

T.C
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

**DÜŞÜK MALİYETLİ ADSORBENTLERLE
ATIKSULARDAN KROM (VI) GİDERİMİ**

Tuncay ÖZKAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2003

T.C
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

DÜŞÜK MALİYETLİ ADSORBENTLERLE
ATIKSULARDAN
KROM (VI) GİDERİMİ

Tuncay ÖZKAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

GEBZE

2003

ÖZET

Bu çalışmada, ülkemizin önemli bir tarım ürünü olan bademin, verimli bir şekilde değerlendirilemeyen kabuğundan dehidrasyon-karbonizasyon yöntemiyle üretilmiş olan aktif karbonun kullanımıyla sulu çözeltilerden krom (VI) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir.

Krom (VI) adsorpsiyonunda, adsorplanan krom (VI) miktarı zaman artışına bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Bu aktif karbondaki başlangıç krom (VI) konsantrasyonu arttıkça adsorplanan krom (VI) miktarının arttığı buna karşın giderme veriminin azaldığı tespit edilmiştir.

20-50°C sıcaklık aralığında, sıcaklık artışına bağlı olarak krom (VI) adsorpsiyonunun arttığı bulunmuştur. Termodinamik veriler ışığında krom (VI) adsorpsiyonunun endotermik olduğu belirlenmiştir.

pH 1-8 aralığında, pH artışına bağlı olarak adsorplanan krom (VI) miktarının azaldığı görülmüştür. Diğer bir deyişle, en iyi krom (VI) adsorpsiyonu düşük pH değerlerinde görülür.

0.63-1.40 mm partikül boyutu aralığında krom adsorpsiyonu incelendiğinde partikül boyutu arttıkça adsorplama kapasitesi azalmaktadır.

SUMMARY

In this study, almond shells which is very important an agricultural waste in our country were used to produce granulated activated carbon by using method of dehydration and carbonization. The carbon was used to study adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions.

Adsorbed amount of Cr(VI) was observed to increase with time in Cr(VI) adsorption. While the amount of adsorbed Cr(VI) increased with increasing of initial Cr(VI) concentrations, the removal rates were decreased.

The adsorption of Cr(VI) was increased when the temperature was increased from 20 to 50 °C. The adsorption was found to be endothermic in nature.

For used activated carbon, chromium (VI) adsorption decrease with increasing pH between 1-8. However for chromium (VI) adsorption is adviced low pH levels.

Adsorbent size between 0.63-1.40 mm increase but adsorbed chromium quantities decrease.

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında büyük özveri ve bilgisinden yararlandığım değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Erhan DEMİRBAŞ'a, laboratuvar çalışmalarında Çevre Mühendisliği Bölüm imkanlarını esirgemeyen ve bilgisiyle büyük destek olan Yrd. Doç.Dr. Mehmet KOBYA'ya laboratuvar çalışmalarım esnasında büyük yardımlarını gördüğüm Çevre Mühendisliği Bölümü Arş.Gör. Elif ŞENTÜRK'e, laboratuvar çalışmalarının ikinci etabında yardımlarını esirgemeyen Yrd.Doç.Dr. Aziz TANRISEVEN ve biyokimya laboratuvarındaki asistan arkadaşlara, tezin yazımında okul imkanlarını sunan Sevindikli İlköğretim Okulu Müdürü Sn. Kemal GÜL'e, grafiklerin çizimi aşamasında sağladığı imkandan ötürü Hüseyin KAYA'ya ve öğrenimim süresince manevi desteklerini benden esirgemeyen Yılmaz ÖZKAN ve değerli arkadaşım Elif ÇINAR'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Endüstriyel Kirleticiler	2
1.1.1. Organik Kirleticiler	6
1.1.2. İnorganik Kirleticiler	6
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	8
2. ATIKSULARDAN KROM GİDERİMİ	10
2.1. Cr ⁺⁶ Kirliliği	10
2.2. Uygulama Teknolojisi	10
2.2.1. İndirgenme	11
2.2.2. İyon Değiştirme	20
2.2.3. Elektrokimyasal İndirgeme	22
2.2.4. Buharlaştırma ve Geri kazanım	23
2.2.5. Adsorpsiyon ile Krom Arıtımı	24
2.2.6. Krom Arıtımındaki Diğer Yöntemler	24
3. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON MEKANİZMASI	28
3.1. Adsorpsiyon Teorisi	29
3.2. Adsorpsiyon Mekanizması Konusundaki Modeller	31
3.3. Adsorpsiyon Tipleri	35

3.3.1. Değişim Adsorpsiyonu	35
3.3.2. Fiziksel Adsorpsiyon	36
3.3.3. Kimyasal Adsorpsiyon	36
3.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	36
3.4.1. Adsorbentin Yüzey Alanı	37
3.4.2. Adsorbentin Partikül Boyutu	37
3.4.3. Adsorbe Olan Maddenin (Adsorbat) Molekül Büyüklüğü	37
3.4.4. Adsorbatın Çözünürlüğü	38
3.4.5. Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri	39
3.4.6. Adsorpsiyon Sıcaklığı	39
3.4.7. Karıştırma Hızı	41
3.5. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	41
3.5.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	42
3.5.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	44
3.5.3. Temkin Adsorpsiyon İzotermi	45
3.6. Adsorpsiyon Kinetiği	46
3.7. Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanılan Düşük Maliyetli Adsorbentler	49
3.7.1. Adsorbent Olarak Kullanılan Endüstriyel Kaynaklı Proses Atıkları	50
3.7.2. Adsorbent Olarak Kullanılan Tarımsal Atıklar	52
3.7.3. Düşük Maliyetli Karbon-Mineral Adsorbentleri	59
3.8. Granül Aktif Karbonların Özellikleri ve Üretimi	63
3.8.1. Aktif Karbonun Özellikleri	63
3.8.2. Karbonlu Yapılardan Adsorbentlerin Hazırlanması	65
3.8.3. Karbonizasyon ve Aktivasyon	66
4. MATERYAL VE METOT	69
4.1. Materyal	69
4.1.1. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Badem Kabuklarının Özellikleri	69
4.1.2. Adsorpsiyonda Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	70
4.1.2.1. Granül Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan	

Çözeltiler	70
4.1.2.2. Diğer İşlemlerde Kullanılan Çözeltiler	70
4.2. Metot	71
4.2.1. Granül Aktif Karbon Üretim Metotları	71
4.2.2. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri	72
4.2.3. Çözeltilerde Krom Analizi	72
4.2.4. Deneysel Sonuçların Analizi	73
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	74
5.1. Krom İyonunun Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Krom Konsantrasyonunun Etkisi	74
5.2. BAC ile Cr (VI) Giderim Adsorpsiyon Kinetikleri	75
5.2.1. Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Başlan. Cr(VI) Kons. Etkisi	78
5.2.2. Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Adsorbent Boyutunun Etkisi	80
5.2.3. Krom (VI) Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine pH Etkisi	82
5.3. Krom (VI) İyonu Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	85
5.3.1. Krom (VI) Adsorpsiyon Dengesi Üzerine pH Etkisi	86
5.3.2. Krom (VI) Adsorpsiyon Dengesi Üzerine Partikül Boyutu Etkisi	89
5.3.3 Krom (VI) Adsorpsiyon Dengesi Üzerine Sıcaklık Etkisi	91
5.3.4. Cr (VI) Dengesini Diğer Adsorbentler İle Karşılaştırılması	96
6. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME	97
KAYNAKLAR	100
ÖZGEÇMİŞ	113

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

		Birim
a_F	Freundlich izoterm sabiti	$[dm^3/mg]$
a_L	Langmuir izoterm sabiti	$[dm^3/mg]$
a_T	Temkin izoterm sabiti	$[dm^3/mg]$
C_e	Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu	$[mg/L]$
C_o	Başlangıç krom iyonu konsantrasyonu	$[mg/L]$
d	Aditif karbon partikülü boyutu	$[mm]$
EU	İçme suyu standartları	$[-]$
GAC	Granül aktif karbon	$[-]$
k	Yalancı ikinci merteye hız sabiti	$[g.mg/dk]$
K_{ad}	Lagergren hız sabiti	$[1/dk]$
k_a	Adsorpsiyon orantı sabiti	$[1/dk]$
$k_{a,y}$	Yüzey kompleksinin denge sabiti	$[-]$
$k_{b,y}$	Yüzey kompleksinin denge sabiti	$[-]$
k_d	Desorpsiyon orantı sabiti	$[1/dk]$
K_a	Adsorpsiyon proseinde gözlenen denge sabiti	$[dm^3/g]$
K_F	Freundlich izoterm sabiti	$[dm^3/g]$
K_L	Langmuir izoterm sabiti	$[dm^3/g]$
K_T	Temkin izoterm sabiti	$[dm^3/g]$
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu	$[-]$
q_e	Birim adsorbent başına adsorplanan krom miktarı	$[mg/g]$
q_t	t anında adsorbent tarafından adsorplanan krom miktarı	$[mg/g]$
q_{max}	Adsorplanan maksimum krom miktarı	$[mg/g]$
R	Gaz sabiti	$[j/mol \text{ } ^\circ K]$
S	Adsorbentin toplam yüzey alanı	$[m^2]$
T	Sıcaklık	$[^\circ C, ^\circ K]$
X_o	Katı fazdaki denge konsantrasyon	$[mg/L]$
V	Çözelti hacmi	$[mL]$
w_d	Aktif karbon miktarı	$[g]$

Greek Harfleri		Birim
ω	Çalkalama hızı	[rpm]
Θ	Adsorbentin yüzey kesri	[mg/l]
ΔH^0	Adsorpsiyonun entalpi değişimi	[j /mol]
ΔS^0	Adsorpsiyonun entropi değişimi	[j /°K mol]
ΔG^0	Gibbs serbest enerji değişimi	[j /mol]
α	Başlangıç adsorpsiyon hız sabiti	[mg/g dk]
β	Desorpsiyon sabiti	[mg/g]

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Sayfa
2.1 Cr (VI)'nın, Cr (III)'e indirgenmesinde pH ve zamanın etkisi	11
2.2 İki basamaklı krom arıtımı için pH=8'de aylık işletme maliyetleri aylık 172 sa. çalışma ve 50 mg/L krom konsantrasyonu için amor- tisman işletme maliyetleri	19
2.3 Krom indirgeme sistemi için başlangıç maliyetleri	19
2.4 1400 mg/L Atıksuda iyon değişim kolon boyunca kromat sızınıtısı	21
2.5 7600 mg/L Atıksuda iyon değişim kolon boyunca kromat sızınıtısı	22
2.6 Basit kapalı devre buharlaştırarak geri kazanım sistemi	23
3.1 Üçüncül arıtma işleminin arıtma şeması	28
3.2 Fizikokimyasal arıtma işlemi akım şeması	29
3.3 Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde gözenek ve film difüzyonu	30
4.1 Deney Sonuçlarının Hesaplanmasında Kullanılan Kalibrasyon Eğrisi	73
5.1 BAC ile Cr (VI) giderimi üzerine temas süresi ve C_o etkisi	74
5.2 BAC ile Cr (VI) yüzde giderimi üzerine temas süresi ve C_o etkisi	74
5.3 Lagergren model analizi	78
5.4 Yalancı İkinci Mertebe analizi	78
5.5 Elovich Model analizi	78
5.6 Partikülü difüzyon analizi	78
5.7 Farklı BAC partikül boyutunda Cr (VI) adsorpsiyonu	80
5.8 Lagergren kinetik modeline göre partikül boyutunun etkisi	81
5.9 Yalancı 2. Mertebe kinetik modeline göre partikül boyutunun etkisi	81
5.10 Elovich kinetik modeline göre partikül boyutu etkisi	81
5.11 Partikülü difüzyon kinetik modeline göre partikül boyutunun etkisi	81
5.12 Farklı pH değerlerinde krom (VI) adsorpsiyon kapasiteleri	82
5.13 Farklı pH değerlerinde krom (VI) iyonunun % Re arıtımı	83
5.14 Farklı pH'larda Lagergren kinetik modeline göre analiz	83
5.15 Farklı pH'larda yalancı ikinci mertebe kinetik model için analiz	83
5.16 Farklı pH'larda Elovich kinetik modeline göre analiz	83

5.17 Farklı pH’larda partikülüçi difüzyon modeli için analiz	84
5.18 Krom (VI) adsorpsiyonu üzerine pH etkisi	87
5.19 Farklı pH’larda Langmuir izotermine göre analiz	87
5.20 Farklı pH’larda Freundlich izotermine göre analiz	87
5.21 Farklı pH’larda Temkin izotermine göre analiz	87
5.22 Farklı partikül boyutlarında adsorplanan krom (VI) miktarı (q_e)	89
5.23 Farklı partikül boyutlarında Langmuir izotermine göre analiz	89
5.24 Farklı partikül boyutlarında Freundlich izotermine göre analiz	90
5.25 Farklı partikül boyutlarında Temkin izotermine göre analiz	90
5.26 Krom (VI) adsorpsiyonu için sıcaklığın etkisi	92
5.27 Farklı sıcaklıklarda Langmuir izotermine göre analiz	93
5.28 Farklı sıcaklıklarda Freundlich izotermine göre analiz	93
5.29 Farklı sıcaklıklarda Temkin izotermine göre analiz	93
5.30 Van’t Hoff Denkleminden ΔH ’ın bulunması	95

ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo No	Sayfa
1.1 Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kriterleri	3
1.2 Endüstriyel kirleticilerin özellikleri	4
1.3 Endüstriyel atıkların tipik özellikleri	6
1.4 Gıda endüstrisinden kaynaklanan başlıca kirleticiler	7
1.5 Kimya endüstrisinden kaynaklanan başlıca kirleticiler	7
1.6 Malzeme endüstrisinden kaynaklanan başlıca kirleticiler	8
2.1 Soğutma kulesindeki krom konsantrasyonu	12
2.2 Cr ⁺⁶ Atıksu Kaynakları ve konsantrasyonları	13
2.3 Demir (II) klorür ile sodyum dikromat atıksularının bir dizi uygulama- lamasının sonuçları	17
2.4 Cr (VI) indirgeme uygulamaları için kullanılan kimyasallar ve olu- şan çamur miktarları	18
2.5 Krom (VI) gideriminde iyon değiştirme performansı	21
2.6 Buharlaştırma ile geri kazanım uygulamasının maliyetleri	24
2.7 Atık krom (VI) için belirlenen uygulama seviyelerinin özeti	26
2.8 Belirlenen kaplama krom konsantrasyonlarının özeti	27
2.9 Elektrolitik kaplama ve ortak metal giderme prosesleri için toplam arıtım imkanlarının belirlenen ana ve işletme maliyetlerinin özeti	27
3.1 Seçilmiş lignoselülozik yapıların % kimyasal bileşimi	57
3.2 Aktif karbon üretimi için önerilen düşük maliyetli hammaddeler	67
3.3 Literatürde belirlenen düşük maliyetli hammaddelerin karbonlaş- tırma şartları	68
4.1 Bademin özellikleri	70
4.2 Deneyisel verilerin analizinde kullanılan adsorpsiyon izoterm eşitlikleri	73
5.1 Adsorpsiyon kinetiği üzerine başlangıç Cr (VI) konsantrasyonunu etkisi kinetik model analiz sonuçları	79
5.2 Partikülüçi difüzyon model analiz sonuçları	79
5.3 Adsorpsiyon kinetiği üzerine BAC partikül boyutunun etkisi kinetik	

model analiz sonuçları	83
5.4 Adsorpsiyon kinetiği üzerine pH etkisi kinetik model analiz sonuçları	87
5.5 Farklı pH'larda elde edilen izoterm sabitleri	88
5.6 R_L değerinin izoterm şekilleri	89
5.7 Farklı partikül boyutlarında elde edilen izoterm sabitleri	90
5.8 Farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm sabitleri	93
5.9 Gözlenen denge sabitleri değerleri	94
5.10 Cr (VI) Adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	95
5.11 Değişik adsorbentlerin adsorpsiyon potansiyellerinin özeti	96

1-GİRİŞ

Su, dünyanın en önemli gereksinimlerinden biridir. Yeryüzünün $\frac{3}{4}$ 'ü suyla kaplı olmasına rağmen kullanılabilir veya içilebilir su belirli özellikte ve kalitede olmalıdır. Suya olan ihtiyacımız, endüstrileşme ve hızlı nüfus artışıyla daha da artmaktadır. Buna rağmen su kaynakları gün geçtikçe azalmaktadır. Sabit kaynaklar artan nüfus oranına bakıldığında ihtiyaçları karşılamamakta ve hatta hızlı sanayileşme ve kentleşme sonucu renkli ve ağır metal içeren atıklar ve organiklerin doğaya bırakılmasıyla eldeki mevcut kaynaklar yetersiz kalmaktadır.

Suyun kirlenmesine etki eden en önemli etken sanayileşmedir, ancak insanların rahat ve ekonomik yaşama istekleri sanayileşmeden vazgeçememelerine neden olmaktadır. İçme sularının 700 'den fazla organik bileşik içerdiği bulunmuştur, bunlar; hayvansal maddelerin doğal çürümesinden, endüstriyel, tarımsal ve kentsel uygulamaların geniş bir dizisinden gelir.

Suda ve çevresinde ağır metallerin bulunması büyük sıkıntılar oluşturur. Ağır metallerin düşük konsantrasyonlarına bile maruz kalan organizmalarda zehir birirmektedir. Endüstriyel atıksulardan ağır metal ve erimiş organiklerin arıtımı için kullanılan bazı yöntemler şunlardır: adsorpsiyon, indirgeyerek çöktürme, ters osmoz, iyon değiştirme, elektrokimyasal indirgeme, buharlaştırma ve doğrudan çöktürmedir.

Son zamanlarda adsorpsiyon teknolojisi sulu fazdan inorganik ve organik kirliliklerin arıtılmasında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Su uygulamaları için adsorpsiyon yönteminin uzun ve eski bir geçmişi vardır. Atıkların arıtımı için karbonun ilk uygulamaları Faust and Aly tarafından özetlendiği gibi 1929'da Baylis tarafından bildirilmiştir. Organik ve inorganik kirliliklerin arıtımı için atıksu uygulamalarında aktif karbon geniş bir kullanım alanına sahiptir. Çok çözünen elementler için aktif karbon etkili bir arıtım göstermektedir. Etkili arıtım, üretilen aktif karbon karakteristikleri tarafından etkilenir. Genellikle üretim yöntemlerini aktif karbonun karakteristikleri belirler. Aktif karbonun özellikleri, hammaddenin özelliklerine, aktivasyon yöntemine ve aktif kısımların yapısına bağlı olarak değişebilir. Genellikle büyük yüzey alanlı aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri yüksektir. Yinede çözülmüş metal iyonlarının arıtımı için yüzey özellikleri ayrıca

önemli bir rol oynamaktadır. Su kalitesi; su içindeki safsızlıklardan, ileri gelen veya etkilenen bir niteliğinin uygun birimler cinsinden kantitatif olarak ifade edilmesidir. Suyun kalitesini tanımlayan bu unsurlar su kalite parametreleri olarak adlandırılır. Tablo 1.1’de su kirliliği kontrol yönetmeliğinde yer alan kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri gösterilmiştir. Bunların sayısı oldukça fazla olup, her kimyasal madde sularda bulunabildiği ölçüde potansiyel bir su kalite parametresidir. Ancak sık ve yaygın olarak kullanılan parametreler elbette daha sınırlı sayıdadır. Bu parametreler genel olarak :

Fiziksel parametreler: Renk, bulanıklık, tatlı maddeler, iletkenlik, çözünmüş oksijen, v.d.

Kimyasal parametreler: Alkanilite, pH, ağır metaller (Zn, Cd, Ni, Pb, As, v.d), anyonlar, organikler (fenol bileşikleri, pestisitler, KOI, BOI bağlar, v.d).

Radyoaktif parametreler: Radyoaktif ısınmalar, radyoaktif elementler, v.d

Mikrobiyolojik parametreler: Mantarlar, bakteriler, algler, suda yaşayan diğer canlılar, v.d tanımlamaktadır. Suların, atıkların ve arıtılmış suların kalitesi, kalite parametreleri cinsinden tanımlanır.

1.1 Endüstriyel Kirleticiler

Doğal su sistemleri için suda çözünmeyen atıklar önemli bir tehlike arz ederler. Bu atıklar, zehirleyici etki yapan maddeler ve biyolojik faaliyetler ile yükseltgenerek ortamdaki oksijenin tüketilmesine neden olur. Bu nedenle bu atıkların arıtımı oldukça önemlidir.

Üretim işlemlerinde kaynaklanan suların çoğu kirlenmiş olduğundan bu atıksuların bir arıtım işleminden geçmesi gereklidir. Farklı endüstrilerden kaynaklanan atıksuların kirlilik bileşenleri Tablo 1.2 ve 1.3 ’de verilmiştir. (McKay, 1995). Endüstriyel üretimden açığa çıkan organik ve inorganik kirleticilerin etkisini doğrudan görmeyebiliriz. Çünkü bu etkiler çoğu kez kompleks davranışlar sergileyebilirler.

Tablo 1.1 Kıta içi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri (SKKY, 1988)

Su Kalite Parametreleri	Su Kalite Sınıfları			
	I	II	III	IV
<i>Fiziksel ve Kimyasal Parametreler</i>				
• Sıcaklık (°C)	25	25	30	>30
• PH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.0-9.0	6-9
• Çözünmüş oksijen, MgO ₂ / l ^(a)	8	6	3	dışında
• Oksijen doygunluğu (%) ^(a)	90	70	40	<3
• Klorür iyonu (mg/l)	25	200	400 ^(b)	<40
• Sülfat iyonu (mg/l)	200	200	400	>400
• Amonyum azotu (mg/l)	0.2 ^(c)	1 ^(c)	2 ^(c)	>400
• Nitrat azotu (mg/l)	0.002	0.01	0.05	>2 ^(c)
• Nitrat azotu (mg/l)	5	10	20	>0.05
• Toplam fosfor (mg/l)	0.02	0.16	0.65	>20
• Toplam çözünmüş madde (mg/l)	500	1500	5000	>0.65
• Renk	5	50	300	5000
• Sodyum	125	125	250	>300
<i>Organik Kirletici Parametreler</i>				
• KOI (mg/l)	25	50	70	
• BOI (mg/l)	4	8	20	>70
• Organik karbon (mg/l)	5	8	12	>20
• Toplam kjeldal azotu	0.5	1.5	5	>12
• Yağ ve gres (mg/l)	0.02	0.3	0.5	>5
• Metilen mavisi aktif maddeleri (mg/l)	0.05	0.2	1	>0.5
• Fenolik maddeler (mg/l)	0.002	0.01	0.1	>0.1
• Mineral maddeler ve türevleri (mg/l)	0.02	0.1	0.5	>0.5
• Toplam pestisit (mg/l)	0.001	0.01	0.1	>0.1
<i>İnorganik Kirlenme parametreleri (d)</i>	0.1	0.5	2	
• Civa (µg/l)	3	5	10	<2
• Kadmiyum (µg/l)	10	20	50	>10
• Kurşun (µg/l)	20	50	100	>50
• Arsenik (µg/l)	20	50	200	>100
• Bakır (µg/l)	çok az	20	50	>200
• Krom (toplam) (µg/l)	çok az			>50
• Krom (VI) (µg/l)	10	20	200	
• Kobalt (µg/l)	20	50	200	>200
• Nikel (µg/l)	200	500	2000	>200
• Çinko (µg/l)	10	50	100	>2000
• Siyanür (µg/l)	1000	1500	2000	>100
• Florür (µg/l)	10	10	50	>2000
• Serbest klor (µg/l)	2	2	10	>50
• Sülfür (µg/l)	300	1000	5000	>10
• Demir (µg/l)	100	500	3000	>5000
• Mangan (µg/l)				>3000

(a) Konsantrasyon ve doğruluk yüzdesi parametrelerinden sadece birisinin sağlanması yeterlidir.

(b) Klorüre karşı hassas bitkilerin sulanmasında bu konsantrasyon limitini düşürmek gerekebilir.

(c) pH değerine bağlı olarak serbest amonyak azotu konsantrasyonu 0.02 mg NH₃ – N/l değerini geçmemelidir.

(d) Bu gruptaki kriterler parametreleri oluşturan kimyasal türlerin toplam konsantrasyonlarını vermektedir.

Tablo 1.3 : Endüstriyel Atıkların Tipik Özellikleri

Kaynak	BOI	KOI
Vizkoz Prosesler	-	3.500
Süt işleme prosesleri	800	1.400
Meyve suyu üretimi	540	-
Kimyasal madde üretimi	15.000	8.000
Kok üretimi	-	2.700

1.1.1 Organik Kirleticiler

Organik maddelerin davranışını belirlemede dikkate alınması gereken iki önemli faktör; biyolojik parçalanabilirlik ve toksiditedir. Bu kirleticiler biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOI ve BOI₅), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) ve toplam organik karbon (TOK) olarak analiz edilen önemli parametrelerdir.

İlaç endüstrisinden kaynaklanan atıksularda birçok antibiyotik ve aktif madde bulunabilmektedir. Bu maddelerin düşük konsantrasyonlarda olmaları bile önemli etkilere neden olur. Toplam organik maddelerin küçük bir kısmını oluşturan renkli organik maddeler, ışığın geçebilirliğini olumsuz olarak etkilemektedir.

Organik katılar, alkanilite, bulanıklık, krom, sülfid, süspanse katılar ve çözölmüş boyalar atıksularda bulunmaktadır. Tablo 1.4-1.6'da sırasıyla gıda, kimyasal ve malzeme endüstrilerinde kirleticilerin kaynağı, kirleticilerin özellikleri ve birleşimleri verilmiştir (McKay, 1995).

1.1.2 İnorganik Kirleticiler

Suda sertliğe neden olan inorganik kirleticiler çoğunlukla metal tuzlarıdır. Metal tuzlarının neden oldukları sudaki değişim derecesine bağlı olarak sudaki yaşam ya değişim gösterecek ya da yok olacaktır.

Sularda kirliliğe neden olan bir diğer etmen ağır metallerdir. Düşük konsantrasyonları bile önemli problemlere sebep olmaktadır.

Tablo 1.4. Gıda Endüstrisinden Kaynaklanan Başlıca Kirleticiler

Gıda Endüstrisi	Kirleticilerin Kaynağı	Birleşim ve Özellikleri
▪ Konserve	Meyve ve sebzelerin hazırlanması	Kolloidal çözünmüş organik maddeler ve süspanse katılar
▪ Süt Endüstrisi	Süt sulandırma, Tereyağı ve ayran hazırlama	Çözünmüş organik maddeler (protein, yağ, laktoz, v.d)
▪ Et ve tavuk	Kesme, parçalama ve tüy yolma işlemleri	Çözünmüş organikler, kan, proteinler, yağlar, tüyler, v.d
▪ Şeker	Meyvelerin işlenmesi ve konsantre işlemleri	Çözünmüş protein ve şekerler
▪ Maya	Maya filtrasyonu	Katı organikler
▪ Turşu	Kireçli su, tohumlar, turşu suları	Süspanse katılar, çözünmüş organikler, değişken pH
▪ Kahve	Öğütme ve çekirdeklerin fermentasyonu	Süspanse katılar
▪ Balık	İşleme ve yıkama suları	Organik katılar, renk
▪ Pirinç	Islatma, pişirme ve külleme	Süspanse ve çözünmüş karbonhidratlar
▪ Alkolsüz içkiler	Temizleme, yıkama, fıçılama	Süspanse ve çözünmüş karbonhidratlar

Tablo 1.5. Kimya Endüstrisinden Kaynaklanan Başlıca Kirleticiler

Endüstriyel Kimyasallar	Kirleticilerin Kaynağı	Birleşim ve Özellikleri
▪ Asitler	Yıkama suları, asit atıkları	Düşük pH
▪ Deterjanlar	Temizlikte kullanılan aktif maddeler	Yüzey aktif maddeler
▪ Nişasta	Evaporasyon ve yıkama	Nişasta
▪ Patlayıcılar	TNT* ve fişek yıkama ve temizleme işlemleri	TNT, organik asitler, alkol, asit, yağ ve sabunlar
▪ İnsektisitler	Yıkama ve temizleme	Organikler, benzen ve çok zehirli asitler
▪ Fosfat	Yıkama ve kondansör atıkları	Süspanse katılar, fosfatlar, silikat, florür, killer, yağlar ve düşük pH

Tablo 1.6. Malzeme Endüstrisinden Kaynaklanan Başlıca Kirleticiler

Endüstriyel Kimyasallar	Kirleticilerin Kaynağı	Birleşim ve Özellikleri
▪ Kağıt ve kağıt hamuru ▪ Fotoğrafçılık ▪ Çelik ▪ Metal kaplama ▪ Demir dökümhane ▪ Yağ ▪ Lastik ▪ Cam	Kağıt hamurunun; yıkanması, temizlenmesi ve ayrılması Tükenmiş yıkayıcı ve bağlayıcı Koklaşma, eritme fırını yıkamaları ve mavi gazlar Yüzey temizleme ve kaplama Farklı deşarjlar Tohum kırma ve rafinasyon Yıkama, yabancı maddelerin ekstakiyonu Parlatma ve temizleme	Yüksek katılar, ekstrem pH Alkali organik ve inorganik indirgeyici maddeler Asit, siyanojen, fenol kok ve yağ Metaller, asitler, siyanür Kum, kil, kömür NaCl, sülfür, fenol, yağ Süspanse katılar, klorür, renk, değişken pH Süspanse katılar

Radyoaktif izotoplar ise sudaki balıklar tarafından bünyelerinde tutulur ve insanlar tarafından tüketilmeleri ile problemlere neden olurlar. Barajlar ve enerji santralleri de suların kirlenmesine neden olmaktadır. Suların ısınması erimiş oksijenin azalmasına neden olur. Bu nedenle balıklar, suların derinliklerinde yaşarlar ve sıcak sulardan soğuk sulara göç ederler.

1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı; en önemli inorganik kirleticilerden biri olan; metal kaplama ve işleme sanayi atıksularından ortaya çıkan ve canlılar üzerinde önemli akut ve kronik etkilere neden olan Cr (VI)'nın atıksulardan arıtımıdır. Atıksulardan Cr (VI) gideriminde birçok proses kullanılmaktadır. Krom, atıksulardan daha çok fizikokimyasal olarak arıtılmaktadır. Atıksulardaki Cr (VI) iyonlarının aktif karbon adsorpsiyonu ile de arıtımı mümkündür.

Düşük maliyetli adsorbentlerin öneminin ön plana çıktığı günümüzde, tarımsal atıklarımızdan biri olan badem kabuklarından üretilen granül aktif karbonlar ile sulu çözeltilerden kromun adsorpsiyonu incelenmiştir. Krom(VI) adsorpsiyonu üzerine; başlangıç krom(VI) konsantrasyonu, pH, sıcaklık, partikül boyutunun etkileri

belirlenerek, adsorpsiyon izotermi ve kinetik modellerine olan uygunluğu ortaya konulmuştur.

2. ATIKSULARDAN KROM GİDERİMİ

2.1. Cr(VI) Kirliliği

Sıvı sistemlerde krom, Cr^{+3} ve Cr^{+6} iyonları olarak bulunur. Endüstriyel atıksularda krom, öncelikle kromat (CrO_4^{-2}) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) gibi (+6) halinde bulunur. Krom bileşikleri, korozyonu önlemek amacıyla soğutma sularına eklenir. Mürekkep, endüstriyel boyalar ve boya pigmentlerinde kullanıldığı gibi krom tabaklama (dağlama), alüminyum anotlarda ve diğer metal biçimlendirmelerinde, kaplama ve elektroliz uygulamalarında da kullanılmaktadır. Ayrıca ahşap koruma uygulamalarında kullanılan yanmayı önleyici kimyasallarda kromat içerir (USEPA, March 1974).

Metal parçalarını krom kaplama işlemlerinde en çok kullanan otomobil fabrikalarıdır. Atık kromun en büyük kaynağı genellikle kromik asit banyoları ve metal kaplama uygulamalarında kullanılan durulama sularıdır. Tablo 2.1 'de krom(VI) içeren atıksularının konsantrasyonları ve kaynakları görülmektedir. Soğutma sistemlerinde kromatların kullanımı oldukça yaygındır ve soğutma sistemlerinden gelen, krom içeren atıksular önem teşkil etmektedir. Tablo 2.2 Soğutma sularından gelen krom konsantrasyonlarının bir özetini içermektedir.

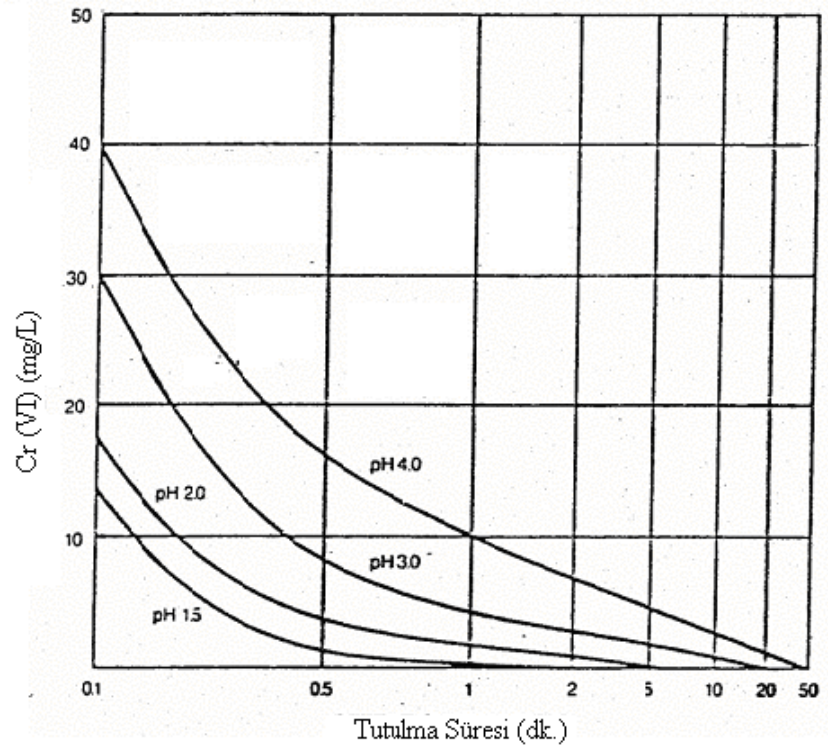
2.2 Uygulama Teknolojisi

Kromun +6 'dan +3 'e indirgenmesi ve sıklıkla Cr^{+3} iyonunun hidroksit halinde çöktürülmesi Cr^{+6} 'nın en yaygın kontrol metodudur. Bazı endüstriler, kromat ve kromik asit atıklarını gidermek için iyon değiştirme yöntemini uygulamaktadır. Ayrıca konsantre kromat ve kromik asit atıklarını buharlaştırmayla iyileştirilmesi teknik ve ekonomik olarak, bir kirliliğin azaltılmasında alternatif olarak ispatlanmıştır. Elektrokimyasal ve aktif karbon adsorpsiyon teknikleri gibi diğer yöntemlerin uygulamalarına ilgi artmaktadır.

2.2.1 İndirgenme

Standart indirgeme tekniklerinde sülfürik asit ile atık suyun pH 2-3'e ayarlanıp, demir sülfat ya da hidrosülfid veya metabisülfid, sodyumbisülfid, kükürtdioksit gibi kimyasal indirgeyicilerle Cr^{+6} , Cr^{+3} 'e dönüştürülür.

