

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE BAKIR KİMYASALLARI ÜRETEN
TESİSLERDEN ÇIKAN BAKIR İÇERİKLİ ATIK SULARIN İYON DEĞİŞİMİ
METODU İLE TEMİZLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
HASAN HARMAN**

**Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Programı: Malzeme Mühendisliği**

OCAK 2010

**HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE BAKIR KİMYASALLARI ÜRETEN
TESİSLERDEN ÇIKAN BAKIR İÇERİKLİ ATIK SULARIN İYON DEĞİŞİMİ
METODU İLE TEMİZLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
HASAN HARMAN
(506981059)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 25.12.2009
Tezin Savunulduğu Tarih: 25.01.2010**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Ercan AÇMA
Diğer jüri Üyeleri: Prof. Dr. Okan ADDEMİR
Prof. Dr. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU**

ÖNSÖZ

Tezimin deney aşamasında laboratuvar olanaklarının sağlanmasında yardımcı olan sevgili hocam Sayın Prof. Dr. Ercan AÇMA'ya teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu tez konusunun belirlenmesinden yürütülmesine kadar her konuda emeği geçen Sayın Dr. Serdar AKTAŞ'a bu vesileyle teşekkürlerimi sunmak isterim. Tezin bu hale gelmesinde katkıları bulunan herkese teşekkür ederim. Beni bu noktalara taşıyan HARMAN ailesine de maddi manevi katkılarından dolayı şükran duygularımı ifade ederim.

Ocak 2010

Hasan HARMAN
Metalurji ve Malz. Müh.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	iii
KISALTMALAR	v
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
ÖZET	xi
SUMMARY	xiii
1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2.TORİK İNCELEMELER	5
2.1.Bakır ve Bakır Bileşiklerinin Genel Özellikleri.....	5
2.1.1.Bakır.....	5
2.1.2.Tarihçesi ve Özellikleri.....	6
2.1.3.Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	7
2.1.4.Bakır Alaşımları.....	8
2.1.5.Bakır Bileşikleri.....	9
2.2.Adsorpsiyon, Adsorpsiyon Termodinamiği ve İzotermi.....	12
2.2.1.Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Tipleri.....	12
2.2.1.1.Fiziksel Adsorpsiyon.....	12
2.2.1.2.Kimyasal Adsorpsiyon.....	13
2.2.1.3.İyonik Adsorpsiyon.....	14
2.2.1.4.Biyolojik Adsorpsiyon.....	14
2.2.2.Adsorpsiyon Termodinamiği.....	15
2.2.3.Adsorpsiyon İzotermi.....	16
2.2.3.1.Langmuir İzoterm Eşitliği.....	18
2.2.3.2.Freundlich İzoterm Eşitliği.....	19
2.2.3.3.Brunaver-Emmett-Teller (BET).....	19
2.2.3.4.Redlich-Peterson İzoterm Eşitliği.....	20
2.3.Endüstride kullanılan Adsorbentler ve Özellikleri.....	20
2.3.1.Doğal Adsorbentler.....	20
2.3.2.Yapay Adsorbentler.....	25
2.4.Atık Suların Bertarafı ile ilgili Yönetmelik ve Kanunlar.....	29
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
3.1.Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar.....	32
3.2.Deneylerin Yapılışı.....	35
3.2.1.Geri Kazanım Deneyleri.....	36
4.DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME	39
4.1.Bakırın Geri Kazanım Deneyleri.....	39
4.1.1.Reçine cinsinin bakır geri kazanma verimine etkisi deneyleri.....	39
4.1.2.Çalkalama hızının bakır geri kazanma verimine etkisi deneyleri.....	40
4.1.3.Katı/Sıvı oranının bakır geri kazanma verimine etkisi deneyleri.....	43
4.1.4.Sürenin bakır geri kazanma verimine etkisi deneyleri.....	45
4.1.5.Sıcaklığın bakır geri kazanma verimine etkisi deneyleri.....	47

4.1.6.Kolon deneylerinin bakır geri kazanma verimine etkisi deneyleri.....	49
5.GENEL SONUÇLAR.....	57
6.TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	65

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
ppm	: Part per million (milyonda bir kısım)
ΔG°	: Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH°	: Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS°	: Entropi değişimi (kJ/mol K)
T	: Mutlak sıcaklık (Kelvin)
R	: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)
K_c	: Denge sabiti
C_a	: Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)
C_e	: Çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/l)

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Önemli bakır mineralleri ve yaklaşık % Cu içeriği.....	7
Çizelge 2.2 : Bakırın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	8
Çizelge 2.3 : Önemli Bakır Alaşımlarının %Bileşimleri.....	9
Çizelge 2.4 : Bazı Bakır Bileşikleri ve Başlıca Kullanım Alanları.....	11
Çizelge 2.5 : Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Türlerinin Belirlenmesindeki Parametreler.....	14
Çizelge 2.6 : Chelex-100 reçinesinin özellikleri.....	26
Çizelge 2.7 : Lewatit MP 62 reçinesinin özellikleri.....	27
Çizelge 2.8 : Deşarj Limitleri.....	29
Çizelge 3.1 : Toplanan atık sularda bulunan metallerin konsantrasyonları	31
Çizelge 3.2 : Selektif ticari reçineler.....	33
Çizelge 4.1 : Reçine cinsinin bakır geri kazanımına etkisi.....	40
Çizelge 4.2 : Çalkalama hızının bakır geri kazanımına etkisi.....	41
Çizelge 4.3 : Katı/Sıvı oranının bakır geri kazanımına etkisi.....	43
Çizelge 4.4 : Sürenin atık sulardan bakır geri kazanımına etkisi.....	46
Çizelge 4.5 : Sıcaklığın atık sulardan bakır geri kazanımına etkisi.....	48
Çizelge 4.6 : Çözelti debisinin atık sulardan bakır geri kazanımına etkisi.....	51
Çizelge 4.7 : Sıcaklığın atık sulardan bakır geri kazanımına etkisi.....	53
Çizelge 4.8 : En son atık suda bulunan metallerin konsantrasyonları.....	55

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : Adsorpsiyon İzotermelerinin 6 karakteristik tipi.....	16
Şekil 2.2 : Chelex-100 reçinesinin metal katyonu ile genel reaksiyonu.....	26
Şekil 2.3 : Tersiyer amin anyon değiştirici reçine.....	27
Şekil 3.1 : Birinci grup deney ünitesi.....	33
Şekil 3.2 : Mettler Toledo Marka PG503-S Model Hassas Terazî	34
Şekil 3.3 : Kerman TSBSC 28 marka çalkalamalı su banyosu.....	35
Şekil 3.4 : Kolon deney seti.....	35
Şekil 4.1 : Çalkalama hızının bakır geri kazanımına etkisi	42
Şekil 4.2 : Katı/Sıvı oranının bakır geri kazanımına etkisi.....	44
Şekil 4.3 : Sürenin atık sulardan bakır geri kazanımına etkisi.....	46
Şekil 4.4 : Sıcaklığın atık sulardan bakır geri kazanımına etkisi.....	49
Şekil 4.5 : Çözelti debisinin atık sulardan bakır geri kazanımına etkisi.....	52
Şekil 4.6 : Sıcaklığın atık sulardan bakır geri kazanımına etkisi.....	54
Şekil 4.7 : Üretilen bileşğin beş mol kristal su içeren bakır sülfat olduğunu gösteren X-ışınları diyagramı.....	55

HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE BAKIR KİMYASALLARI ÜRETEK TESİSLERDEN ÇIKAN BAKIR İÇERİKLİ ATIK SULARIN İYON DEĞİŞİMİ METODU İLE TEMİZLENMESİ

ÖZET

Bakır, gerek metalik halde gerekse de çeşitli bileşikleri halinde günümüzde birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bugün hidrometalurjik yöntemlerle bakır bileşikleri üreten birçok tesis bulunmaktadır. Bu tesislerde, proses neticesinde ortaya çıkan endüstriyel atık sularda önemli miktarlarda bakır iyonları bulunmaktadır. Ağır bir metal kabul edilen bakır, yüksek konsantrasyonlarda çevreye zarar verirken, bu atıklardan geri kazanılmaması durumunda ekonomik değer bakımından da kayıplara yol açmaktadır. Bu sebeplerden dolayı bakır iyonlarının geri kazanımı ya da uygun metotlarla bertaraf edilmesi büyük önem arz etmektedir.

Bu tez çalışmasında, hidrometalurjik yöntemlerle bakır kimyasalları üreten tesislerden çıkan bakır içerikli endüstriyel atık suların iyon değişimi metodu ile temizlenmesi deneysel olarak incelenmiştir. Bakır içeren endüstriyel atık sulardan bakır iyonlarının geri kazanılması amacıyla reçine ve zeolit kullanılarak hazırlanan iyon değişimi üniteleri kullanılmıştır. Deneyselerde kullanılan veya oluşan bütün çözeltilerdeki bakır konsantrasyonu, Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile ölçülmüştür. Bakır iyonlarının adsorpsiyonu için batch tipi ve kolon tipi çalışmalar yapılmış ve adsorban türü ve kapasitesi, katı/ sıvı oranı, temas süresi ve sıcaklık gibi deneysel parametreler optimize edilmiştir.

Bulunan optimal şartlarda 10-500 ppm bakır içeren endüstriyel atık çözeltilerde 65 °C de 1 saatlik temas süresinde ticari reçine ile % 98 ve zeolitle ise %50 verimle (reçineden sonra çıkan atık suda) bakır tutulabilmektedir. Bu şartlarda saplanan optimal adsorpsiyon oranları pH 7,5'da elde edilmiştir. Adsorpsiyondan çıkan çözeltideki bakır konsantrasyonu Orman ve Çevre Bakanlığının ve İstanbul Büyükşehir Belediyesi İSKİ deşarj standartlarında verilen seviyelere (2 ppm Cu²⁺) kadar düşürülmüştür. Yüklü reçinenin daha düşük hacimli sülfürik asitli çözeltilerle geri yıkanması ile temiz ve ekonomik olarak işlenebilecek doygun bakır sülfat çözeltileri elde edilerek saf ve ticari olarak satılabilir bakır sülfat üretilmiştir.

TREATMENT OF WASTE WATERS EMERGING IN PLANTS, IN WHICH COPPER COMPOUNDS ARE MANUFACTURED VIA HYDROMETALLURGICAL PROCESSES, USING ION EXCHANGE METHOD

SUMMARY

Copper finds many application areas both in metallic form and also as its various components. Today, there are many plants that produce copper compounds using hydrometallurgical processes. In these plants, following hydrometallurgical treatments, waste waters, which contain appreciable amount of copper ions, emerge.

Copper, which is regarded as a heavy metal, gives pollution to environment and its loss results in economical value. This is reason why copper ions should be recovered using appropriate methods.

In this thesis work, it was aimed to treat waste waters emerging in plants, in which copper compounds are manufactured via hydrometallurgical processes, using ion exchange method. By this method, copper ions were recovered using recovery units containing resins and zeolite. Copper concentrations in the waste waters procured from copper compounds producing plants were determined by Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). Copper, of which concentration is known in the waste waters, was attempted to be recovered in an environmental friendly way, and with high efficiency. For the adsorption of copper ions, experiments were carried out in batch-wise and also in a column system. It was found that copper was recovered under the optimal conditions of 65 °C for one hour with an efficiency of 98% using commercial resins. With the use of zeolite, an efficiency of 50 % was obtained under the same conditions. These findings are valid for pH value of 7.5. It was ensured that the copper quantity in the waste water was lower than the discharge level (2 ppm) issued by Environmental Ministry and also Istanbul Municipality.

After the treatment of loaded resins with lower volume sulfuric acid, saturated copper sulfate solutions, which are clean and economically feasible to treat, were obtained, and subsequently pure and saleable copper sulfate powder was produced.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Adsorpsiyon; sıvı ya da gaz fazında bulunan maddelerin katı bir ortamdan geçirilerek kimyasal etki ile bu ortam tarafından tutulmalarına verilen isimdir [1]. Genellikle iyon değişimi ile gerçekleşen bu işlem endüstriyel atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında sıkça kullanılan bir yöntemdir. Özellikle kötü çevresel etkiye ve yüksek ekonomik değere sahip ağır metalleri yüksek verimle uzaklaştırmasında bu yöntem tercih edilmektedir. Adsorpsiyon, atom, iyon veya moleküllerinin bir ortam yüzeyinde tutundurulması işlemidir. Adsorpsiyon işleminde adsorplayan maddeye **adsorban** veya **adsorbent** denir. Adsorbe olan iyona **yüklenen** denir. Kullanımda adsorbanlar bir veya birden fazla çeşitte olabilmektedir. İyi bir adsorbantın temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır [1]. Adsorpsiyon olayı ilk defa 1773 yılında Scheele tarafından keşfedilmiştir. Daha sonra 1785 yılında Leutiz aktif kömürün bazı çözeltilerin rengini giderdiğini gözlemiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk araştırmalar 1814'de Saussure tarafından yapılmıştır. 1881 yılında Kayser "Adsorpsiyon" terimini ileri sürmüştür [2]. Sabit basınçta bir gazın veya buharın aktifleştirilmiş bir katı ile teması sonucunda gazın veya buharın hacminin azaldığı sabit hacimde tutulduğunda ise basıncının düştüğü gözlenmiştir. Bu durumda gaz moleküllerinin bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Bu olay gaz veya buharın katı içinde çözünmesi ya da katı yüzeyine tutunması şeklinde gerçekleşebilir. Adsorpsiyon işleminde, klasik yöntemlerle arıtılması güç olan ve zehirlilik, renk, koku kirliliği yaratan maddeler, adsorplayıcı bir katı madde (absorban) yüzeyinde kimyasal bağlarla tutulmaktadır. Bir gaz veya buhar katı ile temas ettirildiği takdirde gaz moleküllerinin katı içine girmesi olayına absorpsiyon (soğurma-fiziksel), katı yüzey üzerinde tutunması olayına adsorpsiyon (yüzeye tutunma-kimyasal) denmektedir. Absorbsiyon ve adsorpsiyon olayları aynı anda gerçekleşiyor ise bu kez sorbsiyon olayından söz konusudur. Gaz veya buharı tutan katıya adsorplayıcı (adsorban), katının yüzeyine tutunan gaz veya buharına da adsorplanan adı verilir. Adsorplanan ve absorbandan oluşan heterojen karışıma ise

“**adsorpsiyon sistemi**” denmektedir. Adsorplayıcının yüzeyine tutunan gaz veya buhar molekülerinin, adsorpsiyona yol açan etken ortadan kalkınca, yüzeyden ayrılması olayına da desorpsiyon olayı denir [3,4,5]. En iyi adsorplayıcılar yapısı deniz süngerini andıran geniş gözenekli yüzeye sahip olmalarıyla karakterize olur. Adsorplama gücü yüksek olan adsorplayıcılara örnek olarak aktif kömür, kil minerallerin, zeolitler ve çeşitli metal filizleri verilebilir. Moleküler elekler (sentetik zeolitler), silika jeller, metal oksitleri ve bazı özel seramikler adsorplama gücü yüksek olan yapay adsorplayıcılardır [6].

Herhangi bir katı örgüsü içindeki atom veya moleküller, kendi aralarındaki fiziksel veya kimyasal etkileşimlerden dolayı, kuvvetli iyonik bağlar ve zayıf Vander Waals çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetlerin etkisi altında bir arada dururlar. Katı örgünün iç kısımlarında bulunan bir moleküle etki eden çekim kuvvetleri, bu molekül diğerleri tarafından tamamen çevrelenmiş olduğundan her yönde dengelenmiştir. Ancak yüzeydeki kuvvetlerin bir kısmı serbest bulunmaktadır [2]. Bu doymamış kuvvetler yüzey gerilimine yol açarlar. Katı yüzeyden dışarı doğru uzanmış kuvvetler çevrelerindeki sıvı veya gaz içindeki moleküllerin çevreye yaydıkları çekim kuvvetleri ile birleşip, kombine çekim dalgaları ve adsorpsiyon şiddetini doğururlar. Daha güçlü çekim kuvvetlerine sahip bir molekül diğerlerine nazaran tercihli olarak tutulur ve adsorpsiyon oluşarak katı yüzeyinde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmı dengelenerek yüzey gerilimi düşer [6]. Adsorpsiyon olayının sebebi adsorplayıcı katının sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasıdır. Katı yüzeydeki iyonların dengelenmemiş kuvvetleri tarafından çözültide çözülmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilerek, bu yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Böylece çözültide çözülmüş maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Aynı adsorplayıcı, bazı maddelerin adsorpladığı halde bazılarını hiç adsorplamamaktadır. Bu durum adsorpsiyon olayının seçimli (selektif) olduğunu gösterir. Belli miktardaki gazın katı tarafından adsorpsiyonun da, gaz ve ya katı yüzeyi yanında ortamın sıcaklığı ve gaz basıncı etkilidir. Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir. Adsorplayıcının doygunluğa yaklaşması oranında adsorpsiyon hızı da azalır [3,4,7]. Çözültiden oluşan adsorpsiyon çoğu hallerde tek moleküldür. Yani yüzey tek molekül kalınlığında bir tabaka ile tamamen örtüldüğü zaman adsorpsiyon durur. Çözültelerde tek molekül kalınlığından daha fazla yani çok tabakalı adsorpsiyon da mümkün olabilir ancak bu durum nadir

olarak görülebilir. Adsorpsiyon miktarı çözeltilinin konsantrasyonu veya adsorplanan gaz ise gazın basıncı ile değişir [8]. Adsorpsiyon esnasında katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan moleküller arasındaki etkileşmelerden dolayı adsorpsiyon ısı oluştuğundan, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimini yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG , daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan moleküller katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması dolayısıyla,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.1)$$

şeklinde ifade edilir. Yukarıdaki eşitlik; adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir.

