

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



SUYUN SERTLİĞİNİN SİTRİK ASİTLE MODİFİYE
EDİLMİŞ BADEM KABUĞU KULLANILARAK
GİDERİLMESİ

Elif ÇİÇEK DÜLEK

Yüksek Lisans Tezi
Anabilim Dalı: Biyomühendislik Bölümü
Danışman: Doç. Dr. Nazmi GÜR

EYLÜL-2017

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SUYUN SERTLİĞİNİN SİTRİK ASİTLE MODİFİYE EDİLMİŞ BADEM
KABUĞU KULLANILARAK GİDERİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Elif Çiçek DÜLEK
121132105

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Eylül 2017

Tezin Savunulduğu Tarih :

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nazmi GÜR

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. H. Soner ALTUNDOĞAN

Yrd. Doç. Dr. Hakan YOĞURTÇU



EYLÜL-2017

ÖNSÖZ

Öncelikle tez konusunu seçerken isteklerimi göz önünde bulundurup bana yardımcı olan, engin bilgi, birikim ve tecrübelerini benimle paylaşan, tez çalışmam boyunca bana destek olan sayın tez danışmanım Doç. Dr. Nazmi GÜR hocama teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam sırasında, kıymetli vaktini ve bilgilerini benden esirgemeyen, kendisine her danıştığımda, büyük bir sabır ve ilgiyle bana yol gösteren, gerek deney aşamasında, gerekse sonuçların değerlendirilmesi ve tez yazımı sırasında büyük desteğini gördüğüm Sayın Prof. Dr. H. Soner ALTUNDOĞAN'a teşekkürü bir borç biliyor ve minnetlerimi sunuyorum.

Fırat Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine MF.16.59 nolu projeme verdikleri destekten dolayı teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan aileme ve tez çalışmam boyunca bana destek olan değerli eşime teşekkürlerimi sunarım.

Elif ÇİÇEK DÜLEK

Elazığ-2017

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	X
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1. Sertlik	3
2.2. Sertlik Giderme Yöntemleri	5
2.2.1. Kireç – Soda Yöntemi	5
2.2.2. Sodyum Hidroksit– Soda Yöntemi	8
2.2.3. Sodyum Fosfat Yöntemi.....	8
2.2.4. Alüminyum Sülfat ve Şap Yöntemi	9
2.2.5. Damıtma Yöntemi	9
2.2.6. Kaynatarak Sertlik Giderme Yöntemi.....	9
2.2.7. Havalandırma Yöntemi	10
2.2.6. Ters Osmoz Yöntemi	11
2.2.7. İyon Değişimi	12
3. İYON DEĞİŞTİRİCİLER HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	14
3.1. İyon Değiştirici Tipleri.....	16
3.1.1. Katyon Değiştiriciler	17
3.1.2. Anyon Değiştiriciler	20
3.1.3. İnorganik İyon Değiştiriciler	21
3.1.4. Organik İyon Değiştiriciler	22
3.2. İyon Değişiminin Seçimliliği	22
3.3. İyon Değiştirme Kapasitesi	23
3.4. İyon Değişim İşlemlerinde Uygulanan Prosesler.....	24
3.5. İyon Değişimi Tekniklerin Uygulanması	24

3.5.1. Yumuşatma.....	24
3.5.2. Demineralizasyon.....	25
3.5.3. Dealkalizasyon	26
3.6. İyon Değişiminin Uygulama Alanları	27
3.7. Lignoselülozik Materyalleri Kullanarak İyon Değiştirici Elde Edilmesine İlişkin Literatür Özeti	29
4. MATERYAL VE METOT	38
4.1. Badem Kabuğunun Temini ve Deneylere Hazırlanması	38
4.1.1. Badem Kabuğunun Modifikasyonu	38
4.1.2. Sodyum Hidroksit Çözeltisiyle Etkileştirme (Saponifikasyon) İşlemi	38
4.1.3. Sitrik Asit İle Modifikasyon.....	39
4.2. Deneylerde Kullanılan Su Örnekleri	41
4.3. Deneysel Çalışma.....	41
4.3.1. Standart Sertlik Giderme Deneyleri	41
4.3.2. Sürekli Sistemde Sertlik Giderme Deneyleri	41
4.4. Karakterizasyon Testleri	43
4.4.1. Biyokütle Kimyasal Analizleri.....	43
4.4.2. pH Tayini.....	44
4.4.3. Şişme Kapasitesi Tayini	44
4.4.4. Su Tutma Kapasitesi Tayini	44
4.4.5. Yığın Yoğunluğu Tayini	45
4.4.6. Suda ve Asitte Çözünürlük Testleri	45
4.4.7. Metilen Mavisi Sorpsiyon Testleri.....	45
4.5. Kimyasal Analizler.....	46
4.5.1. Toplam Sertlik Tayini	46
4.5.2. Kalsiyum ve Magnezyum Sertliği Tayini	47
5. BULGULAR	48
5.1. Standart Sertlik Giderme Testlerinin Sonuçları	49
5.2. Karakterizasyon Testlerinin Sonuçları	53
5.3. Sürekli Sitemde Sertlik Giderme Çalışmalarının Sonuçları.....	54
5.4. Rejenerasyon Çalışmalarının Sonuçları	59
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	61
7. KAYNAKLAR.....	66

EKLER.....	74
ÖZGEÇMİŞ.....	81



ÖZET

Bu çalışmada, lignoselülozik bir materyal olan badem kabuğu kullanılarak, suyun sertliğinin giderilebilme potansiyelinin ve ayrıca kullanılan biyokütlenin rejenerasyon kabiliyeti araştırılmıştır. Ham, saponifiye ve sitrik asitle modifiye edilmiş örneklerin en uygun boyut fraksiyonları seçilerek, standart sertlik giderme deneyleri, sürekli sistemde sertlik giderme deneyleri, karakterizasyon testleri ve kimyasal analizleri yapılmıştır.

Badem kabuğunun fizikokimyasal açıdan değerli bir materyal olduğu ve modifikasyon işlemlerinin, fizikokimyasal özelliklerini önemli derecede ıslah ettiği açıkça ortadadır. Bu özellik, bir kolon dolgu materyali olarak kullanımı açısından avantaj olarak değerlendirilebilir. Ayrıca sitrik asitle esterleştirme işlemlerinin ardından badem kabuğunun, katyon değiştirme yeteneğinin, önemli miktarlarda arttırdığı görüldü. Sitrik asitle modifiye edilmiş badem kabuğu materyaliyle, kesikli sistemlerde, % 85’lik toplam sertlik giderme verimi elde edilmiştir. Sürekli sistemlerde ise doygun hale gelinceye kadar geçen sürede, birim yatak ağırlığı başına tutulan toplam sertlik miktarı 33,25 mg CaCO₃/g, çıkış suyundaki verim %80’e düşüncüye kadar geçen zamanda ise, birim yatak ağırlığı başına tutulan toplam sertlik miktarı 23,1 mg CaCO₃/g olarak hesaplanmıştır. On kez arka arkaya sertlik giderme-rejenerasyon döngüsü uygulanması neticesinde de, %90’ın üzerinde giderim sağlanırken, her rejenerasyon adımında da %95’in üzerinde bir desorpsiyon verimi elde edildiği görülmüştür.

Nihai bir sonuç olarak, badem kabuğunun sitrik asit kullanılarak, basit işlemlerle modifiye edilmesiyle, sulardan sertlik verici iyonların giderilmesinde, iyi bir iyon değiştirici olarak kullanılabileceği ve ardışık sorpsiyon-rejenerasyon işlemleriyle uzun servis sürelerinde kullanıma uygun olduğu düşünülür.

Anahtar Kelimeler: Badem kabuğu, sitrik asit, su sertliği, iyon değişimi, modifikasyon, magnezyum, kalsiyum.

SUMMARY

Elimination of Water Hardness Using Citric Acid Modified Almond Shell

In this study, the potential of the water hardness to be removed and the regeneration ability of the biomass used are investigated using almond shell, a lignocellulosic material. Standard hardness removal experiments, continuous system hardness removal experiments, characterization tests and chemical analyzes were performed by selecting the most appropriate size fractions of the samples modified with crude, saponified and citric acid.

It is obvious that the almond shell is a physico-chemically valuable material and that the modification process significantly improved its physicochemical properties. This property can be regarded as an advantage in terms of its use as a column filler material. It was also observed that the ability of the almond shell to change the cation, after significant citric acid esterification, increased significantly. With citric acid almond shell material, total hardness removal efficiency of 85% was achieved in cut systems. In the continuous systems, the total hardness per unit bed weight was 33,25 mg CaCO_3/g , while the yield in the outlet water was 80%, the total hardness per unit bed weight was 23,1 Mg CaCO_3/g . As a result of applying ten consecutive stiffness-regeneration cycles, it was observed that over 95% of the regeneration steps achieved a desorption efficiency of over 95%.

As a conclusion, it is considered that the almond shell can be used as a good ion exchanger in citric acid, by modifying it with simple processes, in the removal of hardening ions from the water, and in long service times by successive sorption-regeneration processes.

Keywords: Almond peel, citric acid, water hardness, ion exchange, modification, magnesium, calcium.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1. İyon değıştirici reçinelerin sınıflandırılması.....	16
Şekil 3.2. Hidrojen ve sodyum iyonları arasında iyon değışimi	18
Şekil 3.3. Stiren-divilbenzen kopolimer X= iyonojik/fonksiyonel Grup.....	18
Şekil 3.4. Suyun yumuşatılması.....	25
Şekil 3.5. Demineralizasyon çalışma sistemi.....	25
Şekil 3.6. Dealkalizasyon çalışma sistemi	27
Şekil 4.1. Badem kabuğunun modifikasyon ürününün hazırlanmasına ait akım şeması	40
Şekil 4.2. Sürekli deneylerde kullanılan deney sistemi	42
Şekil 5.1. Farklı boyut fraksiyonlarındaki ham badem kabuğu örnekleriyle yapılan kesikli sertlik giderme deneylerinin sonuçları.....	50
Şekil 5.2. Farklı boyut fraksiyonlarındaki NaOH ile saponifiye edilmiş badem kabuğu örnekleriyle yapılan kesikli sertlik giderme deneylerinin sonuçları	50
Şekil 5.3. Farklı boyut fraksiyonlarındaki NaOH ile saponifikasyon sonrası sitrik asitle modifiye edilmiş badem kabuğu örnekleriyle yapılan kesikli sertlik giderme deneylerinin sonuçları	51
Şekil 5.4. Ham badem kabuğu ile sürekli sistemde suyun sertliğinin giderilmesinin araştırıldığı deney sonuçları.....	55
Şekil 5.5. Saponifiye badem kabuğu ile sürekli sistemde suyun sertliğinin giderilmesinin araştırıldığı deney sonuçları	56
Şekil 5.6. Sitrik asit ile modifiye edilmiş badem kabuğu ile sürekli sistemde suyun sertliğinin giderilmesinin araştırıldığı deney sonuçları	57
Şekil 5.8. Ardışık olarak yumuşatma-rejenerasyon işlemleri sırasında elde edilen sertlik giderme verimleri	59
Şekil 5.9. Ardışık olarak yumuşatma-rejenerasyon işlemleri sırasında elde edilen desorpsiyon verimleri	60

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Sertlik birimlerini birbirine dönüştürme	4
Tablo 2.2. Suların Fransız sertlik derecesine göre sınıflandırılması	4
Tablo 2.3. Kalsiyum ve magnezyum tuzlarının çözünürlükleri	5
Tablo 5.1. Çalışmada kullanılan badem kabuğunun kimyasal analiz sonuçları.....	49
Tablo 5.2. Ham, Saponifiye ve Sitrik Asit ile Modifiye Badem Kabuğu Örneklerinin Bazı Fizikokimyasal Özellikleri	53
Ek. 1. Toplam sertlik, kalsiyum sertliği ve alkalinite tayininde kullanılan çözeltilerin hazırlanışı aşağıda verilmiştir:	74
Ek 2. Deney Sonuçlarına Ait Sayısal Değerler.....	75
Ek Tablo 2.1. Farklı boyut fraksiyonlarındaki ham badem kabuğu örnekleriyle yapılan kesikli sertlik giderme deneylerinin sonuçları.....	75
Ek Tablo 2.2. Farklı boyut fraksiyonlarındaki NaOH ile saponifiye edilmiş örnekleriyle yapılan kesikli sertlik giderme deneylerinin sonuçları.	75
Ek Tablo 2.3 Farklı boyut fraksiyonlarındaki NaOH ile saponifikasyon sonrası sitrik asitle modifiye edilmiş badem kabuğu örnekleriyle yapılan kesikli sertlik giderme deneylerinin sonuçları.	76
Ek Tablo 2.4. Metilen mavisi sorpsiyon testleri	76
Ek Tablo 2.5 İşlem görmemiş badem kabuğu ile yapılan sertlik giderme çalışmaları	77
Ek Tablo 2.6 NaOH ile işlem görmüş badem kabuğu ile yapılan sertlik giderme çalışmaları	77
Ek Tablo 2.7 Sitrik Asit ile işlem görmüş badem kabuğu ile yapılan sertlik giderme çalışmaları	78
Ek Tablo 2.8 Sitrik asit ile modifiye edilmiş badem kabuğu ile sürekli sistemde sertlik giderme sırasında yatak hacmi sayısına bağlı olarak toplam sertlik giderme veriminin değişimi	79
Ek Tablo 2.9 Ardışık olarak yumuşatma-rejenerasyon işlemleri sırasında elde edilen sertlik giderme verimleri	80
Ek Tablo 2.10 Ardışık olarak yumuşatma-rejenerasyon işlemleri sırasında elde edilen desorpsiyon verimleri	80

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

C_e	: Denge durumundaki metilen mavisi konsantrasyonu (mg/L)
q_e	: Dengedeki birim adsorbent ağırlığı başına tutulan metilen mavisi miktarı (mg/g)
q_{max}	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
b	: Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit (L/mg)
q_{max}	: Maksimum sorpsiyon kapasitesi
S_{MM}	: Metilen mavisi spesifik yüzey alanı (m ² /g)
α_{MM}	: Bir metilen mavisi molekülünün kapladığı alan (1,292x10 ⁻¹⁸ m ²)
N	: Avagadro sayısı (6,02x10 ²³)
M_{MM}	: Metilen mavisinin molekül ağırlığı (319,9 g/gmol)
BK	: Ham badem kabuğu örnekleri
SBK	: NaOH ile saponifiye edilmiş badem kabuğu örnekleri
MBK	: NaOH ile saponifikasyon sonrası sitrik asitle modifiye edilmiş badem kabuğu örnekleri

1. GİRİŞ

Tüm canlılar için, vazgeçilmez hayat kaynağı olan su, neredeyse tüm yaşam alanlarımızda gereklidir. Suyun kullanılacağı alana göre, kullanılacak suyun mineralojik içeriği önem teşkil etmektedir. İçerisinde bol miktarda kalsiyum ve magnezyum iyonlarını bulunduran, sert diye adlandırılan sular, birçok noktada istenmeyen sonuçlar doğuracağı için laboratuvarlarda, kimya sanayisinde, bazı imalat kollarında ve çeşitli alanlarda tercih edilmezler. Bunların dışında dokuma sanayisinden, cilt güzelliği ve saç bakımına kadar da birçok alanlarda olumsuz etkileri vardır. Mesela endüstriyel alanda sert suları kullanacak olursak, sistemlerde kazan taşı oluşmasına sebep olarak boruların tıkanması, yalıtım masraflarının ve elektrik ile yakıt tüketiminin artması, cihazların çabuk bozulması gibi birçok soruna yol açar. Sert sular, sağlığa doğrudan zararlı olmasa bile yemek pişirmeye ve içmeye de elverişli değildir. Ürün kalitesinin bozulmasına, istenmeyen bir tat oluşmasına ve lezzetinde azalmaya sebebiyet verebilir. Ayrıca bu nitelikteki su, çamaşır yıkamada kullanılırsa, çok sabun sarfına neden olacağı gibi çamaşırların, fayansların, bardakların, camların, tabakların lekelenmesine ve buğulu görünmesine de neden olur. Bu yüzden, suların içinde çözünmüş halde bulunan kalsiyum ve magnezyum tuzlarından kaynaklanan sertlik, suyun içme, endüstri ve hizmet alanında kullanımı için önemli bir kalite özelliği olmuştur. Bu yüzden sert sular, sertlikleri giderilerek kullanılırlar.

Sulardan sertlik giderme ile ilgili birçok yöntem bulunmaktadır. Kireç-soda yöntemi, sodyum hidroksit-soda yöntemi, sodyum fosfat yöntemi, alüminyum sülfat ve şap yöntemi, damıtma yöntemi, kaynatarak sertliği giderme yöntemi, havalandırma yöntemi, ters osmoz yöntemi, iyon değişimi yöntemi gibi... Bu yöntemlerden iyon değişimi yöntemi ile sertliği giderme diğer yöntemlere kıyasla etkin giderim yapabilmesinin yanı sıra, düşük maliyete sahip olması (Marshall vd., 2001-a; Marshall vd., 2001-b), sentetik reçineler gibi kanserojen etki içermemesi (Altundoğan vd., 2016), kolay bir metot olması ve yeniden kullanılabilir hale dönüştürülmesinin basit işlemlerle sağlanabilmesi (Kocasoy, 1991) gibi özelliklerden dolayı avantajlıdır. Bu nedenlerden dolayı, lignoselülozik içerikli atık ürünler kullanılarak, bir iyon değiştirici eldesine gidilmesi bizde merak uyandırdı.

Bu araştırmada temel amaç, tarımsal atık olan badem kabuklarını kullanarak, badem kabuğunun suyu sertliğinin giderilebilme potansiyelinin ve kullanılan biyokütlenin rejenerasyon kabiliyetinin belirlenmesidir. Bunun için sertlik giderme etkinliğini artırmak

üzere badem kabuğunun önce sodyum hidroksitle ön etkileştirilmesini takiben, bir sitrik asit modifikasyonuna tabi tutulmasıyla elde edilen ürünün sertlik giderme potansiyelinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca sertlik gidermeyi takiben, kullanılmış materyalin basit bir asit rejenerasyonu ile rejenere edilerek tekrar kullanılabilirliği imkanları da araştırılacaktır. Bu amaçla, soya fasulyesi, yer fıstığı kabuğu, mısır koçanı, çam kozalağı, şeker pancarı küspesi gibi lignoselülozik tarımsal atıklar kullanılarak, katyon değiştirici reçineler hazırlanmasında kullanılan modifikasyon şartları badem kabuğuna uygulanacaktır (Marshall vd., 2001-a; Marshall vd., 2001-b; Chamrathy vd., 2001; Vaughan vd., 2001; Altundoğan vd., 2016; Arslanoğlu, 2008). Elde edilen modifiye badem kabuğu örnekleri ve badem kabuklarının ham ve saponifiye edilmiş örnekleri kullanılarak, sert sulardan kalsiyum ve magnezyum iyonlarını giderme ve rejenerasyon kabiliyeti belirleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Tezin genel bilgi bölümünde, önce sertlik terimi hakkında kısa bir bilgi verilmektedir. Konunun esasını teşkil eden, sulara sertlik veren iyonların giderilmesine ilişkin eskiden, son teknolojiye kadar denenmiş metotlar özetlenmiştir. Daha sonra da çalışmamızda kullanılacak metot hakkında detaylı bilgilendirme yapılmıştır. Bunları takiben konuyla ilgili literatürün özeti verilmiştir. Materyal ve metot bölümünde badem kabuğunun temini ve hazırlanması, çalışma metodolojisi ve kullanılan analitik yöntemler sunulmuştur. Deney sonuçlarının verildiği bölümde ise elde edilen bulgular verilir, tartışılmıştır.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Sertlik

Su sertliği, suda bulunan polivalan iyonların sayısını ve özellikle kalsiyum ve magnezyum muhtevasını belirlemek için kullanılan bir terimdir. Suyu sertliği veren en önemli iyon Ca^{2+} iyonudur. Sularda çeşitli anyon ve katyon iyonları bulunur fakat her iyon, suda sertlik oluşturmaz. Esas itibariyle sertlik, kalsiyum ve magnezyum iyonlarından oluşur. Demir, mangan, çinko, kurşun, stronsiyum gibi iyonlar da suda sertlik oluştur fakat dikkate alınacak miktarda sularda bulunmadıkları için önem taşımazlar. Sudaki katyonlar: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , H^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , anyonlar: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ... vb. gibidir (Muslu, 2008).

Doğal sularda Ca^{2+} iyonu miktarı genellikle 2-200 mg/L arasındayken, Mg^{2+} iyonu ise 10-50 mg/L arasında bulunur. Tatlı sularda da miktar olarak kalsiyum ve sodyum iyonlarından sonra magnezyum iyonu bulunur, ancak deniz suyunda magnezyum iyonu kalsiyumdan çok daha fazla miktarda bulunur. Deniz sularının acı olması, içindeki magnezyumdan kaynaklanır ve bol magnezyumlu sular ishale sebep olurlar. Yağmur sularında kalsiyum sertliği 42 ppm, magnezyum sertliği 1 ppm' dir. Kar sularında ise kalsiyum sertliği 14 ppm, magnezyum sertliği ise 4 ppm' dir. Yer altı suları ise yüzeysel sulara nispeten daha fazla sertlik içerir. Çünkü kalsiyum ve magnezyum iyonlarının yanı sıra sertliğe sebep olan demir ve mangan iyonlarını da fazla miktarda içerirler (Eroğlu, 2008).

Kalsiyum ve magnezyumun bikarbonatlarından dolayı oluşan sertliğe karbonat sertliği denir. Bu sertlik, su ısıtılınca karbondioksitin uzaklaştırılmasıyla karbonat olarak çöker, böylece sertlik giderilmiş olur. Bu yüzden bu sertlik “karbonat sertliği” veya “geçici sertlik” olarak adlandırılır. Isıtılmayla geçmeyen, karbonatlardan oluşmayan sertliğe ise “karbonat olmayan sertlik” veya “kalıcı sertlik” denir. Kalıcı sertlik ile geçici sertliğin toplamı “toplam sertliği” verir (Ergene, 1972). Pratikte, normal pH düzeylerinde bikarbonatların alkaliniteyi oluşturduğu varsayılır. Bu yüzden toplam sertlikle, alkalinitenin kıyaslanmasıyla sudaki kalıcı ve geçici sertlik hesaplanabilir. Toplam sertlikle, alkalinite değerleri birbirlerine eşit ise sertliğin sadece geçici sertlik olduğu

anlaşılır. Toplam sertlik, alkaliniteden büyük ise, toplam sertlikten alkalinite miktarı yani geçici sertlik miktarı çıkartılırsa, kalıcı sertlik miktarı bulunur (Muslu, 2008).

Suların sertliği, Alman (AS°), Fransız (FS°), İngiliz sertlik derecesi (IS°) ve ppm gibi çeşitli birimlerle tanımlanıyor. Birimler tablo 2.1’de gösterilmiştir. Genellikle, hesaplamalarda kolaylık olması için miliekivalent/L ya da mg/L CaCO₃ cinsinden hesaplamalar yapılır. Ülkemizde en çok Fransız sertlik derecesi ile Alman sertlik derecesi kullanılmaktadır (Mo1t, 1978). Suların Fransız sertlik derecesine göre sınıflandırılması, tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Sertlik birimlerini birbirine dönüştürme (Yalçın, 2010)

Sertlik birimleri	Mek/L	AS°	FS°	IS°	ppm CaCO ₃
Mek/L	1	2,8	5	3,5	50
AS°	0,357	1	1,79	1,25	17,9
FS°	0,2	0,56	1	0,7	10
IS°	2,286	0,80	1,43	1	14,3
ppm CaCO ₃	0,002	0,056	0,1	0,07	1

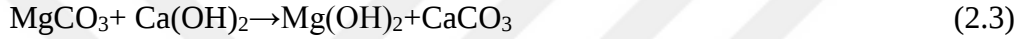
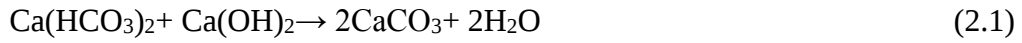
Tablo 2.2. Suların Fransız sertlik derecesine göre sınıflandırılması (Yalçın, 2010)

Fr	Sertlik derecesi
0-5 Fr	çok yumuşak su
5-10 Fr	yumuşak
10-20 Fr	orta sertlikte su
20-30 Fr	sert su
>30 Fr	çok sert su

2.2. Sertlik Giderme Yöntemleri

2.2.1. Kireç – Soda Yöntemi

Bu metot, suya sertlik veren maddelerin çökertilmesi esasına dayanır. Sertliğe neden olan Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonları, suda az miktarda çözünen $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$ tuzları şekline dönüştürülerek, sulardan giderilir. Bunun için sönmüş kireç ($Ca(OH)_2$) ve soda (Na_2CO_3) kullanılır (Güler ve Çobanoğlu, 1997). Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Kalsiyum karbonat suda çökebildiğinden dolayı, kalsiyumu çöktürmek için stokiometrik miktarda kireç yeterli olur. Fakat magnezyum karbonat suda tam çökmez. Bu yüzden fazla miktarda kireç katılarak, magnezyum hidroksit şeklinde çökertilir. Bu sebepten dolayı tuz miktarı çok artıracığı için, dikkatli kullanmak gerekir. Tuzların suda çözünme dereceleri tablo 2.3’de verilmiştir.

Tablo 2.3. Kalsiyum ve magnezyum tuzlarının çözünürlükleri (Yalçın, 2010)

Tuz cinsi	Çözünürlük, mg $CaCO_3$
Kalsiyum karbonat	15
Kalsiyum hidroksit	2390
Kalsiyum sülfat	1290
Magnezyum bikarbonat	37100
Magnezyum karbonat	101

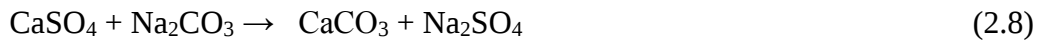
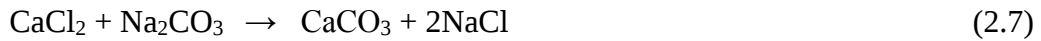
Kalsiyum karbonat ve magnezyum hidroksit çökmeye çok küçük tanecikler halinde başladığı için uzun zaman sonra çökmelerini tamamlarlar. Bu olayı hızlandırmak için sıcak kireç-soda yöntemi kullanılabilir. Çünkü sıcaklığın artırılması, tepkimeyi hızlandırır. Ya da koagülant kullanılarak soğuk kireç-soda yöntemine katkıda bulunulabilir. Organik polimerler, (III) değerlikli demir ve alüminyum bileşikleri koagülant olarak kullanılabilirler. Demir (III) klorür, demir (III) sülfat, alum, sodyum alüminat örnek verilebilir. Bu metodun kullanılması bazı organik maddelerin uzaklaşması, Fe' nin giderilmesi, Hg, Pb, Zn gibi eser elementlerin de giderilmesine ve bakteriyolojik etkiye de katkıda bulunur (Tunalı ve Özkar, 2005).

Soğuk Kireç – Soda Yöntemi

Suyun geçici sertliği kireç ile giderilirken, kalıcı sertliği ise soda ile giderilir. Kireç, bikarbonat iyonları ile birleşerek karbonat oluşturur. Magnezyum bikarbonat bileşiği, fazla kireç katılarak pH 10,8 üzerine ulaşınca, magnezyum hidroksit bileşiği şekline geçer (denklem 2.3). Bu şekilde farklı magnezyum tuzları da magnezyum hidroksit bileşiğine dönüştürülebilir (denklem 2.4 ve 2.5). Zayıf asit anhidriti de kireçle reaksiyona girerek kalsiyum karbonat halinde çöker (denklem 2.6). Oluşan fazla kireç ise, karbondioksit verilerek giderilebilir.



Soda, kalsiyum iyonlarıyla birleşerek kalsiyum karbonat şeklinde çöker. Kullanılacak soda miktarı, kalıcı sertlik göz önüne alınarak tayin edilir. Aşağıdaki reaksiyonlar örnek verilebilir.



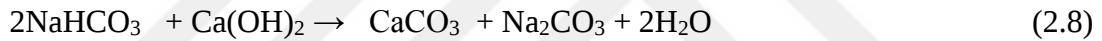
Kireç-soda yöntemiyle sertlik sıfırlanmaz. Çünkü magnezyum hidroksit ve kalsiyum karbonat suda az miktarda da olsa çözünürler. Kireçte çok fazla kullanılacak olursa, su

aşırı doymuş hale geçer. Doygun su ise sistemde daha sonradan çökelmelerini tamamlayıp, yer yer istenmeyen çökelti oluşmasına sebep verir (Muslu, 2008).

