtmada pH 7 'de hidrojen sülfid gaz oluşumunun durdurulması veya önlenmesi gerekmektedir. On günlük reaksiyon süresinde stokiometrik oranın 10 katı sülfid kullanımı sonucu çıkış kromat seviyesi 1mg/L civarındadır [3].

Bazı işlemlerde kromu indirmek için kimyasal indirgen olarak demir sülfat kullanılır. Bu indirgeme prosesi genellikle sülfirik asit-demir sülfat dekapaj çözeltisinin kullanıldığı çelik fabrikası atıksularının arıtımında kullanılmaktadır [17, 53, 54]. Demir sülfat kullanımının pH 'dan bağımsız olması bir avantajdır [19]. Fakat Bennett [55] bunun tam aksini iddia etmektedir. Bennett 'e göre demir sülfatla indirgeme; pH 2-3 'te çıkış Cr(VI) konsantrasyonu 1mg/L ve reaksiyon süresi 30 dakika iken pH 4 'te ise çıkış Cr(VI) konsantrasyonu 1mg/L ve reaksiyon süresi 1 saat olmaktadır. Demir sülfat kullanımı ile oluşan çamur miktarı sülfür dioksit ve bisülfid ile oluşan çamurdan daha fazladır [28, 55]. Çöktürme ile krom giderimi gerçekleştirilmiştir [56].

Demir klorür ile sodyum dikromatlı atıksuyun arıtma sonuçları Tablo 2.3. 'de verilmiştir. Demir klorür dekapaj çözeltisi, pH 2.8-3.0 'e HCl ile ayarlanmakta, 2-4 saat kireç taşı ile nötralizasyon, havalandırma, dezenfeksiyon ve filtrasyon gibi arıtım adımlarından oluşmaktadır. Bazı istisnalara rağmen Tablo 2.3. 'deki veriler pH yaklaşık 3 'te ve $(Fe^{+2}:Cr^{+6})$ oranı 25 'in üzerinde iken çıkış krom konsantrasyonu 0.01mg/L olduğu tespit edilmiştir. Bu durumda demir hidroksitin çökmesi sonucu yüksek miktarda çamur ortaya çıkmaktadır.

Tablo.2.3. Sodyum Dikromat Atıksularının Demir Kloritle Giderim Sonuçları [3]

pH		Molar Oran ^a Fe ⁺² :Cr ⁺⁶	Kromat (mg/L)	
Giriş	Aritım		Giriş	Giderim
10.8	2.8	11.6	1475	53.5
10.5	2.8	12.1	1418	59.0
10.2	3.2	25.5	590	50.0
10.2	3.0	26.9	560	<0.004
10.0	2.8	27.4	550	<0.004
10.1	3.0	42.0	590	<0.004
10.1	2.9	46.7	530	0.005
10.1	3.0	48.5	510	<0.004
10.3	3.4	49.8	560	<0.04
10.1	2.6	51.7	480	7.55
10.5	2.9	61.9	1390	<0.04
10.4	3.0	61.9	1390	<0.04
10.7	2.8	65.1	1453	0.011
10.1	2.8	65.3	530	0.5
10.7	3.2	66.8	1415	0.007
10.6	2.8	71.6	1440	<0.04

a;Teorik molar stokiyoimetrik oran: 3:1

Diğer bir alternatif yaklaşım olarak demir ihtiyacını başka bir ifadeyle çamur miktarını azaltmadır. Gould [57] Cr(VI) 'yı indirgemek için metalik demir parçaları kullanmıştır. Metalik demirin ferrik (Fe⁺³) 'e direk değişimi ile Cr(VI) indirgenmesinde molar stokiyoimetrik demir oranı (1:1) iken, teorikte 3:1 olmakta, Fe⁺³ reaksiyon ürünü şeklinde açığa çıkmaktadır. Gould 'un çalışmaları başlangıç krom konsantrasyonu artışına bağlı olarak demir yüzey alanının artışı pH 'nın azalması sonucu reaksiyon kinetik hızının arttığını göstermiştir. İyonik kuvvet 1M 'ın altında reaksiyon hızı, ani olarak artmakta fakat yüksek iyonik kuvvetlerde ise sabit kalmaktadır. Karıştırma hızı 400 rpm üzerinde krom giderimi etkili olmaktadır.

Gözlenen deneysel molar stokiyoimetri 1.3:1.0 olup reaksiyonun pH 'sından bağımsızdır. Başlangıç krom konsantrasyonunun artmasına rağmen stokiyoimetrik oran azalmaktadır. Bu proses ile 100 mg/L Cr(VI) çözeltisinin tam indirgenmesi pH 2 'de 8 dakikada tamamlanmaktadır [58]. 2.5-52.0 mg/L Cr(VI), sementasyon prosesi ile 0.01-1.4 mg/L 'ye düşürülmüştür [59]. Giriş ortalama 16.3 mg/L krom konsantrasyonunda giderim verimi % 99.4 veya ortalama 0.01 mg/L 'dir [60]. Bu proseste, içinden atıksuyun geçtiği dönen bir delikli varilin içinde asılı duran demir parçacıkları bulunmaktadır. Atıksu pH 'sı 2-3 'tür. Krom indirgeme işleminden sonra bu atıksulardan bakırın geri kazanımı ise proses maliyetini artırmaktadır [59].

Krom gideriminde oluşan çamur miktarı ve gerekli kimyasallar açısından karşılaştırılması Tablo 2.4. 'te verilmiştir. Sodyum bisülfat ve sülfürdioksit için kimyasal maliyet sırasıyla 260\$ ve 170 \$/ton 'dur [61]. Bisülfat kullanımı, boya kimyasallarının etkilenmesinden dolayı sodyum metasülfat dengeleyici özelliği nedeniyle tercih edilir [56]. Belirli indirgeyici ve yardımcı kimyasalların kullanımı; proseste oluşacak çamur miktarı ve herbir adımdaki ilave edilecek diğer maddeler, arıtım maliyetini etkilemektedir.

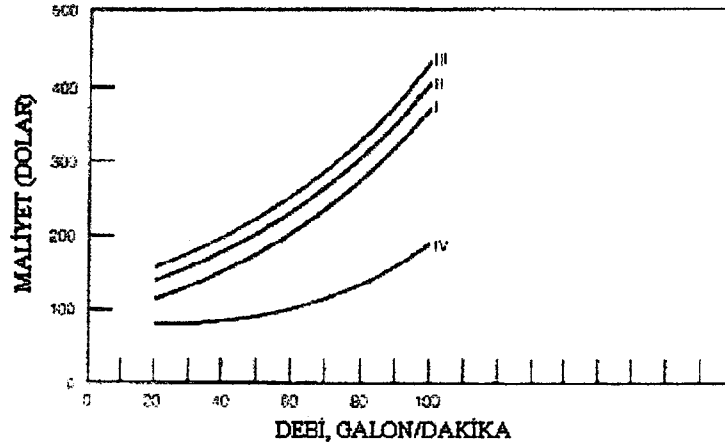
Kimyasal indirgeme ile krom; pH ayarlama, indirgeme, nötralizasyon ve Cr(III) çöktürülerek giderilmesi adımlarını kapsamaktadır. Arıtma işleminin maliyeti günlük 50-100\$ arasında değişmektedir. Bu da kullanılacak kimyasalın seçimine ve atıksu deşarj standartlarına bağlıdır [62]. Temelde maliyet; atıksu debisine, içerdiği krom miktarına ve zamana bağlıdır. İlave olarak maliyet eğrileri Şekil 2.2.-2.3. 'de gösterilmiştir. 0.318 m³/gün debide arıtma maliyeti yaklaşık 0.88-2.2 \$/kg Cr(VI) olduğu Şekil 2.2. 'de gösterilmiştir. Bu maliyet içinde Cr(III) giderim maliyeti bulunmamaktadır. Kesikli ve sürekli sistemde Cr(VI) gideriminde ana maliyet Şekil 2.3 'te verilmiştir. Yüksek hacimdeki atıksuların arıtımında kesikli ve sürekli sistemin ekonomikliği karşılaştırılmıştır.

Tablo 2.4. Cr⁺⁶ 'nın İndirgenme İle Giderimi İçin Kullanılan Kimyasallar Ve Oluşan Çamur(Gerekli Kimyasallar Ve Oluşan Çamur 0.45kg/45.3gr İndirgenen Kromik Asit) [56]

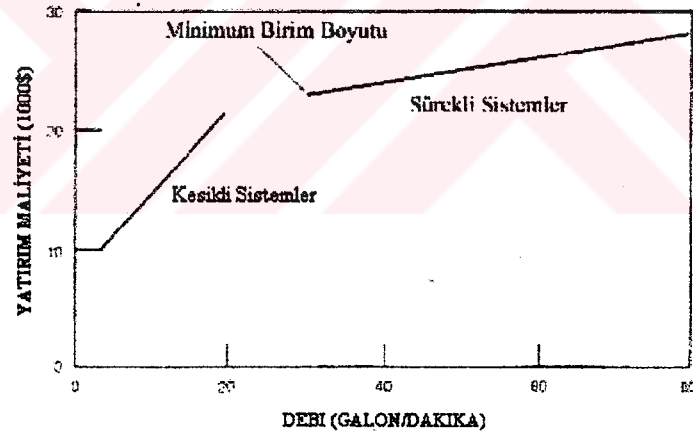
	Na ₂ S ₂ O ₅ (97%)	NaHSO ₃	Na ₂ SO ₃	Na ₂ S ₂ O ₄	SO ₂	FeSO ₄ ·7H ₂ O
İndirgeyici	147	156	189	261	97	834
(H ₂ SO ₄ .66 Be)	80	80	160	-	-	316
Ca(OH) ₂	111	111	111	-	111	444
Na ₂ CO ₃	159	159	159	-	159	631
NaOH	120	120	120	120	120	480
Oluşan çamur						
.Ca(OH) ₂	307	307	307	-	307	1346
.Na ₂ CO ₃	103	103	103	-	103	423
.NaOH	103	103	103	103	103	423

Tek adımlı Sulfex prosesi pH 8-9 'da katı demir sülfid ilavesi yapılarak Cr(VI) gideriminin gerçekleştirildiği yöntemdir [25, 63, 64]. Kimyasal indirgeme veya hidroksit şeklinde çöktürmeye eşdeğer veya bu proseslerden daha iyi giderme

veriminin olduğu ifade edilmektedir. Pigment üretim atıksularında Cr(VI) 2-2000 mg/L, pH 1-13 olarak tespit edilmiş olup, SO₂ ile yapılan indirgemedeki çıkış Cr(VI) 0.3-0.5 mg/L, Sulfex prosesinde ise 0.1-0.2 mg/L değerinde gerçekleşmiştir.



Şekil 2.2. İki Basamaklı krom(Cr³⁺) Giderme Prosesinin İşletme Maliyetleri(pH 8, 50 mg/L Krom, Tesis Çalışması Ayda 172 saat)(1968).



Şekil 2.3. Krom İndirgeme Sistemleri İçin Yatırım Maliyetleri(1968)

2.2.2. İyon Değiştirme

İyon değiştirme prosesi ile atıksulardan krom giderimi ve geri kazanımının ekonomik olduğu bilinmektedir [64, 65]. Katyon değiştirici Cr(III) 'ün giderimi, anyon değiştiriciler ise kromat ve dikromat iyonlarının gideriminde kullanılmaktadır. Anyon değiştirici reçineler genellikle NaOH ile rejenere edilir, reçineden sodyum

kromat alınır. Sodyum kromat katyon değiştiriciye verilir. %6 gibi yüksek konsantrasyonda kromik asit yeniden elde edilmiş olunur [66]. Eğer kromik asit elde edilmez ise, reçine rejenerasyonu sonucu oluşan çözelti miktarı artar. Oluşan zeltide krom $\text{Cr}(\text{OH})_3$ şeklinde çöktürülerek giderilir. Su maliyetinin yüksek olmasından dolayı iyon değiştirme ile arıtılan su tekrar kullanılabilir ki bu da proses açısından ekonomik yarar sağlamaktadır.

Önceleri kromat için iyon değiştirici sistemlerde zayıf-baz reçineler kullanılmıştır. Ancak bu reçineler genellikle yükseltgenme koşullarındaki değişik işlemlerde istenmeyen durumlar yaratmaktadır. Kromat iyonu giderimi için kuvvetli baz ve jel tipi reçineler de yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bunlar da bir dizi problem teşkil etmektedir. Son zamanlarda ise iyi sonuçlar elde edilen makroporoz zayıf-baz reçineler kullanılmaya başlanmıştır [67]. Kromat gideriminde iyon değiştirici verimleri Tablo 2.5. 'te verilmiştir.

İyon değiştirici sistemlerde atıksu pH 'sı kritik bir faktördür. $\text{pH} < 4$ 'te kromik asidin yükseltgenmesi reçineye etki etmeye başlar. pH 6 civarında ise çözeltideki kromatın dikromata oranı artar. Çoğu anyon değiştirici reğinede dikromat seçiciliği az olup, krom sızıntıları oluşur [68]. Anyon değiştirici reğinelerde tercihen pH 4.5-5.0 'de PO_4^{2-} ve SO_4^{2-} iyonlarından önce kromat giderilir [69].

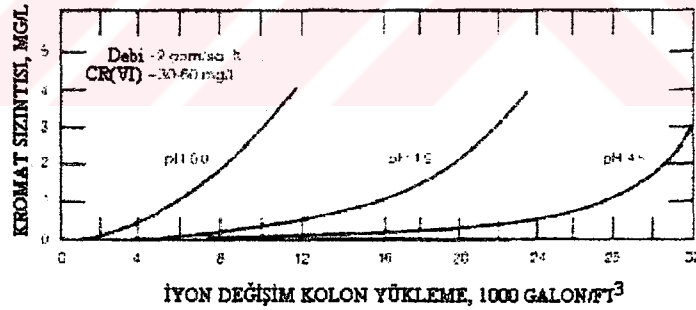
Soğutma suyu sistemi istim boşaltma atıksularından krom bileşiklerinin en önemli giderim işlemlerinden biri de iyon değiştirme işlemidir [68-70]. Uygun pH ayarlamasıyla (pH 4.5-5) birkaç yüz mg/L SO_4^{2-} ve klorit bulunan atıksudan kromat giderilir [68]. şekil 2.4.-2.5. 'te kuvvetli-baz iyon değiştirici reçineler ile uygun pH 'da krom giderimi kanıtlanmıştır. Birçok tesiste geri kazanma nitesi olarak iyon değiştirme işlemi kullanılmaktadır. Kimyasal arıtma işlemi maliyetinin, iyon değiştirmeye göre iki kat daha fazla maliyete sahip sırasıyla 2.4 \$/kg CrO_4 ve 1.12 \$/kg CrO_4 olduğu belirtilmiştir [71].

Tablo 2.5. Cr(VI) Gideriminde İyon Değişirme Verimleri

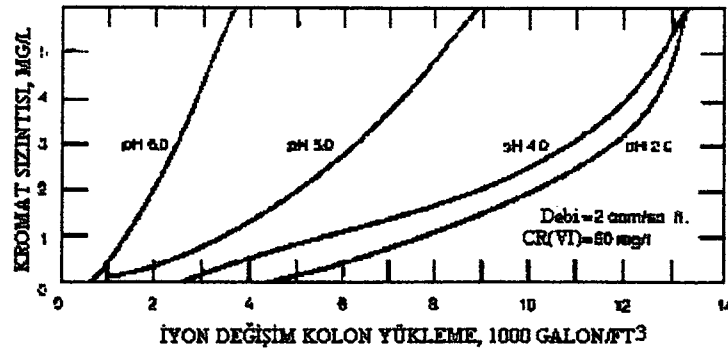
Atıksu Kaynağı	Krom (mg/L)		Reçine Kapasitesi	Referans
	Giriş	Çıkış		
Soğutma kulesi istim boşaltma	17.9	1.8	5-6	[72]
	-	0.1	-	[73]
	10.0	1.0	2.5-4.5	[74]
	7.4-10.3	1.0	-	[75]
	9.0	0.2	2.5	[76]
Kaplama durulama suyu	44.8	0.025	1.7-2.0	[77]
	41.6	0.01	5.2-6.3	[78]
Pigment üretimi	1210	<0.5	-	[79]

Metal kaplama atıksularının iyon değiştirme ile arıtılmasında çıkış krom konsantrasyonunun 0.02 mg/L olduğu belirtilmektedir. Kromik asit atıkları iyon değiştirme kullanılarak diğer metal kaplama atıklarından ayrılmıştır. Kromik asidin geri kazanımı pratik ve beş yıllık 8342\$ kazanç sağlamaktadır. Bu da yaklaşık olarak kromun giderimi ve çöktürülmesi için gerekli olan maliyete tekabül etmektedir.

Soğutma kulesi istim boşaltma atıksuyu 8-10.7 mg/L Cr(VI) içermekte olup, iyon değiştirme ile bir yıllık bir pilot tesis çalışmasında 0.0-0.9 mg/L çıkış krom elde edilmiştir [38].