Katıların içinde ve görünen yüzeyinde boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak “gözenek” adı verilir. Genişliği 2 nm den küçük olanlara “**mikro gözenek**”, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara “**mezo gözenek**”, 50 nm’ den büyük olanlara ise “**makro gözenek**” denir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmi “**özümlü gözenek hacmi**”, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise “**özümlü yüzey alanı**” adı verilir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özümlü yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, özümlü yüzey alanının büyüklüğü, özümlü gözenek hacminin ve gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının “**gözenek boyut dağılımı**” denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özümlü yüzey alanı, özümlü gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir [1].

Bu tez çalışmasında, bakır kimyasalları üreten tesislerdeki endüstriyel atık suların içersinde bulunan bakır iyonlarının geri kazanılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak pH’sı 12-13 mertebesinde olan endüstriyel atık suların pH değeri 7,5’e kadar nötrale edilmiş ve oluşan bakır hidroksitlerin floküle edilerek çökmesi sağlanmış ve çözeltilen ayrılmıştır. Geri kalan çökmemiş ve askıda kalan ince taneli bakır hidroksit nüveleri ön tutma (kum-antrasit) sistemi ile ayrılmış ve daha sonra kalan çözeltiliye reçine ve zeolit ile adsorpsiyon işlemleri uygulanmıştır.

Deneysel çalışmalarla bütün bu aşamaların optimize edilmesi, diğerbir deyişle evre standartlarına uygun bir atık su kalitesinin yakalanması ve de tutulan bakırın ekonomik olarak geri kazanılabilmesi bu tez çalışmasının temel amacıdır.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1. Bakır ve Bakır Bileşiklerinin Genel Özellikleri

2.1.1. Bakır

Bakır 1B geçiş grubu elementidir. Bakıra tarihte ilk defa Kıbrıs'ta rastlandığından tüm dillerdeki isimlerinin Cyprium kelimesinden türediği tahmin edilmektedir. Bakır, insan yaşamı için en önemli metallere biridir ve önem bakımından demir ve alüminyumdan sonra üçüncü sırada yer almaktadır. Elektriği, ısıyı çok iyi iletmesi, aşınma ve korozyona karşı dayanıklılığı, soğuk ve sıcak olarak işlenebilme kolaylığı, parlak ve güzel rengi ve birçok metalle kolay alaşım yapabilmesi nedeniyle birçok alanda kullanılmaktadır. 47 sektörden özellikle enerji kabloları, telekomünikasyon kabloları, tesisat kabloları v.b. ayrıca beyaz ev eşyaları üretimi, otomotiv sektörü elektrikli ev aletleri üretimi ve elektronik sanayinde de geniş bir kullanım alanına sahiptir. Dünyadaki elementler sıralamasında bakır 25. sırada yer almaktadır ve yer kabuğunda % 0,0055 oranında bulunan bakır metalik halde, sülfürlü ve oksitli mineralleri halinde bulunabilir [8]. Bakır doğada az miktarda nabit (metalik) halde bulunma oranı çok nadirken sülfürlü minerallerine daha çok rastlanmaktadır. Üretim sürdüğü çoğu maden yataklarında ağırlıklı olarak kullanılan mineral kalkopirittir [7,8]. Bu nedenle bakır üretimine yönelik araştırmalar daha çok kalkopirit üzerine yoğunlaşmıştır. U.S. Geological Survey, dünya'da bakır rezervlerini 1,6 milyar ton olarak tahmin etmektedir. Ayrıca okyanus diplerindeki manganez yumrularında da 690 milyon ton bakır potansiyeli bulunmaktadır. Bakır rezervi dünyada işletilebilir 550 bin ton ve Türkiye'de ise 1,6 bin ton olarak tespit edilmiştir. Ayrıca Türkiye'de, tenörü %1'in çok altında olan porfiri ve damar tipi cevherler mevcut olup bugün için ekonomik görülmemesine rağmen bunun metal içeriği 2 bin tondur. Dünya'da bilinen bakır rezervlerinin, 60 yıl kadar bakır talebini karşılayacak durumda olduğu görülmekle beraber, büyük madencilik firmalarının arama programlarında bakır en başta gelen madendir.

2.1.2. Tarihçesi ve Özellikleri

Bakır, insanlığın günümüz teknolojisine ilerlemesine büyük katkıda bulunmuştur. İlk insanlar doğadan nabit olarak bulmuş oldukları bakırı döverek sertleştirmişler ve dayanıklı kaplar keskin uçlu aletler ve silahlar yapmışlardır [8]. En eski bakır eşyalar M.Ö. 4500 yıllarında yaşamış olan keldanilere ait olduğu anlaşılmıştır. Bakır izabe prosesinde M.Ö. 3500 yıllarında Basra körfezinin kuzeydoğusunda başladığı tahmin edilmektedir. Bakır Çin’de M.Ö. 2500 yılında kullanılmış ve M.Ö. 2250’de ilk bronz dökümü yapılmıştır. Türkiye’de bakır madenciliği ve metal bakır üretimi M.Ö. 2000 yıllarında Ergani’deki yatakların Asurlar tarafından işletilmesi ile başlamıştır. Osmanlı ise 1850 yıllarında madenlerin idaresini üstlenmiş, 1915 yılında savaşlar nedeniyle duran üretim Cumhuriyet devrinde 1924 yılında Ergani tekrardan üretime başlamıştır. 1935-1936 yıllarında Etibank kurulmuş ve ilk blister bakır 1951 yılında üretilmiştir [10]. Daha sonra Osmanlılar tarafından işletilen Küre, Espiye, Çayeli Siirt, Gümüşhane ve Doğu Karadeniz de ki birçok yer tekrardan faaliyete geçirilmiştir. Çeşitli yollarla üretilen bakır; %99,99-99,95 saflıkta elektrolitik bakır ve %99 saflıkta blister bakır adı verilir. Önemli bakır minerallerinin molekül formülleri ve yaklaşık %Cu içerikleri çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Önemli bakır mineralleri ve yaklaşık % Cu içeriği [8].

Mineral Formül	% Cu
Nabit Bakır	99,9
Kalkozit Cu_2S	79,9
Kovellin CuS	66,5
Kalkopirit CuFeS_2	34,6
Bornit Cu_5FeS_4	63,3
Kuprit Cu_2O	88,8
Tenorit CuO	79,9
Malahit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57,5
Azurit $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	55,3
Krisokol $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36,2
Kalkantit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25,5
Brokantit $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	56,2
Atakamit $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	59,5
Kronkit $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	42,8
Enargit Cu_3AsS_4	48,4
Famatinit Cu_3SbS_4	43,3
Tetrahedrit Cu_3SbS_3	46,7
Tenantit CuAs_3	52,7

2.1.3. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bakır oldukça ağır bir metal olup, yoğunluğu $8,93 \text{ gr/cm}^3$ kabul edilir. Erime noktası 1083°C kaynama noktası 2300°C 'dir [9]. Diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir. Bakır, dövülerek şekillenebilen, çekmeye karşı dayanıklı, manyetik özelliği olmayan ve yüksek elektrik iletkenliğine sahip bir metaldir. Periyodik cetvelde geçiş elementleri grubunda yer almaktadır. Ayrıca birkaç geçiş elementinin bakır grubu metalleri olarak adlandırılmasında kullanılır. Bu bakır grubu metalleri şunlardır; bakır, gümüş ve altındır. Bakır, doğal olarak kendine has belirgin rengi olan metallere biridir. Çözeltilerden çökelen bakır tozu kahverengi, mavi ve parlak kırmızı; film derecesine inceltilmiş bakır yeşilimsi, bronzlar alaşımı altın sarısı veya su yeşili renginde ve bakır buharları ise yeşil renktedir. Bakır, saf su ve kuru havadan etkilenmez. Fakat nemli hava ile temas ederse yüzeyinden karbonat

yeşili (bazik bakır) oluşur. Oksitlendiğinde siyahımtırak Cu_2O tabakası ile kaplanır. Her iki halde de hava geçirmeyen bu iki tabaka koruyucu olarak metalin aşınmasını önlemiş olur. Bakır kimyasal olarak pek aktif değildir. Kükürt ve kükürt bileşimlere karşı dayanıklı değildir. Bazı asitlerde çözünerek kendi tuzlarını oluşturur. Çeşitli bileşiklerin yanında alaşımlar yapar.

Çizelge 2.2 : Bakırın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri [9].

Maddenin Hali	Katı
Simgesi	Cu
Sertliği	2.5-3
Yoğunluğu	8.93 gr/cm ³
Sıvı Haldeki Yoğunluk	8,02 gr/cm ³
Ergime noktası	1083°C
Kaynama noktası	2300°C
Ergime ısısı	43 kcal(1 kg ergimesi için gerekli ısı)
Isı Kapasitesi	24,400 J/(mol K)
Kristal Şekli	Kübik
Değerliği	1-2
Atom Ağırlığı	63
Spesifik Direnci	0,0178 Ohm/mm ²

2.1.4. Bakır Alaşımları

Bakır ve alaşımları büyük ölçüde endüstriyel malzeme gurubu oluşturur. Bunun nedeni, alaşımların korozyona dayanıklı olmaları sıcak ve soğukta iyi izlenebilmeleri renklerinin güzel oluşu iyi fiziksel özelliklere sahip olmaları ve elektriksel ve termal iletkenliklerinin yüksek oluşudur. Endüstriyel önemi en fazla olan alaşımlar pirinç kalay bronzları alüminyum bronzları nikel gümüşleri ve küpro-nikel alaşımlarıdır. Bakır alaşımları genel olarak işlenebilir ve döküm alaşımları olmak üzere iki esas grupta incelenirler. Alaşımlar elementlerin beraberce eritilmesinden elde edilirler ve daha sonra istenilen şekiller verilir. Safsızlık olarak bulunan elementler; Ag, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Fe, Co, Ni dır. Bunlardan bazıları amaçlı olarak da ilave edilirler. Oksijende bu sınıfa dahildir. Deoksidan olarak katılan elementlerin basında P ve Si gelir. Li, Al, Mg, Ca, Ba, Sr ve B da bu sınıfa dahildir. Fakat bunlar ticarete az

kullanılır. Elementlerin bazıları çeşitli amaçlarla da ilave edilebilir. Örneğin silisyum deoksidan olarak katıldığı gibi istenilen mekanik özellikleri taşıması içinde ilave edilebilir. Önemli bakır alaşımlarının %bileşimleri Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Önemli Bakır Alaşımlarının %Bileşimleri [10].

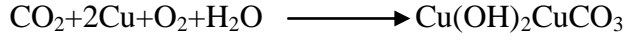
Alaşım Adı	%Bileşim	Özellikleri	Kullanıldığı Yer
Pirinç	% 63 Cu	Parlak sarı ve kolay işlenebilir.	Boru tel süs eşyası
	% 37 Zn		
Bronz Tunç	% 70-95 Cu	Sert ve kırılğan	Cam Reflektör kaplama
	% 30- 5 Zn		
Silisyum Tunç	% 98 Cu	Tel haline gelebilme	Telgraf telleri
	% 2 Si		
Mangonin	% 84 Cu	Elektriği az iletme	Direnç Telleri
	% 12 Mn		
	% 4 Ni		
Nikel Gümüşleri(Alman Gümüşü)	% 10-30 Ni	Beyaz renk	Süs ve ev eşyası yapımı
	% 20-5 Zn		
	% 1-10 Pb		
	% 0.6 Sn		
	% 0.3 Fe		
	% 0-1.5 Si		
	% 0.25-1 Mn		

2.1.5. Bakır Bileşikleri

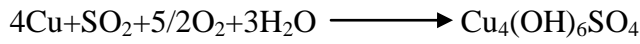
Bakır, bileşiklerinde +1 ve +2 oksidasyon basamaklarında bulunur. Bakır (I) bileşiklerine küpro bileşikleri ve bakır (II) bileşiklerine küpri bileşikleri denir. Bakır (I) bileşikleri gümüş ve altın bileşikleri ile benzerlik gösterirler ve bunlardan suda çözünenler Cu^+ iyonunun Cu^{+2} ve metalik bakıra dönüşmesi sebebiyle kararlı değildirler.

Sabit bakır (I) bileşikleri; suda çözünmez, kovalent bağları içeren kristalize bileşikler yada koordinasyon bileşikleri oluştururlar. En önemlileri suda çözünmeyen bakır (I) halajonler, bakır (I) siyanür, bakır (I) oksit ve bakır (I) sülfürdür. Halojenlerle alkali halojenür çözeltilerinde kompleks oluşturarak çözünürler.

Bakır (II) tuzları genel olarak suda çözünebilirler ve çözeltileri yeteri derecede seyreltik olmak şartı ile mavi-yeşil renktedir. Bakır (II) sülfür bileşiği suda çözünmez. Bakır(II) bileşikleri bazik ortamda ve yüksek sıcaklıklarda bir dereceye kadar oksijen ve hidroksit köprüleri oluşturarak polimerize olabilirler. Rutubetli havada bırakılan bakır metalinin rengi matlaşır ve yüzeyi yeşil renkli bazik bakır karbonat $[Cu_2(OH)_2CO_3]$ oluşan koruyucu bir tabaka ile kaplanır.



Havadaki kükürt dioksit bakır metali ile birleşerek $Cu_4(OH)_6SO_4$ olan bazik (yeşil renkli) bakır sülfatı oluşturur.



Bakır (II) oksit redresörlerden alternatif akımı doğru akıma çevirmede kullanılır. Bakır (II) oksit aynı zamanda kimya laboratuvarlarında oksitleyici olarak kullanılır. Bilinen pek çok bakır bileşiği içinde birkaç tanesinin ticari önemi vardır ve endüstride özel olarak imal edilirler. Bunlardan en önemlileri olan $CuSO_4$ susuz olduğu zaman beyaz renkte ve normal ticari şekli penta hidrattır. Kimyasal bileşimi $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ olup %25,6 oranında Cu içerir mavi renklidir halk arasında Göztaşı olarak bilinir. Göztaşı tarım alanında çok yaygın olarak kullanılır. Zirai alanda haşerilere karşı mücadelede özellikle bağcılık ve meyvecilik de fungusit (Alg öldürücü) öldürücü olarak kullanılır. Bakır sülfat'ın önemli kullanma alanı da flotasyon teknolojisinde sfalerit ve diğer bazı sülfürlü mineralleri aktive etmesidir [11].

Bakır sülfat her ne kadar tarımda ve hayvancılıkta, özellikle domuzlara uygulanan gelişimi hızlandırıcı bir diyetin içerisinde kullanılmaktaysa da insanlar için çok düşük dozlarda bile, son derece toksik bir kimyasaldır. Cilt konjunktiva ve mukozalara temas ettirmemeye özen gösterilmelidir. Çözeltinin hazırlanması esnasında eldiven maske gibi koruyucular kullanılmalı ve içilmemelidir. Kan damlası bakır sülfat çözeltisine damlatıldığında bakır protein kılıfı ile çevrilir ve bu kılıf damlanın dağılmasını engellerken kanın spesifik yoğunluğun da herhangi bir değişikliğine neden olmaz. Bazı bakır bileşikleri ve başlıca kullanım alanları Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4 : Bazı Bakır Bileşikleri ve Başlıca Kullanım Alanları [10,11].

Adı	Yapısı	Kullanım Alanları
Bakır Sülfat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Tarımsal ilaçlama, Flotasyonda aktivatör boya imalinde, antiseptik olarak kullanılmaktadır.
Bazik Kuprit Asetat	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{CuO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Organik bileşiklerin üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır.
Bazik Kuprik Karbonat	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Boya ve seramik tarımsal ilaçlama hammadde
Bordo Bulamacı	$3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$	Tarımsal mücadele kullanılmaktadır.
Kuproklorür	CuCl	Kimya sanayinde katalizör Sabun ve yağ yapımında yoğunlaştırıcı
Bakır sianür	CuCN	Galvanoplasti katalizör haşere ilacıdır.
Kuprik Klorür	CuCl_2	Boya tespit edici, altın ve gümüş tasfiyesi, civa üretiminde
Bakır Nitrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Galvanoplasti, Haşere ilacıdır.
Kupro Oksit	Cu_2O	Bakır tuzları üretimi seramik galvnoplastik tarımsal mücadele boyaların bozulmasına karşı.
Kuprik Oksit	CuO	Suni elyaf, seramik, katalizör

2.2. Adsorpsiyon, Adsorpsiyon Termodinamiği ve İzotermi

2.2.1. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Tipleri

Akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayının tümüne adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan türlere yani yüzeye tutunan maddelere adsorban, yüzeyinde adsorpsiyonu gerçekleştiren madde ise adsorbenttir. Diğer bir deyişle adsorpsiyonu gerçekleştiren maddedir. Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi, adsorban ve adsorbent'in etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlıdır. Gözenekli yapıya sahip olan bazı katıların iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının iç yüzeyindeki adsorpsiyon, dış yüzeyindeki gibi kolay gerçekleşmez. Gaz molekülleri katının iç yüzeyine nüfuz ederken, aynı zamanda katının atom, molekül veya iyonları ile etkileşir. Bu etkileşimler neticesinde “kapiler kondenzasyon” adı verilen iç yüzeylerde yoğunlaşmaya gireceklerdir. Atom, molekül veya iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında meydana gelen zayıf etkileşim Van der Waals çekim kuvvetleri ile oluşursa bu tür adsorpsiyona “fiziksel adsorpsiyon” veya “Van der Waals adsorpsiyonu” denir. Eğer gaz ile katı arasında kuvvetli bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ varsa bu tür bir adsorpsiyona “kimyasal adsorpsiyon” veya “aktifleşmiş adsorpsiyon” adı verilir [2]. Özellikle 1980’den sonra bir taşıyıcı üzerinde tutulan mikroorganizmalar tarafından çeşitli iyonların tutulmaları önem kazanmaya başlamış ve bu tür olaylarda biyolojik adsorpsiyon olarak tanımlanmıştır [5]. Çözülmüş parçacıklar ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak dört tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır [2].