Sıcak Kireç – Soda Yöntemi

Soğuk kireç–soda yönteminden farklı olarak koagülant yerine, sıcaklık kullanılır ve sertlik daha rahatlıkla giderilebilir. Sertlik gidermenin yanında istenmeyen gazlar, silis ve bulanıklığın azaltılmasına da yardımcı olur. Geçici sertliğin bir kısmı da sıcaklıktan dolayı, giderilmiş olur. Isıtma işlemi buhar ile yapılır. Su içinde fazla bikarbonat iyonunun açığa çıkması da, soda kullanımının azaltılmasını sağlar (Muslu, 2008).

Kireç ve soda miktarı hesaplamalarında alkalinite ile geçici ve kalıcı sertlik oranları dikkate alınmalı. Sudaki alkalinite oranı geçici sertliğe eşit veya küçük ise, bikarbonat iyonları geçici sertlik şeklinde demektir ama toplam sertlikten fazla ise NaHCO_3 'ın da su içinde olduğu düşünülür. Geçici sertlik denklem 2.1 ve 2.2'ye göre hesaplanır. İkinci durumun hesaplanması için ise denklem 2.8 kullanılır.



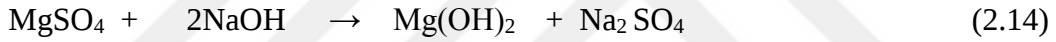
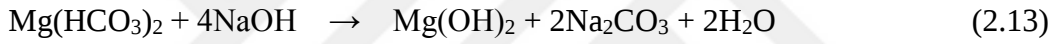
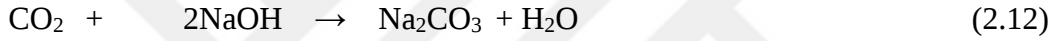
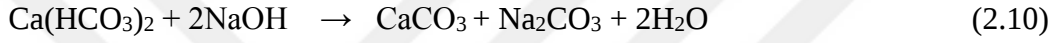
Alkalinite kalsiyum sertliğinden büyük ise, magnezyum sertliği bikarbonat şeklindedir eğer küçük ise magnezyum iyonlarının kalıcı sertlik şeklinde olduğu anlaşılır. Birinci durumda denklem 2.3'e göre, ikinci durum ise denklem 2.4'e göre kireç miktarı hesabı yapılır. Fakat magnezyum sertliği için bu stokiyometrik hesaplardan fazla kireç katılır. Fazla kirecin giderilmesi için soda ile reaksiyona sokulur, denklem 2.9'daki gibi. Alkalinite toplam sertlik büyük ise denklem 2.8'e göre stokiyometrik hesap yapılır. Bu tarz sularda kalıcı sertlik bulunmaz. Sodaya bu yüzden ihtiyaç yoktur ama magnezyum sertliği giderimi için kullanılan fazla kireci gidermek için kullanılır.



Bu metot tek kademeli veya iki kademeli olarak yapılır. Tek kademeli sistemde kireç ve soda birlikte kullanılarak çökeltilir. Sonra rekarbonizasyon yapılır. İki kademeli sistemde önce aşırı kireçleme arkasından rekarbonizasyon yapılır ve daha sonra soda ilavesi yapıp yeniden rekarbonizasyon yapılır (Karpuzcu, 1991) .

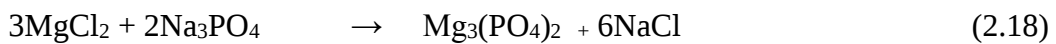
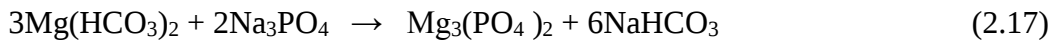
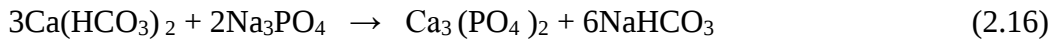
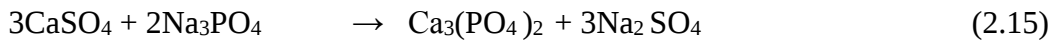
2.2.2. Sodyum Hidroksit– Soda Yöntemi

Sodyum hidroksitin, karbonat iyonları ile tepkimesi sonucu sodyum karbonat oluşur ve kalıcı sertliğin, kalsiyum karbonat olarak çökertilmesini sağlar. Bu yöntemle kalıcı sertlik ve karbon sertliği giderebilir. Tepkime sonucunda soda açığa çıkar ve işlemlerde kullanılabilir. Bu miktar yeterli olmazsa dışarıdan soda eklemesi yapılır. Ayrıca karbondioksit giderimi de yapılabilir (Muslu, 2008). Bu yöntem çamur oluşumu azalttığı için kolaylık sağlar. Kireç–soda yöntemine göre pahalı olduğu için pek tercih edilmez fakat kireç–soda metodu geçici sertlik ile kalıcı sertlik eşit olması halinde sertliği gidermede işe yaramaz (Ergene, 1972). Oluşabilecek bazı reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



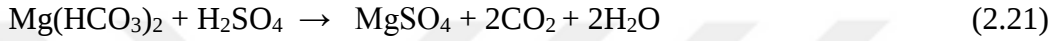
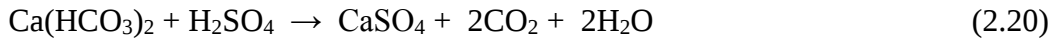
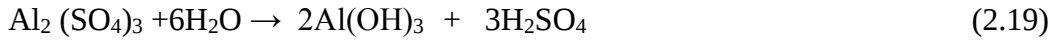
2.2.3. Sodyum Fosfat Yöntemi

Sertliğe sebep olan Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonları, suda en az çözünen $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ şeklinde çökertilmesi esasına dayanır. Kireç–soda yönteminde olduğu gibi karbonat halinde değil, tersiyer fosfat halinde çökertilir. Fosfat fiyatlarının yüksek olmasından dolayı, sertlik önce diğer yöntemlerle azaltılıp daha sonra sodyum fosfat yönteminin kullanılması daha doğru olacaktır (Koçak, 2011). Oluşabilecek reaksiyonlardan bazıları aşağıdaki gibidir:



2.2.4. Alüminyum Sülfat ve Şap Yöntemi

Sertliğe sebep olan Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarının, sülfat tuzu halinde çökertilmesi esasına dayanır. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ veya $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ suda hidrolize uğrayarak sülfürik asiti oluşturur (denklem 2.19). Sülfürik asit de, bikarbonat iyonlarını sülfat tuzları şeklinde çöktürerek geçici sertliği giderir (denklem 2.20 ve 2.21). Bu esnada bulanıklık veren maddeler de çöker. Karbondioksit ise gaz emicilerle giderilebilir (URL-1, 2014).

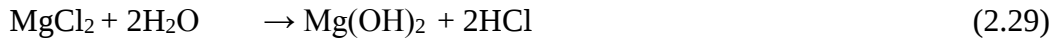
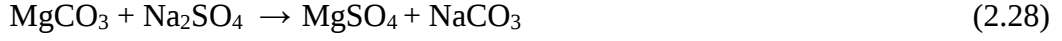
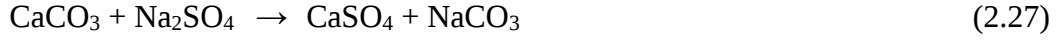
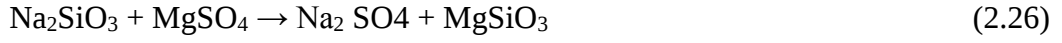


2.2.5. Damıtma Yöntemi

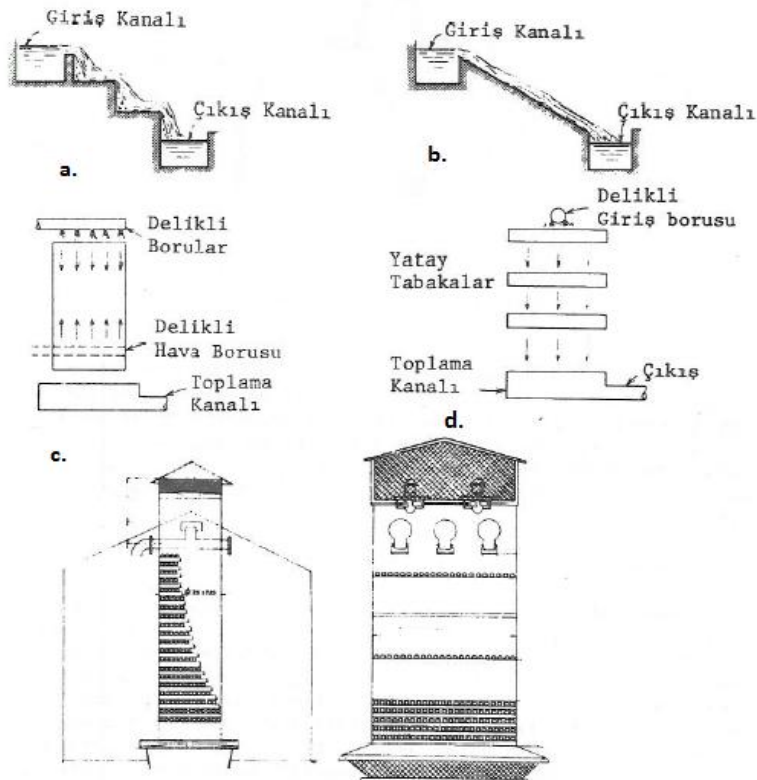
Suyun, içerisinde bulunan tuzların tamamından ayrılması halidir. Bu yöntemde izlenilen yol, suyu önce buharlaştırarak tuzlarından ayırdıktan sonra, su buharını soğutulup yoğunlaştırılarak, tekrar sıvı hale getirilmesidir. Böylelikle saf su elde edilir. Bu yöntem için çeşitli damıtma cihazları yapılmıştır. Pahalı bir yöntem olduğu için ya çok yumuşak su ya da saf su gerektiğinde bu yöntem uygulanır (URL-2, 2012).

2.2.6. Kaynatarak Sertlik Giderme Yöntemi

Sertliği bikarbonat sertliğinden kaynaklanan sular, kaynatılarak sertlik derecesi düşürülebilir. Basınç altında kaynatılması sırasında $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üstünde, bazı değişikliklere uğrarlar. Sert su kaynatıldığında yapısındaki iyonlar tuza dönüşür ve kabın dibine çöker. Bikarbonatlar, karbonat halinde çöklerler. Magnezyum karbonat tuzu da, ısıнын etkisinde bozulur ve hidrolize uğrayarak az çözünen magnezyum hidroksit şekline dönüşür. Isı sayesinde sudaki sodyum silikatlar çözünüp, Ca^{2+} , Mg^{2+} iyonlarıyla reaksiyona girip, silikat şeklinde çökler. Karbonatlar ise sodyum sülfatlar ile reaksiyona girer ve sertlik veren iyonlar sülfat tuzları şeklinde çöklerler. Ayrıca magnezyum tuzları da sıcaklıktan bozularak, magnezyum hidroksit şeklinde çökler (Muslu, 2008). Su kaynatılınca oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



2.2.7. Havalandırma Yöntemi



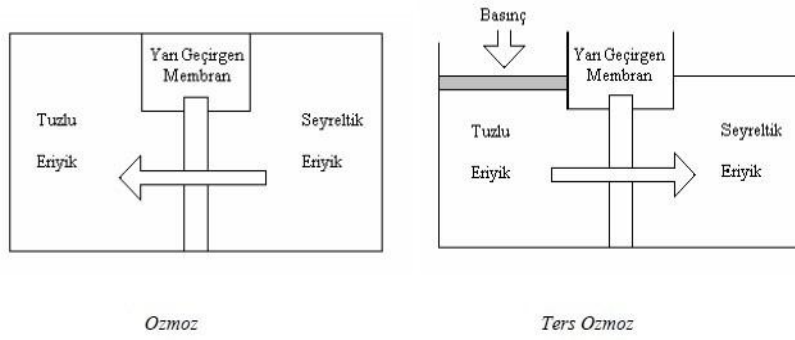
Şekil 2.1. Havalandırıcılar a) Kademeli b) Eğik düzlem c, d) Düşümlü havalandırıcılar (Eroğlu, 2008)

Havalandırma yöntemi, oksijen ve klorun kazandırılması, karbondioksit ve metanın giderilmesi gibi istenilen gazların suya verilmesini veya istenilen gazların sulardan giderilmesini sağlar. Suda erimiş halde bulunan bikarbonatların CO₂'i uçurulunca, suda erimeyen bikarbonat tuzları çöktürülerek, su yumuşatılmış olur. CO₂'in suda çözünürlüğü düşük olduğu için havalandırma metodu etkili olur. Yer altı sularında CO₂ miktarı fazla olduğu için bu yöntem yer altı sularının yumuşatılmasında sıklıkla kullanılır (Ergene, 1972; URL-2, 2012). Bazı havalandırıcı tipleri şekil 2.1'de gösterildiği gibidir.

2.2.6. Ters Osmoz Yöntemi

Doğadaki ozmotik dengenin tersi yönünde çalışması esasına dayanır. Osmoz suyun az yoğun ortamdan çok yoğun ortama Emilme sürecidir. Yoğun çözelti tarafına osmotik basınçtan daha yüksek bir basınç verilirse, işlem tersine döner (Şekil 2.2). Ortada yarı geçirgen yapıya sahip, sertlik giderime amaçlı üretilmiş, özel membranlar kullanılır. Sert su yüksek basınç verilerek bu membranlardan geçirildikten sonra, geçen taraftaki su, saf olarak çıkar. Karşıya geçmeden kalan yüksek konsantrasyondaki su ise, dışarıya atılır. Doğal ve fiziksel bir yöntemdir. Isı ve kimyasal kullanılmadan yapılır. Fakat suyun sıcaklığı 15–18 °C'nin üstüne çıktığı zaman sudaki mikrobiyolojik madde miktarı artacağı için bu sıcaklık aralığına dikkat edilmelidir (URL-3, 2005). Sertlik veren iyonları tutabilmek için çeşitli süzgeçler üretilmiştir. Bunlar suyun sertliğini azaltmada kullanılabilir. Bunların geneli farklı mineral içerikli, inorganik madde esaslı yapılmış süzgeç çeşitleridir (Boysan ve Şengörür, 2009). Ters osmoz yönteminde kullanılan süzgeç çeşitleri aşağıda sıralanmıştır:

- a. Plastik süzgeçler
- b. Ayaklı amyanlı süzgeç
- c. Şeitz (şamdan) süzgeç,
- d. Berkefield (nehir ve göllerde kullanılan süzgeç):
- e. Chamberlein süzgeci



Şekil 2.2. Osmos ve Ters Osmos Sistemleri (URL-3, 2005)

2.2.7. İyon Değişimi

Bu yöntem, sertlik giderme yöntemleri arasında en yaygın ve pratik olan yöntemlerdendir. Yüksek arıtım sağlamasının yanında, ekonomik de bir yöntemdir. İstenilen derece yumuşak su elde etmemizi sağlar. Suya sertlik veren iyonların, suda sertliğe sebep olmayacak iyonlarla yer değiştirmesi esasına dayanır. Yani kendi bünyesindeki iyonlarla, sudaki iyonların stokiyometrik olarak değişmesi olayıdır. Bu sırada, iyon dengesinde değişim olmaz. Çeşitli organik veya inorganik iyon değiştiriciler kullanılarak bu işlem yapılabilir. Bunlar, bünyelerinde değişebilen anyon veya katyon taşıyan değiştiricilerdir. Sudan etkilenip çözünmezler. Bu reaksiyonlar, tersinir işlemlerdir. İstenilen derece yumuşak su elde etmemize olanak sağlar (Muslu, 2008).

Sert su, daha önceden hazırlanılmış iyon değiştirici ile dolu kolonun içerisinde, belirli bir hızda geçirilir. Bu esnada katı iyon değiştiricideki iyonlarla sudaki iyonlar karşılıklı olarak değişir. İyon değiştirici karşıt iyonlarla doldukça, değiştirme kapasitesi azalır ve son bulur. Bu son noktayı beklemeden, kırılma noktasına (breakthrough point) geldiği zaman, sistemin rejenere edilmesi gerekir. Yalnız rejenerasyondan önce, kolonun içerisinde biriken kirleticileri ve gaz kabarcıklarını giderebilmek için geri yıkama işleminin yapılması gerekir. Yoksa kanallaşmaya sebep verebilir. Sert suyun giriş yönüne ters yönde sistemde yıkama yapılır. Rejenere sıvısı da bazı zamanlarda ters yönden verilerek, az rejenerasyon sıvısının kullanılmasını sağlar. Rejenerasyon sıvısı, reçine ile ilk bulunduğu yerde daha fazla değiştirici konsantrasyonuna sahip olduğu için az miktarda iyon kaçağı oluştururken, aşağılara doğru gidildikçe bu yoğunluk ve değişim azalacağı için daha fazla iyon kaçağı oluşur. Bunun önüne geçebilmek için ya ters akım uygulanır ya da rejenerasyon sıvısı fazla miktarda kullanılır. Bu işlemden sonra kalan fazla miktardaki

rejeneratı gidermek için, yıkıma işlemi yapılır. Böylece, bu iyon değiştiriciler defalarca kullanılabilirler. Bu da, metodun ekonomik yönden hesaplı olmasını sağlar (Orhun, 2007; Ergene, 1972). Bu metotla ilgili detaylı bilgi bölüm 3’de verilmiştir.



3. İYON DEĞİŞTİRİCİLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

Bu yöntem ilk olarak, 1850 yılında H.S.M. Thompson ve J.T. Way tarafından keşfedilmiştir. Yaptıkları çalışmada, topraktaki amonyak ile magnezyum ve kalsiyum iyonlarının yer değiştirebildiğini bulmuşlardır (Thompson, 1850; Way, 1850). Yapılan bu çalışmaların ışığında yapılan başka bir çalışmada, amonyum sülfatlı kumlu kilin üzerinden su geçirildikten sonra, ortamda geriye alçının kaldığı görülmüştür. Bu çalışmalardan sonra, bu olayların kimyasal bir süreç ve tersinir reaksiyon oldukları görülmüştür (Orhun, 2007). Daha sonra, ilk sentetik iyon değiştiriciler hazırlanmıştır ve 1935 yılından sonra sentetik reçineler geliştirilmeye başlanmıştır (Adams ve Holmes, 1935).

İyon değişimi bir katı faz ile bir sıvı faz arasında gerçekleşir. Sıvı fazındaki iyonlarla, katı fazdaki iyonların karşılıklı olarak, eş miktarlarda, denge kuruluncaya kadar yer değiştirir. Bu reaksiyonlar, istisnai durumlar dışında, tersiyer reaksiyonlardır. Tüm bu olaylar gerçekleşirken, fiziksel ve kimyasal değişim meydana gelmez. Çözeltinin iyon yükü sabit kalır, sadece iyonun yükü değişebilir (Yalçın, 2010).

İyon değiştiriciler, değişebilir fonksiyonel gruplar taşıyan maddelerdir. Bu değiştirici maddelerin yapısı üç boyutlu hidrokarbon ağından oluşur ve hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik, iyonlaşabilen gruplar barındırırlar bu yüzden kolayca değişim yapabilirler. Organik çözücülerde çözünmezler (Levenspid, 1972; Cortina vd., 2003). Doğadaki bazı maddeler, iyon değiştirme özelliğine sahiptir. Ya da bir takım işlemlerden sonra, iyon değiştirme özelliğine kavuşabilirler. Toprak, kum, kömür, algler, metal oksitler, lignin, aktif karbon, kayalar, protein, selüloz, karbon, basit balçık ve birçok mineral gibi maddeler, bunlara örnek verilebilirler (Kırsıoğlu, 1999).

İyon değiştirici reçinelerden beklenen başlıca özellikler şunlardır (Simon, 1991; Tchobanoglous vd., 2003):

- Çözünmez olmaları,
- Maksimum homojenitede olmaları,
- Granül forma sahip olabilmeleri,
- Perkoloasyon sırasında, yük kaybı nedeni ile boyutlarının ve homojenliğinin bozulmaması,
- Yüksek değiştirme kapasitesi,
- Sudan etkilenmemeleri,

- Rejenerasyon için az miktarda maddeye ihtiyaç duyulması,
- Bulunma ve üretiminin kolay olması,
- Bulanıklık ve yabancı maddelerden etkilenmemesi,
- Malzeme dokusunun süngerimsi olması ve hidrate olmuş H, Na, K, Ca, Mg, OH, Cl, NO₃, SO₄ gibi iyonların kolayca girip çıkmasına imkân vermesi,
- Aktif grupların (değişecek iyonların bulunduğu kısımların) iyonik olması,
- Hidrolik tasarımın gerektirdiği sabit bir tane boyutuna sahip olması,
- Isıl kararlılık.

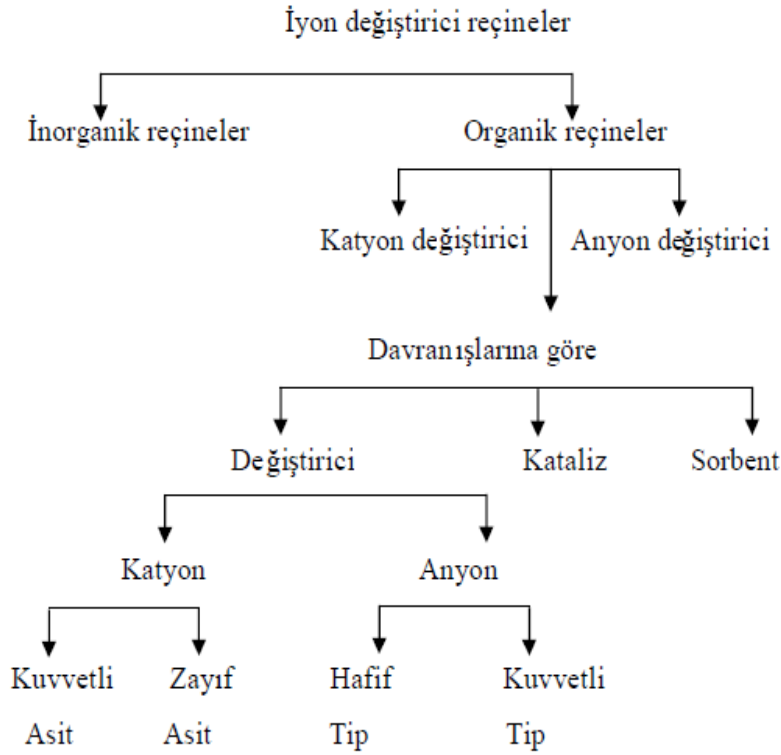
Ozon, klor gibi bazı maddeler ve çok fazla çözünmüş gaz varsa, reçinenin aktivitesi bozulabilir. İyon değiştiricinin de sadece iyonları tutmasını istediğimiz için, süspanse maddeler, kolloidler ve yağlı maddelerin kolonlardan geçirilmemesi gerekir. Aksi takdirde, etrafi istenmeyen maddeler sarıp, iyon değişiminin engellenmesine veya değişim kapasitesinin düşmesine sebep olur. Bu maddelere kirleticiler adı verilir. Böyle bir durumun söz konusu olmaması için, bu çözümlere ön arıtma yapılması gerekir.

İyon değiştiricilerin kirlenmesine neden olan kirleticiler şu şekilde sıralanabilir (Ersoy, 2000);

- Askıda katı maddeler ile kirlenme,
- Organik maddeler ile kirlenme,
- Mikroorganizmalar ile kirlenme,
- Polielektrolitler ile kirlenme,
- Yağ ve gres ile kirlenme,
- Silis ile kirlenme,
- Yosun ve bakteri kirliliği,
- Yükseltgenler ile kirlenme,
- Sertlik kirliliği,
- Sülfür, magnezyum hidroksit, kalsiyum karbonat, baryum sülfat, demir, alüminyum ile kirlenme.

3.1. İyon Değiştirici Tipleri

İyon değiştiricileri, iyon değiştirme özelliği bakımından, katyon değiştiriciler ve anyon değiştiriciler olarak iki grupta, bileşimlerine göre ayıracak olursak, inorganik ve organik iyon değiştiriciler olarak da iki grupta sınıflandırabiliriz (Hanecio, 2002). Şekil 3.1’de sınıflandırma gösterilmiştir. Değişebilir katyonların taşıyıcıları, katyon değiştiriciler, değişebilir anyonların taşıyıcıları, anyon değiştiriciler adını alırlar. Bazı maddeler de hem anyon hem de katyon değişimi yeteneğine sahip olup, amfoterik iyon değiştiriciler adını alır. Amfoterik değiştiriciler, diğer değiştiriciler gibi geniş kullanım alanı bulamamışlardır.

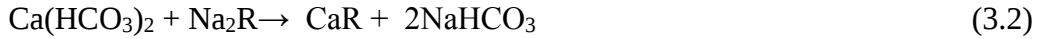


Şekil 3.1. İyon değiştirici reçinelerin sınıflandırılması (Peker vd., 1971)

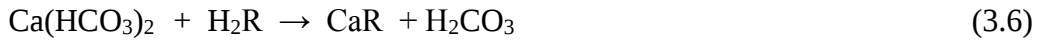
3.1.1. Katyon Değiştiriciler

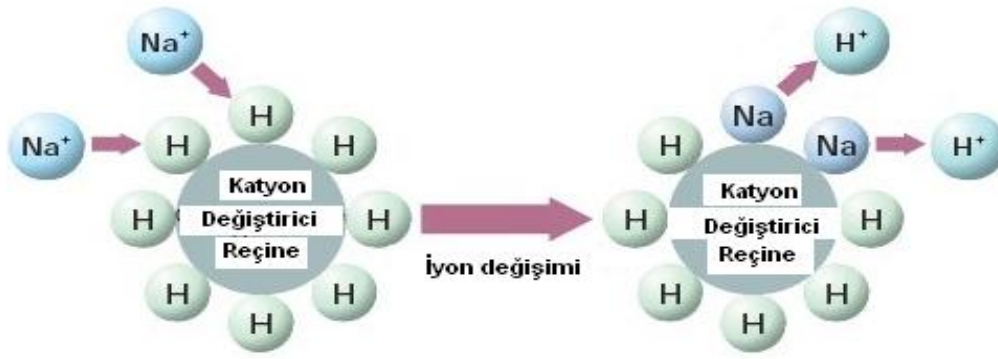
Bu grup üyeleri poröz yapıdadırlar. R-SO₃H (Sülfonik), R-OH (Fenolik), R-COOH (Karboksilik) ve R-PO₃H₂ (Fosforik) gibi fonksiyonel asit gruplarını ihtiva ederler. Burada R, reçinenin şebekesini ve metil grubunu göstermektedir. Pozitif iyon yükü taşırlar. Bünyelerinde bulundurdıkları sodyum iyonu ile su yumuşatmada, hidrojen iyonu ile deiyonizasyon alanında geniş ölçüde kullanılmaktadırlar. Bu alanda ilk başlarda yalnızca zeolitler kullanılırken, daha sonraları sentetik reçineler kullanılmaya başlanmıştır. Sentetik reçine olan stiren kopolimerleri ve fenol reçinelerin yerlerini, yeni nesil yüksek kapasiteli stiren sodyum iyon değiştiricilere bırakmışlardır. Böylece fenolik reçinelerin su artımında önemi azalmıştır (Kocasoy, 1991). Sentetik reçinelerin de sağlık sorunlarına yol açabilme tehlikesi yüzünden ve daha uygun fiyata reçine elde edebilmek için, doğal maddelerden reçine üretme çalışmaları hızla artmaktadır.

Sodyum katyon değiştiriciler, sudaki Ca²⁺ ve Mg²⁺ katyonlarını uzaklaştırırlar. Bunların yerine kendi bünyelerindeki sodyumları bırakırlar denklem 3.1 ve 3.2’de görüldüğü gibi. Yüksek geçici sertliğe sahip sularda, soğuk kireç-soda yöntemi ile birlikte kullanılabilirler (Muslu, 2008).



Hidrojen katyon değiştiriciler, sodyum değiştiriciler gibidir fakat buna ek olarak Na⁺ iyonlarıyla, H⁺ iyonlarını değiştirebilirler. Bazı reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

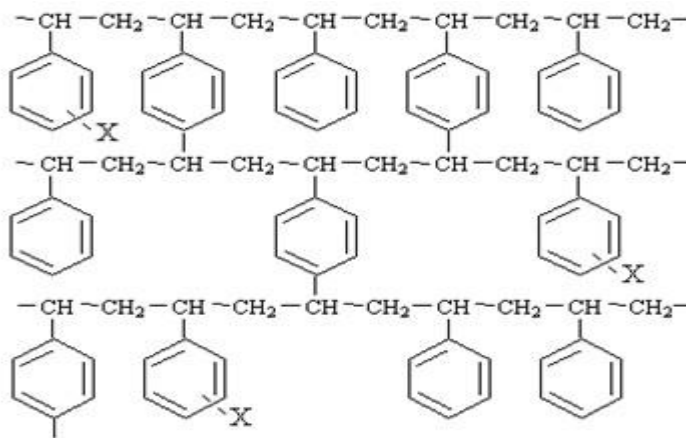




Şekil 3.2. Hidrojen ve sodyum iyonları arasında iyon değişimi (URL-5, 2014)

Bu değiştiriciler kullanıldıkları zaman sudaki asitliği artırır. Bunun için ya ardından bir anyon değiştiriciye tabi tutularak asitlik giderilir ya da belirli bir oranda NaOH eklenerek, istenilen pH ayarlanmış olur. Hidrojen değiştiricilerin kullanıldığı suda CO_2 , HCl , H_2SO_4 , H_2CO_3 asitleri ortaya çıkar. HCl , H_2SO_4 yukarıda bahsedilen yöntemlerle giderilebilir. CO_2 ve H_2CO_3 molekülleri ise, suyun havalandırılmasıyla ya da bir gaz gidericinin eklenmesiyle giderilebilirler (Eroğlu, 2008) .