Şekil 2.4. Atıksudan İyon Değişim Kolon Yüksekliğine Bağlı Olarak Krom Giderimi (1400 mg/L krom) [70]



Şekil 2.5. Atıksudan İyon Değişim Kolon Yüksekliğine Bağlı Olarak Krom Giderimi (7600 mg/L) [70]

Küçük bir kaplama atölyesi durulama suyunda kromat konsantrasyonu 0.025 mg/L olup, iyon değiştirme ile başarılı bir şekilde giderilmiştir [80]. Öncelikle kromu indirgemek için sodyum metabisülfat kullanılmış, daha sonra nötralizasyon ve krom hidroksit çöktürülmesi işlemi yapılmıştır. Karışık elektrolitik kaplama işlemleri için, üç krom-kaplama durulama sularından krom anyon değiştiriciler ile giderilmiştir [81].

İyon değiştirme işleminin maliyeti proseste kullanılan suya bağlıdır. Atıksu arıtma işlemlerinin maliyeti 0.042-0.063 \$/L 'dir [44]. 5000 mg/L kromik asitin iyon değiştirmede atıksu arıtma işleminin maliyeti 3.32 m³/gün atıksu için toplam 72.24\$/gün 'dür (Kromik asidin geri kazanımı ve arıtım suyunun tekrar kullanımı bu maliyete dahil) [65]. Sonuç olarak sözkonusu atıksu için arıtma ve çökeltme işlemi maliyeti 33.19\$/gün 'dür [65].

2.2.3. Elektrokimyasal Arıtma

Elektrokimyasal proses sementasyon prosesine benzemektedir. Fakat doğru akım yerine, elektriksel potansiyel olarak tüketilen veya çözünür demir elektrotlar kullanılmaktadır. Bunun sonucu kromat konsantrasyonu 3.5mg/L 'den 0.05mg/L 'ye düşürülmesi sağlanmaktadır [83]. Elektrik akımının verilmesiyle elektrottaki demir iyonları çözeltilmeye geçmektedir. Bu demir iyonları Cr(VI) iyonlarını Cr(III) 'e indirgemektedir. Bu iki proseste (elektrokimyasal ve sementasyon) elektrokimyasal



reaksiyondaki çözünmüş demir ile Cr(III) 'ün çöktürülmesi sağlanmış olur. Sonuçta demir kromat çamuru oluşur [61].

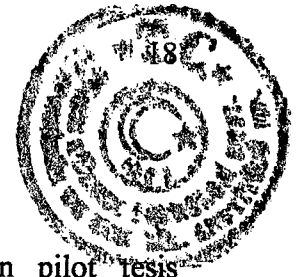
2.2.4. Buharlaştırma İle Geri Kazanım

Bu proses metal kaplama durulama suyunun buharlaşması esasına dayanır. Su buharlaştırılarak kromik asit geri kazanılır ve tekrar kullanılır. Buharlaştırma ile geri kazanım ve tekrar kullanım hemen hemen tüm durulama atıksu sistemlerinde uygulanır [84]. Ancak kimyasal değişim olmamaktadır çünkü bu işlem fiziksel bir işlemdir. Bu işlemde atıksudaki tüm uçucu olmayan maddeler yoğunlaştırılmış ürün içinde kalmaktadır. Rezistans korozyon zararı ve klorlama gibi etkiler bu işlemin en büyük dezavantajlarıdır [85]. Durulama suyunda yalnızca birkaç mg/L kromik asit varken, buharlaştırma ile yaklaşık 900mg/L 'lik konsantre bir çözelti elde edilir [86]. Bu prosesin maliyeti Tablo 2.6 'da verilmiştir.

Tablo 2.6. Buharlaştırma ile Geri Kazanım Maliyetleri

Giderim Kapasitesi (m ³ /gün)	Ana Maliyet (1979\$/gpd)	İşletme Maliyetleri (1968\$/1000 gal)
4.54	45	10
11.36	36	5
22.73	24	2.5

Buharlaştırma ile tam ölçekli geri kazanım işleminde tesis hattında kapalı bir döngü bulunmaktadır [87]. Atıksu 10000 mg/L kromik asit, Fe⁺², Fe⁺³ ve Cr⁺³ içermektedir. Bu iki kirleticiden sonuncusu katyon değiştirici ile giderilmektedir. İyon değiştirici işleminden sonra buharlaştırma işleminde kromik asit konsantrasyonu hemen hemen 250000 mg/L 'den daha fazla olduğu görülmüştür. İki buharlaştırma ünitesinden elde edilen su, distile durulama tanklarına 2.18 m³/gün ile geri döndürülür. İyon değiştirme için uygulanan buharlaştırma işleminin ana maliyeti günlük arıtma kapasitesi başına 103\$ 'dır. 3785.4 L atıksuyun işletme maliyeti 44\$ 'dır. Ancak çamur giderme, su tüketimi, kullanılan kimyasallardan yıllık 22000\$ 'lık bir kazanç sağlanmaktadır [87].



2.2.5. Diğer Prosesler

Aktif karbon ile atıksudan kromat giderimi üzerine yapılan pilot tesis çalışmalarında başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bir metal üretim atıksularından 0.19-0.09 mg/L Cr(VI), 0.04 mg/L 'nin altına düşürülmüştür. Atıksudaki ortalama krom konsantrasyonu 0.017 mg/L olduğu belirtilmiştir [88]. Cr(VI) direkt alüm koagülasyonu, sedimantasyon, karışık filtrasyon ve karbon adsorpsiyonu ile 0.7 mg/L' den 0.018 mg/L' ye düşürülmüştür. Koagülasyon ve filtrasyon ile Cr(VI), %61-64 oranında giderilmiştir. Karbon adsorpsiyonu ile başlangıç değeri 5 mg/L olan Cr(VI) 0.006-0.087 mg/L 'ye düşürülmüştür [89]. Aktif karbon işlemi yüksek Cr(VI) konsantrasyonları için etkili olmayabilir. Ancak 100-820 mg/L başlangıç konsantrasyonunda aktif karbon ile 0.05-195 mg/L arasına düşürülebilir. Arıtmanın verimi %50 - %99 arasında değişmektedir [28]. 600 mg/L 'lik Cr(VI) 'nın geri kazanımı ile 0.05mg/L 'nin altına düştüğü belirtilmiştir. Fakat karbon kolonu daha sonra rejenere edilmeyebilir [63].

Ters osmoz pahalı olmasına rağmen Cr(VI) giderimi için kullanılmaktadır. Etkili bir arıtım için nötralizasyon şarttır. pH 2.6 'da yüksek seçici selüloz asetat membranlar ile %92.6 'lık bir giderim sağlanır. pH 7.6 'da ise %98.6 'lık verime ulaşılır [90]. Polietermit membranlar yaklaşık pH 1 'de kromik asidin giderimi ve geri kazanımı için çok iyi sonuç vermektedir [91]. pH kontrolü ters osmoz membranlarda hidroliz olayının gerçekleştirilmesi amacıyla asit azaltılması esasına dayanır [64]. Ayrıca bazı membranlar yüksek oksidasyon potansiyeli olan atıksular için uygun değildir [61]. Kaplama endüstrisinde ters osmoz analizi sonucu, bu teknolojinin kromik asit arıtımı için tatmin edici veya uygun olmadığı görülmüştür [92].

Tablo 2.7. Cr(VI) Giderim İşlemlerinin Özeti

Giderim Prosesi	Cr(VI) (mg/L)		Referans
	Başlangıç	Çıkış	
İndirgeme			
Sülfür dioksit	100	<0.05	[5]
	-	0.3-1.3	[34]
	-	1.0	[36]
	1300	0	[22]
	-	0.01	[94]
	-	0.05	[41]
	0.23-1.5	0.1	[42]
Bisülfat	140	0.7-1.0	[27]
	-	0.05-0.1	[48]
	450-688	<0.10	[24]
	10.4	<0.005	[16]
Bisülfat + hidrazin	8-20.5	0.1	[29]
Metabisülfat	70	0.5	[37]
	-	0.025-0.5	[95]
	-	0.1	[51]
	-	0.001-0.4	[52]
Demir sülfat	-	1.0	[55]
Demir sülfat(atık dekapaj çözeltisi)	1300	0.01	[4]
İyon değiştirme	-	0.023	[96]
	-	0.025	[80]
	8-10.7	0.0-0.09	[38]
Sementasyon	16.3	0.09	[58]
Elektrolit(DC-12V,Karbon yatağı)	100-200	<0.1	[56]
Aktif karbon	0.09-0.19	0.017(ortalama)	[88]
	5.0	0.017(ortalama)	[89]
	100-820	0.006-0.087	[28]
Freeze konsantrasyon	100	0.225	[97]

Tablo 2.8. Kaplama Atıksuları Çıkış Krom Konsantrasyonlarının Özeti [98]

Giderim Tipi	Giriş	Çıkış Cr(VI) (mg/L)		Çıkış toplam krom(mg/L)	
		Aralık	Ortalama	Aralık	Ortalama
İndirgeme ve çöktürme birlikte	9	<0.01-0.16	<0.15	<0.05-1.0	<0.35
Sürekli giderim	17	0.0-0.5	<0.10	0.11-10	<1.75
İyon değiştirme	2	-	0.01	0.02-1.0	<0.5
Buharlaştırma	3	0.05-1.0	0.5	0.16-1.5	0.9

Sabit durulama konsantrasyonlu tesislerde suları çöktürme işleminden sonra tekrar kullanılabilir. Ayrıca bu ekonomik bir çözümdür. 2500 gal/gün kapasiteli bir pilot tesiste 100 mg/L krom içeren atıksudan krom 0.22 mg/L' ye düşürülebilmektedir [93].

Tablo 2.9. Elektrolitik Kaplama ve Ortak Metal Giderme Proses Maliyetlerinin Özeti

Proses	Atık debisi (MGD)	Ana Maliyet(1974) (\$/1.000 gpd)	İşletme Maliyeti(1974) (\$/1.000 gal)
Kaplama , yaygın metaller	0.168 0.101 0.026	202 1703 1074	1.13 4.76 1.36
Kaplama , yaygın ve öncelikli metaller	0.043	4651	5.37
Kaplama , değerli metaller	0.080 0.154 0.216 0.721 0.288 0.366	312 428 1389 555 382 181	4.35 1.59 5.38 1.81 2.08 0.83
Elektrolitik kaplama , anotlama	0.196	510	0.98
Elektrotsuz kaplama	0.011 0.025 0.661 0.234	4120 932 329 907	24.61 2.31 072 0.34
Anotlama	0.057 0.120 0.505 0.822 0.019 0.144	3400 1396 358 189 6579 857	5.40 1.66 0.91 0.34 4.91 1.17
Kimyasal frezelenme	0.048 0.048 1.201 1.009 0.043	364 6250 2421 577 680	1.74 20.90 2.27 1.32 1.62
Fosfatlama	0.364	273	1.13
Dağlama	0.042	7038	33.38
Daldırma	0.072	819	2.34
Yazılı devreler	0.577	1820	2.46
Elektroparlatma	0.195	215	0.42

Krom, baryum karbonat ilavesiyle $BaCrO_4$ olarak direkt olarak çöktürülebilir. Bu yöntem atıksulardan hem baryum hem de krom için tavsiye edilmektedir [56]. Bu yöntem yüksek baryum ve baryum tuzu içeren atıksular için uygun değildir.

Krom arıtımı için diğer bir yöntemde kromik asit banyoları yerine $Cr(III)$ banyolarının kullanılmasıdır [97]. Uygun organik bileşik kompleksleri ile $Cr(VI)$ kararlı hale getirilir. $Cr(III)$ kullanılan tesislerde kromun arıtılması gerekir. Fakat klasik çöktürme metotları ile deşarj değerleri elde edilmez. Soğutma kulesi istim boşaltma atıksularından krom giderme alternatifi olarak kesikli krom ekleme yerine diğer su koruma kimyasalları kullanılmasıdır. Bu uygulamanın birçok örneği bulunmaktadır [39].

Atıksulardan Cr(VI) gideriminde; indirgeme ve çöktürme, iyon değiştirme, buharlaştırma ile geri kazanım ve diğer metodlar başarı ile kullanılmıştır. İyon değiştirme ve buharlaştırma ile geri kazanımda, Cr(VI) proses sularının iyileştirilip tekrar kullanılması için avantajlıdır. Eğer atıksu akış oranı ve krom konsantrasyonları düşük ise (50 mg/L'den az), tekrar kullanım için toplam su hacmi ve kromlu miktar önemli olmayabilir. Buna istinaden Cr(III) 'e indirgenme devamında çöktürmenin uygulanabilirliği ortaya çıkmaktadır. Atık kromat giderim aşamaları Tablo 2.7. 'de özetlenmiştir. Elektrolitik kaplama atıksularında Cr(VI) ve toplam krom için atıksu standartları Tablo 2.8. 'de verilmiştir. Şekil 2.3. 'de gösterilen ana maliyetler birçok işletme tarafından tespit edilmiştir.

2.3 İyon Değişimi ve İyon değiştiriciler

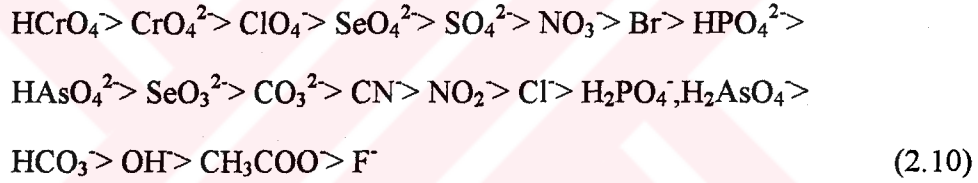
İyon değiştirme prosesleri sıvı ve katı fazdaki iyonlar arasındaki reaksiyonları gözönüne almaktadır. Çözeltideki mevcut iyonlar, iyon değiştirici tarafından sorbe edilirler. Günümüzde iyon değiştirme işlemi ile sulardan Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi sertliğe sebep olan maddelerden, Hg^+ , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} gibi ağır metallere kadar çok sayıda maddenin arıtılması gerçekleştirilmektedir. Bütün bu iyonlar iyon değiştirici katı madde veya reçine tarafından tutulmaktadır. İyon değişimi esnasında meydana gelen reaksiyonlar tersinir olup, iyon değişimi kütle transfer kanunlarına uygun olarak gerçekleşmektedir. İyon değiştirici reçineler su ve atıksu arıtımında genellikle aşağıdaki amaçlar için kullanılmaktadır [99-102]:

- Su yumuşatma
- Deminerilizasyon
- Tuz uzaklaştırma
- NH_3 uzaklaştırma
- Ağır metal uzaklaştırma
- Bazı radyoaktif maddelerin giderimi
- Toksik anyonların uzaklaştırma

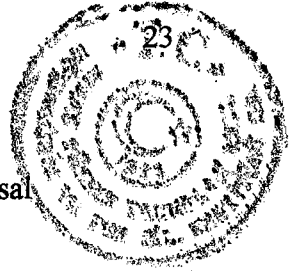
Başlangıçta iyon değiştirici madde olarak porozitesi yüksek olan doğal inorganik alüminyum silikatlar veya daha yaygın adıyla zeolitler kullanılmıştır. Zeolitler genel olarak negatif yüklü maddeler olup, özellikle suların yumuşatılmasında kullanılan ilk reçinelerdir.

Günümüzde yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip sentetik iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. İyon değiştirme reğineleri aktif inorganik kovalent gruplar içeren çözünmez polimerlerdir. Bu bağlı grupların her birinin iyonlaşma ve proton kabul etme özelliği, biçimsel bir şekilleri ve iyonlaşma kapasiteleri vardır. Bu gruplar hareketli iyonlara sahip çözeltilerle girişim yaparlar. Reçineye polimerik aę şeklinde bağlanmaya ise matriks denir.

Genelde bir reçine yüksek yüklü iyonlardan ziyade daha çok düşük yüklü iyonları tercih etme eğilimi sergiler. Diğer bir ifade ile değişim reaksiyonunun derecesi, artan iyon yükü ile artar. Bu tercih, çözeltinin toplam iyonik konsantrasyonundaki azalma ile artar. Anyonların anyonik reçineler tarafından genel tercih sırasının aşağı şekilde olduğu ifade edilmiştir. Aynı yüklü iyonlar için ise değişim reaksiyonun derecesi atom numarasının artması ile arttığı belirtilmiştir [103].



İyon değiştirici reçineler proses ayırma işlemlerinde ve atıksu arıtımında güngeçtikçe daha fazla kullanılmaktadır. Bu polimer yapıya bağlı çözünür fonksiyonel iyonik gruplar yardımıyla iyon değişimi gerçekleşmektedir. Polimerin kimyasal yapısı, çözünürlük ve kararlılık gösteren bir şekle sahiptir. Reçinedeki fonksiyonel grupların toplam sayısı ve çeşiti, değişim kapasitesini ve iyon seçiciliğini tayin etmektedir. İyon değiştirici reçineler iki ana grupta incelenebilir. Reçineler, içerdikleri aktif gruplar itibariyle katyonik ve anyonik reçineler olmak üzere iki grupta toplanabilir.