Krom(III) genellikle hidroksiti olarak çöktürülmesi ile artırılır (Besselièvre, 1969; Mac Dougall, 1954). Krom (VI)'nın 3'e indirgenmesi tamamen mümkün değildir. İndirgemedan kalan Cr^{+6} miktarı, indirgenme reaksiyonu için geçen süreye karışımın pH'sına, konsantrasyonuna ve indirgen olarak kullanılan kimyasalara bağlıdır. Kromun, kükürtdioksit ile indirgenmesi için bu değişkenlerden bazılarının birbirileri ile olan ilişkisi Şekil 2.1 'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Krom(VI)'nın, Krom(III)'e İndirgenmesinde pH ve Zamanın Etkisi

Kükürtdioksit pahalı olmayan, krom atıklarının uygulamalarında kullanılan en yaygın indirgeme reaktifdir (Stone, 1972). Önceden indirgenen atıksu sülfürik asit ile pH 2.5'e ayarlanır (Halse *et al.* 1975). 1 mg/l'nin altında Cr^{+6} tortusunun kabul edildiği, 20-30 dak. uygulama periyoduyla 40 gpm'de akan orta büyüklükteki

atıklarda kükürtdioksit, kromik asit-kaplama banyosu ve kromik asit-etching banyo uygulamalarında kullanıldı (Shink, 1968). Kükürtdioksit ile 1300 mg/l Cr^{+6} içeren başka bir uygulamada çalışıldı ve kromat atığı pH 2’de kükürtdioksit ile muamele edildikten sonra arıtma süresi yaklaşık olarak 90 dak.olarak kaydedildi. Atığa sülfürik asit ilave edilip uygun pH’a getirildi (Hansen *et al.* 1959).

Tablo 2.1. Soğutma Kulesindeki Krom Konsantrasyonu

Endüstriyel Kaynak	Krom Konsantrasyonu (mg/l)		Referans
	Ortalama	Aralık	
Gübre üretimi	0-31.4	8-60	Cheremisinoff <i>et al</i> 1972 Besselièvre 1969 Beevers 1972
Ahşap işleri	-	0.23-1.5	USEPA March 1974 Cheremisinoff <i>et al</i> 1972
Hidrojen gazı üretimi	28.6	-	Iammartino 1975
Endüstriyel inorganik gaz üretimi	-	0.65-22.6	Stone 1972
Demir alaşımları eriyiği	-	1.49-10.8	Patterson <i>et al</i> 1978
Petrol rafinerisi	-	0-6	Halse <i>et al</i> 1960
Metal donatı parçaları	190	-	Cullinane <i>et al</i> 1978

pH 2.5-4.0 arasında yapılan indirgeme ile Cr^{+6} 0.01 mg/l’ye düşürülmüştür (Cullinane *et al.*, 1978; Curry, 1972). Soğutma suyu ile kaplama atıkları içeren otomobil fabrikası atıksuyunda H_2SO_4 ve SO_2 kullanılarak Cr^{+6} konsantrasyonu 8.75 mg/l’den 0.01-0.03 mg/l’ye düşürüldü (Cullinane *et al.*, 1978). Cr^{+6} seviyesi 0.05 mg/l’nin altında olan otomatik olarak akan kromat atıkları belirtilmişti (Lavin C. And Lavin D., 1972).

Kükürtdioksit ile indirgeme yöntemi ayrıca ahşap-koruma atıksularında uygulamak için kullanıldı (USEPA, 1974; Teer *et al.*, 1972) 0.23-1.5 mg/l etkisindeki krom (VI) 0.1 mg/l’ye düşürüldü. Krom, bakır, flor ve arseniğin çökmesi ile kromatın indirgenmesini içeren uygulamanın 30.000\$’ın altındadır. Mühendislik ve yerel çökme içeren tüm incelemeler yaklaşık olarak 50.000\$ kadardır.

Tablo 2.2. Cr⁺⁶ Atıksu Kaynakları ve Konsantrasyonları

Endüstriyel Kaynak	Cr ⁺⁶ Konsantrasyonu, mg/l		Referans
	Ortalama	Aralık	
Deri sepileme	40	-	Cheremisinoff et al 1972
Sodyumdikromat üretimi	-	560-1490	USEPA, 1980
Sodyumdikromat-Kromik asit üretimi	1.300	-	McGarvey et al
Krom oksit üretimi	101*	-	Chem. Process
Krom pigmentleri üretimi	-	17-957	Iammartino
Çoklu pigment üretimi	-	2-2000	Campbell et al
Boya imalatı	-	0.4-7.5	USEPA april, 74
Boyahane atıkları	300	-	Feigenbaum 1977
Mürekkep formülasyon atıkları	150	-	USEPA april, 74
Çöp yakma tesisi gaz temizleme kulesi atıksuyu	0.5	-	USEPA, feb. 1974
Demir alaşımları üretimi	-	0.06-121	Patterson et al, 75
Alimünyum üretimi	136	-	Ind. Wastes 1978
Otomobil radyotörleri üretimi	700	-	USEPA, june 74
Otomobil parçaları üretimi	30-11.5	-	USEPA, june 74 Cullinane et al
Karbüratör üretimi	0-91	46-81	Scott 1979 Robinson et al 1980
Silah parçaları imalatı	1	-	USEPA june 1974
Yazıcı ve ofis makineleri	16	-	USEPA june 1974
Gümüş kaplama	5	-	USEPA june 1974
Metal bağlantı imalatı	52	-	USEPA june 1974
Metal donatı parçaları	9	-	Cullinane et al
Özel metal temizleme işlemleri			
▪ Parlatma durulama	-	1-6	Donovan 1970
▪ Parlatma banyosu	-	10000-50000	Cheremisinoff et al 1972
▪ Dağlama banyosu	-	200-58.000	Soboroff et al 1978
▪ Anotlama banyosu	0-173	15000-52000	Germain et al 1968 Lowe 1970
▪ Anotlama durulama	49	0.2-100	Germain et al 1968 Lowe 1970 Olver et al 1978
▪ Anotlama ve kaplama durulama	10.4	-	Robinson et al 1980
Metal kaplama	600-1300 688	100000-270000 60-80	Cheremisinoff et al Lowe 1970 Hansen 1959
Kaplama işleme durulama banyo atıksuları	73-2310	-	Yeats 1977 Kennedy et al 1978 Jashnani et al 1979
Elektrolit metal kaplama	41-140	8-75	Avrutski 1969 USEPA 1971 Martin 1973
Çeşitlendirilmiş kaplama atölyesi	-	12-60	McDonald et al, 1977
Çinkolu kromat banyosu	43	-	USEPA may 1975
Karışık kaplama kombine atıklar	12	-	Kennedy et al 1978

* Partikül halinde CrO₃

Günlük maliyeti 10.00 \$'dır. Ek olarak laboratuvar analizleri için günlük 10.00 \$ daha eklenmelidir. Günde 24 saat 109.02 m³/gün debisi ile 20gpm'de akan bir atıksuda işletme maliyeti 0.69\$/3785.4 l'dir.

Kükürtdioksitin nadir bir kaynağı bitki atıklarındaki Cr⁺⁶ uygulamalarından gelir (Fisco R., 1970) Kükürtdioksit, gaz birikintisinin merkezinde yıkanır ve Cr⁺⁶'yı Cr⁺³'e dönüştürmek için kimyasal indirgeyici olarak kullanılır. Yöntem 1959'da başladığı için ek bir indirgeme gerekmektedir. Ek olarak sodyumbisülfid ile çalışıldı. İndirgeme için kükürtdioksitin kullanılması atığın ihtiyacı olan oksijeni vermektedir, atık havanın içinden geçmedikçe yükseltgenemez (Lacy et al., 1968). 90.7 gr. Cr⁺⁶'yı indirgemek için gerekli sülfür dozajı 0.4536 kg'dır (Beavers 1972; USEPA, 1971).

140 mg/l Cr⁺⁶ içeren bir kaplama atığının uygulamasında indirgeme pH=2.5-2.8'de uygulandı ve indirgeyici olarak sodyumbisülfid ile çalışıldı (Avrutskii, 1969). Bu yöntemle atık Cr⁺⁶ konsantrasyonu 0.7-1.0 mg/l'ye düşürülmüştür. Sodyumbisülfid kullanmak için yapılan bir teşebbüste otomobil tamponlarına krom kaplama uygulamasından vazgeçildi. Çünkü bu reaktifin kullanımı koku ve korozyon tehlikelerini akla getirmiştir. Şimdi onun yerine kükürtdioksit ile çalışılmaktadır (Avrutskii, 1961). Ayrıca indirgeyici olarak kükürtdioksitin yerine sodyum metabisülfid kullanıldı. Endüstriyel sağlık problemlerinden dolayı SO₂ gaz sızmaları akla gelmiştir (Kelsey et al., 1972). Krom kaplama atık uygulamalarında sodyum bisülfidin kullanımıyla atık Cr⁺⁶ seviyeleri 0.05-0.1 mg/l elde edilmiştir (Metal Fin. 1971). İlk olarak 688 mg/l'nin üzerinde Cr⁺⁶ içeren kromat kaplama atık uygulamalarında sodyumbisülfid kullanılarak atık Cr⁺⁶ 0.1 mg/l seviyelerinin altına düşürülmüştür (Yeats 1977). İndirgeme 250-280 mV bir ORP seviyesinde pH 2.0'de uygulandı. Bisülfid ile indirgemenin maliyeti 1.21 \$/kg (USEPA, 1971) ve krom uygulamalarında 1.76 \$/kg'dır.

Bazı durumlarda iki aşamalı indirgenme kullanıldı. İlk aşamada kükürtdioksit, sodyumbisülfid ya da metabisülfid ile çalışıldı. Bunu ikinci "temizleme" aşaması kromatın hidrazin ile indirgendiği basamak izler, genellikle sodyumhidroksit gibi bir nötraleştirici ile birleştirilir ve krom kaplama yıkama suyuyla çöktürülmesi eş zamanlıdır. Bir uygulamada ilk basamak; pH 2.5-4.5'da 1.000-2.500 mg/l konsantrasyonlarında sodyumbisülfid kullanıldı. Bunu 50-200 mg/l konsantrasyonlu

hidrazin takip etti. Atıktaki krom konsantrasyonu 8-20 mg/l'den 0.1 mg/l'nin daha altına indirilmiştir (USEPA, 1973). Kromik asit kullanılan uygulamanın maliyeti 0.858 \$/kg'dır. Benzer iki basamaklı indirgenme sistemlerinde ikinci basamakta hidrazin kullanıldığı diğer fabrikalar için belirtilmiştir (Crowle, 1972; Zinc plating effluent, 1973).

Bazı Cr^{+6} uygulama fabrikalarında indirgeyici olarak metabisülfite kullanıldığı bilinmektedir. Bir fabrikanın uygulamasında ilk krom seviyesi 31.4 mg/l'den 3.600 gpm üflemleri soğutucu kolonunda konsantrasyon 0.5 mg/l'nin altına indirildi (Landy, 1971). İndirgeme pH 2.0'de sülfürik asit ilavesi ile yapıldı. Kromun 1.9 kg'ı için 0.453 kg metabisülfite kullanıldı. Bu da gerekli teorik stokiyometrik miktarın %75'in üzerinde olduğunu gösterdi (Mac Dougall, 1954). Benzer atık kromat indirgeme uygulamalarında Cr^{+6} seviyeleri 0.025-0.05 mg/l'de tatbik edildi. Atık kromat için başka bir metabisülfite uygulamasında metal kaplama işlemlerinde atık Cr^{+6} seviyeleri pH 2.0'de 0.1 mg/l'de ya da daha az olarak bulunmuştur (Werner, 1972). 8 gpm metabisülfite uygulama yönteminde atık Cr^{+6} seviyeleri 0.001-0.04 mg/l pH 3.0'de yapılmıştı (O'Neill, 1973).

Kromatı indirmek için ayrıca sodyum hidrosülfite kullanıldığı bilinmektedir. Fakat bu kimyasal uygulama havaya maruz kaldığında bozulmaktadır, bu yüzden günlük hazırlanmalıdır. İki basamaklı bisülfite-hidrazin kullanılan bir fabrikada bu indirgeme sisteminden vazgeçildi (Martin, 1973).

Cr^{+6} 'yı indirmek için sodyum sülfite önerilmektedir. Fakat pH 8.0'de yapılan birçok testte sodyum dikromat atık suyunda aşırı derecede yavaş indirgenme kinetiği ile sonuçlanmıştır (USEPA, 1980). Nötrün üzerindeki pH uygulamaları hidrojen sülfite gazına dönüşümünü durdurmak için gereklidir. Reaksiyonun onuncu gününden sonra atık kromat seviyeleri 1.0 mg/l civarında olduğu görüldü (USEPA, 1980).

Kromat için indirgeyici olarak bazı çalışmalarda demir (II) sülfate ile çalışıldı. Arıtım, indirgeme yönetiminde kullanıma hazır sülfürik asit-demir (II) sülfate çözeltisinin kullanıldığı çelik fabrikalarında gerçekleştirilmiştir (Donovan, 1970; Heynike et al., 1969; Stoner, 1971). Demir sülfatin pH'dan bağımsız olması bir avantajdır (Germain, 1968). Bununla beraber Bennet (1972) tam aksini

söylemektedir ki; demir sülfatla indirgeme pH= 2-3'te 1 mg/l'lik atık Cr^{+6} seviyesine ulaşmak için 30 dk. gerekmektedir, ama pH 4'ün üzerinde arıtım için 1 saat gerekmektedir. Demir sülfat kullanımı ile oluşan çamur miktarı kükürt dioksit ya da bisülfidit kullanılarak oluşan çamurdan daha fazladır (USEPA, 1971; Bennet, 1972). Sonuç olarak diğer indirgeme / çöktürme alternatifi ile 4 kat civarında atık hacmi üretilmektedir (USEPA, December 1958). Bununla beraber siyanit içeren kromat atıklarının gidermede demir sülfat kullanımıyla siyanür giderimini engelleyen önemli derecede stabil demir siyanit kompleksler içermektedir.

Sodyum dikromat atıksuları üzerine olan bir dizi çalışmanın sonuçları Tablo 2.3'te gösterilmektedir. Arıtım, demir klorit çözeltisi ile pH'ın HCl ile 2.8-3.0'e ayarlanması, 2-4 saat sürede, kireç taşı ile nötralizasyon, havalandırma ve filtrasyondan oluşmaktadır (USEPA, 1980). Buna rağmen bazı istisnalar vardır pH 3.0 civarında Fe^{+2} /kromat krom oranlarının 25.0'ın üzerinde olduğu ve atık krom seviyelerinin 0.01 mg/l'nin altında olduğu veriler Tablo 2.3'te gösterilmektedir. Demir (III) hidroksit çökmesi nedeniyle benzer dozaj oranlarında yüksek çamur miktarı meydana gelmektedir.

Alternatif olarak demir ihtiyacını azaltıp çamur oluşturulmaya gidilmiştir. Gould (1980), Cr^{+6} 'yı indirgemek için metalik demir parçaları kullanmıştır. Metalik demirin ferrik (Fe^{+3})'e direkt değişimi ile Cr^{+6} indirgenmesinde molar stokiyometrik demir oranı 1:1 iken teorikte 3:1 olmaktadır ve Fe^{+3} reaksiyon ürünüdür. Gould'un çalışmaları artan başlangıç krom konsantrasyonu, artan demir yüzey alanı ve azalan pH ile artan reaksiyon kinetiklerini göstermektedir. Oran sabiti, 0.1 M'ın altındaki iyonik kuvvette keskin olarak artmaktadır ama yüksek iyonik kuvvette sabittir. Karıştırma oranı 40 rpm'in üzerinde etkili olmaktadır. Elde edilen deneysel molar stokiyometri, reaksiyon pH'ından bağımsız ve 1.3:1.0'dır. İlk krom konsantrasyonunun artmasına karşılık stokiyometrik oran azalmaktadır.

pH= 2.0'de 100 mg/l'lik bir Cr (VI) çözeltisinin bu yöntemle indirgenmesinin tümünün 8 dakikada olduğu belirtilmiştir (USEPA, 1974). Tüm ölçüm uygulamalarının birinde 2.5-52.0 mg/l Cr (VI)'nın sedimentasyon yöntemi ile 0.01-1.40 mg/l'ye indirgemıştır (Kolesar, 1974).

Tablo 2.3. Demir (II) Klorür ile Sodyum Dikromat Atıksularının Bir Dizi Uygulamasının Sonuçları (USEPA, 1980)

pH		Molar Oran ^a Fe ⁺² :Cr ⁺⁶	Kromat (mg/l)	
Giriş	Giderim		Giriş	Giderim
10.8	2.8	11.6	1475	53.5
10.5	2.8	12.1	1418	59.0
10.2	3.2	25.5	590	50.0
10.2	3.0	26.9	560	<0.004
10.0	2.8	27.4	550	<0.004
10.1	3.0	42.0	590	<0.004
10.1	2.9	46.7	530	0.005
10.1	3.0	48.5	510	<0.004
10.3	3.4	49.8	560	<0.04
10.1	2.6	51.7	480	7.55
10.5	2.9	61.9	1390	<0.04
10.4	3.0	61.9	1390	<0.04
10.7	2.8	65.1	1453	0.011
10.1	2.8	65.3	530	0.50
10.7	3.2	66.8	1415	0.007
10.6	2.8	71.6	1440	<0.04

^ateorik molar stokiometrik oran 3:1'dir.

Cr (VI)'nın ortalama %99.4 indirgenmesi için; ortalama giriş 16.3 mg/l ve 0.01 mg/l ortalama çıkış konsantrasyonudur (Voster, 1973). Kromatı indirgeme için bakırın geri kazanım maliyeti bu uygulamayla artmaktadır (Kolesar, 1974).

Altı çeşit krom indirgeme seçeneği için oluşan çamur miktarları ve gerekli kimyasalların karşılaştırılmaları Tablo 2.4'te gösterilmektedir. Sodyum bisülfid ve kükürt dioksit için kimyasal maliyetleri sırasıyla 260\$ ve 170\$/ton (1978) olarak belirtilmiştir (EPA, 1979). Sodyum metabisülfid dengeyi sağlar ve boya kimyasallarının kullanışsızlığından dolayı bisülfidin avantajından faydalanılır (USEPA, December 1974). Tüm yöntem seçenekleri, yerel, kimyasal ve çamur giderme maliyeti indirgeyici ve yardımcı kimyasalların özel seçimine bağlıdır.

Kromat atıklarının kimyasal indirgenmesinin tüm uygulamaları için pH ayarlama, indirgeme, nötralizasyon ve krom (III) arıtım uygulama maliyeti günlük 50\$ ile 100\$ arasında değişmektedir. Bu da kullanılacak kimyasalın seçimine ve çıkan atık suyun endüstrideki kaynağına bağlıdır (Voster, 1973). Bu maliyetlerin

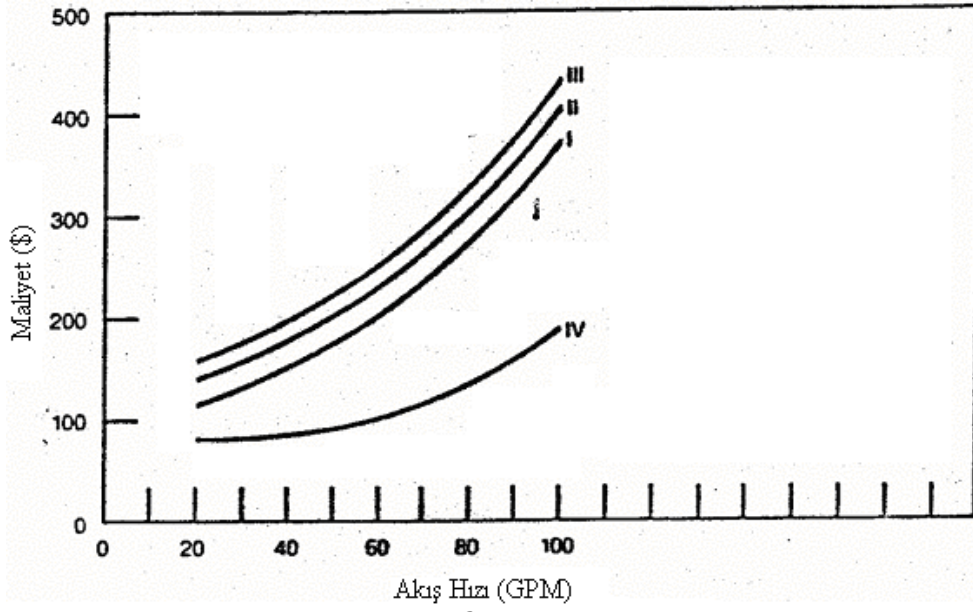
Tablo 2.4. Cr (VI) İndirgeme Uygulamaları İçin Kullanılan Kimyasallar ve Oluşan Çamur Miktarları (USEPA, December 1974)

	Sodyum metabisülfid $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (%97)	Sodyum bisülfid NaHSO_3	Sodyum sülfid Na_2SO_3	Sodyum hidrosülfid $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	Kükürt dioksit SO_2	Demir sülfat $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
İndirgeyici ajan	147	156	189	261	97	834
Asit ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 66\text{Be}$)	80	80	160	-	-	316
Baz						
Ca(OH)_2	111	111	111	-	111	444
Na_2CO_3	159	159	159	-	159	631
NaOH	120	120	120	120	120	480
Oluşan çamur						
Ca(OH)_2	307	307	307	-	307	1346
Na_2CO_3	103	103	103	-	103	423
NaOH	103	103	103	103	103	423

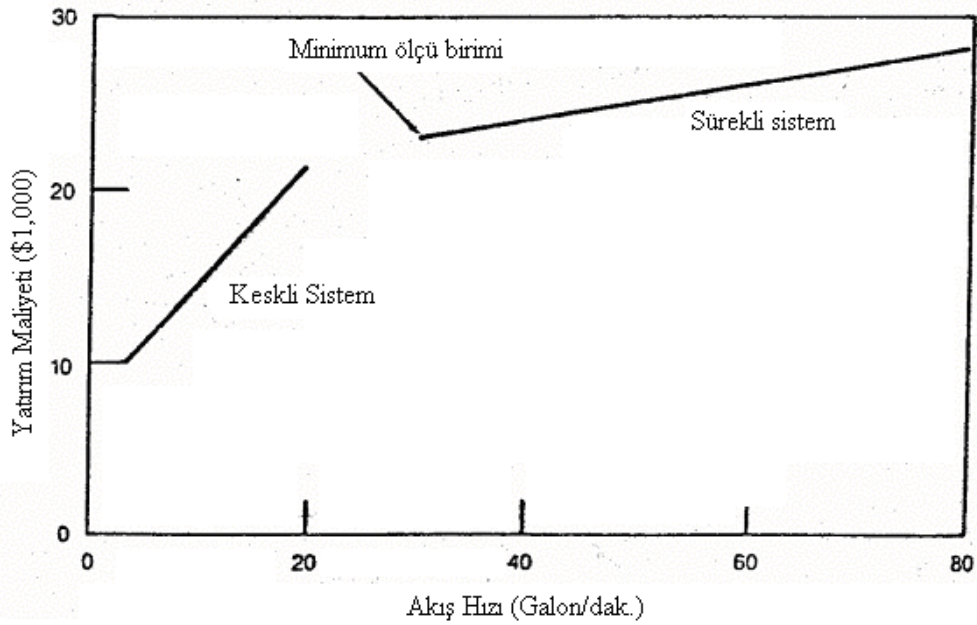
temeli, günde 16 saat ve 120 mg/l krom konsantrasyonundaki 100 gpm atıksu debisine bağlıdır.

Ek olarak maliyet eğrileri Şekil 2.2 (aylık işlem maliyetleri) ve Şekil 2.3 (başlangıç maliyetleri)'te gösterilmektedir. Şekil 2.2'de 70 gpm akış hızında krom indirgeme maliyetinin yaklaşık olarak 0.88\$ -2.20\$/kg olduğu görülmektedir. Krom (III) arıtımın bu maliyet işlemlerine ek bir artışı olmaktadır.

Tek adım sulfex yöntemi (permutit), katı demir (II) sülfid ile pH 8-9'da uygulanmış olup krom (VI) arıtımı için indirgen pH elüminasyonu gerekmektedir (Kennedy *et al.*, 1978; Skovronek *et al.*, 1977; Jakobsen *et al.*, 1977). Performansının kimyasal indirgeme veya hidroksit şeklinde çöktürmeye eşit veya daha iyi olduğu iddia edilmektedir. Çoklu pigment üretim fabrikalarının birinde yapılan karşılaştırmalı çalışmalarda krom (VI) ve pH seviyelerindeki değişim (sırasıyla 2-2.000 mg/l ve 1-13), sulfex yönetimindeki krom (VI) seviyeleri 0.1-0.2 mg/l iken SO_2 'li indirgeme ile krom (VI) 0.3-0.5 mg/l'dir. Bir pigment fabrikası atıkları için maliyet incelemeleri sulfex yöntemi ile geri kazanım 550.000\$ (1977) ve SO_2 indirgeme sistemi ile 165.000\$'ın üzerinde olduğunu göstermiştir.



Şekil 2.2. İki Basamaklı Krom (Cr^{+3})e arıtımı için pH= 8'de aylık işletme maliyetleri (1968'de) aylık 172 saat çalışma ve 50 mg/l krom konsatrasyonu için amortisman ve işletme maliyetlerini (I-araç gereç yok II-Orta düzeyde araç gereç III- Tüm araç gereçler IV- Araç gereçsiz krom banyosu kullanarak) (Zievers, 1968) göstermektedir.



Şekil 2.3. Krom İndirgeme Sistemi İçin Başlangıç Maliyetleri (Zievers, 1968)

2.2.2 İyon Değiştirme

İyon değiştirme yöntemi ile kromun geri kazanımı ve deşarj edilen atık sudan elüminasyonun ekonomik olduğu bilinmektedir (Jakobsen et al., 1977; Ross, 1968). Katyon değişimi ile krom (III) ve anyon değişimi ile kromat ve dikromat arıtımında çalışıldı. Anyon değiştirici reçinelerin miyadı dolduğunda rejenere (genellikle NaOH ile) edilir ve iyon değiştirme reçinesinden sodyum kromat elde edilir. Elde edilen sodyum kromat, katyon değişim reçinesinden geçirildiğinde %6 kadar yüksek konsantrasyonda kromik asit geri kazanılır (Dvorin, 1960). Eğer kromik asit geri kazanılmazsa, reçine geri kazanım yöntemi uygulanmalıdır. Krom (III)'e indirgeme ile olmuyorsa çöktürme uygulanabilir. Su maliyetleri yüksek olduğunda iyon değiştirme ile su tekrar kullanılabilir hale getirilebilir.

Önceleri kromat için iyon değiştirme sistemlerinde zayıf baz reçinelerinden faydalanıldı. Ancak bunlar genellikle yükseltgenme şartlarında değişim işlemleri sonucu istenmeyen durumlar meydana gelirdi. Kuvvetli baz jel tipi reçineler yaygın olarak kullanılmaktaydı ama bunlarda da birçok problem bulunmaktaydı. Son zamanlarda makro gözenekli zayıf baz reçinelerinden iyi sonuçlar alınmaya başlandı (Calmon et al., 1980). Kromat arıtımında iyon değiştiricilerin performans verileri Tablo 2.5'te görülmektedir.

İyon değiştirme sistemlerinde atıksu pH'ı önemli bir faktördür. pH 4'ün altında kromik asitin yükseltgenme gücü reçineye etki etmeye başlar. pH 6'nın üzerinde kromatın dikromata oranı artar ve çoğu anyon değiştirici reçine daha az seçicidir ve krom sızıntıları oluşur (Anderson, 1974). Anyon değiştirici reçinelerde pH 4.5-5'de fosfat (PO_4^{-3}) ve sülfat (SO_4^{-2})'tan önce kromat arıtılır (Calmon, 1974).

İyon değiştirme uygulamasının önemli bir kullanım alanı da soğutma suyu sistemlerinden kromat bileşiklerinin giderilmesidir (Anderson, 1974; Joster et al., 1975). Uygun pH ayarlamasıyla (pH4.0-5.0) birkaç mg/l sülfat (SO_4^{-2}) ve klor (Cl) bulunan atıksudan kromat giderilir (Anderson, 1974). Şekil 2.4 ve 2.5'te kuvvetli baz iyon değiştirici reçinelerin pH'ının güvenilirliğini ispatlanmıştır. Çeşitli tesislerde iyon değiştirici geri kazanım sistemleri ile çalışılmaktadır. İndirgeme uygulamalarının

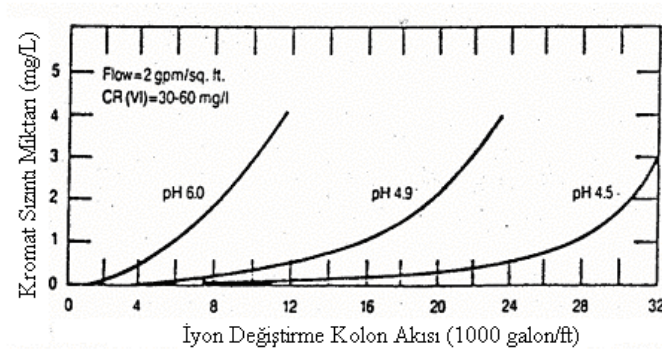
maliyetinin iyon değiştirme uygulamalarına oranla maliyetinin 2 kat olduğu bildirilmiştir 2.4\$/kg CrO₄'e karşı 1.12\$/kg CrO₄ (Hesler, 1964).

Bir metal kaplama atıksuyunun başarılı bir iyon değiştirme uygulamasında atık krom (VI) standardının 0.02 mg/l olduğu belirtilmiştir (Rothstein, 1958). Kromik asit atıkları bu tesiste iyon değiştirme kullanılarak diğer metal kaplama atıklarından ayrılmıştır. Kromik asit geri kazanımında çalışılmıştır, kromun indirgeme ve öktürölmesi için 8342\$'ın üzerinde bir maliyet getirmiştir.

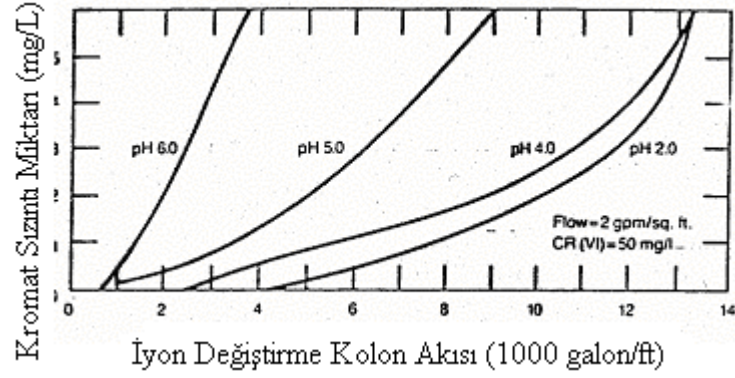
Tablo 2.5. Krom (VI) Gideriminde İyon Değiştirme Performansı

Atıksu Kaynağı	Krom (mg/l)		Reçine Kapasitesi	Referans
	Giriş	ıkış		
Soğutma Kulesi Boşaltımı	17.9	1.8	5-6	Hessler 1964
	-	0.1	-	Miller 1979
	10.0	1.0	2.5-4.5	Kunin et al 1976
	7.4-10.3	1.0	-	Yamamoto et al, 1975
	9.0	0.2	2.5	Seward 1977
Kaplama Durulama suyu	44.8	0.025	1.7-2.0	Morrison 1956
	41.6	0.01	5.2-6.3	Schuldt et al 1976
Pigment Üretimi	1.210	<0.5	-	Robinson et al 1974

İyon değiştirme uygulamasının test edildiği pilot bir tesiste bir yılın üzerinde soğutma kulesindeki krom (VI) konsantrasyonu 8-10.7 mg/l'dir. Richardson (1968) ve arkadaşları atıksuda iyon değiştirici ve rejenerasyon arasındaki işlemlerin periyoduna bağlı olarak 0.0-0.9 mg/l krom olduğunu belirtmiştir.



şekil 2.4. 1400 mg/l Atıksuda İyon Değişim Kolon Boyunca Kromat Sızıntısı (Joster et al., 1975).



Şekil 2.5. 7600 mg/l Atıksuda İyon Değişim Kolon Boyunca Kromat Sızıntısı (Joster et al., 1975).

Küçük bir kaplama atölyesinde, durulama suyu kromat seviyesini 0.025 mg/l'ye indirmek için iyon değiştirme yöntemiyle başarıyla çalışıldı (Ind. Waste, 1973). Elde edilen konsantre kromatı indirmek için sodyum metabisülfite çalışıldı, nötralizasyon ve krom hidroksit çöktürmesiyle devam edildi. Kompleks elektro kaplama işlemi için üç değişik krom kaplama durulama suyunda anyon değiştiricilerin kullanıldığı belirtilmiştir (Kelly, 1968).

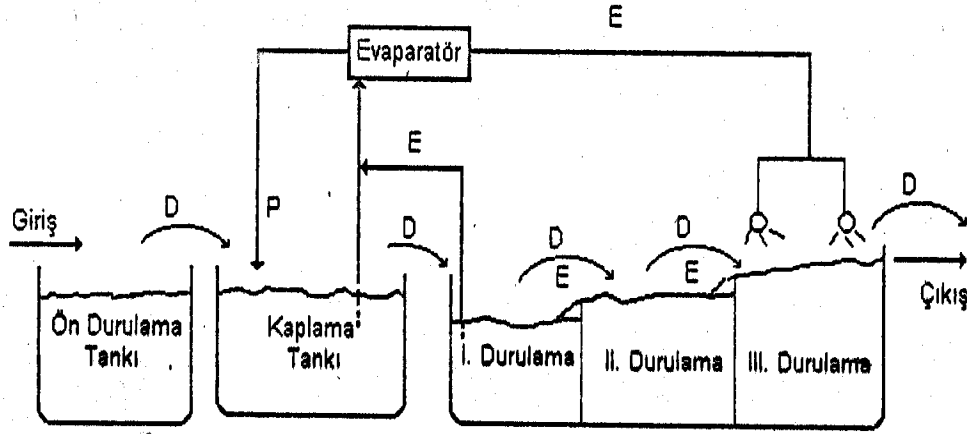
İyon değiştirme uygulamasının maliyeti endüstriyel atığın kaynağına bağlıdır. Atıksu uygulama işlemlerinin maliyeti 0.042-0.63\$/l olarak bildirilmiştir (Lacy et al., 1968). İyon değiştirmede bu arıtma işleminin maliyeti 3.32 m³/gün atık gaz ve yaklaşık olarak 5.000 mg/l kromik asit için günde toplam 72.2\$'dır. (Kromik asitin geri kazanımı ve arıtılmış suyun tekrar kullanımı dahil) (Ross, 1968). Sonuç olarak bu atık için arıtma ve çöktürmede günde 33.19\$ gerekmektedir.

2.2.3 Elektrokimyasal İndirgeme

Elektrokimyasal yöntem sedimentasyon yöntemine benzemektedir ama direkt akım yerine elektriksel potansiyel ve çözünür demir elektrotlar kullanarak soğutma kulesindeki kromat konsantrasyonu 3.5 mg/l'den 0.05 mg/l'nin altına indirilmiştir (Kraljik, 1975). Elektrik akımının verilmesi ile elektrottaki demir (II) iyonları solüsyona geçer ve demir (II) iyonları krom (VI)'yı, krom (III)'e indirger. Bu yöntem ve sedimentasyon yönteminin her ikisinde, elektrokimyasal reaksiyondaki çözünmüş demirin yayılmasıyla krom (III)'ün çöktürülmesi ile çamur elde edilir.