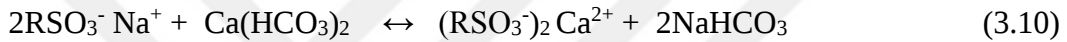
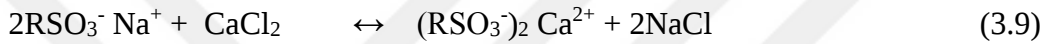
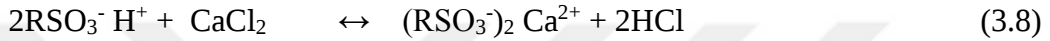
Hidrojen kasyon değiştiricilerin iyi iyonize edilmiş sülfonat grubu sayesinde stiren – divinilbenzen kopolimerleri alkalinitesi ve asitliği yüksek sularda rahatlıkla kullanılabilirler. Reçinenin formülü şekil 3.3’de gösterilmiştir. Kasyon değiştiriciler asidiklerdir. Bunlar içerdikleri asitlerin şiddetine göre, kuvvetli asidik kasyon değiştiriciler ve zayıf asit kasyon değiştiriciler diye ikiye ayrılırlar.



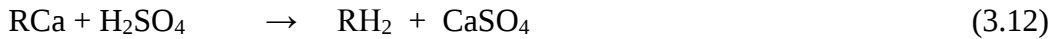
Şekil 3.3. Stiren-divinilbenzen kopolimer X= iyonojik/fonksiyonel Grup (URL-5, 2014)

Kuvvetli Asidik Katyon Değişiriciler

R-SO₃H (Sülfonik) gibi güçlü asit gruplarını ihtiva ederler. Bu sülfonik asitler güçlü elektrolit gruplarına sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı, bütün pH düzeylerinde bu iyon değiştiriciler çalışabilirler. İyon değişimiyle tuzları asite dönüştürebildikleri için, doğal tuzları ayırmada kullanılabilirler. Suda çözünmüş tüm katyonları tutabilirler. Sodyum ve hidrojen formları vardır. Na⁺ formundayken sertlik giderme işlemlerinde, H⁺ formunda yumuşatma, dealkalizasyon ve demineralizasyon işlemleri için kullanılırlar (Şengül, 1998). Kuvvetli asidik katyon değiştiricilerin girdikleri bazı reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:

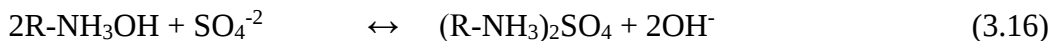
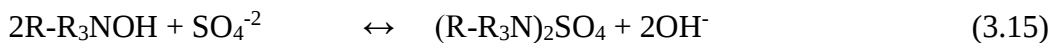
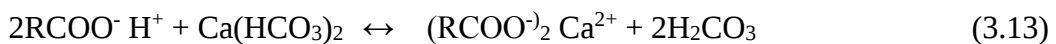


Rejenerasyonları H₂SO₄ ve HCl ile denklem 3.11 ve 3.12’de ki gibi yapılabilir. Hangisinin kullanılacağına karar verirken, kalsiyum sülfat sorunu ile karşılaşmamak için sudaki kalsiyum oranı göz önüne alınmalıdır. Stokiyometrik olarak hesaplanan miktarının 2-3 katı miktarda rejener sıvısı gereklidir (Muslu, 2008).



Zayıf Asidik Katyon Değiştiriciler

Bünyesinde zayıf asit olan R-COOH (Karboksilik) gruplarını ihtiva ederler. Sadece bikarbonata bağlanmış sodyum bikarbonat, magnezyum karbonat, kalsiyum bikarbonat bileşiklerinin katyonları gibi katyonları tutarlar. Nötral tuzları ayırmaya uygun değillerdir. Yumuşatma ve dealkalizasyon işlemlerinde sıklıkla kullanılırlar. Hidrojen ve sodyum formları vardır (Muslu, 2008; Eroğlu, 2008). Girdikleri bazı reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Rejenerasyonlar için, HCl veya H₂SO₄ kullanılabilir (denklem 3.17, 3.18). Sülfürik asit rejenere sıvısı olarak kullanılırsa, kalsiyum sülfatın kristalleşme tehlikesi oluşur. Bu yüzden rejenere sıvısının konsantrasyonu 0,7-1,0 arasında olmalıdır. Hidroklorik asit için böyle bir tehlike söz konusu değildir. Kuvvetli asitlerden daha kolay rejenere edilirler.

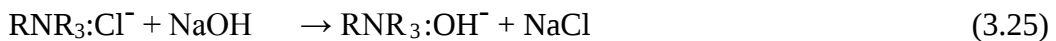
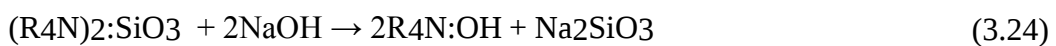
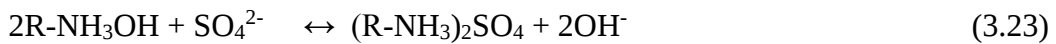
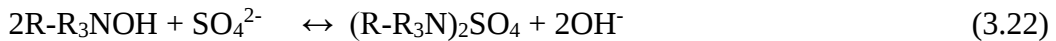
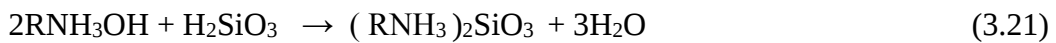
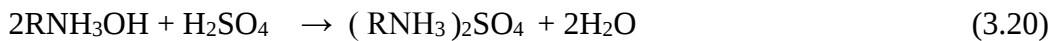
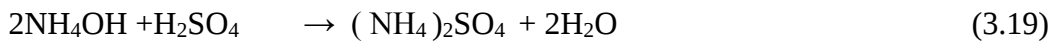


3.1.2. Anyon Değiştiriciler

Zayıf baz özelliği gösterirler. Aktif grupları aminlerdir. R-NH₂ (Primer amin), RNH (Sekonder amin), R-R₂N (Tersiyer amin), R-R₃N⁺OH⁻ (Kuaterner amonyum grubu) gibi grupları ihtiva eden iyon değiştiricilerdir. İnorganik veya organik anyonları tutarak, onları negatif yüklü hidroksil iyonlarıyla yer değiştirirler. Dezavantajları, doğal sulardaki kirleticilerle çok çabuk kirlenirler. Genellikle suyun demineralizasyon işlemlerinde ve kation değiştiricileri takiben nötralizasyonu sağlamak için kullanılırlar (Shreve vd.,1997).

Kuvvetli Bazik Anyon Değiştiriciler

Kuaterner amonyum grubu (R-R₃N⁺OH⁻) ihtiva eden iyon değiştiricilerdir. Pahalı reçineler olup, genelde NO₃⁻ uzaklaştırmada kullanılırlar. Bunun yanında kanalizasyon suyu tasfiyesinde kullanılırlar. PO₄³⁻ ve NO₃⁻ iyonlarının %95'ini uzaklaştırabilirler. OH grupları ile asitleri nötrleştirirler (Kocasoy, 1991). Kuvvetli bazik anyon değiştiricilerin girdikleri bazı reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Zayıf Bazık Anyon Değişiriciler

Zayıf bazık reçineler; primer [-NH₂], sekonder [-NHR], tersiyer [-NR₂] veya bunların karışımı olan amino gruplarını içermektedirler. Sudaki HCl, H₂SO₄ gibi asitliği gidermekte kullanılırlar. Cl⁻, SO₄²⁻ gibi anyonlarını bünyelerinde tutarlar. Aslında kuvvetli reçinelerde zayıf reçinelerin görevini görebilirler, fakat zayıf reçineler, hem rejenerasyon verimliliğinin fazla olmalarından hem de daha ucuz olmalarından dolayı daha fazla tercih edilirler. Bu değişiricilerin, işlem göremedikleri yerlerde kuvvetli reçineler kullanılır. Düşük alkaliniteye sahip sularda ve kuvvetli asitlerin bulunduğu sularda kullanılabilirler. Suyun demineralize işlemlerde sıklıkla kullanılmaktadırlar (Muslu, 2008). Zayıf bazık anyon değişiricilerin girdikleri bazı reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



Rejenerasyonları NaOH, NH₄OH, NaCl, Na₂CO₃ ile yapılır. Genellikle pratikte %4 konsantrasyonlu NaOH kullanılır, buna denklem 3.30 örnek verilebilir. Genellikle rejenerasyon verimleri %60'tır (Kocasoy, 1991).



3.1.3. İnorganik İyon Değişiriciler

Doğal olanları, silikat minarelerini içerir. Yüksek dirençli ve inettirler. Değişirme kapasiteleri, çok yüksek değildir. Bu yüzden sertliği çok yüksek sularda kullanılmaları uygun değildir. Demiri uzaklaştırabildikleri için demir içeren sularda kullanılabilirler. Rahatlıkla bulunabilirler. En bilinen çeşitleri zeolitlerdir. Zeolitler, analsit (Na[Si₂AlO₆]₂.6H₂O), kabazit (Ca,Na[Si₂AlO₆]₂.6H₂O), harmotom (K,Ba[Si₅Al₂O₁₀].5H₂O), heulandite (Ca[Si₃AlO₈].5H₂O), natrolit (Na₂[Si₃Al₂O₁₀].2H₂O) gibi mineralleri içerirler (Bolto ve Pawlowski, 1987). İnorganik iyon değişiriciler saponifiye edildikten sonra, yaklaşık olarak 1 litrede 7-11 g sertlik giderebilirler. pH 7-8 olan sular için uygundur. Rejenere edilerek, defalarca kullanılabilirler (Kocasoy, 1991).

Yapay zeolitler, doğal zeolitlere kıyasla az dirençlidir fakat değiştirme kapasiteleri daha yüksektir. Sert sularda kullanılabilirler fakat demiri ve oksijeni bol sular için uygun değildirler. Çok gözenekli bir yapıya sahiptirler. Litre başına 20-50 g aralığında sertlik giderebilirler. Na_2SiO_3 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ın belirli oranlarda karıştırılıp, bekletilmesinden sonra elde edilirler. Doğal zeolitlere göre daha yüksek değiştirme kapasitesine sahip oldukları için büyük cihazlar gerektirmezler (Alelio, 1945; Barrer vd., 1967).

3.1.4. Organik İyon Değiştiriciler

Suda ve organik çözücülerde çözünmezler. Polimer bir yapıdadırlar. Anyon ve katyon iyonlarını taşırlar. Çok sayıda, çeşitli katyon grupları vardır (Ganies, 1953). Genellikle, makromoleküler hidrokarbon zincirlerinin üç-boyutlu ağından oluşan, matriks içerirler. Genel olarak, sülfone kömür kökenli ve reçine kökenli olmak üzere iki grupta inceleyebiliriz.

Sülfone kömür kökenli değiştiriciler, $-\text{COOH}$, RSO_3H ve fenolik OH^- gruplarını içermektedirler. Güçlü gruplara sahip oldukları için geniş pH' larda çalışabilirler. Organik iyon değiştiriciler kullanıldıkları zaman, suya silis geçişi izlenmez. Kömürün, kükürtdioksit ve sülfürik asit ile tepkimesi sonucunda oluşurlar (Yalçın, 2010).

Reçine kökenli değiştiriciler, $-\text{SO}_3\text{H}$ sabit gruplarını içerirler. Bu gruplara sahip çeşitli reçineler bulunur. Sıklıkla, stiren-divilbenzen kopolimerizasyon ürünleri içerirler. Bu yüzden çok dirençli ve yüksek değiştirme kapasitelere sahiptirler. Endüstriyel atık suları ve kanalizasyon sularının arıtılmasında kullanılmaya uygundurlar. Anyon değiştiriciler, fenol polietilen, stiren reçineleri, sodyum ve hidrojen iyon değiştiriciler bu grupta yer almaktadır (Dyer, 1988; Öztürk ve Kavak, 2005).

3.2. İyon Değişiminin Seçimliliği

Her iyon, her iyonu aynı derece tercih etmez. Bu duruma, iyon seçimliliği denir. Bu seçimler elektrostatik kuvvetlerin ve hidrate iyon çapıyla alakalı olarak değişir. Hidrate iyon çapı düştükçe, iyon seçimliliği artmaktadır (Muller, 1970). Tek değerlikli iyonların seçimi, çok değerlikli iyonların seçimine göre daha basit yapıdadır. Tek değerlikli iyonların seçimine, yalnızca çözeltideki iyonların konsantrasyonu etki eder. Çok değerlikli iyonlar ise, toplam konsantrasyondaki iyon konsantrasyonu ile ilgilenir (Orhun, 2007).

Reçineye bağlı iyonlar, bazı iyonlara karşı daha isteklidir. [-COO] grubunun [-H] iyonuna daha ilgili olduğu gibi. İyonları çapraz bağlanma oranı arttıkça, iyon seçimliliği artar (Speece vd., 1997). Seçimliliği, sıcaklık faktörü de etkiler. Karşıt iyonlar, bağlı iyonlara spesifik olarak tutunurlarsa, ısı etkisi artabilir. Reçinenin iyonik bileşim konsantrasyonu artması, seçimliliğin artmasına yol açar. İnvasion önemli olmadığı durumlarda çözeltinin iyonik şiddetinin etkisi dikkate alınmaz. Derişik çözeltilerde ise, seçimlilik tersine döner. Reçinenin şişmesini azaltan etkiler, su aktifliğini, reçinenin kapasitesini, fonksiyonlu grupların iyonlaşma derecelerini azaltarak ve çapraz bağlanma sayılarını, çözelti konsantrasyonunu arttırarak seçimliliği artırır (Barer, 1980).

3.3. İyon Değişirme Kapasitesi

İyon değiştiricilerin en önemli kalite unsurlarından biri, değişirme kapasiteleridir. İyon değişimi aktivitesi azalmaya başladığı zamana kadar, kendi bünyesindeki iyonla karşılık, çözeltideki iyonları değiştirebildiğinin bir ölçüsü olarak tanımlanır. Bağlanan iyonun ağırlığı/reçinenin ağırlığı veya hacmi oranından bulunur. Birimi mg/g veya kg/m³'tür. Toplam kapasite, iyon değiştiricinin toplam karşıt iyon sayısından elde edilir. Etkin kapasite ise seçilen koşullarda iyon değişim kolonunda yararlanılabilen kapasitesidir. Kuru ya da şişmiş iyon değiştiricinin ağırlığına veya hacmine göre mi oldukları, birimleri ve koşulları mutlaka belirtilmesi gerekir (Semmans, 1980).

İyon değişirme kapasitesi, aşağıdaki faktörlere bağlı olarak değişir (Kielland,1935):

- Katyon türlerinin cinsi,
- Tane boyutu dağılımı,
- Değerlik,
- Sıcaklık,
- Çözeltideki katyon türlerinin konsantrasyonu,
- İyon değiştirici malzemenin tabiatı,
- Sıvının, iyon değiştirici yataktan geçiş hızı,
- Sıvının, içindeki madensel tuzların miktarı,
- Kullanılan rejenerasyon maddesinin miktarı,
- Rejenerasyon metodu,
- Arzu edilen arıtım derecesi.

3.4. İyon Değişim İşlemlerinde Uygulanan Prosesler

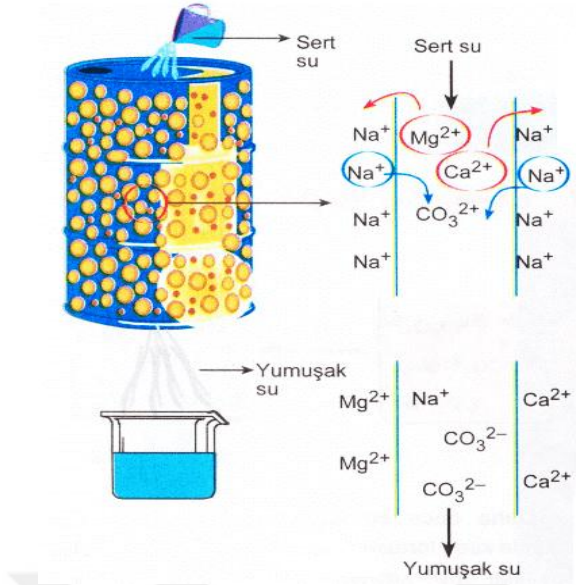
İyon değişim işlemlerinde uygulanan prosesler, kesikli ve sürekli olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kesikli sistemlerde, suyun belli bir hacmine, belirli miktarda reçine ilave edilir ve denge kuruluncaya kadar karıştırılır. Bu yöntemin başarılı olabilmesi için, reçineden çıkan iyonların, aynı zamanda çözeltiden uzaklaştırılması gerekir. Sistemin dengesi sağlandıktan sonra, temiz su değişik boru sistemlerinden ilave edilir. Bu yöntem ekonomik olmadığından pek uygulanmamaktadır (Samatya, 2002).

Sürekli sistemler, kesikli sistemlere göre daha yaygın olarak kullanılırlar. Sürekli çalışan proseslerde, sisteme verilecek olan sıvı maddeler belirlenmiş bir akış hızında sisteme sürekli olarak girer ve reçine ile iyon değişimini tamandıktan sonra, ürünler sürekli olarak dışarı alınır. Kesikli sistemlerde tek bir denge varken, sürekli sistemlerde denge sürekli değişmektedir. Çünkü kolona sürekli sıvı girer ve değişen kapasiteyle temasta bulunur. Atık su arıtımında genellikle, atık su ile iyon değiştirici, ters akım prensibine göre çalışmaktadır. Bu proseste, sisteme verilecek suda katı tanecikler bulunmamasına ve küçük çaplı reçineler içeren bir yatak kullanılmamasına dikkat edilmelidir. Aksi takdirde, kolon tıkanmasına ve yük kaybının fazla olmasına sebebiyet verebilir (Altun vd., 2002). Sürekli sistemlerin, bu hareketliliği sağlayabilmeleri için, bir takım donanımlara sahip olmaları gerekir.

3.5. İyon Değişimi Tekniklerin Uygulanması

3.5.1. Yumuşatma

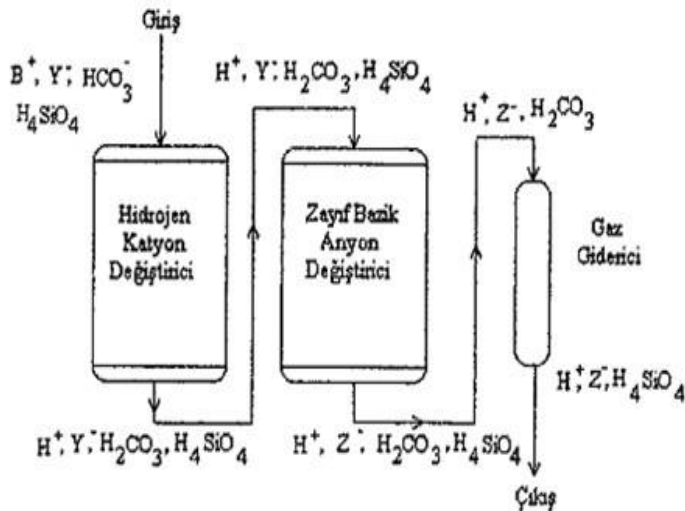
Sudaki karbonat ve magnezyum sertliğini gidermek için uygulanır. Bu işlemlerde, kuvvetli veya hafif asit katyon tipli iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Sodyum formlu reçineler yumuşatma işleminde kullanılacak olursa, çözeltideki kalsiyum ve magnezyum iyonlarıyla, reçinedeki sodyum iyonlarının yer değiştirme işlemi, reçinenin kapasitesi tükeninceye kadar devam eder. Reçine rejenere edilerek tekrar kullanılabilir.



Şekil 3.4. Suyun yumuşatılması (URL-5, 2014)

Selüloz içerikli iyon değıştirciler de yumuşatma alanında çeşitli modifikasyonlardan geçirildikten sonra kullanılabilirler (Ebarnaty, 1999). Suyun yumuşatılma işlemi Şekil 3.4’de gösterilmiştir.

3.5.2. Demineralizasyon

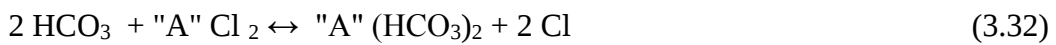
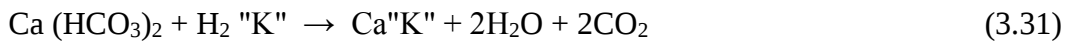


Şekil 3.5. Demineralizasyon çalışma sistemi (URL-6, 2016)

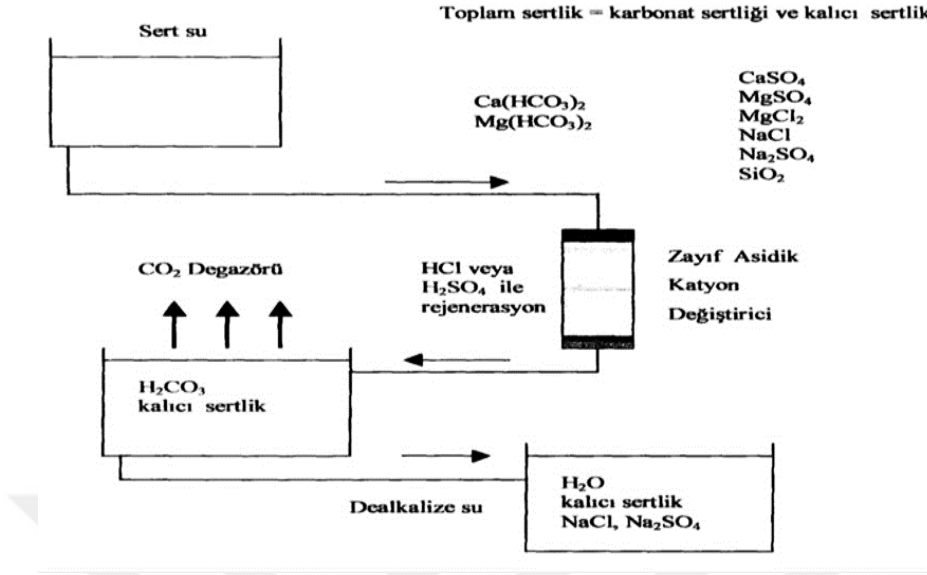
Suyun, tüm minerallerinden uzaklaştırılması işlemidir. Su yumuşatılmasından farklı olarak, hem anyon hem de katyon değiştiriciler birlikte kullanılır ve burada kullanılan iyon değiştiriciler, hidrojen ve hidroksit formlarındadırlar. Katyon değiştirici, tuttuğu katyonların yerine H^+ iyonu, anyon değiştirici ise anyonların yerine OH^- iyonu verir. Bu iki iyon nötrleşerek suya dönüşür. Böylece, suyun içindeki tüm iyonlar giderilmiş olur. Karbondioksit de uzaklaştırılması istenilirse, anyon değiştiriciyi takiben bir gaz giderici kullanılır. İletkenliğin ve silisin de azaltılması istenilirse karma yataklı sistemleri kullanılabilir (Yalçın, 2010). Şekil 3.5’de demineralizasyon çalışma sistemi gösterilmiştir.

3.5.3. Dealkalizasyon

Sulardaki alkaliniteyi gidermek amaçlı kullanılırlar. Alkalinite " $mg/l CaCO_3$ " türünden ifade edilir. OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- iyonları sulardaki alkaliniteye sebep olan iyonlardır. Genellikle katyonik değiştiriciler kullanılır. Bu yöntemin avantajı, alkalinitenin yanında sertliğin de azaltılmasıdır. Zayıf asidik katyon değiştirici reçinenin içinden, alkali su geçirilir ve sodyum iyonları, hidrojen iyonlarıyla yer değiştirir. Bu adımda suyun azalan pH’ı, bikarbonatı karbonik asit veya karbondioksite dönüştürür. Buna dealkalizasyon denir. Katyon iyon değiştiriciyle alkalinite giderilirken, gaz alıcıya da ihtiyaç duyulur. Çünkü alkaliniteyi, gazla dışarıya atabiliriz. Bu yüzden, fazla sayıda pompa kullanılması gerekir. Rejenerasyonlarında genellikle HCl kullanılması ve fazla sayıda pompaya ihtiyaç duyulması, sistemin dezavantajıdır. Katyonik iyon değiştiriciyle alkalinitenin giderilmesi denklem 3.31’deki gibidir. "K" katyonik değiştiriciyi temsil etmektedir (Schmidt, 1974).



Anyon değiştiricilerle alkaliniteyi giderme yöntemi ise, zararlı ve tehlikeli olan HCl asidini işletmeye sokmamak için kullanılır. Çünkü anyon değiştiriciler, NaCl ile rejenere edilebilirler. Katyon değiştiricilere kıyasla olumsuz tarafı, sertlik veren iyonlara etki etmemesidir. Olumlu tarafı ise katyon iyonu değiştiricilerdeki gibi alkalinite gaz gidericiyle giderilmediği için, ne gaz alıcıya ne de pompaya ihtiyaç duyulmamasıdır. Anyon değiştiriciyi "A" diye ifade edersek denklem 3.32’de ki reaksiyon gerçekleşir.



Şekil 3.6. Dealkalizasyon çalışma sistemi (URL-6, 2016)

Ters osmoz yöntemiyle de dealkalizasyon sağlanabilir. Bu sistemin uygulanmasıyla hem sertliğin giderilmesi hem de atık oluşturmaması nedeniyle işletmelerde en çok tercih edilen yöntem olmuştur. Kireç ile çöktürme yöntemiyle dealkalizasyon yapılması, atıklarının çok fazla olması ve uzaklaştırılmasının çevre açısından sıkıntılı olması sebebiyle, tercih edilmeyen bir sistem olmuştur. Bu yöntem uygulandığında, bir miktar sertlik de giderilmiş olur (Albek, 2007). Şekil 3.6’da dealkalizasyon çalışma sistemi gösterilmiştir.

3.6. İyon Değişiminin Uygulama Alanları

İngiliz bilim adamlarının 1850 yıllarında yaptığı çalışmalar sonucu (Thomsan, 1850; Way, 1850), iyon değişimi sistemleri bulunarak ilerletilmiş ve günümüzde birçok alanda başlıca tercih edilen yöntemler arasına girmiştir. Ayrıca daha önce başka yöntemlerle yapılamayan işlemler, iyon değişimi metoduyla başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, özellikle atık ürünlerin değerlendirilerek, ucuz olması ve sağlık açısından zararlı olabilecek etkenleri ortadan kaldırmasından dolayı, son zamanlarda üzerine yoğunlaşılacak bir konu olmuştur. Ayrıca bunlara ek olarak, kullanım kolaylığı, başarılı sonuçlara ulaşılması sayesinde su ıslahında, başlıca kullanım metodu olmuştur. Sulardaki sertliği

giderme, saf su eldesinde, içme suyunun ayarlanmasında, demineralizasyon ve dealkalizasyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Yalçın, 2010; Schmidt, 1974). Ayrıca ağır metal iyonları ve siyanürün atık sulardan uzaklaştırılmasında, yeraltı sularından ise, nitrat ve radyumların uzaklaştırılmasında sıklıkla kullanılmaktadır. Şeker sanayisinde de çok fazla tercih edilmiş ve bu alanda çeşitli çalışmalar da yapılmıştır. Şeker şuruplarından renk ve tuzların giderilmesinde, melasın şekersizleştirilmesinde, şeker şuruplarının demineralizasyon ve dealkalizasyonunda, sakkaroz değişiminde, kromatografik ayırışmalarda da kullanılırlar (Arslanoglu, 2008). Bunların dışında aşağıdaki alanlarda da iyon değiştiriciler kullanılmaktadır (Zagorodni, 2007; Fritz vd., 2000):

- Metallerin geri kazanılması işlemlerinde,
- İlaç üretiminde,
- Kan tedavisinde,
- Zehirlenmelere karşı,
- Böbrek hastalıklarında suni böbrek olarak,
- Nükleer alanda,
- Hümk asidin ve fenolün uzaklaştırılmasında,
- Zararlı baca gazlarının ayrıştırılmasında,
- Lantanitler ve aktinidlerin ayrılmasında,
- Minerallerden altın, gümüş ve uranyum gibi değerli elementlerin ayrılmasında,
- Tedavi ve teşhis ajanları için substrat olarak,
- Katalizör olarak,
- Gübre sanayisinde,
- Çözeltilerin deriştirilmesinde,
- Saflaştırma ve bileşenlerine ayırmada,
- Elektrolit olmayan ve olanların ayrılmasında,
- Hidrometalürji alanında.