Tablo 2.10. İyon Değiştirici Reçinelerin Çözünürlük Sabitleri ve Kimyasal Sınıflandırılması

Sınıflandırma	Aktif Gruplar	Çözünürlük sabiti(PKa)	Tipik yapısı
Katyonik Reçineler			
Kuvvetli asit:	Sülfonik	1 -	
	Metilen sülfonik	1 -	
Zayıf asit:	Karboksilik	4-5	
	Fosfonik	2-3 7-8	
	Fenol hidroksit	9-10	
Anyonik Reçineler			
Kuvvetli baz:	Kuaterner amonyum (Tip I)	13	
	Tip II		
Zayıf Baz:	Primer amin	6-9	
	İkincil amin	7-8	
	Tersiyer amin (alifatik matris)	8-11	
	Tersiyer amin (aromatik matris)		

1) Katyon değiştirici reçineler

- kuvvetli asit katyon değiştirici reçineler
- zayıf asit katyon değiştirici reçineler

2) Anyon değiştirici reçineler

- kuvvetli baz anyon değiştirici reçineler
- zayıf baz anyon değiştirici reçineler



3) Organik Kökenli iyon değıştirciler

4) İnorganik iyon değıştirciler

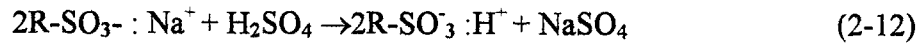
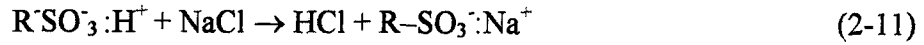
2.3.1. Katyon İyon Değıştirciler

2.3.1.1. Kuvvetli Asit Katyon Değıştirciler

Kuvvetli asit reçineler kuvvetli bir asitin (genellikle H₂SO₄ asiti) iyonlaşan fonksiyonel gruplarını içermektedirler. Daha çok H₂SO₄ asitinin iyonlaşması sonucu oluşan sülfonik asit (SO₃H⁺) grubuna sahiptirler. Kuvvetli asit reçinelerin esas yapısında polistirenden oluşmaktadır. Sülfonik asit grupları ise doğrudan bu aromatik yapıya bağlanmış şekildedir. Bu reçinelerdeki sülfonik asit grubu güçlü bir elektrolit grup olduğundan, bu reçine bütün pH seviyelerinde kullanılabilir.

Kuvvetli asit katyon değıştirici reçineler doğal tuzları ayırmada kullanılabilir. İyon değışim işleminde kullanılan tuzları asite dönüştürürler.

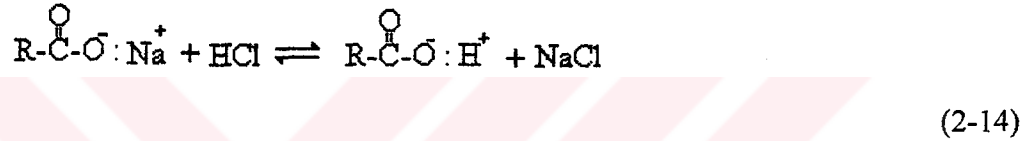
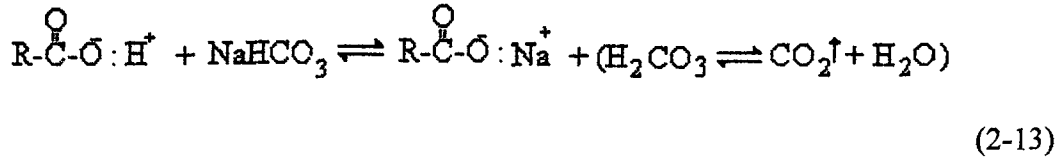
Bu reçineler H₂SO₄ veya HCl asit gibi güçlü asitlerle rejenere edilebilirler. Bu reçinelerin rejenerasyon etkinliğı %30-50 arasında değışmektedir. İlgili reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [100, 102]:



2.3.1.2. Zayıf Asit Katyon Değıştirciler

Zayıf asit değıştirici reçineler, fenolik veya karboksil şeklinde bir zayıf asitten türetilmiş fonksiyonel grupları içermektedirler. Zayıf asitlerin elektrolit özelliğinden dolayı pH değeriine bağılı olarak karboksilik asit grupları ayrılmaktadır. Ancak bunlar pH 3 ve altındaki değerlerde ayrılmazlar, pH 10 'da ise bu gruplar tamamen ayrılırlar.

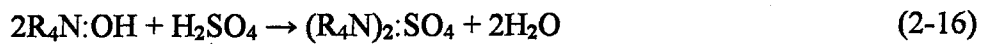
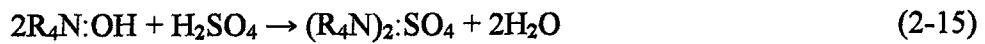
Zayıf asit kation değıştirci reçineler karbonik asit oluşumuna yol açan alkali sulardan kationların giderilmesinde kullanılabilir. Nötral tuzların ayrılması için uygun değildirlir. Bu reçineler %100 yakın bir rejenerasyon verimine sahiptirler. Kuvvetli bir asit ile rejenere edilebilirler. Yüksek alkalinite içeren pH =7 'den daha büyük sularda sınırlı kulanıma sahiptirler. Bu reçineler ile ilgili reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [100, 102].

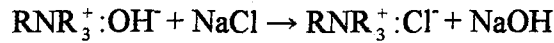


2.3.2. Anyon İyon Değıştirciler

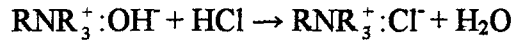
2.3.2.1. Kuvvetli Baz Anyon Değıştirciler

Kuvvetli baz anyon değıştirci reçinelerin eldesinde önce stiren-divinilbenzen reçinesi klorometilendirme reaksiyonuna sokulur. Daha sonra tersiyer aminle muamele edilerek quaterner amonyum tuzları oluşturulur. Bu polimer reçineler NH_4OH gibi hareket ederler ve $[-\text{CH}_2\text{H}^+\text{R}_3\text{Cl}^-]$ grupları ihtiva ederler. Sulu çözeltilerdeki SO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^- , gibi kuvvetli asit anyonlarını ve HCO_3^- ve SiO_3^{2-} gibi zayıf asit anyonlarını bünyelerinde tutarlar. Hidroksil grupları içeren bu reçineler aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi zayıf ve kuvvetli asitleri nötralleştirirler [100-102].



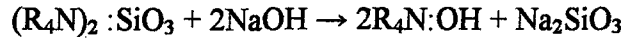


(2-17)

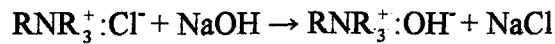


(2-18)

Bu reçinelerin rejenerasyonunda NaOH kullanılmaktadır. Bu reçinelerin rejenerasyon etkinliği %30-50 arasındadır.



(2-19)

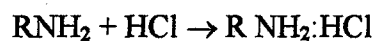


(2-20)

Pahalı reçinelerdir. Genellikle NO_3^- iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmaktadırlar. Kanalizasyon sularının tasfiyesinde kullanıldıklarında, NO_3^- ve PO_4^{3-} iyonlarının %95 'ini uzaklaştırmaktadırlar.

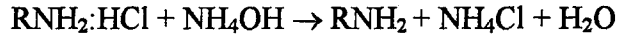
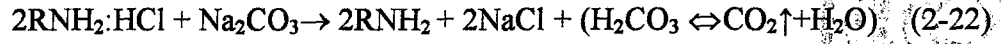
2.3.2.2. Zayıf Baz Anyon Değiştiriciler

Zayıf baz reçineler; primer [$-\text{NH}_2$], sekonder [NHR], tersiyer [NR_2] veya bunların karışımı olan amino gruplarını içermektedirler. Bu grupları taşıyan zayıf baz anyon değiştirici reçineler inert olup polar değiştirici (fonksiyonel) grup olarak NH_3 ve NH_4OH gibi davranmaktadırlar. Eldeleri için primer ve sekonder aminler epiklorhidrinle reaksiyona sokulmaktadır. Sulardaki Cl^- ve SO_4^{2-} gibi kuvvetli asit anyonlarını bünyelerinde tutarlar. Kuvvetli asitlerle birleşmeleri tıpkı NH_3 ile HCl arasındaki reaksiyona benzemektedir [100, 102].



(2-21)

Bu reçineler adsorbladığı asite göre oldukça basit ve ekonomik biçimde NaOH, Na_2CO_3 veya NH_4OH gibi bazlarla rejenere edilebilmektedirler.



Bu reçinelerin rejenerasyon verimliliği %100 e yakındır. Fakat bunlar pH değeri 7 'den küçük olan sulara uygulanmaz.

Bazı durumlarda anyon iyon değıştirciler, hidrojen iyon değıştirci reçinelerle bir arada kullanılmaktadırlar. Karışık yatak sistemiyle iyon değıştirme adı verilen bu proste yumuşatılacak su önce bir H^+ katyon değıştirciden sonra ise bir anyon değıştirciden geçirilmektedir. Sonuçta adeta saf su gibi son derece yumuşak bir su elde edilmektedir. Kolona alttan su gönderilerek rejenerasyon yapılır. Hafif anyon üstten, ağır katyon altta kalarak iki faz oluşur. Kolonun üstüne NaOH , altına H_2SO_4 gönderilir ve sonra hava verilerek karışım sağlanır. Bu proste oluşan reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir:



2.3.3.Organik Kökenli İyon Değıştirciler

Organik kökenli iyon değıştirciler sülfone kömür ve reçine kökenli iyon değıştirciler olmak üzere iki kategoride ele alınabilir. Hidrojen ve sodyum iyon değıştirciler sülfone kömür kökenli iyon değıştirciler kategorisine girmektedir. Polar değıştirci grup olarak [$-\text{COOH}$, RSO_3H ve fenolik OH^-] gruplarını içermektedirler. Kömür veya hidrokarbonların H_2SO_4 veya SO_2 ile reaksiyonundan elde edilirler. Bu reçinelerin 1 litresi pH 2-10 arasında 20-80 g sertlik gidermekte olup orta kapasiteli ve ucuzdurlar. Silikatlı iyon değıştircilere göre değıştirme kapasiteleri daha yüksektir. Bunlarda yumuşak suya SiO_2 geğiş görölmez. Geniş bir pH aralığında kullanılabilirler.

Hem sodyum ve hidrojen iyon değiştiriciler hem de zayıf ve kuvvetli bazı anyon değitiriciler reçine kökenli iyon değiştiriciler kategorisine girmektedirler. Stiren-divenilbenzen kopolimerizasyonu ürünleri katyon değiştiriciler olarak kullanılırlar. Bu reğinelerde iyon değiştirici grup karbona bağlı [-SO₃H] gruplarıdır. Ayrıca fenol polietilen ve stiren reğineleri de bu sınıfa girmektedirler. Litre başına 50-80 g sentetik yapıcı madde giderirler. Kanalizasyon suları ve endüstriyel atıksulardan NH₃ uzaklaştırılmasında kullanılan bu reçinelerin kapasiteleri çok yüksektir. Hem yüksek sıcsaklığa hem de serbest kloro büyük direnç gösterirler.

2.3.4. İnorganik İyon Değiştiriciler

İnorganik iyon değiştiriciler doğal ve yapay zeolitler şeklinde ele alınabilir. Doğal zeolitler, doğal silikat mineralleridir. Bileşimleri xNa₂O, yAl₂O₃, ZSiO₂, nH₂O olan bu doğal maddeler önce yıkanıp elenirler. Sonrada yüzeysel erimeye kadar ısıtıldıktan sonra NaOH ile işleme sokulurlar, yüksek dirençli ve inerttirler. Gözenekleri az olup kimyasal etkilere dirençlidirler. Değiştirme kapasiteleri az olduğundan kullanımları büyük cihazlar gerektirir. Demir konsantrasyonu yüksek ve sertliği az pH 7-8 olan sular için uygundurlar. Bu zeolitlerin 1 litresi 7-11 g sertlik giderebilmektedir. Bu reçineler özellikle başka bir yumuşatma işlemine sokulmuş, bulanıklık ve demir içeren sular için uygundurlar. Çünkü demir ve bulanıklıktan fazla etkilenmezler.

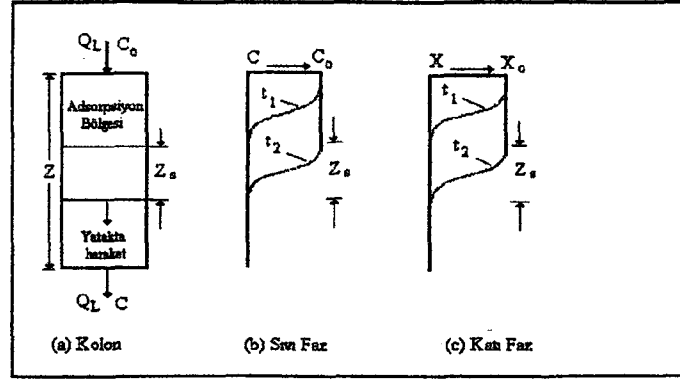
Yapay zeolitler ise, çok gözenekli olup bu iyon değiştiriciler Na₂SiO₃ ve Al₂(SO₄)₃ zltilerinin birbiriyle karıştırılmasıyla çöktürülerek hazırlanırlar. Az dirençli olup kimyasal etkilere daha az direnç gösterirler. Litre başına pH 5-8 arasında 20-50 sertlik giderirler. Değişme kapasiteleri yüksek olduğundan sert sular için uygundurlar. Fakat bu suların znmş O₂ ve demir miktarları az olmalıdır. Aksi halde yüzeyleri demir ile kaplanır.

İyon değiştirme proseslerinde adsorpsiyon proseslerinde olduğu gibi bir sulu çözelti ile bir katı arasında reaksiyon meydana gelmektedir. Çözeltiden giderilmesi gereken iyon reçine tarafından adsorplanmaktadır. Bundan dolayı adsorpsiyon prosesleri için kullanılan denge izoterm eşitlikleri iyon değiştiriciler için de kullanılabilir.

2.4. Sabit Yatak (Kolon) Proseslerde Adsorpsiyon

2.4.1. Adsorpsiyon Kolon Davranışları

Kolon içerisinden atıksu veya çözelti gedike sorpsiyon bölgesi kolon boyunca aşağıya doğru ilerlemeye başlar. Normalde sorpsiyon bölgesinn geçen atıksuda çözünen madde konsantrasyonu sıfırdır. Anak zaman ilerledikçe bir kısım çözünen madde bu bölgeden adsorplanmadan geçer. Adsorplanmadan geçen madde zamanla arttığı için çıkış suundaki çözünen konsantrasyonu giderek artar. Başlangıçta sorpsiyon bölgesinde tutulamayan çözölmüş kirleticiler, kolondaki adsorpsiyon bölgesinin altındaki adsorbent tarafından tutulabilir. Anak adsorpsiyon bölgesi aşağıya indikçe bu tip özönmüş maddelerin yakalanma oranı düşmekte ve dolayısı ile çıkış suyunda kirletici madde konsantrasyonunun arttığı görölr. Kirleticinin bulunduğu çözelti veya atıksular adsorpsiyon kolonuna verilir. Genellikle özelti veya atıksu kolona üsten verilmektedir. Atıksu; adsorplayıcı veya aktif karbonun bulunduğu kolon boyunca hareket etmektedir. Adsorpsiyon olayının kolon içerisinde gerçekleştiği bölgeye sorpsiyon bölgesi (Z_s) adı verilir. Bu bölgede çözünen maddeler sıvı fazdan katı faza geçerler. Bu olay bir kütle transferidir. Sıvı fazda bulunan çözünen, sorpsiyon bölgesinin üstündeki katı faz ile dengededir ve bu bölgede çözünenin konsantrasyonu C_e 'dir. Katı fazdaki denge konsantrasyonu X_0 ise $C_e = C_0$ olduğunda iyon değişim denge izotermelerinden elde edilen q_e değerine



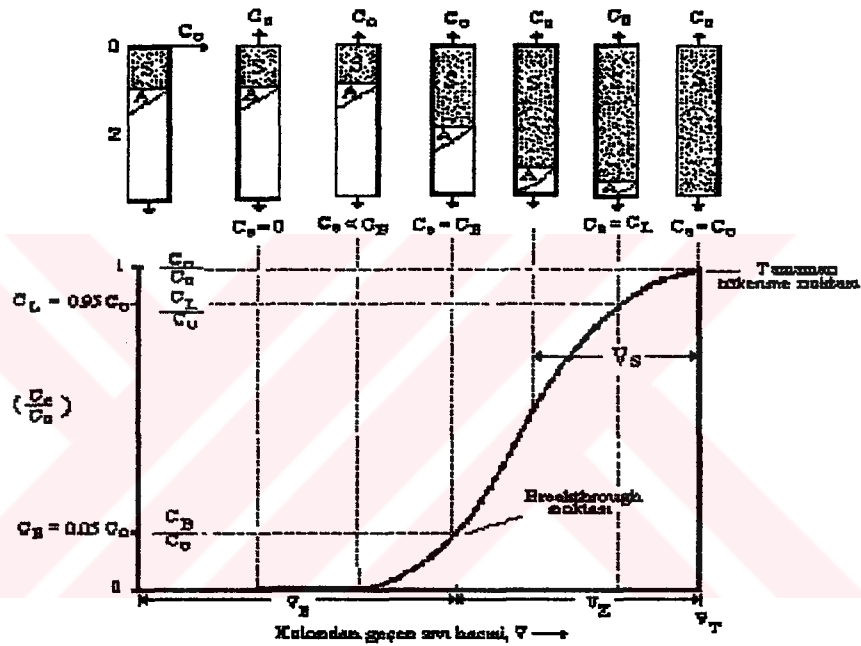
Şekil 2.6. Bir Sabit Yatak Karbon Kolonunda Sıvı ve Katı Faz Konsantrasyonları

eşittir. Bir adsorpsiyon kolonunda adsorpsiyon bölgesinin oluşumu Şekil 2.6 'da görülmektedir.