2.2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilmekte ve denge çok kolay bir şekilde kurulmaktadır. Yani kimyasal bağların oluşumundan ziyade sürekli dipol, zorlanmış dipol ve kuadrupol etkileşimlerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımıyla olan fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals veya ikincil valens kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona “Van der Waals adsorpsiyonu” da denmektedir [5]. Fiziksel adsorpsiyon tersinir, kimyasal adsorpsiyon ise genellikle tersinmez bir süreçtir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan moleküller adsorbana büyük kimyasal kuvvetlerle bağlanmakta ve adsorbantın yüzeyinde hareket

edememektedirler. Buna “lokalize adsorpsiyon” denmektedir. Fiziksel adsorpsiyon hem lokalize hem de lokalize olmayan adsorpsiyon şeklinde gerçekleşebilmektedir. Ancak fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan moleküllerin absorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşması gerekmektedir [13,14]. Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşerek adsorplanan madde absorban yüzeyini işgal etme eğilimindedir. Ancak bu eğilim desorpsiyon ile engellenmektedir. Her adsorplanan madde miktarı için, çevredeki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dengeye benzer bir adsorpsiyon denge durumundan söz etmek olasıdır. Her sıcaklık için bir adsorpsiyon denge durumu vardır ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon azalmaktadır. Öyle ki, kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon önemini yitirmektedir [1,6]. Fiziksel adsorpsiyon, karışımlardaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında; absorbanların yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirlemede ve heterojen katalizli reaksiyonlarda önem kazanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaşma ısısı düzeyindedir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon çok hızlı gerçekleştiğinden hız moleküllerin yüzeye aktarım hızı ile kontrol edilmektedir [5].

2.2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, absorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen, yani aralarında kimyasal bağların olduğu adsorpsiyondur. Bu sırada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşmektedir. Ayrıca bu tip adsorpsiyon oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200°C'nin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyon “aktiflenmiş adsorpsiyon” olarak da adlandırılmaktadır [5]. Kimyasal adsorpsiyon ekzotermik (ısıveren) bir süreç olarak bilinmektedir. Buna rağmen, kimyasal desorpsiyonda bir molekül ayrıştığında ve molekülün ayrışma enerjisi yüzeyde olan bağların oluşum enerjisinden büyük olduğunda süreç endotermik olabilmektedir [13,14]. Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı seviyesindedir. Adsorplanmış tabaka mono moleküller kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri

belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmekte ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerindeki sıcaklıklara reaksiyon hızla gelişmektedir. Kimyasal adsorpsiyon maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda da gerçekleşmektedir [5]. Çizelge 2.5’de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türlerinin belirlenmesindeki parametreler açıklanmaktadır.

Çizelge 2.5 : Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Türlerinin Belirlenmesindeki Parametreler [2].

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Krtik Sıcaklıkların altında Gazlar Sıvılar Çözünmüş Katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler Çözünmüş katılar
Sıcaklık Sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok Hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Geri Dönüşüm Hızı	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ Kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi Etkisi	Daima ısıveren	Sıklıklar ekzotermik

2.2.1.3. İyonik Adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunması elektrostatik çekim kuvvetlerin etken olması ile açılır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir [4].

2.2.1.4. Biyolojik Adsorpsiyon

Atık sudan metal iyonları arıtımı için bakteri kullanımı önceden beri uygulanan yöntemler arasındadır. Atık su proseslerinde bakteri tarafından ağır metal arıtımında, fizikokimyasal adsorpsiyon, kompleks oluşma, çökme ve biyolojik aktivasyon gibi dört mekanizmanın geçerli olduğu ileri sürülmüştür. Yapılan çalışmalarda granül aktif karbon filtrelerinde önemli miktarda bakterinin biriktiği ve bunun sonucunda biyodegradasyon işleminin gerçekleştiği belirtilmektedir. Bir taşıyıcı üzerindeki

mikroorganizmalar tarafından çözültideki anyon ve kationların tutulması ve biyolojik degradasyonun gerçekleşmesi biyolojik adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır [14,17]. Son yıllarda önem kazanan biyolojik adsorpsiyon işleminin mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Biyolojik adsorpsiyonda, bir inert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınmasına bağlı olarak hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyonun birlikte gerçekleşmektedir. İntert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınması adsorpsiyonu hızlandırmakta ve işlemin sürekliliğini sağlamaktadır. İntert maddeler, adsorplama sırasında taşınan mikroorganizmayı toksik maddelerin etkisinden korurken, ayrıca toksik maddenin biyodegradasyonu için gerekli ortamı da sağlamaktadırlar [16,17]. Biyolojik adsorpsiyon için mikroorganizmayı taşıyan özel katılar adsorban, çözülmüş maddeler adsorplanan olarak tanımlanabilirken sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon sıcaklığı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemde mikroorganizma cinsine göre değişmekle birlikte olaylar düşük aktivasyon enerjili olmakta ve biyolojik adsorpsiyonun gerçekleştiği tabaka sayısı ve geri dönüşüm konusunda ise yeterli çalışma bulunmamaktadır [5].

2.2.2. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasında meydana gelen entalpi değişimi, serbest entalpi değişimi, entropi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon termodinamiği incelenebilir. Adsorpsiyon sırasında adsorbanların yüzeye tutunması ve/veya birikim ile daha düzenli hale geçen adsorbent için entropi gittikçe azalır. Adsorpsiyon işleminin spontane olabilmesi (kendiliğinden olabilme) için;

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.1)$$

denklemden ΔG° değerinin negatif olması gerekir [16,17]. Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (2.2)$$

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_c aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur [21].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (2.3)$$

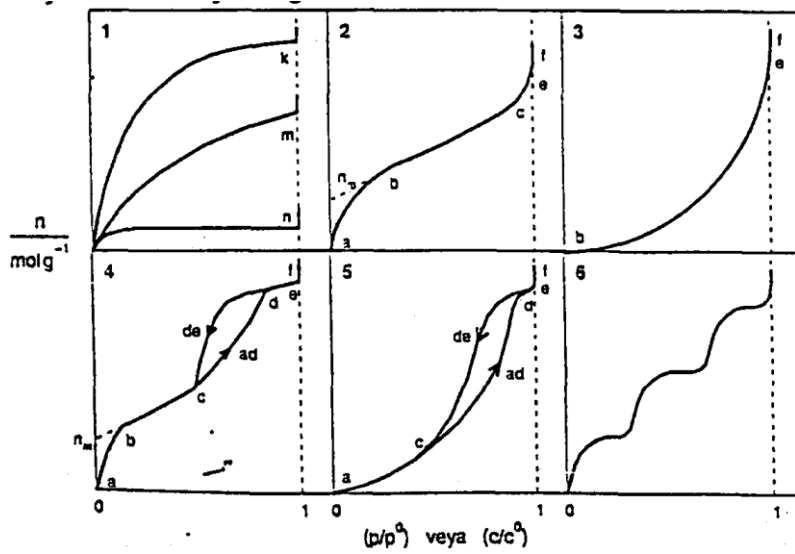
Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH° 'ı ve kesişim noktası da ΔS° 'i verecektir [17].

$$\ln K_c = \frac{T\Delta S^\circ - \Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad (2.4)$$

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki temasın artışı göstermektedir.

2.2.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak amacıyla oluşturulan matematiksel modelleridir. Adsorpsiyon dengesini belirlemek için, sabit sıcaklıkta dengede çözültide kalan çözünen derişimine karşı adsorbanın birim ağırlığına adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, adsorbanın birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir [2,18]. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar da, dengeyi belirlemek amacıyla Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson izotermi kullanılmaktadır. Bu izotermi gerçek dengeye ulaşıldığı ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımı yapılarak türetilmişlerdir.



Şekil 2.1 : Adsorpsiyon İzotermi'nin 6 karakteristik tipi[10].

Şekil 2.1'de p/p^0 bağıl denge buhar basıncını c/c^0 bağıl denge derişimini göstermektedir. Önceden de belirtildiği gibi eğriler, birim miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının denge derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilmiştir. Mono moleküler yani tek tabakalı olan kıymasal adsorpsiyon izotermi k ve m eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi l eğrisine yakınıdır. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri mono moleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makro gözeneklerin gözenekleri mono moleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermi k, l, m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır [19]. İki numaralı izoterm eğrisi; Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından nm tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı yada katı olarak yığın halde ayrılır. Üç numaralı izoterm eğrisi; Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden nm tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir. Dört numaralı izoterm eğrisi; Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Bu durum dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeylerde boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır.

Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermde de nm tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunabilmektedir. Beş numaralı izoterm eğrisi; Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzoterm ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı yada çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir. Altı numaralı izoterm eğrisi; Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grubu içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

2.2.3.1. Langmuir İzoterm Eşitliği

Langmuir'in 1915-1918 yıllarında yayınladığı makale, yüzey biliminde köklü değişikliklere öncülük etti. Langmuir eğer herhangi bir molekül yüzeye çarptığında yoğunlaşıyorsa, buharlaşmadan önce belli bir süre geçmesi gerektiğini ileri sürdü. Bu zaman gecikmesi moleküllerin yüzey katmanında yoğunlaşmasına sebep olur. Bu da adsorpsiyonun sebebi olarak düşünülebilir. Ayrıca Langmuir, moleküller arasındaki ikinci katta bulunan kuvvetlerin kristal yüzeyinde ve moleküllerin ilk katında bulunan kuvvetlerden daha az olduğunu öne sürmüştür [25]. 1915 yılında Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan izoterm denklemi ise her basınç aralığında kullanılabilir. Denklem Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatistik olarak üretilmiştir [19]. Atom veya moleküllerin kinetiğine, adsorplayıcı yüzeyinde aktif merkezler tarafından tutulduğunu ve oluşan filmin mono moleküler olduğu kabul edilir. Sıvılara uygulanan izoterm şu şekildedir:

$$Q = \frac{KC}{1 + KC}$$

Q = 1 g adsorban tarafından adsorplanan gram miktarı,

K= Adsorpsiyon denge sabiti, C = denge konsantrasyonudur.

Denklem aşağıdaki gibi lineer biçimde yazıldığında

$$C/Q_d = 1/KQ_m + C/Q_m$$

Apsise C, ordinata da C/Q_d değerleri konularak çizilen grafiğin bir doğru sergilemesi adsorplanmanın langmuir denkleminin uyarlılığını göstermektedir.

2.2.3.2. Freundlich İzoterm Eşitliği

Freundlich 1907 yılında bu tip adsorpsiyonu açıklamak üzere;

$$\frac{x}{m} = kP^n \quad (2.5)$$

ampirik bağıntısını ortaya atmıştır. Burada x; m kütlesinin adsorpladığı gaz miktarı, P; adsorplanan gazın kısmi basıncı, k ve n; belirli bir sıcaklıkta adsorplanan ve adsorplayıcı için deneyle belirlenen sabitlerdir. Bu sabitlerin kuramsal bir anlamı olmamasına karşın, bağıntı deneysel sonuçlarla uyum sağlamaktadır. 2.3'de verilen denkleminin logaritması alınır;

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log P \quad (2.6)$$

elde edilir. Eğer yataya log P, ordinata da log x/m değerleri konulacak olursa bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi n'yi, ordinatı kestiği nokta log k'yı verir. Dolayısıyla bu değerlerden n ve k Sabitleri belirlenebilir [18].

2.2.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Sorpsiyon tarihindeki diğer önemli adım Brunauer, Emmett ve Teller'in çalışmalarıdır. Bu altı farklı gazın (N_2 , Ar, O_2 , CO, CO_2 ve C_4H_{10}) kaynama noktası ve civarındaki yüzey alanı 13 hesaplanması ve izotermelerinin bulunmasında gaz adsorpsiyonu kullanılan ilk sistematik çalışmadır. BET, Langmuir'in tek tabaka adsorpsiyon modelini genişletmiştir. Denge durumunda, yoğunlaşma ve buharlaşma hızı her bir adsorplanmış tabaka için eşitlenmiş ve hız sabitlerinin birinci kattan sonra bütün tabakalar için adsorpsiyon enerjisinin yoğunlaşma enerjisine eşit olduğu göz önüne alınmıştır [4]. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen BET adsorpsiyon izotermi, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından P/P₀ bağıl denge basıncında adsorplanan gaz için;

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (2.7)$$

şeklinde verilmiş olup C sabiti;

$$C \approx \exp(E_1 - E_L) / RT \quad (2.8)$$

Olarak verilir. Burada E_1 ; birinci tabakanın adsorpsiyon enerjisi, E_L ; adsorplanan maddenin yoğunlaşma enerjisi ve T ; mutlak sıcaklıktır. (P/P_0) değerine karşı $P/V(P_0 - P)$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. $[(C-1)/V_m C]$ doğrunun eğimi, $1/V_m C$ doğrunun kaymasıdır [2].

2.2.3.4. Redlich-Peterson İzoterm Eşitliği

Üç parametrelili Redlich-Peterson eşitliği aşağıdaki gibi verilir:

$$q_d = \frac{K_R \cdot C_d}{1 + a_R \cdot C_d^\beta} \quad (2.9)$$

q_d (mg/g): Birim başına adsorplanan miktar, C_d (mg/l) : Denge esasında çözeltideki miktar, K_R , a ve β ise izoterm sabitlerinin ifade etmektedir. Bu eşitlikte β , 0 ile 1 arasında değerler alır. $\beta = 1$ olduğunda Redlich-Peterson eşitliği Langmuir izoterm eşitliğine indirgenir. $\beta = 0$ olduğunda ise Redlich-Peterson eşitliği, Freundlich izoterm eşitliğine dönüşmektedir [3,12].

2.3. Endüstride Kullanılan Adsorbentler ve Özellikleri

2.3.1. Doğal Adsorbentler

Ön işlem gerektirmeyen ve doğal yollardan elde edilebilen adsorbent türüdür. Maliyeti azdır bu yüzden daha çok tercih edilirler. Çok fazla atık çıkarmazlar bu nedenle çevreye zararı azdır. Dezavantajı her materyale uygulanamayışıdır. Günümüzde bir çok çeşit doğal adsorbent vardır. Doğal adsorbentlere aşağıda kısaca değinilmiştir;

Perlit

Perlit, doğal olarak oluşan silis esaslı volkanik kayalara verilen bir isimdir. Perlit diğer volkanik camlardan ayıran en önemli özellik ise yumuşama sıcaklığı civarında ısıtıldığı zaman orjinal hacminin dört ile yirmidört katına çıkabilmesidir. Bu genleşme ham perlitte % 2- 4 arasında bulunan özsuya (Kristal su) bağlıdır. Perlit 870°C üzerinden hızlı bir şekilde ısıtıldığı zaman bünyesindeki özsuyun buharlaşması ile mısır taneleri gibi patlar ve ısıyla genişleyen perlit üzerinde sayısı

gözenekler oluşur. İşte bu genişmiş perlit mükemmel bir ısı ve ses izolasyonu malzemesidir. sanayide perlit kriyojenik tankların ısı yalıtımında, değişik fırınların ve sistemlerin ısı yalıtımında, refrakter tuğla üretiminde, döküm sanayiinde v.b. yerlerde kullanılır. Ayrıca perlit döküm kumuna katkı maddesi olarak da kullanılır [20].

Kitosan

Kitosanın hammaddesi olan kitin, biyosorbentler arasında, selülozdan sonra en bol bulunan ikinci doğal polimerdir. Selülozun moleküler yapısına benzerlik göstermesine rağmen kitosan, kitinden daha önemlidir. Ağır metaller için etkin bir tutucu olması nedeniyle, kitosan araştırmalarda giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır [21]. Kitosan, kitinin alkali N-deasetilasyonu ile üretilir. Ucuz adsorbentlere duyulan ihtiyaç, atık bertarafının fazlaşan sorunları, sentetik reçinelerin artan fiyatları, kitosanı atıksu arıtımı için en etkili malzemelerden biri haline getirmiştir.

Zeolit

Zeolit kelime olarak “**Kaynayan Taş**” anlamındadır. Isıtıldığında patlayarak dağılması nedeni ile bu isim verilmiştir. Zeolitler, ortaklanmış oksijen atomları ile birbirine bağlanmış tetrahedral moleküllerden oluşmuş doğal kristal alüminasilikatlardır, alkali ve toprak alkali metalli kristal yapıya sahip sulu alüminasilikatlar çerçeve silikatlar grubundadır. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen; (M^+ , M^{+2}) $O \cdot Al_2O_3 \cdot 9SiO_2 \cdot nH_2O$ genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada M^+ bir alkali katyon olup genellikle Na^+ veya K^+ , nadiren de Li^+ olur. M^{+2} ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} nadiren de Ba^{+2} , Sr^{+2} olur. Zeolitler, gözenekleri bal peteğine benzeyen mikro gözenekli malzemelerdir. Gözeneklerin boyutları 2 - 12 Å olup milyonlarca kanal ve boşlukları bulunan ve katyonları zayıf bağla bağlı oldukları için zeolitler iyonlarını kolaylıkla değiştirebilirler. Yüksek sıcaklık, zeolitlerin koordinasyon alanlarında, metal iyonlarının daha verimli tutulmasını aktive etmektedir. Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin aşağıda verildiği üzere çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur.

a- Gübreleme ve Toprak Hazırlanması

Doğal zeolitler, yüksek iyon değiştirme ve su tutma özellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek amonyum seçiciliği nedeniyle gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanılmasıyla amonyumun bitkiler tarafından daha etkin biçimde kullanılmasını ve gübre tasarrufu sağlamaktadır. Klinoptilolit nemin fazlasını adsorpladığı için gübrelerde depolama sırasında oluşan pişme ve sertleşmeyi de önlemektedir.

b- Tarımsal Mücadele

Doğal zeolitlerden iyon değiştirme ve absorplama kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı tarımsal mücadele de ilaç taşıyıcı olarak yararlanılmaktadır.

c- Toprak Kirliliğinin Kontrolü

Doğal zeolitlerin katyon seçme ve değiştirme özelliklerinden sadece besleyici iyonların bitkiye aktarılmasının yanı sıra aynı zamanda beslenme zincirlerinde Pb-Cd-Zn-Cu gibi istenmeyen bazı ağır metal katyonlarının tutulmasında da yararlanılabilir.

d- Besicilik

Yemlerine zeolit ilave edilen tavuk ve geviş getiren hayvanların normal yemlerle beslenenlere oranla sağlıkları bozulmaksızın ağırlıklarının artığı belirlenmiştir. Bu alanda kullanılan zeolitler; klinoptilolit ve modernittir.

e- Organik Atıkların Muamelesi

Bu alanda kullanılan doğal zeolitler dışkıların kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolünü ve dışkılarının oksijensiz ortamda çürümesiyle oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağlamaktadır. Koku giderimi ve nem içeriğinin kontrolü ile hayvan barınaklarında daha sağlıklı koşullar yaratılmaktadır.

f- Su Kültürü

Göl ve göletlerde biyolojik artıkların neden olduğu kirliliğin temizlenmesinde doğal zeolitler özellikle klinoptilolit etkin olarak kullanılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden, canlı balık taşımacılığı ve su kültür ortamlarında ihtiyaç duyulan oksijence zengin hava akımının temininde de yararlanılmaktadır.

g- Kâğıt Endüstrisi

Yüksek parlaklığı olan zeolit cevherleri, kâğıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. %28 zeolit tozu katılmış bir karışımdan klasik kâğıda göre çok daha hafif kâğıt üretimi mümkündür.

h- Metalurji

Çevre sağlığı açısından tehlike oluşturan bazı ağır metal katyonları içeren madencilik ve metalurjik faaliyetlerinden ortaya çıkan atık sular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak arıtılabilmektedir. Ayrıca pirometalurji sanayinde CaCO₃ ve doğal zeolit karışımı Cu-Pb alaşımlarının eritilmesinde ortaya çıkan zararlı dumanları %90 oranında yok edebilmektedir.

i- Tarımsal Mücadele

Doğal zeolitlerden iyon değiştirme ve absorplama kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı tarımsal mücadele ilaç taşıyıcı olarak yararlanılmaktadır. Doğal zeolitlerin katyon seçme ve değiştirme özelliklerinden sadece besleyici iyonların bitkiye aktarılmasında faydalanılmayıp aynı zamanda beslenme zincirlerinde Pb-Cd-Zn-Cu gibi istenmeyen bazı ağır metal katyonlarının tutulmasında da yararlanılabilir. Yukarıda bahsedilen endüstriyel uygulamaların haricinde zeolitler daha birçok alanda uygulama alanları bulmaktadır. Ayrıca zeolitlerin bu kadar çok tercih edilmesindeki sebeplerden biriside piyasa değerinin oldukça düşük oluşudur [22].