3.7. Lignoselülozik Materyalleri Kullanarak İyon Değiştirici Elde Edilmesine İlişkin Literatür Özeti

İyon değişimi yöntemi, suların yumuşatılması ve ağır metal giderimi için kullanılan pahalı bir adsorpsiyon ürünü olan aktif karbonun, kullanım ihtiyacını azaltmış ve nispeten ekonomik bir yöntem olmuştur. Çünkü aktif karbon, rejenerasyon zorlukları ve pahalı olması nedeniyle birtakım sıkıntılara yol açar. İyon değiştirme ve adsorpsiyon yöntemleri yüksek bir arıtım prosesi ve ekonomik olmalarıyla büyük bir avantaja sahiptir (Noroozi vd., 2007). Çeşitli tarımsal ve hayvansal atıklardan yararlanarak daha ucuza iyon değiştiriciler elde edilebilir. Bu atık ürünler, direk olarak da kullanılabilir ama yapılan bazı çalışmalarda fizikokimyasal yöntemlerle bu maddelerin, metal bağlama özelliklerinin artırılabilceği bulunmuştur. Bu atıkların, çeşitli kimyasallarla, fonksiyonel gruplarını aktive ederek, iyon değiştirici şeklinde kullanılması son zamanlarda giderek önem kazanmıştır (Pollard vd., 1992). Bunların dışında, yine bu atık ürünlerle bazı organik kirleticilerin ve boyar maddelerin giderilmesi üzerine de pek çok araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Aktif karbona, alternatif olacak ucuz sorbentler geliştirebilmek için bir takım araştırmalar yapılmış ve yapılmaktadır. Sulardan ağır metallerin, bazı organik ve boyar maddelerin uzaklaştırılabilmesi için yapılan araştırmalarda, yumurta kabuğu zarı, taban külü, Fe(III)/Cr(III) hidroksit atığı, kil, alümina, silika, uçucu kül, zeolit, bentonit, sepiolit, montmorillonit, kömür ve polivinilpirolidon gibi materyallerin, tarımsal ve hayvansal atıkların (mısır koçanı, bagas, ayçiçeği sapı, pirinç kabuğu, palmye meyvesinin sapları, portakal kabuğu, guava yaprağı, odun, kitin, kitosan, kitosan elyafı, aktif karbon, ökaliptüs kabuğu, çeltik samanı, su sümbülü bitkisi, çay yaprağı külü vs.) kullanılabileceği belirlenmiştir. Bu ürünlerin çeşitli kimyasallarla modifiye edilerek ya da karbonizasyonu yapılarak su arıtımında kullanılabileceği ifade edilmiştir (Bhattacharyya ve Gupta, 2008; Wan Ngah., 2008).

Stringfield ve arkadaşları ticari iyon değiştiricilerin, olumsuz yönlerini ortadan kaldırabilmek için yaptıkları çalışmaların sonucunda, kolay rejenere edilebilir ve rijit yapıda bir reçineye ulaşmışlardır. Şişmiş durumda olan reçineye çapraz bağlar yaptırarak, hidrofilik gruplar kazandırılmış bir reçineye şekline dönüşmesini sağlamışlardır. Bu işlemler için, bir monovinil aromatik monomerin, makroporoz kopolimerinden türetilen Friedel-Crafts katalizörü kullanılmıştır. Bu işlemlerden sonra, adsorptif kapasiteleri

arttırılmış, kuvvetli asit ve yüksek konsantrasyonlu tuzlu çözeltilerle rejenere edilme gibi zorunlulukları ortadan kaldırılmış, ticari kullanıma uygun hale getirilmiştir. Ayrıca şişme ve büzülme gibi özelliklerinin iyileştirmesi, porozitenin arttırılması ve por çapının da düşürülmesi sağlanmıştır (Stringfield vd., 1990).

Organik yapıları kullanarak hazırlanan, iyon değiştirici reçinelerle ağır metallerin uzaklaştırılması üzerine Chandra ve Rustgi çeşitli çalışmalar yapmışlardır. Bu doğal maddelerin alkolik ve asidik fonksiyonel grupları, ağır metalleri tutabileceği ve iyi birer ağır metal giderme vasıtası olarak kullanılabileceği belirlenmiştir (Chandra ve Rustgi, 1998).

Kartel ve arkadaşları selüloz, lignin, pektin, kitin gibi maddelerin fonksiyonel gruplarının, ağır metalleri bağlayabilme olanaklarını incelemişlerdir. Bu maddelerin içerdikleri asidik ve alkolik fonksiyonel gruplar sayesinde, katyon iyonlarının gideriminde kullanılabileceği belirtilmiştir (Kartel vd., 1999).

Bir grup araştırmacı bakır iyonunun adsorbesi için, selüloz içeren tarımsal atıkları kullanarak, iyi bir reçine elde etme imkanlarını araştırmışlardır. Bu amaçla şeker kamışı bagası, yerfıstığı kabuğu, makademia cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, pamuk çekirdeği kabuğu, mısır koçanı, soya fasulyesi kabuğu, badem üst kabuğu, badem çekirdeği kabuğu, pekan cevizi kabuğu, ingiliz cevizi kabuğu ve siyah ceviz kabuğu gibi biyolojik materyaller kullanılmıştır. Materyallerin alkol gruplarını, sitrik asitle esterleştirip, asidik gruplar oluşturarak, iyon değiştirici reçine üretilmiştir. Dökme yoğunluğu 0,6 cm³/g'dan düşük ve düşük lignin içeriğine sahip olan malzemelerin, sitrik asit modifikasyonu kullanılarak iyon değişim reçineleri haline gelme potansiyellerinin en yüksek olduğu söylenmiştir. Ayrıca toplam negatif yük ile lignin içeriği arasında lineer ters bir ilişki olduğu belirtilmiştir (Wartelle vd., 2000).

Pirinç samanının sitrik asitle (Gong vd., 2006; Gong vd., 2007-a) ve fosforik asitle (Gong vd., 2007-b) modifiye edildikten sonra, elde edilen iyon değiştiricinin, sulu çözelti ortamlarından bazik boyar maddelerin giderilmesi üzerine bir dizi deneyler yapılmıştır. Sonuç olarak, pirinç samanını sitrik asit ile modifiye ederek, etkin bir şekilde giderim yapabilen bir reçine elde edilebileceği görülmüştür. Tartarik asitle de pirinç kabuğunun esterleştirilmesiyle elde edilen iyon değiştirici reçinenin, bakır ve kurşunun tutma kabiliyetlerini artırdığı belirlenmiştir (Wong vd., 2003-a ; Wong 2003-b).

Marshall ve arkadaşları, lignoselülozik materyallerin modifikasyonları için çeşitli poliasitler (sitrik, maleik, malik, suksinik, tartarik) kullanarak, hangisinin daha fazla iyon

tutma kabiliyetini artırdığını araştırmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucu, sitrik asidin en iyi sonuçları verdiği belirtilmiştir. Bu çalışmaların sonucundan yararlanılarak, soya fasulyesi kabuğunu sitrik asitle modifiye edip, ticari ve çeşitli katyon değiştirici reçinelerle kıyaslaması yapılmıştır. Katyon değiştirici reçine eldesi amacıyla, soya fasulyesi kabuğu önce 0,1 N NaOH ile muamele edilip, sonra 0,6 M sitrik asitle modifiye edilerek hazırlanmıştır. Bu reçineyle, yer fıstığı kabuğu, badem kabuğu, pamuk tohumu kabuğu, makademia cevizi kabuğu gibi biyolojik materyallerin bakır tutma kapasitelerini ve ticari reçineler olan Amberlite IRC-718, Duolite GT-73, Amberlite IR-122 ve Amberlite 200 gibi değiştiricilerle de Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} tutma kabiliyetleri karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, modifiye edilmiş soya fasulyesi kabuğu reçinesi Cu^{2+} ve Pb^{2+} için yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip olduğu ve Cd^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonları için de iyi derecede değiştirme yeteneğinin olduğu belirlenmiştir (Marshall vd., 2000).

Lehrfeld'in yaptığı bir çalışmada, ticari phytic asit ile modifiye edilen organik ve inorganik maddelerin çoklu hidroksil grupları sayesinde birer iyon değiştirici reçine haline gelebilecekleri söylenmiştir. Polisakkarit içeren tarımsal atıklar, sodyum glukonat gibi basit şekerler, silika ve cam parçacıkları gibi maddelerin phytic asitle 180 °C'de 20-35 dakika süreyle vakumda ısıtıldıktan sonra, kalsiyum iyon değiştirme kapasiteleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Sonuç olarak, iyon değiştirme kapasiteleri 780-5700 $\mu\text{equiv/g}$ arasında olduğu ifade edilmiştir. Nişasta kullanılarak hazırlanan iyon değiştirici reçinenin iyon ilgisinin, $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{La}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Fe}^{3+}$ şeklinde olduğunu belirtmiştir. Radyoaktif maddelerin uzaklaştırılması için de, matriks bölgesi silikadan oluşan maddelerden yararlanılabileceği söylenmiştir (Lehrfeld, 1997).

Altundoğan ve arkadaşları şeker pancarı küspesini kullanarak saf ve modifiye edilmiş hallerinin, bakır emme miktarlarını araştırmışlardır. Şeker pancarı küspesini NaOH ile saponifikasyon işlemine tabi tuttuktan sonra, sitrik asit ile muamele edilip, bir reçine elde edilmiştir. Elde edilen bu reçineyle ve saf haldeki şeker pancarı küspesinin, katyon değişim kapasitesi sırasıyla 3,21, 0,86 mequiv/g olduğu bulunmuştur. Modifiye işlemi gören şeker pancarı küspesi, şişme kapasitesi açısından da ıslah edildiği ifade edilmiştir. Şişme kapasitesi ve KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı) değerleri, ham ürüne karşılık gelen değerlerine kıyasla sırasıyla %38 ve %61 oranında azalmıştır. Sonuç olarak, modifiye şeker pancarı küspesinin, 119,43 mg/g olan bakır giderme kapasitesine sahip olduğu ve Langmuir izotermi ile uyduğu bulunmuştur (Altundogan vd., 2007-a). Bu çalışmayı takiben yapılan başka bir çalışmada, sitrik asitle modifiye edilmiş şeker pancarı küspesinin

Cu^{2+} katyonunun giderebilme kapasitesi araştırılmıştır. Kullanılan şeker pancarı küspesinin, bir yan ürün olması ve modifiyede kullanacakları bir poliasit olan sitrik asitin de yine yan ürün olan melastan elde edilmesi, ucuz fiyatlarda bir vasıta olabilme imkanını sağladığı ifade edilmiştir. Sonuç olarak, Langmuir izotermine uyduğu ve yaklaşık olarak 120 mg/g Cu^{2+} sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir (Altundogan vd., 2007-b).

Zhu ve arkadaşlarından oluşan bir grup araştırmacı, soya samanını kullanarak bakır metalinin giderim potansiyelini ve modifikasyon işlemi görmesinin, metallerin gideriminde ne gibi sonuçlar doğuracağını incelemek için bir takım deneyler yapmışlardır. Soya samanının, sitrik asit kullanarak modifiye edildikten sonra elde edilen ürünün, morfolojik ve kimyasal özellikleri spektroskopi adsorpsiyon teknikleri ile değerlendirilmiştir. Dört ayrı çeşit olarak hazırlanan soya samanının, en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sitrik asitle ön-muamele edilmiş soya samanının sahip olduğu görülmüştür. Gözenekli bir yapıda oluşu ve sitrik asitle modifiyesi sonucunda, yüksek miktarlarda serbest karboksil grupları oluşturmamasından dolayı, metal giderebilmek için iyi bir adsorbant olabileceği ifade edilmiştir. Cu^{2+} iyonlarını içeren sulu çözeltinin pH 6'da adsorpsiyon kapasitelerinin maksimum değere ulaştığı gözlemlenmiştir (Zhu vd., 2008).

Pehlivan ve arkadaşları, sitrik asit ile modifiye edilen arpa samanının, bakır giderme kapasitesi üzerine pH, adsorban konsantrasyonu, temas süresi ve modifikasyon derecesinin etkisini ortaya koyacak olan bir dizi deneyler yapmışlardır. Sonuç olarak ham ve modifiye edilmiş ürünün, bakır giderme kapasiteleri sırasıyla, 4,64 mg/g ve 31,71 mg/g olduğu gözlemlenmiştir. Maximum adsorbenin yapıldığı pH değeri 7,0 civarında olduğu ve Cu^{2+} iyonlarının gideriminin %88,1 olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca, başka toksik eser elementlerin de giderilebileceği görülmüştür (Pehlivan vd., 2012).

Lu ve arkadaşları, çimeni modifiye ettikten sonra Pb^{2+} giderebilme potansiyelini, rejenerasyon yeteneğini, kolon adsorpsiyonunun, kinetik dengeleri ve termodinamik gibi mekanizmalarını incelemişlerdir. Bulunan değerleri FTIR spektrumları ve elemental analiz ile karakterize etmişlerdir. Optimum pH, tüm adsorbanlar için 5,0-5,8 aralığında olduğu, sistemin 60 dakika sonra dengeye ulaştığı, yalancı ikinci dereceden olduğunu, ΔG , ΔH ve ΔS gibi termodinamik parametreler adsorpsiyon işlemi için önem teşkil ettiğini ve Pb^{2+} 'nin adsorpsiyonunun spontan ve endotermik olduğunu ifade etmiştir. Langmuir-Freundlich modelinden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 1 mol/l ve 0,6 mol/l sitrik asit ile modifiye edilmiş çimen için sırasıyla 1,55 ve 1,26 mol/kg'dır. 0,6 mol/l olduğu bir

sütunun çıkış noktasında 100 yatak hacmi olduğu görülmüştür. 0,1 mol/l HCl kullanılarak 3 defa rejenere edildikten sonra geçiş noktasındaki yatak hacminin yine 100 yatak hacmi civarında kaldığı görülmüştür. Genel sonuç olarak, modifiye edilmiş çimenin gelecekte kurşun içeren seyreltik sulu çözeltilerden, kurşunun giderilmesi için iyi bir potansiyele sahip ve bu adsorbentin kolayca yenilenebilir olduğu kanısına varılmıştır (Lu vd., 2009).

Jiang ve arkadaşları bagası akrilonitril ve hidroksilamin ile modifiye ettikten sonra, atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırabilme yeteneğini araştırmışlardır. Deneyler sonucunda elde edilen çözeltiler, FTIR (absorbsiyon spektroskopisi) ile karakterize edilerek, Cu^{2+} adsorpsiyonu için, başlangıç adsorban dozu, başlangıç pH'sı, başlangıç sıcaklığı ve Cu^{2+} konsantrasyonu gibi parametrelerin üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Langmuir modelinin adsorpsiyon denge verilerinin, Freundlich izoterm modeline göre daha iyi uyum sağladığı gözlemlenmiştir (Jiang vd.,2009).

Pitsari ve arkadaşları kağıtları kullanarak, sitrik asit ile 90 °C' de 90 dakika süreyle modifiye ettikten sonra, kurşun metalinin giderebilmeleri üzerine bir takım araştırmalar yapmışlardır. 0,5 M ve 1 M sitrik asit ile atık kağıtları modifiye ettikten sonra, adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, %35 ve %82 civarında artmıştır. Kağıttan elde edilmiş reçinenin, etkin şekilde yüksek kurşun konsantrasyonu içeren çözeltilerden, Pb^{2+} iyonunu uzaklaştırdığı görülmüştür. Ham kağıdın ise, düşük kurşun konsantrasyonu içeren çözeltilerden, Pb^{2+} iyonunu emebilen, potansiyel bir adsorbent olduğu belirtilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi, pH 6'da maksimuma ulaşmıştır (Pitsari vd., 2013).

Reddy ve arkadaşları da yaprakları kullanarak, NaOH ile saprofine ettikten sonra, sitrik asit muamelesiyle kimyasal olarak modifiye ederek bir katyon değiştirici reçine geliştirmişlerdir. Elde edilen biyosorbent, FTIR, SEM ve XRD teknikleri ile analiz edildikten sonra Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının, sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için kullanılmıştır. pH, biyokütle dozu, denge süresi ve sıcaklık ve başlangıçtaki metal iyonu konsantrasyonları gibi farklı parametrelerin sistemi nasıl etkilediği üzerine de çalışmışlardır. Bu iki değerlikli metal iyonlarının, biyosorpsiyonunun sözde ikinci dereceden olduğu görülmüştür. Denge verileri ise Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Sistemin spontan olarak gerçekleştiği ve endotermik olduğu gözlemlenmiştir (Reddy vd., 2012).

Bir araştırmada, soya proteini, distilasyon posası ve mısır gluten unu kullanarak sitrik asitle modifiyeye uğrattıktan sonra Cu^{2+} iyonunu tutma kapasiteleri üzerine bir dizi deneyler yapılmıştır. Elde edilen soya proteini, distilasyon posası ve mısır gluten unu

reçinelerin Cu^{2+} iyonlarını tutma kapasiteleri sırasıyla 1,18, 1,07 ve 0,98 mmol/g olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca bunlara benzer maddeleri reaktif ekstrüzyon işlemi ile termal reaksiyona sokarak ve sürekli bir sistemde metal tutma kapasiteleri ve biodegradabilitelerini incelemişlerdir (Sessa vd.,1999).

Bir grup araştırmacı, mısır koçanlarını çeşitli fraksiyonlara öğüttükten sonra sitrik asit ve fosforik asitle modifiye ederek elde edilen reçinenin, sulu çözeltilerden metallerin giderilmesi üzerinde çalışmışlardır. Elde edilen iyon değiştirici reçine, değişik tiplerdeki ticari iyon değiştiricilerle ve karboksimetil selülozla kıyaslanmıştır. Sonuç olarak mısır koçanından düşük maliyetli ve kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinko gibi metalleri tutabilen bir katyon değiştirici elde edilebileceği gözlemlenmiştir. Bu iyon değiştiricilerin, ticari iyon değiştiricilerle eşdeğerli olduğu söylenmiştir (Vaughan vd., 2001).

Arslanoğlu ve arkadaşları sitrik asit ile modifiye edilmiş ve ham haldeki limon kabuklarını kullanarak ağır metal ve boyar madde giderme kapasitelerini araştırmışlardır. Limonun kendi bünyesinde bulunan sitrik asit kullanılarak, ucuz fiyatta bir reçine elde etmeleri sağlanmıştır. İki değerlikli ağır metal içeren stok çözeltiler hazırlanıp, içerisine metallerin hidrolizlenerek çökmesini önlemek için 3-4 damla asit ilavesi yapılmıştır. İletkenlik, pH, spesifik gravitesi, kül içeriği, sudaki çözünürlük, HCl'deki çözünürlük, katyon değiştirme kapasitesi, şişme kapasitesi, su tutma kapasitesi, kimyasal oksijen ihtiyacı analizleri hem ham limon kabukları için hem de hazırlanan limon kabuğu reçinesi için yapılmıştır. Ham ve modifiye edilmiş limon kabukları reçinesi için katyon değiştirme kapasiteleri sırasıyla 1,86 meq/g, 3,88 meq/g'dır. KOİ miktarları sırasıyla 550,4 mg O_2 /g, 39,1 mg O_2 /g'dır. Buna karşılık modifiye limon kabuğu reçinesinin ikincil kirletici olarak çözünme miktarı, ham limon kabuğu reçinesine göre hem suda hem de asitte çözünen madde miktarlarından yaklaşık 8 kat daha az olduğu belirtilmiştir. Şişme kapasitesi sırasıyla 5,655 ml/g, 0,393 ml/g olarak bulunmuştur. Modifiye edilmiş reçinenin su tutma kapasitesi ise ham olan reçineden yaklaşık 2/3'si kadar azdır. Metal tutma ilgileri sırasıyla $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Mn}$, $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Mn}$ şeklindedir. Limon kabuğu ve limon reçinesinin metilen mavisi giderme testlerinin sonuçlarına bakıldığında, metilen mavisi tutma kapasiteleri sırasıyla 161,46 ve 333,85'tir. Yani yaklaşık olarak, limon reçinesinin giderme kapasitesi iki kat fazla olduğu anlaşılmaktadır. Sonuç olarak, pektik ve selülozik maddeler içeren maddelerde metal tutma özelliği olduğu gözlemlenmiştir. Modifiye edilmiş limon kabuğu reçinesinin atık sulardan ağır metallerin

ve boyar maddelerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılmasının mümkün olduğu ifade edilmiştir (Arslanoğlu vd., 2012).

Arslanoğlu ve arkadaşları, sitrik asitle modifiye edilmiş limon kabuklarını kullanarak yaptıkları başka bir çalışmada, sulu çözeltilerden bazik mavi-3 boyar maddesinin giderilmesini incelemişlerdir. Buna ek olarak sorbent dozu, pH, süre, sıcaklık ve başlangıç boyar madde konsantrasyonunun, nasıl etki ettikleri de araştırılmıştır. Başlangıç pH'sının (2-10) artırılmasıyla, deney sonundaki pH'lar da artmaktadır. Fakat başlangıç pH'sı 4'ten büyük değerler için, deney sonrası çözeltideki pH değerleri başlangıç pH'larından daha düşük olmaktadır. BM-3 giderilmesi üzerine sorbent dozunun etkisi, başlangıç dozu arttırıldıkça artmaktadır. Fakat 100 mg/l konsantrasyonundaki çözelti için sorbent dozu olarak 1 g/l'den fazla miktar olduğu zaman fazla önemsiz artışı gözlemlenmektedir. Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu arttıkça BM-3 sorpsiyon yüzdesinin düştüğü ve sıcaklık yükseldikçe sorpsiyonun arttığı gözlemlenmektedir. Yapılan çalışmada, modifiye edilmiş limon kabuğuyla bir katyonik boyar maddeyi sulu çözelti ortamından etkin bir şekilde giderilebildiği tespit edilmiştir (Arslanoğlu vd., 2004).

Topal ve arkadaşları limon kabuklarını modifiye etmeden, sulu çözeltilerden bakır iyonlarının giderimini araştırmışlardır. Kesikli sistem prensiplerinde ve 25 °C'de yapılan deneyler sonucu, bakır iyonlarını adsorplama kapasiteleri 1111,1 mg/g olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklık 25 °C'de pH 7,0'de, adsorbent dozu 0,04 g/l, başlangıç bakır derişimi 400 mg/l, karıştırma süresi 120 dakikada maksimum sonuç alındığı belirlenmiştir (Topal vd., 2011).

Tanyıldızı ve Altundoğan'ın yaptığı bir çalışmada lignoselülozik bir materyal olan çam kozalağının, sitrik asit modifikasyonu sonrası sulu ortamdan BB3 boyar maddesinin giderilme kapasitesi araştırılmıştır. -16+30 mesh fraksiyonundaki materyal, sitrik asit modifikasyonu sonunda, maksimum giderimin boya konsantrasyonunun minimum, karıştırma ve bekleme süresinin maksimum olduğu ve pH'ın 7,50 olduğu noktada gözlemlenmiştir. Ayrıca sorpsiyon mekanizması yalancı ikinci mertebe kinetiğinin uygun olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada, başlangıç pH'sı, temas süresi ve boyar madde konsantrasyonu merkez kompozit dizayn (MKD) yöntemine göre incelenmiştir ve boyar maddesinin sorpsiyonuna başlangıç pH'sı, temas süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi ile ilgili eşitlik elde edilmiştir (Tanyıldızı ve Altundoğan, 2017).

Arslanoğlu, şeker pancarı küspesini kullanarak sulu şerbetten katyonların ve renkli maddelerin giderilmesini araştırmıştır. Bunun için ham şeker pancarı küspesinin dışında,

NaOH çözeltisiyle saponifiye edilmiş ve saponifiye işleminden sonra fosforik veya sitrik asitle de işleme uğratılıp elde edilen bu ürünlerden çıkılarak hazırlanan sodyum formlarıyla toplam 6 farklı ürüne ulaşmış ve çeşitli testlere tabi tutmuştur. Sulu şerbetten Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ iyonlarının ve renk giderilmesi üzerine katı madde dozu, temas süresi ve sıcaklık gibi parametrelerinin etkilerini incelemiştir. Yapılan saponifikasyon ve esterleştirme işlemleri materyalin şişme ve su tutma kapasitesini ıslah ettiği ve başlangıç dozu, temas süresi, sıcaklık gibi değerler arttıkça, katyonların giderilmesinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Renk giderme de ise 30 dakikadan daha uzun temaslarda giderimde azalmalar meydana geldiği ifade edilmiştir. Sitrik asitle modifiye edilmiş ürünlerde sıcaklık arttıkça, renk giderme yeteneği azalmakta ama fosforik asitle modifiye edilmiş ürünlerde ise artma gözlemlenmiştir. Hem renk ve hem de katyonların giderilmesindeki en etkin yöntemin sitrik asitle modifiye edilmiş şeker pancarı küspesinin sodyum formu olduğu gözlemlenmiştir. Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ iyonlarını ve renk giderme yeteneklerinin yüzdesi sırasıyla 49,7, 37,5 ve 43,7 olduğu tespit edilmiştir (Arslanoğlu, 2008).

Sharma ve arkadaşları temel olarak selüloz ve ligninden oluşan kompleks yapıdaki sfagnum turbası ile Cr^{6+} iyonunun giderimi araştırdıkları bir çalışmada pH'ı 2 olan ortamda pH'ın 2,5 olduğu ortama göre %20 daha fazla giderim yapıldığı gözlemlenmiştir (Sharma ve Forster, 1993). Yine Sharma ve arkadaşlarının krom giderme üzerine yaptıkları başka bir çalışmada, 1,5-3,0 pH aralığında 132 mg Cr^{6+} /g turba giderimi yapılabildiği ifade edilmiştir (Sharma ve Forster, 1994). Hamadi ve arkadaşları, bataklık turbasının iki farklı türü olan ötrofik ve oligotrofik türlerinin adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmış ve ötrofik turbanın oligotrofik turbadan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir (Hamadi vd., 2001).

Bir grup araştırmacı, buğday kabuğunu kullanarak sulu çözeltilerden Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} katyon iyonları gibi ağır metallerin giderilme kapasitelerini ve hangi iyona karşı ilgisinin daha yüksek olduğu öğrenmek için, çeşitli deneyler yapmışlardır. Yapılan çalışmaların sonucunda katyon iyonlarının seçicilik sırası $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. Başlangıç katyon iyonlarının konsantrasyonundaki artış ile giderim veriminin arttığı ve Langmuir ve Freundlich izotermlerine uyduğu belirtilmiştir. Sistemin 30 dk'da dengeye ulaştığı ve giderim miktarları sırasıyla 49,97, 39,99, 33,81, 25,73 ve 19,56 mg/g buğday kabuğu olduğu tespit edilmiştir (Saeed vd., 2005).

Altundoğan ve arkadaşları lignoselülozik bir materyal olan çam kozalağını kullanarak, sitrik asitle modifiye edilmesinin, sulardan Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının giderim kapasitesini nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Yapılan çalışmalarda, modifiye edilen ürünlerin giderim kapasitesini artırdığı gözlemlenmiş ve en uygun boyut fraksiyonu, -16 +30 mesh seçilmiştir. Bu boyut kullanılarak, standart sertlik giderme deneylerinde %85'lik bir verim elde edilmiştir. Sürekli sistemlerde ise, ilk 50 yatak hacmi için, giderim verimi yaklaşık %90 olarak bulunmuştur. Modifiye edilmiş ürünün toplam sertlik giderim kapasitesi 70,4 mg CaCO_3/g olduğu hesaplanmıştır. Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları arasından, Ca^{2+} iyonuna karşı seçiciliğin daha fazla olduğu ifade edilmiştir. Modifiye edilen çam kozalağı reçinesinin, yüksek yeniden kullanılabilirliğe sahip bir iyon değiştirici olarak kullanılabileceği belirtilmiştir. Sonuçta, ticari reçinelerde kullanılan petrol türevlerine karşın, biyopolimer esaslı bir doğal kaynaktan reçine elde edilmesi sağlık açısından zararlı olacak ihtimalleri de ortadan kaldırdığı söylenmiştir (Altundoğan vd., 2016).

Marshall ve arkadaşlarının, soya fasulyesi kabuğu üzerinde yapmış olduğu çalışmanın sonucunda, soya fasulyesi modifiye edilerek reçine elde edilmesinin, düşük maliyetli bir işlem olduğu söylenmiştir. Etkin ticari reçinelerin fiyatlarının 30-40 \$ kg^{-1} iken, çalışmada elde edilen reçinenin maliyetinin, 1,17 \$ kg^{-1} olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca ticari reçineler, petrol türevlerinden elde edildiğinden dolayı bazı çevresel ve sağlık riskleri ortaya çıkarabileceği ifade edilmiştir (Marshall vd., 2001-a; Marshall vd., 2001-b).