2.2.4 Buharlaştırma ile Geri Kazanım

Metal kaplama durulama suyunu buharlaştırma yönteminin temeli, suyu buhar olarak uzaklaştırmaktır ve böylece geri kazanım ve tekrar kullanım için kromik asit konsantre edilir (Klein et al., 1974). Buharlaştırma ile geri kazanım ve tekrar kullanım sistemi şekil 2.6’da gösterilmiştir. Rezistansın korozyona uğraması ve klorlanması gibi nedenler bu çalışmanın dezavantajıdır (Culotta et al., 1969). Kaplama atık durulama suyu 900 mg/l’nin üzerinde buharlaştırma uygulamasıyla sadece birkaç mg/l kromik asite konsantre edilebilir (Culotta, 1969).



Şekil 2.6. Basit Kapalı Devre Buharlaştırarak Geri Kazanım Sistemi (Bitişik Zıt Akışlı Durulama); D: Bir tanktan diğerine sıvının geçmesi, P: Geri devrettirilen kaplama çözeltisi, E: Durulama veya distilatif akış

Buharlaştırma ile geri kazanım uygulamasının maliyetlerini Tablo 2.6’da görebilirsiniz. Atıksular 10.000 mg/l’nin üzerinde kromik asit, demir ve krom (III) içermektedir. Son iki kirlilik önce katyon değişim uygulamasıyla arıtılır ve dışarı akan değişken iyonlar, buharın geri sıkıştırılmasıyla yaklaşık olarak 250.000 mg/l kromik asitten daha fazla konsantre edilir ve bunu atığı ısıtarak buharlaştırma takip eder. Daha sonra konsantre edilen miktar kaplama banyosuna geri döner.

İki buharlaştırma ünitesi için destilat, kaplama durulama tanklarına geri döner. Akış debisi 480 m³/gün’dür. İyon değiştirme geri uygulamasına has buharlaştırma sisteminin ana maliyeti 103\$/ m³/gün’dür. Arıtmanın işletme maliyeti 3785.4 L için

44\$'dır. Ancak çamur giderme, su tüketimi, kullanılan kimyasallarda yıllık 22.000\$ kazanç sağlanmıştır (Yacoub, 1983).

Tablo 2.6. Buharlaştırma ile Geri Kazanım Uygulamasının Maliyetleri

Giderim Kapasitesi (m ³ /gün)	Ana Maliyet (1979 \$/ m ³ /gün)	İşletme Maliyetleri (1968\$/4546 L)
4.546	45	10
11.365	36	5
22.730	24	2.5

2.2.5 Adsorpsiyon ile Krom Arıtımı

Atıksulardan krom giderilmesinde kullanılan metotlardan bir diğeri de adsorpsiyondur. Atık sulardan kromun giderilmesinde kimyasal çöktürme işlemi daha yaygın bir kullanıma sahip olmasına rağmen özellikle düşük konsantrasyonda kromun gideriminde fazla etkili olmamaktadır. Maliyeti yüksek olmasına rağmen atıksulardan ağır ve değerli metallerin geri kazanımı veya arıtımında aktif karbon adsorpsiyonu tercih edilmektedir. Ancak adsorpsiyonda son yıllarda düşük maliyetli, doğal madenlerin ve endüstriyel atıkların kullanımı düşüncesi yaygınlaşmaktadır.

Kromun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun yanı sıra; uçucu küller (Brian P. Kelleher et al., 2002), poliakrilamid- aşılı talaş (C.Raji and T.S. Anirudhan, 1997), soya fasülyesi (N. Daneshvar et al., 2002), hindistan cevizi ağacının talaşı (K. Selvi et al., 2001), yün, zeytin çekirdeği talaş, çam iğneleri, badem kabukları, kaktüs ve kömür (M. Dakiky et al., 2002), kullanılmış lastik ve talaş (Nadhem K. Hamadi et al., 2001), şeker pancarı ve uçucu kül (M. Rao et al., 2001) gibi doğal ve endüstriyel atıklar ile adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

2.2.6 Krom Arıtımındaki Diğer Yöntemler

Aktif karbon kullanımı ile atıksudan kromat giderimi için yapılan pilot tesisteki çalışmalarda bir takım başarılar elde edilmiştir. Başlangıç krom (VI) seviyelerini 0.09-0.19 mg/l olduğu kentsel atıklardan metal arıtımının bir çalışmasında konsantrasyon 0.04 mg/l'den daha aşağılara indirilmiştir. Atığın ortalama konsantrasyonunun 0.017 mg/l olduğu bildirilmiştir (Maruyama et al., 1975). Krom (VI) direkt şap

koagülasyonu, sedimantasyon, karışık filtrasyon ve karbon adsorpsiyonu ile 0.7 mg/l'den 0.018 mg/l'ye indirilmiştir. Tek başına koagülasyon/filtrasyon ile kromun %61-64'ü arıtılmıştır (Hannah et al., 1977). 5 mg/l başlangıç krom konsantrasyonu, karbon adsorpsiyonu ile 0.006-0.087 mg/l'ye kadar indirilmiştir (Druver, 1973).

Aktif karbon, yüksek krom (VI) konsantrasyonlarında etkili olmayabilir. Ancak 100-820 mg/l başlangıç konsantrasyonlarındaki karbon uygulamaları için krom (VI) seviyelerinin 0.05-195 mg/l'ye indiği görülmüştür (Bkz. şekil 2.7) . Arıtmanın verimi %50'den %99'un üst seviyelerine ulaşmıştır (USEPA, 1971). 600 mg/l'lik krom (VI)'nın, 0.05 mg/l'nin altına indirildiği bildirilmiştir ama karbon yatağı sonradan krom giderimi için rejenere edilememiştir (Skovronek, 1977).

Ters osmoz krom (VI) uygulamaları için bildirilen bir başka uygulamadır, ancak bu yöntem sınırlıdır. Gelişmiş bir arıtımın, atıksuyun nötralizasyonuna bağlı olduğu bildirilmiştir (Bkz. şekil 2.9). Yüksek seçicilikteki selülozik asetat membran %92.6'lık seçicilikte çalışır, pH 7.6 olduğunda seçicilik %98.6'ya ulaşır (Donnelly, 1974). Polieteramid mebranlar, pH 1'in üzerinde kromik asit konsantrasyonu ve geri kazanım için etkili olarak çalıştığı belirtilmiştir (Crampton, 1982). Ters osmoz membranın asit hidrazini azaltması pH kontrolü ile olmaktadır (Jakobsen, 1977). Üstelik bazı membranlar yüksek oksidasyon potansiyelli atıksular için uygun değildir (USEPA, June 1979). Kaplama endüstrisinde bir ters osmoz analizinin sonucu bu teknolojinin kromik asit arıtımı için uygun olmadığını göstermiştir (Golomb, 1974).

Kromatın, baryum karbonat ilavesi ile $BaCrO_4$ olarak direkt çöktüğü bildirilmiş baryum ve kromun geri kazanımı için kullanışlı olduğu tavsiye edilmiştir (USEPA, December 1974). Bu yöntem yüksek baryum tuzu ve baryum konsantrasyonları içeren atık sular için mali bakımdan dezavantajlıdır.

Krom arıtımı için diğer bir yöntemde kromik asit banyoları yerine krom (III) banyolarının kullanılmasıdır (Silman, 1974). Uygun organik madde kompleksleri ile krom (III) güvenli hale getirilir. Soğutma kulesi atıkları için başka bir alternatifte kromat eklemek yerine diğer su koruma kimyasallarının kullanılmasıdır (USEPA, June 1975).

Tablo 2.7. Atık Krom (VI) için Belirtilen Uygulama Seviyelerinin Özeti

Giderim Prosesi	Cr ⁺⁶ (mg/l)		Referans
	Başlangıç	Çıkış	
İndirgeme			
Kükürt dioksit	1	<0.05	Chem Process 1975
	-	0.3-1.3	Stone 1972
	-	1.0	Shink 1968
	1300	0	Hansen et al 1959
	-	0.01	Curry 1972
	-	0.5	C and D Lavin 1972
	0.23-1.5	0.01	Teer et al 1972
Bisülfit	140	0.7-1.0	Avrutskii 1969
	-	0.05-0.1	Metal fin, 1971
	450-688	<0.10	Yeats 1977
	10.4	<0.005	Robinson 1980
Bisülfat+Hidrazin	8-.20.5	0.1	Martin 1973
Metabisülfat	70	0.5	Landy 1971
	-	0.025-0.5	Cheremisinoff 1972
	-	0.1	Werner 1972
	-	0.001-0.4	O'Neil 1973
Demir sülfat	-	1.0	Bennel 1972
Demir sülfat (atık dekapaj çözeltisi)	1300	0.01	McGarvey et al 1975
İyon değiştirme	-	0.023	Rothstein 1958
	-	0.025	Ind. Waste 1973
	8-10.7	0.0-0.09	Richardson et al 1968
Sementasyon	16.3	0.09	Chase 1974
Elektrolit (DC-12V, Karbon yatağı)	100-200	<0.1	USEPA, Dec. 1974
Aktif karbon	0.09-0.19	0.017(ortalama)	Maruyama et al 1975
	5.0	0.017(ortalama)	Druver 1973
	100-820	0.006-0.087	USEPA, 1971
		0.05-195	
Donma konsantrasyonu	100	0.225	Silmal 1974

Atıksulardan krom (VI) arıtımında, indirgeme, çöktürme, iyon değiştirme, buharlaştırma ile geri kazanım ve diğer tekniklerle başarı sağlanmıştır. İyon değiştirme ve buharlaştırma ile geri kazanım krom (VI) sularının iyileştirilip tekrar kullanılması avantajlıdır, ancak düşük krom konsantrasyonlarında ise adsorpsiyon yönteminin kullanılması daha avantajlıdır (Bkz. şekil 2.8)

Tablo 2.8. Belirtilen Kaplama Krom Konsantrasyonlarının Özeti

Giderim Tipi	Giriş	Çıkış Cr ⁺⁶ (mg/l)		Çıkış Toplam Krom (mg/l)	
		Aralık	Ortalama	Aralık	Ortalama
İndirgeme ve çöktürme birlikte	9	<0.01-0.16	<0.15	<0.05-1.0	<0.35
Sürekli giderim	17	0.0-0.05	<0.10	0.11-10	<1.75
İyon değiştirme	2	-	0.01	0.02-1.0	<0.5
Buharlaştırma	3	0.05-1.0	0.5	0.16-1.5	0.9

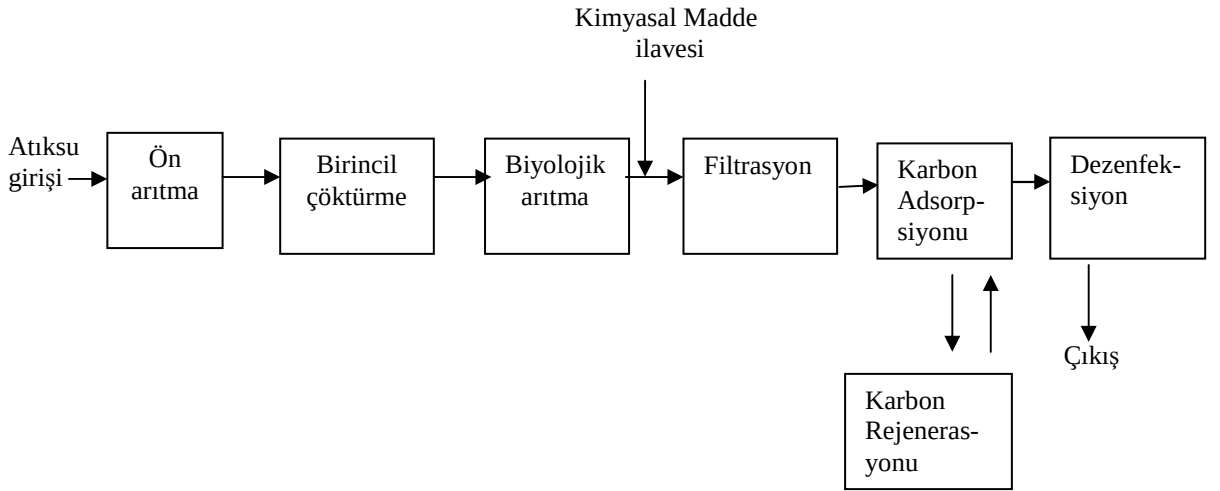
Tablo 2.9. Elektrolitik Kaplama ve Ortak Metal Giderme Prosesleri için Toplam arıtım İmkanlarının Belirlenen Ana ve İşletme Maliyetlerinin Özeti

Proses	Atık Debisi	Ana Maliyet (1974) (\$/ m ³ /gün)	İşletme Maliyeti (1974) (\$/4546 L)
Kaplama, yaygın metaller	0.168	202	1.13
	0.101	1703	4.76
	0.026	1074	1.36
Kaplama, yaygın ve öncelikli metaller	0.043	4651	5.37
Kaplama, değerli metaller	0.080	312	4.35
	0.154	428	1.59
	0.216	1389	5.38
	0.721	555	1.81
	0.288	382	2.08
	0.366	181	0.83
Elektrolitik kaplama, anotlama	0.196	510	0.98
Elektrotsuz kaplama	0.011	4120	24.61
	0.025	932	2.31
	0.661	329	0.72
	0.234	907	0.34
Anotlama	0.057	3400	5.40
	0.120	1396	1.66
	0.505	358	0.91
	0.822	189	0.34
	0.019	6579	4.91
	0.144	857	1.17
Kimyasal frezelenme	0.048	364	1.74
	0.048	6250	20.90
	1.201	2421	2.27
	1.009	577	1.32
	0.043	680	1.62
Fosfatlama	0.364	273	1.13
Dağlama	0.042	7038	33.38
Daldırma	0.072	819	2.34
Yazılı devreler	0.577	1820	2.46
Elektroparlatma	0.195	215	0.42

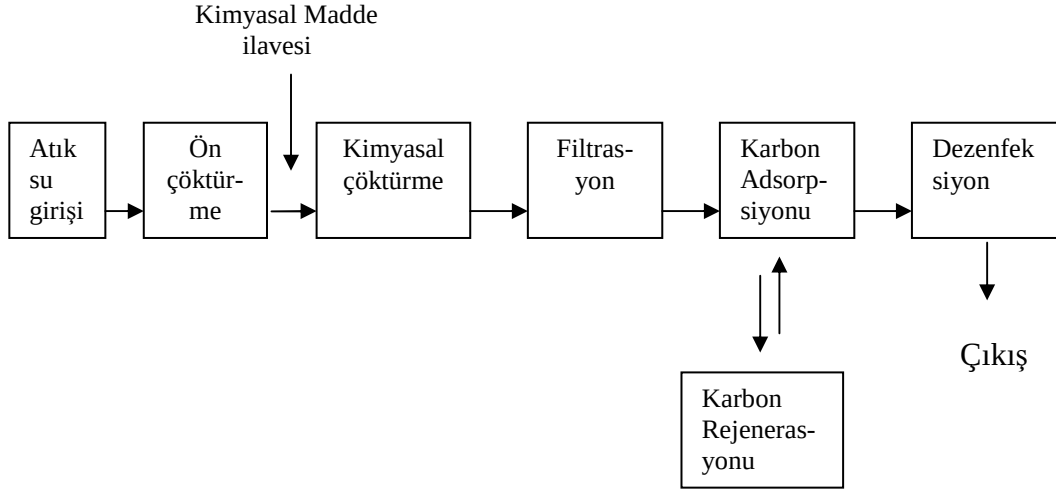
3. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON MEKANİZMASI

Adsorpsiyon prosesleri kullanılan en etkili arıtım proseslerinden biridir. Kentsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Aktif karbon çok yaygın kullanılan adsorbenttir. Genellikle organik maddeleri adsorplama kapasitesi oldukça fazladır.

Kentsel atıksuların arıtımında adsorpsiyon uygulamaları; üçüncül arıtma ve fizikokimyasal arıtım şeklinde iki kategoride ele alınır. Üçüncül arıtma adsorpsiyonu; biyolojik arıtım proses çıkışlarında kalıntı organik maddelerin gideriminde kullanılır. Fiziko-kimyasal arıtım proseslerinde ise; ham atıksu karbon adsorpsiyonundan önce sadece fiziksel ve kimyasal arıtmayla arıtılmaktadır. Tek başına adsorpsiyon biyolojik arıtmadan ziyade, çözünmüş organik kirleticilerin gideriminden sorumludur. Üçüncül ve fiziko-kimyasal arıtım sistemlerinde adsorpsiyonun uygulanmasına ait akış diyagramı Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Üçüncül Arıtma İşleminin Arıtma Şeması (EPA, 1973)



Şekil 3.2. Fizikokimyasal Arıtma İşlemi Akım Şeması (EPA, 1973)

3.1 Adsorpsiyon Teorisi

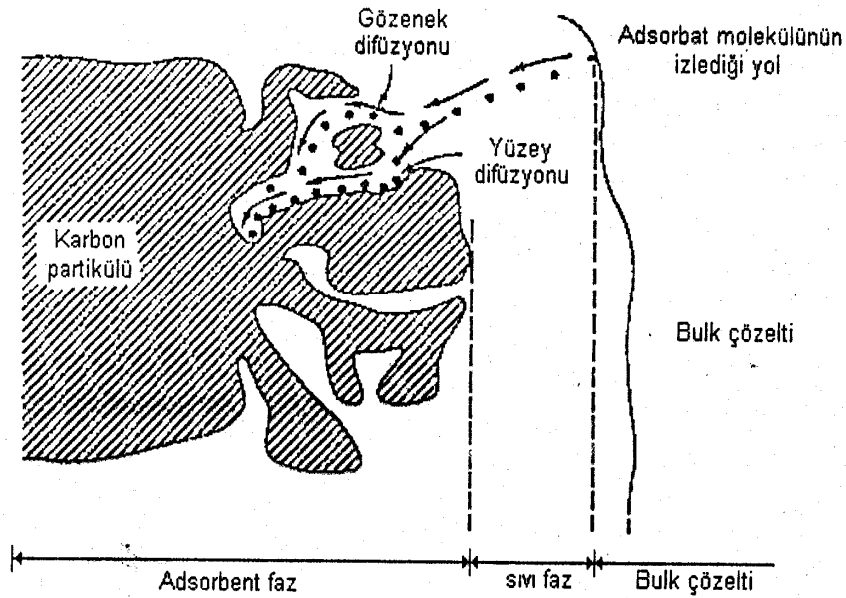
Su ve atıksu işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyonu olup, suda çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetlerine bağlıdır. Suyun içinde bulunan polar olmayan çözünmüş moleküller adsorbent-sıvı arasındaki ara yüzeylere doğru hareket eder. Bunun sonucu çözücünün yüzey gerilimi azalır ve adsorbent yüzeyi ıslanır. Kirletici bileşiklerin, sulu çözeltilerden katı adsorbentler tarafından adsorpsiyon hızı arıtım proses verimi açısından önemli bir faktördür.

Kirleticileri maddelerin, çözeltiden granül aktif karbon gibi gözenekli adsorbentler tarafından adsorpsiyonunda birbirini izleyen dört aşama önem taşımaktadır. İlk aşamada kirletici, çözeltiden adsorbent partikülünü çevreleyen su tabakası sınırına; ikinci aşamada ise, çözeltili içinden katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) doğru taşınır. Bu olaya *film difüzyonu* denir. Üçüncü aşamada kirletici madde, sınır tabakasına difüze olarak, adsorbent yüzeylerindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki makro ve mikro porlarındaki) bağlanma noktalarına bağlanır. Oluşan bu olaya ise *gözenek difüzyonu* denir. Dördüncü aşamada ise, gözenek ve kapiler yüzeylerinde bağlanma meydana gelmektedir. Eğer adsorpsiyon hızı artırılmak istenirse, kirletici maddenin bulunduğu çözeltili uygun bir şekilde karıştırılarak adsorbent-çözeltili sınır tabaka kalınlığı en aza indirgenerek difüzyon ile taşınımı

hızlandırılmış olur. Ancak karıştırma işlemi adsorbentin gözeneklerindeki difüzyonu hızlandırmamaktadır.

Adsorbata bir fazdan diğer fazın yüzeyinde birikecek şekilde hareketi, yüzey gerilimi adsorpsiyon arasındaki ilişki önemini ortaya koyar. Yüzey reaksiyonları faz veya yüzey sınır enerjisi olarak ortaya çıkar ve adsorpsiyonda değişime neden olacak şekilde etkilidir. Yüzeysel olaylarda sistemin özelliği yüzeye ve sınırlara bağlıdır (Şekil 3.3). Adsorpsiyon kimyasal etkileşim sonucu yüksek sıcaklıklarda oluşur, bağlar arası enerji ve bağların kuvveti yüksektir. Kimyasal adsorpsiyonda parçacıklar bağlar vasıtasıyla yerleşirler, fiziksel adsorpsiyonda ise bağ oluşumu olmaz, çekim kuvveti etkilidir. Fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona göre daha zayıftır (Clark and Lykins, 1989).

Adsorbata, çözelti hacminden adsorbent partikülünü çevreleyen su tabakasının sınırına doğru taşınım söz konusudur. Bu taşınım, eğer adsorbent durağan haldeki su içerisinde sediment (çökelti) halinde bulunuyorsa difüzyonla ya da ortamda türbülans varsa türbülansla gerçekleşir.



Şekil 3.3. Adsorbent İçerisinde ve Yüzeyinde Gözenek ve Film Difüzyonu

Moleküllerin adsorpsiyonu film difüzyonuyla taşınabilir. Adsorbent, adsorbenti çevreleyen suyun durağan sınır tabakası boyunca (hidrodinamik sınır tabakası), su geçişi esnasında moleküler difüzyonla taşınacaktır. Bu adım için gereken süreyi parçacık üzerinden geçen debi belirler, debinin yüksek olması taşınım süresini kısaltır.

Kirletici moleküllerin adsorbent gözenegine geçişi ise adsorbent hidrodinamik sınır tabakasından geçtikten sonra adsorpsiyona elverişli adsorbent gözeneklerine geçer. Çözelti boyunca moleküler difüzyonla partiküller arası geçiş olur (gözenek difüzyonu) veya adsorpsiyon olduktan sonra adsorbe edici yüzey alanı boyunca yüzey difüzyonu olur.

Adsorpsiyonda; geçiş mekanizması tamamlandıktan sonra adsorbent ve adsorbat arasında adsorpsiyon bağı oluşur. Bu adım fiziksel adsorpsiyonda son derece hızlıdır. Eğer adsorpsiyon, molekülün yapısını değiştirecek bir kimyasal reaksiyonla beraber geliyorsa, kimyasal reaksiyonun hızı difüzyon hızından küçük olacağından, giderim hızını kimyasal reaksiyon kontrol edecektir.

Adsorpsiyon kinetiklerinde taşınımı, dolayısıyla giderim oranını kontrol edecek olan adım en yavaş adımdır. Türbülans akımında giderim hızı çoğu zaman film difüzyonu ve por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. İlk aşamada film difüzyonu hızı sınırlamakta olup, adsorbentin gözenekleri içerisinde birirmektedir. Sonuçta gözenek difüzyonu hızı kontrol edecektir.

3.2 Adsorpsiyon Mekanizması Konusundaki Modeller

Aktif karbon, atıksulardan birçok organik kirleticilerin gideriminde kullanılan etkili bir adsorbenttir. Atıksulardan inorganik kirleticilerin gideriminde kullanımı daha azdır. Bu konuda son yıllarda aktif karbon ile Cu^{+2} (Netzer and Hughes, 1984; Corapçioğlu and Huang, 1987; Seco et al., 1997), Pb^{+2} (Netzer and Hughes, 1984; Corapçioğlu and Huang, 1987; Gomez-Serrano et al., 1987), Ni^{+2} (Corapçioğlu and Huang, 1987; Seco et al., 1997) ve Zn^{+2} (Corapçioğlu and Huang, 1987; Marzal et al., 1996; Seco et al., 1997), Cd^{+2} (Huang and Ostrovic, 1978; Huang and Wirth, 1982; Reed et al., 1993; Marzal et al., 1996; Seco et al., 1997; Gomez-Serrano et al., 1998), As^{+5} (Huang and Fu, 1984), Hg^{+2} (Huang and Blankenship, 1984; Gomez-Serrano et al., 1998), Co^{+2} (Netzer and Hughes, 1984; Huang et al., 1985; Paaanen et al., 1997),

Cr^{+3} ve Cr^{+6} (Huang and Wu, 1977; Huang and Bowers, 1979; Leyva-Ramos et al., 1995) gibi inorganik metal iyonların giderimi üzerine birçok araştırma yapılmıştır.

İnorganik türlerin adsorpsiyon yoğunluğu genellikle pH ile değişmektedir. Katyonik metal iyonları için adsorpsiyonun büyüklüğü belli bir pH değerinde, birdenbire veya aniden artmaktadır. Anyonik türlerin adsorpsiyonu söz konusu olduğunda ise, adsorpsiyon derecesi düşük pH değerlerinde yaklaşık %100 olup, pH'nın artması ile azalmaktadır. Adsorpsiyonun aniden belli bir pH değerinde artmasını aktif karbonun asit-baz davranışları belirlemektedir. Aktif karbonlar, H ve L tipi olmak üzere iki genel sınıfa ayrılmaktadır (Mattson and Mark, 1971). L-tipi karbon, H-tipi karbondan daha kuvvetli bir asidik özelliğe sahiptir. Adsorpsiyonda özellikle metal iyonlarının etkileşim mekanizması dikkate alınarak sulu katı yüzeyini (su molekülü içeren) ve sulu çözelti sistemindeki ağır metallerin kontrol edilmesi önemli olmaktadır. Birçok adsorpsiyon modeli adsorpsiyon özelliklerinin tanımlanmasına göre geliştirilmiş ve bazı sistemlerde adsorpsiyonun miktarı ortaya konulmuştur. Literatürde adsorpsiyonun mekanizmasını ortaya koyan modeller; *iyon değişim modeli*, *Gouy-Chapman-Stern-Grahame modeli*, *iyon- çözücü etkileşim modeli* ve *yüzey kompleks oluşum modelleri* dir.

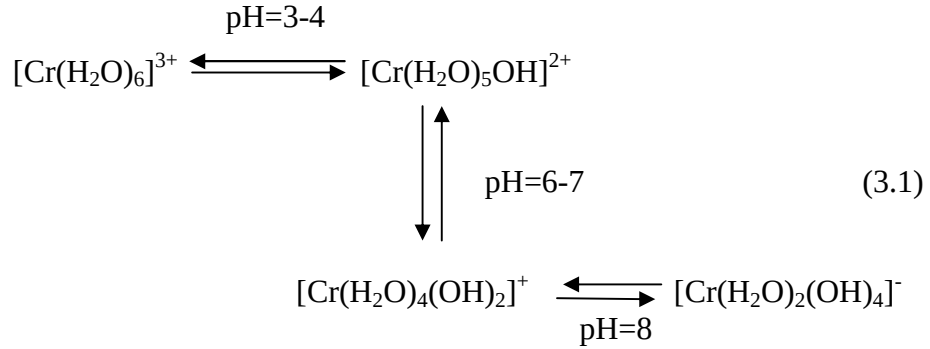
İyon değişim modeline göre serbest metal iyonları aktif karbon yüzeyindeki protonlar ile yer değiştirerek aktif karbon yüzeyine adsorbe olmaktadır (Ahrlund et al., 1960; Dugger et al., 1964).

Gouy-Chapman-Stern-Grahame modeline göre ise, adsorpsiyon ortamının elektrostatik etkileri ve adsorpsiyonu söz konusu olan reaksiyonun adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyona neden olmaktadır (Breeuwsma and Lyklema, 1973; Levine and Smith, 1971; Grahame, 1955).

İyon çözücü etkileşim modeline, belirli bir kimyasal reaksiyonun adsorpsiyon enerjisi ve solvatasyonunu içine alan bir modeldir (James and Healy, 1972).

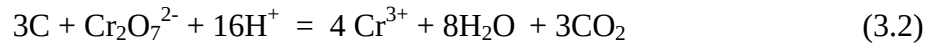
Krom adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalarda sulu çözeltilerde $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ gibi krom iyonlarının mevcudiyeti saptanmıştır. Böyle kompleks su

moleküllerinin etrafındaki krom iyonları, çözeltinin pH'ına bağlı olarak hidroksil iyonları ile değişmektedirler.

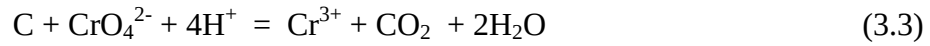


Böylece asidik karbon-oksijen yüzey gruplarının yüzey miktarlarındaki değişimin bir sonucu olarak çözelti pH'ındaki bir değişim krom iyonlarının üzerindeki pozitif yükün büyüklüğünü değiştirecektir (Cotton FA and Wilkinson G., 1988). Ayrıca turba ile yapılan başka bir çalışmanın neticesinde

Düşük pH değerlerinde:

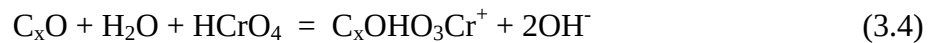


Orta pH değerlerinde:

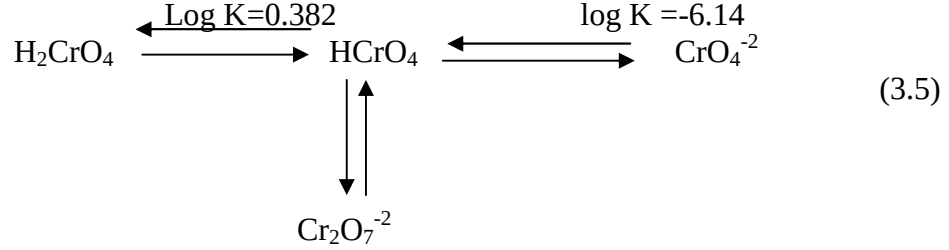


C, turbada bulunan karbondur (organik madde). Böylece çok düşük pH seviyelerinde daha çok krom (VI) iyonu, krom (III) iyonuna indirgenebilmektedir. Her iki reaksiyonda çözelti pH'ındaki bir artışın hidrojen iyonları gibi iyonların giderildiğini kanıtlar (Sharma and Forster, 1993).

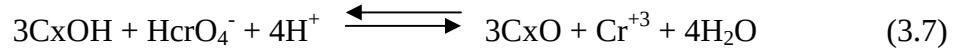
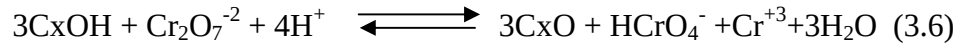
Bu nedenle bikromat iyonlarının adsorpsiyonu, hidroksil iyonları ile bir değişim reaksiyonu içerisine girer ki; bu da aşağıdaki gibi gösterilir.



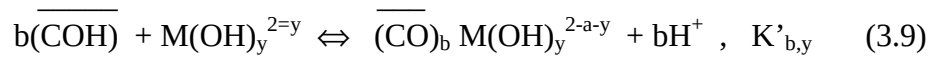
Fındık kabukları üzerine yapılan bir diğer krom (VI) adsorpsiyon çalışmasında (Cimino et al., 1999) yapılan deneyler sonucu çözeltideki Cr(VI) türlerinin pH'a bağlı olarak sıralaması denklik 3.5'teki gibi verilmiştir.



Bu nedenle pH 3'ün altındaki değerlerde kromat ve dikromat iyon türleri daha baskın gelmektedir. Bir indirgenme olduğunda bu türler çabucak denklem 3.6 ve 3.7'teki gibi dönüşmektedirler.



Yüzey kompleks oluşum modeli, üzerinde en çok durulan ve en geçerli olan bu modele göre; belirli bir kimyasal reaksiyonun adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonda elektrostatik enerjiden daha fazla önemli rol oynamaktadır. Solvatasyon enerjisi, bir miktar negatif katkıda bulunduğundan sistemde toplanan adsorpsiyon enerjisi gerçekleşmemektedir (Schindler, 1981; Hohl et al., 1980; Huang and Lin, 1981; Hohl and Stumm, 1976; Davis and Leckie, 1978 ve 1980). Yüzey kompleks oluşum modeline göre, bir metal ve bir su içeren katı arasındaki adsorpsiyon mekanizması aşağıdaki genel eşitliklerle ifade edilebilir:



Bu eşitliklerde $K_{a,y}$ ve $K_{b,y}$ sırasıyla yüzey komplekslerinin makroskobik denge sabitleridir. Burada, yüzeydeki (CO) ve (COH) gibi hidroksil grupları Lewis bazları olup, diğer taraftan metal iyonlarında Lewis asitleri olmaktadır.

Yüzey kompleks oluşum modelinde, adsorpsiyon reaksiyonu ile ilgili metal türleri birçok araştırmacının ifade ettiği gibi sadece metal (M^{+2}) türlerinden ziyade aynı zamanda MOH^+ , $M(OH)_2$ ve $M(OH)_3^{-2}$ türlerine bağlıdır (Hohl and Stumm, 1976; Davis et al., 1978; Davis and Leckiev, 1978).

3.3 Adsorpsiyonun Tipleri

Çözünmüş maddelerin çözünürlük derecesi, iki etkili kuvvetin ilkinin şiddetinin belirlenmesinde en belirleyici faktördür. Madde çözücü sistemini ne kadar çok severse yani ne kadar hidrofilik ise, sulu çözeltiden o kadar az adsorbe edilebilir. Bunun karşısı olarak hidrofobik suyu sevmeyen bir madde sulu çözeltiden o kadar iyi adsorbe edilebilecektir.

Adsorpsiyon için ikinci etkili kuvvet sıvının katıya olan eğilimidir. Bu iki kuvvetten yola çıkarak adsorpsiyon tiplerine varılır. Bu tiplerin belirlenmesinde etkili olan faktörler, sıvının adsorbente doğru elektriksel çekimi, Van der Waals çekimi ve kimyasal yapıdır. Bunlar sırasıyla değişim adsorpsiyonu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyonlardır.

3.3.1 Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu; adsorpsiyonun birinci tipi iyon değişimine dayanan adsorpsiyondur. Değişim adsorpsiyonu adından da anlaşılacağı gibi, bir maddenin iyonlarının yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekimi sonucu yüzeyde birikmesidir. Aynı konsantrasyondaki iki potansiyel iyonik adsorbat için iyonun yükü değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Bundan dolayı, bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorbent yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir.

3.3.2 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon ise, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir ve denge çok kolay kurulur. Su ve atıksulardaki birçok kirleticilerin ve gazların aktif karbon üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Bu tip, adsorpsiyonlarda gazların ideal halden sapmalarına, sıvılaşımlarına sebep olan kuvvet Van der Waals kuvvetleriyle aynı cinsten olduğu kabul edilmektedir.

Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıftırlar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonla adsorbent yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlü olup, enerji ihtiyacı azdır. Adsorpsiyon enerjisi -40 kJ/mol'den küçüktür. Bu tip adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir. Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıkıldığı taktirde hızlı bir şekilde azalır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğundan düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılır.

3.3.3 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorbat arasında kimyasal bağlanma olur. Bu genellikle kovalent bağdır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Bu esnada açığa çıkan aktivasyon enerjisi $10-50$ kcal/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup, fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Fakat yüksek sıcaklıklara ısıtma ile molekül ayrılması sağlanır.