Kil

Kil doğada bol miktarda bulunan minerallerdendir. Ancak saf kil bulmak oldukça zordur. Kilin içerisinde en çok kalker, silis, mika, demir oksit bulunur. Genellikle 0,002 mm'den daha küçük taneli malzemeye kil adı verilmektedir. Kil sarımtırak, kırmızımtırak, koyu kahverengi gibi renklerde bulunur. Bu özelliğini bileşiminde bulunan yanıcı maddeler verir. Kilin yapısı itibarıyla su çekme özelliği vardır. Bir çok katı su ile temas girdiğinde bir elektrik yükü kazanır. Örneğin; Su-silis temasında silis(-), su(+) olarak yüklenir. Böylece yüzeydeki bu elektrik yükü, suda bulunan zıt işaretli iyonları adsorplar. Bu nedenle kil daima nemlidir [23]. Kırmızı renkli bir demir (III) klorür çözeltisine bir miktar silis tozu ilave edilip karıştırılır ve süzülürse çözeltinin rengini kaybettiği görülür, böylelikle demir (III) iyonları silis tarafından adsorplanmış olur.

Toprakta bulunan çeşitli katyonlar özellikle kil taneciklerinin yüzeyinde, çözültideki diğer katyonlarla yerdeğiştirebilecek bir şekilde tutulurlar. Bu olaya katyon adsorpsiyonu denir.

Kil taneciklerinin katyonları adsorbe etme gücü;

- Kolloidal taneciklerin elektrik yüklerine,
- Kilin tipine,
- Adsorbe edilen katyonun cinsine göre değişmektedir.

Katyon adsorpsiyonu esas itibarıyla kationların sahip olduğu elektronegatif yüklerden ileri gelmektedir. Bu negatif yükler, dengelenmek üzere çözültide bulunan pozitif yüklü katyonları ve su moleküllerini Coloumb Yasasına göre kendi üzerine çekerler. Bu suretle, kil taneciğinin yüzeyinde tutulmuş olur. Ekvivalent katyonlar arasında hidrate yarıçapı küçük olanlar büyük olanlara göre daha kuvvetli tutulurlar. Örneğin, iyonik yarıçapı(1,65 Å) daha büyük olsa da, hidrate çapı (5,05 Å) daha küçük olan sezyum, iyonik yarıçapı(0,78 Å) daha küçük olmakla beraber, hidrate yarıçapı(10,13 Å) çok daha büyük olan lityumdan daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Adsorpsiyon gücü, katyonların büyüklüğünün yanısıra onların elektrik yük değerine de bağlıdır. Genellikle monovalent katyonlar kil tarafından en zayıf olarak adsorbe edilmekte, katyonun valansı arttıkça adsorbe edilmesi de daha kuvvetli olmaktadır. Kil taneciği tarafından adsorplanmış olan katyonların kil yüzeyinden ayrılarak diğer katyonlarla yer değiştirmesi de öncelikle katyonun valansına bağlıdır. Valans değeri arttıkça adsorplama güçlerinin artışına paralel olarak, daha zor bırakılır.

Çözültide yer alan katyonların yarıçapı, kristal durumundakinden daha büyüktür. Çünkü çözülmüş katyonlar yine Coloumb yasasına göre su dipollerine adsorbe etmek suretiyle, çepeçevre bir su zarfı ile kaplanarak hidrate olurlar. Böylece iyonik durumlarına kıyasla daha büyük olan bir hidrate yarıçap kazanır. Bir katyonun elektrikselsel alan şiddeti, katyonun değeri ile doğru, yarıçapı ile ters orantılıdır. Elektrikselsel alan şiddeti yüksek olan bir katyonun su moleküllerini adsorbe etme gücü de yüksektir. Buna göre değeri aynı olan katyonlardan, iyonik yarıçapı küçük olanlar büyük olanlara göre daha fazla su molekülü adsorbe ederler ve daha büyük hidrate yarıçapa sahip olarak adsorpsiyon artmaktadır. Kili meydana getiren maddeler sulu alüminyum silikatlerdir. Kaolinit'in kimyasal formülü, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$.

2H₂O dur. Killerin ağır metal giderimindeki etkinliğine rağmen zeolitler daha kolay bulunabilir ve daha ucuzdurlar [23-25].

2.3.2. Yapay Adsorbentler

Endüstriyel ürünlerdir. Üretimi zor ve maliyeti yüksektir. Ürünler zehirli ve sağlığa zararlı olabilirler. Avantajı istenilen özelliklere göre üretilebilirler.

Aktif Karbon

Yaygın olarak kullanılan endüstriyel adsorbentler arasında çevre kirliliğini kontrol amacıyla, şu anda kullanılan adsorbentlerin en önemlisi, yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlardır . Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, Hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler [26]. Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbentler ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler Aktif karbonlar, çözüntüdeki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorbent olarak adlandırılırlar Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m²/g) ifade edilir. Yüzey alanı azot (N₂) gazı kullanılarak ölçülür. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür [27]. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür.

Karbon taneciğinin yüzeyi gaz, sıvı ve katı maddeleri çeker ve yüzeyde ince bir film tabakası oluşturur, yani adsorbe eder. Aktif karbonun adsorbent olarak tercih edilmesinin başlıca iki nedeni vardır. Bunlar;

1. Belirli maddeleri çekebilmesi için çekici bir yüzeye,
2. Fazla miktarda maddeyi tutabilmesi için geniş bir yüzeye sahip olmasıdır.

Atık su işlemleri için günümüzde kullanılan en iyi aktif karbonlar çeşitli kömürlerden ve doğal materyallerden elde edilir. Bunlar: taş kömürü, mangal kömürü, turba, linyit, odun, kemik; Hindistan cevizi, fındık ve pirinç kabuğu; meyve çekirdekleri ve yağ ürünleridir [28]. Bu materyallerden elde edilen aktif karbonlar genellikle sert ve

yoğundur. Suda bozunmadan uzun süre kullanılabilirler. Aktif karbonlar değişik özelliklere sahip şekillerde üretilirler. Bunlar;

1. Toz halindeki aktif karbonlar,
2. Granüle aktif karbonlar,
3. Pelet halindeki aktif karbonlardır.

Karbonun kimyasal aktivasyonu sonucu, toz haldeki aktif karbonlar elde edilirler. Bu karbonlar, günümüzde atık suların temizlenmesi işlemlerinde en çok kullanılan aktif karbonlardır. Gaz aktivasyonu ile yapılan granüle ürünler ve peletler daha ziyade gazların saflaştırılmasında kullanılırlar. Ancak granüle haldeki aktif karbonların da atık su işleme sistemlerinde oldukça iyi sonuçlar verdiği belirtilmektedir [29].

Granüle ve toz haldeki aktif karbonlar organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında mükemmel sonuçlar vermektedir. Bu aktif karbonlar biyolojik olarak işlem görmüş atık suları ve organik kaynaklı endüstriyel atıklar içeren atık suları temizlemek için de yıllardır kullanılmaktadır [30].

Silika Jel

Endüstride birçok kurutma operasyonunda adsorbent olarak silika jeller kullanılmaktadır. Uzun kullanım ömrü, ucuz oluşu, yüksek aşınma direnci ve düşük rejenarasyon enerjisi ihtiyacı silika jelin en önemli avantajlarından [31]. Silika Jel Beyaz; en yaygın kullanılan ve en ekonomik silika jel tipidir. Yapısı 1-3 mm ve 3-5 mm boyutlarında boncuk şeklindedir. Silika jel mavi; kobalt klorür indikatörlü ve en ucuz indikatörlü silika jel tipidir. Aktif hali mavi doymuş hali pembe renktedir. 1-3 mm ve 3-5 mm boyutlarında boncuk şeklindedir. Silika jel orange; çevre dostu organik indikatörlü silika jel tipidir. Aktif hali Turuncu renkte doymuş hali renksizdir. Silika jel N; çok geniş bir uygulama alanı vardır. Spesifik yüzeyine oranla çok büyük bir kurutma kapasitesine sahiptir. Silika jel WS; suya dayanıklı silika jel tipidir. Bütün özellikleri ve uygulama alanı Silika jel N ile tamamiyle aynıdır. Yalnız başına kullanıldığı gibi %20 oranında silika jel N ile birlikte kullanılabilir.

Reçine

Suyu yumuşatmak, deiyonize etmek ve başka bazı mineralleri almak için kullanılan, genelde sarı renkli kuma benzeyen sentetik bir malzemedir. Bulunduğu çözeltideki diğer iyonlarla tersinir olarak değişebilen iyonlar içeren çözünmez maddelere, iyon

değiştirici reçineler denir. Bir iyon değiştirici reçinenin çalışma prensibi, hareketli faz olan ve zıt iyonlar taşıyan faz ile sabit yüklü gruplar ihtiva eden çözünmeyen maddeler arasındaki elektrik yüklerinin dengelenmesi şeklindedir. İyon değiştirme, iyon değiştirici katı faz ile sıvı faz arasındaki iyon değişimi esasına dayanır. İyon değiştirme dengesi;

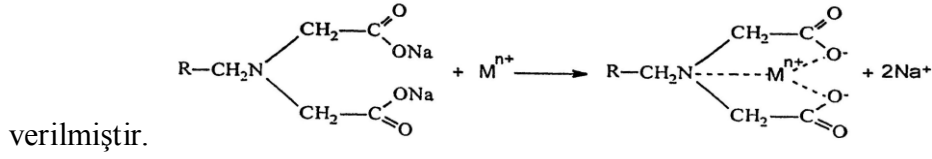


şeklinde ifade edilebilir. M^- iyon değiştiricinin sabit anyonik kısmını, A^+ ise sulu çözültideki B^+ katyonları ile yer değiştiren katyonları göstermektedir. İyon değiştirici reçineler anyonları değiştirebiliyorsa anyon değiştirici olarak isimlendirilir. İyon değiştirme kapasitesine etki eden faktörlerin başında, katyon türlerinin cinsi, tane boyutu dağılımı, değerlik, sıcaklık ve çözültideki katyon türlerinin konsantrasyonu gelmektedir. İyon değiştirme reaksiyonu tersinirdir. Sağa doğru yürüyen reaksiyonun derecesi, reçinelerin tercihine ya da seçimliliğine bağlıdır. İdeal bir iyon değiştirici, düzenli yapı, hızlı değiştirme, kimyasal kararlılık, fiziksel kararlılık, ısıl kararlılık ve uygun tanecik büyüklüğü gibi özellikler taşır. İyon değiştirme yöntemi başta su saflaştırma olmak üzere birçok alanda kullanılır. Endüstrinin gelişmesiyle birlikte, doğal ve sentetik inorganik reçinelerin önemi artmıştır. İlk yapılan reçineler stirendivinil benzen polimeri temeline dayanan, kuarterner amonyum gruplu kuvvetli baz anyon değiştirici reçinelerdir[32].

a) Katyon değiştirici Reçineler

Katyon değiştiriciler, değişik fonksiyonel gruplarla kompleks oluşturan metal iyonlarını içerirler. Fonksiyonel gruplar, değiştirici küresinde elektron verici olarak görev yaparlar. Koordinasyon yapan kopolimerler, yapısında bir donör atomu taşıyan fonksiyonel gruplar ile kovalent bağlar yaparak polimere bağlanırlar. Katyon değiştirici hidrojen formundan daha çok sodyum formunda olduklarında ağır metallere karşı daha yüksek seçimlilik gösterirler. Şelat reçineler, ağır metal iyonlarını yüksek seçimli olarak adsorpladıkları için içme suyu ve endüstriyel atıklar ağır metallerin uzaklaştırılması işleminde kullanılmaktadır. Bir şelat değiştirici reçine olan Chelex-100 reçinesi, metal iyonlarının bağlanmasıyla şelat halkası meydana getiren iminodiasetat fonksiyonel grupları içeren stirendivinilbenzen kopolimerlerinden oluşan sentetik bir reçinedir. Kırık olmayan parçacık ebatına sahip olup, Na^+ veya H^+ formlarına dönüştürülebilir. İki karboksilik asit grubu bulunduğu

için zayıf asidik kation değiştirici reçinedir. Chelex-100 reçinesinin yapısı ve metal kationunun bağlanması Şekil 2.1'de gösterilmiş, özellikleri ise izelge 2.6'da



Şekil 2.2 : Chelex-100 reçinesinin metal kationu ile genel reaksiyonu [32].

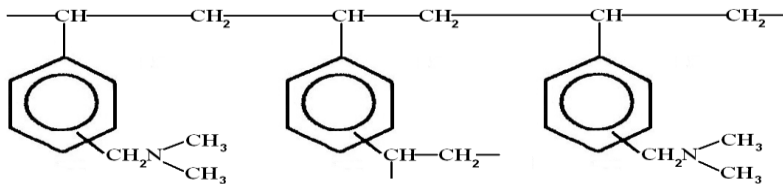
Çizelge 2.6 : Chelex-100 reçinesinin zellikleri [32].

Reçine	Chelex-100
Tipi	Kation Değiştirici zayıf asit (Şelat) reçine
İyonik Formu	Na ⁺
Fonksiyonel Grup	İminodiasetik Asit
Oluşumu	Polistiren-divinilbenzen
Yapı	Makro, poröz
pH Aralığı	0-14
Tanecik Büyüklüğü	0.3-1.0 mm
Kapasite	0.4 mmol/mL

b) Anyon değiştirici Reçineler

Anyon değiştirici reçineler, klor, sülfat ve bikarbonat gibi anyonları tutarak onların yerine ortama hidroksit (OH⁻) iyonlarını verir. Eğer çözeltinin pH değeri 7 den az ise; ortamda bulunan H⁺ iyonları reçine tarafından ortama verilen OH⁻ iyonları ile birleşerek H₂O molekülünü oluşturur.

Anyon değiştirici reçineler, aminlerin stiren-divinil kopolimerine bağlanmasıyla elde edilir (Şekil 2.2.). İyonlaşma derecesi kuvvetli bir Şekilde pH'dan etkilenmektedir. Bir anyon değiştirici reçine olan Lewatit MP 62'nin özellikleri izelge 2.7'de verilmiştir. Bu tip reçineler hidrometalurji de ve metal kaplama banyolarında kullanılır. Özellikle metal kaplama endüstrisinde değerli metallerin banyolarında istenmeyen anyonların uzaklaştırılmasında etkin olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.3 : Tersiyer amin anyon değiştirici reçine.

Çizelge 2.7 : Lewatit MP 62 reçinesinin özellikleri [32].

Reçine	Lewatit MP 62
Tipi	Anyon Değişirici zayıf bazik reçine
İyonik Formu	OH ⁻
Fonksiyonel Grup	Tersiyer amin
Oluşumu	Çapraz bağlı polistiren
Yapı	Makro, poröz
pH Aralığı	0-8
Tanecik Büyüklüğü	0.31-1.25 mm
Kapasite	1,7eq/l

Antrasit

Jeolojik bakımdan en eski kömürdür. Güçlkle tutuşan, koku ve duman çıkarmadan yanan bir çeşit taş kömürüdür. Katılık değeri ve yoğunluğu diğer kömürlerden çoktur. Kısa mavi renkli bir alevle yanar ve doğal sert ve temiz bir yapıdadır. Antrasit, suda çözünmeyen kum, çamur, tortu ve partiküllerin giderilmesi , içme sularında okside edilmiş demir ve mangan giderilmesi ve kazanlarda silis kaçağının önlenmesi için kullanılır. Kendisinden sonra uygulanacak arıtım elemanlarının tortudan korunmasını sağlar. Böylece arıtılacak su minimum mikro boyutta partiküller içererek tortusuz, renksiz ve berrak bir görünüm kazanır. Genel olarak içme, proses, atık su ve havuz arıtımında basınçlı veya basınçsız filtrelerde uygulanır.