Literatürde olan çeşitli tarımsal lignoselülozik atıklara uygulanan şartlar örnek alınarak ve bir takım değişiklikler yapılarak, badem kabuğundan iyon değiştirici reçine geliştirmek için yapılan işlemler, bölüm 4'de açıklanmaktadır.

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Badem Kabuğunun Temini ve Deneylere Hazırlanması

Deneylerde kullanılan badem kabuğu Elazığ ilinde yer alan yerel badem üreticilerinden temin edilmiştir. Temin edilen kabuklar, bir blender ve bilyalı değirmen yardımıyla öğütüldü ve bir seri elekten geçirilerek elendi. Bu şekilde -4+8, -8+16, -16+30, -30+50, -50+100 ve -100 mesh fraksiyonunda örnekler hazırlandı. Hazırlanan farklı boyut fraksiyonlarındaki kabuk örnekleri, üç defa ağırlığının 20 katı oranında destile suyla yıkandı. Daha sonra 50 °C'deki etüvde bekletilerek yaklaşık 24 saat kurutuldu. Bu şekilde hazırlanan kabuk örnekleri, çalışma boyunca kullanılmak üzere kapalı kaplarda muhafaza edildi.

4.1.1. Badem Kabuğunun Modifikasyonu

Modifikasyon işleminin ilk aşamasında, farklı boyut fraksiyonlarına sahip badem kabuğu örnekleri NaOH çözeltisiyle etkileştirildi. NaOH ile badem kabuğu etkileşmesi esnasında ester hidrolizi (saponifikasyon reaksiyonu) oluşması sebebi ile bu işlem bazı çalışmalarda da olduğu gibi (Dronnet vd., 1998-a; Dronnet vd., 1998-b) saponifikasyon diye adlandırılmıştır. NaOH çözeltisiyle işlem görmüş örnekler, daha sonra sitrik asit çözeltisiyle etkileştirilerek ikinci kademe modifikasyon işlemine tabi tutuldu. Yapılan işlemler aşağıdaki kısımlarda ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

4.1.2. Sodyum Hidroksit Çözeltisiyle Etkileştirme (Saponifikasyon) İşlemi

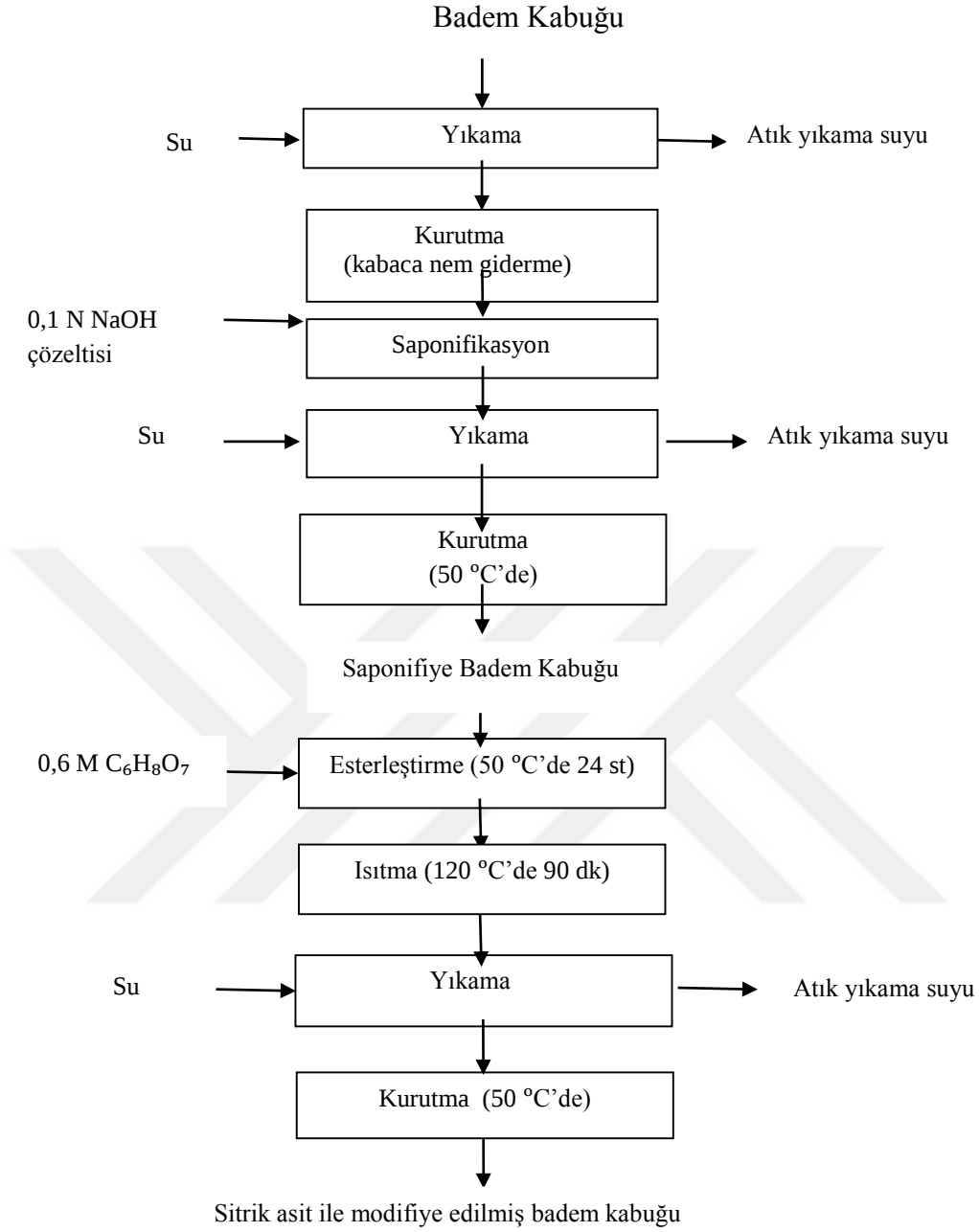
Farklı boyut fraksiyonlarına sahip olan badem kabuğu örnekleri, NaOH (Merck 106469, ~% 100'lük) çözeltisiyle muamele edilmek suretiyle saponifikasyon işlemine tabi tutuldu. Bu amaçla 20 g örnekler, 1 litrelik polietilen tereftalat (PET) kavanozlarda 0,1 N konsantrasyonunda 400 ml NaOH çözeltisiyle mekanik karıştırıcı yardımıyla 200 dev/dk hızla 1 saat süreyle karıştırıldı. Bu işlemten sonra badem kabuğu ile sıvı kısım bir süzgeç ve sık dokulu bir kumaş süzme ortamı kullanılarak süzülme suretiyle birbirinden ayrıldı. Sıvı kısım atıldı ve katı kısım üzerinden bir miktar destile su geçirildi. Daha sonra elde

edilen katı bakiyeye 400 ml destile su ilave edilerek 30 dk boyunca 200 dev/dk hızla bir mekanik karıştırıcı yardımı ile karıştırıldı. Karışım, tekrar süzülerek sıvı kısım uzaklaştırıldı. Bu yıkama işlemleri esnasında, yıkama süzöntülerinin pH'ları takip edildi ve yıkama suyunun pH'sında değişim olmayıncaya kadar (pH~7,5-8) yıkama işlemine devam edildi. Yıkanmış ürün, 50 °C'deki etüvde yaklaşık 24 saat süreyle kurutuldu. Saponifiye örnekler, tartılarak saponifikasyon sırasında meydana gelen ağırlık değişimleri belirlendikten sonra deneylerde kullanılmak üzere kapalı kaplarda muhafaza edildi.

4.1.3. Sitrik Asit İle Modifikasyon

Saponifiye badem kabuğu örnekleri, sitrik asit çözeltisiyle esterleştirme işlemine tabi tutuldu. Bu amaçla örnekler, bir cam tepside ağırlıklarının 7 katı oranında 0,6 M sitrik asit ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$; Merck 100242; % 99'luk) çözeltisiyle karıştırıldı. Tepsideki bu karışım, sitrik asit çözeltisinin örneklere içine iyice nüfuz etmesi için cam bir baget yardımıyla karıştırıldı. Katı madde çözeltiyi emdikten sonra, karışım 50 °C'deki etüvde 24 saat süreyle bekletildi. Elde edilen materyalin ağırlığı belirlendi. Daha sonra bünyedeki su ile esterleşmeden oluşan suyun giderilmesi için 120 °C'deki etüvde 90 dakika süreyle ısıtıldı. Materyalin ağırlığı tekrar belirlendi. Elde edilen bu materyal, yıkama suyunda sitrik asit kalmayıncaya kadar her seferinde ağırlığının 40 katı oranında destile su ile 1 saat süreyle çalkalandı ve bu sürenin sonunda süzöntüler uzaklaştırıldı. Yıkama suyunda sitrik asit olup olmadığını belirlemek amacı ile 10 ml yıkama suyuna 10 ml 0,1 M $Pb(NO_3)_2$ çözeltisinden ilave edildi ve çökme (kurşun sitrat çökeleği) olup olmadığı gözlemlendi. Çökmenin gözlenmediği yıkama kademesinde, artık yıkama suyuna sitrik asitin geçmediğine karar verilip yıkama işlemine son verildi. Yıkanmış bu ürün ince bir katman halinde serilerek 50 °C'deki etüvde yaklaşık 24 saat kurutuldu. Son ağırlığı belirlendikten sonra deneylerde kullanılmak üzere kapalı bir kapta muhafaza edildi.

Badem kabuğundan, NaOH ile saponifikasyon ve sitrik asit muamelesi işlemleriyle iyon değiştirici reçine elde edilmesi için kullanılan yöntem şematik olarak Şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1. Badem kabuğunun modifikasyon ürününün hazırlanmasına ait akım şeması

4.2. Deneylerde Kullanılan Su Örnekleri

Deneylerde kullanılan su örnekleri Biyomühendislik Bölümü laboratuvarlarındaki musluklardan alındı. Su örneklerinin toplam, kalsiyum ve magnezyum sertliği değerleri değişkenlik gösterdiğinden her seri deneyden önce kullanılan su örneklerinde sertlik analizleri yapıldı. Ayrıca su örneklerinin pH'ları ölçüldü.

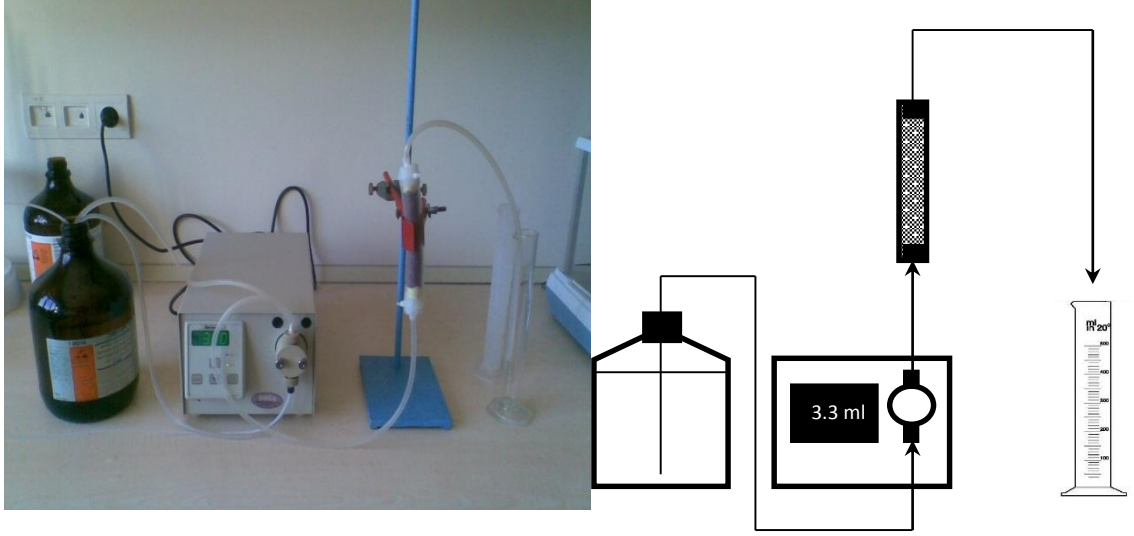
4.3. Deneysel Çalışma

4.3.1. Standart Sertlik Giderme Deneyleri

Hazırlanan farklı boyut fraksiyonlarındaki ham, saponifiye ve sitrik asit ile modifiye edilmiş badem kabuğu örneklerinin su sertliği giderme özelliklerinin karşılaştırılmalı olarak ortaya konulması için standart sertlik giderme testleri yapıldı. Bunun için hassas bir şekilde tartılmış 0,5 g katı örnekler, 250 ml'lik bir erleninde 100 ml hacmindeki sert musluk suyu ile karıştırıldı. Elde edilen karışımları içeren erlenlerin ağzı kapatılarak bir çalkalamalı su banyosunda 25°C'de 200 dev/dk hızla 24 saat süreyle çalkalandı. Çalkalama sonrası alınan karışımlar bir mavi bant süzgeç kağıdıyla süzülerek, elde edilen süzüntülerde sertlik analizleri yapıldı. Böylece sertlik giderme özellikleri en iyi olan materyal ve partikül boyut fraksiyonu belirlendi.

4.3.2. Sürekli Sistemde Sertlik Giderme Deneyleri

Yapılan kesikli deneyler sonucunda belirlenen en uygun partikül boyutuna sahip olan ham, saponifiye ve sitrik asit ile modifiye edilmiş örneklerle sürekli sistemde suyun sertliğinin uzaklaştırılması amacıyla deneyler yapıldı. Bunun için Şekil 4.2' de görülmekte olan deney sistemi kullanıldı. En uygun partikül boyutuna sahip ham, saponifiye ve sitrik asitle modifiye ürünlerden belli bir miktar tartılarak alınmak suretiyle 20 mm iç çapa sahip bir plastik kolona 80 mm yatak yüksekliği elde edilmek üzere dolduruldu. Böylece 25 cm³ hacminde bir dolgulu yatak elde edildi. Daha sonra kolona hassas besleme amaçlarıyla kullanılabilen bir yüksek basınç pompası yardımıyla 3,33 ml/dk hızla musluk suyu beslendi. Kolon çıkışından her yarım saatte bir alınan 100'er ml'lik örneklerde toplam sertlik ve Ca sertliği analizleri yapıldı. Böylece her defasında, dört yatak hacmine eşdeğer



Şekil 4.2. Sürekli deneylerde kullanılan deney sistemi

Bu şekilde gerçekleştirilen bir çalışmayla ham, saponifiye ve sitrik asit ile modifiye edilmiş badem kabuğu örneklerinin sürekli bir sistemde sertlik giderme özellikleri ortaya konulduktan sonra, en iyi sonuçların elde edildiği materyalin sertlik giderme amaçlarıyla tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi için bir seri rejenerasyon çalışması yapılmıştır. Bunun için kolona doldurulan malzemenin üzerinden çıkış akımındaki toplam sertlik yaklaşık giriş akımındaki toplam sertliğin %20'sine ulaşınca kadar sert su geçirildi. Ardından rejenerasyon amacıyla, aktivitesini kaybeden iyon değiştirici yatak üzerinden 3,33 ml/dk hızla toplamda 100 ml (dört yatak hacmi) 0,1 M konsantrasyonunda HCl çözeltisi geçirildi. HCl kalıntılarının uzaklaştırılması amacıyla da aynı şartlarda 100 ml yumuşatılmış su geçirilerek yatak yıkandı. Bu iki çözelti birleştirilerek, rejenerasyon sonrasında tutulan sertlik verici iyonların ne kadarının desorbe edildiğini belirlemek üzere sertlik analizleri yapıldı. Bu yöntemle rejenere edilerek hazırlanan yatak, daha önce ifade edildiği gibi tekrar sertlik giderme testine tabi tutuldu. Ardışık olarak on kez sertlik giderme ve rejenerasyon işlemi uygulanarak her defasında sertlik giderme verimleri ve rejenerasyonla sertlik bileşenlerinin desorpsiyon verimleri analizlerle belirlendi. Böylece hazırlanan iyon değiştirici materyalin tekrar kullanılabilme imkanları da ortaya konulmuş oldu.

4.4. Karakterizasyon Testleri

4.4.1. Biyokütle Kimyasal Analizleri

Çalışmalarda kullanılan ham, saponifiye ve sitrik asitle modifiye edilmiş badem kabuğu örnekleri bazı karakterizasyon testlerine tabi tutuldu. Öncelikle çalışmaya konu edilen badem kabuğu örneği, lignoselülozik materyallere uygulanan bazı kimyasal analizlere tabi tutuldu. Badem kabuğunun yaklaşık analizleri standart yöntemler kullanılarak gerçekleştirildi. Nem analizleri ASTM E 871, uçucu madde analizleri ASTM E 872, kül analizleri ASTM D 1102 ve sabit karbon analizi ise ASTM E870'e göre gerçekleştirilmiştir. Badem kabuğunun lignin, selüloz, hemiselüloz ve ekstraktif madde içerikleri aşağıdaki gibi belirlendi (Li vd., 2004):

Ekstraktif madde analizleri için tartılan 12 gram lignoselülozik materyal üzerine 150 mL aseton ilave edildikten sonra geri soğutucu altında 3 saat süre ile karıştırılarak kaynatıldı. Ekstraksiyon sonrası katı materyal süzgeç kâğıdında süzülerek oda sıcaklığında kurutuldu. Daha sonra 80°C'ye ayarlanmış etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutma işlemi gerçekleştirildi. Kurutulmuş katı madde miktarı tartılarak belirlendi ve aradaki, farktan ekstraktif madde miktarı hesaplandı. Hemiselüloz tayini için ise, ekstraktif madde analizi sonrası kalan materyalden 6 gram tartılıp üzerine 150 ml 0,5 molar NaOH ilave edilerek 3,5 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırıldı. İşlem sonunda elde edilen karışım mavi bant filtre kağıdı ile süzüldü ve saf su ile pH takip edilerek NaOH' in fazlasının uzaklaştırılması için yıkandı. Daha sonra etüve alınıp sabit tartıma gelene kadar kurutuldu ve tartılarak belirlenen ağırlık değişiminden hemiselüloz miktarı hesaplandı.

Ekstraksiyon analizi sonunda kalan materyalden 1 g alınarak etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. %72'lik 30 ml H₂SO₄ çözeltisi ilave edilerek 14 °C sıcaklıkta 24 saat bekletildi. Daha sonra 300 ml saf su ilavesi ile 1 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırılmak suretiyle ekstrakte edildi. Karışım oda sıcaklığında soğutulduktan sonra mavi bant filtre kağıdından süzülerek saf su ile sülfat iyonu kalmayana kadar yıkandı. Yıkanan ekstraksiyon artığı katı madde, etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulduktan sonra desikatörde soğutulup, tartılarak lignin miktarı hesaplandı. Selüloz içeriği ise, bu analizler sonucunda belirlenen ekstraktif madde, hemiselüloz ve lignin miktar yüzdeleri toplamının yüzden çıkarılması ile belirlendi.

4.4.2. pH Tayini

Hassas olarak tartılmış 1 g ağırlığındaki ham, saponifiye ve sitrik asit ile modifiye edilmiş badem kabuğu örnekleri, içerisinde 100 ml destile su bulunan erlenlere alınarak, 24 saat süre ile 25 °C sıcaklıkta çalkalandı. Sürenin sonunda karışımlar süzildükten sonra elde edilen süzüntülerin pH'ları bir pH metre yardımıyla ölçülerek belirlendi.

4.4.3. Şişme Kapasitesi Tayini

Bir tarafı cam pamuğu ile kapatılmış 5 mm iç çapındaki cam borulara, hassas olarak 1 g tartılmak suretiyle doldurulan kuru biyokütle örneklerinin cam boruda oluşturduğu yükselti ölçüldü. Ardından biyokütleleri içeren cam borular içerisinde 0,1 N NaNO₃ çözeltisi bulunan 250 ml'lik bir mezüre yerleştirildi. 25°C sıcaklıkta bir gece süreyle bekletilen örneklerde, sürenin sonunda meydana gelen biyokütle seviye artışları ölçüldü. Başlangıç seviyeleri ile kıyaslanarak meydana gelen hacim artışları hesaplanarak birim biyokütle miktarı başına ml hacim artışı şeklinde şişme kapasiteleri ortaya konuldu.

4.4.4. Su Tutma Kapasitesi Tayini

Ham, saponifiye ve sitrik asit ile modifiye badem kabuğu örneklerinin su tutma kapasiteleri, Dronnet vd. (1998-a) tarafından kullanılan yöntemle göre belirlenmiştir. Su tutma kapasitesini belirlemek amacıyla her bir örnekten hassas olarak 1 g tartılarak ağırlığı belirlenmiş santrifüj tüplerine konuldu ve birlikte tartıldı. Bu örneklerin üzerine bir miktar destile su konuldu ve 16 saat süreyle 25 °C sabit sıcaklıktaki inkübatörde bekletildi. Daha sonra tüpler santrifüjlendi ve üste çıkan sıvı kısımlar dikkatli bir şekilde akıtılarak katı kısımlardan ayrıldı. Katı kısımlar ayrı ayrı Gooch krozesinin sinter-cam tabanının üzerine dökülerek partikül yüzeyine yapışık halde bulunan suyun uzaklaşması sağlandı. Daha sonra örnekler tekrar, daha önce konuldukları ve ağırlıkları belirlenmiş olan santrifüj tüplerine alındı. Santrifüj tüpleri ikinci kez tartıldı. Bu iki tartım değerleri kullanılarak her bir örnek için birim ağırlık başına su tutma kapasiteleri hesaplandı.

4.4.5. Yığın Yoğunluğu Tayini

Yığın yoğunluğu ölçümleri, biyokütle örneklerinin belli bir miktarının oluşturduğu hacmin ölçümü esasına göre gerçekleştirildi. Bunun için hassas olarak tartılan 10 g örnekler, dar bir mezüre doldurularak titreştirilmek suretiyle sıkı bir dolgu oluşturuldu. Bu durumda mezür skalasından kütlenin oluşturduğu hacim okunarak yığın yoğunluğu değerleri hesaplandı.

4.4.6. Suda ve Asitte Çözünürlük Testleri

105°C’de sabit tartıma kadar kurutulmuş biyokütle örneklerinden, yüksek hassasiyetle tartılan 1 g ağırlığındaki örnekler erlenlerde 100 ml destile suda ve 0,25 M HCl çözeltisinde 24 saat boyunca 200 dev/dk hızla çalkalandı. Çalkalama sonrası elde edilen karışımlar sabit tartıma getirilmiş gooch krozelerinden süzüldü. Krozeler ve içerikleri tekrar 105°C’de sabit tartıma getirilinceye kadar kurutuldu. İşlem öncesi ve sonrası biyokütle miktarları arasındaki farklardan suda ve asitte çözünen madde miktarları hesaplanarak ağırlıkça % olarak ifade edildi.

4.4.7. Metilen Mavisi Sorpsiyon Testleri

Ham, saponifiye ve sitrik asitle modifiye badem kabuğu örneklerinin, katyonik bir boya olan metilen mavisini adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Bu maksatla, 0,07 M sodyum asetat-0,03 M asetik asit tampon çözeltisi ortamında hazırlanan 250, 500, 750 ve 1000 mg/l konsantrasyonlarındaki metilen mavisi çözeltilerinin her birinden 250 ml alındı ve üzerlerine 0,25 g adsorbent ilave edilerek 25 °C’de 24 saat süreyle çalkalandı. Bu sürenin sonunda süspansiyon süzülerek sıvı kısımda metilen mavisi analizi yapıldı. Süzüntülerdeki metilen mavisinin absorbansı, örneklerin analiz için uygun bir oranda sodyum asetat-asetik asit tampon çözeltisi ile seyreltilmesinden sonra metilen mavisi için spesifik dalga boyu 640 nm’de spektrofotometrik (Shimadzu UV-1201) yöntemle belirlendi. Süzüntülerdeki metilen mavisi miktarının belirlenmesinde, 10-50 mg/l arasında değişen konsantrasyonlardaki standart metilen mavisi çözeltilerinin spektrofotometrede belirlenen absorbans ölçümlerinden hazırlanan kalibrasyon grafiğinden yararlanıldı. Analiz sırasında, modifiye ürünlerin aynı şartlarda metilen mavisi içermeyen sodyum asetat-asetik

asit tampon çözeltisi ile çalkalanması sonucu oluşan çözelti blank olarak kullanıldı. Metilen mavisi tutma kapasiteleri aşağıda verilen Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliği kullanılarak hesaplandı.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}b} \quad (4.1)$$

Burada, C_e denge durumundaki metilen mavisi konsantrasyonu (mg/l), q_e dengedeki birim adsorbent ağırlığı başına tutulan metilen mavisi miktarı (mg/g), $q_{\max}$ maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), b ise adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabittir (l/mg). C_e değerlerine karşı C_e/q_e değerlerinin grafiğe alınmasıyla elde edilen doğrunun eğiminden maksimum sorpsiyon kapasitesi ($q_{\max}$) hesaplanmıştır. Bu şekilde hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerlerinden aşağıdaki eşitlik yardımıyla metilen mavisi spesifik yüzey alanı hesaplanabilir.

$$S_{MM} = \frac{q_{\max}\alpha_{MM}N}{M_{MM}} \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte S_{MM} , metilen mavisi spesifik yüzey alanı (m^2/g); α_{MM} , bir metilen mavisi molekülünün kapladığı alan ($1,292 \times 10^{-18} m^2$); N , Avagadro sayısı ($6,02 \times 10^{23}$) ve M_{MM} ise metilen mavisinin molekül ağırlığıdır ($319,9 g/gmol$).

4.5. Kimyasal Analizler

4.5.1. Toplam Sertlik Tayini

Toplam sertlik tayini için alınan 25 ml su örneğine, 5 ml tampon (pH = 10 tamponu) ve 2 ml Eriochrom black T indikatörü ilave edildi. Hazırlanan bu örnekler 0,01 M 'lık EDTA ile rengin şarap kırmızısından maviye döndüğü dönüm noktası gözlenene kadar titre edildi. Titrasyon işlemi sonunda harcanan EDTA hacmi belirlenerek toplam sertlik değeri mg $CaCO_3/l$ cinsinden hesaplandı.

4.5.2. Kalsiyum ve Magnezyum Sertliği Tayini

Kalsiyum sertliği için 25 ml su örneğine, 0,25 ml 4 N'lik NaOH zeltisi ve 0,05 g müreksit indikatörü ilave edildi. Hazırlanan bu numuneler 0,01 M EDTA ile rengin pembeden mora döndüğü dönüm noktası gözlenene kadar titre edildi. Titrasyon işlemi sonunda harcanan EDTA hacmi belirlenerek suların içerisindeki kalsiyum iyonlarından kaynaklanan sertlik miktarı mg CaCO₃/l cinsinden belirlendi. Magnezyum sertliği toplam sertlikten kalsiyum sertliği çıkarılarak hesaplandı.



5. BULGULAR

Gerek evsel gerekse endüstriyel amaçlarla günümüzde yaygın olarak kullanılan su yumuşatma sistemlerinin başında iyon değişim sistemleri gelmektedir. Bilindiği üzere iyon değişim sistemlerinde suya sertlik veren temel bileşenler olan kalsiyum ve magnezyum iyonlarına ilgisi yüksek, bu iyonları kolayca bağlayarak sudaki konsantrasyonlarının azalmasını sağlayan katyon değiştirici materyaller kullanılır. Bu materyaller de ekseriyetle petrol türevi olan polimerlerin çeşitli modifikasyonlarla yüzeylerinde katyon değiştirici gruplar oluşturulmasıyla üretilir. Bilindiği üzere sentetik polimerler gerek üretimleri gerekse kullanımları sırasında bazı çevresel ve sağlık riskleri oluşturmaktadır. Bu petrol türevi materyallerin su yumuşatma sistemlerinde kullanımının, yumuşak suyun içme suyu olarak kullanılması da söz konusu olduğundan, göz ardı edilemez bir risk durumunun oluşmasına neden olduğu açıktır.