Adsorpsiyon kolonları iyon değiştirme kolonlarına benzer bir şekilde hareket etmektedir. Atıksular temiz bir aktif karbon yatağının üstünden giren; kolonun üstünde belli bir bölgede başlangıçta çözünen giderimi meydana gelir. Belli bir bölgede, kolonun üstünde giderim gösterir. Bu bölge adsorpsiyon bölgesi olarak adlandırılır. Kolon sürekli işletilirse, yatak boyunca adsorpsiyon bölgesi aşağıya doğru ilerleyecek ve karbonun üst tabakası çözünenle doycaktır. Sonunda adsorpsiyon bölgesi kolonun dibine ulaşacaktır. Ve çıkıştaki çözünen konsantrasyonu artacaktır. Çıkış çözünen konsantrasyonu zamana karşı grafiğe geçirilirse genellikle S-şeklinde bir eğri elde edilir. Bu eğri breakthrough eğrisi olarak bilinir. Adsorpsiyon bölgesinin şekli ve oluşumu, breakthrough eğrisinin oluşum şekli Şekil 4.2 'de görülmektedir. S şeklindeki eğrinin üst noktasında, breakthrough eğrisinde görüldüğü gibi çözünen konsantrasyonu bir maksimum değere ulaşır. Bu noktada kolon girişteki çözünenin konsantrasyonunu adsorplayarak artık büyük bir kısmını gidermeyecektir. Kolona başlangıçta giren çözünenin %95 'i kolon çıkış konsantrasyonuna gözlenecektir. Bu nokta kolonun tükenme noktası olarak adlandırılır

Kolon sürekli işletildiğinde yatak boyunca adsorpsiyon bölgesi veya iyon değişim bölgesi kolon boyunca aşağıya doğru ilerleyerek kolonun dibine ulaşacaktır. Tükenme noktası olarak adlandırılan bu noktada ($C_L = 0.95C_0$) kolonun tamamen tükendiği kabul edilir. Bu andan itibaren kolon az bir miktar daha adsorpsiyon

kapasitesi göstermekle birlikte, bu oran toplam adsorpsiyon kapasitesinin yanında önemsizdir. Kolon çıkışı kirletici konsantrasyonu, çıkış çözelti hacmi (VT) veya zamana karşı grafiğe geçirilecek olursa S şeklinde eğriler elde edilecektir. Bu eğriler *Breakthrough eğrileri* olarak bilinir ve adlandırılır. Breakthrough eğrisi ise Şekil 4.2 'de gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi breakthrough veya atılım noktası olarak adlandırılan noktadan ($C_B = 0.05C_0$) sonra kolondan çıkan sudaki çözünen konsantrasyonu çok hızlı bir şekilde artar. Bu nedenle kolonlar atılım noktalarına kadar çalıştırılır ve devreden çıkartılarak rejenerasyon işlemine tabi tutulurlar.



2.4.2.1. Kütle Transfer Modeline Göre Dizayn

Weber 1972 'de kesikli adsorpsiyon çalışmalarıyla dizayn edilen sürekli akışlı adsorpsiyon kolonları bu yaklaşıma göre dizayn edilmiştir. Burada kesikli laboratuvar çalışmalarından elde edilen veriler kullanılmıştır. Bu verilerden bir teorik breakthrough eğrisi oluşturuldu. 1952 'de Michaels'in ileri sürdüğü düşünce kullanılarak, breakthrough eğrisinin oluşturulmasına baz teşkil etmiştir.

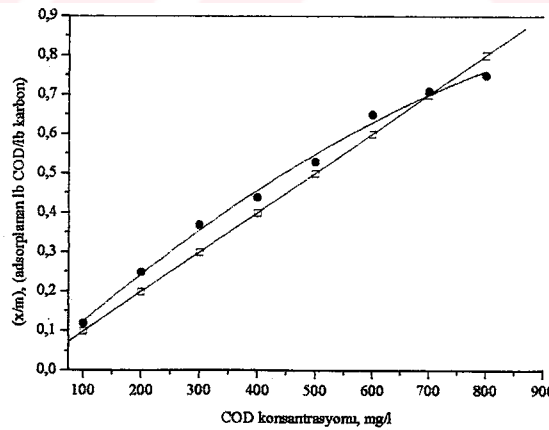
Eğer kesikli adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen veriler bir aritmetik kağıt üzerinde grafiğe geçirilirse Şekil 2.8 elde edilir. Bu deneysel denge eğrisi olacaktır. Kolon etrafındaki adsorbatlanan madde balansı göz önüne alınarak işletme eğrisi oluşturulur. Karbon üzerine absorplanan madde miktarı çözeltideki absorplanan maddenin miktarıyla ilgilidir.

$$\left[\frac{x}{m} \right] = \frac{C}{C_0} \cdot \left(\left[\frac{x}{m} \right]_0 - \left[\frac{x}{m} \right]_r \right) + \left[\frac{x}{m} \right]_r \quad (2.25)$$

$[x/m]$: aktif karbon tarafından adsorplanan adsorbat miktarı (lb/lb)

$[x/m]_0$: başlangıç giriş C_0 konsantrasyonu ile dengedeki $[x/m]$ 'nin değeri

$[x/m]_r$: rejenerasyondan sonar aktif karbonun üzerinde adsorplanandan arta kalan miktar



Şekil 2.8. Denge ve İşletme Eğrisi

Yeni (taze) kullanıldığı kabul edilirse; $(x/m)_r$ başlangıçta sıfıra eşittir ve bu durumda (2.16) eşitliği şu şekilde yazılır:

$$\frac{x}{m} = \frac{C}{C_0} \left[\frac{x}{m} \right]_0 \quad (2-26)$$

ve $C = C_0$, $\left[\frac{x}{m} \right] = \left[\frac{x}{m} \right]_0$ eşittir. Bu durumda koordinat C_0 , $(x/m)_0$ eğrisi üzerinde bir noktayı gösterecektir. İşletme eğrisi Şekil 2.8 'de görüldüğü gibi orjinden geçmiş olacaktır.

Weber'e göre; diferansiyel kolon derinliği (dh) 'dan geçen çözeltideki çözünenin transfer hızı:

$$(F_w) dC = K_a (C - C^*) dh \quad (2.27)$$

olacaktır. Burada ; F_w = Atık suyun akış hızı, (lb/dak.ft²)

K_a = Toplam kütle transfer katsayısı, por ve film difüzyonu ile gösterilen dirençleri içerir.

C^* =Adsorplanan konsantrasyonu (x/m) bağlı çözeltideki çözünenin denge konsantrasyonudur. $(C - C^*)$ terimi adsorpsiyonun itici gücüdür. Ve (x/m) 'in verilen değerinde işletme doğrusu ve denge eğrisi arasındaki farka eşittir. (2-27) eşitliği integre edilirse ve buradan adsorpsiyon bölgesinin yüksekliğini veren ifade çekilirse;

$$h_z = \frac{F_w}{K_a} \frac{C_E}{C_B} \int \frac{dC}{(C - C^*)} \quad (2-28)$$

Burada C_B = Breaktrough'da çıkış çözeltisindeki çözünen konsantrasyonu

C_E = Tükenen çıkıl çözünen konsantrasyonu

h değeri h_z 'den daha küçük C_B ve C_E arasındaki bir C konsantrasyonu ile ilgilidir.

Bu durumda (2-28) eşitliği aşağıdaki şekilde yazılır;

$$h = \frac{F_w}{K_a} \frac{C}{C_B} \int \frac{dC}{(C - C^*)} \quad (2-29)$$

Bu eşitlik (2.28) eşitliğine bölünürse;

$$\frac{h}{h_z} = \frac{\frac{C}{C_B} \int \frac{dC}{C - C^*}}{\frac{C_E}{C_B} \int \frac{dC}{C - C^*}} \cdot \frac{V - V_B}{V_E - V_B} \quad (2.30)$$

eşitliği elde edilir. (2.30) eşitliğinin grafiksel integrasyonu, adsorpsiyon kolonu dizaynında gerekli işletme özelliklerinin belirlenmesi ve teorik bir breakthrough eğrisini mümkün kılar.

Kütle transfer dizayn yaklaşımının avantajlı olduğu rapor edilmiştir [102]. Ve kesikli laboratuvar çalışmalarıyla elde edilen verilere ihtiyaç vardır. Diğer metotlardaki gerekli sürekli-akış çalışmalarından daha az masraflı ve daha az zamanda gerçekleştirilir. Bu yaklaşımdaki bir dizi sınırlama kütle transfer katsayısı K_a 'nın değerinin belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Gerçek sürekli-akış kolonlarında bu katsayının belirlenmesi oldukça zordur. Film difüzyonu sürekli-akış sistemlerinde genellikle kütle transferini kontrol etmektedir. Bundan dolayı, kütle transfer yaklaşımında kullanılan hızlı karışık kesikli çalışmalardan film difüzyon katsayısının belirlenmesi pratik bir yol değildir. K_a 'nın bir korelasyon tekniği ile belirlenmesi Keinath ve Weber tarafından ifade edilmiş ve bu durum Humenick tarafından ispatlanmıştır. Yaklaşım açık bir matematiksel bir yaklaşımdır. Gerekli çözünenin difüzyon hızı belirlenebilir. Fakat bu parametre tek bileşenli sistemler için aynı derecede doğrulukla hesaplanabilir. Adsorpsiyon ile artıran kompleks atık sular için doğru bir şekilde belirlenemez. Sonuç olarak diğer yaklaşımlar, dizayn için doğruluğu ispat edilmiş olan bu dizayn metodu diğerlerine göre daha az pahalı ve daha az zamana ihtiyaç gösterir.

4.4.2.2. Bohart-Adams Modeline Göre Dizayn

Karbon adsorpsiyon kolonlarının dizaynında çok sık kullanılan bir model 1920 yılında Bohart-Adams tarafından önerilmiştir. Bu model yüzey reaksiyon hız teorisine göre geliştirilmiş bir model olup, aşağıdaki eşitlikle tanımlanır:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_B} - 1\right) = \ln\left(e^{KN_o \frac{X}{V}} - 1\right) - KC_o t \quad (2.31)$$

Bu eşitlikte; C_o : başlangıç çözünen konsantrasyonu , lb/ft³

C_B : breakthrough 'da çözünenin istenen konsantrasyonu, lb/ft³

K : hız sabiti, (ft³ sıvı/lb aktif karbon. saat)

N_o : aktif karbonun adsorplama kapasitesi, lb/ft³

X : karbon yatağının derinliği, ft

V : karbon yatağına beslenen sıvının lineer akış hızı, ft/saat, gpm/ft²

t : yukarıdaki şartlar altında kolonun servis süresi, saat

Bu eşitlikte aşağıdaki durum göz önüne alınır ve yeniden eşitlik düzenlenirse;

$$e^{\left(KN_o \frac{X}{V}\right)} \gg 1 \quad (2.32)$$

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_B} - 1\right) = \ln\left(e^{KN_o \frac{X}{V}}\right) - KC_o t \quad (2.33)$$

$$\ln\left(e^{KN_o \frac{X}{V}}\right) - KC_o t \quad (2.34)$$

$$(V)\ln\left(\frac{C_o}{C_B} - 1\right) = \left(KN_o \frac{X}{V}\right) - KC_o t \quad (2.35)$$

$$(V)\ln\left(\frac{C_o}{C_B} - 1\right) = (KN_o X) - KC_o t(V) \quad (2.36)$$

Eşitliğin sol tarafı (N_o/N_o) ile çarpılır ve her iki tarafı KN_o 'a bölünürse;

$$\left(\frac{V}{KN_o}\right)\ln\left(\frac{C_o}{C_B} - 1\right) = X - \left(\frac{VC_o t}{N_o}\right) \quad (2.37)$$

Bu eşitlikten t çekilirse;

$$t = \frac{N_o}{C_o V} X - \frac{1}{C_o K} \ln\left(\frac{C_o}{C_B} - 1\right) \quad (2.38)$$

(2.38) eşitliği servis zamanını belirlemede kullanılan Bohart-Adams eşitliğidir. Kolon yatak derinliği X 'dir. N_o , C_o ve K sabitleri ise belli bir V aralığında işletilen laboratuvar kolon çalışmalarından elde edilen verilerin analizi sonucu belirlenir. $t = 0$ anında (2.29) eşitliğinden X çekilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$X_o = \frac{V}{KN_o} \ln\left(\frac{C_o}{C_B} - 1\right) \quad (2.39)$$

(2.39) eşitliğinde X_o : C_B çıkış konsantrasyonu için gerekli minimum kolon

yüksekliğidir. Bu değer Bölüm 2.4.1 'de ifade edilen adsorpsiyon bölgesi yüksekliğinden belirlenir.

2.4.2.3. Yatak Derinliği/Servis Zamanı(BDST) Yaklaşım Modeline Göre Dizayn

En az dokuz ayrı kolon testi; zaman israfı ve masrafa yol açan Bohart-Adams yaklaşımı için gerekli laboratuvar verilerinin toplanmasıyla yürütülmelidir. Hutchins tarafından 1973 'de verilen bir teknikle sadece üç kolon testi ile veriler toplanmıştır. Bu teknik yatak derinliği/servis zamanı (BDST) yaklaşımı olarak adlandırılır. Bohart-Adams eşitliğindeki ifadede ki gibi;

$$t = ax + b \quad (2.40)$$

Burada; $a = \text{eğim} = \frac{N_o}{C_o(V)}$

$$b = y - \text{eksenini kesim noktaları} = \frac{1}{K(C_o)} \ln \left(\frac{C_o}{C_B} - 1 \right)$$

BDST 'ye göre, a 'nın değeri bir akış hızı için belirlenmişse, diğer akış hızı değerleri ilk ve yeni akış hızlarının oranı ile ilk eğim a 'nın çarpımından hesaplanacaktır. b değerinin düzeltilmesine gerek yoktur. Çünkü bu terimin akış hızlarının değişimi önemli derecede etkilenmediği kabul edilmektedir.

BDST tekniği ile ayarlanmış olan bir başlangıç çözünen konsantrasyonlarında verilerin toplanması önerilmektedir. Ve diğer çözünen başlangıç konsantrasyonlarında arıtım için dizayn sistemi kullanılır. Eğer bir laboratuvar deneyinde çözünen konsantrasyonu C_1 'de yürütülürse, eşitlik aşağıdaki şekilde olacaktır:

$$t = a_1x + b_1 \quad (2.41)$$

Aşağıdaki şekilde C_2 konsantrasyonunu eşitlikte yazmak mümkündür. Bu durumda;

$$a_2 = a_1 \left(\frac{C_1}{C_2} \right) \quad (2.42)$$

$$b_2 = b_1 \left(\frac{C_1}{C_2} \right) \frac{\ln(C_2/C_F - 1)}{\ln(C_1/C_B - 1)} \quad (2.43)$$

Bu eşitlikte; $a_1 = C_1$ konsantrasyonundaki eğim

$a_2 = C_2$ konsantrasyonundaki eğim

$b_1 = C_1$ konsantrasyonundaki kesim noktası

$b_2 = C_2$ konsantrasyonundaki kesim noktası

$C_F = C_2$ başlangıç konsantrasyonundaki çıkış konsantrasyonu

$C_B = C_1$ başlangıç konsantrasyonundaki çıkış konsantrasyonu

Adsorpsiyon üzerine çözünen konsantrasyon etkisinin hesaplandığı bu metod tek yaklaşımdır. İlave laboratuvar deneyleri, çok daha güvenilir verilerin elde edilmesiyle ilgili konsantrasyonda yürütülür.