Kuartz kumu; doğada bulunan en sert madenlerden biridir. Bu nedenle asitlerden etkilenmeyen yapısı ve suda çözünmemesi tortu filtrelerinde kullanılma avantajı sağlamıştır. Antrasit, kuartz kumu ile birlikte kullanılacağı gibi yalnız başında kullanılabilir. Standart kum filtrelerine nazaran kirletici tutma kapasitesi 4,5 kat daha fazladır. Bu özelliğinden dolayı filtrenin servis süresini arttırır ve ters yıkamada atılan su miktarını düşürür.

2.4. Atık Suların Bertarafı ile ilgili Yönetmelik ve Kanunlar

Toprak, zehirli olan pek çok anorganik madde ile az yada çok kirlenebilirler. Kadmiyum, arsenik ve krom son derece zehirli iken, bakır, nikel,molibden orta derecede toksik etkiye sahiptir Bazı araştırmacıların, ağır metal kirlenmesini, maruz bulunduğumuz en ciddi çevre problemi olarak değerlendirmelerindeki sebep de açıktır. Bu elementlerin çoğu; insanın hiç haberi olmadan gizlice vücuda girer (su,

gıda zinciri v.b. yolu ile) ve girmiş olduğu ortamda uzun zaman kalır; ciddi hastalıklara yol açarlar. Maden ocakları işletmeleri, metal işleme tesisleri, nükleer enerji üretme endüstrileri ve bunlara benzer sanayi kuruluşları sanayi atıklarını tasfiyeye tabi tutmaksızın alıcı ortama bıraktıkları takdirde, su kirliliğinde büyük rol oynarlar. Son uluslararası antlaşmalarda (Avrupa Birliği, Dünya Sağlık Örgütü v.b.), sulu ortamda verilecek ağır metal konsantrasyonlarının hangi minimum seviyelerde olabileceği ve uygulama şartları belirtilmiştir. İSKİ Atıksu standart değerlerinin bazıları Çizelge 2.8’de verilmiştir.

Çizelge 2.8: Deşarj Limitleri [33].

ATIKSULARIN ATIKSU ALTYAPI TESİSLERİNE DEŞARJINDA ÖNGÖRÜLEN ATIKSU STANDARTLARI		
Parametre	Kanalizasyon Sistemleri Tam Arıtma ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde	Kanalizasyon Sistemleri Ön Arıtma + Derin Deniz Deşarjı ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde
Bakır (Cu) (mg/l)	2	2
Kadmiyum (Cd) (mg/l)	2	2
kurşun (Pb) (mg/l)	3	3

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan tez çalışmasında, içerisinde askıda kalan bakır hidroksit kompleksleri içeren pH değeri 7,45 ve asitlendirilme sonucu içerisinde 478,34 ppm bakır içeren (askıdaki bakır hidroksitlerden gelen bakır da dahil) endüstriyel atık sulardan bakır iyonun geri kazanılması ve optimizasyonu amaçlanmıştır. Bu endüstriyel atık sularda bulunan metallerin konantrasyonları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Deneysel çalışmalar 3 grupta gerçekleştirilmiştir. İlk grup çalışmasında; içerisinde partiküler olarak askıda bulunan bakır hidroksit komplekslerini tutmak ve geri kazanmak amacıyla 4x24 boyutlarında laboratuvar ölçekli ve içerisinde kömür (antisit) ve çeşitli fraksiyonlar da garnet (kimyasal dirençli kuvars) içeren ön arıtma kolonundan geçirilmiştir. Böylece çözelti içerisinde askıda kalan bakır hidroksi kompleksleri tutulmuş ve atık su temizlenmiştir. Ön arıtma kolondan çıkan atık suyun pH değeri 7,5 ve içerisindeki bakır iyonlarının konsantrasyonu 102,57 ppm dir. İkinci grup deneylerinde bakır (II) iyonlarını selektif reçine ile tutmak için çalkalamalı su banyosunda (batch) 4 adet ticari reçine kıyaslanmıştır. En uygun reçine için optimum çalışma parametleri; çalkalama hızı, katı/sıvı oranı, süre ve sıcaklık belirlenmiştir. Daha sonra bu veriler ışığında üçüncü grupta kolon çalışması yürütülmüştür. Bu çalışmada bir önceki çalışmada bulunun en iyi reçineyi yardımcı adsorbanlar antrasit, ince garnet, orta garnet, kalın garnet ve Manisa çavdar yöresinden çıkarılan zeolit ile modifiye ederek kullanılmıştır. Üçüncü grup deney serisinde reçine ve zeolit kolonları için çözelti debisi ve zeolit için sıcaklık deney parametreleri optimize edilmiştir. Bu deneylerde kullanılan malzemeler, cihazlar ve aletler, deneylerin yapılışı ve analiz yöntemleri ile temel deney parametreleri aşağıda verilmektedir.

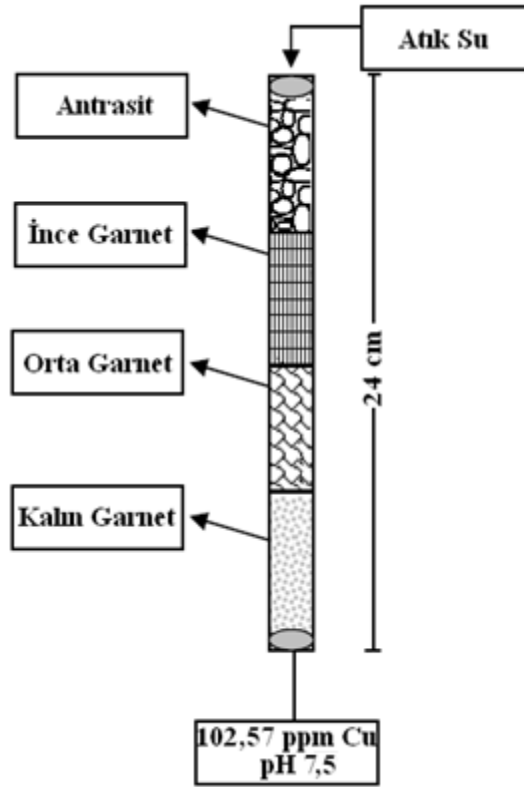
Çizelge 3.1: Toplanan atık sularında bulunan metallerin konsantrasyonları.

Elementler	mg/l (ppm)
Cu	478,34
Cr	1,52
Pb	0,53
Zn	1,27
Cd	1,14
As	0,81
Ag	0,94
Hg	0,73

3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Deneyisel çalışmaların başlangıcında Metal-kim bakır kimyasalları üreten tesisten temin edilen atık sular homojen şekilde karıştırıldıktan sonra içerisinde alınan numuneye asit eklenerek bakır (II) iyonlarının analizi için Perkin Elmer 1100 B model Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi cihazı ile 478,34 mg/L (ppm) olarak tespit edilmiştir. Ayrıca diğer elementlerin analiz sonuçlarında çizelge 3.1’de verilmiştir. Atık çözeltinin pH değeri WTW-315i marka pH metreyle 7,45 olarak tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak içerisinde askıda kalan partiküler bakır komplekslerini tutmak ve geri kazanmak amacıyla gerçekleştirilmiş olan ön arıtma deneyinden elde edilen atık suyun içerisindeki bakır (II) iyonları 102,57 mg/L (ppm) tespit edilmiştir. Ayrıca atık çözeltisinin pH değeri 7,5 olarak ölçülmüştür. Deneyisel çalışmalarda; analitik (merck) safiyette H₂SO₄ (sülfürik asit) kullanılmıştır. Seyreltme, süzme işlemlerinde ve tüm kademelerde deiyonize su kullanılmıştır. Birinci grup deneylerinde Şekil 3.1’de gösterilen 4x24 cm boyutlarında 1 adet silindirik PVC boru içeren kolon sistemi kullanılmıştır. İkinci grup deneylerinde çizelge 3.2’de ticari özellikleri verilen 4 adet bakıra selektif reçinenin özelliklerini

vermektedir. Ayrıca Şekil 3.2'deki Mettler Toledo marka PG503-S model Terazi, şekil 3.3'deki Kerman TSBSC 28 marka çalkalamalı su banyosu kullanılmıştır. Üçüncü grup deneylerinde birinci grup deneyindeki laboratuvar ölçekli sistem modifiye edilerek Şekil 3.4'de gösterilen 4x24 cm boyutlarında 3 adet silindirik PVC boru içeren kolon sistemi kullanılmıştır. Spatül, pens ve standart laboratuvar cam eşyaları (deney tüpü, beher, balon joje vb.) ve katı-sıvı ayırımının yapılmasında analitik huni çalışmada kullanılan aletleri teşkil etmektedir.



Şekil 3.1 : Birinci grup deney ünitesi.

Çizelge 3.2 : Selektif ticari reçineler

Ticari Adı	Fonksiyonel Grubu	Yapısı	Yer değiştiren İyonu	Yapısı	Görünümü
PUROLITE S930	İminodiasetik Asit	Çapraz bağlı polimer	Toprak alkali element	İnce Gözenekli	Küresel Boncuk
Lewatit TP 260	Amino metil fosfonik Asit	Polistren	Sodyum (Na)	İnce Gözenekli	Küresel Boncuk
PUROLITE S910	Amidoksim	Çapraz bağlı polimer	Toprak alkali element	İnce Gözenekli	Küresel Boncuk
Lewatit TP 208	İminodiasetik Asit	Polistren	Sodyum (Na)	İnce Gözenekli	Küresel Boncuk

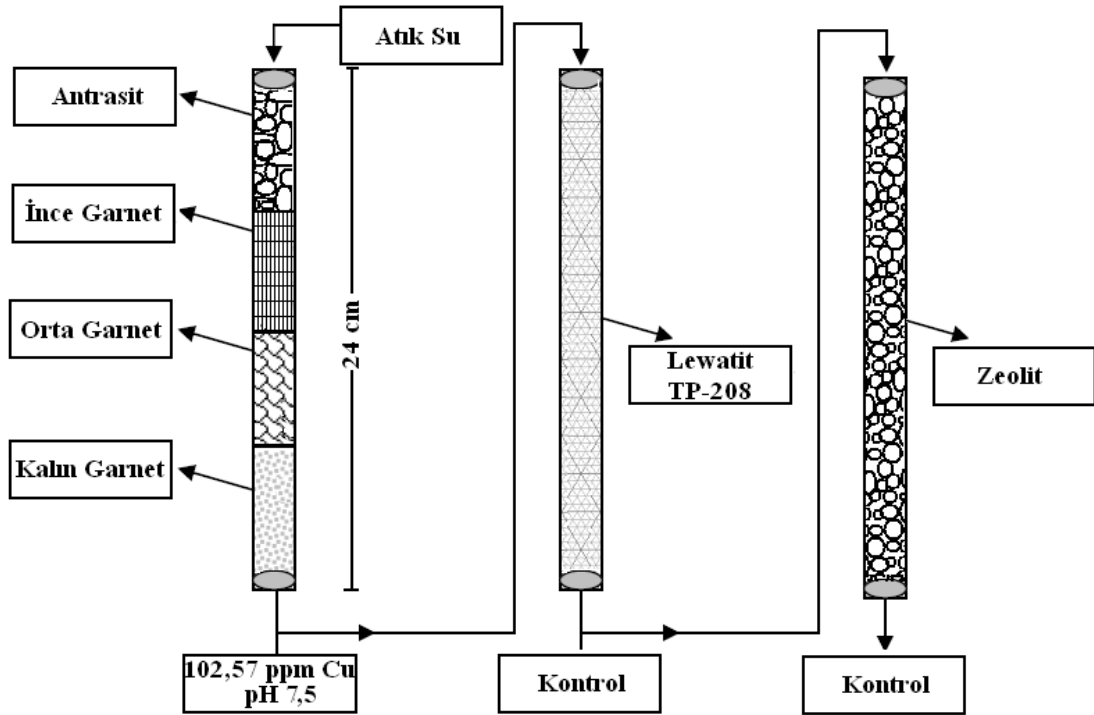
Ayrıca üçüncü grup deneylerinde modifiye edilen kolon metodu yardımıyla adsorplanan atık suyun değarj edilebilir kaliteye getirilmesi ve ekonomik değeri olan bakır iyonlarının tutulması gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2: Mettler Toledo Marka PG503-S Model Hassas Terazi



Şekil 3.3: Kerman TSBSC 28 marka çalkalamalı su banyosu



Şekil 3.4: Kolon deney seti.

3.2. Deneilerin Yapılışı

Deneysel çalışmaların başlangıcında, atık sular karıştırıcıda 2 saat karıştırılarak homojenleştirilme işlemine tabi tutulmuştur. Homojen atık su içerisinde alınan numune asitlendirilerek bakır (II) iyonlarının analizi için Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi cihazı ile 478,34 mg/L (ppm) tespit edilmiştir. Daha sonra ilk

grup (ön arıtma) deneylerinde çözelti askıda bulunan bakır hidroksit komplekslerini tutmak ve geri kazanmak amacıyla şekil 3.1'de gösterilen laboratuvar ölçekli kolondan geçirildi ve elde edilen atık su AAS'de 102,57 ppm tespit edildi. Elde edilen 102,57 ppm'lik atık su içerisinde bakırın maksimum verimle geri kazanım şartları araştırılmıştır. Bakır miktarı bilinen atık su 4 adet ticari selektif reçine kullanılarak bu toplayıcı ajanların geri kazanma performansları mukayese edilmiştir. Kullanılan dört selektif reçinenin geri toplama performansı en yüksek olan toplayıcıyla üçüncü grup deneyleri olan kolon deney setleri gerçekleştirilmiştir. İkinci grup deneyleri olan çalkalamalı banyo (batch) deneylerinde; çalkalama hızı, çalkalama süresi, katı sıvı oranı ve sıcaklık incelenen temel parametreler olmuştur. Daha sonra uygun değerler en iyi selektif reçine ve şekil 3.1'de verilen laboratuvar ölçekli kolon sistemini diğer tutucular ile modifiye ederek Şekil 3.4'de verilen kolon ünitesi kullanılmıştır. Atık suların iyon değişimi metodu ile temizlenmesi 4x24 cm boyutlarında 3 adet kolon temizlenip kurutulduktan sonra kolonların en alt kısımlarına bir parça cam pamuğu yerleştirildi ve kolonlar birbirlerine bağlandı. Birinci kolona sırasıyla kalın garnet, orta garnet, ince garnet ve en üste antrasit (4x6 cm olacak şekilde), ikinci kolona en uygun selektif reçine ve üçüncü kolona ise Manisa çavdar yöresinden temin edilen 0,5-3,0 mm boyutlarında zeolitle dolduruldu. Kolonda yapılan çalışmalarda, içerisinde 478,34 ppm bakır (II) iyonları içeren ve pH değeri 7,45 olan çözelti kolonlardan geçirilmiştir. Her bir kolondan geçtikten sonra süzüntülerde metal tayini yapılmıştır. Ayrıca kolon deneylerinde sıcaklık ve akış debisi deney parametrelerini oluşturmuştur. Kolonlar her bir deneyden sonra boşaltılıp su ile yıkanarak temizlenmiştir.

3.2.1. Geri Kazanım Deneyleri

Ön arıtma (ilk grup) deneyi atık sularda askıda bulunan bakır hidroksit çökeleklerini tutmak ve bakır geri kazanmak amacıyla şekil 3.1'de verilen ön arıtma kolonu kullanıldı. Buradan elde edilen atık suyun pH değeri 7,5 ve içerisindeki bakır iyonları konsantrasyonu 102,57 ppm olarak tespit edilmiştir. İkinci grup deneylerinde atık sulardaki bakır geri kazanmak için çizelge 3.1 de verilen 4 adet ticari selektif reçine kullanılmıştır. Çözeltiden bakırın geri kazanılması deneyleri için ilk olarak pH'ı 7,5 olan 102,57 ppm bakır içeren atık çözeltiden bakırın geri kazanılması deneyleri yapılmıştır. Reçinenin optimizasyon deneyleri çalkalamalı banyoda (batch) 10 mL (1,03 mg bakır içerir) çözelti kullanılarak yapılmıştır. Çizelge 3.1'de verilen 4 adet

ticari selektif reçineden en verimli olanı seçilip deneyler bu toplayıcı kullanılarak yapılmıştır. Sıcaklık, reçine miktarı, çalkalama süresi ve çalkalama hızı deney parametrelerini oluşturmuştur.

Bu geri kazanım deneylerinde ilk olarak toplayıcı miktarının bakırın çözeltiden geri kazanımına etkisini araştırmak çeşitli parametreler seçilmiştir. Bakır çözeltiden geri kazanmak için optimum katı/sıvı oranı saptandıktan sonra zamanın bakırın çözeltiden geri kazanımına etkisi araştırılmıştır. Bakırın çözeltiden geri kazanımında optimum zamanı saptamak için daha önceden bulunan optimum katı/sıvı oranının yanında çalkalama hızı ve sıcaklık da sabit tutularak değişen zaman aralıklarında deneyler yapılarak bakır çözeltiden geri kazanmak için optimum süre tespit edilmiştir. Bakır çözeltiden geri kazanmak için optimum katı/sıvı oranı ve optimum süre hesaplandıktan sonra çalkalama hızının çözeltideki bakırın geri kazanılmasında verime olan etkisi araştırılıp optimum çalkalama hızı değeri saptanmıştır. Bakır çözeltiden geri kazanmak için optimum katı/sıvı oranı, optimum süre ve optimum çalkalama hızı hesaplandıktan sonra bakırın çözeltiden geri kazanımında optimum sıcaklığın tespit edilmesine yönelik deneyler yapılmıştır. Bakırın çözeltiden geri kazanımında optimum sıcaklığın tespit edilmesi için daha önceden saptanan optimum katı/sıvı oranı, optimum süre ve optimum çalkalama hızı sabit tutularak değişen sıcaklık değerlerinde deneyler yapılarak bakırın çözeltiden geri kazanımında optimum sıcaklık belirlenmiştir.