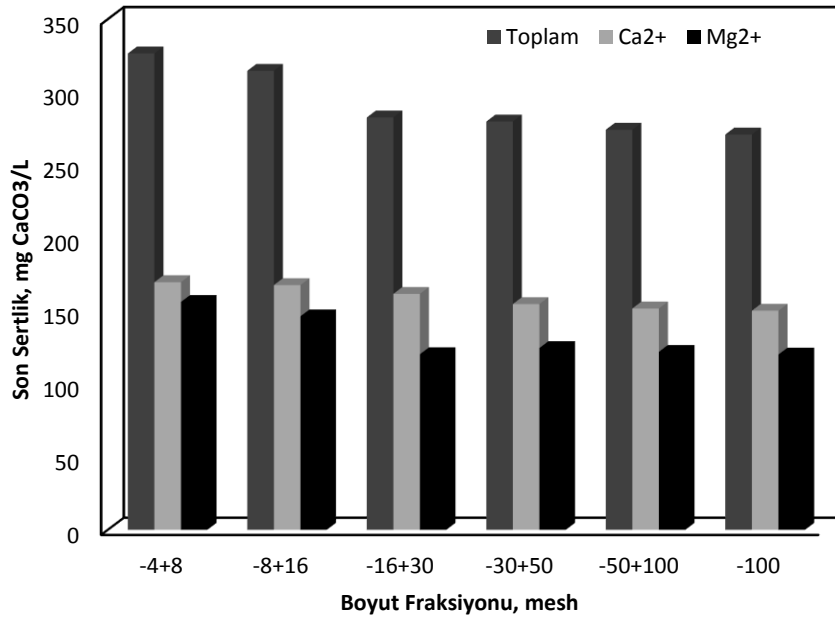
Sentetik iyon değiştirici reçinelerin suyun yumuşatılmasının dışında çeşitli kimyasal ayırma proseslerinde de yaygın olarak tercih edilmesi söz konusudur. Örneğin hidrometalurjik uygulamalarda metal zenginleştirmede veya atık sulardan ağır metaller ve diğer toksik kirleticilerin uzaklaştırılması amaçlarıyla kullanım uygulamaları mevcuttur. Son yıllarda sentetik iyon değiştiricilere ekonomik ve çevre dostu alternatifler oluşturmak üzere, önemli bir yenilenebilir kaynak olan biyokütleden iyon değiştirici üretimi üzerine çok sayıda çalışma yapıldığı görülmektedir. Bu çalışmada da başta sulardan sertlik giderme amaçlarıyla kullanılabilecek olan ancak kimyasal ayırma proseslerinde de kullanılabilecek imkanı bulunan bir katyon değiştirici reçinenin tarımsal bir biyokütle olan badem kabuğundan üretimi amaçlanmıştır. Çalışmaya konu edilen badem kabuğunun kimyasal analizleri yapılmış olup Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1. Çalışmada kullanılan badem kabuğunun kimyasal analiz sonuçları

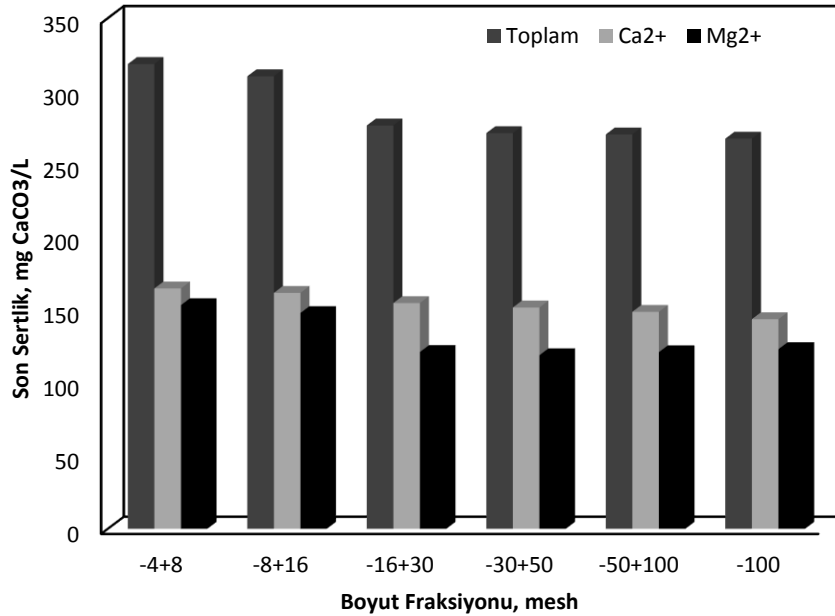
Yaklaşık Analizler	Ağırlıkça %
Uçucu Madde Miktarı	75,92
Sabit Karbon	19,21
Nem	1,34
Kül	3,53
Bileşen Analizleri	Ağırlıkça %
Selüloz	60,02
Hemiselüloz	18,21
Ekstraktif Madde	4,47
Lignin	17,30

5.1. Standart Sertlik Giderme Testlerinin Sonuçları

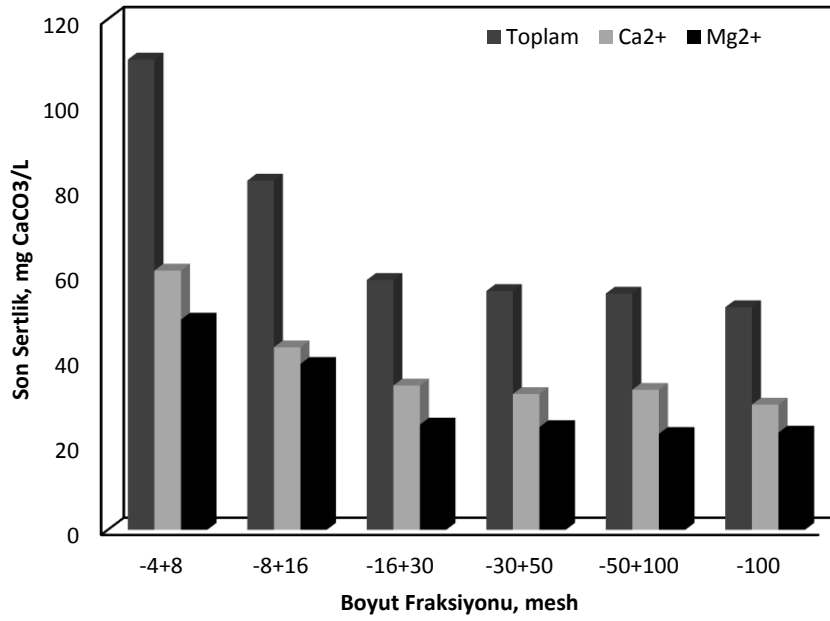
Badem kabuğu, yapısal ve mekanik özellikleri itibariyle birçok tarımsal biyokütleyle göre mekanik açılardan daha sağlam bir materyal olarak değerlendirilebilir. Bu nedenle, özellikle sürekli bir sistemde iyon değişimi amacıyla kullanılabilecek mekanik özelliklere sahip olduğu izlenimi oluşmuştur. Çalışmada öncelikle hazırlanan farklı boyut fraksiyonlarındaki badem kabuğu örnekleriyle ve bunların saponifikasyonu ve sitrik asit modifikasyonu sonucu elde edilen örneklerle standart şartlarda kesikli sertlik giderme testleri yapılmıştır. Ham, saponifiye ve sitrik asit ile modifiye badem kabuğu örnekleri için elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 5.1, 5.2 ve 5.3’de görülmektedir. Her üç materyal için küçülen partikül boyutuyla temas sonrası elde edilen su örneklerinin son sertlik değerlerinin azaldığı görülmektedir. Küçülen partikül boyutuyla materyalin yüzey alanının artıyor olması nedeniyle bu beklenen bir durumdur. Ham ve NaOH ile saponifikasyon işlemi ile elde edilen örnekler için, gözlenen son sertlik değerlerinde başlangıç sertliğine göre önemli bir azalmanın gerçekleşmediği görülmektedir. Başlangıç toplam sertliği 335,2 mg CaCO₃/l olan musluk suyu için -100 mesh fraksiyonundaki en ince ham ve saponifiye badem kabuğu örnekleriyle elde edilen son toplam sertlik değerleri sırasıyla 271,0 ve 267,5 mg CaCO₃/l olmuştur. Dolayısıyla bu materyallerle sertlik giderme veriminin kayda değer seviyelerde olmadığı açıktır.



Şekil 5.1. Farklı boyut fraksiyonlarındaki ham badem kabuğu örnekleriyle yapılan kesikli sertlik giderme deneylerinin sonuçları (Başlangıç toplam sertlik: 335,2 mg CaCO₃/l; Ca²⁺ sertliği: 176 mg CaCO₃/l; Mg²⁺ sertliği: 159,2 mg CaCO₃/l; Katı/Sıvı Oranı: 5 g/l; çalkalama süresi: 24 saat)



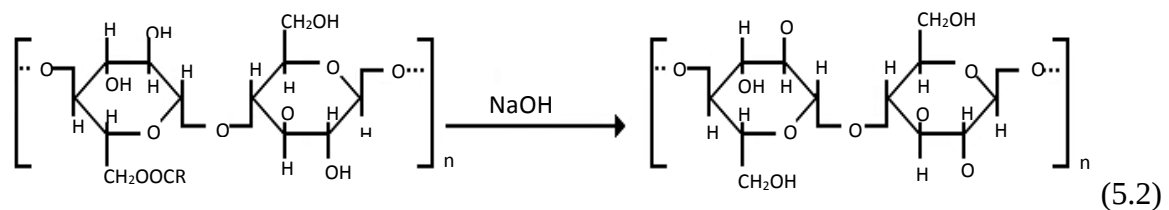
Şekil 5.2. Farklı boyut fraksiyonlarındaki NaOH ile saponifiye edilmiş badem kabuğu örnekleriyle yapılan kesikli sertlik giderme deneylerinin sonuçları (Başlangıç toplam sertlik: 335,2 mg CaCO₃/l; Ca²⁺ sertliği: 176 mg CaCO₃/l; Mg²⁺ sertliği: 159,2 mg CaCO₃/l; Katı/Sıvı Oranı: 5 g/l; çalkalama süresi: 24 saat)



Şekil 5.3. Farklı boyut fraksiyonlarındaki NaOH ile saponifikasyon sonrası sitrik asitle modifiye edilmiş badem kabuğu örnekleriyle yapılan kesikli sertlik giderme deneylerinin sonuçları (Başlangıç toplam sertlik: 335,2 mg CaCO₃/l; Ca²⁺ sertliği: 176 mg CaCO₃/l; Mg²⁺ sertliği: 159,2 mg CaCO₃/l; Katı/Sıvı Oranı: 5 g/l; çalkalama süresi: 24 saat)

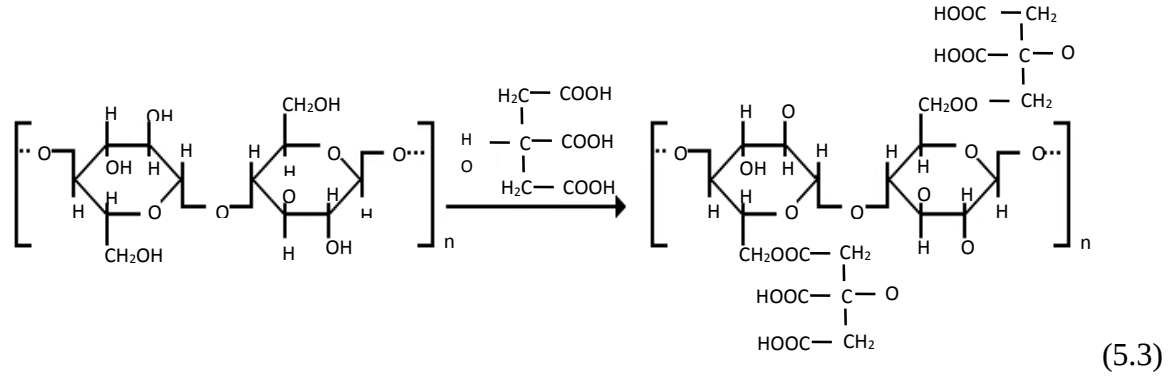
Öte yandan sitrik asit ile modifiye edilmiş farklı boyut fraksiyonlarındaki badem kabuğu örnekleriyle yapılan sertlik giderme testlerinin sonuçlarına bakıldığında -100 mesh boyut fraksiyonu için elde edilen son toplam sertlik değerinin 52,4 mg CaCO₃/l konsantrasyonuna kadar düştüğü görülmektedir. Bu materyal ile ilgili şartlar altında yaklaşık % 85’lik bir toplam sertlik giderme veriminin elde edilebildiği görülmektedir. Küçülen boyut fraksiyonuyla sertlik giderme etkinliğinin önemli ölçüde değişmesi beklenen bir durumdur. Saponifiye badem kabuğu için -4+8 mesh fraksiyonu ile elde edilen son toplam sertlik 110, 5 mg CaCO₃/l iken -8+16 ve -16+30 mesh fraksiyonları için bu değer sırasıyla 82,1 ve 58,8 mg CaCO₃/l olmaktadır. -16+30 mesh fraksiyonundan daha küçük fraksiyonlara sahip örnekler için son toplam sertlik konsantrasyonunda kayda değer bir değişiklik olduğu söylenemez. Bu nedenle her ne kadar küçülen boyut fraksiyonuyla giderme etkinliğinde bir miktar artış olsa da, boyut küçültmenin önemli bir maliyet unsuru olduğu düşünülerek en uygun partikül boyut fraksiyonunun -16+30 mesh (-600 µm < x < 1200 µm) fraksiyonu olduğu izlenimi oluşmuştur. Özellikle sürekli sistem kolon operasyonlarında düzenli bir akış sağlayabilmek açısından çok ince partikül boyutunun da

Badem kabuğuna uygulanan NaOH saponifikasyonu ve sitrik asit modifikasyonunun mekanizması katyon değişim kapasitesinin artışı açısından ele alınmalıdır. Lignoselülozik materyallerin kütsel olarak önemli bir kısmını meydana getiren selüloz ve hemiselüloz bileşenleri yapılarında bulunan karboksilik asit ve karboksilik asit esterleri gibi fonksiyonel gruplar nedeniyle katyonların bağlanmasına uygun negatif yüklü aktif noktalar barındırırlar. Dolayısıyla ham badem kabuğunun az da olsa sertlik giderme özellikleri sergilemesi yapıda bulunan katyon tutma eğilimine sahip bu aktif noktalar ve temas sırasında meydana gelen fiziksel adsorpsiyon olarak değerdendirilebilir. Yapılan bazı çalışmalarda NaOH gibi alkali çözeltilerle muamele neticesinde lignoselülozik materyalin katyon değıştirme kapasitesinin arttığı ifade edilmektedir (Dronnet vd., 1998-a ve 1998-b; Marshall vd., 1999; Marshall vd., 2000). Buna göre NaOH ile muamele sonrası yapıda meydana gelen değışimler aşğıdaki reaksiyonlarla ifade edilmektedir.



Saponifikasyon işlemini takiben uygulanan sitrik asit modifikasyonu ile yapıdaki katyon bağlayabilen aktif merkezlerin sayısında kayda değer bir artışın gerçekleşmesi beklenen bir durumdur. Zira sitrik asit bir poliasit olup, selüloz ve hemiselüloz birimleriyle meydana getirdiği esterleşme reaksiyonlarıyla, yüzeyde katyonları bağlayabilen karboksil

gruplarının sayısında önemli bir artış gerçekleştirebilir. Sitrik asit ile esterifikasyon olayı aşağıdaki reaksiyonla açıklanmaktadır.



Bu durum sitrik asit ile modifiye edilmiş badem kabuğunun, ham ve NaOH ile işlem görmüş materyallere göre sertlik giderme kapasitesinin daha yüksek oluşunun temel nedenidir.

5.2. Karakterizasyon Testlerinin Sonuçları

Yapılan denemelerle belirlenen en uygun boyut fraksiyonu olan -16+30 mesh fraksiyonundaki ham, saponifiye ve sitrik asitle modifiye badem kabuğu örneklerinin incelenen fizikokimyasal karakteristikleri Tablo 5.1’de verilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere badem kabuğunun uygulanan NaOH ile saponifikasyon ve devamında sitrik asit ile

Tablo 5.2. Ham, Saponifiye ve Sitrik Asit ile Modifiye Badem Kabuğu Örneklerinin Bazı Fizikokimyasal Özellikleri

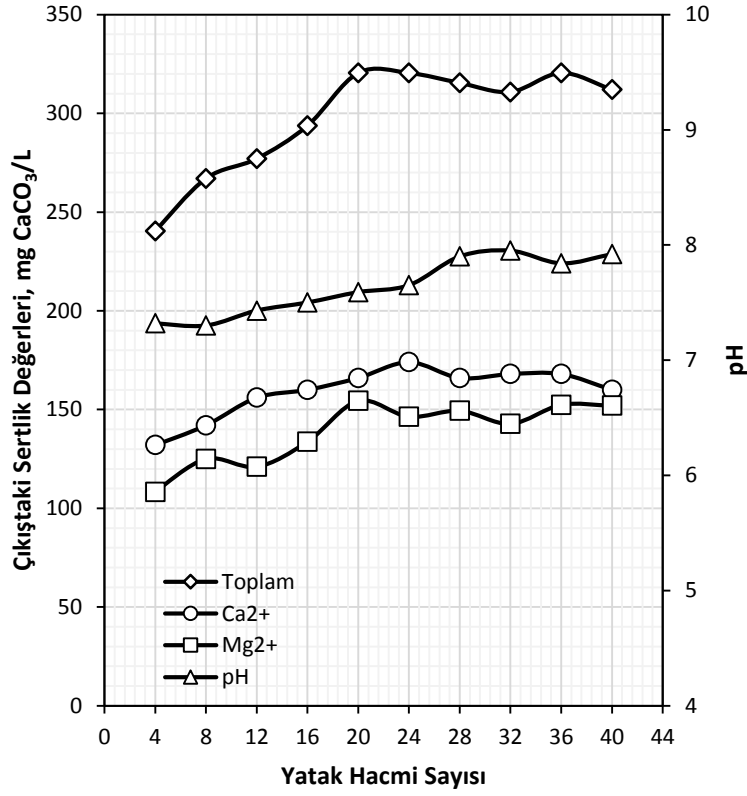
Fizikokimyasal Özellik	Ham	Saponifiye	SA ile modifiye
Yığın yoğunluğu, g/ml	0,72	0,69	0,70
pH	6,37	7,52	2,94
Suda çözünme, %	2,42	1,85	1,14
Asitte çözünme, %	4,89	3,79	2,97
Su tutma kapasitesi, g/g	0,85	0,95	0,89
Şişme kapasitesi, ml/g	4,71	3,14	2,82
MM sorpsiyon kapasitesi, mg/g	303,03	382,58	625,01
MM spesifik yüzey alanı, m ² /g	0,74	0,78	1,52

modifikasyon işlemleri sonucunda fizikokimyasal özelliklerinde kayda değer değişiklikler meydana gelmektedir. Badem kabuğu diğer lignoselülozik tarımsal ve ormansal artıklarla kıyaslandığında, oldukça yüksek bir yığın yoğunluğuna sahip olduğu söylenebilir. Örneğin daha önce yapılmış çalışmalarda şeker pancarı küspesinin yığın yoğunluğu 0,28 g/ml (Altundoğan vd., 2007) ve çam kozalağının 0,29 g/ml (Altundoğan vd., 2016) olduğu belirtilmektedir. Bu materyallere göre oldukça yüksek yığın yoğunluğuna sahip olan badem kabuğunun kompakt bir yapı arz ettiği açıktır. Bu durum diğer fizikokimyasal özelliklerinin de söz konusu materyallere göre oldukça farklı olmasına neden olabilir. Düşük çözünürlük, düşük su tutma ve şişme kapasitesi gibi özellikler, sürekli sertlik giderme sistemlerinde bir kolon dolgu materyali olarak kullanım açısından avantaj olarak değerlendirilebilir.

Saponifikasyon ile badem kabuğunun zayıf bazik bir yapıya dönüşmesi sitrik asit modifikasyonu ile de asidik bir hal alması söz konusu olup beklenen bir durumdur. Metilen mavisi sorpsiyon testlerinden elde edilen sonuçlar, uygulanan standart sertlik giderme testlerini destekler mahiyettedir. Saponifikasyonla yaklaşık % 20 civarında bir katyon değişim kapasitesi artışı söz konusuyken, sitrik asit modifikasyonu bu artış iki kattan fazla olmaktadır. Benzer eğilim metilen mavisi sorpsiyonu temelindeki spesifik yüzey alanı artışı için de söz konusudur.

5.3. Sürekli Sitemde Sertlik Giderme Çalışmalarının Sonuçları

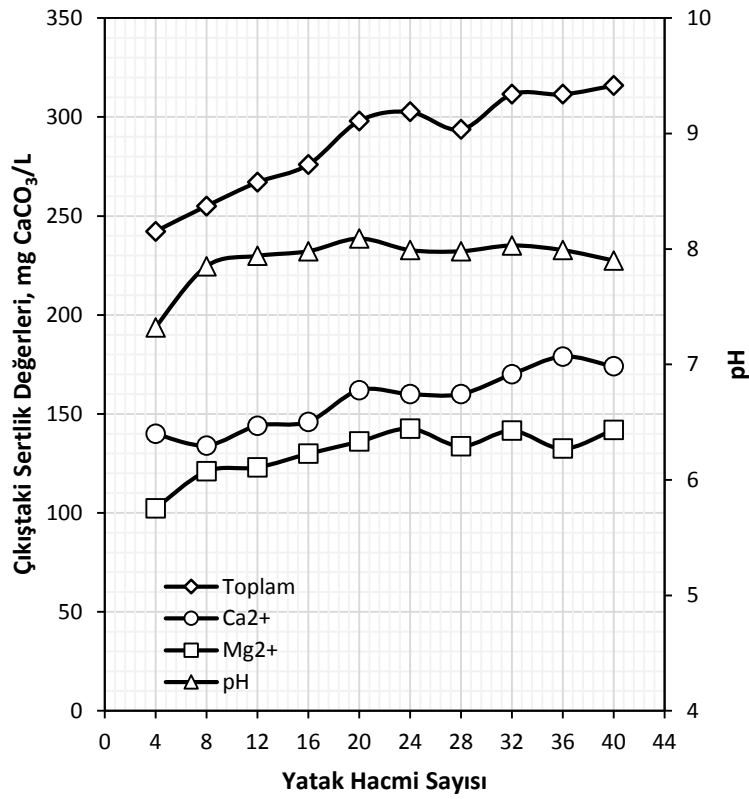
Kesikli deneylerle belirlenen ve çeşitli karakterizasyon testlerine tabi tutulan -16+30 mesh boyut fraksiyonundaki ham, saponifiye ve sitrik asit ile modifiye edilmiş badem kabuğu örnekleriyle sürekli sistemde sertlik giderme performans testleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bunun için aynı şartlar altında hazırlanan dolgulu kolonlardaki materyaller üzerinden çıkış toplam sertlik değeri giriş suyu toplam sertliğine eşit oluncaya kadar sert su geçirilmiştir. Yapılan analizlerle her üç materyal için kırılma noktası eğrileri elde edilmiştir. Ham, saponifiye ve sitrik asitle modifiye örnekler için elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 5.4, 5.5 ve 5.6'da görülmektedir. Şekil 5.4'den görüldüğü gibi başlangıç periyodunda dahi, elde edilen çıkış akımındaki toplam, kalsiyum ve magnezyum sertlikleri oldukça yüksektir. İlerleyen yatak hacmi sayısı da çıkış suyu sertlik değerlerinde artış olmakta ve yaklaşık 20 yatak hacminde çıkış suyu sertliği yaklaşık olarak giriş suyu sertliğine eşit olmaktadır. Sertlik giderme kapasitesi açısından bir değerlendirme



Şekil 5.4. Ham badem kabuğu ile sürekli sistemde suyun sertliğinin giderilmesinin araştırıldığı deney sonuçları (Başlangıç toplam sertlik: 311,5 mg CaCO₃/l; Ca²⁺ sertliği: 160 mg CaCO₃/l; Mg²⁺ sertliği: 151,5 mg CaCO₃/l; Başlangıç pH'sı: 7,44; Akış Hızı: 3,33 ml/dk; Yatak Hacmi: 25 ml)

yapıldığında materyalin sürekli sistemde oldukça düşük bir sertlik giderme özelliği sergilediği net olarak söylenebilir.

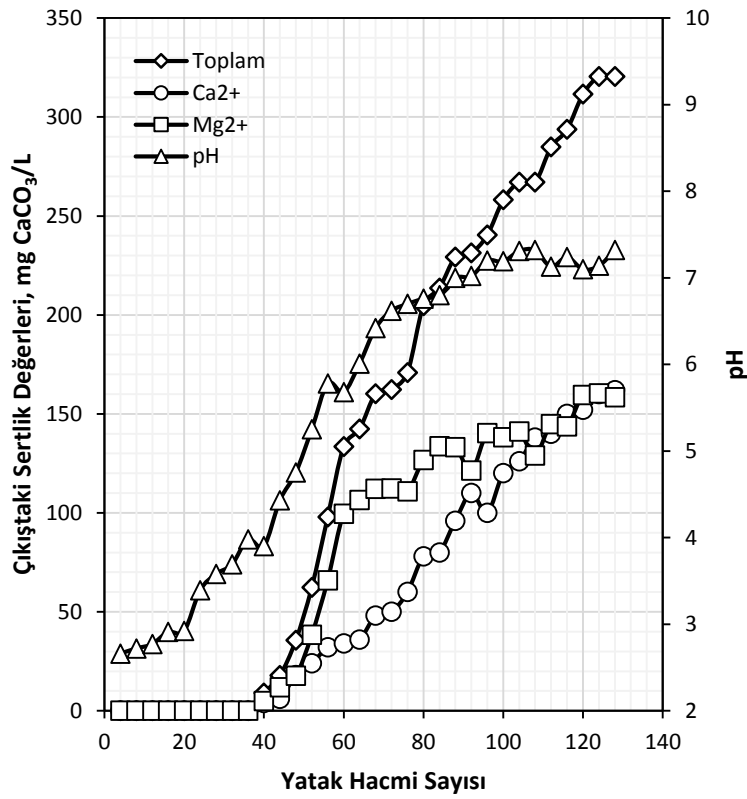
Saponifiye badem kabuğu örnekleriyle gerçekleştirilen sürekli kolon sistemindeki sertlik giderme testlerinde elde edilen sonuçlar, ham badem kabuğu için elde edilen sonuçlara benzerlik göstermektedir. Başlangıçta gözlenen düşük giderme etkinliğini takiben yaklaşık 20 yatak hacmi sonunda çıkış sertlik değeri giriş sertlik değeri civarına ulaşmaktadır. Hatta bu noktadan sonra yatak hacmi sayısındaki artışla çıkış suyunun sertliğinin giriş suyu sertlik değerlerinin üzerine çıktığı gözlenmektedir. Bu durumun yatakta tutulan sertlik verici iyonların desorpsiyonundan kaynaklandığı söylenebilir. Bir karşılaştırma yapılabilmesi açısından, yataktan geçirilen 20 yatak sayısına eşdeğer sert su durumu için ham ve saponifiye badem kabuğu örnekleri için birim materyal başına tutulan toplam sertlik iyonu miktarları sırasıyla 0,91 ve 1,25 mg CaCO₃/g olarak hesaplanmıştır. Her iki materyalin sürekli bir sistemde sertlik giderme amacıyla kullanıma uygun olmadığı



Şekil 5.5. Saponifiye badem kabuğu ile sürekli sistemde suyun sertliğinin giderilmesinin araştırıldığı deney sonuçları (Başlangıç toplam sertlik: 311,5 mg CaCO₃/L; Ca²⁺ sertliği: 160 mg CaCO₃/L; Mg²⁺ sertliği: 151,5 mg CaCO₃/L; Başlangıç pH'sı: 7,44; Akış Hızı: 3,33 ml/dk; Yatak Hacmi: 25 ml)

açık olmakla birlikte, saponifikasyonla sertlik giderme kapasitesinin bir miktar arttığı söylenebilir.