2.4.2.4. Matematiksel/Grafiksel Yaklaşım Modeline Göre Dizayn

Laboratuvar ve pilot ölçekli tesis verilerinin tam ölçekli adsorpsiyon kolonlarına uygunluğunu ortaya koyan bir modeldir. Bu model atıksu arıtımı için gerekli karbon miktarının hesaplanmasını sağlamaktadır. İstenen sonuçların bir dizi tam ölçekli kolon sistemi ile ayrıca belirlenmesi gerekir. Bu modelde, uygun küçük ölçekli kolon deneyleri tükenme eğrisinin şeklini belirlemeye yardımcı olmaktadır. Gerekli arıtım verimi için hacimsel akış hızı, V_b (yatak hacmi/saat) tespit edilir. Hacimsel akış hızı aşağıdaki denklemle hesaplanır:

$$V_b = \frac{Q_w}{h A_{cs}} \quad (2.44)$$

Bu eşitlikte; Q_w : atıksu debisi, gal/saat

h : kolon yüksekliği, ft

A_{cs} : kolon kesit alanı, ft^2

Hacimsel akış hızı belirlenir ve kolon için gerekli karbon hacmi, B , ise aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır:

$$B = \frac{Q_w}{(7.48 \text{ gal/ft}^2) V_b} \quad (2.45)$$

Kolon için gerekli karbonun ağırlığı, W (lb); karbonun sıvı içindeki yoğunluğu, D

(lb/ft³) ile B hacminin çarpımına eşittir.

$$W = (B) (D)$$

(2.46)

Kolon işletme ömrü, kolon çıkışındaki kirleticilerin (çözünenlerin) dikkate alınabilir maksimum breakthrough konsantrasyonu, C_B 'ye ulaşmak için verilen akış hızındaki gerekli zaman olacaktır. Bu durumda kolon işletme ömrü aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$t = \frac{W}{(Q_w/V_a)} \quad (2.47)$$

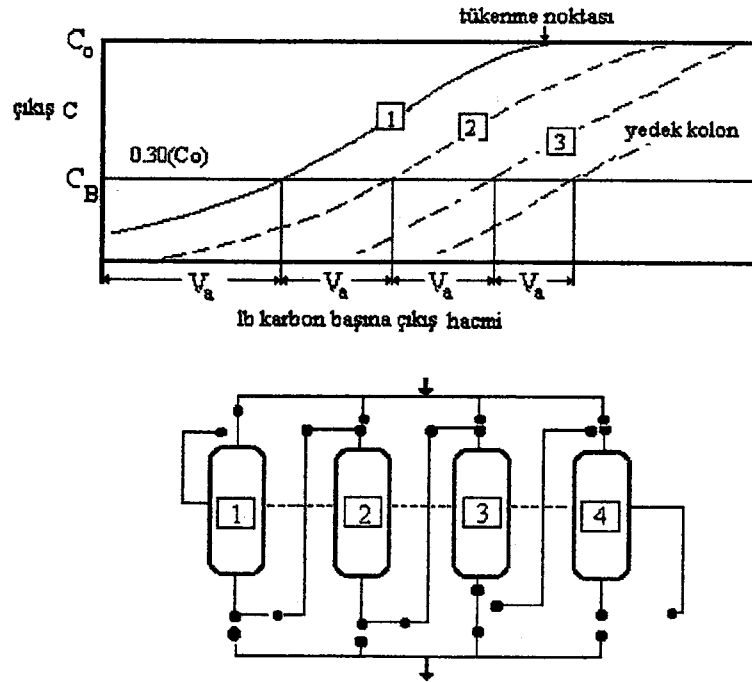
Bu eşitlikte; t: karbon kolonunun işletme ömrü (saat), V_a : C_B 'de lb kalon başına arıtılacak gallon atıksuyun maksimum uygun çıkış konsantrasyonudur.

(2.46) eşitliği (2.47) eşitliğinde yerine yazılır sadeleştirilirse, (2.48) eşitliği elde edilir.

$$t = \frac{V_a (D)}{7.48 (V_b)} \quad (2.48)$$

Gerekli karbon miktarı (2.46) eşitliğinden hesaplanır. Paralel ve seri bağlı kolonlar veya tek bir kolon ile arıtma yapılabilir. Gerekli olan seri bağlanacak kolon sayısı, kolon tükenme eğrisinden grafiksel olarak tespit edilir.

Kolon serilerinin grafiksel analizi Şekil 4.5 'de gösterilen laboratuvar kolon tükenme eğrilerine dayanmaktadır. Bu şekildeki eğriler Şekil 4.2 'deki eğrilere benzemektedir. Ancak burada atıksudaki adsorbat çıkış konsantrasyonuna karşı lb karbon başına çıkış hacminin grafik edilmesi söz konusudur. Laboratuvar kolonu için tükenme eğrisinin şekli bir dizi şeklindeki kolon eğrilerinden oluşmaktadır. Eğer tüm kolonlar seri bağlı ise tükenme eğrilerinin şekli benzerdir. Diğer birçok kolonun eğrisi labortuar kolonlarına benzer şekilde yürütülür. Takip eden kolonun girişi bir öncekine göre kısmen temiz olacaktır. Gerçek sistem eğrileri, laboratuvar kolonlarından elde edilen eğrilerden çok daha uygun olacaktır. Benzer breakthrough eğrilerinin tahmininde dizayn prosesine bir emniyet faktörü ilavesi yapılır.



Şekil 2.9. Adsorpsiyon Kolon Serilerinin Dizaynı İçin Grafikselsel Yaklaşım Modeli

Grafikselsel analiz, diğer kolonların tükenme eğrilerine göre oluşturulur. Ve orijinal eğrinin özdeşleri gözlenecektir. Fakat V_a mesafesinin sağında yer değiştirmiş şekilde bir eğri elde edilecektir. İlave eğriler tükenmiş olan kolondaki karbona kadar sürdürülür. En son karbon kolondaki istenen konsantrasyon çıkış konsantrasyonuna eşit olacaktır. Sisteme ek bir kolon ilave edilir. Bu kolon, diğer kolonlardan herhangi birinin servis dışı kalması halinde devreye sokulur.

2.4.2.5. Kinetik Yaklaşım Modeline Göre Dizayn

Kinetik yaklaşım modeli adsorpsiyon ve iyon değişim kolonlarının analizde sıkça kullanılan yöntemlerden biridir [102]. İlk kez 1948 yılında kullanılan bu model Bohart ve Adams model eşitliğinin geliştirilmiş durumunu ifade etmektedir. Deneysel kolon çalışmalarından elde edilen veriler kinetik yöntem kullanılarak analiz edilir. Adsorpsiyon kolonları için geliştirilen kinetik yaklaşım modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$\left(\frac{C_t}{C_o}\right) \cong \frac{1}{1 + e^{\frac{k_1}{Q}(q_o M - C_o V_T)}} \quad (2.49)$$

Yukarıdaki eşitlik ters çevrilirse;

$$\left(\frac{C_o}{C_t}\right) = \left[1 + e^{\frac{k_1}{Q}(q_o M - C_o V_T)}\right] \quad (2.50)$$

eşitlik elde edilir. Bu eşitlik düzenlenir ve her iki tarafının doğal logaritması alınırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_t} - 1\right) = \left(\frac{k_1 q_o M}{Q}\right) - \left(\frac{k_1 C_o}{Q}\right) V_T \quad (2.51)$$

Bu eşitliklerde, C_o : kolon giriş suyu çözünen konsantrasyonu

C : kolon çıkış suyu çözünen konsantrasyonu

k_1 : hız sabiti

M : adsorbentin kütlesi, g

V_T : kolondan geçen su hacmi

Q : debi

q_o : adsorbe edilen çözünenin maksimum katı faz konsantrasyonu, g/g

(2.51) nolu ifade lineer bir eşitlik olduğundan; $\ln[(C_o/C_t)-1]-V_T$ arasında grafik çizilecek olursa elde edilen doğrunun eğimi = $(k_1 C_o/Q)$, bu doğrunun y-eksenini kesim noktası ise $(k_1 q_o M/Q)$ olacaktır. Farklı şartlarda elde edilen breakthrough eğrileri kullanılarak k_1 değerleri hesaplanır. Breakthrough eğrilerinden elde edilen verilerden yukarıdaki (2.51) denklemi yardımıyla projelendirme yapılır. Kinetik modelin önemi ve avantajı breakthrough atılım hacminin belirlenebilmesidir.



3. MATERYAL VE METOD

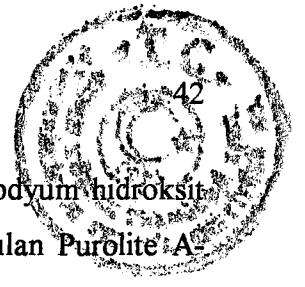
3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Reçinenin Özellikleri

Metal kaplama krom banyosu atıksularından Cr(VI) gideriminde Purolite A-250 tipi bir anyon değiştirici reçine kullanılmış olup özellikleri Tablo 3.1. 'de verilmiştir. Özel bir firma aracılığı ile yurt dışından temin edilmiş olan bu reçine saydam poröz bir yapıya sahiptir. Yüksek molekül ağırlıklı maddelerin matriks içine giriş ve çıkışına müsaade etmek suretiyle organik kirleticilere, fiziksel ve osmotik basınçlara karşı yüksek bir dirence sahiptir.

Tablo 3.1. Çalışmada Kullanılan Purolite A-250 Tipi Anyonik Reçinenin Fiziksel ve Kimyasal özellikleri

Reçinenin Özellikleri	Açıklama
Polimer yapı	Çapraz bağlı polistren
Fonksiyonel gruplar	R-N-(CH ₃) ₂ C ₂ H ₄ OH
Görünüş	Saydam, krem renkli, küresel boncuklar
İyonik form	Klorür
G.S.S. Std Mesh (ıslak)	14-52
Tanecik boyutu oranı	1.2 mm <%5 ve -0,3 mm < %1
Benzerlik katsayısı	1.6 mm (ortalama)
Etkili boyut	0.5 mm (ortalama)
Nem tutma	%40-50 (klorür formunda)
Şişlik	Tuz-OH-%10
pH sınırları	Yok
Sıcaklık sınırları	OH formunda 40 °C (104 °F) Tuz formunda 80 °C (176 °F)
Kimyasal direnç	Sulandırılmış asitler, alkaliler ve aşırı eriticilerden etkilenmez. Oksitleyici vasıtalar için direnci hafifletici olarak iyidir.
Yükletme ağırlığı	704 g/l (44/lbs/ft ³)
Toplam kapasite	1.3 eşdeğer/l (min)
Tuz ayrılma kapasitesi	1.2 eşdeğer/l (min)
Tüm gözenekler	%85 (min)
Maksimum serbest klorin	0.1 ppm
Maksimum bulanıklık	G.A.P.H.A. birimi
Maksimum demir ve ağır metaller	0.1 ppm



Klorür formundaki Purolite A-250, yüksek konsantrasyonlu sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisiyle rejenere edilebilmektedir. Bu çalışmada kullanılan Purolite A-250 tipi anyonik reçinenin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.1. de verilmiştir.

3.1.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Atıksuyun Özellikleri

Deneysel çalışmalarda otomobil parçaları imal eden Teklas Kauçuk Ltd. Şti. fabrikasına ait krom kaplama işlemi durulama banyosu atıksuları kullanılmıştır. Bu atıksuyun bazı özellikleri Tablo 3.2. 'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Krom Kaplama Durulama Banyosu Atıksu Özellikleri

Özellik	Durulama Banyosu-I	Durulama Banyosu-II
pH	6.6	3.1
İletkenlik, ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2.04	1.08
Turbitide, (NTU)	44	28
COD, (mg/L)	61.087	22.976
Cr(VI), (mg/L)	250	30

3.1.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler

Sodyum Hidroksit Çözeltisi: NaOH (Merck, %99.5) kullanılarak 1N NaOH çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti pH ayarlamalarında kullanılmıştır.

Sülfürik Asit Çözeltisi: %95-97 'lik H_2SO_4 (Merck, GR ACS, ISO) kullanılarak 1N H_2SO_4 çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti pH ayarlamalarında kullanılmıştır.

Tüm çözeltilerin hazırlanmasında ve malzemelerin temizlenmesinde Ultra Pure özellikte saf su kullanılmıştır.

3.1.4. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Cr(VI) giderimi bir iyon değiştirici kolon ile yapılmıştır. Kolon sistemiyle ilgili detaylı bilgiler metod kısmında verilmiştir.

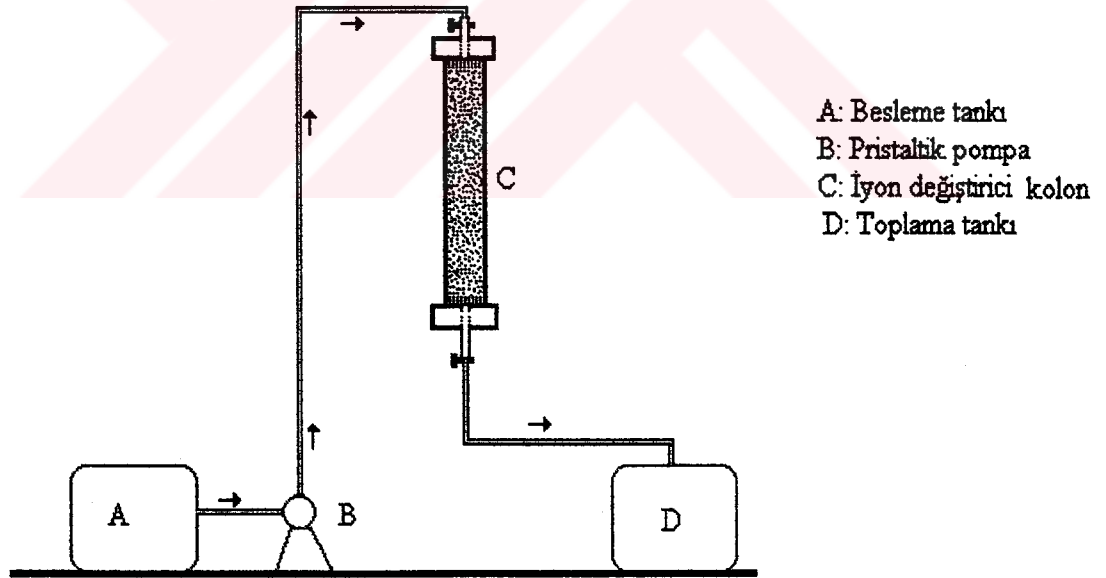


Çözeltilerin pH ayarlamaları hassas bir pH metre (METTLER-220 marka) ile yapılmıştır. Reçine miktarının tartım işlemleri ise hassas bir terazi (SARTORIUS Basic; 0.0001 mg) ile gerçekleştirilmiştir.

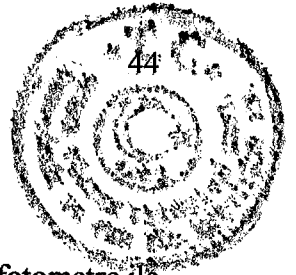
3.2. Metod

3.2.1. İyon Değiştirici Kolon Sistemi

Cr(VI) gideriminde; Pyrex camdan yapılmış bir cam kolon (İç çapı: 16 mm, dış çapı: 19 mm ve uzunluk: 10 cm) kullanılmış olup, kolon sistemi şematik olarak Şekil 3.1.'de gösterilmiştir. Atıksu kolona yukarıdan aşağıya doğru farklı debilerde bir peristaltik pompa ile verilmiştir.

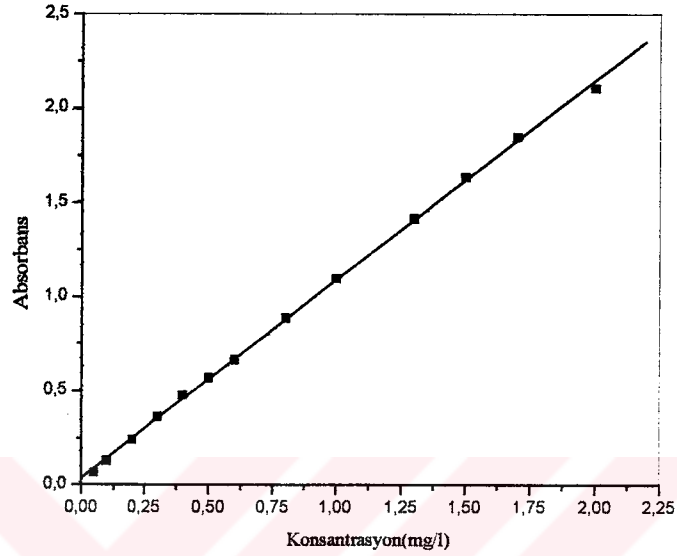


Şekil.3.1. Cr(VI) İyon Değişim Kolon Deneylerine Ait Deney Düzenegi



3.2.2. Cr(VI) İyonunun Analizi

Deneyisel çalışmalardaki numunelerde krom analizi bir UV spektrofotometre ile analiz edilmiş olup, kalibrasyon eğrisi Şekil 3.2. 'de verilmiştir.