İkinci grup deneyleri olan çalkalamalı banyo (batch) deneylerinden elde edilen uygun reçine farklı türden tutucularla kombine edilen üçüncü grup deneylerini oluşturan kolon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kolon deneylerinde atık sulardan bakırın geri kazanılması deneyleri için ilk olarak pH'ı 7,45 olan 478,34 ppm bakır içeren çözelti kolonlardan sırasıyla geçirildi ve herbir kolondan çıkan atık su içerisindeki bakır iyonu konsantrasyonu AAS ile belirlendi. Ayrıca kolon deneylerinde sıcaklık ve akış debisi deney parametrelerini oluşturmuştur.

4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME

4.1. Bakırın Geri Kazanım Deneyleri

Çözeltiden bakırın geri kazanılması deneyleri pH 7,5 civarı olan 102,57 ppm bakır içeren çözeltiden yapılmıştır. Bakırın çözeltiden geri kazanım deneyleri için içerisinde toplam 1,03 mg bakır içeren 10 ml'lik çözeltiler kullanılmıştır. Reçinlerin performanslarını belirlemek için çalkalamalı banyoda (batch) deneyler yapılmıştır. Deneylerde toplayıcı olarak bazı ticari reçineler kullanılmış olup bu toplayıcılardan en verimli olanı seçilmiştir. Deneylerde sıcaklık, katı/sıvı oranı, süre ve çalkalama hızı deney parametrelerini oluşturmuştur.

4.1.1. Reçine cinsinin bakır geri kazanma verimine etkisi deneyleri

Bakırın atık sulardan geri kazanılması deneylerinde katı/sıvı oranının, çalkalama hızının, deney süresinin ve sıcaklığın bakırın çözeltiden geri kazanılmasındaki verime etkisinin araştırılmasından önce uygun reçinenin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Seçilmiş olan reçinelerin teknik klavuzlarında en uygun sıcaklık 60-70°C verilmektedir. Bu sebepten dolayı deney sıcaklığı 65°C seçildi, 60 dakika, 1,5 katı/sıvı oranında ve 200 rpm çalkalama hızında 4 adet ticari PUROLITE S910, Lewatit TP 260, PUROLITE S930, Lewatit TP 208 reçineleri kullanılarak deneyler yapıp sonuçlar irdelenerek uygun reçine belirlenmiştir.

Çizelge 4.1: Reçine cinsinin bakır geri kazanımına etkisi (200 rpm, pH=7,5, 65°C, 1 saat, 1,5 katı/sıvı oranı)

Reçine Cinsi	Geri Kazanılan Cu Miktarı [mg]	Geri kazanılan %Cu
PUROLITE S910	0,69	67,46
Lewatit TP 260	0,81	78,57
PUROLITE S930	0,88	85,71
Lewatit TP 208	0,98	95,15

Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere atık sulardan bakırın geri kazanılmasında en uygun reçine Lewatit TP 208 dir.

Hidrometalurjik üretim tesislerinde çıkan atık sular, tesislerde elde edilen ticari kimyasal ürünün türüne göre asidik, bazik veya kompleks iyon içerikli olabilmektedir. Bu çözeltilerin gerek ekonomik anlamda gerekse çevresel anlamda temizlenmesi için kullanılan iyon değiştirici reçineler atık çözelti içerikleri değişken olduğu için çok çeşitli ticari isimler altında pazarlanmaktadır. Tezdeki deneysel çalışmalarda kullanılan çözelti bazik karakterli ve kompleks iyonlar içermektedir. Bu başlangıç bileşimi nedeniyle bazik şartlarda özellikle amin komplekslerini adsorbe eden reçine türü kullanılması gerekli olmuş ve bu tür atık çözeltiler için önerilen ticari reçinelerden lewatit TP 208 in en iyi olduğu deneylerle tespit edilmiştir. Bu sonuç üretici firmanın verdiği kullanım şartlarıyla uyum içindedir [34].

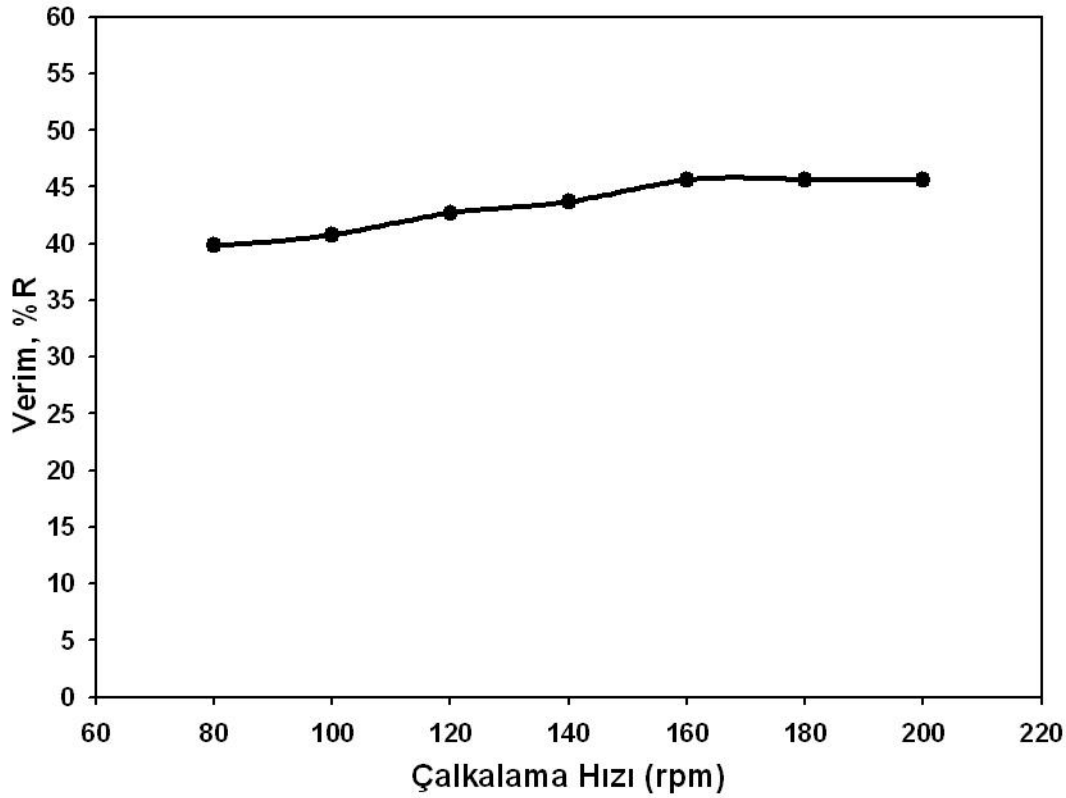
4.1.2. Çalkalama hızının bakır geri kazanma verimine etkisi deneyleri

Bakırın atık sulardan geri kazanımındaki en uygun reçinenin Lewatit TP-208 olduğuna karar verildikten sonra deneylerde ticari Lewatit TP-208 reçinesi ile gerçekleştirilmiştir. Bakırın geri kazanılması deneylerinde ilk olarak katı/sıvı oranı, süre ve sıcaklık sabit tutularak 40, 80, 120, 160, 200 rpm çalkalama hızı oranlarında seri deneyler yapılarak bakırın geri kazanmak için en uygun olan çalkalama hızı saptandı. Çalkalama hızının bakırın geri kazanma verimine etkisini saptamak için yapılan deneyler oda sıcaklığında, 1,5 katı/sıvı (1,5 mg reçine 1 cc atık sıvı çözeltiye)

oranında 1 saat süreyle yapılmıştır. Çizelge 4.2 ve şekil 4.1 da görüldüğü üzere artan çalkalama hızıyla bakırın geri kazanım verimi artmıştır.

Çizelge 4.2: Çalkalama hızının bakır geri kazanımına etkisi (Lewatit TP-208, 25°C, 1 saat, 1,5 katı/sıvı oranı, pH=7,5)

Çalkalama Hızı (rpm)	Geri Kazanılan Cu Miktarı [mg]	Geri kazanılan %Cu
80	0,41	39,81
100	0,42	40,78
120	0,44	42,72
140	0,45	43,69
160	0,47	45,63
180	0,47	45,63
200	0,47	45,63



Şekil 4.1: Çalkalama hızının bakır geri kazanımına etkisi (Lewatit TP-208, 1,5 katı/sıvı oranı, 25°C, 1 saat).

Şekil 4.1’de görüldüğü üzere atık çözeltiden Lewatit TP-208 reçinesi ile bakır geri kazanımı için gerekli olan optimum çalkalama hızının minimum 160 rpm olduğu saptanmıştır.

Ağır metal içerikli atık su emisyonu olan tesislerden bu tip atık suların iyon değiştirici reçinelerle ıslahında reçine ile çözeltilinin temas ettirilmesi çeşitli tekniklerle yapılmaktadır. Bu tekniklerden başlıcaları kolon uygulaması ve çözelti ile reçinenin karıştırmalı bir ortamda temas ettirilmesidir. Şekil 4.1 de görüldüğü gibi çalkalama hızının 80 ile 200 rpm arasında değiştirilmesi sonucunda bakır iyonlarının yakalama yüzdesi % 40 ila %46 mertebeleri arasında gerçekleşmektedir. Çalkalama hızının 80 rpm den 170 rpm ye çıkarılması ile yakalama verimindeki artış % 5 mertebesindedir. Her ne kadar çalkalama hızının artışı ile bakır iyonlarını tutma veriminde bir iyileşme gözlenirse de endüstriyel uygulamalar için % 5 civarındaki bir verim artışının önemli olmadığı aşikardır. Dolayısıyla levatit TP 208 reçinesi ile kolon tipi iyon tutma metodunun daha ekonomik şekilde uygulanabileceği

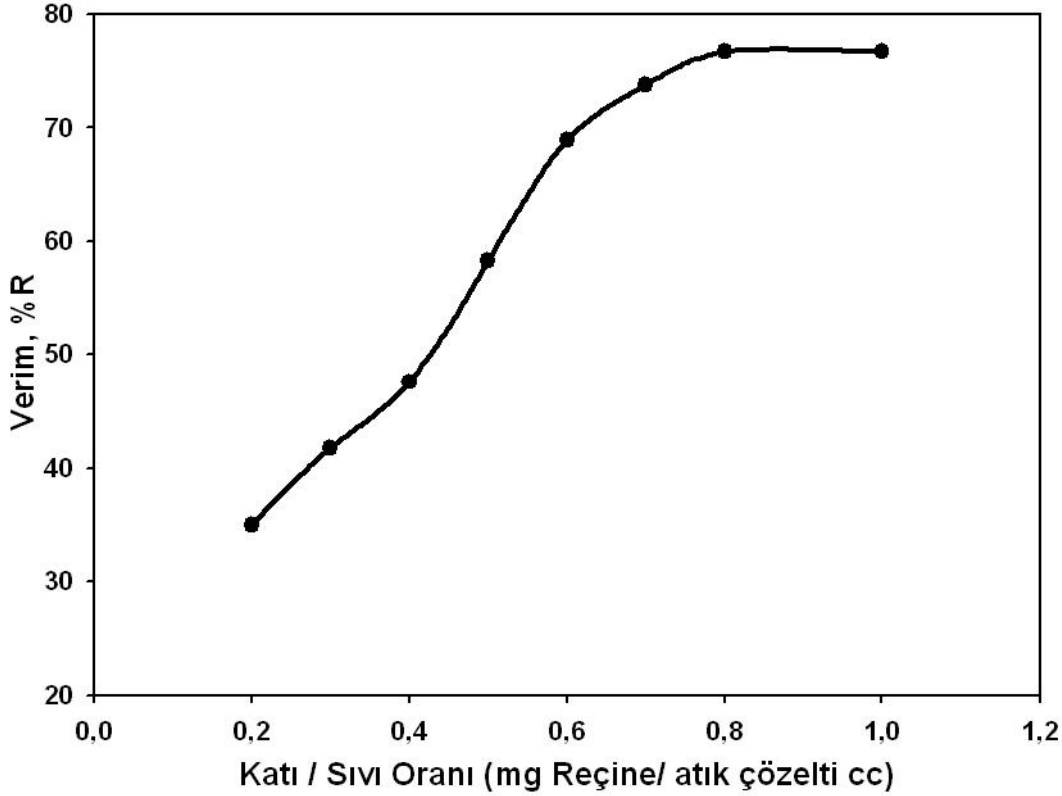
çalkalamalı sistemlerin fazlaca bir yararının olmadığı bu ölçümler sonunda açıkça görülmüştür.

4.1.3. Katı/Sıvı oranının bakır geri kazanma verimine etkisi deneyleri

Bakırın atık çözeltilerden alınmasında uygun reçine ve çalkalama hızı belirlendikten sonra bakırın alınmasında katı sıvı oranının etkisi araştırıldı. Uygun katı sıvı oranının belirlenmesi için optimum çalkalama hızının yanında zaman ve sıcaklık da sabit tutularak 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 1,0 katı/sıvı (mg reçine/1 cc atık sıvı çözelti) oranlarında deneyler yapılarak sonuçlar irdelendi. Katı sıvı oranının atık çözeltilerdeki bakırın geri kazanma verimine etkisini saptamak için yapılan deneyler oda sıcaklığında, 160 rpm çalkalama hızında 1 saat süreyle yapılmıştır.

Çizelge 4.3: Katı/Sıvı oranının bakır geri kazanımına etkisi (pH=7,5, lewaitit TP208 tipi reçine, 160 rpm, oda sıcaklığı, 1 saat, 25°C)

Katı/Sıvı Oranı(mg/cc)	Geri Kazanılan Cu Miktarı [mg]	Geri kazanılan %Cu
0,2	0,36	34,95
0,3	0,43	41,75
0,4	0,49	47,57
0,5	0,60	58,25
0,6	0,71	68,93
0,7	0,76	73,79
0,8	0,79	76,70
1,0	0,79	76,70



Şekil 4.2: Katı-Sıvı oranının bakır geri kazanımına etkisi (pH=7,5, lewaitit TP208 tipi reçine,160 rpm, oda sıcaklığı, 1 saat).

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.2’de görüldüğü gibi artan katı sıvı oranıyla çözülden geri kazanılan bakır miktarı önemli ölçüde artmıştır. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi atık çözülden bakırı en iyi şekilde adsorplayabilmek 160 rpm, oda sıcaklığı, 1 saat için gerekli olan minimum katı/sıvı oranı 0,8’dir.

Oda sıcaklığı, 160 rpm ve 1 saatte 0,8 mg ticari lewaitit TP 208 reçinesi 1 cc atık çözelti içerisinde bulunan bakırın % 76,70’nı adsorplamaktadır.

Hidrometalurjik uygulamalarda katı/sıvı oranının anlamı ve bu oranın deneysel olarak optimize edilmesinin önemi katının iyon verme veya alma kapasitesinin ölçülmesi ile ilgilidir. Belirlenen bir çözelti hacmi için temas ettirmek üzere seçilecek katı reçine miktarı asgari olarak çözültideki adsorplanacak iyonun konsantrasyonunun karşılığı olan ekivalenti kadar olmalıdır. Bizim yaptığımız katı/sıvı oranı deneylerinde yakaladığımız 0,8 oranı bir litre atık çözelti için 0,8 gr reçine kullanıldığını gösterir ki bu sonuç 102,57 mg/l bakır için asgari 0,8 g reçine kullanılması anlamına gelir. Yani bakıra göre oran kurarsak $0.10257/0,8 = 0.128$ g Cu/gr Reçine olarak elde edilir. Yani bir gram reçine 0,128 gr bakırı yakalıyor

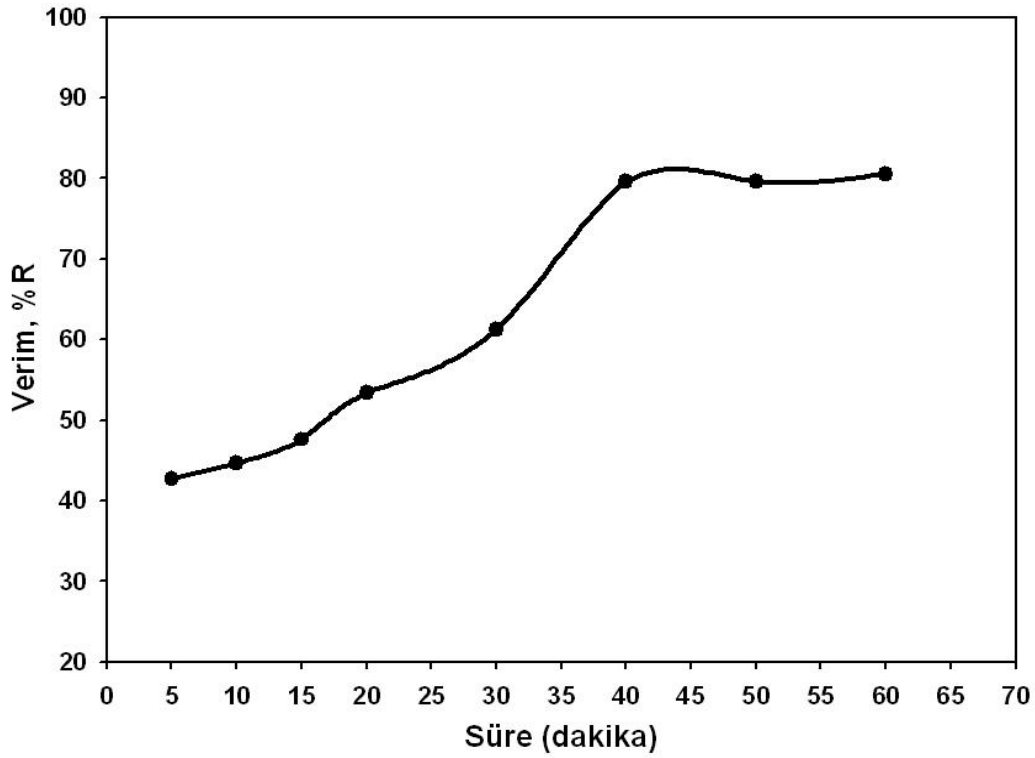
demektir. Bu değeri ekivalent olarak hesaplırsak 1 gr reçine 0,002 mol yani 0,004 ekivalent mol bakır tutar ki lewattit için önerilen tutabilme kapasitesine (2,9 ekivalentmol/l) değerini yaklaşık olarak doğrulamaktadır (1 lt reçine 750 gr). Şekil 4.2 den de görüldüğü gibi artan reçine miktarı ile (0,8 den daha büyük oranlar için) ortamda serbest bakır iyonunun kalmamasından dolayı verim üzerinde bir pozitif etkiye sahip olmadığı görülmektedir. Bu sonuca göre; katı sıvı oranını düşük tutup birim reçine hacmine temas eden çözelti miktarının artırılması zorunluluğunu doğurur, böylece kolon sisteminin kullanılması gerekliliği ortaya çıkar. Çalkalama deneylerindeki elde ettiğimiz deney sonuçlardan çıkan kolon uygulamasının daha verimli olacağı saptaması tespit edilen optimal katı/sıvı oranı ile birkere daha iyi anlaşılmaktadır.