Şekil 5.6'da yer alan sitrik asit ile sürekli sistemde sertlik giderme çalışmalarının sonuçlarına bakıldığında, ham ve saponifiye malzemeye göre oldukça etkin bir giderimin sağlandığı açıktır. İyon değiştirici yatağın başlangıç periyodunda oldukça etkin bir sertlik giderimi gerçekleştirdiği ve ilk 40 yatak hacmi kadar sert su geçirildiği periyotta elde edilen ürün akımının neredeyse hiç sertlik veren iyon içermediği görülmektedir. Ayrıca yatağın sertlik veren iyonlarla doymun hale gelişinin tedrici olarak ancak 120 yatak hacmi kadar sert su geçirildikten sonra mümkün olduğu görülmektedir. Bir karşılaştırma yapılabilmesi için yatak doymun hale gelinceye kadar birim yatak ağırlığı başına tutulan sertlik verici iyon miktarı hesaplandığında 33,25 mg CaCO₃/g gibi oldukça yüksek bir değer ortaya çıkmaktadır. Dikkat çekici bir diğer husus, ilerleyen yatak hacmi sayısı ile çıkış suyunun pH'sının sürekli olarak yükselme durumudur. Bu durumun katyon değişimi



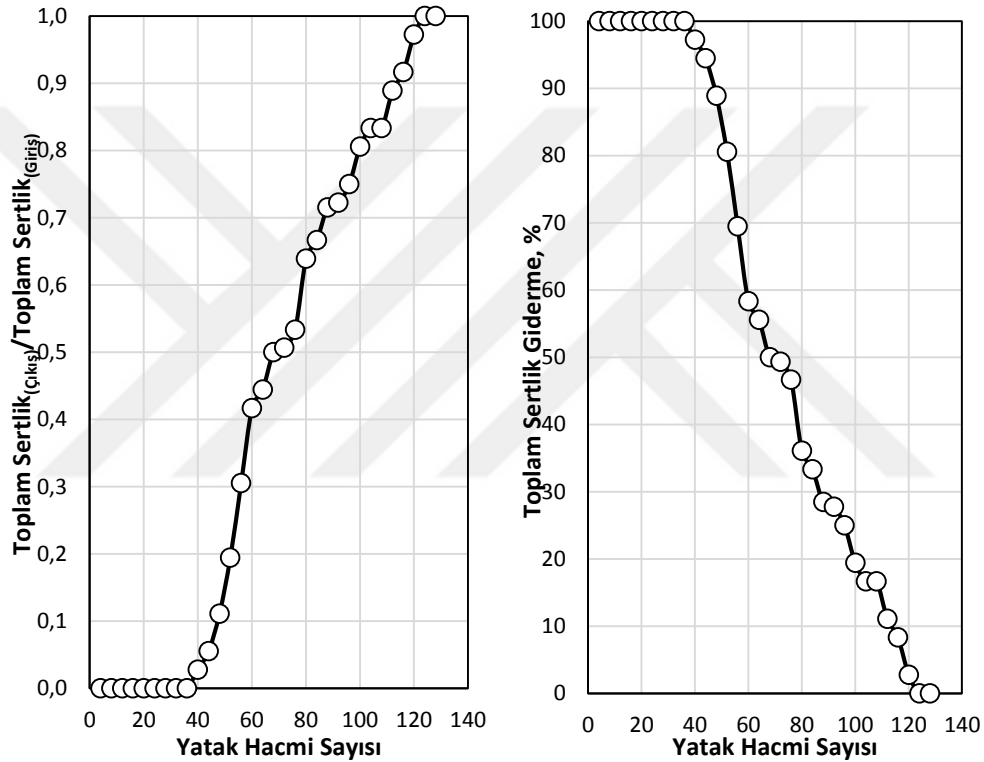
Şekil 5.6. Sıtkı asıt ile modifiye edilmiş badem kabuğu ile sũrekli sistemde suyun sertliğinin giderilmesinin araştırıldığı deney sonuçları (Başlangıç toplam sertlik: 320,4 mg CaCO₃/L; Ca²⁺ sertliği: 166 mg CaCO₃/L; Mg²⁺ sertliği: 154,4 mg CaCO₃/L; Başlangıç pH'sı: 7,44; Akış Hızı: 3,33 ml/dk; Yatak Hacmi: 25 ml)

sonucu çözeltiye geçen hidronyum iyonlarının hidroksil ve bikarbonat gibi alkaliniteyi arttıran anyonlarla nĩtralizasyonunun bir sonucu olduğu dũřũnũlmektedir.

Sıtkı asıt ile modifiye edilmiş badem kabuğu ile sũrekli sistemde sertlik giderme amacıyla yapılan çalışmada dikkat çekici bir diğer husus, yũksek sertlik giderme eğiliminin olduğu başlangıç periyodunu takiben 40 yatak hacmi sayısıyla 100 yatak hacmi sayısına kadar olan bĩlgede kalsiyum ve magnezyum iyonları arasında bir seçimlilik olduğu anlaşılmaktadır. Sert sudaki Ca²⁺ konsantrasyonu Mg²⁺ konsantrasyonundan daha yũksek olmasına rağmen, ilgili aralıktaki yumuşatılmış sudaki Mg²⁺ konsantrasyonunun Ca²⁺ konsantrasyonundan daha yũksek olduğu gĩrũlmektedir. Bu durum da Ca²⁺ sertliği lehine bir seçimlilik olarak değerlendirilebilir.

Artan yatak hacmi sayısına bağlı olarak çıkış toplam sertliği/giriş toplam sertliği ve toplam sertlik giderme verimleri Şekil 5.7'de verilmiştir. Gĩrũldũęu gibi başlangıçta 320,4 mg CaCO₃/l (32  F) toplam sertliğe sahip olan su oldukça sert olarak nitelendirilebilir.

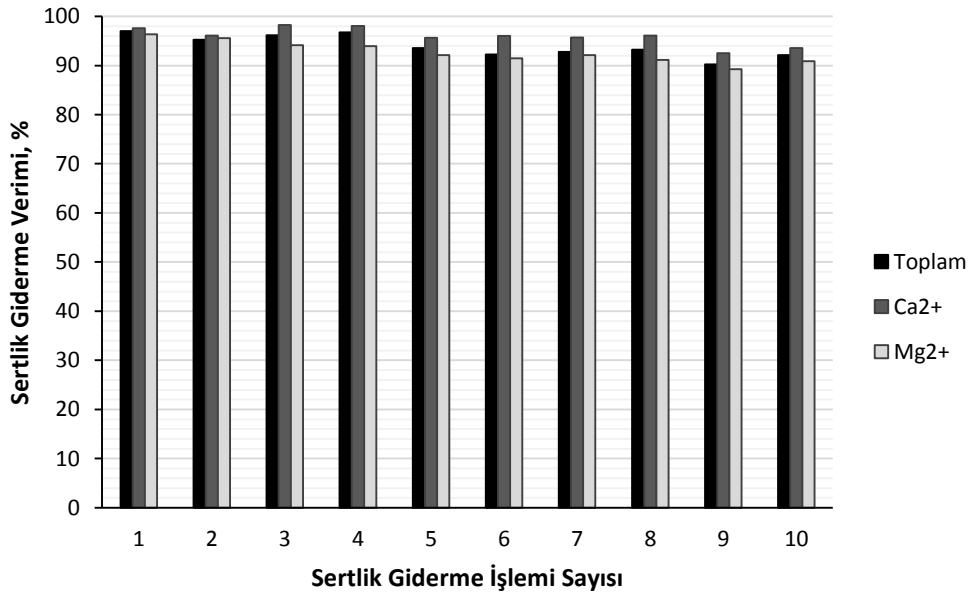
Böyle bir suyun yaklaşık % 80 sertliği giderildiğinde yani 60-70 mg CaCO₃/L (6-7 °F) sertliğe düşürüldüğünde elde edilen su yumuşak su sınıfındadır. Dolayısıyla bunun anlamı kolondan elde edilen çıkış suyunun sertliğinin giriş suyunun sertliğine oranı 0,2 oluncaya kadar veya toplam sertlik giderme verimi % 80'e düşünceye kadar böyle bir yatak işletilebilir. Grafiklere bakıldığında bu durumun 52 yatak sayısına ulaşıldığında gerçekleştiği görülmektedir. Bu nokta göz önüne alındığında birim yatak ağırlığı başına uzaklaştırılan sertlik miktarı 23,1 mg CaCO₃/g olarak hesaplanmıştır.



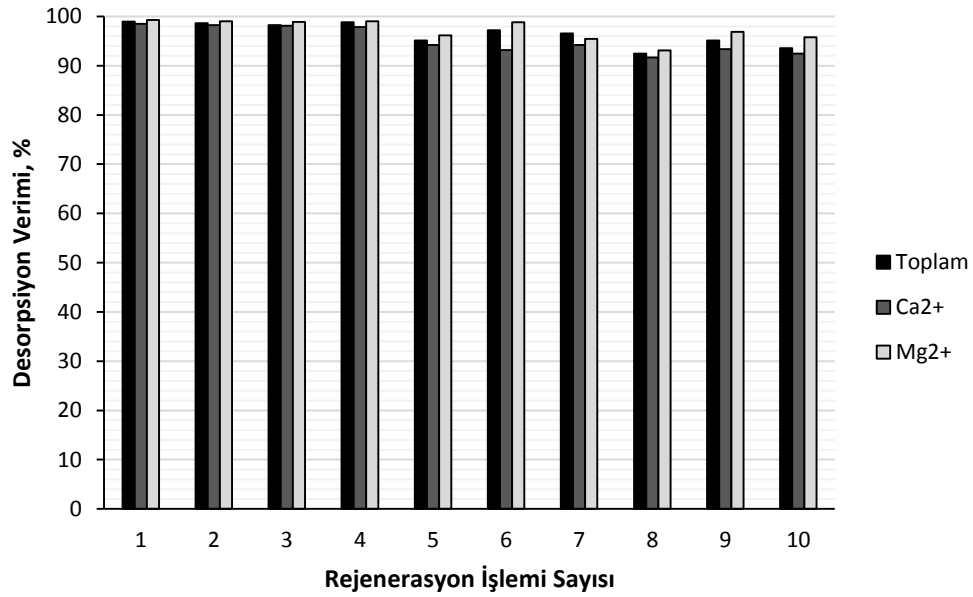
Şekil 5.7. Sitrik asit ile modifiye edilmiş badem kabuğu ile sürekli sistemde sertlik giderme sırasında yatak hacmi sayısına bağlı olarak toplam sertlik giderme veriminin değişimi (Başlangıç toplam sertlik: 320,4 mg CaCO₃/l; Ca²⁺ sertliği: 166 mg CaCO₃/l; Mg²⁺ sertliği: 154,4 mg CaCO₃/l; Başlangıç pH'sı: 7,44; Akış Hızı: 3,33 ml/dk; Yatak Hacmi: 25 ml)

5.4. Rejenerasyon Çalışmalarının Sonuçları

Bilindiği üzere endüstriyel veya evsel iyon değişimiyle su yumuşatma sistemlerinde, sertlik giderme periyodunu takiben bir rejenerasyon periyodu uygulanarak, iyon değiştirici yatak tekrar sertlik gidermeye hazır hale getirilir. Dolayısıyla badem kabuğundan sitrik asit modifikasyonu ile hazırlanan iyon değiştiricinin rejenerasyon özelliklerinin ortaya konulması önemlidir. Bunun için iyon değiştirici yataktan toplam sertlik giderme verimi % 80 civarına düşünceye kadar 52 yatak hacmine eşdeğer sert su geçirildikten sonra, kolondan 4 yatak hacmine eşdeğer 0,1 M HCl çözeltisi geçirilerek ve aynı hacimde yumuşak su geçirilerek yıkanmak suretiyle gerçekleştirilen bir rejenerasyonla bir sonraki sertlik giderme periyoduna hazırlanmıştır. Bu şekilde on kez arka arkaya sertlik giderme-rejenerasyon döngüsü uygulanması neticesinde elde edilen sertlik giderme verimleri ve rejenerasyon sırasında sertlik veren iyonların desorpsiyon verimleri sırasıyla Şekil 5.8 ve 5.9’da görülmektedir.



Şekil 5.8. Ardışık olarak yumuşatma-rejenerasyon işlemleri sırasında elde edilen sertlik giderme verimleri (Başlangıç toplam sertlik: 320,4 mg CaCO₃/l; Ca²⁺ sertliği: 166 mg CaCO₃/l; Mg²⁺ sertliği: 154,4 mg CaCO₃/l; Başlangıç pH'sı: 7,44; Akış Hızı: 3,33 ml/dk; Yatak Hacmi: 25 ml; Toplam sert su miktarı 52 yatak hacmi; Rejenerasyon çözeltisi: 0,1 M HCl; Rejenerasyon çözeltisi miktarı: 4 yatak hacmi; Yıkama suyu miktarı 4 yatak hacmi)



Şekil 5.9. Ardışık olarak yumuşatma-rejenerasyon işlemleri sırasında elde edilen desorpsiyon verimleri (Başlangıç toplam sertlik: 320,4 mg CaCO₃/l; Ca²⁺ sertliği: 166 mg CaCO₃/l; Mg²⁺ sertliği: 154,4 mg CaCO₃/l; Başlangıç pH'sı: 7,44; Akış Hızı: 3,33 ml/dk; Yatak Hacmi: 25 ml; Toplam sert su miktarı 52 yatak hacmi; Rejenerasyon çözeltisi: 0,1 M HCl; Rejenerasyon çözeltisi miktarı: 4 yatak hacmi; Yıkama suyu miktarı 4 yatak hacmi)

Şekil 5.8 ve 5.9'dan anlaşılabacağı üzere sürekli bir sistemde sertlik giderme amacıyla sitrik asit ile modifiye edilerek elde edilen iyon değiştirici materyalin ardışık sorpsiyon-rejenerasyon işlemleriyle uzun servis sürelerinde kullanıma uygun olduğunu ifade etmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi her sertlik giderme döngüsünde toplamda %90'ın üzerinde giderim sağlanırken, her rejenerasyon adımı da %95'in üzerinde bir desorpsiyon verimi elde edilmektedir. Bu sonuçlara göre bir değerlendirme yapmak için, her 1 yatak hacmi başına 52 yatak hacmi suyun yumuşatıldığı ve rejenerasyon için 8 yatak hacmi suyun kullanıldığı (4 yatak hacmi HCl çözeltisi hazırlama ve 4 yatak hacmi yıkama) düşünülürse, her devirde net olarak 44 yatak hacmi kadar yumuşak su elde edilmektedir. Her rejenerasyonda elde edilen atık sıvı miktarı da 8 yatak hacmi kadar olup, yaklaşık olarak 2080 mg CaCO₃/l toplam sertliğine eşdeğer kalsiyum ve magnezyum iyonu içermektedir. Bu miktarın yaklaşık 1080 mg CaCO₃/l'si kalsiyum, 1000 mg CaCO₃/l'si magnezyum iyonlarından kaynaklanır. Bu atık sıvı CaCl₂ ve MgCl₂ tuzlarını içerdiğinden bu tuzlar için bir kaynak olarak değerlendirilebilir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Lignoselülozik bir materyal olan badem kabuğu kullanarak, sularda sertlik veren katyonların giderilmesi ve giderim miktarını arttırmak amacıyla bir modifiye ürünün elde edilmesi üzerine gerçekleştirilen bu araştırmanın sonuçları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Çalışmada kullanılan badem kabuğunun kimyasal analiz sonuçları ağırlıkça, uçucu madde miktarı %75,92, sabit karbon miktarı %19,21, Nem miktarı %1,34, kül miktarı %3,53, selüloz miktarı %60,02, hemiselüloz miktarı %18,21, lignin miktarı %17,30, ekstraktif madde miktarı %4,47 olarak bulunmuştur.
2. Badem kabuğunun (BK) işlem görmemiş hali, badem kabuğunun sodyum hidroksit çözeltisiyle saponifiye edilmiş hali (SBK) ve saponifiye edilen badem kabuğunun sitrik asitle muameleye tabi tutularak elde edilen esterifiye ürünü (MBK) olmak üzere toplam 3 ürün elde edilmiştir. Bu ürünlerin öğütülüp elenmesiyle -4+8, -8+16, -16+30, -30+50, -50+100 ve -100 mesh fraksiyonlarında elde edilen örneklerle, kesikli sistemde yapılan sertlik giderme deneylerinde şu sonuçlar bulunmuştur:
 - a) Ham badem kabuğunun (BK) -100 mesh fraksiyonundaki en ince örneğiyle bile, 5 g/l dozunda ve 24 saat çalkalama işlemleri sonunda, başlangıç toplam sertliği 335,2 mg CaCO_3/l olan musluk suyundan elde edilen son toplam sertlik değeri 271,0 mg CaCO_3/l olmuştur. Badem kabuğu materyalinin sertlik giderme işlemini, çok az miktarlarda yapabildiğini göstermiştir.
 - b) NaOH ile saponifikasyon işlemi ile elde edilen örnekler için (SBK), -100 mesh fraksiyonunda, 5 g/l dozunda ve 24 saat çalkalama işlemleri sonunda başlangıç toplam sertliği 335,2 mg CaCO_3/l olan musluk suyundan elde edilen son toplam sertlik değeri 267,5 mg CaCO_3/l olarak bulunmuştur. Ham hale göre, saponifiyeye uğratılmış hali arasında büyük farklılıklar görülmemiştir. Ancak %20 civarında artış gösterdiği belirlenmiştir.
 - c) Sitrik asit ile modifiye edilmiş (MBK) -100 mesh boyut fraksiyonu için, elde edilen son toplam sertlik değerinin 52,4 mg CaCO_3/l konsantrasyonuna kadar düştüğü, yaklaşık % 85'lik bir toplam sertlik giderme veriminin elde edilebildiği görülmektedir. Sitrik asit ile modifiye etme işlemi, önemli ölçülerde giderim kapasitesini arttırdığı belirlenmiştir.

Deneyleerde kullanılan üç materyalin, kesikli sistemde toplam sertlik giderme kapasitelerinin büyüklük sıralaması $BK < SBK < MBK$ şeklinde olduğu bulunmuştur.

3. Küçülen boyut fraksiyonuyla sertlik giderme etkinliği, yüzey alanında artış olduğu için artmaktadır. Saponifiye badem kabuğu için -4+8, -8+16 ve -16+30 mesh fraksiyonları ile elde edilen son toplam sertlik miktarları sırasıyla 110,5, 82,1 ve 58,8 mg $CaCO_3/l$ olmaktadır. -16+30 mesh fraksiyonundan daha küçük fraksiyonlara sahip örnekler için son toplam sertlik konsantrasyonunda önemli bir değişiklik olmadığı ve boyut küçültmenin önemli bir maliyet unsuru olduğu düşünülecek olunursa, en uygun partikül boyut fraksiyonunun -16+30 mesh olduğu görülür. Ayrıca çok küçülen parçacık boyutları, özellikle sürekli sistem kolon tıkanmasına sebep olabileceği için bir dezavantaj olacaktır.
4. Ham badem kabuğu bulundurduğu karboksilik asit ve karboksilik asit esterleri gibi fonksiyonel gruplarlar sayesinde az da olsa sertlik giderme özellikleri sergiler. Badem kabuğunun NaOH ile saponifikasyon işlemine uğratılması, reaksiyon 4.1 ve 4.2’de görüldüğu üzere aktif merkezlerde artış meydana getirmesi, sertlik giderme özelliğini sınırlı ölçüde arttırdığu görülmüştür. Badem kabuğu örneklerinin NaOH ile saponifikasyonundan sonra sitrik asit kullanılarak selüloz ve hemiselüloz birimleriyle meydana getirdiği esterleşme sonucu, karboksil gruplarının sayısında önemli bir artış meydana getirerek, sertlik giderme kapasitelerini önemli miktarda arttırdığını göstermektedir.
5. En uygun boyut fraksiyonu seçilen -16+30 mesh fraksiyonundaki ham, saponifiye ve sitrik asitle modifiye badem kabuğu örneklerinin, fizikokimyasal karakteristik özellikleri aşağıda belirtilmiştir:
 - a) Elde edilen ürünlerin yığın yoğunlukları 0,72-0,69 g/ml aralığında olmak üzere $BK < SBK < MBK$ şeklinde artmaktadır. Badem kabuğu diğer lignoselülozik tarımsal ve ormansal artıklarla kıyaslandığında, oldukça yüksek bir yığın yoğunluğuna sahip olduğu söylenebilir.
 - b) Ürünlerin 0,1 N $NaNO_3$ çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde, şişme kapasiteleri 4,71-2,82 ml/g arasında olduğu ve sıralamasının $BK > SBK > MBK$ şeklinde azaldığu bulunmuştur. Bu durumda yapılan işlemler sonucu, materyalin hidrasyon özelliğini bozduğu ve şişme kapasitesini ıslah ettiği söylenebilir.

- c) Yapılan su tutma kapasitesi testleri 0,85-0,95 arasında değiştiği bulunmuştur. Su tutma kapasitesi, $BK < MBK < SBK$ şeklinde arttığı görülür.
- d) Destile su ve 0,25 M HCl zltisi kullanılarak, üç materyal için su ve asitte znrlk testleri yapılmıştır. Suda znme miktarları, %2,42-1,14 arasında, asitte znme miktarları %4,89-2,97 arasında değişmektedir. Su ve asitteki znmeleri, $BK > SBK > MBK$ şeklinde azaldığı bulunmuştur. znme miktarlarının az olması, reçine kalitesini arttıran bir özelliktir.
- e) Badem kabuğu ve badem kabuğunundan elde edilen iki modifiye ürün olan SBK, MBK materyaller, destile su ile 24 saat çalkalanarak yapılan pH tayini testleri sırasıyla 6,37, 7,52 ve 2,94'tür. Saponifikasyon ile badem kabuğunun zayıf bazik bir yapıya dönüşmesi sitrik asit modifikasyonu ile de asidik bir hal alması söz konusu olup beklenen bir durumdur.
- f) Metilen mavisi sorpsiyon kapasitesi testleri BK, SBK, MBK rnleri için sırasıyla $BK < SBK < MBK$ arttığı ve 303,03-625,01 mg/g arasında değiştiği bulunmuştur. Metilen mavisi yüzey alanı testleri için yine sırasıyla $BK < SBK < MBK$ arttığı ve 0,74-1,52 m²/g arasında olduğu belirlenmiştir. SBK'da katyon bağlama kapasitelerinde %20 artış görülürken, MBK'da neredeyse iki katı artış meydana gelir. Bulunan bu sonuçlar, uygulanan standart sertlik giderme testlerini destekler mahiyettedir.

Badem kabuğunun bulundurduğu fizokimyasal özellikler açısından değerli bir materyal olduğu açıktır. Badem kabuğuna uygulanan modifikasyon işlemleri, fizikokimyasal özelliklerinde kayda değer değişiklikler meydana getirmektedir. Birtakım zelliklerin ıslah edilebilmesi, sürekli sertlik giderme sistemlerinde bir kolon dolgu materyali olarak kullanım açısından avantaj olarak değerlendirilebilir.

6. En uygun boyut olarak seçilen, -16+30 mesh fraksiyonundaki ham, saponifiye ve sitrik asit ile modifiye edilmiş badem kabuğu örnekleriyle sürekli sistemde sertlik giderme performans testleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu deneylerde başlangıç pH'sı 7,44, toplam sertliği 335,2 mg CaCO₃/l olan musluk suyu 3,33 ml/dk hızla yaklaşık 25 ml yatak hacimli reçine yatağından geçirilmesi sonucunda ortaya çıkan sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

- a) Ham badem kabuğu kullanılarak yapılan deneylerde, ilk çıkış akımındaki toplam, kalsiyum ve magnezyum sertlikleri oldukça yüksektir ve 20 yatak hacminde çıkış suyu sertliği yaklaşık olarak giriş suyu sertliğine eşit

olmaktadır. 20 yatak hacmi sayısına eşdeğer sert su durumu için, tutulan toplam sertlik miktarı, 0,91mg CaCO_3/g olarak bulunmuştur. Bu yüzden materyalin sürekli sistemde oldukça düşük bir sertlik giderimi yapabildiği açıkça görülmektedir.

b) Saponifiye badem kabuğu da, ham haldeki materyale benzer şekilde yaklaşık 20 yatak hacmi sonunda, çıkış sertlik değeri giriş sertlik değerine ulaşmaktadır. 20 yatak hacminden sonra ise, yatakta tutulan sertlik verici iyonların desorpsiyonundan dolayı, çıkış suyunun sertliğinin, giriş suyu sertlik değerlerinin üzerine çıktığı gözlenmektedir. 20 yatak sayısına eşdeğer sert su durumu için tutulan toplam sertlik iyonu miktarı 1,25 mg CaCO_3/g olarak hesaplanmıştır. Sürekli bir sistemde, sertlik giderme amacıyla kullanıma uygun olmadığı net olarak söylenebilir.

c) Sitrik asit ile modifikasyona uğramış badem kabuğu materyali ile yapılan sürekli sistem kolon deneylerinde, ilk 40 yatak hacmi kadar çıkış akımında neredeyse hiç sertlik veren iyon içermediği görülmektedir. Sistem doymun hale 120 yatak hacminde geldiği görülmektedir. 40 yatak hacmi sayısıyla 100 yatak hacmi arasındaki bölgede ise sert sudaki Ca^{2+} sertliğine karşı seçimliliğin fazla olduğu görüldü. Sistem doymun hale gelinceye kadar birim yatak ağırlığı başına tutulan sertlik verici iyon miktarı 33,25 mg CaCO_3/g olarak gözlemlendi. Ancak, toplam sertlik verimi %80'e düşüncüye kadar sürekli sistem işletilebilir ve bu çalışma için 52 yatak sayısına denk gelir. 52 yatak hacminde, birim yatak ağırlığı başına uzaklaştırılan sertlik miktarı 23,1 mg CaCO_3/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca ilerleyen yatak hacmi sayısıyla çıkış suyunun pH'sının sürekli olarak yükseldiği görülür. Bu durumun, yapılan katyon değişimi sonucu çözeltiye geçen hidronyum iyonlarının alkaliniteyi arttıran anyonlarla nötralizasyonunun bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Yapılan deney sonucunda, sitrik asit ile modifikasyona uğramış badem kabuğu materyali, kullanılan diğer iki materyale göre sertlik giderme veriminin oldukça yüksek olduğunu gösterir.

7. Yapılan deneyler sonunda, en iyi iyon değiştirici seçilmiş olan sitrik asitle modifiye edilmiş badem kabuğunun, ardışık sorpsiyon-rejenerasyon işlemleriyle uzun servis sürelerinde kullanıma uygun olduğu söylenilir. Rejenerasyonları, kolondan 4 yatak hacmine eşdeğer 0,1 M HCl çözeltisi geçirilerek ve ardından

aynı hacimde yumuşak su geçirilerek yıkanmak suretiyle gerçekleştirilir. Çıkış suyundaki verim, 52 yatak boyunca %80'i geçtiği için, 52 yatak hacmi dikkate alınır. Her 1 yatak hacmi başına, 52 yatak hacmi suyun yumuşatıldığı ve rejenerasyon için 8 yatak hacmi suyun kullanıldığı (4 yatak hacmi HCl çözeltisi hazırlama ve 4 yatak hacmi yıkama) düşünülürse, her devirde net olarak 44 yatak hacmi kadar yumuşak su elde edilmektedir. Rejenerasyon işlemi sonrası çıkan atık suda, yaklaşık olarak 2080 mg CaCO₃/l toplam sertliğine eşdeğer kalsiyum ve magnezyum iyonuna rastlanır. Bu miktarın yaklaşık 1080 mg CaCO₃/L'si kalsiyum, 1000 mg CaCO₃/l'si magnezyum iyonlarından kaynaklanır. Bu atık sıvı CaCl₂ ve MgCl₂ tuzlarını içerdiğinden, bu tuzlar için bir kaynak olarak değerlendirilebilir. Sertlik giderme döngüsünde, toplamda %90'ın üzerinde giderim sağlanırken, her rejenerasyon adımında da %95'in üzerinde bir desorpsiyon verimi elde edildiği görülmektedir.

Bu çalışmanın nihai sonucu olarak, lignoselülozik bir materyal olan badem kabuğunun sitrik asitle modifikasyona uğratılmasının ardından, su sertliği giderilmesi işlemlerinde kullanılabilecek bir reçinenin elde edilebileceği söylenilebilir. Sonuçların, Dronnet vd. (1998-a) , Sessa ve Wing (1999), Marshall (2001-a), Chamarthy vd. (2001), Vaughan vd. (2001), Zhu vd. (2008), Arslanoğlu (2008), Altundoğan vd. (2016) gibi araştırmacıların lignoselülozik atık materyalleri kullanarak yaptıkları çalışmalara benzerlik göstermesi, elde edilen verileri doğrular niteliktedir. Badem kabuğunun, benzeri diğer materyallere göre daha fazla yüksek yığın yoğunluğuna sahip oluşu, diğer fizikokimyasal özelliklerinin de söz konusu materyallere göre oldukça farklı olmasına neden olabilir. Bu yüzden, sürekli sertlik giderme sistemlerinde, lignoselülozik bir kolon dolgu materyali olarak kullanım açısından daha avantajlı olarak değerlendirilebilir. Ayrıca badem kabuğunun atık bir materyal olması, ucuz fiyata basit işlemlerle iyon değiştirici elde edebileceğimiz bir başka avantajıdır.

Bu araştırmadan sonra, badem kabuğunu sitrik asitle modifiye ederek, bir iyon değiştirici reçine elde edecek araştırmacıların, maliyet hesaplamalarını da yapmaları önerilebilir.