3.4 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; yüzey alanı, adsorbentin yapısı ve parçacık boyutu, karıştırma hızı, adsorbentin çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, ortamın pH değeri ve sıcaklıktır.

3.4.1 Adsorbentin Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey akımı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısım olarak tanımlar. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbentin sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poröz (gözenek) hali için daha büyüktür.

Dolayısı ile adsorpsiyon miktarı, katı adsorbentin birim yüzey ağırlığı ile yani iyi bölünmüş ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbentin yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbentin yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarda artacaktır.

3.4.2 Adsorbentin Partikül Boyutu

Bir karbon partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir doz aralığındaki adsorbentin dozajı ile yaklaşık lineer olarak değişmektedir. Bu dozaj çökelti fazından kalan safsızlık konsantrasyonunda büyük değişimler meydana getirmektedir. Kalan safsızlık konsantrasyonundaki büyük farklar, adsorpsiyon kapasitesini ve hızı için ikinci bir değişkeni işaret etmektedir. Atıksu arıtımında kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha büyüktür (Keskinler et al.,1994).

3.4.3 Adsorbe Olan Maddenin (Adsorbat) Molekül Büyüklüğü

Molekülleri adsorplamak amacıyla bir karbon partikülünün gözeneklerine girdiği için, moleküler boyut adsorpsiyonda önemli bir rol oynar. Aktif karbon gibi gözenekli yapıdaki malzemeler için büyük partiküllerin küçük partiküllere dönüştürülmesi karbondaki adsorpsiyon için uygun olan ince porlar açar. Böylece karbon adsorpsiyona elverişli hale gelir. Aktif karbon için yüzey alanı birkaç $\text{yüz m}^2/\text{g}$ 'dan $1500\text{m}^2/\text{g}$ 'a kadar değişmektedir. Ancak bu alanın tümü sudaki adsorbat tarafından kullanılmamaktadır. Mikroporların ($d < 2\text{nm}$) hacminde adsorbat içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlamaktadır. Bu küçük

moleküllerin kolay adsorbe edilmesi için elverişli bir durumdur. Adsorbentta makroporların ($d > 50$ nm) geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için daha elverişli bir durumdur. Geniş boyutlu olarak nitelendirilen orta büyüklükteki gözenek boyutunun ($2 < d < 50$ nm) adsorbatın küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir.

Birçok atıksu farklı büyüklüklere sahip bileşiklerin karışımından meydana gelmektedir. Bu durumda daha büyük boyutlu taneciklerin, daha küçük boyutlu taneciklerin aktif karbon gözenekleri içerisine girmelerini engelleme tehlikesi vardır. Bu olaya moleküler perdeleme adı verilmektedir. Bununla birlikte, hem moleküllerin hem de porların düzensiz şekilleri, bu tür engellemeyi önlemektedir. Küçük moleküllerin daha hareketli olması, daha büyük hızda difüze olmalarına ve büyük moleküllerin giremeyeceği gözeneklere girmelerini sağlamaktadır.

3.4.4 Adsorbatın Çözünürlüğü

Adsorpsiyonun en önemli faktörlerinden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ve adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak, adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorbat- çözelti arasındaki bağın kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. Su ve atıksulardaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortada bulunmakta veya bulunma potansiyeline sahiptirler. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Adsorbatın polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel bir kural, polar bir madde daha polar olan bir fazı tercihi şeklinde açıklanır. Diğer bir ifade ile, polar olan bir madde polar bir adsorbent tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinde daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler. Bu yüzden çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar. Bununla birlikte az çözünen bir bileşikte, kolay kolay adsorbe olamazlar. Ancak çok kolay çözünen bileşiklerde bazen kolaylıkla adsorbe olabilirler.

3.4.5 Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri

Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'ı bir veya birkaç maddeden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonu etkilemekte ve pH'da iyonlaşma derecesini kontrol etmese bile adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanması ancak spesifik pH değerinde önemli iken anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen % 100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır.

3.4.6 Adsorpsiyon Sıcaklığı

Birçok reaksiyonda genellikle sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize ederek, esas olarak adsorpsiyon hızı üzerine etkilidir. Adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlar olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemi olduğundan, çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememektedir.

Doğal olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Bundan dolayı negatif ΔH° (ısı açığa çıkar) ve pozitif ΔS° (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerin oluşumu yönünde ilerler. ΔH° değeri negatif ve ΔS° değeri pozitif ise, reaksiyon istemlidir. ΔH° değeri pozitif ve ΔS° değeri negatif ise reaksiyon istemsizdir.

Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH°), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi (ΔH°), reaksiyonda girenlerin ve ürünlerin tamamının standart hallerinde bulundukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı absorplıyorsa, ΔH° pozitifdir. ΔH° pozitif ise reaksiyon *endotermiktir*. ΔH° negatif ise reaksiyon *ekzotermiktir*. Prosesin standart molar ve Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki eşitlikle belirlenir. Bir

reaksiyonun itici gücü Gibbs serbest enerji ile ΔG° ile ifade edilir. Sabit sıcaklık ve standart şartlar altında, bir adsorpsiyon prosesinde standart entropi değişimi aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$\Delta G^\circ = -RT\ln(K) \quad (3.10)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T(\Delta S^\circ) \quad (3.11)$$

Negatif ΔG^0 değerleri prosesin mümkün olduğunu ($K>1$) ve adsorpsiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir, yani tepkime ekzotermiktir. Eğer bunun tersi bir durum ortaya çıkar ise reaksiyon endotermiktir.

Sabit basınç altında bir reaksiyonun denge sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde tanımlanmış olup, bu eşitlik Van't Hoff eşitliği olarak bilinmektedir (Stumm and Morgan,1996).

$$\frac{d \ln(K)}{dt} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (3.12)$$

Bu eşitlik farklı sıcaklık ve denge sabitlerinden integre edilirse eşitlik aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) = -\frac{\Delta H^\circ_{\text{ads}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.13)$$

Bu bağıntıya göre; farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon denge izoterm verilerinden elde edilecek $\ln (K)$ değerleri $(1/T)$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ belirlenebilir.

3.4.7 Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir.

3.5 Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorbent ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorplayıcı yüzeyindeki konsantrasyonla dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki konsantrasyonu sabit kalır. Bir adsorbent ile adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözeltide kalan çözünen konsantrasyonuna karşı, birim adsorbent ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçilerek *adsorpsiyon izotermi* adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden birçok model ortaya konulmuştur.

Bir adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı ile su ve atıksuda kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren eğridir. Adsorpsiyon izotermi; adsorbentin verilen atıksuyun arıtımında kullanımının ekonomik olup olmayacağını, adsorbentin adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarını, adsorplayıcı içindeki adsorbentin ömrünü tahmin etmede kullanılır.

İzoterm çeşitli miktarlardaki karbonun veya farklı konsantrasyonlardaki atıksuyun sabit miktardaki su numunesi ile adsorpsiyon üzerine farklı fizikokimyasal parametreler etkisinin ortaya konulduğu bir işlemdir. Adsorplayıcının en önemli özelliklerinden birisi adsorplanacak madde miktarıdır. Sabit sıcaklıkta, q_e (birim

adsorbent üzerinde biriken madde miktarı) ile C_e (çözeltideki maddenin denge konsantrasyonu) arasındaki denge bağlantısı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Genel olarak adsorbentın birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı konsantrasyonla artar. Fakat bu artış doğru orantılı değildir. Az miktarda kirletici madde içeren sularda denge şartlarına ulaşmak kritiktir. Küçük hatalar sonucu önemli ölçüde etkileyebilir. Farklı tipte izotermeler mevcut olup, su ve atıksu arıtımında en fazla kullanılan izotermeler aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

- Langmuir izotermi
- Freundlich izotermi
- Temkin izotermi

3.5.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır ve şu varsayıma dayanır. Adsorbent üzerindeki aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge mevcut olup, aktivasyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabakalı şekilde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan hiçbir molekülün hareket etmediği doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Ayrıca, adsorpsiyon hızı adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbentın örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olup, adsorplanan moleküller arasında bir girişimi yokluğu esasına dayandırılmıştır (Langmuir, 1916; Kiniburgh, 1986; Choy et al., 1999).

Adsorbentın toplam yüzeyi S , herhangi bir andaki moleküller tarafından örtülen yüzey kesri Θ ile gösterildiğinde serbest yüzey $(1-\Theta)S$ olur. Kinetik teoriye göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı konsantrasyon ile alakalıdır. Bundan, moleküllerin adsorbent yüzeyinde adsorpsiyon hızı, serbest yüzey kesri ve adsorplanan madde konsantrasyonuna bağlıdır. Denge durumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşittir. Eğer C_e adsorplanan madde konsantrasyonu k_a adsorpsiyon ve k_d desorpsiyon orantı sabiti olarak ifade edilecek olursa, dt zamanında;

$$k_a C_e (1-\Theta) S dt = k_d \Theta S dt \quad (3.14)$$

$$q_e = a_L \Theta = \left(\frac{K_L a_L C_e}{1 + K_L C_e} \right) \quad (3.15)$$

şeklinde yazılır. Burada $K_L = (k_a/k_d)$ tanımlanır. Adsorbent birim kütlesi tarafından tarafından adsorplanan madde miktarı (q_e), örtülen yüzey kesri (Θ) ile orantılıdır. Bu eşitlikte, *Langmuir Adsorpsiyon İzoterm eşitliği* olarak bilinir ve aşağıdaki şekilde yazılır.

$$q_e = \left(\frac{K_L a_L C_e}{1 + K_L C_e} \right) \quad (3.16)$$

Langmuir modelini ifade eden bu eşitlik lineerleştirilir ve aşağıda verilen eşitlik elde edilir. Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen deneysel verilere göre (C_e/q_e) değerine karşı C_e değerleri arasında çizilen doğrudan yararlanarak Langmuir izoterm sabitleri, a_L ve K_L bulunur.

$$\left(\frac{C_e}{q_e} \right) = \frac{1}{K_L a_L} + \frac{1}{K_L} \quad (C_e) \quad (3.17)$$

Bu eşitliklerde; q_e dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı olup, aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W_d} \quad (3.18)$$

C_o : Adsorplanan maddenin veya kirleticinin başlangıç konsantrasyonu (mg); W_d : Çözeltideki adsorbentin miktarını (g); C_e : Dengede adsorplanan çözeltide kalan çözünen (mg/l); V : Kullanılan çözelti miktarı ve K_L : Adsorpsiyonun net entalpi değeri ile ilgili bir sabittir (l/mg).

Langmuir adsorpsiyon izotermine C_e 'nin değerinin çok küçük olması durumunda izoterm eşitliğinde paydadaki ifadede $1 \gg K_L C_e$ olduğundan; bu terim ihmal edilebilir. Langmuir izoterm eşitliği: $q_e = a_L K_L C_E$ olacaktır. Bu eşitlik Henry

Kanununu ifade eden bir eşitliktir. Langmuir adsorpsiyon eşitliğinde C_e 'nin çok büyük olması halinde ($K_L C_e \gg 1$) ise, $q_e = a_L$ olacaktır.

3.5.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izoterm eşitliklerinden bir diğeri de Freundlich adsorpsiyon eşitliği olup, yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır. Freundlich eşitliği birçok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Bu denklem, Langmuir eşitliğindeki b enerji sabitindeki heterojen yüzey örtüsünün fonksiyonu olarak değişir. Freundlich eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır (Kinniburgh, 1986; Choy et al., 1999).

$$q_e = K_F (C_e)^{a_F} \quad (3.19)$$

Bu eşitlikte K_F ve a_F Freundlich izoterm sabitleri olup, $a_F > 1$ durumunda K_F aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$K_F \propto RT \ln(e^{\Delta H/RT}) \quad (3.20)$$

Freundlich eşitliği temel olarak ampiriktir. Fakat verilerin tanımlanmasında faydalıdır. Veriler genellikle eşitliğin logaritmik formuna uyar ve eşitliğin logaritması alınırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir

$$\log (q_e) = \log (K_F) + a_F \log (C_e) \quad (3.21)$$

K_F sabiti, adsorbentin adsorbe edilen madde için kapasitesidir. a_F ise adsorpsiyonun kuvvetidir. Sabit C_e ve a_F değerleri için K_F 'nin büyümesi ile q_e kapasitesi artar. K_F ve C_e sabit olduğundan a_F 'nin küçülmesi ile adsorpsiyon bağı kuvvetlenir. a_F değeri büyükse, adsorpsiyon bağı zayıftır, q_e değeri C_e 'deki küçük değişimlerden etkilenir.

Freundlich eşitliği ampirik olmasına rağmen daha sonra geliştirilmiştir. Doğrunun eğimi a_F olacaktır. Doğrunun orijininin uzaklığı ise $C = 1$ için ($\log C = 0$) olacağından $\log K_F$ değerini verecektir. Bu uzaklık kabaca tutulma kapasitesini ve eğimde adsorpsiyonun şiddetini gösterir. Orta konsantrasyonlardaki deney verileri ile Langmuir ve Freundlich denklemleri uyumludur. Ancak Freundlich denklemi, Langmuir denkleminin farklı olarak çok düşük konsantrasyonlarda lineer bir adsorpsiyon ifadesine ulaşamaz. Çok yüksek konsantrasyonlarda Langmuir denklemine benzerlik gösterir. Çünkü yüzey tamamen kaplandığında a_F bir limite yaklaşmak zorundadır.

Langmuir eşitliği adsorpsiyon verilerini Freundlich eşitliği kadar doğru tanımlayamaz. Çünkü deneysel olarak belirlenen a_L ve K_L değerleri tüm konsantrasyonlarda sabit değildir. Adsorbe edici yüzey heterojen olmasına rağmen model geliştirilirken homojen kabul edilmiş ve adsorbe olan moleküller arası etkileşim ihmal edilmiştir. Endüstriyel atıksular için genellikle Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmaktadır. Bu atıksular Freundlich izoterminin daha uygun sonuçlar verir. İzotermiye etki eden önemli adsorbent karakteristikleri, yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı ve yüzey kimyasıdır. Maksimum adsorpsiyon miktarı, adsorplanan madde miktarının ulaşabildiği gözeneklerin içindeki yüzey alanı büyüklüğü ile doğru orantılıdır. Adsorbe edilecek maddenin sudaki çözünürlüğü düştükçe adsorplanabilme oranı artar. Molekül boyutu büyüdükçe çözünürlük düşer, adsorbe edilebilirlik artar.

3.5.3 Temkin Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermilerinden bir diğeri; adsorbe olan maddeler (adsorbatlar) arasındaki etkileşimleri göz önüne alan bir izotermdir (Temkin and Pyzhev, 1940; Kinniburgh, 1986; Choy et al., 1999). Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorbatların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalacaktır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q_e = (RT/b) \ln (a_T C_e) \quad (3.22)$$

(3.22) eşitliği lineerleştirilir ve bu eşitlikte $(RT)/b = B$ şeklinde tanımlanırsa, (3.23) eşitliği elde edilir.

$$q_e = K_T \ln (a_T) + K_T \ln (C_e) \quad (3.23)$$

Bu eşitlikte, R gaz sabiti (J/mol K), T sıcaklık (K) ve a_T Temkin sabiti (dm^3/g)'dir. Deneysel adsorpsiyon verileri (3.23) eşitliğine göre analiz edilirse, diğer bir ifade ile q_e , $\ln (C_e)$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğrudan a_T ve K_T sabitleri belirlenir.

3.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetik verilerin analizinde kullanılan en yaygın kinetik modelleri aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (Periasamy and Namasivayam, 1994; Kithome et al., 1998; Ho and Mc Kay, 1999):

Lagergren amprik kinetik modeli: En yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetiklerinden biri olan Lagergren amprik kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilebilir. Bu ifade 1. dereceden hız ifadesidir (Periasamy and Namasivayam, 1994). Genel Lagergren eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{ad} (q_e - q_t) \quad (3.24)$$

Bu eşitlikte, K_{ad} birinci mertebeden hız sabiti veya Lagergren kinetik model hız sabitidir ($1/\text{dak}$), q_e dengede adsorplanan krom miktarı veya adsorpsiyon kapasitesidir (mg g^{-1}), q_t ise t anında adsorplanan krom konsantrasyonudur (mg/g). (3.24) eşitliği sınır tabaka şartlarında ($t=0$ 'dan $t=t$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t=q_t$ 'ye değişiyorsa) integre edilirse (3.25) eşitliği elde edilir:

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - \frac{K_{ad}}{2.303} t \quad (3.25)$$

Bu eşitlikte $\log (q_e - q_t) - t(\text{zaman})$ grafiğine geçirilirse lineer doğrunun eğimi bize K_{ad} katsayısının değerini verecektir.

Yalancı ikinci mertebeden kinetik model: Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modeldir. Aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (3.26)$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (3.27)$$

Ve bu eşitlik ters çevirilip yeniden düzenlenirse yalancı ikinci merteden lineerleştirilmiş eşitlik elde edilir.

$$\left(\frac{t}{q_t} \right) = \frac{1}{kq_e} + \frac{1}{q_e} (t) \quad (3.28)$$

Bu eşitlikte; k yalancı ikinci mertebeden hız sabitidir (g/mg dak). q_e dengede adsorplanan krom miktarı (mg/g), q_t ise t anında adsorplanan krom konsantrasyonudur (mg/g). Bu eşitliğe göre $(t/q_t) - t$ grafiğine geçilirse k hesaplanır.

Elovich kinetik modeli : Adsorpsiyon kinetik verilerin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modeldir. Elovich kinetik model eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır (Low, 1960):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp (-\beta q_t) \quad (3.29)$$

Bu eşitlikte; α ve β Elovich kinetik model sabitleridir. Diğer bir ifade ile; α başlangıç adsorpsiyon hız sabiti (mg/g dak), β ise desorpsiyon sabitidir (g/mg). q_t ise t anında adsorplanan krom konsantrasyonudur (mg/g). Elovich eşitliği ($\alpha\beta t \gg t$) kabulü yapılarak basitleştirilmiş (Chiem and Clayton; 1980) ve sınır tabaka şartlarında ($t=0$ 'dan $t=t$ 'ye $q_t=0$ 'dan $q_t=q_t$ 'ye değişiyorsa) integre edilerek düzenlenmiştir (Sparks, 1986):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (3.30)$$

(3.30) eşitliğinde (q_t) – $\ln(t)$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğru denkleminde Elovich sabitleri α ve β hesaplanır.

Partiküli Difüzyon Kinetik Modeli : Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modeldir. Aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$R = k (t)^\alpha \quad (3.31)$$

Bu eşitlikte her iki tarafın logaritması alınırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\log(R) = \log(k) + \alpha \log(t) \quad (3.32)$$

Bu eşitlikte; R adsorplanan yüzde Cr (VI) miktarı, t temas süresi, α lineer grafiğin eğimi ve k ise sabittir.

Eğim (α), adsorpsiyon mekanizmasını tasvir eder ve k değeri de oran faktörü olarak alınabilir (örneğin birim zamanda adsorplanan yüzde Cr(VI) gibi). k'nın yüksek değerleri adsorpsiyon oranındaki bir artışı gösterir, oysa ki büyük α değerleri, Cr(VI) iyonları ile aktif karbon arasındaki bağın oluşumundan dolayı sorpsiyon mekanizmasının daha iyi olduğunu gösterir. Bu eşitliğe göre log R- log t grafiğe geçilirse k hesaplanır.

3.7 Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanılan Düşük Maliyetli Adsorbentler

Metal kaplama, madencilik ve tabakhane gibi birçok endüstrinin sıvı atıklarında ağır metal bileşikleri bulunmaktadır. Ağır metallerin biyolojik olarak ayrıştırılmalarının mümkün olmamasından dolayı, canlı bünyesinde birikmeye, akut veya kronik toksiditeye sebep olmaktadır. Metal içeren atık birikintileri için arıtım prosesleri kimyasal arıtım, membran filtrasyonu, iyon değiştirme, karbon adsorpsiyonu ve adsorpsiyonla birlikte çökelme işlemini içerir. Bu atıkların arıtımı için etkili maliyet alternatifleri ve sorbentlere ihtiyaç duyulmaktadır. Endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan atıkların ucuz adsorbent (*low-cost*) olarak görülebilir. Bunlar ucuz maliyete sahip bol miktarda bulunan genellikle verimli ve etkili bir şekilde değerlendirilmeyen atıklardır. Maliyet, adsorbent maddelerinin tercihi için önemli bir parametredir. Bununla beraber, genellikle farklı endüstri kollarından ortaya çıkan atık maddeler, yan ürünler ve ayrıca doğada bol miktarda bulunan maddeler düşük maliyetli adsorbentler olarak kabul edilir. Sorpsiyon kapasitesindeki gelişmeler bu işlemlerden kaynaklanan ek işletme maliyetini karşılayabilir.

Düşük maliyetli adsorbentler ile ağır metal giderimi üzerine birçok çalışma bulunmaktadır (Okieimen et al., 1985; Ferro – Garcia et al., 1988; Sharma et al., 1990; Pollard et al., 1992; Orhan ve Büyükgüngör, 1993; Zoubulis and Kydros, 1993; Periasamy and Namasivayam, 1994; Namasivayam and Ranganathan, 1993; Sharma and Forster, 1994; Lopez et al., 1995; Namasivayam and Ranganathan, 1995, Xie et al., 1996; Eromosele et al., 1996; Srivastava et al., 1997; Johns et al., 1998; Bailey et al., 1999). Bu çalışmalar incelendiğinde en dikkati çeken en önemli konunun, düşük maliyetli atıkların bol miktarda ortaya çıktığı endüstri ve tarım faaliyetlerinin olduğu ülkenin kendi atığını adsorbent olarak kullanımı üzerine yapılmış çalışmalardır. Bundan dolayı ağır metal gideriminde kullanılan adsorbentleri endüstriyel kaynaklı, tarım kaynaklı ve mineral kökenli düşük maliyetli adsorbentler olarak ele alabiliriz.

3.7.1 Adsorbent Olarak Kullanılan Endüstriyel Kaynaklı Proses Atıkları

Aktif karbonun hazırlanmasında pek çok hammadde değerlendirilmektedir. Bazı endüstriyel atıkların karbon içerikleri fazladır ve yumuşak gözenekli adsorbentlerin daha fazla aktifleştirilebildiği, karbonluların değişimi için önemli bir potansiyeldir. Bazı atıklarda genellikle ya hacim reaktivitelerinde ya da fiziksel yaradılışlarında farklı problemler görülür (petrol atıkları, lastik eşyalar) ki böylece geçirgen ürünlerin tekrar kullanımıyla karıştırılan atıkların prolizi, kullanım güçlüklerinin minimuma indirilmesinde yardımcı olur.

Petrol Atıkları : Petrol rafineri endüstrisi, aktif karbon için ilgi duyulan karbon atıklarının büyük miktarlarını üretir. Kogyo and Kaisha (1988) zift ve poliaromatiklerin bir karışımı olan zift damlalarının üretimi için bir metot patentlediler. Damlalar ilk olarak 400 °C’de yükseltgendi ve sonra 800 °C’de aktifleştirildi (Hava, CO₂). Benzer olarak Ali and Saleem (1988)’de Irak ham petrolünden yüksek vakum altında faydalanmışlardır. Tortu ilk olarak sülfatlandı (H₂SO₄, 100 °C), 400 °C’de karbonlaştırıldı ve 900 °C’de aktifleştirildi. Karbon disülfür ekstraksiyonundan önce metil mavisi ayırımı sıvı faz için adsorbent kapasiteleri geliştirildi. Fasoli and Genon (1976) granüler karbon üretimi için rafineri atıklarını kullandı. Rafineri atıksularından çözünmemiş petrol tortularının ayırımı için kum filtreleri kullanıldı. Atıklar döner bir fırında karbonlaştırıldı ve atmosfer buharında aktifleştirildi. Aynı uygulamalarla karbonun tekrar kullanımı yapımcılar tarafından önerilmiştir.

Lastik Atıklar : Araba parçası atıkları, fazla karbon içerdikleri için ayrıca kullanılmaktadırlar. Stoklanmış parçalar ciddi bir yangın riski taşır ve kontrolsüz yanmaları sonucu, poliaromatik hidrokarbonlar (PAH), fenoller ve ağır metallerin atmosferde geniş bir alana yayılmasına öncülük edebilir (Ends, 1990). Yinede kontrollü pirolizle bu tip lastik ve siyah karbon içerikli lastiğin, yarı aktif karbona dönüştürmede kullanılabilir. Luchesi and Maschio (1983) hareketli yataklı bir reaktörü 400-700 °C’de kullandılar ve değişik bir atmosferde kullanılmış lastikten ve kauçuktan karbon ürettirler. Sonuçta ürünler 320 m²/g ve üzerinde yüzey alanlarına sahip ve sıvı fazdan Acid Black 24 ve Orange II boyalarının ayırımı için Freundlich

davranışına uyduğunu kanıtladılar. Ogasawara et al., (1987) nem-ısı prosesiyle (su/buhar 700-900 °C’de) buhar fazı uygulamaları için kaliteli bir aktif karbon hazırladı. Polonya’da ticari karbonun endüstriyel atıksulardan fenolün arıtmını Paprowicz (1990) yeniden inceledi, kauçuk atıklarından hazırlanmış ticari toz karbonun performansını belirtti. Adsorpsiyon uygulamalarında sorbentin fenol sıvı fazında önemli bir birleşme gösterdiğini açıkladı.

Çeşitli Endüstriyel Atıklar : Düşük maliyetli adsorbentlerin hazırlanması üzerine önemli bir makale Srivastava ve yardımcıları tarafından Hindistan’daki Roorkee Üniversitesinde yapıldı. Bir çalışmada (Srivastava et al., 1987) peroksit kullanarak oluşturulan gübreli bir bitkinin sıvı yakıtının yanmasıyla atık kömür çamuru üretildi ve daha sonra 450 °C’de havayla aktifleştirilerek 630m²/g yüzey alanına sahip bir adsorbent üretildi. Bir sonraki çalışmada, elektrolizle kaplama ve metalurji atıksularından Cr, Hg, Pb, Cu ve Mo’in ayırımı için bu maddenin özelliğinden yararlanıldı (Srivastava 1989a). Adsorbentin, adsorplama davranışının Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğu görüldü ve Cr (VI), Pb (II) ve Hg (II)’nin arıtımı için seçicilik gösterdi. Adsorbentin ton başına fiyatı 50 \$ olarak hesaplandı ve ticari alternatiflerden 40-60 kat daha ucuz olduğu görüldü.

Yünün selülozik parçalarının karbonlaştırdığı atıklar, Perineau et al., (1982) tarafından tekstil atıksularından iyonik boyaların ayırımında kullanıldı. Boya adsorbatlarının seçimi, pirolizlenen bitki ile boya molekülü ve yüklü amonyum substratı arasındaki geçiş döneminde açıklandı. Aktif karbon, bir biyokimyasal atık olan mantar mycelum-çift atomlu kalıpların aktifleştirilmesi (850 °C) ve karbonlaştırılması ile elde edildi. Geri kazanım çalışmalarında Fasoli and Genon (1976) mayalanma atıksularının arıtımı için adsorbent olarak önerdiler. Martinez-Sanchez et al., (1990) tarafından hazırlanan bir karbon karışımını, kromlu deri atıkları kullanılarak İspanya’daki Alicante Üniversitesinde ürettiler. Bu durumda, külün (Cr₂O₃) içeriğinin (%w/w 22-69) CO₂’li bir atmosferde ve 825 °C’de aktifleştirilerek karbonlaştırılması sonucu 108 m²/g maksimum yüzey alanlı bir karbon üretildi. Hiçbir uygulama bu adsorbentlerin yerine geçemedi.

3.7.2 Adsorbent Olarak Kullanılan Tarımsal Atıklar

Selülozik ve odunsu metaryalleri, aktif karbonun yapımı için kullanılmaya başlanıldıklarından beri biliyoruz. Mac Kay and Robets (1982a,b) bir dizi incelemede bulunmuşlardır. Uygun şartlarda gazlanma üzerine pirolizin özel etkilerini değerlendirdiler ve sonuçta kavrulmuş odunsu selülozdan mikro gözenekler elde ettiler. Bu çalışmalarında muhtelif olarak bilgisayar kağıdı, ceviz kabukları, sığır gübresi ve gazete kağıdı gibi geniş bir alanda inceleme yaptılar (Mac Kay and Robets 1982a). Son zamanlarda ilgi özellikle tarımsal ürünlere yöneldi, özellikle verimli atıkların geniş bir dizisinin kullanıldığı Akdeniz kıyılarına.

Meyve Çekirdekleri : İspanya'daki Alicante Üniversitesindeki Rodriguez- Reinoso et al., yerel tarımsal ürünlerden aktif karbon yapımında 15 yılı aşkın bir zamandan beri çalışmaktadırlar. Zeytin çekirdekleri, (Linares-Solano et al., 1980; Rodriguez-Reinoso et al., 1984; Lopez-Garzon et al., 1984), badem kabukları, (Linares-Solano et al., 1980; Rodriguez-Reinoso et al., 1982), kayısı ve şeftali çekirdekleri, (Rodriguez and Reinoso, 1989) yaygın hammaddelerdir. Araştırmaların bir bölümünde bu grup aktif karbonun yapımı için fiziksel ve kimyasal teknikleri kullanarak aktifleştirici işlemlerden en iyi şekilde faydalanmışlardır. Neticede yüksek kaliteli, mikro gözenekli karbonlar hazırlanarak karakteristikleri belirlenmiştir. Rodriguez-Reinoso et al., (1982), Rodriguez-Reinoso et al., (1986), basit bir hazırlama yöntemiyle zeytin çekirdeklerini %10'luk H_2SO_4 ile yıkadı, yaklaşık 1 mm çapındaki eleklerden eledikten sonra 850 °C'de N_2 altında 1 saat karbonlaştırdı. CO_2 gazlaştırması, artan zaman aralıklarında 850 °C'de devam etti ve ürünler, civa tutan gözenek ölçer (MIP) ve elektron mikroskobu (SEM) (Fley, Marsh and Rodriguez-Reinoso, 1973), N_2 ve CO_2 adsorpsiyonu ile karakterize edildi. Langmuir'in denge uygulamaları yüzey alanlarını 90-1550 m^2/g arasındaki bir değerde verdi.

Birleşik Devletler Çevre Koruma Örgütünün uzun zamandır güçlü kirletici maddeler dediği nitro ve kloro substratlı fenol adsorbatlarını, Cortula et al., (1988) zeytin çekirdeği karbonlarının kusursuz adsorpsiyon özelliklerinden yararlanarak bir sıvı faz çalışmasıyla ispatladı, (USEPA; Chapman et al., 1982). Aktivasyon derecesine göre değişik karbonların adsorpsiyon kapasitelerini etkileyen parametreler bulundu. Böylece sınırlı bir dizide mikro gözenekli maddeler için karbon gözenekliliği baskın

geldi. Böylelikle karbonlar için geniş bir mikro gözenek gösterme, kemisorpsiyon etkiler ve adsorbat ölçüleri, adsorpsiyon yöntemi için önemli bir fonksiyon olduğunu ispatlamıştır.

Ferro-Garera et al., (1988), meyve çekirdeklerinden üretilen karbonların bir dizisini endüstriyel atık olan Zn (II), Cd (II) ve Cu (II)'ı spesifik ayırımlarını yapmak için kullandı. Bu çalışmada, üç katyonun adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi, kompleksleri ve eşlik eden anyonları çalışıldı. Langmuir'in açıklamalarına göre üç metalin tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri 15-150 $\mu\text{mol/g}$ olarak hesapladı ve daha sonra bu adsorbentler atıksulardan metalleri giderme proseslerinde de diğer araştırmacılar tarafından önerilmiştir.

Bunlara ilaveten fenoller, metal katyonları ve zeytin çekirdekleri, (badem kabukları) sıvı fazdan endüstriyel boyaların arıtımında değerlendirildi. Linares-Solano et al., (1984), kendi maddelerini MIP karakterizasyonu ve tamamlayıcı gaz adsorpsiyonu için çözelti fazında izotermal metotlar kullandılar. Zeytin çekirdekleri ve badem kabukları (1123 °K) N₂ ile karbonlaştırıldı ve (1073 °K) CO₂ ile aktifleştirildi ve daha önce (573 °K)'de havayıda CO₂ muamelesi ile aktifleştirilen benzer maddelerle karşılaştırdılar (Linares-Solano et al.). Müteakip moleküler araştırmalar için adsorbentler, kapasitelerine göre muhafaza edildi; 4-nitrofenol, metilen mavisi, Orange II, cristal violet ve victoria blue. Bu iki veri, ceviz kabuklarıyla geliştirilmiş bir meso'nun farklı davranışlar gösterdiğini belirtti (gözenek genişliği, $d \sim 2\text{-}50\text{ nm}$) ve mikro gözeneklilik ($d < 2\text{ nm}$) ve zeytin çekirdekleri daha büyük bir mikro gözenek derecesine sahip olduğunu gösterdi ($d > 50\text{ nm}$). Her iki maddede 80-1300 m^2/g yüzey oranlı ve 0.3-0.8 cm^3/g hacimli kaliteli karbonlar verirken, çözeltiden tekstil boyalarının adsorpsiyonunda yapımcıların güzide tercihi zeytin çekirdekleridir. Lopez-Garzon et al., (1984) bu adsorbentlerin mikro gözeneklerinde, bölünmüş ve halkalı hidrokarbonların gaz kromatografisi yöntemi kullanılarak zeytin çekirdeğinden karbonların gözenekleri ile ilgili çalışmalara devam ettiler. Zeytin çekirdeğinden iyi yapılmış maddeler araştırıldı, uygun şartlarda aktifleşenler moleküler eleme özelliği gösterebilirler ve petrokimya endüstrisi için izomerizasyon katalizörü gibi alternatif sundular(Lopez-Garzon et al. 1984).

Hindistan Cevizi Kabukları: Yüksek kaliteleri ile uzun zamandır bilinmektedirler, geniş mikro gözenekli hacimleri olan granüler karbonlar, dünya çapındaki ticari aktif karbonların w/w % 9'unu karşılarlar (Bansal et al., 1988). Ticari istismlara rağmen, gelişen dünyada yaygın dağıtımın öneminden düşük maliyetli besin maddeleri yaygın olarak kullanılır. Baner et al., (1976), 700 °C'de ezilmiş hindistan cevizi kabuklarını $ZnCl_2$ ile ısıtarak doyurdu ve 800 m²/g yüzey alanlı bir karbon hazırladı, daha sonra 900 °C'de buhar ya da hava ile orta seviyede kavrularak aktifleştirildi. Yüksek adsorplama özellikleri, su muamele karbonları gibi ideal aday olan bu ürünler yapımcılar tarafından dikkatle incelendi. Gerçektende arıtma verimini ticari karbonların benzer yüzey alanlarının Cr (VI) çözeltisi için yapılan çalışmada hindistan cevizinden uyarlanmış ürünün en etkili olduğu bulunmuştur (Alaerts et al., 1989). Krom arıtımı Cr (VI)'nın Cr (III)'e kimyasal indirgemesi ile bileşimde Cr (VI) ile çalışan fizikokimyasal adsorpsiyonun koşullarını açıklar. Hindistan cevizinden uyarlanmış karbonlar bir takım denge testleri ile 4 saatlik bir temas zamanında 20 mg/l'lik Cr (VI) çözeltisinin w/w % 94'ünü arıttığı bulundu. Arıtma, özellikle hassas pH, karbon miktarı, partikül boyutu ve Cr (VI) konsantrasyonuna bağlı bulundu. Deri tabakhanelerinde, tekstil, elektroliz ve metal endüstrisinden gelen Cr (VI) konsantrasyonu 10'dan birkaç yüz mg/L'ye değişmektedir. (Alaerts et al., 1989) Gelişen dünyada makineleşme sayısında bir artış olması nedeniyle Cr (VI)'yı etkili ve ucuz arıtma/iyileştirme gerekmektedir. Hindistan cevizi kabuğundan karbon adsorpsiyonu, yerel kullanışlı su uygulama teknolojilerinin önemini gösterir.