4.1.4. Sürenin bakır geri kazanma verimine etkisi deneyleri

Bakırın atık çözülden alınmasında uygun reçine, çalkalama hızı ve katı sıvı oranı belirlendikten sonra bakırın alınmasında zamanın etkisi araştırıldı. Uygun zamanın belirlenmesi için optimum çalkalama hızı ve katı sıvı oranının yanında sıcaklık da sabit tutularak 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, dakikalık deneyler yapılarak sonuçlar irdelendi. Zamanın atık çözüldedeki bakırın geri kazanma verimine etkisini saptamak için yapılan deneyler oda sıcaklığında, 160 rpm çalkalama hızında ve 0,8 katı/sıvı oranında yapılmıştır.

Çizelge 4.4: Sürenin atık sulardan bakır geri kazanımına etkisi (160 rpm, oda sıcaklığı, 0,8 katı/sıvı oranı)

Süre(dakika)	Geri Kazanılan Cu Miktarı [mg]	Geri kazanılan %Cu
5	0,44	42,72
10	0,46	44,66
15	0,49	47,57
20	0,55	53,40
30	0,63	61,17
40	0,82	79,61
50	0,82	79,61
60	0,83	80,58



Şekil 4.3: Sürenin atık sulardan bakır geri kazanımına etkisi (160 rpm, oda sıcaklığı, 0,8 katı/sıvı oranı).

Çizelge 4.4 ve Şekil 4.3’de görüldüğü üzere artan zamanla birlikte atık çözeltiden bakırın geri kazanım verim de artmıştır. Oda sıcaklığında atık çözeltiden bakır yaklaşık %80 verimle geri kazanabilmek için gerekli olan minimum süre 60 dakika (1 saat) dir.

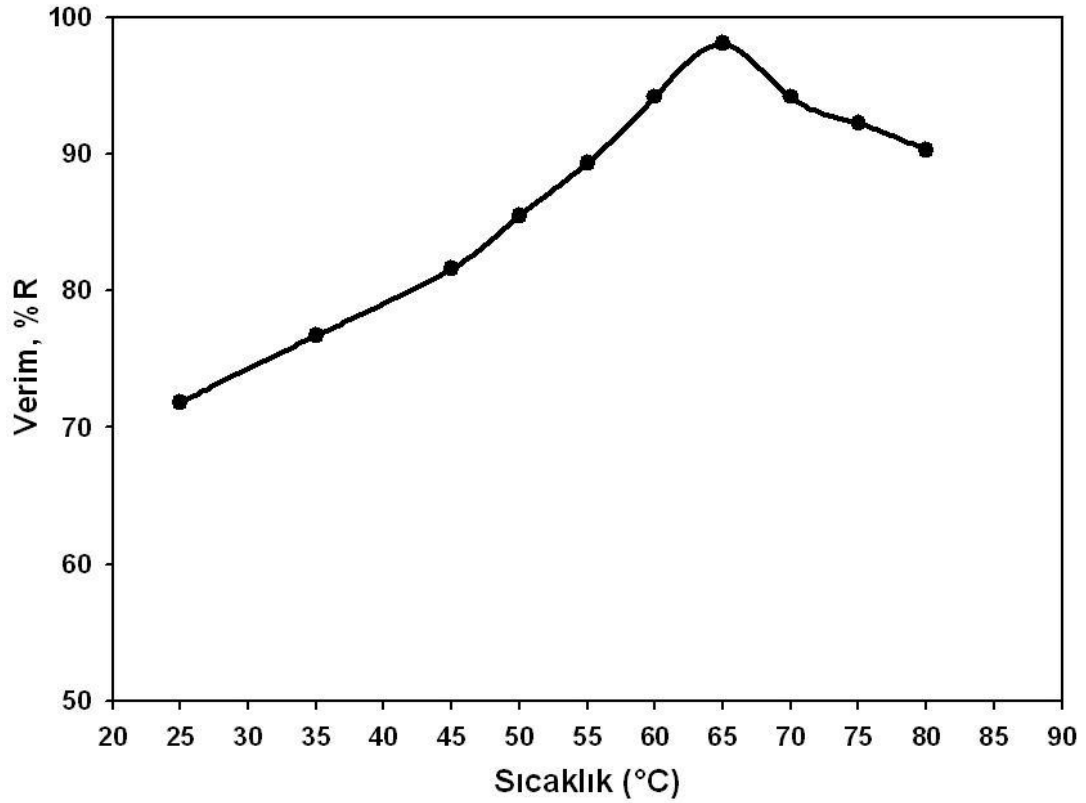
Lewatit TP 208 reçinesiyle daha önceki deney serilerinde saptanan optimal şartlarda yapılan iyon yükleme süresinin optimize edilmesi ile ilgili deneylerde 5 ila 40. dakikalar arasındaki bakır yüklenme veriminin zamana göre değişimi şekil 4.3 den görüldüğü gibi doğrusallık arz etmektedir. 40 ila 60 dakika arasındaki yükleme yüzdeleri ise %79 ila %80 arasında sabitlenmektedir. Bu değişim ilgili reçinenin bakır iyonlarını tamamını kontrollü olarak adsorpladığını göstermektedir. Bu saptama, çalkalama hızının adsorpsiyon verimine fazla etkisi olmadığı tespiti ile birlikte yorumlandığında neden kolon uygulamasının en optimal uygulama olması gerektiğini bir daha açıklamaktadır.

4.1.5. Sıcaklığın bakır geri kazanım verimine etkisi deneyleri

Bakırın atık çözeltiden alınmasında uygun reçine, çalkalama hızı, katı sıvı oranı ve zaman belirlendikten sonra bakırın alınmasında zamanın etkisi araştırıldı. Uygun sıcaklığın belirlenmesi için optimum çalkalama hızı, katı/sıvı oranı ve zamanın yanında 25°C, 35°C, 45°C, 55°C, 70°C, 80°C’lerde deneyler yapılarak sonuçlar irdelendi. Sıcaklığın atık çözeltideki bakırın geri kazanım verimine etkisini saptamak için yapılan deneyler 60 dakika süreyle, 160 rpm çalkalama hızında ve 0,8 katı/sıvı oranında yapılmıştır.

Çizelge 4.5: Sıcaklığın atık sulardan bakır geri kazanımına etkisi (160 rpm, 0,8 katı/sıvı oranı, 1 saat)

Sıcaklık(°C)	Geri Kazanılan Cu Miktarı [mg]	Geri kazanılan %Cu
25	0,74	71,84
35	0,79	76,70
45	0,84	81,56
50	0,88	85,44
55	0,92	89,32
60	0,97	94,17
65	1,01	98,06
70	0,97	94,17
75	0,95	92,22
80	0,93	90,29



Şekil 4.4: Sıcaklığın atık sulardan bakır geri kazanımına etkisi (160 rpm, 0,8 katı/sıvı oranı, 1 saat).

Tablo 4.5 ve Şekil 4.4'de görüldüğü gibi atık çözeltilerden bakırın geri kazanım verimine en çok etki eden faktör sıcaklık olmuştur. Çünkü sıcaklık değeri belirli bir seviyeden sonra geri kazanımı üzerinde negatif etki yaratmaktadır. Şekil 4.4'de görüldüğü gibi 1 saat sürede, 160 rpm çalkalama hızında, 0,8 katı sıvı oranında 65°C sıcaklıkta çözeltilerden bakır %98,06 verimle alabilmektedir.

Sıcaklığın bakır geri kazanım verimine etkisi deneylerinden çıkan sonuçlar irdelendiğinde çözelti giriş sıcaklığının 65°C ye kadar iyon difüzyon hızını artırarak yükleme verimini %98 mertebesine kadar geliştirdiği tespit edilmektedir. Verim-Sıcaklık grafiğinin 25 ile 65°C arasında liner değişmesi kontrollü bir adsorpsiyonun geçerli olduğunu göstermektedir. 65°C den sonraki verim düşüşü ise reçinenin dekompeze olmasından kaynaklanmaktadır.

4.1.6. Kolon deneylerinin bakır geri kazanma verimine etkisi deneyleri

Reçinenin iyon tutma kapasitesinin optimizasyonu ile ilgili deneylerden sonra saptanan bu parametrelerin endüstriyel uygulamaya adapte edilmesi bu seride yapılan kolon tipi adsorpsiyon uygulamaları ile gerçekleştirilmiştir. Böylece çalkalamalı su

banyosunda elde ettiğimiz verimleri kontine kolon sisteminde uygulandı. Reçine ve zeolit kolonlarında geçen atık suyun çözelti debisi optimize edildi. Herbir kolondan çıkan atık suların konsantrasyon değerleri AAS'de okundu. Ayrıca zeolit kolonun kullanılmasının amacı, daha kaliteli atık su üretmek ve herhangi bir şekilde açığa çıkabilecek probleme karşı önlem almaktır.

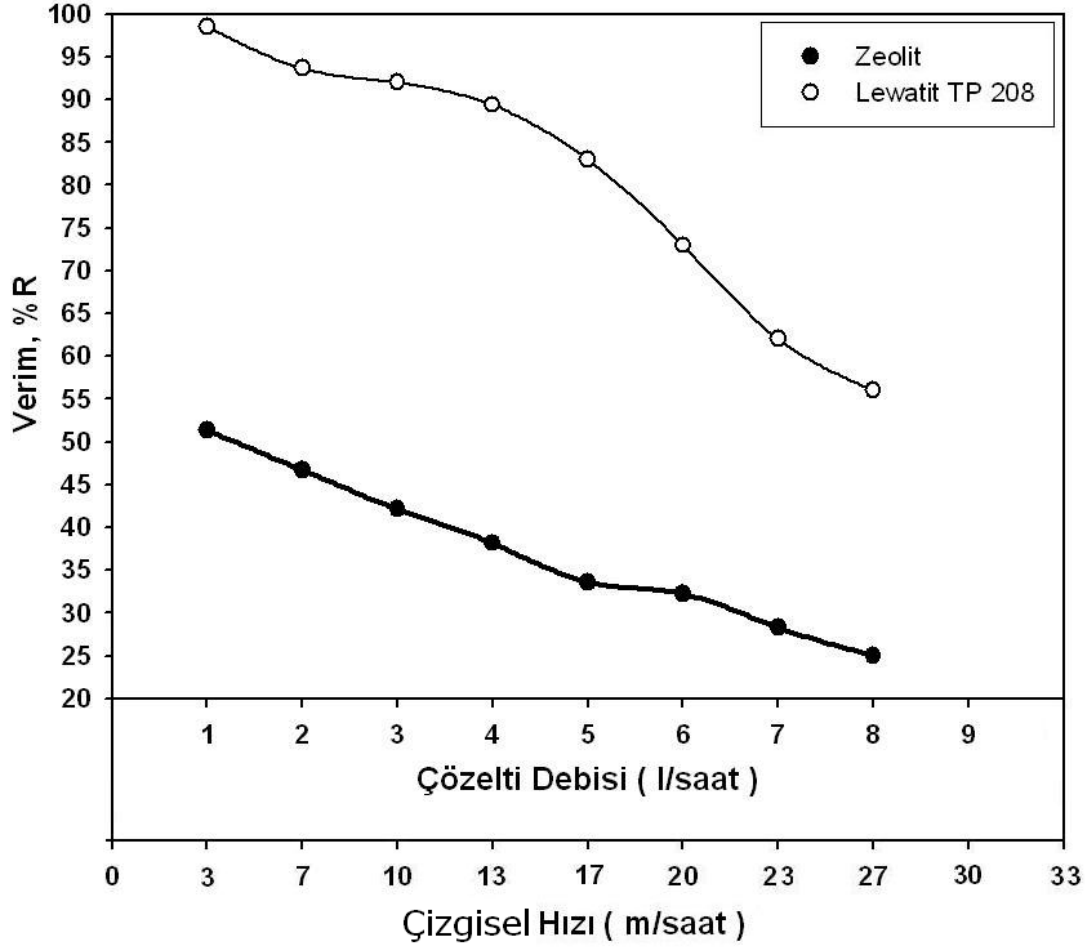
Ön arıtma ve ikinci grup (ticari reçineyi belirleme) deneylerinden elde edilen verileri bir sisteme aktarabilmek ve devamlı çalışabilecek bir temizleme ünitesi üretmek amacıyla şekil 3.4'de görülen modifiye kolon sistemi tasarlanmıştır.

Bu sisteme içerisinde askıda (çökmemiş) bakır hidroksit kompleksleri içeren ve pH değeri 7,45 olan atık su kömür ve çeşitli boyut aralığındaki kumlardan geçerek arındırılmış ve ekonomik değeri olan bakır asitli geri besleme suyu ile geri kazanılmıştır. Buradan gelen atık suyun içerisinde bulunan bakır iyonlarının bakıra selektif ticari reçine (Lewatit TP-208) ile tutulması sağlanmıştır. Bu tutma işlemi sırasında atık çözeltinin sıcaklık parametresi ve temas süresi ikinci deney grubundan alınmıştır. Buradaki amaç reçine ve zeolit kolonlarında çözelti debisi optimizasyonu amaçlanmaktadır. Kolonlardan çıkan atık suyun analizleri AAS'de yapılmıştır. Çalkalamalı su banyosu deneyleri ışığında %95,15 verimle bakırı tutan reçineden çıkan atık sudaki bakır konsantrasyonunu düşürmek ve doğabilecek bir probleme karşı sistemi emniyete almak amacıyla doğal bir adsorban olan zeolit kullanılmış ve çıkan suyun deşarj limitlerine uyması amaçlanmıştır.

Uygun çözelti debisinin belirlenmesi için; 65°C ve çözelti debisi olarak 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 litre/saat deneyler yapılarak sonuçlar irdelendi.

Çizelge 4.6: Çözelti debisinin atık sulardan bakır geri kazanımına etkisi (65°C)

Çözelti debisi(l/saat)	Geri Kazanılan Cu Miktarı [ppm]		Geri kazanılan %Cu	
	Lewatit TP 208	Zeolit	Lewatit TP 208	Zeolit
8	57,43	0,38	55,99	25,00
7	63,57	0,43	61,98	28,29
6	74,85	0,49	72,97	32,24
5	85,13	0,51	82,99	33,55
4	91,68	0,58	89,38	38,16
3	94,33	0,64	91,97	42,11
2	96,05	0,71	93,64	46,71
1	101,05	0,78	98,52	51,32



Şekil 4.5: Çözelti debisinin atık sulardan bakır geri kazanımına etkisi(65°C).

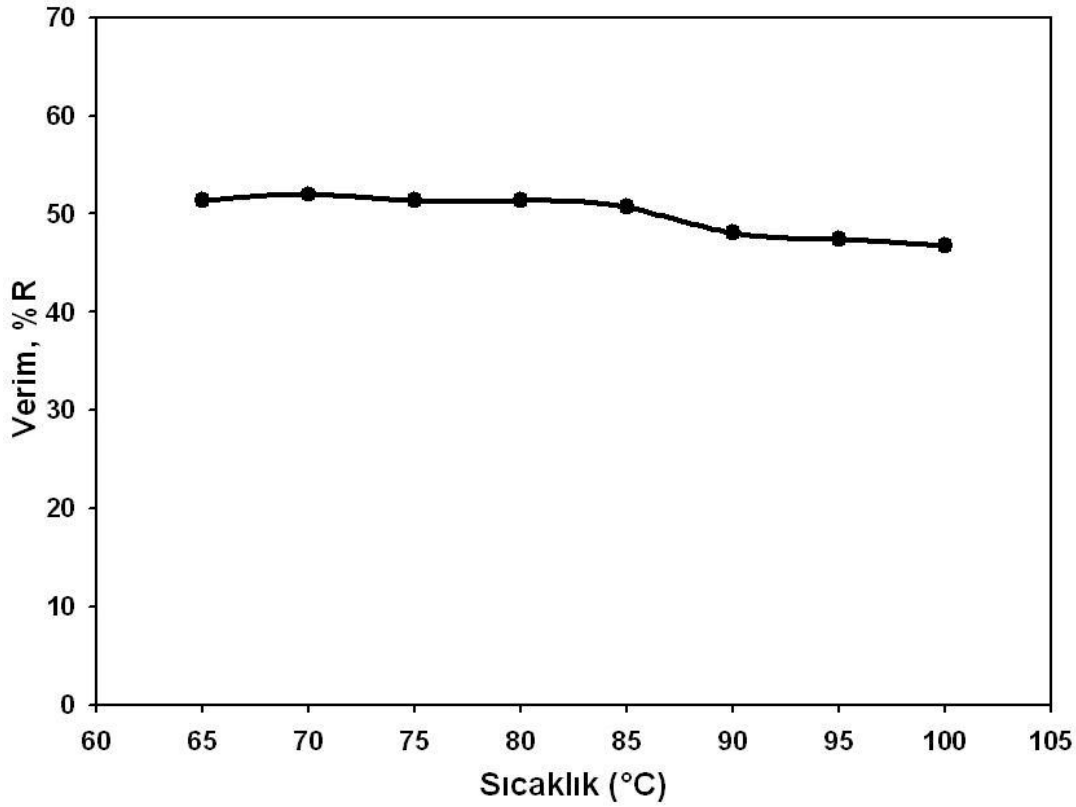
Çizelge 4.6 ve şekil 4.6’da görüldüğü üzere reçine ve zeolit kolonlarında artan çözelti debisi ile birlikte atık çözültiden bakırın geri kazanım verim azalmıştır. Oysaki çözelti debisinin düşük olduğu seviyelerde atık su ile temas süresi artan reçine ve zeolitin bakır iyonlarını daha fazla tutabilmektedirler. 65°C sıcaklıkta ve 60 dakika da reçine ile atık çözültiden bakır %98,52 verimle geri kazanabilmek için gerekli olan minimum çözelti debisi (akış debisi) 1000 ml/saat dir. 1 l/saat çözelti debisinde reçine kontrol noktasından alınan atık çözültideki bakır konsantrasyonu 1,52 ppm dir. Ek olarak 65°C, 1,52 ppm bakır çözültisi zeolit kolonundan 1000 ml/saat akış ile geçtiğinde %51,32 verimle tutulmaktadır. Kontrol noktasına gelen çözültinin konsantrasyonu 0,74 ppm dir.