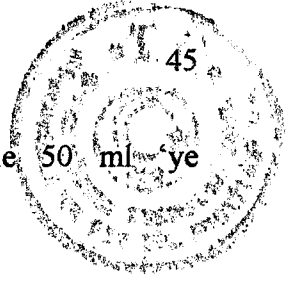
Şekil 3.2. Cr(VI) Konsantrasyonu-Absorbans İlişkisini Gösteren Standart Doğru

3.2.3. Kolon Deneyleri

Kolon çıkışından 50 ml 'lik numuneler alınmış, daha sonra Cr(VI) analizi yapılmıştır. Numunelerden 1 ml 50 ml 'lik balon jojeye alınır. 2 ml 0.2N H₂SO₄ ve 1 ml difenil karbazid ilave edilerek saf suyla 50 ml 'ye tamamlanır. Elde edilen yeni numunelerden cam tüplere alınarak UV spektrofotometrede absorbans değerleri okunur.

3.2.3.1. Cr(VI) Analiz Çözeltileri

0,2N H₂SO₄ Çözeltisi: Derişik (%95-97 'lik) H₂SO₄ (Merck, GR ACS, ISO) kullanılarak hazırlanmıştır.



Difenil Karbazid Çözeltisi: 0.25g 1,5difenilkarbazid aseton ile 50 ml'ye tamamlanmıştır. Bu çözelti kahve renkli şişede saklanmıştır.

3.2.4. Deneyisel Sonuçların Analizi

Elde edilen verilerin analizinde; grafiklerin çizimi ve verilerin lineer regreasyonları için Origin (Version 6.0) programı kullanılmıştır.





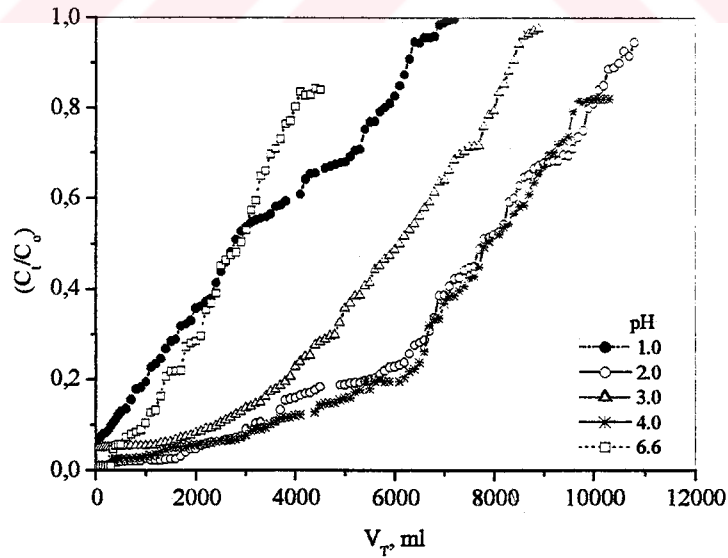
4.TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. Cr(VI) Giderimi İyon Değişim Kolon Deneyleri

4.1.1. Breakthrough Davranışı Üzerine Atıksu pH 'sının Etkisi

Krom kaplama işlemi durulama banyosu atıksularından Cr(VI) iyonlarının giderimi üzerine pH 'ın etkisi araştırılmıştır. Bu doğrultuda kolona 5 ayrı pH 'da (1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 6.6) atıksu verilerek her bir pH için kolon sistemi ayrı ayrı çalıştırılmıştır. Kolon çıkışından 50 'şer ml 'lik yani 5 dakikalık birbirini izleyen zaman aralıklarında numuneler alınarak Cr(VI) analizi yapılmıştır. Çözeltinin kolona giriş Cr(VI) konsantrasyonu ,debisi ve kolon yüksekliği(1cm) sabit tutulmuştur. Daha sonra kolon çıkışından alınan numunelerdeki Cr(VI) konsantrasyonunun zamanla değişimi izlenmiştir.

Sabit iyon değiştirici kolonda Cr(VI) iyonlarının giderimi üzerine pH 'ın etkisi Şekil 4.1. 'de verilmiştir. Kolona uygulanan farklı pH 'larda pH 2 'de breakthrough

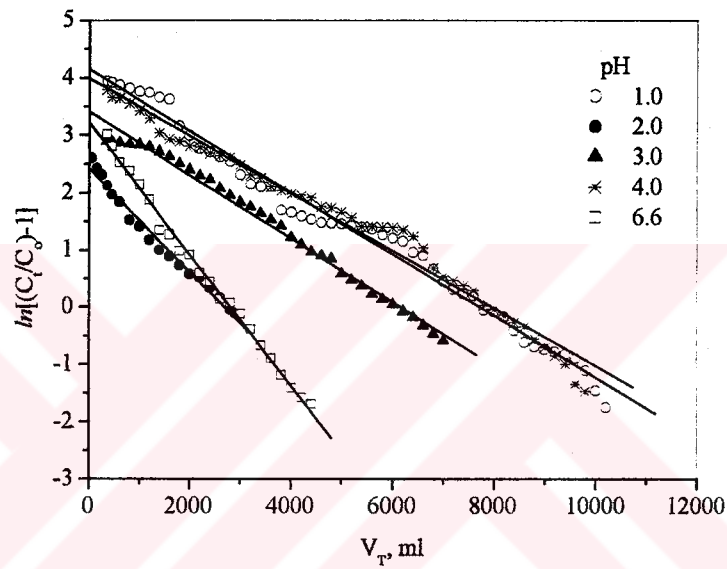


Şekil 4.1.Durulama Banyosu Breakthrough Davranışı Üzerine pH 'nın Etkisi($C_0 = 30$ mgCr(VI)/L, $Q = 10$ ml.dak.⁻¹)

noktasına ve kolonun tüketim (atılım) noktasına daha geç ulaşıldığı dolayısıyla Cr(VI) gideriminin arttığı gözlenmiştir.

Her bir pH (1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 6.6) için breakthrough noktası (C_B) sırasıyla; 35, 320, 250, 280, 100 dakikadır. Ayrıca; kolondaki reçinenin tükenme noktası (C_L) ise her bir pH için sırasıyla; 630, 1050, 840, 990, 450 dakikadır.

Elde edilen sonuçlar (2-51) eşitliğine uygulanırsa Şekil 4.2. elde edilir.



Şekil 4.2. Kolona Uygulanan Farklı pH 'larda ; $\ln[(C_0/C_t)-1]$ ile V_T Arasındaki İlişki

Bu grafikten yararlanılarak daha önce anlatılan " k_1 " ve " q_0 " değerleri hesaplanmış ve Tablo 4.1. elde edilmiştir.

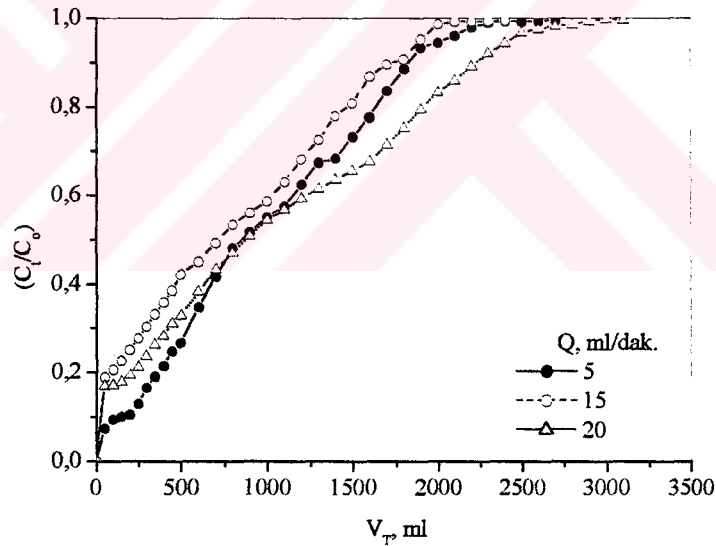
Tablo 4.1. Kolona Uygulanan Farklı pH 'lara ait " k_1 " ve " q_0 " değerleri

pH	r^2	$k_1 \cdot 10^{-4}$, L /dak.-mg	q_0 , mg/g
1.0	0.993	1.7154	0.23630
2.0	0.990	2.7436	0.03218
3.0	0.995	1.8871	0.06589
4.0	0.988	1.5748	0.08830
6.6	0.997	3.7365	0.03134

4.1.2. Breakthrough Davranışı Üzerine Atıksu Akış Hızının Etkisi

Durulama banyosu atıksularından Cr(VI) iyonlarının giderimi üzerine akış hızının etkisi incelenmiştir. Bu doğrultuda kolona üç farklı debide (5, 15, 20 ml/dak.) atıksu verilerek her bir akış hızı için kolon sistemi çalıştırılmıştır. Kolon çıkışından 50 'şer ml 'lik numuneler alınarak Cr(VI) analizi yapılmıştır. Çözeltinin kolona giriş Cr(VI) konsantrasyonu, pH 'sı ve kolon yüksekliği(1cm) sabit tutulmuştur. Daha sonra kolon çıkışından alınan numunelerdeki Cr(VI) konsantrasyonunun zamanla değişimi izlenmiştir.

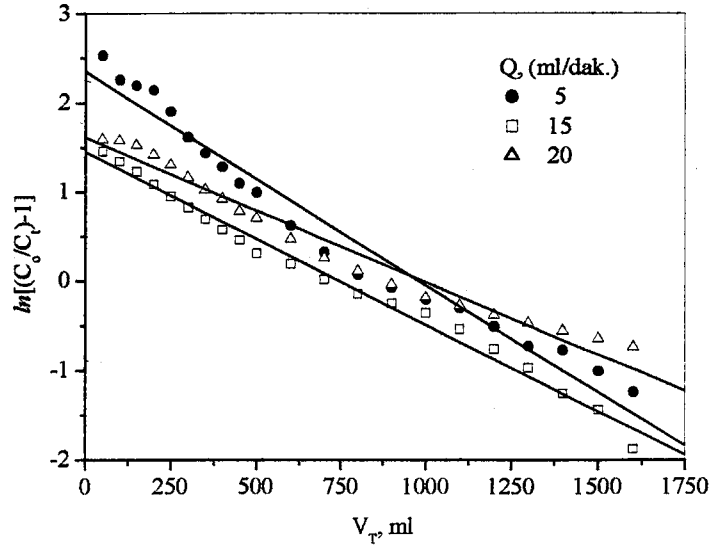
Sabit iyon değiştirici kolonda Cr(VI) iyonlarının giderimi üzerine akış hızının etkisi Şekil 4.3 'te verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi akış hızı arttıkça dengeye ulaşma zamanında önemli bir değişiklik görülmemektedir.



Şekil 4.3. Durulama Banyosu Breakthrough Davranışı Üzerine Atıksu Debisinin Etkisi ($C_0 = 239.365 \text{ mgCr(VI)/L}$, $\text{pH} = 2$)

Kolona uygulanan atıksu akış hızları 5, 15, 20 ml/dak. için breakthrough noktası (C_B) sırasıyla; 15, 10, 10 dakika kolondaki reçinenin tükenme noktası (C_L) ise sırasıyla; 190, 190, 210 dakikadır.

Elde edilen veriler (2-51) eşitliğine uygulanarak Şekil 4.4. elde edilmiştir.



Şekil 4.4. Farklı Akış Hızlarında ; $\ln[(C_0/C_t)-1]$ ile V_T Arasındaki İlişki

Bu grafikten yararlanılarak kinetik model hız sabiti “ k_1 ” ve “ q_0 ” hesaplanmış ve Tablo 4.2. ‘de gösterilmiştir.

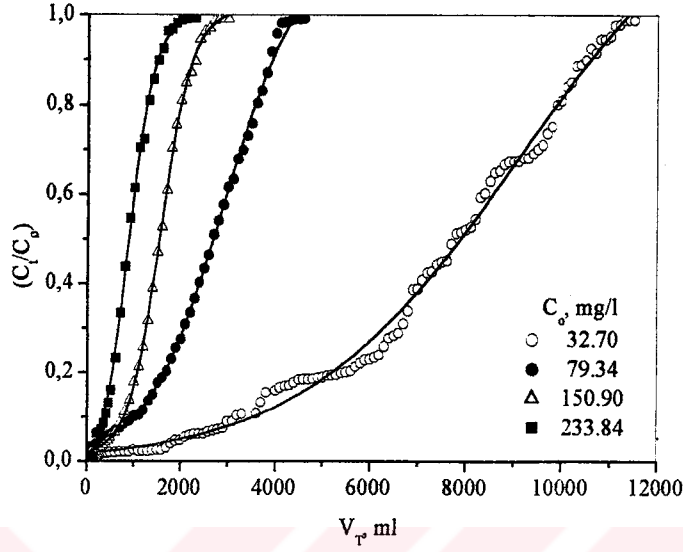
Tablo 4.2. Kolona Uygulanan Farklı Debilere Ait “ k_1 ” ve “ q_0 ” değerleri

Q, ml/dak.	r^2	$k_1 \cdot 10^{-4}$, L /dak.-mg	q_0 , mg/g
5	0.985	0.5	0.0854
15	0.994	1.2157	0.0456
20	0.985	1.307	0.0775

4.1.3. Breakthrough Davranışı Üzerine Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonunun Etkisi

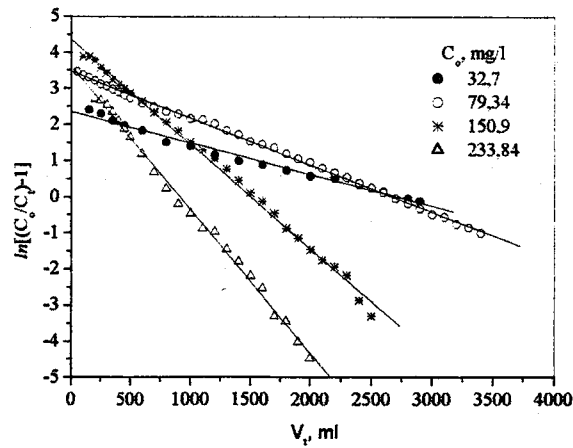
Durulama banyosu atıksularından Cr(VI) iyonlarının giderimi üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Bu doğrultuda kolona 4 ayrı konsantrasyonda (32.70, 79.34, 150.9, 233.84 mg/L) atıksu verilerek her bir konsantrasyon için kolon sistemi çalıştırılmıştır. Kolon çıkışından 50 'şer ml 'lik numuneler alınarak Cr(VI) analizi yapılmıştır. Çözeltinin kolona giriş debisi, pH 'sı ve kolon yüksekliği(1cm) sabit tutulmuştur. Daha sonra kolon çıkışından alınan numunelerdeki Cr(VI) konsantrasyonunun zamanla değişimi izlenmiştir.

Sabit iyon değiştirici kolonda Cr(VI) iyonlarının giderimi üzerine başlangıç konsantrasyonlarının etkisi şekil 4.5 'de verilmiştir. Buna göre kolona uygulanan



şekil 4.5. Durulama Banyosu Breakthrough Davranışı zerine Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonunun Etkisi ($Q = 10 \text{ ml.dak.}^{-1}$, $\text{pH} = 2$)

düşük konsantrasyonda denge durumunun daha uzun sürede gerçekleştiği gözlenmiştir. Bir başka deyişle kolona uygulanan başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu düştükçe Cr(VI) giderim verimi artmaktadır.



şekil 4.6. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında ; $\ln[(C_0/C_i)-1]$ ile V_T Arasındaki İlişki



Kolona uygulanan Cr(VI) Konsantrasyonu düştükçe breakthrough noktasına ve kolonun tüketim (atılım) noktasına daha uzun sürede ulaşıldığı gözlenmiştir. Her bir giriş konsantrasyonu (32.70, 79.34, 150.90, 233.84) için breakthrough noktası (C_B) sırasıyla; 320, 100, 80, 40 dakika olmaktadır. Ayrıca; kolondaki reçinenin tükenme noktası (C_L) ise her bir konsantrasyon için sırasıyla; 1050, 390, 230, 170 dakikadır.

Elde edilen sonuçlar (2-51) eşitliğine uygulanarak Şekil 4.6 elde edilir. Bu grafikten yararlanılarak kinetik model hız sabiti " k_1 " ve " q_0 " hesaplanmış ve Tablo 4.3. 'de gösterilmiştir.