Martley, Mellowes and Thomas (1988), hindistan cevizi yüzeyi ve kabuklarını içeren değişik yapıları maddelerden aktif karbon karakterize etti ve onları sulara uygulanan ticari karbonlarla (Darco) karşılaştırdı. Piroliz ve bileşim adsorpsiyon davranışı arasındaki ilişkinin test edilmesine bu çalışmacılar sebep olmuştur, yüksek aktivasyon enerjili olanlar yüksek yüzey alanları ve odunsu-selülozdan üretilenler düşük dereceli gelişmiş mikro gözenekler verdiler.

Venezuela'nın hindistan cevizi aktif karbon kimyasalları Laine, Colofat and Lobady tarafından hindistan cevizi kabukları H_3PO_4 ile doyurarak hazırlandı ve 450 °C'de tek adımda karbonlaştırma ve aktifleştirme yöntemleri kullanıldı. BET N_2 izoterm metodu ile yüzey alanlarını 1200 m²/g olarak hesaplandı. Hitchcock, Mcenaney and Watling $ZnCl_2$ 'lü aktif hindistan cevizi liflerinin adsorpsiyon

özelliklerini çözelti fazında inceledi, odunsu-selüloz liflerini mesocorp'tan elde etti. Aktif karbonun hazırlanması için lifler 800 °C'de N₂ altında karbonlaştırıldı, takriben CO₂'li ortamda %18-50'si yakıldı (aktifleştirmek için). Langmuir davranışı 4-nitrofenol adsorpsiyonu için incelendiğinde adsorbatın büyük miktarları bu maddeler tarafından tutuldu (%50 yakılmış örnek için 2.3 mmol/g). Yapımcılar, aktif liflerin su arıtım karbonu gibi kullanılabileceğini önerdiler.

Pirinç Kabukları : Gelişen dünyada yaygın olan fazla miktardaki tarımsal atıklardan biri de pirinç kabuğu ve yapraklarıdır. Pirinç kabuklarından karbon (RHC) üretimi için 1940'dan beri çalışılırken (Tanin and Gurgey, 1987) son zamanlarda düşük maliyetli adsorbentlerin su arıtma özelliklerini tekrar değerlendirmeye almışlardır (Tanin and Gurgey, 1987; Srinivasan, Balasurbreamanian and Romakrishna, 1988; Nawar and Doma, 1988; Youssef et al., 1990). Tanin and Gurgey (1987), kimyasal (ZnCl₂, H₃PO₄) ve fiziksel (CO₂) aktivasyon yöntemlerinden yararlanarak, N₂ gazlı ve izotermal adsorpsiyon kapasiteli çözelti fazından yoksun pirinç kabuğu karbonları hazırladı. Azotlu BET analizi bir dizi yüzey alanını 482-788 m²/g verdi. Metilen mavisi adsorpsiyonu, 1 saatte 750 °C'de %50'lik çözelti ile aktifletirilen en aktif ürün olarak Freundlich modeline benzetti. RHC adsorpsiyonunun daha ileriki aşamalarında Srinivasan, Balasurbreamanian and Romakrishna (1988), endüstriyel atıksulardan Cr (VI) arıtımı için aktifleştirilmiş ürünleri değerlendirdiler. Sülfürik asitle yıkanan pirinç kabukları 800-850 °C'de 30 dk. aktifleştirildiler ve daha sonra önceki adsorpsiyon çalışmalarına göre 20-50 kat ezildiler. Bir sürü testten sonra denge sonuçları RHC'yi bir adsorbent olarak kabul etti, ticari karbonla karşılaştırıldığında sırasıyla toplam arıtım ve Cr⁺⁶ arıtımı w/w % 88 ve w/w % 99 olarak bulundu. Kolon çalışmaları ise Cr (VI) adsorpsiyon kapasitelerini RHC ve ticari karbon için sırasıyla 8.9 mg/g ve 6.3 mg/g verdi ve yapay bir atıksu kullanarak bir çalışma yapılabilir, 300 mg/L Cr (VI) çözeltisi ile yapılan karbonlardaki gibi, adsorpsiyon mekanizmasının, yüklü karbon yüzeyinin tutulan Cr (VI)'nın (HCrO₄⁻) Cr (III)'e (H₃OCr⁺) kolaylıkla indirgenmesi ile fizikokimyasal ve indirgenme yöntemlerinin bir bileşimi olduğuna inanılabilir. Youssef, Mostafa and Dargham (1990) ayrıca ZnCl₂'lü ve buharlı bir aktif RHC hazırladılar. Aktif kimyevi maddeler (600 °C ve sınırlı hava) ilk ZnCl₂ doyurma oranına bağlı olarak metilen mavisi kapasitelerinin 0.24-0.72 mmol/g olduğunu ortaya koydular. Buharlı aktif karbonlar (900 °C, %12-43 yakılmış) karşılaştırıldıklarında yinede zayıf boya bileşimine sahiptirler.

Düşük maliyetli üç adsorbentin karşılaştırıldığı bir çalışmada (Bhattacharya and Verkobachar, 1984) taşkömürü, ezilmiş ham hindistan cevizi kabukları ve RHC, Cd (II) kapasiteleri için test edilmiş ve kirliliğin tarımsal kaynakların bir türü olan sığır gübresi ve endüstri arıtmalarında kabul edilemez seviyelerde olduğu görülmüştür. Pirinç yaprakları 850 °C’de karbonlaştırıldı ve devamında 700 °C’de 100 dk. buharla aktifleştirildi.

Filtrisorb 400® cihazıyla incelenen bir arıtımda ticari aktif karbon %25.4 arıtma yaparken, aktif RHC, 500µg/l’den Cd (II) % 94.4 arıtım yapmış ve kıyaslama yapıldığında çok iyi olduğu görülmüştür. Bu performansına rağmen 700 °C’de buharlı aktifleştiricinin maliyetinin çok yüksek olduğunu sanılmaktadır ve sonraki çalışmalarda da ne yazık ki kullanılmamıştır. Adsorbat bilgileri işlenmiş pirinç kabuklarını (w/w % 62 Cd (II) içeren bir çalışma) bataklık kömürünün ve endüstriyel tekstil boyalarında kullanılan ham pirinç kabuklarının adsorpsiyon kapasitelerini kararlaştıran Nawar and Doma (1989), tarafından elde edilmiştir. Sandocryl Orange B-3RLE ve Lanasyn Black BRL ABK granüler ticari karbonla karşılaştırıldı. Bir Freundlich uygulaması tatbik edildi ve kendi arıtmalarına etkili faktörler tespit edildi. Temas süresi, pH, boyanın yapısı ve partikül boyutu ana parametreler olarak belirlendi, en etkili arıtımın bataklık kömürüyle olduğu bulundu (%95 w/w, 50 gpm ilk konsantrasyon, 2 saat temas) pirinç kabukları (%90 w/w) ve ticari karbon (%87 w/w). Endüstriyel atıksulardan tekstil boyalarının arıtımı için ham pirinç kabukları ve bataklık kömürünün kullanımının maliyeti kaba taslak, kullanılış fiyatları ile ilgili olarak sırasıyla Sandocril Orange için karbonun %0.52 ve 1.19, Lynasyn Black için %1.4 ve 0.3 olduğu tahmin edildi.

Çeşitli Odunsu- Selülozik Yapılar: Meyve çekirdekleri, hindistan cevizi kabukları ve pirinç kabukları ve alternatif odunsu-selüloz atıklarının birçoğunun değerlendirilmesiyle birlikte devam etmekte olan ve sınırlı su uygulamalarının amaçları için çalışılmaktadır, bazı materyallerin bileşimi Tablo 3.1’de görülmektedir.

Renouprez and Avom (1988), Kamerun’daki hurma yağı endüstrisinden elde ettikleri hurma ağacı koçanlarından aktif karbon hazırladılar. Bir tür hava (1200 °C), vakum (1200 °C) ve kimyasal (H_3PO_4/H_2SO_4 , 1200 °C) aktifleştirme yöntemlerini kullanarak 23-1078 m²/g yüzey alanlı karbonlar hazırladılar. Likewise, Chughtai et al.,

(1987) temiz Sarkanda (besin maddeli bir karbon; tropik bir kamış/çimen) doyurma ticari H_2SO_4 , saf H_2SO_4 ya da $ZnCl_2$ ile yapıldı, madde havasız ortamda 400-700 °C’de piroliz edildi ve ürünler metilen mavisini adsorpsiyonu ile elendi. İyileştirilmiş adsorbent (5 N $ZnCl_2$, 750 °C, 1 saat) 223mg/g kapasiteli bir boya adsorpsiyonu gösterdi. Akdenizdeki zeytin koruluklarının kesilmesi ve budanmasından gelen İspanyol zeytin ağacı atıklarının Lopez–Gonzalez et al., (1985, 1988) tarafından aktif karbon üretimi için uygun olduğu belirtildi. Artan periodlarla 1043 K’de CO_2 ’li ortamdaki gazlaşma sonucunda ilk kavurmada mikrogözenekler yavaş yavaş açıldı ve sıvı fazdan 4-nitrofenolün fark edilir tutunma miktarının üstün bir meso/makro gözenekli ürün (469-854 m²/g yüzey alanlı) ortaya çıkarmıştır (Lopez-Gonzalez et al., 1988).

Tablo 3.1: Seçilmiş lignoselülozik yapıların % kimyasal bileşimi

Ham madde	C	H	N	VC ^a	Kül	Selüloz	Yarı-selüloz	Lignin
H. cevizi kabukları	52.8	5.0	0.08	69.1	0.60	33.6	25.0	38.4
H. cevizi ham kabuk	51.5	5.0	0.10	62.9	3.70	38.0	28.0	32.8
H. cevizi coir	93.9	0.7			3.10			
Şeker pancarı	45.5	5.0	0.10	72.3	6.00	42.8	29.0	15.8
Çam ağacı	48.0	6.4	0.01	74.4	0.40	51.4	24.5	19.0
Çam talaşı	49.1	6.2	0.06		0.36			
H. keneviri sapı						40.0	35.0	23.0
Ceviz kabukları	47.8	6.00	0.35		0.10			
Zeytin çekirdekleri	48.2	5.66	0.00		0.03			
Fındık kabukları	40-45			55-60	0.55			
Hurma ağacı koçanı	44.6	6.0	0.50		2.60	60.0		

^aUçucu bileşenlerin yüzdesi

Benzer bir uygulamada (Guedesde Carvalho et al., 1984) Portekiz’de yetişen çam ağacı kabukları 600 °C’de N_2 ’lu bir atmosferde bir saatte karbonlaştırıldı, daha sonra kısmi CO_2 gazlaşması ile 800-1000 °C sıcaklık aralığında aktifleştirildi. Metilen mavisini ve iyot miktarları kararlaştırıldı ve Merck and Co. Inc. Ticari karbonla karşılaştırıldı. Metilen mavisini, 38 ticari adsorbentle karşılaştırmak için aktif ağaç kabuğu karbonları 80-150’ye kadar sıralandılar. Sırasıyla iyot miktarları 700-3400 ve 947 olarak kaydedildi. Keirsse et al. (1986, 1988) kayın ağacı bıçkı fabrikası atıklarıyla çalıştı. Akışkan yataklı gazlaşma ile üretilen aktif karbonlar, iyot, metilen mavisini, tabak ve fenole göre elendiler. Ayrıca fenol, penta-klor fenol Dodecyl benzen sülfonat ve p-toluensülfonat Freundlich izotermine uyarlanıp kararlaştırıldı. Banarjee and Mathew, (1985) hint kenevirinden hafif ağırlıklı yüksek kalitede mangal kömürü üretti ve bu tarımsal atıkların miktarı yılda 3-4 Mt. Su sindirimi 140 °C’de önceki

basınç altında düşük sıcaklıkta karbonlaştırılmasıyla (300 °C) yüksek kararlılıkta bir karbon üretildi. Kimyasal doyurucular ($ZnCl_2$, Na_2HPO_4 , $(NH_2)_2HPO_4$ ve $ZnSO_4$) takip eden üçüncü adımda karbonlaştırma/aktivasyon yöntemleri ile kararlı karbon kütlesi %90 w/w lara kadar arttı. Bu uygulamayı doğrulayan hiçbir bilgi olmamasına rağmen aktif mangal kömürü ürünleri daha sonra kağıt fabrikası atıksularının arıtımı için önerildi.

Aktif Tamarind fındık karbon kimyasallarının bir dizisi hazırlandı ve fenol adsorpsiyon kapasitelerinin temeli üzerine su uygulama özellikleri için Srinivasan, Rao and Ramadevi (1988), tarafından değerlendirildi. Uygulamaların bir türü kullanılarak; karbon literatüründen uyarlandı (Hassler 1967), kuvvetli aktif ürünler yönelmiş pirolizle üretildi ve doygun Na_2CO_3 , $CaCl_2$ ve Na_2SO_4 'ın %10 w/v luk çözeltisi ile aktifleştirildi. Ayrıca H_2SO_4 uygulaması ve gazlaştırma $CaCO_3$ 'ın fazlasıyla yapıldı. Karbonların yüzey alanları 218 m^2/g (H_2SO_4)'den 2810 m^2/g (yönelmiş piroliz)'e sıralandı ve fenol tutulması 0.3-0.2 mg/g gösterdi.

Karışık Odunsu-Selülozik-Reçine Adsorbentleri: Kullanılan tarımsal ürünler incelendiğinde, selülozik polimerin hazırlanması ile ilgilenildi. Karbonlu atık bileşikleri ve polimer reçineleri, karbonlaştırmanın sınırlı karbon kütlelerindeki artışın olduğu dönemlerde avantajlıdır ve besin maddelerinin dağıtılması önceki aktifleştirmeye göre yapılır, böylece granüler karbonların hazırlanmasına imkan sağlar. Özel iki çalışmada (Simitzis and Sfyarakis, 1988 a,b) pamuk tohumu ve zeytin çekirdekleri 20/80'lik bir karıştırmayla fenol formaldehit reçinelerinin aktivasyonu tarafından yapılan karbonlar test edildi. Buharlı aktif (700-950 °C) ürünler (BET N_2 750 m^2/g zeytin çekirdekleri 900 m^2/g pamuk tohumu) benzer adsorpsiyon özelliklerini, ticari su arıtım karbonlarına benzeyen 3 ve 4-nitro fenol ve metilen mavisi için kanıtladılar. Bu karbonların fiziksel doğal dönemlerinde reçinelerin birleştirilmesi ilave edilen destekle aktif yapıyı verir ve diğer şekli imkansız olan granüler geçirgenliğin düzeni uygulanır. Granüler aktif karbon kolay tutma yeteneği ile genellikle su arıtıma uygulamalarında tercih edilir ve büyük kuvvetler aşındırma yapabilir, ayrıca buharın geri kazanımında bir miktar karbon kaybedilir. Aşındırıcı nesneler ve desteklenmiş karbonlar, düşük maliyetli mineral ve karbon-mineral adsorbentlerinin sırasıyla yeniden incelenmesi ile gerçekleştirildi.

3.7.3. Düşük Maliyetli Karbon-Mineral Adsorbentleri

Atık ve atıksu uygulamaları için endüstriyel aktif karbonun kullanımıyla maliyet düşürülemez, buhar geri kazanımıyla toz aktif karbon kırılabilirliği artar (Panday et al., 1986). Yerel atık maddelerden mineral tabanlı adsorbentlerin hazırlanması onların sonraki endüstriyel atık ve atıksularının uygulamaları için ispatlanmış olur (Panday et al., 1986; Khare et al., 1988; Gupta et al., 1990). Bu sorbentler uçucu kül, kaolin (arı kilin saf şekli), fullerin dünyası ve çin kili gibi aşındırmayı artırıcı bir güce karşı ayarlanmışlardır. Ayrıca çeşitli sıvı kirleticilere karşı seçicilik gösterebilirler, özellikle tekstil endüstrisi atıksularının iyonik boyaları için ya karbonla birleşmeden tek başına ya da ham olarak kullanılan mineral adsorbentler nadiren aktifleşmek ister. Yinede bazı hallerde mineraller, karbonluların yüzeysel kavrulmaları için yapısal bir destek gibi kullanılmaktadır ve bu nedenlerle karbonlaştırma ve aktifleştirme tekniklerine yukarıda anlatıldığı gibi tanık olunur.

Uçucu Kül: Toz kömürünün (Ferraiolo et al., 1990) bileşiminden; iyonik tortu ve ezilmiş yakıt-(uçucu) külü, atıksu arıtımı için bir adsorbent gibi kabul edilir. Temin edilen global uçucu kül üretimi 290 Mt/yıl'dır (Dhir, 1986). Bu maddelerin doğrudan doldurulmasına karşı kaymasından yararlanıldığında toplamın %10'undan daha azdır. Belirgin olarak %40-50 w/w silikada (SiO_2), %20-35 w/w alüminada (Al_2O_3) ve %5-12 w/w demir (II) oksitte (Fe_2O_3) bulunan uçucu kül ayrıca %12-30 w/w karbon ve adsorpsiyon kapasitesini bildiren yanmamış mineraller içerir (Ferraiolo et al., 1990). Gaz fazındaki PAH'ın adsorpsiyon ve photodegradation (Dunstan et al., 1989) ve biyolojik uygulama yöntemlerinden ikincil çamurun uzaklaştırılması kabul edilir (Ferraiolo et al., 1990). Panday et al., (1986) Hindistan'daki endüstriyel atıksularından Cu(II)'ın arıtımı için karışık düşük maliyetli adsorbentlerin bir dizisinin hazırlanışını bildirmiştir.

Uçucu külün homojen karıştırılmasıyla hazırlanan, wollastonite ve çin kili maddeleri, pH 6.5'te 0.1mM Cu (II) sıvı çözeltisinden %73-95 w/w adsorplayarak Freundlich izoterm davranışı göstermiştir. Bu olay çözeltide hidroksillenmiş Cu türleri ve negatif yüklü silika yüzeyi arasında bir kemisorpsiyon yüzey kompleksi olduğunu açıklar. Karışık uçucu kül adsorbentlerinin incelendiği bu çalışmada uçucu kül-wollastonite karıştırmanın en etkili olduğunu kanıtlamıştır ve üreticiler tarafından

aktif karbondan 40-60 kat daha ucuz olduğu tahmin edildi. Tekstil atıksularından boyaların arıtımı, çalışanlar tarafından wollastonite (kalsiyum silikat) ve uçucu kül-wollastonite karışımları ayrı ayrı kullanılarak genişletildi (Khare et al., 1987; 1988)

Bir tek uçucu kül ve taş kömürü uçucu kül karışımı ayrıca endüstriyel atıksulardan fenollerin ve boyaların arıtımı için incelendi. Birçok sentetik organik ürünün temel yapı birimi olan fenol, endüstriyel atıksularda sık sık tehlikeli kirlilikler oluşturmaktadır (Boyd, 1982; Paprowicz, 1990). Uçucu kül, 50 ppm'lik sıvı çözeltiler için sırasıyla fenol kresol ve fenol/kresol'ü %40-45 ve 45 w/w arıtarak etkilerini kanıtlamıştır (Kumar et al., 1987). Adsorpsiyon kapasitesi, sanıldığı gibi artan fenol konsantrasyonu ile azaldı. Aktif karbon (Union Carbide) aynı durumlarda %65, 70 ve 68 w/w gösteren benzer arıtım etkileri altında değerlendirildi. Düşük fenol konsantrasyonlarında adsorpsiyon, uçucu kül için sanıldığı gibi tatmin edici bir sonuç verir. Kinetik çalışmaların gösterdiği daha uzun denge temas süreleri uçucu kül ile ticari karbonu karşılaştırmak için gerekmektedir (Gupta et al., 1988). Chrome Red boyasının sıvı faz adsorpsiyonu için elde ettikleri yerel bir uçucu külden yararlanmışlardır (Gupta et al., 1988). 5 mg/l'lik bir çözeltiden %99 w/w arıtımı başarmak için 2 saatlik temas süresine ihtiyaç vardır. Langmuir davranışı incelendiğinde tek tabaka koruma önerilmektedir. Adsorbent/ adsorbent yüzeyleri arasında erimiş metal/ boya komplekslerinin olduğu dönemlerde arıtım tekrar açıklanmıştır (Gupta et al., 1990). 1:1 uçucu kül ve taş kömürü kullanılarak 10 mg/l'lik ilk konsantrasyondan Chrome Red boyalarının toplam arıtımını bildirmişlerdir (Gupta et al., 1990).

Kil Karbon Adsorbentleri: Kalapusha et al. 1984 playgorskite-montmorillonite harcanarak bir mineral-karbon adsorbenti hazırladı, yeryüzündeki rafinerilerde aromatik petrol ürünlerinden doymamış hidrokarbonların arıtımı için kullandı. Kok kil atıkları sabit bir reaktörde 800-900 °C'de HCl buharıyla aktifleştirdi. Sonuçta ürünler, yüzey karbonunda %6-12 w/w, Langmuir'in adsorpsiyon davranışını gösterdi ve 20-140 m²/g olan bir dizi yüzey alanına sahip olduğunu gösterdi. Karışık adsorbentler atıksu uygulamaları için ve lastik-tabanlı ürünler devamlı olarak önerildi. Korczak and Kurbiel (1987; 1989), benzer olarak yeryüzü rafinelerinde hazırladığı bir mineral-karbon adsorbentini bildirdiler. Başlangıç maddesi yağların arıtımı için Fuller'in toprağını kullandı ve organik heterosiklik bileşiklerin tutulan miktarları, katran

reçineleri ve yakıt yağlarının tortularını içerdi. Bir sülfürik asit aktifleştirme yöntemi kullanarak $\sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanında hacimleri sırasıyla 0.254 ve $0.039 \text{ cm}^3/\text{g}$ meso ve mikro gözeneklerle birlikte atıklar, karışık bir adsorbente dönüştürüldü. Maddenin adsorpsiyon davranışı BET ve Langmuir adsorpsiyon izotermine göre yapıldı ve ortak endüstriyel kirliliklerin bir dizisi için sorbentin çözelti fazı adsorpsiyon kapasitesi geniş bir şekilde incelendiğinde, atıksu uygulamalarında kullanmak için maddenin yapılabirliğini gösterdi. Korczak and Kurbiel (1989) bir partiküler arası difüzyon yöntemi ile kontrol ettiği adsorpsiyon kinetiklerini buldu. Adsorpsiyon kapasitesi, adsorbatın moleküler kütesine, elektrostatik yüke ve onun gücüne su molekülleri ile etrafı çevrelenen hidrojen bağlarının şekline bağlıdır.

Adı geçen adsorbentin hazırlanması için kaba taslak bir değer analizi yapıldığında (Korczak and Kurbiel 1987), mineral-karbon madde ~ 100 \$ değerinde olduğu ve orta büyüklükte yüzey alanına sahip ticari bir karbonun ise ~ 1000 \$'lık fiyatıyla mukayese ettiler. Atıksu uygulamaları için işlem maliyeti, sorbentin ilave edilen miktarına bağlıdır ve azalan adsorpsiyon kapasitesini karşılaştırmak için gereklidir, ama çalışan endüstriyel aktif karbonun fiyatı önceden tahmin edilenin üzerinde bulunmuştur (Korczak and Kurbiel 1989). Maddenin boya-adsorpsiyon kapasiteleri ve endüstriyel boya atıksularının uygulamaları için ayrılan adsorbente önemle dikkat çektiler, sonuç net değildi yinede bu çalışmada ne kadar boyanın kavrulmuş karbonlularla arıtıldığı, mineral yüzeyli tortuyla karşılaştırılarak bulundu. İyonik boyalar için adsorbent yüzeylerinin herbiri oldukça iridir, (Kipling and Wilson 1960; Barton 1987).

Pollard et al., (1990a; 1991a,b), Korczak and Kurbiel (1987; 1989) yenilebilir endüstri yağlarından metal giderme çalışmalarına devam ettiler. Sonuçta adsorbenti, organik/inorganik atıklarında önce çimeto esaslı güçlendirmelerdeki organiklerin izolasyonu için önerildi (Pollard et al., 1990 b). Bu kimyasal atık uygulamasında mevcut organikler, etkisiz tuz asiti atıklarını kil-karbon substuratu tarafından tutuldu ve daha sonra sıradan bir Portland çimentosu kullanarak sağlamlaştırıldı. Filtrelenebilir toplam organik karbon (TOC) %37 w/w 'si indirildi. Pozzolanik aktivitenin bir sonucu olarak atık şekillerini karıştırmak için, serbest basınçtaki % 240-1300 artışlarla birlikte uygulanan ısı kil tarafından tutuldu.

Bu çalışmada hazırlanan aktif yeryüzü beyazlaştırıcıları ile Korczak and Kurbiel (1989), tarafından hazırlanan madde ortak karakteristik özellikler gösterdi. İyileştirilmiş madde 0.050 cm³/g hacimli bir mikro gözenek, 0.14 cm³/g hacimli bir meso gözenek ve 239 m²/g alanlı bir BET gösterdi. Maddeler doğrusal BET ve Langmuirian çözelti fazı adsorpsiyon davranışını açıkladı. Tüm bunların temelinde ve fenol sıvı fazı için adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde aktif yeryüzü beyazlatıcılarının, endüstriyel atıksu uygulamaları için ticari karbona, düşük maliyetli bir alternatif olmaları sanıldığı gibi oldukça iyidir.

Kil ve Taş Kömürü Esaslı Adsorbentler: Fullerin yeryüzü temizleyicileri ve yakılarak toz haline getirilmiş kaolinite, endüstriyel atıksulardan boyaların arıtımı için incelenmektedir (Mc Kay et al., 1985; 1986). Bu killerin doğal adsorpsiyonu, onların lameller arası büyük yüzey alanlarından baz değişim kapasitelerinden, hidrofilinitelerinden çıkmaktadır (Siddigui, 1968). Fullerin yeryüzü beyazlatıcıları, endüstriyel beyazlatma özellikleri ve dünyanın bazı bölgelerinde ucuz ve kolay elde edilebilen mineral olarak uzunca bir süre kullanıldı (Mc Kay et al., 1985). Sırasıyla 220 ve 120 mg/g olan bazik ve asidik mavi için Fullerin yeryüzü beyazlatıcılarının adsorpsiyon kapasitelerini kaydetti ve böylece tekstil atıksularının uygulamaları için adsorbent önerildi. Yanmış kaolinite sadece sınırlı boya aktivitelerini açıklarken, doğal bölgelerde kullanıldığı zaman sıvı fazdan Pb ve Cd'un arıtıldığını gösterdi (Srivastava et al., 1989 b). Son incelenen bu çalışmada, montmorillonite ve kaolinite killeri Langmuirian davranışı gösterdi ve atıkları kaldırmanın yüklü lameller yüzeyinde metal silikat geçişleri yoluyla meydana geldiğine inanıldı. Benzer çalışmalarda, damıtık sudan Zn (II) (Singh et al., 1988), As (III) (Yadava et al., 1988)'nın araştırmalarında çin killlerinden tek başına yararlanıldı. Langmuir adsorpsiyon davranışı tekrar dikkatle incelendiğinde hiçbir örnekte kemisorpsiyon adsorpsiyon mekanizmasının pH'a bağlılığı sonucuna varıldı (Likewise, Gonzalez-Pradas et al., 1990). Seyreltik çözeltilerden (10⁻⁷ M) aromatik aminlerin arıtımı için doğal aktif sepiolite (lifli bir silikat minerali) kullanıldı.

Taşkömürü külü ve aktif taşkömürü-kavrulmuş, bir yer altı gazlaşmasından yapılmıştır (Humenick, Morgan ve Nolan 1987). Yerde gaz üretilirken yapılan kirli yer altı sularının uygulamaları için değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları, her bir adsorbentin sıvı fazdan fenol, o, m ve p-cresol tutulduğunu belirten

sentetik bir yer altı suyu kullanılarak yapılmıştır. Ayrılan atıklar Freundlich ve Langmuir izotermine uydu ve adsorpsiyon kapasiteleri, aktif karbonlar karşılaştırılarak bulundu.

3.8 Granül Aktif Karbonların Özellikleri ve Üretimi

3.8.1 Aktif Karbonun Özellikleri

Aktif karbon ve özellikle karbon en eski ve en yaygın olan adsorbentlerden biridir. Gerçekten arıtım amaçları için karbonların ilk kullanımı eski mısır medeniyetine kadar uzanır. Bununla beraber, 18. yy. fizikçiler ve kimyacıların sıvılardan renk giderimi gaz adsorpsiyonu konularına ilgi duymaya başladıkları tarihtir. Aktif karbonun kullanımında ticari bir yükselme eğilimi vardır. Bu belki turba, linyit, ağaç, hindistan cevizi kabuğu ve diğer karbon içeren maddeler gibi doğal kaynak sahasından veya kömürden yapılmış olan aktif karbonun kullanımı ve üretime yönelen yaygın ilgi ile meydana gelmiş olabilir. Kirlenmiş sıvı gazların arıtımı için adsorpsiyon prosesini uygulama fikri birçok yıldan beri bilinmesine rağmen, adsorpsiyon çoğu yeni kimya mühendisliği uygulamalarından biri olarak görülür. Bunun sebebi sorpsiyon prosesindeki adsorbent maddelerin fiziksel özelliklerini ve yüzey kimyasının bu olaydaki rolünün yavaş yavaş anlaşılmasıyla ilgilidir. Sulu çözeltilerde adsorpsiyon ve iyon değiştirme işlemindeki mineral faydaları diğer birçok alandaki başarıları ve kullanılan adsorbent tipleri değerlendirilmesi yapılan ve kullanım artışlarına karar verilen önemli proseslerdir. Yüzeydeki değişimler, yüzey alanı, porozite özelliği ve adsorbentların temel karakterizasyonuna çok dikkat etmek gerekir. Farklı özellikteki bu bilgiler görünürde adsorbent üretim şartlarına ve prosese etki edecek olan kalite, adsorbentların yüksek kalitelerine ve yeni gelişmelere ışık tutar. Adsorbentın kalitesi ile üretim prosesi arasındaki bu ilgi atık arıtımında adsorpsiyon prosesinin uygulanmasına ve ilerdeki gelişmelere de ışık tutacaktır.

Aktif karbon endüstride çok yaygın olarak kullanılan adsorbentlardan biridir. Onun kullanımı renk giderimi, hava kirliliğini arıtma, çözelti geri kazanım, metal madeni uygulamaları ve atık arıtımı gibi birçok alanda düşünülebilir. İçme suyu standartlarında EU standardı sulardaki kirlilik sınırlarına kesin şartlar koyar. Birçok su

otoritesi aktif karbonu kimyasal arıtım prosesinin bir parçası olarak kullanır. Toz aktif karbon ve granül aktif karbon tat, koku ve rengi düzenlemek için kullanılmaktadır.

Aktif karbon; turba, linyit, kömür, mangal kömürü ve fındık, ceviz gibi maddelerin kabuklarından çeşitli işlemler sonucu hazırlanır. Adsorpsiyonda spesifik yüzey alanı ve adsorplama kapasitesi çok önemlidir. Spesifik gravite, boşluk hacmi ve kül içeriği istenen karakteristiklerdir. İnorganik adsorbentlerin spesifik yüzey alanı, organik adsorbentlerden oldukça küçüktür. Bunun yanında inorganik adsorbentler adsorpsiyon kapasiteleri sona erdiğinde rejenere edilip yeniden kullanılabilir. Bu tip inorganik adsorbentler kullanıldığı zaman arıtım tesislerinde çamur hacminin artmasına neden olurlar.

Adsorpsiyonda, bir atıksu arıtım prosesinde adsorbent seçimi çok önemlidir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbent seçilirken büyük bir yüzey alanına, basınca dayanıklılık, yeniden kullanılabilir olması (rejenere edilebilmesi), ekonomik olması ve üretim için kullanılan hammaddelerin miktarı göz önüne alınmalıdır. Aktif karbon çekirdekler (fındık, ceviz gibi), kömür, petrol ve bitki gibi diğer materyellerden granül ve toz şeklinde üretilebilir. Yüzey alanı arttırıldığında, taneciklerin çapı küçüldüğünde yani toz şeklinde kullanılması halinde geri kazanılması zordur. Toz formdaki aktif karbon geri kazanılmaz. Bundan dolayı endüstriyel uygulamalarda özellikle adsorpsiyon yataklarında granül şekilde kullanımı daha uygundur. Sonuçta geri kazanımı da mümkündür.

Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m^2/g) şeklinde ifade edilir. Su arıtımında kullanılan aktif karbonların iç yüzey alanı 500-1500 m^2/g 'dır. Genellikle karbon taneciklerinin iç yüzey alanı yaklaşık 1000 m^2/g olması istenir. Karbon içeriği porozite derinliğine göre %90-95 arasında değişir. Amorf karbonlaşmış materyalin yüzey alanı 300-2000 m^2/g 'dır ve bu aktif karbon olarak adlandırılır. Adsorpsiyon için por yapısı toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir.

Porlar ortalama yarı çaplarına göre makro porlar ($r = 1000$ nm), geniş porlar ($r = 100$ nm) ve mikro porlar olarak sınıflandırılırlar. Geniş porlar ve mikro porlar iç yüzeyin önemli bir bölümünü oluştururlar (% 95). Mikro porlar adsorpsiyon için

relatif olarak önemli değildirler, ancak mikro porlar doğru, hızlı difüzyon için itici olarak gereklidirler.

Çeşitli materyallerden üretilen aktif karbonun yüzey alanı aktivasyon prosesleri ile arttırılabilir. Yüzey alanı arttırılan aktif karbon sıvıda çok daha hızlı kirletici giderir.

3.8.2 Karbonlu Yapılardan Adsorbentlerin Hazırlanması

Partiküller arası yüzey alanı büyük ve yüksek dereceli gözenekleri bulunan karbonlu maddelerin geniş bir dizisini içeren ticari aktif karbon kullanılır (Bansal et al. 1988). Son zamanlarda aktif karbonun ticari üretimi için ağaç (çoğunlukla çam, yılda 130.000 ton), taşkömürü ve katran kömürü (yılda 100.000 ton), linyit (yılda 50.000 ton), tezek (yılda 50.000 ton) ve hindistan cevizi kabuğu (yılda 35.000 ton) yaygın besin maddeleridir. Zeytin çekirdekleri ve badem kabukları alternatif besin maddeleri olarak sayılabilir (Holden, 1982; Bansal et al., 1988). Yoğunluğu 0.40-1.45 g/cm³ ile w/w %40-90'lık taslaklar kabul görürler. Üretim iki basamaklıdır ve oksijensiz ortamda 800 °C'nin altında hammaddelerin karıştırılarak karbonizasyonunu genellikle yüksek sıcaklıklarda bir yükseltgen (buhar, CO₂ ya da hava) ve bazen bir kimyasal kataliz takip eder. Sonuçta ürünler son bir şartlandırmadan önce ölçülür, elenir ve yerleştirilir. Karbonizasyon esnasında ısıtma oranı ve yaşam süresi, aktivasyon ve aktivasyon basıncı, yüzey alanının gözenek yapısı ve karbon üretim kimyasını etkileyen parametreler arasındadır (Rodriguez-Reinoso, 1986; Wikmans, 1986, 1989). Ticari karbonlar genellikle 400-1600 m²/g yüzey alanına sahiptirler. Whilst ticari karbonlarının başlıca hammaddesi çam ve kömürdür. Tablo 3.2'de, literatürde yer alan bazı düşük maliyetli hammaddeler verilmiştir. Gerçektende aktif karbonun çok zor temin edildiği az gelişmiş ülkelerde atık ve atıksu uygulamaları için kullanılabilir yerel maddelerden karbonların hazırlanması oldukça ön plana çıkmıştır (Khare et al., 1988). Bazı adsorbentler önemli ekonomik avantajlarından dolayı ticari maddelerin yerlerine kullanılabilirler.