7. KAYNAKLAR

- Adams, B. A., and Holmes, E. L.** 1935. Synthetic ion-exchange resins. J. Soc. Chem. Ind, 54.
- Altun, Türkan.,** 2002. Sulu çözeltilerden bazı ağır metal iyonlarının iyon-şelat değiştirici reçinelerle ayrılmasında kesikli-sürekli işlemler. Diss. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Altundoğan, H. S., Topdemir, A., Çakmak, M., Bahar, N.,** 2016. Hardness removal from waters by using citric acid modified pine cone. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 58, 219-225.
- Altundoğan HS, Arslan NE, Tümen F.,** 2007 Copper removal from aqueous solutions by sugar beet pulp treated by NaOH and citric acid. J Hazard Mater 149:432–9.
- Altundoğan, H.S., Arslan, N.E., Tümen, F.,** 2007-b. Copper removal from aqueous solutions by sugar beet pulp treated by NaOH and citric acid, Journal of Hazardous Materials, 149, 432-439.
- Arslanoğlu, H., Altundoğan, H.S., Tümen, F.,** 7-10 Eylül 2004. Limondan katyon değiştirici reçine elde edilmesi ve atıksulardan iki değerli metallerin ve boyar maddelerin giderilmesinde kullanılması, UKMK-6, VI. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Bildiri Özetleri Kitabı, ÖP 016, İzmir.
- Arslanoglu, H., Altundoğan, H. S., Tumen, F.,** 2008. Preparation of cation exchanger from lemon and sorption of divalent heavy metals. Bioresource technology, 99(7), 2699-2705.
- Arslanoğlu, H., Altundoğan, H.S., Tümen, F.,** 3-6 Eylül 2012. Limondan elde edilen sorbent kullanılarak sulu çözeltilerden Bazik Mavi-3 giderilmesi üzerine çalışmalar, UKMK-10, X. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, Bildiriler CD'si, ÇDT-36, İstanbul.
- ASTM E 870,** 1998. Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels.
- ASTM E 871,** 1998. Standard Methods for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels.
- ASTM E 872,** 1998. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels.
- ASTM D 1102,** 2001. Standard Test Method for Ash in Wood.

- Barrer, R. M., Papadopoulos, R., and Rees, L. V. C.** 1967. Exchange of sodium in clinoptilolite by organic cations. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 29(8), 2047-2063.
- Barer, R. M.**, 1980. *Proc. 5th Int. Conf. On Zeolites*, (Ed. L. V.C. Rees) p. 273, Heyden, London.
- Bhattacharyya, G.B., Gupta, S.S.**, 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 140:114-131
- Bolto, B.A. and Pawlowski, L.**, 1987, *Wastewater treatment by ion exchange*, McGrawHill Publishing, London.
- Boysan, F., Şengörür, B.**, 2009. Su sertliğinin insan sağlığı için önemi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 7-10.
- Chandra, R., Rustgi, R.**, 1998. Biodegradable polymers, *Progress in Polymer Science*, 23, 1273–1335.
- Chamarthy, S., Seo, C.W., Marshall, W.E.**, 2001. Adsorption of selected toxic metals by modified peanut shells, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 593-597.
- Cortina, J.L, Warshawsky, A., Kahana, N., Kampel, V., Sampaio, C. H, Kautzmann, R.M.**, 2003. Kinetics of goldcyanide extraction using ion-exchange resins containing piperazine functionality, *Reactive and Functional Polymers*, 54, 25-35.
- Dronnet, V.M., Axelos, M.A.V., Renard, C.M.G.C. ve Thilbault, J.F.**, 1998-a, Improvement of the binding capacity of metal cations by sugar-beet pulp. 1. Impact of cross-linking treatments on composition, hydration and binding properties, *Carbohydrate Polymers*, 35: 239-247.
- Dronnet, V.M., Axelos, M.A.V., Renard, C.M.G.C., Thibault, J.-F.**, 1998-b. Improvement of the binding capacity of metal cations by sugar-beet pulp. 2. Binding of divalent metal cations by modified sugar-beet pulp, *Carbohydrate Polymers*, 35, 239-247.
- Dyer, A.**, 1988. *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, p.80, John Wiley.
- D'Alelio, G.F.**, 1944. US Pat. 2, 366, 007.
- Eroğlu, V.**, 2008. Su tasfiyesi. Çevre ve Orman Bakanlığı Yayını.

- Ergene, A.**, 1972. Sulama sularının kalitesi, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Toprak İlmi Böl. 1971-72 ders yılı doktora dersi notları.
- Ersay, B.**, 2000. Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit (doğal zeolit) üzerine absorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Ebarnaty, C.**, 1998. EPA' s scientific work and regulatory background health effects from exposure to sulfate in drinking water workshop, EPA 815-R-99-002, Atlanta, Georgia.
- Fritz J.S., Gjerde D.T.**, 2000. Ion Chromatography, Third, completely revised and enlarged edition, Wiley-VCH, Germany.
- Gans, R.**, 1905. Jahrb. preuss. geol. Landesanstalt, 26(179), 2.
- Gaines, G. L., Thomsas, H.C.**, 1953. Adsorption studies on clay minerals, J.Chem. Phys. , 21,714.
- Gong, R., Jin, Y., Chen, F., Chen, J., Liu, Z.**, 2006. Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw, Journal of Hazardous Materials, 137, 865-870.
- Gong, R., Zhong, K., Hu, Y., Chen, J., Zhu, G.**, 2007-a. Thermochemical esterifying citric acid onto lignocellulose for enhancing methylene blue sorption capacity of rice straw, Journal of Environmental Management, Baskıda, doi:10.1016/j.jenvman.2007.04.004.
- Gong, R., Jin, Y., Chen, J., Hu, Y., Sun, J.**, 2007-b. Removal of basic dyes from aqueous solution by sorption on phosphoric acid modified rice straw, Dyes and Pigments, 73, 332-337.
- Güler, Ç., ve Çobanoğlu, Z.**, 1997. Su kalitesi, TC Sağlık Bakanlığı.
- Hamadi, N.K., Chen, X.D., Farid, M.M., and Lu, M.G.**, 2001. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. Chemical Engineering Journal, 84(2), 95-105.
- Hanecio L.**, 2002. İyon değiştirici reçine ile metal kaplama durulama banyosu atık sulardan Cr(IV) giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü. Çevre Müh. Anabilim Dalı, Gebze, Kocaeli YÖK Tez no.12 1311, s80.

- Jiang Y., Pang H., Liao B.**, 2009. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by modified bagasse. *J Hazard Mater* 164:1–9.
- Karpuzcu, M.**, 1991. Çevre kirlenmesi ve kontrolü (Vol. 28). Kubbealtı publishing.
- Kartel, M.T., Kupchik, L.A., Veisov, B.K.**, 1999. Evaluation of pectin binding of heavy metal ions in aqueous solutions, *Chemosphere*, 38, 2591-2596.
- Kırsioğlu, S.**, 1999. Endüstriyel atıksular ve termal sulardan iyon değişimi yöntemi ile bor giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı 54 s.
- Kielland, J.**, 1935. Thermodynamics of base-exchange equilibria of some different kinds of clays. *J. Soc. Chem. Ind*, 54, 232-234.
- Kocasoy, G.**, 1991. Atık su arıtma sistemleri. TMMOB Kimya Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi.
- Koçak, Necmettin, Mahir Güleç, ve Ömer Faruk Tekbaş.**, 10 Şubat 2011. Suyun sertlik derecesi ve sağlık etkileri, *TAF Preventive Medicine Bulletin*.
- Lehrfeld, J.**, 1997. Cation exchange resins prepared from phytic acid, *Journal of Applied Polymer Sciences*, 66, 491-497.
- Levenspid O.**, 1972. *Chemical Reaction Engineering*, 2nded, Wiley, New York.
- Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., Lu, Q.**, 2004. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen rich gases, *Fuel Processing Technology*, 85: 1201-1211.
- Lu, D., Cao, Q., Cao, X., and Luo, F.**, 2009. Removal of Pb (II) using the modified lawny grass, Mechanism, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of hazardous materials*, 166(1), 239-247.
- Marshall, W.E., Wartelle, L.H., Boler, D.E., Johns, M.M., Toles, C.A.**, 1999. Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid, *Bioresource Technology*, 69, 263-268.
- Marshall, W.E., Wartelle, L.H., Boler, D.E., Toles, C.A.**, 2000. Metal ion adsorption by soybean hulls modified with citric acid: A comparative study, *Environmental Technology*, 21, 601-607.

- Marshall, W.E., Chatters, A.Z., Wartelle, L.H., McAloon, A., 2001-a.** Comparison of attrition in citric acid modified soybean hulls and commercial cation Exchange resins, *Industrial Crops and Products*, 13, 163-169.
- Marshall, W.E., Chatters, A.Z., Wartelle, L.H., McAloon, A., 2001-b,** Optimization and estimated production cost of a citric acid-modified soybean hull ion exchanger, *Industrial Crops and Products*, 14, 191-199.
- Mo1t, E.L.,** (Tercüme Vahap Balman), 1978. İçme suyu arıtılmasında birim işlemler, İller Bankası Genel Müdürlüğü Matbaası, Ankara.
- Muller, R.F., et al.,** 1970. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 1356.
- Muslu, Y.,** 2008. Çözümlü problemlerle su temini ve çevre sağlığı. Su Vakfı.
- Noroozi, B., Sorial, G.A., Bahrami, H., and Arami, M.,** 2008. Adsorption of binary mixtures of cationic dyes. *Dyes and Pigments*, 76(3), 784-791.
- Orhun, Ö.,** 2007. Zeolitlerde İyon Değişimi, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.
- Öztürk, N., Kavak, D.,** 2005. ,Adsorption of boron from aqueous solution using fly ash, Batch and column studies, *Journal of hazardous Materials*, B127,81-88p.
- Pehlivan E., Altun T., Parlayıcı S.,** 2012. Modified barley straw as potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution. *Food Chem*, 135:2229–34.
- Peker, L. K., Volmyansky, E. I., Bunakov, V. E., and Ogloblin, S.G.,** 1971. Many-particle isomeric states as sources of proton and neutron radioactivity. *Physics Letters B*, 36(6), 547-549.
- Pitsari, S., Tsoufakis, E., and Loizidou, M.,** 2013. Enhanced lead adsorption by unbleached newspaper pulp modified with citric acid. *Chemical Engineering Journal*, 223, 18-30.
- Pollard, S.J.T., Fowler, G.D., Sollars, C.J., Perry, R.,** 1992. Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review, *The Science of the Total Environment*, 116, 31-52.
- Reddy DHK., Sessaiah K., Reddy AVR., Lee SM .,** 2012. Optimization of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) biosorption by chemically modified *Moringa oleifera* leaves powder. *Carbohydrate Polym* 88:1077–86.

- Saeed A., Iqbal M., Akhtar W.**, 2005. Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk), *J. Hazard. Mater.*, B 117, 65-73.
- Samatya, S.**, 2002. Removal of Boron from aqueous solutions by using chelating ion exchange resins (Doctoral dissertation, Ege Üniversitesi).
- Saska, M., Lancrenon, X.**, 1995. Process for softening a sugar-containing aqueous solution, such as sugar juice or molasses, U.S. Patent 5443650.
- Schmidt, K.**, 1974. U.S. Patent No. 3,823,086. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Semmens, M. J.**, 1984. Cation-exchange properties of natural zeolites. Zeoagriculture use of natural zeolites in agriculture and aquaculture, 623-671.
- Sessa, D.J., Wing, R.E.**, 1999. Metal chelation of corn protein products/citric acid derivatives generated via reactive extrusion, *Industrial Crops and Products*, 10, 55-63.
- Sharma D.C., Forster C.F.**, 1993. Removal of hexavalent chromium using sphagnum mass peat", *Water Res.*, 27, 1201-1208.
- Sharma D.C., Forster C.F.**, 1994. A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents, *Process Biochem.*, 30, 293-298.
- Shreve, R.N. and Brink. J.A.**, 1997. Chemical Processes Industries, McGraw-Hill, New York.
- Simon, George P.**, 1991. Ion Exchange Training Manual, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, ISBN 0-442-00652-7.
- Speece, R. E., Duran, M., Demirer, G., Zhang, H., and Distefano, T.**, 1997. The role of process configuration in the performance of anaerobic systems. *Water Science and Technology*, 36(6-7), 539-547.
- Stringfield, R.T., Goltz, H.R., Norman, S.I., Bharwada, U.J., LaBrie, R.L.**, 1990. Process for decolorizing aqueous sugar solutions via adsorbent resins, and desorption of color bodies from the adsorbent resins, U.S. Patent 4950332.
- Şengül, F., ve Türkmen, A.**, 1998. Su Analizleri, Su ve Atıksu Analizleri, Altındağ Grafik Matbaacılık, Alsancak, İzmir.

- Tanyıldızı, M.Ş., Altundoğan, H.S.,** 2017. Sitrik asitle modifiye edilmiş çam kozalağıyla katyonik boya giderimi. *Firat University Journal of Science*, 29(1).
- Thompson, H.S.J.,** 1850. On the power of soils to absorb manure. *J.Royal Agried. Soc.Engl.*11,68.
- Topal, M., Topal, E.I.A., ve Aslan, S.,** 2011. Limon kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden Cu (II) giderimi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 27(3), 265-270.
- Tunalı, N., Özkar, K.S.,** 2005. *Anorganik Kimya*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- URL- 1,** http://web.hitit.edu.tr/dersnotlari/ibrahimbilici_15.10.2014_5P2A.pdf. Sert Su ve Arıtma Yöntemleri. 15 Ekim 2014.
- URL-2,** <http://cevre.beun.edu.tr/dersnotu/icmesulari/icme-sularinin-aritilmasi.pdf>. Cev312 İçme Sularının Arıtımı Ders Notları. Ocak 2012.
- URL-3,** <http://www.waterland.com.tr/deniz-suyu-ters-ozmoz-literatur/2>, 2005.2. Deniz Suyu Ters Ozmoz Literatür. Şubat 2005.
- URL-4,** <http://www.suvecevre.com/?pid=32820>. Kazan Besi Sularının Hazırlanması/Arıtılması – 2. Şubat 2015.
- URL-5,** <http://bengisuaritma.com/yumusatmasistemleri>. Su Yumuşatma Cihazı Nasıl Çalışır. 2014.
- URL-6,** <http://slideplayer.biz.tr/slide/9225757/>. Çevre Mühendisliğinde İyon Değiştirme Prosesleri. 2016.
- Vaughan, T., Seo, C.W., Marshall, W.E.,** 2001, Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs, *Bioresource Technology*, 78, 133-139.
- Wan Ngah WS, Hanafiah MAKM.** Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*. 2008;99:3935-3948.
- Wartelle, L.H., Marshall, W.E.,** 2000. Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents, *Advances in Environmental Research*, 4, 1-7.
- Way, J.T.,** 1850. On the power of soils to absorb manure. *J.Royal Agried.Soc.Engl.*11,313.

- Wong, K.K., Lee, C.K., Low, K.S., Haron, M.J.**, 2003-a. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions, *Chemosphere*, 50, 23–28.
- Wong, K.K., Lee, C.K., Low, K.S., Haron, M.J.**, 2003-b. Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk, *Process Biochemistry*, 39, 437–445.
- Yalçın, H.**, 2010. Su teknolojisi. Palme Yayıncılık.
- Yamaç, S.**, 2002. Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by ion exchange (Doctoral dissertation, Ege Üniversitesi).
- Zagorodni, A.A.**, 2007. Ion exchange materials, properties and applications, 1st edition, elsevier, Stockholm, Sweden.
- Zhu B., Fan T., Zhang D.**, 2008. Adsorption of copper ions from aqueous solutions by citric acid modified soybean straw. *J Hazard Mater*, 153:300–8.

EKLER

Ek. 1. Toplam sertlik, kalsiyum sertliği ve alkalinite tayininde kullanılan çözeltilerin hazırlanışı aşığıda verilmiştir:

- 0,01 M EDTA çözeltisinin hazırlanmasında 3,72 mg EDTA tartılıp son hacim balon joje içerisinde 1 l'ye tamamlandı.
- 0,02 N H₂SO₄ çözeltisi, %99' luk H₂SO₄' ten 1,867 ml alınarak son hacmin balon joje içerisinde 1000 ml' ye tamamlanmasıyla elde edildi.
- 4 N NaOH çözeltisi, 16 g NaOH' ın tartılarak 100 ml'lik bir balon jojede saf su ile çözündürüldükten sonra 100 ml saf su ile tamamlanmasıyla elde edildi.
- Eriochrom black T indikatörü 0,2 gram Eriochrom black T/80 gram NaCl oranında karışım kullanılarak elde edildi.
- Fenolftalein indikatörü, 1 g fenolftaleinin 100 ml % 98'lik Etil alkolde çözündürölüp 100 ml saf su eklenmesiyle elde edildi.
- Müreksid indikatörü, 0,2 g müreksidin 100 g NaCl ile homojenizasyonundan elde edildi.
- Metiloranj indikatörü 0,95 g maddenin 100 ml saf suda çözündürölmesiyle elde edildi.

Ek 2. Deney Sonuçlarına Ait Sayısal Değerler

Ek Tablo 2.1. Farklı boyut fraksiyonlarındaki ham badem kabuğu örnekleriyle yapılan kesikli sertlik giderme deneylerinin sonuçları. (Başlangıç toplam sertlik: 335,2 mg CaCO₃/l; Ca²⁺ sertliği: 176 mg CaCO₃/l; Mg²⁺ sertliği: 159,2 mg CaCO₃/l; Katı/Sıvı Oranı: 5 g/l; çalkalama süresi: 24 saat)

Fraks.	Toplam	Ca ²⁺	Mg ²⁺
-4+8	326,5	170	156,5
-8+16	314,6	168	146,6
-16+30	282,7	162	120,7
-30+50	279,9	155	124,9
-50+100	274,3	152	122,3
-100	271	150,5	120,5

Ek Tablo 2.2. Farklı boyut fraksiyonlarındaki NaOH ile saponifiye edilmiş örnekleriyle yapılan kesikli sertlik giderme deneylerinin sonuçları. (Başlangıç toplam sertlik: 335,2 mg CaCO₃/l; Ca²⁺ sertliği: 176 mg CaCO₃/l; Mg²⁺ sertliği: 159,2 mg CaCO₃/l; Katı/Sıvı Oranı: 5 g/l; çalkalama süresi: 24 saat)

Fraks.	Toplam	Ca ²⁺	Mg ²⁺
-4+8	318,6	165	153,6
-8+16	310,2	162	148,2
-16+30	276,5	155	121,5
-30+50	271,3	152	119,3
-50+100	270,4	149	121,4
-100	267,5	144	123,5

Ek Tablo 2.3 Farklı boyut fraksiyonlarındaki NaOH ile saponifikasyon sonrası sitrik asitle modifiye edilmiş badem kabuğu örnekleriyle yapılan kesikli sertlik giderme deneylerinin sonuçları. (Başlangıç toplam sertlik: 335,2 mg CaCO₃/l; Ca²⁺ sertliği: 176 mg CaCO₃/l; Mg²⁺ sertliği: 159,2 mg CaCO₃/l; Katı/Sıvı Oranı: 5 g/l; çalkalama süresi: 24 saat)

Fraks.	Toplam	Ca ²⁺	Mg ²⁺
-4+8	110,5	61	49,5
-8+16	82,1	43	39,1
-16+30	58,8	34	24,8
-30+50	56,2	32	24,2
-50+100	55,6	33	22,6
-100	52,4	29,5	22,9

Ek Tablo 2.4. Metilen mavisi sorpsiyon testleri (Ce: denge durumundaki metilen mavisi konsantrasyonu (mg/l), q_e :dengedeki birim adsorbent ağırlığı başına tutulan metilen mavisi miktarı (mg/g), q_{max} : maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), b : adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabittir (l/mg), q_{max} : maksimum sorpsiyon kapasitesi, SMM: metilen mavisi spesifik yüzey alanı (m₂/g); α_{MM}: bir metilen mavisi molekülünün kapladığı alan (1,292x10⁻¹⁸ m₂); N: Avagadro sayısı (6,02x10²³) ve M_{MM} : metilen mavisinin molekül ağırlığı (319,9 g/gmol))

Son konsantrasyonlar	Ce değerleri			q _e değerleri			C _e /q _e değerleri		
C ₀	Ham	NaOH	SA	Ham	NaOH	SA	Ham	NaOH	SA
100	60,15	55,56	14,33	39,85	44,44	85,67	1,50941	1,250225	0,16727
250	160,21	148,89	50,06	89,79	101,11	199,94	1,784274	1,472555	0,250375
500	362,05	328,81	141,82	137,95	171,19	358,18	2,624502	1,920731	0,395946
750	567,66	542,13	304,25	182,34	207,87	445,75	3,113195	2,608024	0,682557
1000	797,18	775,65	466,88	202,82	224,35	533,12	3,93048	3,457321	0,87575

Ek Tablo 2.5 İşlem görmemiş badem kabuğu ile yapılan sertlik giderme çalışmaları (Kolon çapı: 20 mm, Kolon yüksekliği: 8 cm, Malzeme Ağırlığı: 17,5 g, Yatak Hacmi: 25 mm, Örnek Hacmi: 2 Yatak Hacmi (100 ml), Beslenen Su Örneğinin özellikleri, pH=7,44, Ca²⁺ sertliği= 160 mg CaCO₃/l, Mg²⁺ Sertliği= 151,5 mg CaCO₃/l, Toplam Sertlik= 311,5 mg CaCO₃/l, Besleme Hızı=3,33 ml/dk)

YH Sayısı	pH	Toplam	Ca2+	Mg2+
0				
4	7,32	240,3	132	108,3
8	7,3	267	142	125
12	7,43	277	156	121
16	7,5	293,7	160	133,7
20	7,59	320,4	166	154,4
24	7,65	320,4	174	146,4
28	7,9	315,4	166	149,4
32	7,95	310,8	168	142,8
36	7,84	320,4	168	152,4
40	7,92	312	160	152

Ek Tablo 2.6 NaOH ile işlem görmüş badem kabuğu ile yapılan sertlik giderme çalışmaları (Kolon Çapı: 20 mm, Kolon yüksekliği: 8 cm, Malzeme Ağırlığı: 17,5 g, Yatak Hacmi: 25 mm, Örnek Hacmi: 2 Yatak Hacmi (100 ml), Beslenen Su Örneğinin özellikleri: pH=7,44, Ca²⁺ Sertliği= 160 mg CaCO₃/l, Mg²⁺ Sertliği= 151,5 mg CaCO₃/l, Toplam Sertlik= 311,5 mg CaCO₃/l, Besleme Hızı=3,33 ml/dk)

YH Sayısı	pH	Toplam	Ca2+	Mg2+
0				
4	7,32	242,2	140	102,2
8	7,85	255	134	121
12	7,94	267	144	123
16	7,98	275,9	146	129,9
20	8,09	298	162	136
24	7,99	302,6	160	142,6
28	7,98	293,7	160	133,7
32	8,03	311,5	170	141,5
36	7,99	311,5	179	132,5
40	7,9	315,9	174	141,9

Ek Tablo 2.7 Sitrik Asit ile işlem görmüş badem kabuğu ile yapılan sertlik giderme çalışmaları (Kolon Çapı: 20 mm, Kolon yüksekliği: 8 cm, Malzeme Ağırlığı: 17,5 g, Yatak Hacmi: 25 mm, Örnek Hacmi: 2 Yatak Hacmi (100 ml), Beslenen Su Örneğinin özellikleri: pH=7,44, Ca²⁺ Sertliği= 166 mg CaCO₃/l, Mg²⁺ Sertliği= 154,4 mg CaCO₃/l, Toplam Sertlik=320,4 mg CaCO₃/l, Besleme Hızı=3,33 ml/dk.)

YH Sayısı	pH	Toplam	Ca ²⁺	Mg ²⁺
0				
4	2,66	0	0	0
8	2,72	0	0	0
12	2,77	0	0	0
16	2,91	0	0	0
20	2,92	0	0	0
24	3,39	0	0	0
28	3,58	0	0	0
32	3,69	0	0	0
36	3,98	0	0	0
40	3,9	8,9	4	4,9
44	4,43	17,8	6	11,8
48	4,75	35,6	18	17,6
52	5,25	62,3	24	38,3
56	5,78	97,9	32	65,9
60	5,68	133,5	34	99,5
64	6,01	142,4	36	106,4
68	6,42	160,2	48	112,2
72	6,62	162,3	50	112,3
76	6,7	170,9	60	110,9
80	6,76	204,7	78	126,7
84	6,8	213,6	80	133,6
88	7	229,2	96	133,2
92	7,02	231,4	110	121,4
96	7,2	240,3	100	140,3
100	7,19	258,1	120	138,1
104	7,31	267	126	141
108	7,32	267	138	129
112	7,13	284,8	140	144,8
116	7,24	293,7	150	143,7
120	7,1	311,5	152	159,5
124	7,14	320,4	160	160,4
128	7,32	320,4	162	158,4

Ek Tablo 2.8 Sitrik asit ile modifiye edilmiş badem kabuğu ile sürekli sistemde sertlik giderme sırasında yatak hacmi sayısına bağlı olarak toplam sertlik giderme veriminin değişimi (Kolon Çapı: 20 mm, Kolon yüksekliği: 8 cm, Malzeme Ağırlığı: 17,5 g, Yatak Hacmi: 25 mm, Örnek Hacmi: 2 Yatak Hacmi (100 ml), Beslenen Su Örneğinin özellikleri: pH=7,44, Ca²⁺ Sertliği= 166 mg CaCO₃/l, Mg²⁺ Sertliği= 154,4 mg CaCO₃/l, Toplam Sertlik=320,4 mg CaCO₃/l, Besleme Hızı=3,33 ml/dk.)

YH Sayısı	pH	So/Si	% Giderme
0			
4	2,66	0,00	100,00
8	2,72	0,00	100,00
12	2,77	0,00	100,00
16	2,91	0,00	100,00
20	2,92	0,00	100,00
24	3,39	0,00	100,00
28	3,58	0,00	100,00
32	3,69	0,00	100,00
36	3,98	0,00	100,00
40	3,9	0,03	97,22
44	4,43	0,06	94,44
48	4,75	0,11	88,89
52	5,25	0,19	80,56
56	5,78	0,31	69,44
60	5,68	0,42	58,33
64	6,01	0,44	55,56
68	6,42	0,50	50,00
72	6,62	0,51	49,34
76	6,7	0,53	46,66
80	6,76	0,64	36,11
84	6,8	0,67	33,33
88	7	0,72	28,46
92	7,02	0,72	27,78
96	7,2	0,75	25,00
100	7,19	0,81	19,44
104	7,31	0,83	16,67
108	7,32	0,83	16,67
112	7,13	0,89	11,11
116	7,24	0,92	8,33
120	7,1	0,97	2,78
124	7,14	1,00	0,00
128	7,32	1,00	0,00

Ek Tablo 2.9 Ardışık olarak yumuşatma-rejenerasyon işlemleri sırasında elde edilen sertlik giderme verimleri (Başlangıç toplam sertlik: 320,4 mg CaCO₃/l; Ca²⁺ sertliği: 166 mg CaCO₃/l; Mg²⁺ sertliği: 154,4 mg CaCO₃/l; Başlangıç pH' sı: 7,44; Akış Hızı: 3,33 ml/dk; Yatak Hacmi: 25 ml; Toplam sert su miktarı 52 yatak hacmi; Rejenerasyon çözeltisi: 0,1 M HCl; Rejenerasyon çözeltisi miktarı: 4 yatak hacmi; Yıkama suyu miktarı 4 yatak hacmi)

Rej. No	Toplam	Ca ²⁺	Mg ²⁺
1	97,01	97,59	96,38
2	95,24	96,12	95,54
3	96,15	98,22	94,13
4	96,75	98,05	93,92
5	93,56	95,61	92,11
6	92,25	96,01	91,47
7	92,79	95,67	92,13
8	93,23	96,11	91,14
9	90,25	92,49	89,26
10	92,13	93,56	90,91

Ek Tablo 2.10 Ardışık olarak yumuşatma-rejenerasyon işlemleri sırasında elde edilen desorpsiyon verimleri (Başlangıç toplam sertlik: 320,4 mg CaCO₃/l; Ca²⁺ sertliği: 166 mg CaCO₃/l; Mg²⁺ sertliği: 154,4 mg CaCO₃/l; Başlangıç pH'sı: 7,44; Akış Hızı: 3,33 ml/dk; Yatak Hacmi: 25 ml; Toplam sert su miktarı 52 yatak hacmi; Rejenerasyon çözeltisi: 0,1 M HCl; Rejenerasyon çözeltisi miktarı: 4 yatak hacmi; Yıkama suyu miktarı 4 yatak hacmi)

Rej. No	Toplam	Ca ²⁺	Mg ²⁺
1	98,94	98,52	99,25
2	98,65	98,25	99,01
3	98,24	98,11	98,89
4	98,82	97,86	99,05
5	95,13	94,24	96,18
6	97,22	93,19	98,82
7	96,55	94,24	95,45
8	92,45	91,69	93,12
9	95,12	93,34	96,87
10	93,54	92,45	95,74

ÖZGEÇMİŞ

Elif ÇİÇEK DÜLEK Elazığ nüfusuna kayıtlı olup, 1990 yılında Elazığ’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Elazığ-Şair Hayri İlköğretim Okulu’nda ve lise öğrenimini Elazığ-Mehmet Akif Ersoy Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2008 yılında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümünden mezun oldu. Stajını Fırat Üniversitesi Hastanesi Merkez Laboratuvarı’nda yaptı. 2012 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Bölümü’nde yüksek lisans öğrenimine başladı.