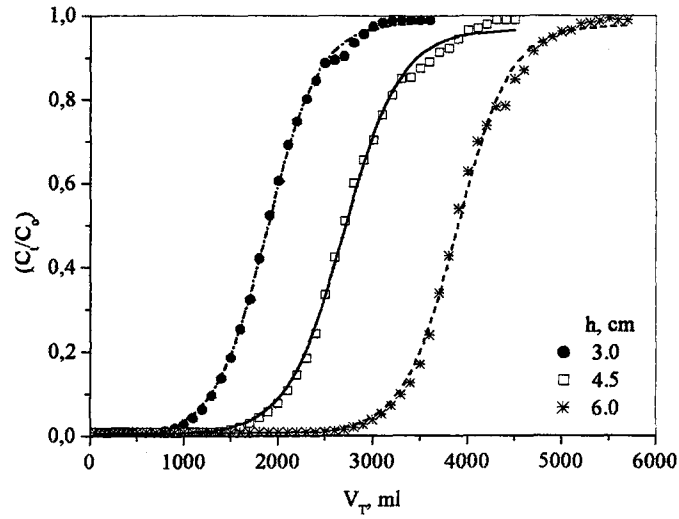
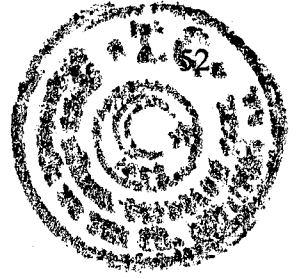
Tablo 4.3. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarına Ait " k_1 " ve " q_0 " Değerleri

C_0 , mg/L	r^2	$k_1 \cdot 10^{-4}$, L /dak.-mg	q_0 , mg/g
32.7	0.990	2.7436	0.03218
79.34	0.999	1.6385	0.07617
150.9	0.998	1.9218	0.07670
233.84	0.998	1.6977	0.07584

4.1.4. Breakthrough Davranışı Üzerine Kolon Yüksekliğinin Etkisi

Cr(VI) iyonlarının giderimi üzerine kolona üç farklı yükseklikte (3.0, 4.5, 6.0 cm) reçine konularak reçine yatak yüksekliğinin etkisi, her bir reçine miktarı için kolon sistemi ayrı ayrı çalıştırılarak, araştırılmıştır. Kolon çıkışından 50 'şer ml alınarak Cr(VI) analizi yapılmıştır. Çözeltilerin kolona giriş konsantrasyonu , pH 'sı ve debisi sabit tutulmuştur.

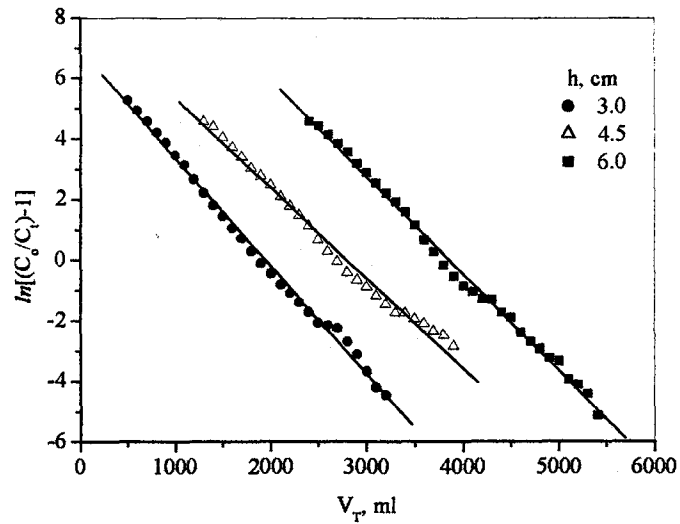
Sabit iyon değiştirici kolonda Cr(VI) iyonlarının giderimi üzerine kolondaki reçine yüksekliğinin etkisi Şekil 4.7 'de verilmiştir. Buna göre kolonda 3.0 cm yüksekliğindeki reçine ile yapılan deneyde daha kısa sürede dengeye ulaşıldığı gözlenmiştir. Kolondaki 6.0 cm 'lik reçine yüksekliğinde ise daha uzun sürede dengeye ulaşıldığı gözlenmiştir. Bir başka deyişle kolondaki reçine yüksekliği arttıkça giderilen Cr(VI) miktarı da artmaktadır.



Şekil 4.7. Kaplama Banyosu Breakthrough Davranışı Üzerine Kolon Yüksekliğinin Etkisi ($Q = 10 \text{ ml.dak.}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, $C_0 = 249.1 \text{ mgCr(VI)/L}$)

Kolondaki reçine yüksekliği arttıkça breakthrough noktasına ve kolonun tüketim (atılım) noktasına daha geç ulaşılmaktadır. Her bir kolon yüksekliği olan 3.0, 4.5, 6.0 cm için breakthrough noktası (C_B) sırasıyla; 60, 130, 250 dakika olmaktadır. Ayrıca, kolondaki reçinenin tükenme noktası (C_L) ise her bir kolon yüksekliği için sırasıyla; 260, 370, 460 dakikadır.

Elde edilen sonuçlar (2-51) eşitliğine uygulanarak Şekil 4.8. elde edilmiştir.



Şekil 4.8. Farklı Kolon Yüksekliklerinde ; $\ln[(C_0/C_t)-1]$ ile V_T Arasındaki İlişki

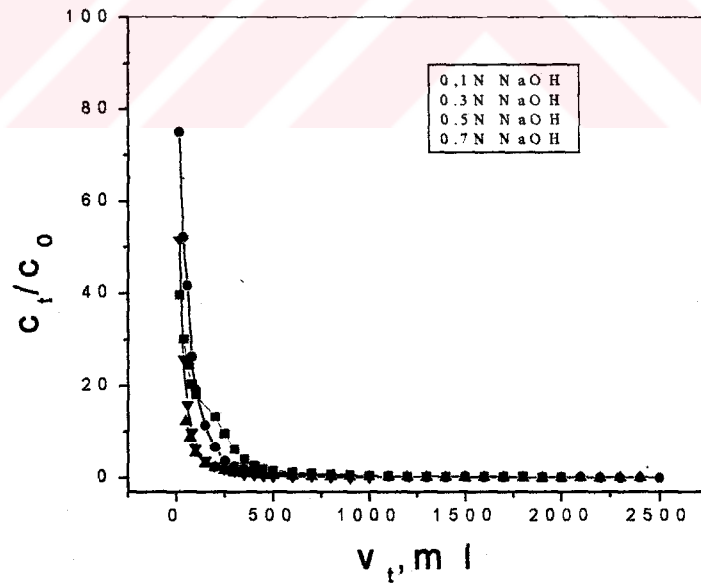
Şekil 4.8. 'den yararlanılarak " k_1 " ve " q_0 " değerleri hesaplanarak Tablo 4.4. gösterilmiştir.

Tablo 4.4. Kolondaki Farklı Reçine Yüksekliklerine Ait " k_1 " ve " q_0 " değerleri

h , cm	r^2	$k_1 \cdot 10^{-4}$, L /dak.-mg	q_0 , mg/g
3.0	0.997	1.4417	0.04479
4.5	0.994	1.1922	0.03951
6.0	0.997	1.3738	0.03052

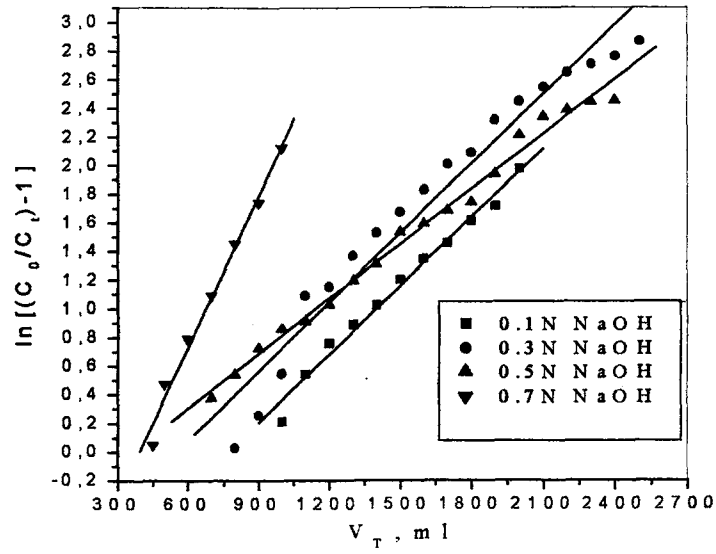
4.1.5. Adsorplanan Cr(VI) 'nın Rejenerasyonu

10 ml/dak. akış hızında dört ayrı NaOH konsantrasyonunda rejenerasyon yapılmış olup deney sonuçlarından yararlanılarak Şekil 4.9 elde edilmiştir. Bu çalışmada; NaOH konsantrasyonu arttıkça geri kazanımın daha kısa sürede gerçekleştiği görülmüştür. Her bir NaOH konsantrasyonu (0.1, 0.3, 0.5, 0.7 N) için rejenerasyon süresi sırasıyla; 200, 180, 150, 100 dakikadır.



Şekil 4.9. Adsorplanan Cr(VI) 'nın Değişik NaOH Konsantrasyonlarında Rejenerasyonu

Elde edilen sonuçlar (2-51) eşitliğine uygulanarak Şekil 4.10. elde edilmiştir.



Şekil 4.10. Kolon Rejenerasyonunda; $\ln[(C_0/C_t)-1]$ ile V_T arasındaki ilişki

Bu grafikten yararlanılarak “ k_1 ” ve “ q_0 ” değerleri hesaplanmış olup Tablo 4.5. ‘te gösterilmiştir.

Tablo 4.5. Rejenerasyona Ait “ k_1 ” ve “ q_0 ” değerleri

NaOH, N	r^2	$k \cdot 10^{-3}$, L /dak.-mg	q_0 , mg/g
0.1	0.992	2.7890	0.0044
0.3	0.976	0.9415	0.0095
0.5	0.994	0.0449	0.0944
0.7	0.993	0.8770	0.0158

5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, ticari olarak üretilen anyonik reçine (Purolite A-250) kullanılarak atıksudan Cr(VI) iyonları giderilmiştir. İyon değiştirici reçinedeki klorür iyonları ile atıksudaki Cr(VI) iyonları yer değiştirerek iyon değişimi gerçekleşmektedir.

Kolona uygulanan farklı pH 'larda pH 2 'de breakthrough noktasına ve kolonun tüketim (atılım) noktasına daha geç ulaşılmıştır. Her bir pH (1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 6.6) için breakthrough noktası (C_B) sırasıyla; 35, 320, 250, 280, 100 dakika olduğu hesaplanmıştır. Ayrıca; kolondaki reçinenin tükenme noktası (C_L) ise her bir pH için sırasıyla; 630, 1050, 840, 990, 450 dakika olduğu görülmüştür.

Kolona uygulanan atıksu akış hızları 5, 15, 20 ml/dak. için breakthrough noktası (C_B) sırasıyla; 15, 10, 10 dakika, kolondaki reçinenin tükenme noktası (C_L) ise sırasıyla; 190, 190, 210 dakika olarak hesaplanmıştır. Akış hızına bağlı olarak breakthrough noktasına ve kolonun tüketim (atılım) noktasına ulaşmada önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Bunun nedeni ise çalışmanın yüksek konsantrasyonda gerçekleştirilmesidir. Ayrıca; akış hızı fazla olduğunda atıksudaki Cr(VI) iyonları, reçine ile tam temas edememekte, az olduğunda ise reçineye tutulan iyonlar tekrar çözelti ortamına geri dönmektedir. Buna göre bu çalışmadaki deney şartlarında en iyi akış hızının 5-15 ml/dak. arasında olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Kolona uygulanan düşük konsantrasyonda denge durumunun daha uzun sürede gerçekleştiği gözlenmiştir. Bir başka deyişle kolona uygulanan başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu düştükçe Cr(VI) giderim verimi artmaktadır. Ayrıca; konsantrasyon düştükçe breakthrough noktasına ve kolonun tüketim (atılım) noktasına daha uzun sürede ulaşılmaktadır. Her bir giriş konsantrasyonu (32.70, 79.34, 150.90, 233.84) için breakthrough noktası (C_B) sırasıyla; 320, 100, 80, 40 dakika olmaktadır. Ayrıca; kolondaki reçinenin tükenme noktası (C_L) ise her bir konsantrasyon için sırasıyla; 1050, 390, 230, 170 dakikadır.

Sabit iyon değiştirici kolonda Cr(VI) iyonlarının giderimi üzerine kolondaki reçine yüksekliğinin etkisi araştırılmış ve buna göre kolonda 3.0 cm yüksekliğindeki reçine ile yapılan deneyde daha kısa sürede dengeye ulaşıldığı gözlenmiştir. Kolondaki 6.0 cm 'lik reçine yüksekliğinde ise daha uzun sürede dengeye ulaşıldığı gözlenmiştir. Bir başka deyişle kolondaki reçine yüksekliği arttıkça giderilen Cr(VI) miktarı da artmaktadır. Kolondaki reçine yüksekliği arttıkça breakthrough noktasına ve kolonun tüketim (atılım) noktasına daha geç ulaşılmaktadır. Her bir kolon yüksekliği olan 3.0, 4.5, 6.0 cm için breakthrough noktası (C_B) sırasıyla; 60, 130, 250 dakika olmaktadır. Ayrıca; kolondaki reçinenin tükenme noktası (C_L) ise her bir kolon yüksekliği için sırasıyla; 260, 370, 460 dakikadır.

10 ml/dak. akış hızında dört ayrı NaOH konsantrasyonunda rejenrasyon yapılarak, NaOH konsantrasyonu arttıkça geri kazanımın daha kısa sürede gerçekleştiği grlmştir. Her bir NaOH konsantrasyonu (0.1, 0.3, 0.5, 0.7 N) için rejenrasyon süresi sırasıyla; 200, 180, 150, 100 dakikadır.

6. ÖNERİLER

Yapılan araştırmada, Purolite A-250 tipi anyon değiştirici reçinenin kaplama banyosu atıksularında Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu görülmüştür.

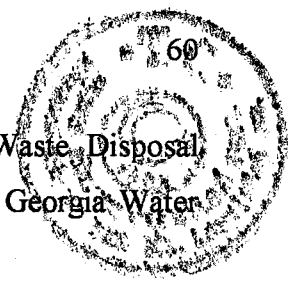
Endüstriyel atıksularda öncelikle Cr(VI) formunda ayrıca CrO_4^{2-} (kromat) ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dikromat) halinde bulunmaktadır. Metal kaplama işlemlerinde kullanılan kromik asit banyo ve durulama sularında yüksek Cr(VI) içeren atıksulara rastlanmaktadır. Purolite A-250 tipi anyon değiştirici reçine ile endüstriyel atıksularda Cr(VI) gideriminin araştırılması gerekir. Yapılan bu çalışmada ortaya konulan sonuçlar, yapılacak çalışmalara özellikle atıksulardan Cr(VI) iyonlarının anyon değiştirici reçineler ile giderimine ışık tutacak ve bir temel oluşturacaktır. Ayrıca yapılan çalışmanın diğer Cr(VI) giderim metodları ile mukayesesi ve ekonomik analizinin yapılması da uygun olacaktır.

KAYNAKLAR

1. "Development Document for Effluent Limitations Guidelines and New Source Performance Standards for the Major Inorganic Products Segment of the Inorganic Chemicals Manufacturing Point Source Category." USEPA 440/1-74-007-a (March 1974).
2. Cheremisinoff, P.N. and Y.h. Habib. "Cadmium, Chromium, Lead, Mercury: A Plenary Account for Water Pollution. Part I-Occurrence, Toxicity and Detection." *Water Sew. Works* 119 (1972): 73-85.
3. *Treatability Studies for the Inorganic Chemicals Manufacturing Point Source Category*, USEPA 440/1-80/103 (July 1980).
4. McGarvey, F.X. and S.A. Fisher, "Effluent Control in Zinc Bonderizing Process, II. The Recycle of Dilute Chromic Acid Baths via an Ion Exchange Process," *Plating* 62 (1975) 335-339.
5. "Chromates in Cooling Tower Reduced to 0.05 PPM or Less," *Chem. Process* 38 (1975): 71.
6. Iammartino, N.R. "Mercury Cleanup Routes-II," *Chem. Eng.* 82 (1975): 36-37.
7. Campbell, H.J. Jr., N.C. Scrivner, K. Batzer, and R.F. White. "EVALUATION OF Chromium Removal from a Highly Variable Wastewater Stream," *Proceedings of the 32nd Industrial Waste Conference, Purdue University* (May 1977), pp 102-115.
8. "Development Document for Effluent Limitations Guidelines and New Source Performance Standards for the Petroleum Refining Point Source Category," USEPA 440/1-74-014-a (April 1974).