Bansal et al., (1988), aktif karbon için potansiyel karbonlu taslakların seçiminde kriterleri iyice düşünerek gözden geçirmiştir. Bunlar:

- Hammaddenin depolanma ömrü
- Hammaddenin hacmi ve maliyeti
- Hammaddenin kullanılabilirliği
- İnorganiklerin minimum varlığı
- Yoğunluk
- Besin maddelerindeki karbon miktarı
- Taslakların gözenekleri
- Hammaddenin uygulanabilirliği

Bazı maddeler tüm gereksinimleri karşılar, seçim başlıca hammaddenin kullanılabilirliği üzerine yapılmıştır (Pollard, 1990 a).

3.8.3 Karbonizasyon ve Aktivasyon

Karbonlaştırma esnasında taslakların pirolitik ayrışmasıyla birlikte karbon olmayan elementlerin (H,N,O ve S) bazıları da aynı anda ayrılır. İlk geçen, düşük moleküler ağırlıklı maddelerdir, bunları hafif aromatikler takip eder ve en sonunda hidrojen gazı açığa çıkar (Hucknall, 1985). Son ürün kavrulmuş karbonlu karışımdır (Lewis, 1982). Düzenlenmiş gözenekler karbonlaştırma esnasında piroliz atıkları ile dolar ve Aktivasyon, kavrulmuş iç yüzeyin sırasıyla gelişimine ihtiyaç duyar. Bir kimyasal ya da fiziksel yöntem kullanarak aktivasyonun başarılı olması sağlanır. Kimyasal aktivasyon, katran oluşum ve geçirgenliğin minimum tutulduğu pirolize etkiyen hammaddenin bir katalizörle doyurulmasıyla çalışır (Smisek and Cerny, 1970).

Aktif karbon üretiminde yaygın olarak kullanılan kimyasal aktivatörler $ZnCl_2$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH , K_2S ve $KCNS$ 'dir (Wigmans, 1989). Besin maddeleri doymuş bir çözeltide bir katalizörle doyurulup kurutulduktan sonra karbonlaştırılır ve farklı iki sıcaklık kullanılarak aktive edilir. Son aktivasyon uygulaması, müteakip kullanımlar için düzeltilebilen artık katalizörlerin ayrımını gerektirmektedir. Kimyasal aktivasyon 400-800 °C arasındaki sıcaklıklarda çalışır ve odundan karbon yapımında kullanılır. Son ürünün gözenek ölçüsü baştaki doymuşluğun derecesinin bir fonksiyonu olarak büyüdükçe dağınık (Bansal et al., 1988). Aktif karbonların fiziksel ve kimyasal bir

karşılaştırması aktivasyonun farklı mekanizmalarının farklı şekil ve ölçülerde sonuçlanabileceğini göstermektedir. Kimyasal aktivasyonun mekanistik ayrıntıları tamamen anlaşılamamıştır.

Tablo 3.2. Aktif karbon üretimi için önerilen düşük maliyetli hammaddeler (Pollard et al. 1992)

• Pancar posası • Kandil isı • Çeşitli kemikler • Linyitler • Kahve tohumları • Petrol asit çamuru • Distilasyon atıkları • Kağıt üretim atıkları • Kauçuk atıkları • Hurma koçanı • Hindistan cevizi lifleri • Ayçiçeği tohumu atıkları	• Deniz alg ve yosunları • Kan • Lignin • Tahıllar ve tahıl atıkları • Fındık ve ceviz v.s kabukları • Pamuk tohumları • Turba • Potasyum ferrosiyanit atığı • Piriç kabukları • Kentsel atıklar • Hint keneviri atıkları • Deri atıkları	• Şeker pancarı çamurları • Fullerin toprağı • Melas • Petrol atıkları • Mısır koçanları ve atıkları • Petrokok atıkları • Balık kemikleri ve atıları • Meyve kabukları ve çekirdekleri • Atık kağıtlar • Buğday samanı • Şeker ve gübre üretim atıkları
--	---	--

Bununla beraber Tablo 3.3'te gösterilen literatürdeki ürünlerden seçilmiş, test edilmiş ve denenmiş aktif besin maddesi çiftlerini göstermektedir. Fiziksel aktivasyon ya da kısmi basınç, bir gaz ya da buharındaki bir hareketlilik ile pirolizle karbonlaştırma arasında direkt bir reaksiyondan bahseder. Kimyasal aktivasyonda olduğu gibi kural yapıdaki çatlak tabakalardan şekilsiz (amorf) karbonun uzaklaştırılarak gözenegin genişlemesi ve iç yüzey alanın genişletilmesidir. Düzensiz karbonun yakılmasının artışıyla gözenek genişler (Rodriguez-Reinoso, 1986). Buhar, karbon dioksit ve hava aktivitesi en fazla olanlardır, bu reaksiyonların kinetik ve mekanizmaları yıllardır çok iyi bilinmektedir (Marsh and Rand, 1971; Kapteijn and Moulijn, 1986; Lizzio et al., 1990).

Tablo 3.3. Literatürde belirtilen düşük maliyetli hammaddelerin karbonlaştırma şartları

Hammadde	Aktifleştirici	Aktifleştirme Şartları	Kaynak
Çam yaprakları	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{CO}_2$	850 °C 1 saat 825 °C 1 saat	Alvim Ferraz, 1988
Çam yaprakları	P_2O_5	350-500 °C	Bansal et al., 1988
Çam yaprakları	KSCN	%35 v/v, 800 °C	Hassler, 1967
Hindistan cevizi kabukları	H_3PO_4	450 °C	Laine et al., 1989
Hindistan cevizi kabukları	$\text{ZnCl}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2$	800 °C	Hitchcock et al., 1983
Hurma ağacı kabukları	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$	730 °C , 6 saat	Renourez and Avom 1988
Cezayir kömürü	KOH/NaOH	930 °C	Ehrburger 1986
Gübre çamuru	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}(\text{g}), \text{N}_2$	H_2SO_4	Srivastava et al., 1987
Rafinasyon toprağı	H_2SO_4	%10 (v/v), 350 °C	Korczak et al., 1989
Odun ve kömür	$\text{CaCl}_2/\text{MgCl}_2$	400-600 °C	Hassler, 1967
Zeytin çekirdeğı	$\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$	600 °C, 2-16 saat	Lopez-Gonzalez, 1980
Petrokok	KOH/ H_2O	700-850 °C, 4 saat	Bansal et al., 1988

4. MATERİYAL VE METOT

4.1 Materyal

Krom iyonu içeren çözeltilerden kromun adsorpsiyonunda, ülkemizde üretilen önemli tarımsal ürünlerimizden badem kabuklarının dehidrasyon-karbonizasyon yöntemi ile üretilen granül aktif karbon kullanılmıştır.

4.1.1 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Badem Kabuklarının Özellikleri

Gülgillerden familyasındandır. Badem hemen hemen bütün Anadolu'da yetişmekle beraber bilhassa Ege ve Akdeniz bölgelerinde çoktur. Mart ve nisan ayları arasında beyaz veya pembe renkli çiçekler açan 5-12 m yüksekliğinde bir ağaçtır. Birçok çeşidi varsa da tıbbi bakımdan ikisi mühimdir: *Amygdalus communis varietedulcis* (tatlı badem), *Amygdalus communis varieteamara* (acı badem), tohumun lezzeti birincisinde tatlı ikincisinde ise acıdır. Yaprakları saplı, parlak, yeşil renkli, kenarları dişlidir. Çiçekli yaprakların gelişmesinden önce açar ve kısa saplıdır. Çanak yaprakları yeşilimsi sarı renkli üçgen şeklinde 5 birleşik parçalı, taç yaprakları beyaz veya pembe renkli 5 serbest parçalıdır. Meyvaları oval Şekilli, yeşil tüylü genellikle bir bazen iki tohumludur.

Acı ve tatlı badem tohumlarından tazyik usulü ile yağ elde edilir. Badem tohumlarında yağ, albuminli maddeler, şekerler ve emülsin isimli enzim vardır. Acı badem tohumları uçucu yağ taşırlar ve ayrıca siyanogenetik bir glikoz olan amygdalin maddesi ihtiva eder. Çanakkale havalisinden elde edilen bademin yapılan analizlerinin % sonuçları şöyledir:

Acı badem yağı iyi bir koku ve tat giderici (balık yağına ilave edilir) ve hafif bir dezenfektandır. Badem tohumları, badem şurubu hazırlanmasında kullanılır. Çocuklar için iyi bir müşhildir. Kremlerin terkiğine girer. Meyva kabuğu halk arasında boğaz ağrılarına karşı kullanılmaktadır.

Tablo 4.1. Bademin özellikleri

Parametre	Oran(%)
Su	3.7-4.2
Kül	2.49-3.13
Yağ	51.6-58.7
Protein	20.62 - 25.98
Selüloz	2.2-3.8
Azotsuz Hulasa	8.45-11.59

4.1.2 Adsorpsiyonda Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon deneylerinde; aktifleştirme çözeltileri, adsorpsiyon stok krom çözeltileri, pH ayarlama çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanması ve analiz işlemlerinde iyi kalitede saf su kullanılmıştır.

4.1.2.1 Granül Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Çözeltiler

Sodyum Karbonat Çözeltisi: Badem kabuklarının dehidrasyon-karbonizasyon işlemleri sonucu üretilen aktif karbonun nötralizasyonunda %1'lik Na_2CO_3 (Carlo Erba, Pure) çözeltisi kullanılmıştır.

Derişik Sülfürik Asit: Aktif karbon karbonizasyon işlemlerinde %95-98'lik H_2SO_4 (Merck, GR ACS) kullanılmıştır.

4.1.2.2 Diğer işlemlerde Kullanılan Çözeltiler

Stok Krom Çözeltisi: Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan krom çözeltileri $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck, GR ACS) ile hazırlanmıştır.

Sülfürik Asit Çözeltisi: Çözeltilerin pH ayarlamasında ve aktif karbon karbonizasyon işlemlerinde %95-98 H₂SO₄ (Merck, GR ACS) kullanılmıştır. Adsorpsiyon üzerine pH etkisi deneylerinde 0.2 N H₂SO₄ ve %95-98 H₂SO₄ kullanılmıştır.

Sodyum Hidroksit Çözeltisi: Adsorpsiyon üzerine pH'ın etkisi deneylerinde pH'ın ayarlanmasında 1N NaOH (Merck, Pure) kullanılmıştır.

1-5.Difenil Karbazid Çözeltisi: Adsorpsiyon deneylerinin analiz işlemleri sırasında 0.25 g karbazid için 50 ml aseton kullanılarak hazırlanan çözelti kullanılmıştır.

4.2 Metot

4.2.1 Granül Aktif Karbon Üretim Metodu

Granül aktif karbon üretiminde değişik metotlar kullanılmaktadır. Son yıllarda kullanılmaya başlanan üretim metotlarından biride farklı anorganik asitler ile(H₂SO₄, HCl, HNO₃, v.b.) dehidrasyon-karbonizasyon metodudur (Ekinci et al., 1997; Namasivayam and Periasamy, 1993). Badem kabuklarından dehidrasyon-karbonizasyon metodu kullanılarak granül aktif karbon üretilmiş olup, üretimde aşağıdaki adımlar izlenmiştir.

- Badem kabukları iyice ezilerek 0.63-1.4 mm arasında farklı tane boyutlarına göre ayrıldı.
- Tane boyutlarına ayrılan kabuklar beherlere konularak üzerlerine % 95-98 'lik derişik H₂SO₄ ilave edilerek 200 °C 'de 4 saat kesikli aralıklarla karıştırılmıştır. Dehidrasyon-karbonizasyonun homojen olarak gerçekleşmesi için kabuklar tamamen ilave edilen asit içerisinde kalacak olmasına dikkat edilmiştir.
- Dehidrasyon-karbonizasyon işleminden sonra karbonlaşan materyal bir süzgeç yardımıyla süzülerek asit karışımından ayrıldı. Karbonlaşan materyal saf su ile iyice yıkanarak serbest asidin büyük bir kısmının giderilmesi sağlandı.
- Daha sonra % 1 'lik Na₂CO₃ çözeltisi ile nötralize edilmek için iyice yıkandı. Yıkama suyunu pH=6-7 oluncaya kadar yıkama işlemine devam edildi. Bu

işlemden sonra saf su ile bir iki kez yıkanarak, petri kutularına alındı. 24 saat süre ile 105 °C sıcaklıkta kurutuldu.

- Kurutulan aktif karbonlar 0.63-0.80 mm, 0.80-1.0 mm, 1.0-1.25 mm, 1.25-1.40 mm tane boyutlarında fraksiyonlara ayırarak krom adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

4.2.2 Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri 250 ml'lik cam erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Krom içeren çözeltilerden 50 ml alınarak farklı deneysel şartlarda adsorpsiyon üzerine etki eden parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sıcaklık ve hız kontrolü çalkalayıcı inkübatörde gerçekleştirilmiştir. Filtre edilen numunelerde Cr(VI) UV spektrofotometre ile analiz edilmiştir (APHA, 1985).

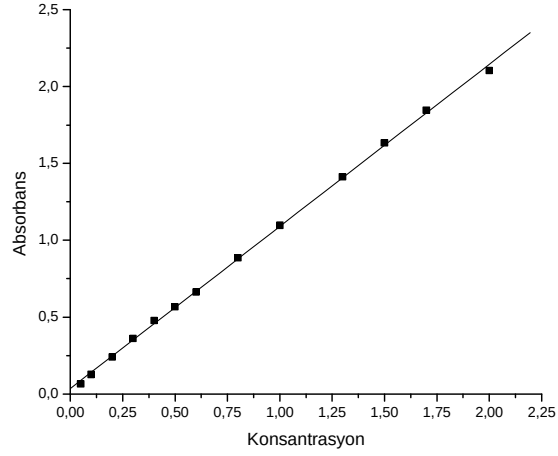
4.2.3 Çözeltilerde Krom Analizi

Deneysel çalışmalardaki numunelerde krom analizi spektrofotometrik metoda göre yapılmıştır. Çalkalama cihazından alınan numuneler süzülür. Bu numunelerden 100 ml'lik balon jojeye uygun miktarlarda alınarak 2 ml 0.2 N H₂SO₄ ve 2 ml 1-5 difenil karbazid ilavesi ile saf suyla 100 ml'ye tamamlanarak çalkalanır. Oluşan renkli çözelti tüplere alınarak spektrofotometrede 550 nm'de absorbansı okunur. Absorbans değerlerinden aşağıdaki eğri denkleminde yararlanılarak Cr(VI) konsantrasyonları hesaplanır.

Aşağıdaki şekilden elde edilen eşitlik (4.1)'de verilmiştir.

$$\text{Abs} = 0.03494 + 1.055 C \quad (r^2 = 0.99968) \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte; Abs: Okunan absorbans değeri. C: Cr(VI) konsantrasyonunu gösterir.



Şekil 4.1: Deney Sonuçlarının Hesaplanmasında Kullanılan Kalibrasyon Eğrisi

4.2.4 Deneysel Sonuçların Analizi

Elde edilen deneysel verilerin analizinde Origin (Version 6.0) bilgisayar programı kullanılmıştır. Bu program ile izoterm verilerinin lineer regreasyonları yapılmıştır. Elde edilen deneysel verilerin lineer analizinde kullanılan genel ve düzenlenmiş izoterm eşitlikleri Tablo 4.2’de özet halinde verilmiştir.

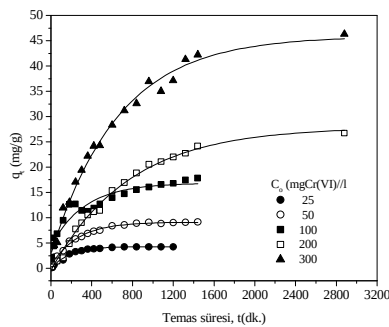
Tablo 4.2. Deneysel verilerin Analizinde Kullanılan Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri

İzoterm	Genel İzoterm Eşitliği	Lineerleştirilmiş İzoterm Eşitliği	Sabitler
Langmuir	$q_e = (K_L C_e) / (1 + a_L C_e)$	$(C_e / q_e) = [1 / K_L a_L + C_e / K_L]$	K_L, a_L
Freundlich	$q_e = K_F (C_e)^{a_F}$	$\ln (q_e) = \ln (K_F) + a_F \ln (C_e)$	K_F, a_F
Temkin	$q_e = (RT/b) \ln (a_T C_e)$	$q_e = K_T \ln (a_T) + K_T \ln (C_e)$	K_T, a_T

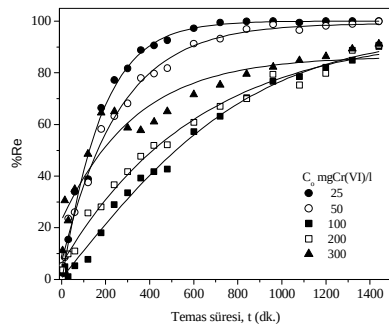
5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1 Krom (VI) İyonunun Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Krom (VI) İyonu Konsantrasyonunun Etkisi

Farklı başlangıç Cr(VI) konsantrasyonlarında badem kabuklarından üretilen aktif karbon ile Cr(VI) giderimi üzerine temas süresinin etkisi Şekil 5.1 ve 5.2 'de verilmiştir. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu arttıkça temas süresi artışına bağlı olarak birim adsorbent başına adsorplanan Cr(VI) iyonu artmakta olup; $C_0 = 25, 50, 100, 200, 300$ mg Cr(VI)/l başlangıç konsantrasyonları için 1440 dakikalık temas süresinde q_e değerleri sırasıyla 4.24, 9.17, 17.81, 26.74, 46.30 mg/g olduğu görülmüştür. Başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu arttıkça temas süresi artışına bağlı olarak ise yüzde giderilen ve adsorplanan yüzde Cr(VI) iyonunun (%Re) arttığı; $C_0 = 25, 50, 100, 200, 300$ mg Cr(VI)/l konsantrasyonları için 2880 dak.'lık temas süresinde sırasıyla 99.99, 99.93, 91.17, 90.18, 90.71 olarak gerçekleşmiştir. Şekillerden de görülebileceği gibi başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunda çözeltideki Cr(VI) iyonları ile badem aktif karbon (BAC) arasındaki adsorpsiyon düşük konsantrasyonlarda daha kısa sürede (25-100 mgCr(VI)/l, yaklaşık 400-1000 dak.), yüksek Cr(VI) konsantrasyonlarında ise daha uzun sürede (200-300 mgCr(VI)/l, yaklaşık 2000-2500 dak.) dengeye ulaşmaktadır (Şekil 5.1-5.2).



Şekil 5.1. BAC ile Cr(VI) Giderimi Üzerine Temas Süresi ve C_0 Etkisi ($pH = 1.0$, $\omega = 175$ rpm, $dp = 1.0-1.25$ mm ve $T = 20$ °C).



Şekil 5.2. BAC ile Cr(VI) Yüzde Giderimi Üzerine Temas Süresi ve C_0 Etkisi ($pH = 1.0$, $\omega = 175$ rpm, $dp = 1.0-1.25$ mm ve $T = 20$ °C).

5.2. BAC ile Cr(VI) Giderim Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan en yaygın kinetik modeller aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (Periasamy and Namasivayam, 1994; Kithome *et al.* 1998; Ho and McKay, 1999) BAC ile Cr(VI) adsorpsiyonu, çok yaygın olan ve literatürde yer alan Lagergren veya yalancı birinci merteye, yalancı ikinci merteye, Elovich ve partikülüçi difüzyon kinetik modellerine göre analiz edilmiştir. Bu modeller aşağıda açıklanmıştır:

Lagergren (yalancı birinci merteye) kinetik model: En yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetiklerinden biri olan Lagergren ampririk kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilebilir. Bu ifade birinci dereceden hız ifadesidir (Periasamy and Namasivayam, 1994). Genel Lagergren eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte,

- k_1 , yalancı birinci merteye veya Lagergren kinetik hız sabiti (l/dak.),
- q_e , dengede adsorplanan Cr(VI) miktarı veya adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),
- q_t , ise t anında adsorplanan Cr(VI) konsantrasyonudur (mg/g).

(5.1) eşitliği sınır tabaka şartlarında ($t=0$ 'dan $t=t'$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t=q_t'$ 'ye değişiyorsa) integre edilirse (5.2) eşitliği elde edilir:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (5.2)$$

Bu eşitlikte $\log(q_e - q_t)$ -t(zaman) grafiğe geçirilirse lineer doğrunun eğimi bize k_1 katsayısının değerini verecektir.

Yalancı ikinci mertebeden kinetik model: Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizde kullanılan diğer bir kinetik model olup aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5.3)$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integrali alınırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (5.4)$$

Ve bu eşitlik ters çevrilip yeniden düzenlenirse yalancı ikinci mertebeden lineerleştirilmiş eşitlik elde edilir.

$$\left(\frac{t}{q_t} \right) = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} (t) \quad (5.5)$$

Bu eşitlikte;

k_2 , yalancı ikinci mertebeden hız sabiti (g mg/dak.),

q_e , dengede adsorplanan Cr(VI) miktarı (mg/g),

q_t ise t anında adsorplanan Cr(VI) konsantrasyonudur (mg/g).

Yukarıda verilen eşitlikte, paydadaki $k_2 q_e^2$ ifadesine h denilirse ve denklem yeniden düzenlenirse aşağıdaki şekli alır.

$$\left(\frac{t}{q} \right) = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.6)$$

Bu eşitliğe göre (t/q_t) -t grafiğe geçirildiğinde k_2 bulunur.

Elovich kinetik modeli: Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizde kullanılan diğer bir kinetik modeldir. Elovich kinetik model eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır (Koby et al. 2002):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (5.7)$$

Bu eşitlikte; α ve β Elovich model kinetik sabitleri olup;

α : başlangıç adsorpsiyon hız sabiti (mg/g dak.),

β ise: desorpsiyon sabitidir (g/mg).

Elovich eşitliği ($\alpha\beta t \gg t$) kabulü yapılarak basitleştirilmiş (Chien and Clayton; 1980) ve sınır tabaka şartlarında ($t = 0$ 'dan $t = t$ 'ye ve $q_t = 0$ 'dan $q_t = q_t$ 'ye) integre edilerek düzenlenen eşitlik denklem 5.8'de verilmiştir (Sparks, 1986):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (5.8)$$

(5.8) eşitliğinde (q_t)- $\ln(t)$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğru denkleminde Elovich sabitleri α ve β bulunur.

Partiküli difüzyon modeli: Adsorpsiyonda hızı belirleyici adım olarak ifade edilen partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris modeli olarak bilinmektedir (Weber and Morris, 1963). Weber ve Morris partiküli difüzyon modelini aşağıdaki şekilde ifade etmiştir:

$$q_t = k_{id} (t)^{\alpha_{id}} \text{ veya } q_t = k_{id} (t)^{0.5} \quad (5.9)$$

α_{id} değerinin 0.5 olduğu ifade edilmiştir. Atıksulardan ağır metallerin adsorpsiyon çalışmaları α_{id} değerinin her zaman 0.5 değerine sahip olmadığını göstermiştir (Sharma and Forster, 1994). Bundan dolayı eşitliği aşağıdaki şekilde ifade ederek analiz etmişlerdir:

$$R = k_{id} t^{\alpha_{id}} \quad (5.10)$$

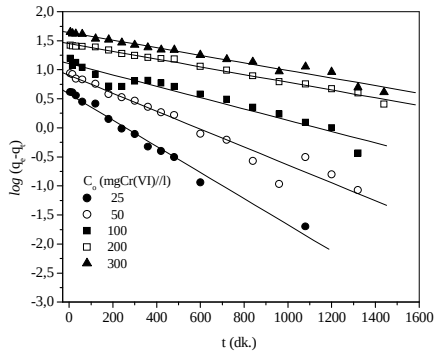
(5.10) eşitliğinde R herhangi bir t anında çözeltilen yüzde olarak giderilen Cr(VI) miktarıdır. α_{id} adsorpsiyonun mekanizmasını tanımlamaktadır. Diğer taraftan k_{id} ise birim zamanda adsorplanan yüzde Cr(VI) miktarını ifade eden bir hız faktörüdür. (5.11) eşitliğinde $\log(R)$ - $\log(t)$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğru denkleminde partiküli difüzyon model sabitleri k_{id} ve α_{id} hesaplanır.

$$\log(R) = \log(k_{id}) + \alpha_{id} \log(t) \quad (5.11)$$

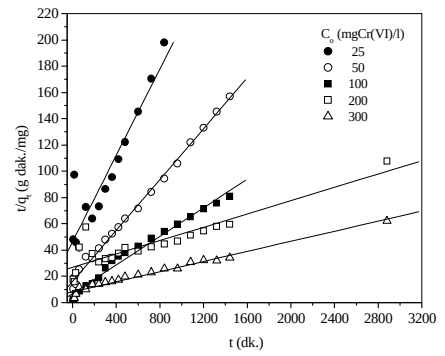
BAC ile Cr(VI) adsorpsiyon kinetiği üzerine; başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu (C_0), aktif karbonun partikül boyutu (dp), pH etkileri incelendikten sonra, kinetik modeller üzerinde analizleri yapılacaktır.

5.2.1. Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonu Etkisi

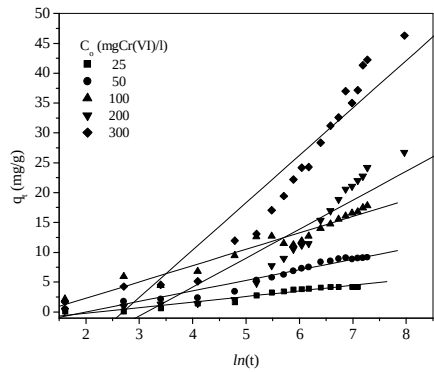
25-300 mgCr(VI)/l başlangıç Cr(VI) konsantrasyon aralığında zamana (t) karşı grafiğe geçirildiğinde q_t değerleri bulunur. Elde edilen kinetik veriler yukarıda ifade edilen kinetik modellere göre analiz edilmiş olup, sonuçlar Lagergren, ikinci mertebede, Elovich ve partikülüçi difüzyon kinetik modelleri için sırasıyla Şekil 5.3-5.6 'da gösterilmiştir.



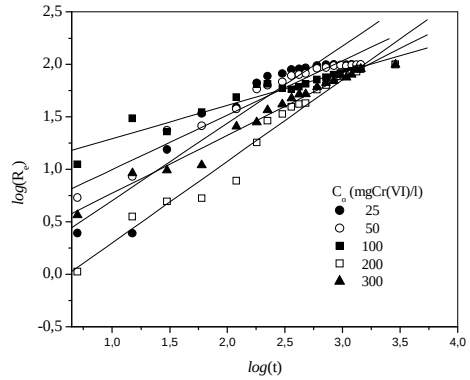
Şekil 5.3. Lagergren Model Analizi



Şekil 5.4. Yalancı İkinci Mertebe Analizi



Şekil 5.5. Elovich Model Analizi



Şekil 5.6. Partikülüçi Difüzyon Analizi

Farklı başlangıç konsantrasyonları için Lagergren, Elovich ve yalancı ikinci mertebe kinetik model analiz sonuçları Tablo 5.1 'de, partiküli difüzyon model sonuçları ise Tablo 5.2 'de verilmiştir. Lagergren, Elovich ve yalancı ikinci mertebe modelleri için elde edilen regresyon katsayıları (r^2) gözönüne alındığında BAC 'ın Cr(VI) adsorpsiyonunun Lagergren kinetik modeline uyduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

Tablo 5.1. Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonu Etkisi Üzerine Adsorpsiyon Kinetik Model Analiz Sonuçları

C _o (mg/l)	Lagergren modeli		Yalancı 2. mertebe modeli			Elovich modeli		
	k ₁ .10 ⁻³	r ²	k ₂ .10 ⁻³	h	r ²	α	β	r ²
25	5,18	0.990	3.52	0,13	0,940	0.101	1.065	0.972
50	3,55	0.980	5.93	0,65	0,998	0.241	0.567	0.976
100	22,4	0.961	7.87	2,57	0,991	0.860	0.365	0.971
200	15,3	0.991	0.94	1,55	0,899	0.210	0.206	0.991
300	15,0	0.987	2.33	6,61	0,986	0.538	0.126	0.943

Şekil 5.1-5.2 'den de görülebileceği gibi başlangıçtan sonraki ilk yaklaşık 300 dakikalık zaman diliminde adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Bu durum tablo 5.2 'de verilen partiküli difüzyon katsayıları ile de teyit edilmektedir. α_{id} değeri sadece 100 mg/L başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunda düşüktür. Diğer konsantrasyonlarda ise α_{id} değeri 0.5 üzerinde olduğu görülmüştür. Bundan dolayıdır ki BAC Cr(VI) adsorpsiyonunun oldukça hızlı olduğu söylenebilir.

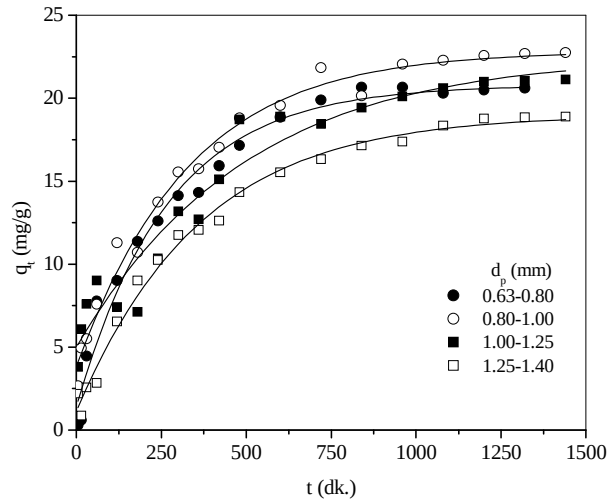
Tablo 5.2. Partiküli Difüzyon Model Analiz Sonuçları

C _o (mg/l)	Partiküli difüzyon model		
	k _{id}	α	r ²
25	0,926	0,736	0,9401
50	3,001	0,520	0,9727
100	9,456	0,317	0,9611
200	0,333	0,778	0,9836
300	1,662	0,552	0,9886

k_{id} değerlerinin büyük olması adsorpsiyonun hızının yüksek olduğunu göstermektedir.

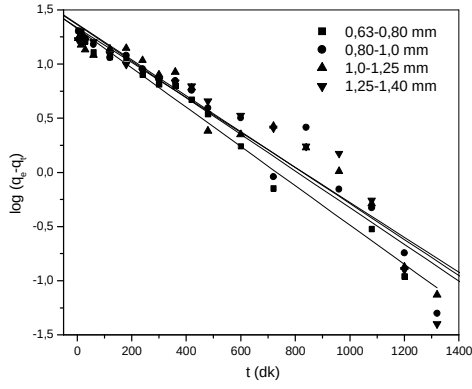
5.2.2. Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Adsorbent Boyutunun Etkisi

Cr(VI) adsorpsiyon kinetiği üzerine adsorbent boyutunun etkisi dört değişik boyutdaki BAC (0.63-0.80, 0.80-1.00, 1.00-1.25 ve 1.25-1.40 mm) için incelenmiştir. BAC için farklı karbon partikül boyutlarında Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 5.7 'de gösterilmiştir. 1440 dakikalık temas süresi göz önüne alındığında 0.63-0.80, 0.80-1.00, 1.00-1.25 1.25-1.40 mm boyutlarındaki BAC için gBAC başına adsorbe edilen Cr(VI) miktarı sırasıyla 20.61, 22.75, 21.13 ve 18.89 mg olarak bulunmuştur. Şekil 5.7 'den de görülebileceği gibi karbon partikül boyutu küçüldükçe Cr(VI) adsorplama kapasitesi artmaktadır. Partikül boyutu küçüldükçe BAC yüzey alanı ve BAC makro ve mikro porlarına Cr(VI) iyonlarının, nüfuz etmesi artacaktır. Sonuç olarak partikül boyutunun Cr(VI) iyonu adsorpsiyon kinetiği üzerinde etkili olduğu söylenebilir.

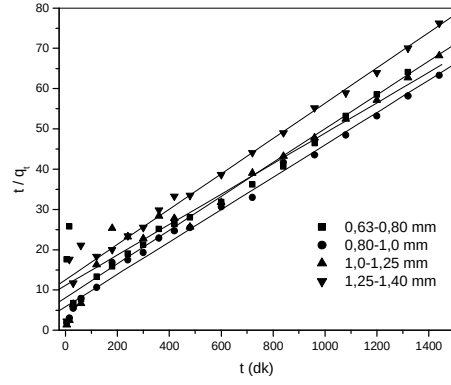


Şekil 5.7. Farklı BAC Partikül Boyutunda Cr(VI) Adsorpsiyonu

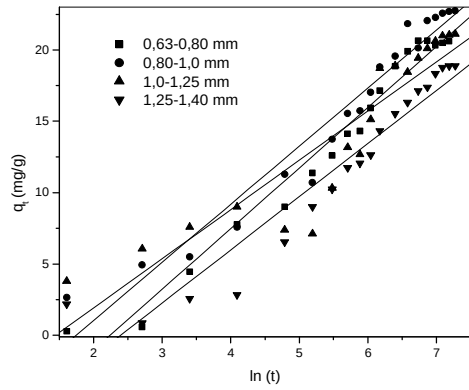
Farklı BAC partikül boyutunda elde edilen veriler Lagergren, Elovich, yalancı ikinci mertebe ve partikülüçi difüzyon kinetik için sırasıyla Şekil 5.8-5.11 'de; analiz sonuçları ise Tablo 5.3 'de verilmiştir. Herbir model için elde edilen regresyon katsayıları (r^2) gözönüne alındığında BAC'ın Cr(VI) adsorpsiyonunun hangi kinetik modele uyduğu hakkında yapılan yorum tablo 5.3'ten sonra yapılmıştır.



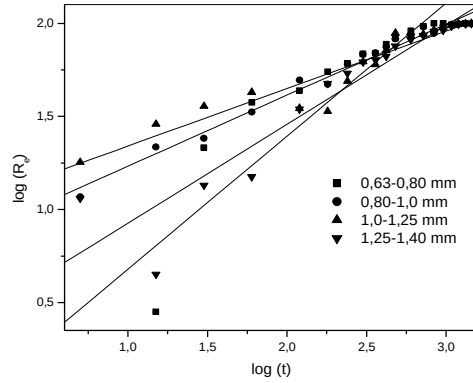
Şekil 5.8. Lagergren kinetik modeline göre partikül boyutunun etkisi.



Şekil 5.9. Yalancı 2. Mertebe kinetik modeline göre partikül boyutunun etkisi.



Şekil 5.10. Elovich kinetik modeline göre partikül boyutu etkisi



Şekil 5.11. Partiküli difüzyon kinetik modeline göre partikül boyutunun etkisi.