65°C’de optimum çözelti debisinin belirlenmesinden sonra optimum sıcaklığın sadece zeolit kolonunda belirlenmesi için reçineden gelen atık suyun sıcaklığını 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100 °C deneyleri yapılarak sonuçlar irdelendi. Sıcaklık değişimi zeolit kolonundan geçen atık çözültideki bakırın geri kazanma verimine

etkisini saptamak için yapılan deneyler 1000 ml/saat çözelti debisinde, 60 dakikada yapılmıştır.

Çizelge 4.7: Sıcaklığın atık sulardan bakır geri kazanımına etkisi.

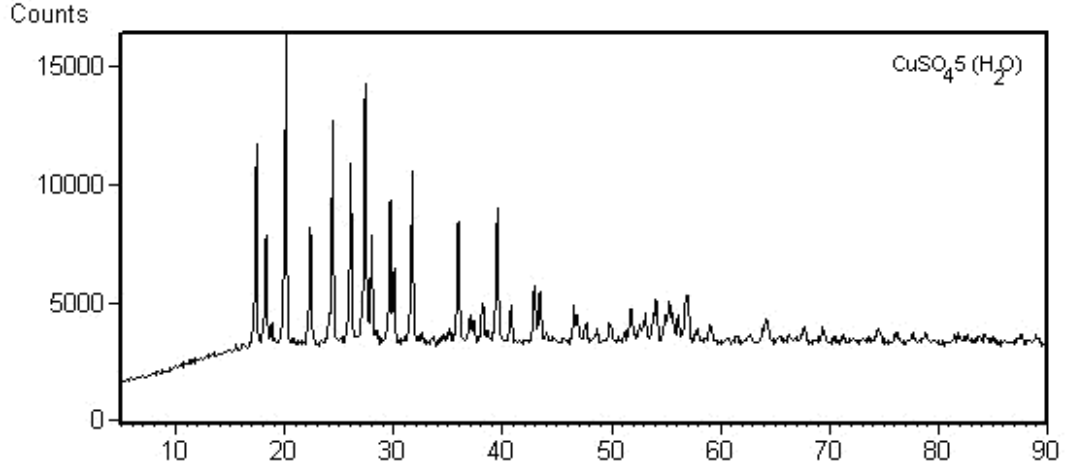
Sıcaklık °C	Geri Kazanılan Cu Miktarı [ppm]	Geri kazanılan %Cu
65	0,78	51,32
70	0,79	51,97
75	0,78	51,32
80	0,78	51,32
85	0,77	50,66
90	0,73	48,03
95	0,72	47,37
100	0,71	46,71



Şekil 4.6: Sıcaklığın atık sulardan bakır geri kazanımına etkisi (1000 ml/saat, 1 saat).

Çizelge 4.7 ve şekil 4.7’de görüldüğü üzere artan sıcaklıkla birlikte atık çözeltiden bakırın geri kazanım verim artıyor gibi görünüyor fakat sıcaklık 80°C’den sonra geri kazanımı üzerinde negatif etki yaratmaktadır. Şekil 4.7’den görüleceği üzere optimum kazanım 70°C sıcaklıkta atık çözeltiden bakır %51,97 verimle geri kazanabilmektedir. Zeolit kolonundan çıkan atık suyun içerisinde 0,74 ppm bakır bulunmaktadır ki bu değer deşarj edilebilir değerden çok çok küçüktür. En son kolondan çıkan atık su deşarj edilebilir kalitededir.

Bakır iyonlarının geri kazanımı optimize edildikten sonra yüklü reçine, %15 lik sülfürik asit ile yıkanmıştır ve sonra 60-80g/L Cu^{2+} içeren temiz bakır sülfat çözeltisi elde edilmiştir. Elde edilen bu çözelti kristalizatör yardımıyla kristalize edilerek 5 mol sulu bakır sülfat elde edilmiştir. Bu bileşiğe ait X-ışınları Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.7: Üretilen bileşiğin beş mol kristal su içeren bakır sülfat olduğunu gösteren X-ışınları diyagramı.

Ayrıca zeolit kolonundan çıkan deşarj edilebilir atık su içerisinde bulunan diğer elementlerin analizi AAS ile yapıldı. Elde edilen değerler çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8: En son atık suda bulunan metallerin konsantrasyonları.

Elementler	mg/l (ppm)
Cu	0,74
Cr	1,00
Pb	0,41
Zn	0,83
Cd	0,88
As	0,70
Ag	0,011
Hg	0,32

Endüstriyel uygulamaya yönelik olarak yapılan bu kolon uygulaması deneylerinde elde edilen sonuçların irdelenmesinden elde edilebilecek temel yorumlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

Kolon tipi iyon değiştirme ünitelerinde çözeltilerdeki iyon maksimum oranda adsorplanabilmesi için laminar akış şartlarının var olması bilinen bir teknik uygulamadır. Dolayısıyla çözeltilerin debisinin çizgisel akış hızının bu laminar akış şartlarını sağlayacak mertebede olması zorunludur. Nitekim Şekil 4.6 dan elde edilen bulgular bu gerekliliği ortaya çikarmaktadır. Kolona beslenen çözeltilerin sıcaklığının 80°C ye kadar artırılması ile yükleme veriminin %52 mertebesinde kalmasında daha önceki optimizasyon çalışmalarında belirlenen yaygın kontrollü adsorpsiyon mekanizmasının var olduğunu göstermektedir. 80°C den sonraki verim azalmaları daha önceden tespit edilen reğinenenin dekompozisyonuna başlaması ile ilgilidir. Sürekli batch tipi deneylerde reçine bozuşma sıcaklığının 65°C, kolon deneylerinde ise 80°C olarak belirlenmesindeki farklılık atık çözeltilerin önce filtreden sonra kum antrasit kolonundan geçmesi ile ilgilidir. Bu geçişler sırasında çözeltilerin 60°C ye kadar soğuduğu söylenebilir.

Kolon deneylerinden elde edilen en önemli sonuçlardan biride çıkan boş çözeltilerin çevreye deşarj edilebilecek kalitede olmasıdır. Ayrıca yüklü reğinenenin boş sülfürik asitli çözeltilerle yıyılması ve/veya yıyırması çözeltilerinin kristalizasyonunu ile ticari olarak satılabilir göztaşının üretilebileceğide bu deneylerle kanıtlanmıştır.

5. GENEL SONUÇLAR

İçerisinde çökmüş ve askıda kalan bakır hidroksit kompleksleri içeren pH değeri 7,45 ve asitlendirilme sonucu içerisinde 478,34 ppm bakır içeren (askıdaki bakır hidroksitlerden gelen bakır da dahil) atık sulardan bakır iyonunun geri kazanılması ve optimizasyonu araştırılmıştır.

1. Ön arıtma deneyi atık sularda askıda bulunan bakır hidroksit komplekslerinin tutuldu. Buradan elde edilen atık suyun pH değeri 7,5 ve içerisindeki bakır iyonları konsantrasyonu 102,57 ppm olarak tespit edildi.
2. İkinci grup deneylerinde atık sulardaki bakır geri kazanmak için çizelge 3.1’de verilen 4 adet ticari selektif reçine karşılaştırıldı. Karşılaştırma sonucunda Lewatit TP 208 reçinesine karar verildi.
3. Reçine ile optimizasyon deneyleri çalkalamalı banyoda (batch) 10 mL (1,03 mg bakır içerir) çözelti ile yapıldı. Reçinenin en yüksek verimle bakır geri kazanma deneyleri sonucunda 1 saat sürede, 160 rpm çalkalama hızında, 0,8 katı/sıvı oranında 65°C sıcaklıkta %98,06 verimle kazanıldı.
4. Elde edilen optimum parametreleri kontine çalışabilecek kolon sistemine aktarabilmek için üçüncü grup deneyleri ile kolon deneyleri yapıldı. Kolona doldurulan tutuculardan sırasıyla atık sular geçirildi. Reçine ve zeolit kolonlarının çıkışlarında bulunan kontrol ünitelerinden alınan atık sular AAS’de okundu.
5. Üçüncü grup deneylerinde reçine için çözelti debisi (l/saat) optimize edildi. 65°C sıcaklık ve 60 dakika da reçine ile atık çözülden bakır %98,52 verimle geri kazanabilmek için gerekli olan maksimum çözelti debisi 1000 ml/saat dir. Çözelti debisinin artmasıyla bakır iyonlarının adsorpsiyonunda azalma görülmüştür. Reçine kolonun çıkışındaki kontrol noktasında bakır konsantrasyonu 1,52 ppm dir.

6. Zeolit için çözelti debisi (l/saat) optimize edildi. 65°C’de 1,52 ppm bakır çözeltisi zeolit kolonundan 1000 ml/saat akış ile geçtiğinde %51,32 verimle tutulmaktadır. Çözelti debisinin artmasıyla bakır iyonlarının adsorpsiyonunda azalma görülmüştür. Kontrol noktasına gelen çözeltinin konsantrasyonu 0,74 ppm dir.
7. Bakır iyonlarının geri kazanımı optimize edildikten sonra yüklü ürün sülfirik asit ile yıkandıktan sonra 60-80 Cu g/L’lik temiz çözelti elde edilmiştir. Elde olunan bu çözelti kristalize edilerek 5 mol sulu bakır sülfat elde edilmiştir.

6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Atık çözeltilinin pH değerinin 7 nin üzerinde olması, ortamda bulunan ve atık sudaki bakırın yaklaşık %80'ni oluşturan partiküler olarak askıda bulunan bakır hidroksit komplekslerini kömür (antrasit) ve çeşitli fraksiyonlardaki garnet (kimyasal dirençli kuvars) adsorbanları kullanılarak atık sudaki bakır uzaklaştırıldı. Bu adsorbanlar ucuz ve kolay bulunabildiği için, partiküler bakır komplekslerini kaynaklanan çevre kirliliğini önlemede kullanılabilir.

Ayrıca kömür (antrasit) ve garnet adsorbanları tarafından adsorplanan partiküler bakır kompleksleri, kolonun seyreltik sülfürik asitle rejenerasyonu ile geri kazanılmaktadır. Böylece yeni bir çevre kirliliğine yol açılmamakta ve adsorbanlar tekrar kullanılabilir.

Ekonomik değere sahip bazı atık çözeltilerden (veya endüstriyel atık sulardan) bakırın seçici olarak ayrılması ve/veya geriye kazanılması, hatta atık çözeltilerde mevcut tüm metallerin geriye kazanılması veya giderilmesi sanayide halen kullanılan “**çöktürme**” prosesine alternatif olarak ele alınmalıdır.

Kolonlardan geçen atık suyun çözelti debisi incelenmesinde çözelti debisi 0,5 litre/saat aralıklarla denenmelidir.

Yöntem atık sulu çözeltilerde bakırın temizlenmesi ve geri kazanılması için gereklidir.

AAS ile yapılan ölçümlerin doğruluğunu tayin etmek için yapılan çalışmada standart referans çözeltide bakır ölçümleri %0,5 ile %1 arasında hata yapıldığı anlaşılmıştır. Buradan da yapılan ölçümlerin doğru kabul edilebilir ölçümler olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, sulu çözeltiden bakır (II) metallinin adsorpsiyon metoduyla giderilmesi için kolon ünitesi kullanılabileceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] **Sarkaya Y.**, “Çevre Sorunları”, A.Ü. Fen Fak., Bilge Yayıncılık, Ankara. 1993.
- [2] **Veglio F, Beolchini F.** “Removal of metals by biosorption” *Hydrometallurgy*, **16**, 301-316, 1997.
- [3] **Panday, K. K., Gür, P. And Sing V.N.**, “Coppers II Removal from Aqueous Solution by Fly Ash”, *Water Research* **19**, (7), 869-873, 1985.
- [4] **Yörükogulları E.** “Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorbsiyon Uygulamaları” Anadolu Üniversitesi Uygulamaları, Eskişehir.
- [5] **Ross, Sydney; Olivier, James P.**, “*Surface Chemistry, Science*”, **146**, (3650), 1454.
- [6] **Teker M.**, “Katı Maddelerde Adsorbsiyon Yolu ile Havanın Oksijenin ve Azotunun Ayrılması” **Doktora Tezi**, Yıldız Ü., İstanbul, 1991.
- [7] **Özkırım, İ.**, “Doğal Zeolitlerde Azot Adsorpsiyonu”, **Yüksek Lisans Tezi**, Anadolu Ü., Eskişehir, 2002.
- [8] **Kılavuz, O.**, “Bakır”, Madencilik Ana Planı Özel İhtisas Komisyonu, Demir Dışı Metal Madenleri Çalışma Gurubu Raporu, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Yayın No:DPT 2121-ÖİK, 326, Mart, 1988.
- [9] **DPT**, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Metal Madenler Alt Komisyonu Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Yayın No: DPT 2627-ÖİK; 638, 2001.
- [10] **Hüseyin, K.**, “Kula Kili Kullanılarak Bakır Atıklarının Temizlenmesi”, **Yüksek Lisans Tezi**, Celal Bayer Ü., Manisa, 2002.
- [11] <http://www.parikhenterprisesltd.com/index.html>.
- [12] **Tunçeli, A.**, “Altın, gümüş ve paladyumun amberlit XAD-16 ile zenginleştirme şartlarının araştırılması ve AAS ile tayini”, **Doktora Tezi**, Gazi Ü., Ankara, 1998.

- [13] **Connell, Nancy D.**, “Surfaces of Nanoparticles and Porous Materials”.
- [14] **Patterson J. W.**, “Wastewater treatment technology”, Ann Arbor Science Pub. Inc. USA, 1977.
- [15] **İlhan S., Çabuk A., Filik C. et. al.**, “Effect of Pretreatment on Biosorption of Heavy Metals By Fungal Biomass”, *Trakya Univ J Sci*, **5**, 11-17, 2004.
- [16] **Say, R., Denizli, A., Arica MY.**, , “Biosorption of cadmium(II), lead(II) and copper (II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*”, *Bioresour Technol*, **76**, 67–70, 2001.
- [17] **Elmacı, A., Yonar, T., Özenin, N., Türkoğlu H.**, “Zn(II), Cd(II), Co(II) ve Remazol Turkish Blue-G Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerinde Kurutulmuş *Chara* sp., *Cladophora* sp. ve *Chlorella* sp. Türleri ile Biyosorpsiyonun Araştırılması”, *Ekoloji*, 24-31, 2005.
- [18] **H.M.F. Freundlich**, “Über die adsorption in Lösungen”, *C. Phys. Chem.* **57**, 385-470, 1906.
- [19] **Langmuir, I.**, , “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum”, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-1403, 1918.
- [20] <http://www.perlite.org>, Perlite Institute, Inc. 4305 North Sixth Street, Suite, Harrisburg, PA 17110.
- [21] **Jha I.N., Iyengar L., Rao S.P.**, “Removal of cadmium using chitosan” *J. Environ. Eng*, **114**, 962-974, 1988.
- [22] **Malliou E., Malamis M., Sakellarides P.O.**, “Lead and cadmium removal by ionexchange”, *Water Sci. Technol.*, **25**, 133-138, 1992.
- [23] **S. W. Bailey.**, Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals Volume 65, 1-7, 1980.
- [24] **Singh V. N.**, *Environ. Technol. Lett.*, **9**, 1153-1162, 1988.
- [25] **Yadava K.P., Tyagi B.S., Singh V. N.**, *J. Chem. Biotechnol.* **51**, 47-60, 1991.
- [26] **Huang C.-P., Blankenship D.W.**, *Water Res.*, **18**, 37-46,1984.
- [27] **Reed B.E., Arunachalam S.**, “Use of granuler activated carbon columns for lead removal”, *J. Environ. Eng.*, **120**, 416-436, 1994.

- [28] **Lin T.-F., Wu J.-K.**, *Water Res.*, **35**, 2049-2057, 2000.
- [29] **Chuang C.L., Fan M., Xu M., Brown R.C., Sung S.**, Saha B., Huang C.P., “Adsorption of arsenic (V) by activated carbon prepared from oat hulls”, *Chemosphere*, **12**, 205-210, 2005.
- [30] **Bilge A., Sevil V.**, “Low-Cost Adsorbents Used In Heavy Metal Contaminated” *Waste water Treatment*, **3**, 305-309, 2005.
- [31] <http://www.mingzhuchina.com/en/index.asp>.
- [32] **Göde, F.**, “Reçinelerle ağır metal adsorpsiyonu ve atık sulara uygulanması”, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **Doktora Tezi**, Konya, 2002.
- [33] <http://www.iski.gov.tr/Web/statik.aspx?KID=1000779>.
- [34] www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit%20TP208.pdf.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Hasan HARMAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Beyşehir-1976

Adres: Velibaba Mah. Sanayi Cad. No:34-1 Pendik-İstanbul

Lisans: İ.T.Ü Metalurji-Malzeme Müh.

Lise: Huğlu End. Mes. Lisesi Tesviye Böl.