9. Feigenbaum, H.N. "Removing Heavy Metals in Textile Waste." *Ind. Wastes* (March/April 1977): 32-34.
10. "Development Document for Effluent Limitations Guidelines and New Source Performance Standards for the Smelting and Slag Processing Segments of the Ferroalloy Manufacturing Point Source Category." USEPA 440/1-74-008-a (February 1974).
11. Patterson, J.W. and R.A. Minear. "State-of-the-Art for the Inorganic Chemicals Industry: Industrial Inorganic Gases." USEPA 600/2-74-009c (March 1975).
12. "Aluminum Manufacturer Removes Chromium" *Ind. Wastes* (January/February 1978): 24,34.
13. "Development Document for Effluent Limitations Guidelines and New Source Performance Standards for the Textile Mills Point Source Category." USEPA 440/1-74-022-a (June 1974).
14. Cullinane, M.J. Jr. And J.D. Dietz. "Treatment of Plating Wastes from the Automotive Industry." *Ind. Wastes* (March/April 1978): 29-32.
15. Scott, M.C. "Sulfide Process Removes Metals, Produces Disposable Sludge." *Ind. Wastes* (July/August 1979): 34-38.
16. Robinson, A. And J. Sum. "Sulfide Precipitation of Heavy Metals." USEPA 600/2-80-139 (June 1980).
17. Donovan, E.J. Jr. "Treatment of Wastewater for Steel Cold Finishing Mills." *Water Wastes Eng.* (November 1970): F22-F25.
18. Soboroff, D.M., J.D. Troyer, and A.A. Cochran, "A One-Step Method for Recycling Waste Chromic Acid-Sulfuric Acid Etching Solutions." Paper Presented at the 33rd Annual Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, IN (May 1978).



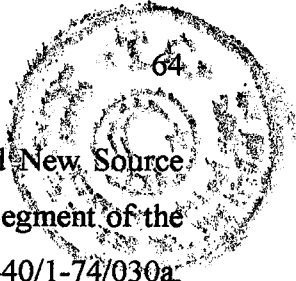
19. Germain , J., C. Vath, and C. Griffin "Solving Complex Waste Disposal Problems in the Metal Finishing Industry." paper presented at Georgia Water Pollution Control Association Meeting (September 1968).
20. Lowe, W. "The Origin and Characteristic of Toxic Wastes, with Particular Reference to the Metal Industry." *Water Poll. Control* (London, 1970): 270-280.
21. Olver, J., Kreye, R. Roberts, and H. Sutton. "Anodizing Wastewater Treatment and Disposal: A Total Systems Design," *Proceedings of the 3rd Annual Conference on Treatment and Disposal of Industrial Wastewaters and Residues*, Houston, TX (April 18-20, 1978), pp 94-101.
22. Hansen, N.H. and W. Zabban. "Design and Operation Poblems of a Continuous Automatic Plating Waste Treatment Plant at the Data Processing Division, IBM, Rochester, Minnesota," *Proceedings of the 14th Industrial Waste Conference, Purdue University* (May 1959) pp 227-249.
23. Crowle, V.A. "Effluent Problems as They Affect the Zinc Die-Casting and Plating-on-Plastis Industries," *Metal Fin. J.* 17 (1971): 51-54.
24. Yeats, A.R. "Ion Exchange Selectively Removes Heavy Metals from Mixed Plating Wastes," paper presented at the 32nd Annual Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, IN (May 1977).
25. Kennedy, I.F.T. and S.D. Gupta. "Electrochemical Removal of Trace Metals for Metal Wastes with Simultaneous Cyanide Destruction," *Fin. Manag.* (July 1978): 7-18.
26. Jashnani, I.L. and R. Green. "Pretreatment System for a Circuit Board Plant," paper presented at the 8th National Conference on Municipal Sludge Management, Municipal and Industrial Sludge Management, Disposal and Utilization, Miami Beach, FL (March 19-21, 1979).



27. Avrutskii, P.I. "Control of Chromium (VI) Concentration in Waste Waters," *Chem. Abstr.* 70 (1969): 206-207.
28. "An Investigation of Techniques for Removal of Chromium for Electroplating Wastes," USEPA 12010 EIE 13/71 (1971).
29. Martin, J.J. Jr. "Chemical Treatment of Plating Waste for Removal of Heavy Metals," USEPA R2-73-044 (May 1973).
30. McDonald, C.W. and R.S. Bajwa. "Removal of Toxic Metal Ions from Metal-Finishing Wastewater by Solvent Extraction," *Sep. Science* 12(1977): 435-445.
31. "Development Document for Interim Final Effluent Limitations Guidelines and Proposed New Source Performance Standards for the Significant Inorganic Products Segment of the Inorganic Chemicals Manufacturing Point Source Category," USEPA 440/1-75/037. Group I, Phase II (May 1975).
32. MacDougall, H. "Waste Disposal at a Steel Plant: Treatment of Sheet and Tin Mill wastes," *ASCE Proc.* Separate 493 (1954).
33. Besselièvre, E.B. *The Treatment of Industrial Wastes* (New York: McGraw-Hill, 1969).
34. Stone, E.H.F. "Treatment of Non-Ferrous Metal Process Waste," *Metal Fin. J.* 18 (1972): 280-290.
35. Halse, B.T., R.P. Selim, and G.E. Summers. "Control of Metal Finishing Wastes Using ORP," *J. Water Poll. Control. Fed.* 32 (1960): 975-981.
36. Shink, C.A. "Plating Wastes: A Simplified Approach to Treatment," *Plating* 55 (1968): 1302-1305.

37. Landy, C.A. "Chromate Removal at a Saudi Arabian Fertilizer Complex," *J. Water Poll. Control. Fed.* 43 (1971): 2292-2293.
38. Richardson, E.W., E.D.D. Stobbe, and S. Bernstein. "Ion Exchange Traps Chromates for Reuse," *Environ. Sci. Technol.* 2 (1968): 1006-1016.
39. "Development Document for Effluent Limitations Guidelines and New Source Performance Standards for the OilBase Solvent Wash Subcategories of the Paint Formulating and the Ink Formulating Point Source Category," USEPA Publication 440/1-75-050-a, Group II (July 1975).
40. Leimkushler, K.C. "How NASA Removes Hexavalent Chrome," *Ind. Wastes* 21 (1975): 38-40.
41. Lavin, D. And C. Lavin. "A Practical Approach to Water Pollution Control for the Plating Company," paper presented at the 27th Annual Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, IN (May 1972).
42. Teer, E.H. and L.V. Russell. "Heavy Metals Removal from Wood Preserving Wastewater," paper presented at the 27th Annual Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, IN (May 1972).
43. Fisco, R. "Plating and Industrial Waste Treatment at the Expanded Plant of Fisher Body, Elyna, Ohio," *Proceedings of the 25th Industrial Waste Conference, Purdue University* (May 1970).
44. Lacy, W.J. and A. Cywin. "The Federal Water Pollution Control Administration's Research and Development Program: Industrial Pollution Control," *Plating* 55 (1968): 1299-1301.
45. Beevers, M. "Chlorine and Sulfur Dioxide in the treatment of Cyanide and Chromium Wastes," *Metal Fin. J.* 18 (1972): 232-235.

46. Avrutski, P.I. "Liquid SO₂ in New Reduction Role," *Ind. Eng.* 53 (1961): 29A-30A.
47. Kelsey, G.D. and W.E. Seeds. "Fully Automated Effluent Treatment Plant," *Metal Fin. J.* 18 (1972): 246-248.
48. "Effluent Treatment at B.S.R.," *Metal Fin. J.* 17 (1971): 201.
49. Crowle, V.A. "Effluent Treatment and Materials Recovery from the Metal Finishing Industry Using the Integrated Method of Treatment," *Water Poll. Control* (London, 1972): 636-645.
50. "Zinc Plating Effluent-Treatment and Recovery," *Effluent Water Treatment J.* 12 (1973): 543.
51. Werner, H.W. "Treatment of Metal Finishing Wastes by Robertshaw Controls Company," paper presented at the 27th Annual Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, IN (May 1972).
52. O'Neill, F. "Facing up to Pollution," *Plating* 57 (1970).
53. Heynike, J.J.C. and F.V.K. von Reiche. "Water and Pollution Control in the Iron and Steel Industry, with Special Reference to the South African Iron and steel Industrial Corporation," *Water Poll. Control* (London, 1969): 569-573.
54. Stoner, L.B. "Waste Treatment Facilities for Jones and Laughlin Steel Corporation, Hennepin Works," *Proceedings of the 26th Industrial Waste Conference, Purdue University* (May 1971), pp 761-765.
55. Bennett, J.R. "The Treatment of Effluents from Metal Cleaning and Finishing Processes," *Metal Fin. J.* 18 (1972): 272-276.

- 
56. "Development Document for Effluent Limitations Guidelines and New Source Performance Standards for the Fabricated and Reclaimed Rubber Segment of the Rubber Processing Point Source Category," USEPA Publication 440/1-74/030a, Group I, Phase II (December 1974).
57. Gould, J. "The Kinetics of Hexavalent Chromium Reduction by Metallic Iron," *Water Res.* 16 (1982): 871-877.
58. Chase, O.P. "Metallic Recovery from Waste Waters Utilizing Cementation," USEPA 670/2-74-008 (1974).
59. Kolesar, T.J. "The Use of Atmospheric-Evaporative Towers for Recycle and Waste Elimination," *Plating* (1974): 571-574.
60. Joster, T.L. and T.H. Taylor, "Industrial Waste Treatment at Scovill Manufacturing Company," paper presented at the 28th Annual Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, IN (May 1973).
61. "Economics of Wastewater Treatment Alternatives for the Electroplating Industry," USEPA Technology Transfer Report EPA 625/5-79-016 (June 1979).
62. Yoronis, D. "Metal Finishing Waste Treatment: Comparative Economics," *Plating* 55 (1968): 1071-1074.
63. Skovronek, H.S. and M.K. Stinson. "Advanced Treatment Approaches for Metal Finishing Wastewaters, Part 1 and Part 2," *Plating Surface Fin.* (October 1977):30-38: (November 1977): 24-31.
64. Jakobsen, K. And R. Laska. "Advanced Treatment Methods for Electroplating Wastes," *Poll. Eng.* (October 1977): 42-46.
65. Ross, R.D., ed. *Industrial Waste Disposal* (New York: Reinhold, 1968).



66. Dvorin, R. "Water and Waste Treatment-A Review of Methods for the Metal Finishing Industry," *Metal Finishing Guidebook-Directory* (1960)
67. Calmon, C., J. Casana, and H. Gold. "Ion Exchange and Resin Adsorption Data for the Removal of Toxic Contaminants from Wastewaters," report to the USEPA Industrial Environmental Research Laboratory, Cincinnati, OH (September 1980).
68. Anderson, R.E. "Some Examples of the Concentration of Trace Heavy Metals with Ion Exchange Resins," *Proceedings Traces of Heavy Metals in Water-Removal-Processes and Monitoring*, USEPA 902/9-74-001 (1974).
69. Calmon, C. "Trace Heavy Metal Removal by Ion Exchange," *Proceedings Traces of Heavy Metals in Water-Removal Processes and Monitoring*, USEPA 902/0-74-001 (1974).
70. Joster, T.L. and T.H. Taylor. "Cementation Plant Reduces Chromium, Recovers Copper," *Ind. Wastes* 21 (1975): 26-28.
71. Hesler, J.C. "Recovery and Reuse of Chromates Part 1: The Ion Exchange Recovery Process," *Nalco Reprint 150*, from *Proceedings, International Water Conference, Engineering Society of West Pennsylvania*, Pittsburgh, PA (September 28-30, 1964).
72. Hessler, J. "Recovery and Reuse of Chromates from Cooling Tower Blowdown," *Proceedings of the International Water Conference*, Pittsburgh, PA (1964).
73. Miller, W. "Removal and Recovery of Chromates from Cooling Tower Blowdown," *Ion Exchange for Pollution Control*, CRC Press (1979) vol. II, chap.15.
74. Kunin, R. And M. Ellis. "New Technology for Recovery of Chromates," *Proceedings of the International Water Conference*, Pittsburgh, PA (1976).

75. Yamamoto, D., K. Yabe, and O. Abe. "Recovery of Chromates from Cooling Tower Blowdown by Ion Exchange Resins," *Proceedings of the Cooling Tower Institute*, Houston, TX (1975).
76. Seward, R. "Chromate Removal by Ion Exchange," *Proceedings of the International Water Conference*, Pittsburgh, PA (1977).
77. Morrison, W. "Chromium Removal from Plating Solutions," *Ion Exchange Technology*, (New York: Academic Press, 1956), Chap. 13.
78. Schuldt, A. And R. Haber. "Chromate and Water Recovery from a Tin Plating Operation Using Ion Exchange Technologies," *Proceedings of the International Water Conference*, Pittsburgh, PA (1976).
79. Robinson, D. And H. Weisberg. "An Ion Exchange Process for a Recovery of Chromates from Pigment Manufacture," USEPA 670/2-044 (1974).
80. "Compact Ion-Exchange System Works for 'Small' Plater," *Ind. Waste* 19(1) (1973): 22-23.
81. Kelly, B.J. "Recovering Chromates," Nalco Reprint 174 from *Ind. Water Eng.* (September 1968).
82. Kraljik, J. "Practical Guide to Treatment of Chromium Waste Liquors," *Metal Fin.* 73 (1975): 49-55.
83. Klem, E.W. and J. DelPico. "RO Comes of Age for Plating Pollution Control," *Prod. Fin.* 38 (1974): 74-78.
84. Culotta, J.M. and W.F. Swanton. "Case Histories of Plating Waste Recovery Systems," paper presented at the 56th Annual Conference of the American Electroplaters Society, Detroit, MI (1969).

85. Culotta, J.M. and W.F. Swanton. "Recovery of Plating Wastes: Selection of Lowest Cost Evaporator," *Plating* 57 (1970): 1221-1223.
86. "Control Technology for the Metal Metal Finishing Industry-Evaporators," USEPA Technology Transfer 625/7-79-002 (June 1979).
87. Yacoub, J. And K. Chacey. "Zero Discharge Chrome Recovery System Saves Energy and Recovers Valuable Resources," paper presented at Annual Conference, Water Pollution Control Federation (October 1983).
88. Maruyama, T., S.A. Hannah, and J.M. Cohen. "Removal of Heavy Metals by Physical and Chemical Treatment Processes," *J. Water Poll. Control. Fed.* 47 (1975): 962-975.
89. Druver, J.E. "Reverse Osmosis-Where it Stands Today," *Water Sew. Works* (October 1973): 74-77.
90. Donnelly, R.G., R.L. Goldsmith, K.J. McNulty, and M. Tan. "Reverse Osmosis Treatment of Electroplating Wastes," *Plating* 61 (1974): 432-442.
91. Crampton, P. And R. Wilmoth. "Reverse Osmosis in Metal Finishing Industry," *Metal Fin.* (March 21-27, 1982).
92. Golomb, A. "Application of Reverse Osmosis to Electroplating Waste Water Treatment, Part IV, Potential Reutilization of Chromium Plating Wastes by Other Industries," *Plating* 61 (1974): 931-934.
93. Campbell, R.J. and D.K. Emmerman. "Freezing and Recycling of Plating Rinsewater," *Ind. Water Eng.* 9 (1972): 38-39.
94. Curry, N.A. "Philosorpy and Methodology of Metallic Waste Treatment," *Proceedings of the 27th Industrial Waste Conference, Purdue University* (May 1972).

95. Cheremisinoff, P.N. and Y.N. Habib. "Cadmium, Chromium, Lead, Mercury: A Plenary Account for Water Pollution," *Water Sew. Works* 119 (July 1972): 45-51.
96. Rothstein, S. "Five Years of Ion Exchange," *Plating* 45 (1958): 835-841.
97. Silman, H. "The Substitution of Toxic Materials," *Plating* 61 (1974): 332-336.
98. "Development Document for Effluent Limitations Guidelines and New Source Performance Standards for the Copper, Nickel, Chromium and Zinc Segment of the Electroplating Point Source Category," USEPA 440/1-74-003-a (March 1974).
99. Sengupta, A.K., *Ion Exchange Technology: Advances in Pollution Control*, Technomic Publ. Co., Inc., Lancaster(USA), First edition, p:385, 1995.
100. Eckenfelder, W.W. Jr., *Industrial Water Pollution Control*, McGraw-Hill Inc., New York, Second Edition, p:400. 1989.
101. Reynolds, T.D. and Richard, P.A., *Unit Operations and Processes in Environmental Engineering*, PWS Publ. Comp., Boston, Second edition, p:798, 1996.
102. Benefield, L.D., Judkins, J.F., Jr. And Weand, L. B., *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, First edition, 510, 1982.
103. Mutluay, H. And Demirak, A., *Su Kimyası*, Beta Basın Yayın Dağıtım A.Ş., 1.Basım, İstanbul, p:139, 1996.

ÖZGEÇMİŞ



1976 yılında Trabzon'un Vakfikebir ilçesinde doğan Lokman HANECİO, ilkokulu Yalıköy ilköğretim okulunda, ortaokulu ve lise öğrenimini Trabzon Anadolu Lisesi'nde tamamladı. Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 1999 yılında mezun oldu. 2000 yılında GYTE Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.