Tablo 5.3. BAC Partikül Boyutunun Etkisi Üzerine Adsorpsiyon Kinetik Model Analiz Sonuçları

d_p (mm)	Lagergren modeli		Yalancı 2. Mertebe		Elovich modeli			Partiküli difüzyon modeli		
	$K_{ad} \cdot 10^{-3}$	r^2	$k \cdot 10^{-3}$	r^2	α	β	r^2	k	α_{id}	r^2
0,63-0,80	4,168	0,992	3,399	0,964	0,453	0,235	0,984	0,923	0,715	0,932
0,80-1,00	3,892	0,971	6,894	0,995	0,708	0,246	0,974	7,111	0,381	0,991
1,00-1,25	3,708	0,968	5,198	0,981	0,815	0,289	0,915	10,780	0,308	0,950
1,25-1,40	3,823	0,956	3,492	0,989	0,341	0,268	0,958	2,491	0,531	0,946

Farklı partikül boyutlarında yapılmış olan deneylerde deneysel verilerin en iyi yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu söylenebilir.

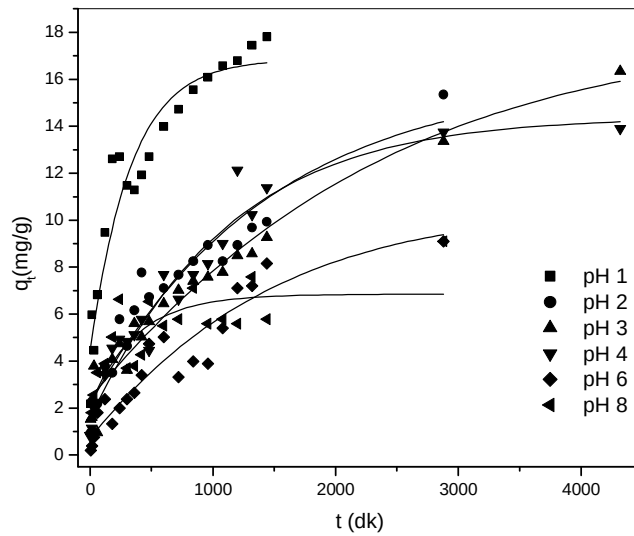
5.2.3. Krom (VI) Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine pH Etkisi

Krom (VI) adsorpsiyon kinetiği üzerine pH etkisi 6 farklı pH (1-8) aralığında incelenmiştir. Badem kabuğu granül aktif karbon için farklı pH değerlerinde krom (VI) adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 5.12’de gösterilmiştir.

1440 dk’lık temas süresi göz önüne alındığında pH =1’de $q_t = 17,808$ mg/l iken pH=2 için $q_t= 15,35$ mg/l, pH=3’de $q_t=16,34$ mg/l, pH=4’de $q_t=13,904$ mg/l olmaktadır. Aynı temas süresinde pH=6’da $q_t= 9,10$ mg/l iken pH= 8’de $q_t= 9,10$ mg/l olduğu görülmektedir.

Şekil 5.12’den çözelti pH’sı arttıkça krom (VI) iyonu adsorplama kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Buna bağlı olarak çözelti pH’sının krom (VI) iyonu adsorpsiyon kinetiği üzerinde etkili olduğu söylenebilir.

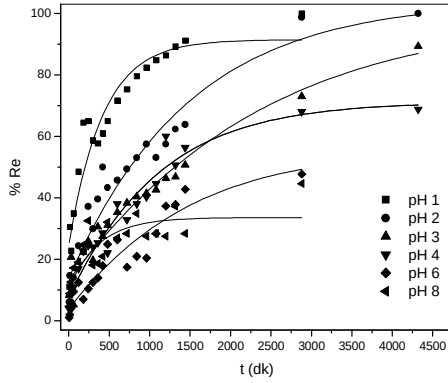
Elde edilen kinetik veriler kinetik modellere göre analiz edilmiştir. Lagergren kinetik modeline göre analizi şekil 5.14’te, yalancı ikinci mertebeden kinetik modeline göre analizi şekil 5.15’de, Elovich kinetik modeli için şekil 5.16’te ve partiküli difüzyon kinetik modeli için şekil 5.17’de gösterilmiştir.



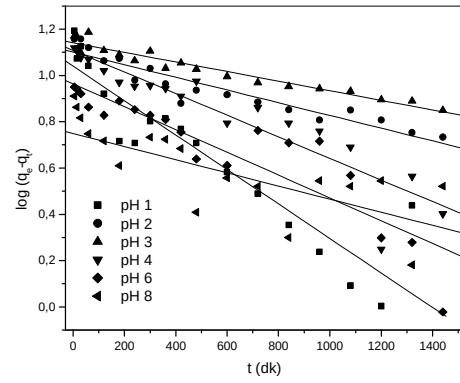
Şekil 5.12 . Farklı pH değerlerinde krom (VI) adsorpsiyon kapasiteleri

Farklı pH değerlerinde krom (VI) iyonunun zamanla yüzde arıtımı Şekil 5.13'te ve tablo 5.4'te görülmektedir.

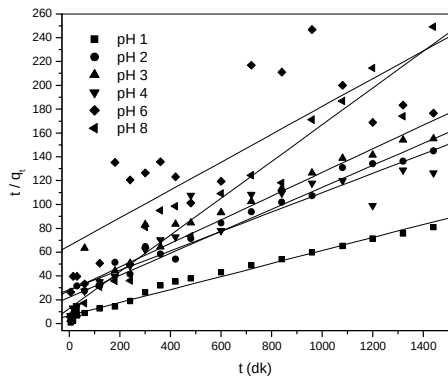
Farklı pH değerlerinde yapılmış olan deneylerde deneysel verilerin en iyi yalancı ikinci merteye modeline uyduğu görülmüştür (Tablo 5.4).



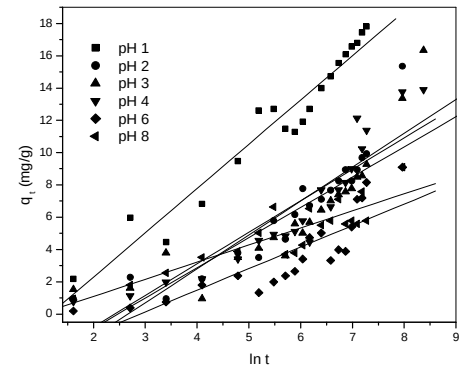
Şekil 5.13. Farklı pH değerlerinde krom (VI) iyonunun % Re arıtımı



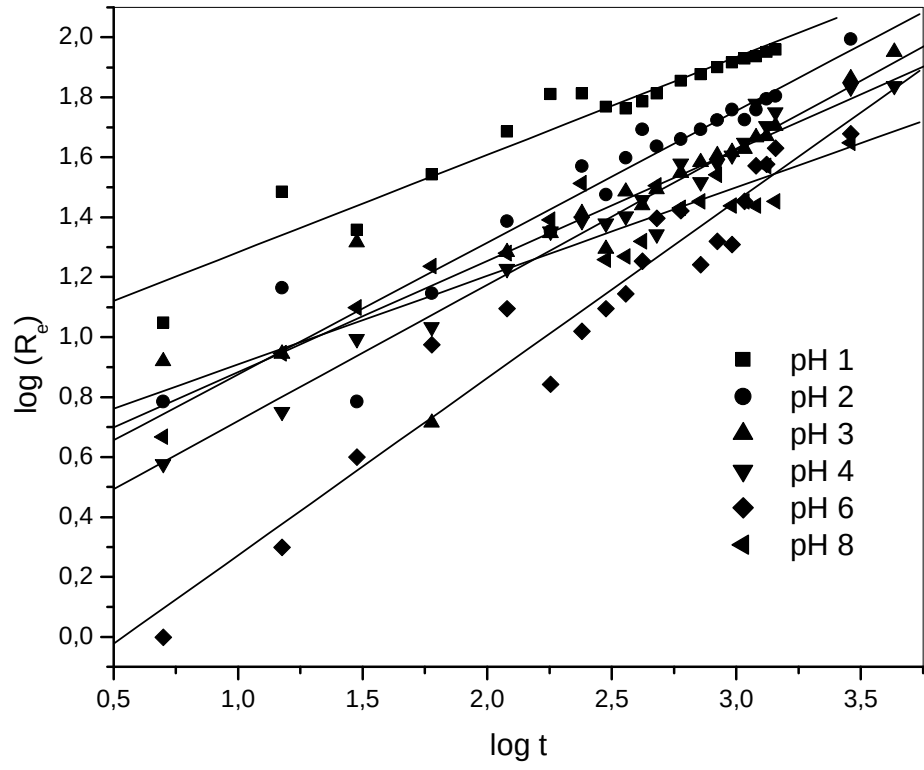
Şekil 5.14. Farklı pH'larda Lagergren kinetik modeline göre analiz



Şekil 5.15. Farklı pH'larda yalancı ikinci merteye kinetik model için analiz



Şekil 5.16. Farklı pH'larda Elovich kinetik modeline göre analiz



Şekil 5.17. Farklı pH’larda partiküli difüzyon modeli için analiz

Tablo 5.4. Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine pH Etkisi Kinetik Model Analiz Sonuçları

pH	Lagergren model		Yalancı 2. Mertebe		Elovich modeli			Partiküli difüzyon modeli		
	K_{ad}	r^2	$k \cdot 10^{-3}$	r^2	α	β	r^2	k	α	r^2
1	17,15	0,923	8,099	0,991	0,861	0,365	0,971	9,083	0,325	0,963
2	6,32	0,949	4,153	0,980	0,177	0,513	0,908	2,734	0,439	0,957
3	4,78	0,968	3,596	0,956	0,159	0,534	0,859	3,258	0,370	0,906
4	10,75	0,927	2,843	0,918	0,146	0,477	0,909	1,845	0,454	0,987
6	11,34	0,901	1,783	0,811	0,021	0,750	0,852	0,480	0,591	0,967
8	6,53	0,698	1,211	0,974	0,406	0,946	0,879	4,107	0,295	0,923

pH değeri arttıkça adsorplanan krom (VI) iyonu miktarı azalmaktadır. Sonuç olarak pH’ın krom (VI) iyonu adsorpsiyon kinetiği üzerine etkili olduğu söylenebilir.

5.3 Krom (VI) İyonu Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonu olduğuna göre, farklı konsantrasyonlarda krom (VI) çözeltilerine belirli miktarda aktif karbon ilave edildiğinde, çözeltideki krom (VI) iyonlarının konsantrasyonunda, aktif karbon yüzeyine adsorplanan krom konsantrasyonu dengeye gelene kadar bir azalma olacaktır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, çözelti fazındaki krom (VI) konsantrasyonu sabit kalacak ve birim aktif karbon ağırlığı başına adsorplanan krom (VI) iyonu konsantrasyonu (q_e) grafiğe geçirilerek *adsorpsiyon izotermi* elde edilecektir.

Krom (VI) iyonları aktif karbonla arıtım denge deneyleri kesikli sistem kullanılarak yapılmıştır. Kesikli sistemde başlangıç 100-1000 mg Cr^{+6}/l krom (VI) iyon konsantrasyonları arasındaki çözeltiler kullanılarak, birim aktif karbon ağırlığı başına adsorplanan mg krom (VI) konsantrasyonu (q_e) ve denge krom (VI) konsantrasyonu (C_e) değerleri belirlenmiştir. Bu konsantrasyon aralığında; başlangıç krom (VI) iyonu konsantrasyonu, pH ve partikül boyutu (d) etkileri incelenmiştir. Bir parametrenin krom (VI) iyonlarının giderimi üzerine etkisi incelenirken diğer parametreler sabit tutulmuştur. Sonuç olarak her bir parametre için (q_e) ve (C_e) değerleri elde edilmiştir.

Elde edilen (q_e) ve (C_e) değerleri Langmuir, Freundlich ve Temkin lineer izoterm eşitliklerine göre analiz edilmiştir. Bu eşitlikler Bölüm 3’de detaylı olarak açıklanmış olup, burada kısa hatırlatma olarak tekrar verilmiştir.

Langmuir İzotermi için:

$$k_a C_e (1-\Theta) S dt = k_d \Theta S dt \quad (3.7)$$

$$q_e = a_L \Theta = \left(\frac{K_L a_L C_e}{1 + K_L C_e} \right) \quad (3.8)$$

$$q_e = \left(\frac{K_L a_L C_e}{1 + K_L C_e} \right) \quad (3.9)$$

$$\left(\frac{C_e}{q_e}\right) = \frac{1}{K_L a_L} + \frac{1}{K_L} C_e \quad (3.10)$$

$$\left(\frac{C_e}{q_e}\right) = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (3.11)$$

Freundlich İzotermi için:

$$q_e = K_F (C_e)^{a_F} \quad (3.12)$$

$$K_F \propto RT \ln(e^{\Delta H/RT}) \quad (3.13)$$

$$\log(q_e) = \log(K_F) + a_F \log(C_e) \quad (3.14)$$

Temkin İzotermi için:

$$q_e = (RT/b) \ln(a_T C_e) \quad (3.15)$$

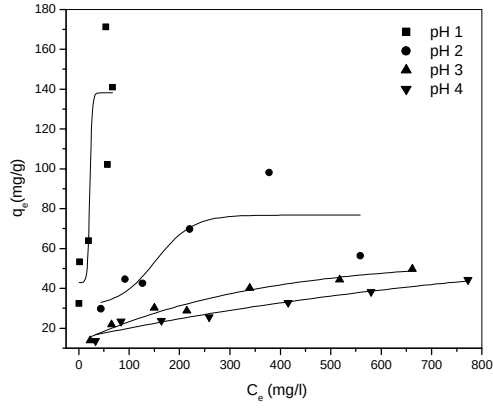
$$q_e = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C_e) \quad (3.16)$$

Bu eşitliklerde K_L ve a_L Langmuir, K_F ve a_F Freundlich, K_T ve a_T ise Temkin izoterm sabitleridir. Bu sabitler lineer eşitliklerin regrasyon analizi ile belirlenmiştir.

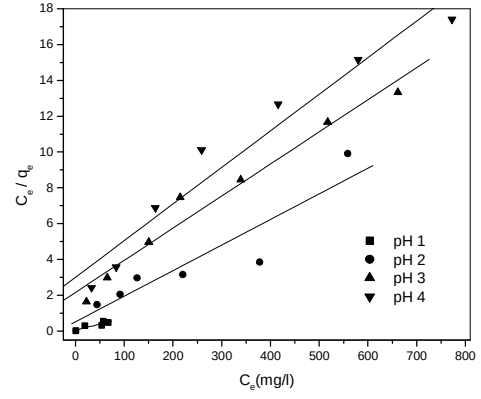
5.3.1 Krom (VI) Adsorpsiyon Dengesi Üzerine pH Etkisi

Krom (VI) adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi pH = 1-4 aralığında, $T = 20^\circ \text{C}$, $\omega = 175 \text{ rpm}$, adsorbent madde miktarı $w_d = 0,25 \text{ gr}$ ve $d = 1,0-1,25 \text{ mm}$ aralığında ve temas süresi 4320 dk. alınarak incelenmiştir. Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerde krom (VI) iyonunun adsorpsiyon dengesi üzerine pH'ın etkisi tespit edilmiştir. Farklı pH'larda elde edilen (q_e) ve (C_e) değerleri ile ilgili durum şekil 5.18'de verilmiştir.

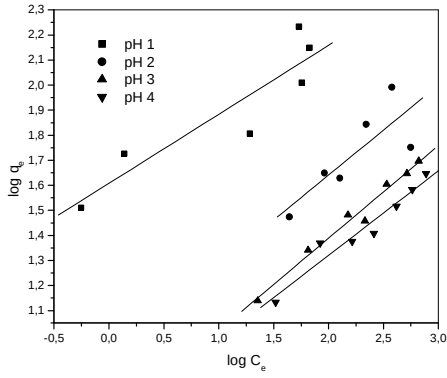
Bu şekiller incelendiğinde tüm pH'larda, dengedeki C_e değeri arttıkça aktif karbonun birim ağırlığı başına adsorplanan krom (VI) iyonu konsantrasyonunun (q_e) arttığı görülmektedir. pH = 1- 4 aralığında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitliklerini gösteren ilişkiler sırasıyla şekil 5.19-5.21'de gösterilmiştir. Lineer eşitliklerden hesaplanan izoterm sabitleri ise tablo 5.5'de verilmiştir.



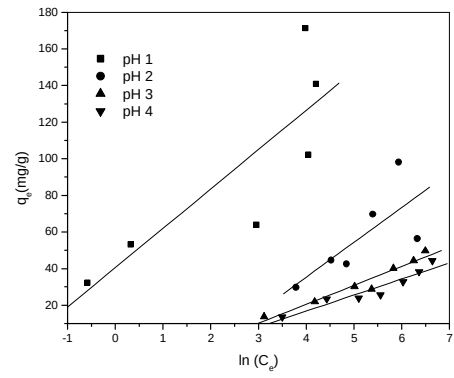
Şekil 5.18. Krom (VI) adsorpsiyonu üzerine pH etkisi



Şekil 5.19. Farklı pH'larda Langmuir izotermine göre analiz



Şekil 5.20: Farklı pH'larda Freundlich izotermine göre analiz



Şekil 5.21. Farklı pH'larda Temkin izotermine göre analiz

Tablo 5.5 : Farklı pH'larda Elde Edilen İzoterm Sabitleri

pH	Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri			Temkin izoterm sabitleri		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	K_T	a_T	r^2
1	145,35	0,128	0,911	40,54	0,275	0,914	21,531	6,534	0,834
2	69,93	0,027	0,921	8,35	0,359	0,810	19,050	-8,566	0,736
3	55,77	0,008	0,983	4,46	0,369	0,990	10,358	-7,555	0,972
4	48,95	0,006	0,974	4,41	0,337	0,970	8,7745	-8,067	0,949

pH = 1-4 aralığında krom iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen korelasyon katsayıları incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür.

Birim adsorbent başına adsorplanan krom (VI) miktarı başlangıç pH değerinin değişimine bağlı olarak değişmektedir. Sulu ortamda bulunan krom iyonları o sıvının pH değerine göre değişmektedir. Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'sı bir veya birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen (H⁺) ve hidroksil (OH⁻) iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu, çözeltinin pH'sından etkilenmektedir. Adsorpsiyon işleminde katyonik türlerin farklı pH değerlerinde adsorplanması ancak belirli pH değerlerinde gerçekleşmektedir. Anyonik türlerin adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen % 100 artım verimi göstermektedir. Bu olayın muhtemel nedeni çözeltideki iyonlar ile karbon yüzeyindeki fonksiyonel grup arasındaki etkileşimdir.

Langmuir izoterminin başlıca karakteristiği olan R_L , denge parametresi aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$R_L = 1/(1+b.C_0) \quad (5.12)$$

burada

b, Langmuir sabiti,

C_0 , başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu,

R_L ise izotermin şeklini gösterir.

R_L değerleri 200-1000 mg/l Cr (VI) konsantrasyonları için 0.00979 ile 0.934 arasında bulunmuştur. R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında olması Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonunun istemli bir reaksiyonda gerçekleştiğini gösterir.

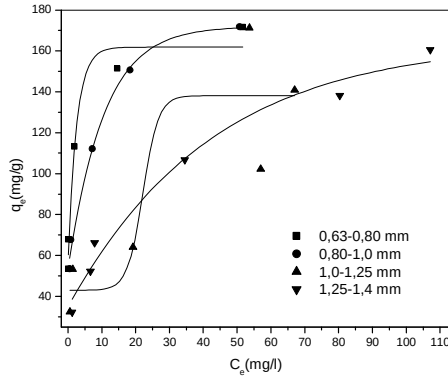
Tablo 5.6. R_L Değerinin İzoterm Şekilleri

R_L değeri	İzoterm Şekli
$R_L > 1$	İstemsiz
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	İstemli
$R_L = 0$	Tersinmez

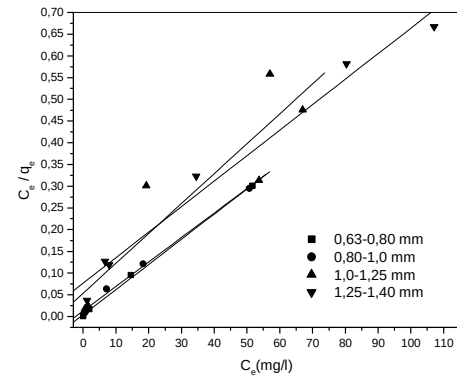
5.3.2. Krom (VI) Adsorpsiyon Dengesi Üzerine Partikül Boyutu Etkisi

Krom adsorpsiyon dengesi üzerine aktif karbon boyutunun etkisi 0,63-1,40 mm partikül boyutları aralığında incelenmiştir. Deneyler sıcaklık 20 °C, temas süresi 4320 dk., $w_d = 0,25$ gr, pH= 1 ve çalkalanma hızı $\omega = 175$ rpm’de gerçekleştirilmiştir.

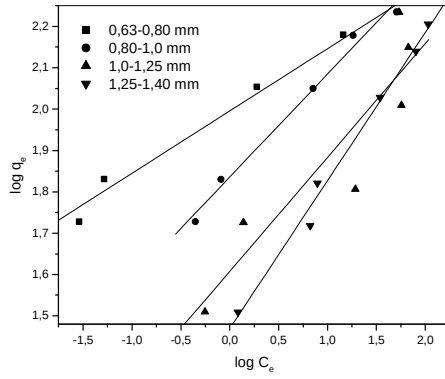
Farklı partikül boyutlarında elde edilen q_e ve C_e değerleri ile ilgili sonuçlar şekil 5.22’de verilmiştir.



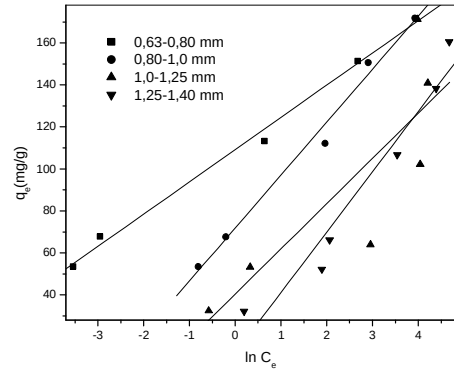
Şekil 5.22. Farklı Partikül Boyutlarında Adsorplanan Krom (VI) Miktarı (q_e)



Şekil 5.23. Farklı Partikül Boyutlarında Langmuir İzotermine Göre Analiz



Şekil 5.24. Farklı Partikül Boyutlarında Freundlich İzotermine Göre Analiz



Şekil 5.25: Farklı Partikül Boyutlarında Temkin İzotermine Göre Analiz

Tablo 5.7. Farklı Partikül Boyutlarında Elde Edilen İzoterm Sabitleri

d, (mm)	Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri			Temkin izoterm sabitleri		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	K_T	a_T	r^2
0,63-0,80	172,71	1,426	0,999	98,99	0,151	0,993	15,35	1230,79	0,997
0,80-1,00	177,62	0,433	0,998	68,53	0,249	0,995	25,20	17,35	0,994
1,00-1,25	145,35	0,128	0,912	40,51	0,276	0,914	21,53	6,53	0,834
1,25-1,40	170,36	0,077	0,990	29,47	0,358	0,995	28,75	1,54	0,973

Bu şekiller incelendiğinde partikül boyutu büyüdükçe dengedeki C_e değeri artışına bağlı olarak birim ağırlık başına adsorplanan krom (VI) iyonu konsantrasyonunun (q_e) azaldığı görülmektedir. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitliklerini gösteren ilişkiler sırasıyla Şekil 5.23-5.25’ de verilmiştir. Lineer eşitliklerden hesaplanan izoterm sabitleri ise Tablo 5.7’ de ifade edilmiştir.

0,63-1,40 mm partikül boyutu aralığında krom (VI) iyonlarının adsorpsiyondan elde edilen korelasyon katsayıları incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür. Partikül boyutu arttıkça adsorplanan krom (VI) miktarı azalmaktadır. Elde edilen Langmuir sabiti K_L 0,63-1,40 mm karbon partikül boyutları aralığında artmakta ve daha sonra ise azalmaktadır.

Diğer taraftan ise a_L değeri 0,63-1,40 mm aralığında farklı bir değişim göstermektedir. 1,25-1,40 mm partikül aralığında adsorplanan krom (VI) miktarı diğer partikül aralıklarına göre oldukça azdır. Bu fark ilgili şekillerden görülmektedir.

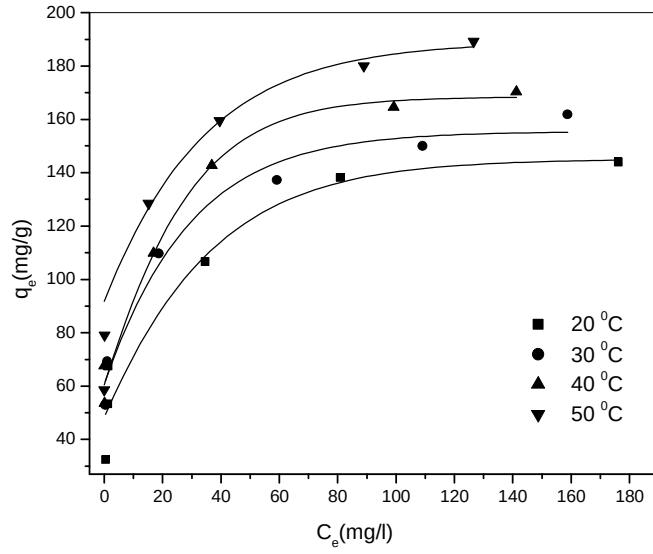
Krom (VI) adsorpsiyonu üzerine partikül boyutu etki etmektedir. Partikül boyutu küçüldükçe adsorpsiyon yüzey alanının büyümesi, adsorpsiyon prosesinde etkili olan por yüzey alanının toplam adsorbent yüzey alanına oranı daha yüksek olacaktır. Bu durumda çözeltideki krom (VI) iyonları ile karbon partikül yüzeylerindeki fonksiyonel gruplarla daha fazla teması etmesi sağlanacaktır.

Diğer taraftan partikül boyutu küçük olan karbonlarda makro ve mikro porlara krom (VI) iyonlarının girmesi daha kolay olacaktır. Ayrıca çözeltiden adsorbe edilen iyonların atom yarıçapı ve molekül büyüklükleri de bu olayda önemli bir rol oynamaktadır. Adsorplanan moleküllerin boyutu ve iyon formları ne kadar küçük olursa mikro porlara girmeleri o denli kolay olacaktır.

5.3.3 Krom (VI) Adsorpsiyon Dengesi Üzerine Sıcaklık Etkisi

Krom (VI) iyonunun aktif karbon ile giderimi 100-1000 Cr^{+6} mg/l başlangıç konsantrasyon aralığında ve 20-50 °C sıcaklıklarda ayrı ayrı yürütülmüştür. Sıcaklıkla ilgili yapılan çalışmada; $\omega=175$ rpm, çözeltinin pH= 1,0 $w_d= 0,25$ gr. aktif karbon/ 50 ml, $d=1,0-1,25$ mm aralığında ve temas süresi 72 saat olarak alınmıştır.

Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerde krom (VI) iyonunun adsorpsiyon dengesi üzerine sıcaklığın etkisi tespit edilmiştir. Her bir aktif karbon için farklı sıcaklıklarda elde edilen q_e ve C_e değerleri şekil 5.26'da verilmiştir.

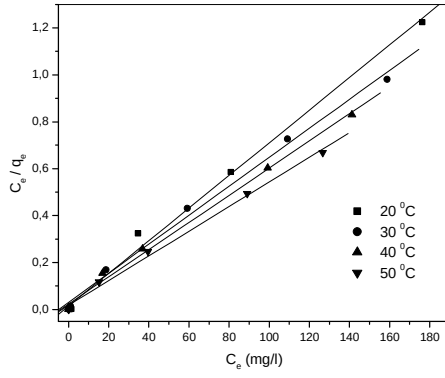


Şekil 5.26. Krom (VI) Adsorpsiyonu İçin Sıcaklığın Etkisi

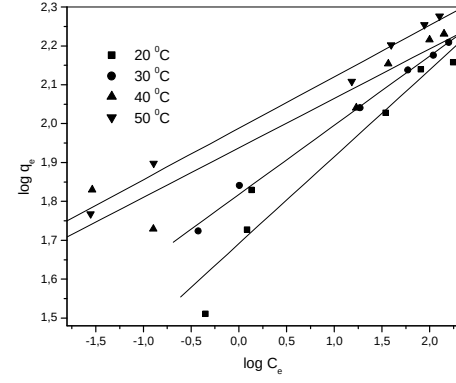
Bu şekil incelendiğinde tüm sıcaklıklarda, dengedeki C_e değeri arttıkça aktif karbonun ağırlığı başına adsorplanan krom (VI) iyonu konsantrasyonunun (q_e) arttığı görülmektedir. 20-50 °C sıcaklık aralığında Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi şekil 5.27-5.29'da gösterilmiştir. Lineer ilişkilerden hesaplanan izoterm sabitleri tablo 5.8'de verilmiştir.

Bu sıcaklık aralığında krom (VI) iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen sabitler incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir adsorpsiyon izotermine ($r^2 > 0,99727$) uyduğu görülmüştür.

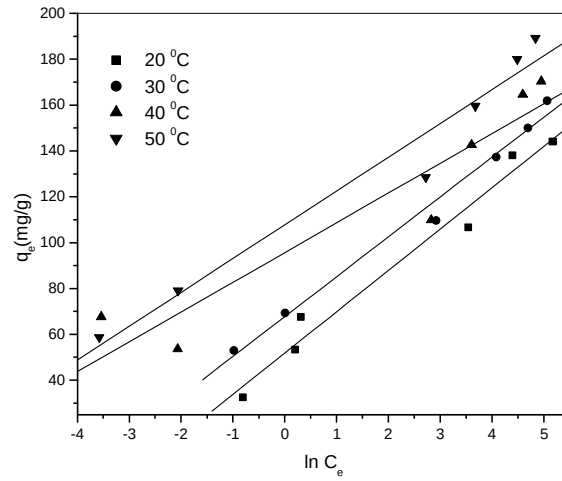
Birçok reaksiyonda genellikle sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize etmektedir.



Şekil 5.27.Farklı sıcaklıklarda Langmuir izotermine göre analiz



Şekil 5.28.Farklı sıcaklıklarda Freundlich izotermine göre analiz



Şekil 5.29. Farklı sıcaklıklarda Temkin izotermine göre analiz

Tablo 5.8. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Sabitleri

T, °C	Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri			Temkin izoterm sabitleri		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	K_T	a_T	r^2
20	143,68	0,168	0,997	49,12	0,223	0,963	18,03	17,73	0,988
30	162,08	0,198	0,997	65,75	0,178	0,998	17,38	49,37	0,994
40	172,71	0,244	0,998	86,67	0,127	0,952	12,97	1594,75	0,947
50	190,11	0,289	0,998	97,35	0,132	0,994	14,73	1504,81	0,981

Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemi olduğundan, çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememektedir. Doğal olarak sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Bundan dolayı negatif ΔH° (ısı açığa çıkar) ve pozitif ΔS° (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerin oluşumu yönünde ilerler.

Adsorpsiyon prosesinde adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi denge izoterm sabitlerini etkilememektedir. Langmuir izoterminde adsorpsiyon ısı ve adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabitler, adsorpsiyon olayı üzerine etkinin olup olmadığını göstermektedir. Bu adsorpsiyon prosesinde gözlenen denge sabiti (K_a), Langmuir denge izoterm sabitlerinin çarpımına eşittir.

$$K_a = K_L \cdot a_L \quad (5.12)$$

Denklik 5.12'den hesaplanan farklı sıcaklıklara ait denge sabitlerinin değerleri Tablo 5.9'da verilmiştir.

Tablo 5.9. Gözlenen Denge Sabitleri Değerleri

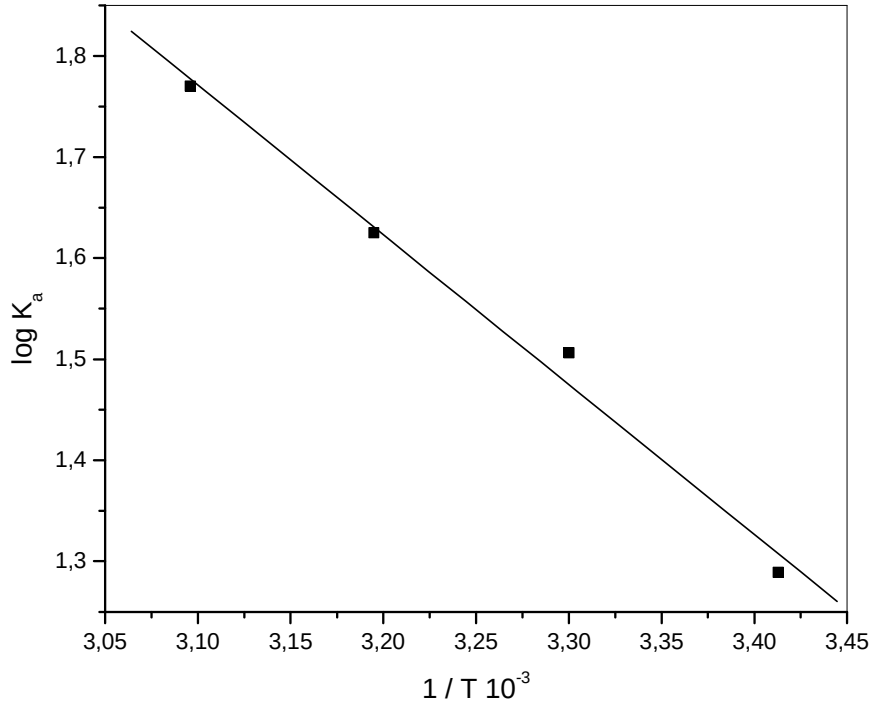
T (°C)	K_a (dm ³ /g)
20	24,47
30	32,08
40	42,18
50	58,89

Bir reaksiyonun adsorpsiyon entalpi değişimi (ΔH°), Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entropi değişimi (ΔS°) arasındaki ilişkiler ise aşağıdaki eşitliklerden hesaplanabilir:

$$\text{Log } (K_a) = (\Delta S^\circ / R) - [(\Delta H^\circ / R) (1/T)] \quad (5.13)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K_a) \quad (5.14)$$

BAC için $\log (K_a)$ ($1/T$)'ye karşı grafiğe geçirildiğinde, Şekil 5.30'dan ΔH° 0.124 kJ/mol olarak bulunur ve hesaplanan diğer termodinamik değerler Tablo 5.10'de verilmiştir. Bu veriler ışığında BAC üzerine krom (VI) adsorpsiyonu reaksiyonunun endotermik bir reaksiyon olduğunu söyleyebiliriz. Çünkü; negatif ΔG° değerlerinde prosesin mümkün olduğunu ve adsorpsiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir.



Şekil 5.30. Van't Hoff denkleminde ΔH 'in bulunması.

Tablo 5. 10. Cr (VI) Adsorpsiyonu İçin Termodinamik Parametreler

Sıcaklık (K)	$\ln K_a$	$-\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/K mol)
293	3.197	7.788	0.124	0.530
303	3.468	8.737		
313	3.742	9.737		
323	4.076	10.945		

5.3.4. Cr (VI) Dengesini Diğer Adsorbentler ile Karşılaştırılması

Bilim adamlarının yaptıkları deneysel çalışmalar sonucunda Cr (VI) adsorpsiyon dengesi için ortaya çıkan deneysel parametreler Tablo 5.12’de verilmektedir. Buna göre değişik adsorbentlerin dengedeki adsorpsiyon kapasiteleri hakkında bir yorum yapılabilir.

Tablo 5.11. Değişik Adsorbentlerin Adsorpsiyon Potansiyellerinin Özeti

Adsorbent	Q _o (mg/g)	pH _{adj}	C _o (mg/l)	Kaynak
Atık çamur	640.0	2.0	-	Srivastava <i>et al.</i> , 1989
Şeker pancarı uçucu külü	260.0	-	-	Rao <i>et al.</i> , 2002
Kurutulmuş deniz yosunu tozu	225.0	4.5	1000	Lee <i>et al.</i> , 2000
Fındık	170.0	1.0	1000	Koby ve ark., 2003
BAC	145.0	1.0	1000	Bu çalışma
Turba yosunu	119.0	1.5	1000	Sharma and Forster, 1993
Hindistan cevizi	107.1	2.0	120	Selomulya <i>et al.</i> , 1999
Kömür tozu	101.9	2.0	120	Selomulya <i>et al.</i> , 1999
Hindistan cevizi lifleri karışımı	101.0	1.5	500	Sharma and Forster, 1994b
Odun	87.6	2.0	120	Selomulya <i>et al.</i> , 1999
Lastik	58.5	2.0	60	Hamadi <i>et al.</i> , 2001
Aktif Karbon (F400)	57.7	-	250	Sharma and Forster, 1994a
Aktif Karbon (F400)	53.2	2.0	60	Hamadi <i>et al.</i> , 2001
Pirinç Kabukları	45.6	2.5	-	Srinivasan <i>et al.</i> , 1988
Yaprak Kalıpları	43.1	2.0	1000	Sharma and Forster, 1994a
Yün	41.2	2.0	1000	Dakiky <i>et al.</i> , 2002
Talaş	39.7	2.0	1000	Sharma and Forster, 1994b
Zeytin	33.4	2.0	1000	Dakiky <i>et al.</i> , 2002
Hindistan Cevizi Kabuk Lifleri	29.0	2.0	80	Tan <i>et al.</i> , 1993
Karbon çamuru	25.6	2.5	66	Singh and Tiwari, 1997
Yararsız Çam	21.5	2.0	1000	Dakiky <i>et al.</i> , 2002
Hindistan Cevizi	20.0	2.5	50	Alaerts <i>et al.</i> , 1989
C. equisetifolia karbonu	18.6	3.0	100	Ranganathan, 2000
Fındık Kabukları	17.7	2.0	30	Cimino <i>et al.</i> , 2000
Şeker Pancarı Lapası	17.2	2.0	500	Sharma and Forster, 1994b
Sıkıştırılmış Hurma Ağacı Lifleri	14.0	2.0	80	Sharma and Forster, 1994b
Mısır Koçanı	13.8	1.5	300	Sharma and Forster, 1994b
Şeker Pancarı Kamışı	13.4	2.0	500	Sharma and Forster, 1994b

Yukarıdaki tablodan görüleceği üzere, badem kabuklarından elde edilen BAC Cr (VI) iyonlarını gidermede ilk 5’de yer alması düşük maliyetle elde edilen BAC’ın diğer ağır metallerin giderilmesinde kullanılması bu aktif karbonun iyi bir potansiyele sahip olduğunu gösterir.

SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, ülkemizde oluşan tarımsal atıklarımızdan biri olan badem kabuklarından oluşturulan aktif karbon ile sulu çözeltilerden krom (VI) iyonları arıtılmıştır.

Sulu çözeltideki krom (VI) iyonlarının giderimi üzerine, başlangıç krom (VI) konsantrasyonu (C_0), sıcaklık (T), başlangıç çözelti pH değeri, aktif karbonun partikül boyutu (d) gibi etkenler incelenerek; adsorpsiyon kinetik modelleri ve adsorpsiyon denge izotermine göre analizler yapılmıştır.

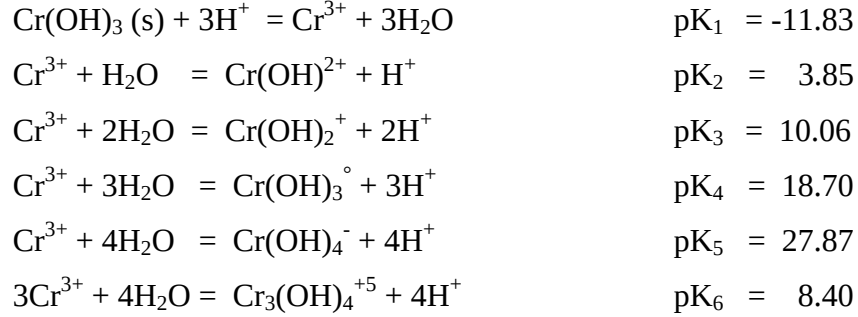
Badem granüler aktif karbon tarafından, temas süresi arttıkça adsorplanan krom (VI) miktarının arttığı ve aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin $4.244 \text{ mg Cr}^{+6} / \text{gr}$ olduğu tespit edilmiştir.

Krom (VI) giderimi, adsorbent boyutunun artması ile azalmaktadır. Yapılan deneyler kinetik modellere göre analiz edildiğinde BAC'nun lagergren kinetik modele uyduğu görülmüştür ($r^2 > 0.98$). Karbon partikül boyutu küçüldükçe adsorpsiyon yüzey alanının büyümesi, adsorpsiyon prosesinde etkili olan por yüzey alanının artması sonucu çözeltideki krom (VI) iyonları ile karbon partiküllerinin daha fazla teması sağlanacaktır. Diğer taraftan partikül boyutu küçük olan karbonlarda makro ve mikro porlara krom (VI) iyonlarının girmesi de daha kolay olacağı sonucuna varılmıştır.

Krom (VI) iyonu adsorpsiyonunun pH = 1-8 aralığında, pH artması ile adsorplanan krom (VI) iyonlarının azaldığı görülmüştür. Yapılan deneyler kinetik modellere göre analiz edildiğinde BAC'un yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu görülmüştür. Denge deney verilerine göre ise Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Oldukça yüksek $r^2 > 0.91$ değerleri elde edilmiştir. Krom (VI) sulu çözeltilerde; kromat (CrO_4^{2-}), dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ya da hidrojen kromat (HCrO_4^-) şeklinde bulunur. Asitliğin fazla olduğu ortamlarda partiküler kromat türleri baskındır (Huang C.P. and Wu, M.H.).



pH değerleri 8'den büyük olduğu durumlarda krom, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ şeklinde bulunur. Sulu çözeltilerdeki krom (III) formu aşağıda verilen komplekslerdeki gibi tespit edilmiştir (Latimer, W.M., 1952; Rai, D. et. al., 1987)



Krom (VI) iyonu adsorpsiyonunun 20-50 °C sıcaklık aralığında, sıcaklık artışına bağlı olarak arttığı, deneysel verilerin en iyi Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklık aralığında ΔH° , 0.124 kJ/mol ve ΔS° değeri 0.530 kJ/ mol.K olduğu bulunmuştur. Bu termodinamik verilerden BAC üzerine krom (VI) adsorpsiyonunun endotermik bir reaksiyon olduğu belirlenmiştir.

0.63 – 1.40 mm partikül boyutu aralığında BAC için krom (VI) iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen korelasyon katsayıları incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür. Langmuir sabiti K_L 0.63-1.25 mm karbon partikül boyutu aralığında önce artmakta ve daha sonra ise azalmaktadır. Partikül boyutu küçüldükçe adsorpsiyonun yüzey alanı büyümekte ve makro ve mikro porlara krom (VI) iyonlarının girmesi daha da kolay olacaktır.

ÖNERİLER:

Yapılan deneysel çalışmalarda, ülkemizin birçok bölgesinde yetiştirilen bademin kabukları bir tarımsal atık olarak düşünüldüğünde; bu atıkların değerlendirilmesi gereği ortaya çıkmaktadır. Atıksularda bulunan krom (VI) iyonlarının giderilmesinde düşük maliyetli adsorbentlerin kullanılması önemlidir.

◆ Badem granüler aktif karbon, adsorbentinin krom (VI) adsorpsiyonu üzerine incelenen parametre etkileri dışındaki diğer parametrelerin etkileri daha geniş bir ölçekte analiz edilmelidir.

◆ Kullanılan adsorbent, diğer düşük maliyetli adsorbentler ile mukayese edilmelidir. BGAC'un fiziksel ve kimyasal analizleri tanımlanmalıdır.

◆ Gerçek atıksulardan krom (VI) ve diğer iyonların adsorpsiyon kolon davranışları izlenerek tasarımları yapılmalıdır.

◆ Ayrıca yapılan çalışmaların diğer krom (VI) giderim metotları ile mukayeseleri ve analizlerinin ekonomik olup olmadıkları konusunda çalışmalar yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Ahrland, S.L. et al., Ion exchange properties of silica gel in the sorption of Na^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Vo^{+2} , Cr^{+3} , Zr (IV)^{+} , Nb, U (IV), Acta Chem. Scan., 14, 1053-1057, 1960.
- Ali, L.H. and Saleem, F., Conversion of heavy crude oil vacuum bottoms to activated carbon, J. Petrol. Res., 7, 49-62, 1988.
- Anderson, R.E. "Some examples of the concentration of trace heavy metals with ion Exchange resins," Proceedings traces of heavy metals in water removal processes and monitoring, USEPA, 902/9-74-001, 1974.
- Avrutskii, P.I. "Liquid SO_2 in new reduction role," Ind. Eng. 53, 1961.
- Avrutskii, P.I. "Control of chromium (VI) concentration in waste waters," Chem. Abstr., 206-207, 1969.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. and Adrian, D.D., A review of potantially low cost adsorbents for heavy metals, Water Res., 33, 2469-2479, 1999.
- Beevers, M. "Chlorine and sulfur dioxide in the treatment of cyanide and chromium wastes," Metal Fin. J.18, 232-235, 1972.
- Bennet, J.R. "The treatment of effluents from metal cleaning and finishing processes," Metal Fin. J.18, 272-276, 1972.
- Besselievre, E.B. The treatment of industrial wastes, 1969.
- Breeuwsma, A. and Lyklema, J., Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on hematite (Fe_2O_3), J. Colloid interface Sci., 43, 437-444, 1973.
- Calmon, C "Trace heavy metal removal by ion Exchange," proceedings of heavy metals in water-removal processes and monitoring, USEPA, 902/0-74-001, 1974.
- Calmon, C.,J. Casana and H. Gold, "Ion Exchange and resin adsorption data for the removal of toxic contaminants from wastewaters," Report to the USEPA Industrial environmental research laboratory, Cincinnati, OH., 1980.
- Campbell, H.J.Jr, N.C. Scrivner, K. Batzer and R. F. White, "Evaluation of chromium removal from a highly variable wastewater stream"

- Proceedings of the 32nd Industrial waste conference, Purdue University, 102-115, may, 1977.
- Chase, O.P. "Metallic recovery from waste waters utilizing cementation," USEPA, 670/2-74-008, 1974.
- Chem. Process, "Chromates in cooling tower reduced to 0,05 ppm or less" , 71, 1975.
- Cheremisinoff, P.N. and Y. H. and Y.H. Habib "Cadmium, chromium, lead, mercury: A plenary account for water pollution, part I Occurrence, Toxicity and detection" Water Sew. Works 73-85, 1972.
- Cimino G., Passerini A. And Toscano G., Removal of toxic cations and Cr (VI) from aqueous solution by hazelnut shell, Water Res. 34, 2955-2962, 1999.
- Clark R.M. and Lykins, Jr.B.W., Granul activated carbon desing operation and cost, Lewi publication, Second printing Michagan, 1989.
- Clark R.M. and Lykins, Jr.B.W., Granul activated carbon desing operation and cost, Second edition, Lewis Publ., 31-256, Michagan, 1989.
- Corapcioglu, O.M. and Huang, C.P., The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon, Water Res. 21, 1031-1044, 1987.
- Cotton, FA, Wilkinson G. In: Advanced inorganic chemistry. 5th ed, 686-693, New York: Wiley, 1988.
- Crampton, P. and R. Wilmoth, "Reverse osmosis in the metal finishing industry," metal Fin. 1982.
- Crowle, V.A. "Effluent problems as they affect the zinc die casting and plating on plastics industries," Metal Fin. P: 51-54, 1971.
- Crowle, V.A. "Effluent treatment and materials recovery from the metal finishing industry using the integrated method of treatment," Water Poll. Control, 636-645, 1972.
- Cullinane, M.J.Jr and J.D. Dietz, "Treatment of plating wastes from the automotive industry," 29-32, 1978.
- Culotta, J.M. and W.F. Swanton, "Case histories of plating waste recovery systems," paper presented at the 56 Annual conference of the American electroplaters society, Detroit, MI. 1969.

- Culotta, J.M. and W.F. Swanton, "Recovery of plating wastes: Selection of lowest cost evaporator," *Plating* 57, 1221-1223, 1970.
- Curry, N.A. "Philosophy and methodology of metallic waste treatment," *Proceeding of the 27th Industrial Waste Conference*, Purdue University, 1972.
- Davis, J.A. and Leckie, J.O., Surface ionization and complexation at the oxide/water interface, *J. Colloid interface Sci.*, 67, 90-96, 1978.
- Davis, J.A. and Leckie, J.O., Surface ionization and complexation at the oxide/water interface, *J. Colloid interface Sci.*, 74, 32-39, 1978.
- Donnelly, R.G.; R.L. Goldsmith, K.J.McNulty and M. Tan, "Reverse osmosis treatment of electroplating wastes," *Plating* 61, 432-442, 1974.
- Donovan, E.J. Jr. "Treatment of wastewater for steel cold finishing mills," *Waterwastes Eng.*, 22-25, 1970.
- Druver, J.E., "Reverse osmosis where it stands today," *Water Sew., Works*, 74-77, 1973.
- Dvorin, R. "Water and waste treatment- A review of medhods for the metal finishing guidebook-directory, 1960.
- Dugger, D.L. et al., The exchange of twenty metal ions with the weakly acidic silanol group of silica gel, *J. Phys. Chem.* 68, 757-765, 1964.
- Ekinci, Z., Kobyay, M., Kurtbaş, A., Demirciopluy, N. ve Bayramoğlu, M., Ni (II), Cu (II) ve Zn (II) adsorpsiyonunda kullanılan aktif karbonun üretim optimizasyonu, Türkiye'de Çevre kirlenmesi öncelikleri sempozyumu II, TÜBİTAK- Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, 289-297, 1997.
- ENDS, Government gets conflicting advice on options to reduce waste tyre mountains, *ENDS report*: 1869-10, 1990.
- EPA, "Economics of wastewater treatment alternatives for the electroplating industry" 625/5-79-016, une, 1979.
- Eromolose, I.C., Eromolose, C.O., Orisakiya, J.O. and Okufi, S., Binding of chromium and copper ions from aqueous solution by shea butter seed husks, *Bioresources Technol.*, 58, 25-29, 1996.
- Feigenbaum, H.N. "Removing heavy metals in textile waste," *Ind. Wastes*, 32-34, 1977.

- Ferro-Garcia, M.A., Rivera-Utrilla, J., Rodriguez-Gordillo, J. and Bagutista-Toledo, I., Adsorption of zinc, cadmium and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products, *Carbon*, 26, 363-373, 1988.
- Fisco, R, "Plating and industrial waste treatment at the Expanded plant of fisher body, Elyria, Ohio," Proceedings of the 25th industrial waste conference, Purdue University, 1970
- Gomez-Serrano, V., Macias-Garcia, A., Espinosa-Mansilla, A. and Valenzuela-Calahorro, C., Adsorption of mercury, cadmium and lead from aqueous solution on heat-treated and sulphurized activated carbon, *Water Res.*, 32, 1-4, 1998.
- Graham D.C., *J. Chem, Phys.*, 23, 1166-1175, 1955.
- Germain, J., C. Vath and C. Griffin, "Solving complex waste disposal problems in the metal finishing industry," paper presented at Georgia Wate Pollution control association meeting. 1968.
- Gould, J. "The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron," *Water Res.* 16, 871-877, 1982.
- Golomb, A. "Application of reverse osmosis to electroplating waste water treatment part IV. Potantial reutilization of chromium plating wastes by other industries," *Plating*, 61, 931-934, 1974.
- Halse, B.T., R.P. Selim and G.E. Summers, "Control of metal finishing wastes using ORP." *J. Water Poll. Control. Fed.* 32, 975-981, 1960.
- Hannah, S.A., M. Jelus and J.M.Cohen, "Removal of uncommon trace metals by physical and chemical treatment processes," *Water Control Poll.* 49, 2297-2309, 1977.
- Hansen, N.H. and W. Zabban, "Design and operation problems of a continuous automatic plating waste treatment plant at the data processing division, IBM. Rochester, Minnesota" Proceedins of the 14th industrial waste conference, Purdue University, 227-249, 1959.
- Hesler, J.C. "Recovery and reuse of chromates part 1: The ion Exchange recovery process," Proceedings of the international water conference, Pittsburg, PA., 28-30, 1964.

- Hessler, J. "Recovery and reuse of chromates from cooling tower blowdown,"
Proceeding of the international water conference, Pittsburgh, PA., 1964.
- Heynike, J.J.C. and F.V.K. von Reiche, "Water and pollution control in the Iron and steel industry with special reference to the South African iron and steel industrial corporation," *Water Poll. Control.*, 569-573, 1969.
- Ho, Y.S., Wase, D.A.J. and Foster, C.F., The adsorption of divalent copper ions from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Trans. Chem. E.* 72B(3), 185-194, 1994.
- Hohl, H. and Stumm, W., Interaction of Pb^{+2} with hydrous- Al_2O_3 , *J. Colloid interface Sci.*, 55, 281-289, 1976.
- Huang, C.P. and Fu, P., Treatment of As (V) containing water by activated carbon, *J. Water Poll. Control Fed.* 56, 232-238, 1984.
- Huang, C.P. and Ostrovc F., The removal of Cd (II) from aqueous solution, *J. Envir. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng* 104, 863-872, 1978.
- Huang, C.P. and Wirth, P.K., Activated carbon for the treatment of Cd (II) wastewater, *J. Envir. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 108, 1280-1289, 1982.
- Huang, C.P. and Wu, M.H., The removal of Cr (III) from dilute aqueous solution by activated carbon, *Water Res.*, 11, 673-679, 1977.
- Huang, C.P. and Blankenship, D.W., The removal of Cr (III) from dilute aqueous solution by activated carbon, *Water Res.*, 18, 37-45, 1984.
- Huang, C.P. and Bowers, A.R., Activated carbon processes for the treatment of wastewaters containing hexavalent chromium, EPA-600/2-79-130, 1979.
- Huang, C.P. and Lin, Y.T., Specific adsorption of Co (II) and (Co(III)EDTA) complexes on hydrous oxide surfaces. In adsorption from aqueous solutions, ed., Tewari, P. H., Plenum Press, New York, 1981.
- Huang C.P., Tsang, M.W. and Hsieh, Y.S., The removal cobalt (II) from waste by activated carbon: In heavy metal separation process, ed., Bhattacharya, D., *AICh. Symposium series*, 1985.
- Iammartino, N.R. "Mercury cleanup routes-II" *Chem. Eng.* 82, 36-37, 1975.
- Ind. Wastes, "Aluminum manufacturer removes chromium" 24-34, 1978.

- Jakobsen, K. and R. Laska, "Advanced treatment methods for electroplating wastes," Poll. Eng., 42-46, 1977.
- James, R.O. and Healy, T.W., The adsorption of hydrolyzable metals at oxide solution interface, J. Sci., 40, 42-65, 1972.
- Jashnani, I.L. and R. Gren, "Pretreatment system for a circuit board plant," paper presented at the 8th national conference on municipal sludge management, municipal and industrial sludge management, disposal and utilization, Miami Beach, FL. 1979.
- Johns, M.M., Marshall, W.E. and Toles, C.A., Agricultural by-products as granular activated carbons for adsorbing dissolved metals and organics, J. Chem. Technol. Biotechnol., 71, 131-140, 1998.
- Joster, T.L. and T.H. Taylor, "Industrial waste treatment at scovill manufacturing company," paper presented at the 28th Annual Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, 1973.
- Joster, T.L. and T.H. Taylor, "Cementation plant reduces chromium, recovers copper," Ind. Wastes 21, 26-28, 1975.
- Kelly, B.J. "Recovering chromates," Ind. Waste Eng., 1968.
- Kelsey, G.D. and W.E. Seeds, "Fully automated effluent treatment plant," Metal Fin. J. 18, 246-248, 1972.
- Kennedy, I.F.T and S.D. Gupta, "Electrochemical removal of trace metals for metal wastes with simultaneous cyanide destruction," Fin. Manag., 7-18, 1978.
- Keskinler, B., Çakıcı, A. ve Yıldız, E. Çevre mühendisliği temel işlemler ve prosesler ders notları, Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sayı No: 35, Erzurum, 148-175, 1994.
- Klein, E.W. and J.Delpico, "RO comes of age for plating pollution control," Prod. Fin 38, 74-78, 1974.
- Kolesar, T.J. "The use of atmospheric-evaporative towers for recycle and waste elimination," Plating 61, 571-574, 1974.
- Koyga, K.K. and Kaisha, K., Method and apparatus for activating infusibilized pitch beads, European patent 317 217, 1988.
- Kraljik, J. Practical guide to treatment of chromium waste liquors," Metal Fin. 73, 49-55, 1975.

- Kunin, R. and M. Ellis, "New technology for recovery of chromates" Proceedings of the International Water Conference, Pittsburg, PA., 1976.
- Lacy, W.J. and A. Cywin "The federal water pollution control administration's research and development programme: industrial pollution control," *plating* 55, 1299-1301, 1968.
- Landy, J.A. "Chromate removal at a Saudi Arabian fertilizer complex," *J. Water Poll. Control. Fed.* P:2292-2293, 1971.
- Langmuir, I., The constitution and fundamental properties of solids liquids, *J. American Chem. Soc.*, 38, 2221-2232, 1916.
- Latimer, W.M., The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solution. Prentice-Hall, Engle-wood Cliffs, 281, N.J., USA, 1952.
- Lavin, D. and C. Lavin. "A practical approach to water pollution control for the plating company," paper presented at the 27th Annual Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, 1972.
- Levine S. and Smith, A.L., Theory of differential capacity of the oxide aqueous electrolyte interface, *Discuss. Faraday Soc.*, 52, 290-297, 1971.
- Leyva-Ramos, R., Fuentes-Rubio, L., Guerrero-coronado, R.M. and Mendoza-Barron, J., Adsorption of trivalent chromium from aqueous solution onto activated carbon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 62, 64-67, 1995.
- Linares-Solano, A., Lopez-Gonzalez, J. de D., Molina-Sabio, M. and Rodriguez-Reinoso, F., Activated carbons from almond shells as adsorbents in gas and liquid phases, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 30, 65-72, 1980.
- Lopez-Garzon, F.J., Moreno-Castilla, C., Guerrero-Ruiz, A., Rodriguez-Reinoso, F. and Lopez-Gonzalez, J. de D., High temperature adsorption of hydrocarbons of active carbons prepared from olive stones, *Adv. Sci. Technol.*, 1, 103-109, 1984.
- Lopez, F.A., Perez, C., Sainz, E. and Alonso, M., Adsorption of Pb (II) on blast furnace sludge, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 62, 200-206, 1995.
- Lowe, W "The origin and characteristic of toxic wastes with particular reference to the metal industry," *Water Poll.Control*, 280-280, 1970.
- Lucchesi, A. and Mashio, G., Semi-active carbon and aromatics produced from the pyrolysis of scrap tyres, *Conserv. Recyc.*, 6, 85-90, 1983.

- Mac Dougall, H. "waste disposal at a steel plant : treatment of sheet and tin mill wastes," ASCE Proc. Seperate 493, 1954.
- Martin, J.J.Jr, "Chemical treatment of plating waste for removal of heavy metals," USEPA R2-73-044, 1973.
- Maruyama, T., S.A. Hannah and J.M. Cohen, "Removal of heavy metals by physical and chemical treatment process," J. Water Poll. Control Fed., 962-975, 1975.
- Marzal, P., Seco, A. and Gabaldon, C., A cadmium and zinc adsorption onto activated carbon: Influence of temperature, pH and metal/carbon ratio, J. Chem. Technol. Biotechnol. 66, 279-285, 1996.
- Mattson, J.S. and Mark, H.B., Activated carbon: Surface chemistry and adsorption from solution, New York, 1971.
- Mc Donald, C.W. and R.S. Bajwa, "Removal of toxic metal ions from metal finishing wastewater by solvent extraction," Sep. Science, 435-445, 1977.
- Mc Garvey, F. X and S.A. Fisher, " Effluent control in zinc bonderizing process, II. The recycle of dillute chromic acid baths via an Ion Exchange process." Plating 62, 335-339, 1975.
- Mc Kay, D.M. and Roberts, P.V., The dependence of char and carbon yield on lignocellulosesic precursor composition, Carbon, 20, 87-94, 1982a.
- Mc Kay, D.M. and Roberts, P.V., The influnce of pyrolysis conditions on the subsequent gasification of lignocellulosesic chars, Carbon, 20, 105-111, 1982b.
- Mc Kay, G., Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters, CRC Press, Boca Raton, 35-37, 1985.
- Metal Fin. J. 17 "Effluent treatment at B.S.R." 201, 1971.
- Miller, W. "Recovery and reuse of chromates from cooling tower blowdown," Ion Exchange for pollution control CRC Pres, 1979.
- Morrison, W, "Chromium removal from poluting solutions," Ion Exchange technology, 1956.
- Namasivayam, C. and Ranganathan, K., Removal of lead (II) adsorption onto waste iron (III)/chromium (III) hydroxide from aqueous solution and radiator

- manufacturing industry wastewater, *Ind. Eng.Chem. Res.*, 34, 869-873, 1995.
- Namasivayam, C. and Ranganathan, K., Waste Fe (III)/Cr (III) hydroxide as adsorbent for the removal of Cr (VI) from aqueous solution and chromium plating industry wastewater, *Envir. Poll.*, 82, 255-261, 1993.
- Netzer, A., Hughes D.E., Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon, *Water Res.*, 18, p: 927- 933, 1984.
- Okieimen, F.E., Ogbeifun, D.E., Nwala, G.N. and Kumsah, C.A., Binding of cadmium, copper and lead ions by modified cellulosic materials, *Bull. Envir. Toxicol.*, 34, p: 866-870, 1985.
- Olver, J., W. Kreye, R. Roberts and H. Sutton, "Anodizing wastewater treatment and sludge disposal: A total systems desing," *Proceedings of the 3rd Annual Conference on Treatment and Disposal of industrial wastewaters and residues*, Houston. TX, p:94-101, 1978.
- O'Neill, F. "Facing up to pollution," *plating* 57 p:1211-1213, 1970.
- Orhan, Y. and Büyükgüngör, H., The removal of heavy metals by using agricultural wastes, *Water Sci. Technol.*, 28, p: 247-255, 1993.
- Paaanen, A., Lehto, J., Santapakka T. and Morneau, J.P., Sorption of cobalt on activated carbons from aqueous solutions, *seperation Sci. and Technol.*, 32, p: 217-231, 1985.
- Paprowicz, J.T., Activated carbons for phenols removal from wastewaters, *Environ. Technol.*, 11 p: 71-82, 1990.
- Patterson, J.W. and R.A. Minear, "State of the art for the inorganic chemicals industry: Industrial inorganic gases," USEPA, 600/2-74-009c, march, 1975.
- Periasamy, K. and Namasivayam, C., Adsorption of Pb (II) by peanut hull carbon from aqueous solution, *seperation Sci. and Technol.*, 30, p: 2223-2237, 1993.
- Periasamy, K. and Namasivayam, C., Process development for removal and recovery of cadmium from wastewater by a low-cost adsorbent: adsorption rates and equilibrium studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, p: 317-320, 1994.

- Pollard, S.J.T., Fowler, G.D., Sollars, C.J. and Perry, R., Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: A review, the science of the environment, 116, p: 31-52, 1992.
- Rai, D., Sass, B.M. & Moore, D.A., Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide. Inorg. Chem., 26 p: 345-9, 1987.
- Reed, B.E. and Matsumoto, M.R., Modeling Cd (II) adsorption single and binary adsorbent systems, J. Envir. Eng., 119, p: 332-348, 1993.
- Richardson, E.W., E.D. Stobbe and S. Bernstein, "Ion Exchange traps chromates for reuse," Environ. Sci. Technol. 2 p: 1006-1016, 1968.
- Robinson, A. and J. Sum. "Sulfide precipitation of heavy metals," USEPA 60/2-80-139, 1980.
- Robinson D. and H. Weisberg, "An ion Exchange process for recovery of chromate from pigment manufacture," USEPA, 670/2-044, 1974.
- Rodríguez-Reinoso, F., Linares-Solano, A. Molina-Sabio, M. and Lopez-Gonzalez, J. de D., The two stage air-CO₂ activation in the preparation of activated carbons 1. characteristion by gas adsorption, Adv. Sci. Technol., 1, p: 211-222, 1984.
- Rodríguez-Reinoso, F., Lopez-Gonzalez, J. de D. and Berenguer, C., Activated carbons from almond shells I-preparation and chacterisation by nitrogen adsorption, Carbon 20, p: 513-518, 1982.
- Ross, R.D. ed. Industrial waste disposal, 1968.
- Rothstein, S "Five years of ion exchangew," Plating 45 p:835-841, 1958.
- Seco, A., Marzal, P. and Gabaldon, C., Adsorption of heavy metals from aqueous solutions onto activated carbon in single Cu and Ni systems and binary Cu-Ni, Cu-Cd and Cu-Zn systems, J. Chem. Technol. Biotechnol., 68, p: 23-30, 1997.
- Seward, R. "Chromate removal by ion Exchange," Proceedings of the international water conference, Pittsburg, PA. 1977.
- Schuldt, A. and R. Haber, "Chromate and water recovery from a tin plating operation using ion Exchange Technologies," Proceedins of the international water conference, Pittsburg, PA., 1976.

- Scott, M.C. "Sulfide process removes metals, produces disposable sludge," p: 3438, 1979.
- Sharma, D.C. and Foster, C.F., Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat, *Water Res.* p: 1201-1208, 1993.
- Sharma, D.C. and Forster, C.F., Continuous adsorption and desorption of chromium ions by sphagnum moss peat, *process Biochem.*, 30, p: 293-298, 1994.
- Sharma, Y.C., Gupta, G.S., Prasad, G. and Rupainwar, D.C., Use of wollastonite in the removal of Ni (II) from aqueous solutions, *Water, Air and Soil Poll.* 49, p: 69-79, 1990.
- Shink, C.A. "Plating wastes: A simplified approach to treatment," *plating* 55 p: 1302-1305, 1968.
- Silman, H. "The substitution of toxic materials," *plating* 61 p:332-336, 1974.
- Skovronek, H.S. and M.K.Stinson, "Advanced treatment approaches for metal finishing wastewaters, part1 and 2" october-november, 1977.
- Soboroff, D.M., J.Dd. Troyer and A.A. Cochran, "A one step method for recycling waste chromic acid- sulfuric acid etching solutions," paper presented at the 33rd Annual Purdue Industrial waste conference, west lafayette, may, 1978.
- Srivastava, S.K., Pant, N. and Pal, N., Studies on the efficiency of the local fertilizer waste as a low cost adsorbent, *Water Res.*, 21, p: 1389-1394, 1987.
- Srivastava, S.K., Gupta, V.K. and Mohan, D., Removal of lead and chromium by activated slag a blast furnace waste, *J. Envir. Eng.*, 123, p: 461-468, 1997.
- Stone, E.H.F. "Treatment of non-ferrous metal process waste," *metal. Fin. J.* 18 p:280-290, 1972.
- Stoner, L.B. "Waste treatment facilities for jones and laughlin steel corporation, Hennepin Works," *Proceeding of the 26th Industrial Waste Conference Purdue University*, p: 761-765, 1971.
- Teer, E.H. and L.V. Russell, "Heavy metals removal from wood preserving wastewater," paper presented at the 27th Annual Purdue Industrial waste conference, West Lafayette, 1972.
- USEPA, "An investigation of techniques for removal of chromium for electroplating wastes," 12010 EIE 13/71, 1971.

- USEPA, "Development document for effluent limitations guidelines and new source performance standards for the smelting and slag processing segments of the ferroalloy manufacturing point source category," 440/1-74-008-a february, 1974.
- USEPA, "Development document for effluent limitations guidelines and new source performance standards for the major inorganic products segment of the inorganic chemicals manufacturing point source category" 440/1-74-007-march, 1974.
- USEPA, "Development document for effluent limitations guidelines and new source performance standards for the petroleum refining point source category", 440/1-74-014-a, april, 1974.
- USEPA, "Development document for effluent limitations guidelines and new source performance standards for the fabricated and reclaimed rubber segment of the rubber processing point source category," 440/1-74/030a, december, 1974.
- USEPA, "Development document for interim final effluent limitations guidelines and proposed new source performance standards for the significant inorganic products segment of the inorganic chemicals manufacturing point source category," 440/1-75/037, 1975.
- USEPA, "Development document for effluent limitations guidelines and new source performance standards for the oil base solvent wash subcategories of the paint formulating and the ink formulating point source category," Publication 440/1-75-050-a, july, 1975.
- USEPA, "Development document for effluent limitations guidelines and new source performance standards for the major inorganic products segment of the inorganic chemicals manufacturing point source category", 1975.
- USEPA, Development document for existing sources pretreatment standards for the electroplating point source category, 440/1-79-003, 1979.
- USEPA, Treatability studies for the inorganic chemicals manufacturing point source category, 440/1-80/103, July, 1980.

- Werner, H.W. "Treatment of metal finishing wastes by robertshaw controls company," paper presented at the 27th Annual Purdue Industrial waste conference, West Lafayette, 1972.
- Xie, J.Z., Chang, H-L. and Kilbane, J.J., Removal and recovery of metal ions from wastewater using biosorbents and chemically modified biosorbents, *Bioresource Technol.*, 57, p: 127-136, 1996.
- Yacoub, J. and K. Chacey, "Zero discharge chrome recovery system saves energy and recovers valuable resources," paper presented at Annual conference, Water pollution control federation, 1983.
- Yamamoto, D., K. Yabe and O. Abe, "Recovery of chromates from cooling tower blowdown by ion Exchange resins," *Proceedings of the cooling tower institute*, Houston, Tx, 1975.
- Yeats, A.R. "Ion Exchange selectively removes heavy metals from mixed plating wastes," paper presented at the 32nd Annual Purdue Industrial waste conference, west lafayette, 1977.
- Yoronis, D. "Metal finishing waste treatment: comparative economics" *Plating* 55 p: 1071-1074, 1968.
- Zievers, J.F., R.A. Crain and F.G. Barclay, "Waste treatment in metal finishing: U.S. and European Practises" *Plating* 55, p: 1171-1179, 1968.
- Zouboulis A.I. and Kydros K.A., use of red mud for toxic metals removal: The case of nichel, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 58, p: 95-101, 1993.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Kocaeli'nin İzmit ilçesinde doğan Tuncay ÖZKAN, ilkokulu Kazım Karabekir İlköğretim Okulu'nda, orta okulu Düzce Atatürk Ortaokulu'nda ve lise öğrenimini Düzce Anadolu Öğretmen Lisesi'nde tamamladı. 19 Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nden 2001 yılında mezun oldu. 2001 yılında GYTE Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı.