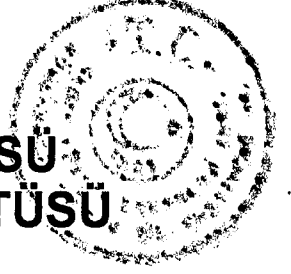


**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**FINDIK KABUKLARINDAN ÜRETİLEN AKTİF
KARBON İLE METAL KAPLAMA
ATIKSULARINDAN BAKIR ADSORPSİYONU**

**TOPEL GÜL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

109945

**TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr. Mehmet KOBYA**

**GEBZE
2001**

.....Topel Gül.....'ın tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik
ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05/08/2001..... tarih ve
.....2001/1/17..... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından
.....Gevre Mühendisliği..... Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi
olarak kabul edilmiştir.



JÜRI

ÜYE
(Tez Danışmanı)

: Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBAY

ÜYE

: Prof. Dr. Mahmut DAYRANOĞLU

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Yılmaz YILDIRIM

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.....20.08.2001..... tarih ve 2001/1/22..... sayılı kararı.



ÖZET

Bu çalışmada, fındık kabuklarından üretilen granül aktif karbon (FGAC) kullanılarak sulu çözeltilerden ve atık sulardan bakır , kesikli sistem ve sabit yatak karbon kolonuyla giderilmiştir.

Kesikli sistemlerde; başlangıç bakır konsantrasyonlarında çözeltilerdeki bakır ile FGAC arasındaki sistemin yaklaşık 450 dak.'da dengeye geldiği belirlenmiştir. pH artışına bağlı olarak adsorbent dozajı arttıkça adsorplanan bakır miktarının arttığı görülmüştür. Sıcaklık ve pH'nın bakırın giderimi adsorpsiyon dengesi incelenmiştir. pH arttıkça adsorplanan bakır miktarının azaldığı, sıcaklık artışında ise adsorplanan bakır miktarının arttığı görülmüştür. Ayrıca pH'nın ve T 'nin Langmuir , Freundlich ve Temkin izotermi üzerine etkileri incelenmiş ve en iyi Langmuir izoterminde uyduğu görülmüştür. 25 ve 45 °C deki sıcaklık aralığında adsorpsiyon ekzotermiktir. Entalpi değeri ise -13.68 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Kolon çalışmasında ise adsorpsiyon breakthrough davranışları üzerine reçine yüksekliği ve atıksu akış hızı etkileri incelenmiştir. Sistem tüm kolon yüksekliklerinde reçine miktarının bakır adsorplama kapasitesine bağlı olarak yaklaşık 75 dak.'da dengeye gelmektedir. Kolon yüksekliği (h) ve akış hızı (Q) ile kinetik model hız sabiti arasındaki ilişki şu şekildedir;

$$k_1=4.4465-0.2293(h) \quad (r^2=0.995)$$

$$k_1= -6.73*10^{-4}-1,46*10^{-4}(Q) \quad (r^2=0.989)$$

Bundan başka 1 N HCl ile rejenerasyon yapılmış ve ilk on dakikada bakırın büyük çoğunluğu geri kazanılmıştır. Bakır adsorpsiyon kinetiği üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisi Lagergren ampirik kinetik modeli, yalancı ikinci dereceden kinetik yaklaşım modeli ve Elovich modeline göre analiz edilmiş ve en iyi yalancı ikinci mertebeden yaklaşım modeline uyduğu görülmüştür.

SUMMARY

In this study, copper as a heavy metal were removed from aqueous solutions and industrial wastewater using batch system and fixed bed carbon column by means of granular activated carbon produced from hazelnut shells (FGAC).

In batch systems, it was seen that the system came to equilibrium at about 450 minutes behaviour of initial copper concentrations with hazelnut shells granular active carbon (FGAC). It was observed that while pH increases with increasing adsorbent dosage, copper adsorption increases. It also was investigated the effect of pH and T on the removal of copper adsorption equilibrium, it was found that if the pH increases between 3 to 5 the adsorbed copper amount decreases and if the temperature increases between 25 to 45 °C the adsorbed copper amount increases. pH and T data were analysed and conformance to Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms were checked. The results of data from all of the variables were conformed to Langmuir isotherm. Moreover it was seen that copper adsorption is exothermic and enthalpy value was found as -13.68 kJ/mol .

In the column experiment, the effect of carbon height and flow rate were analysed according to adsorption breakthrough behaviours. It was observed that the system in all carbon height with copper adsorption capacity came to equilibrium at 75 min. The mathematical relation between column height with velocity constant k_1 of kinetic model was given by;

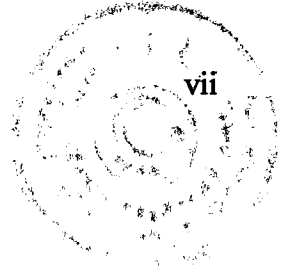
$$k_1 = 4.4465 - 0.2293 (h) \quad (r^2 = 0.995)$$

$$k_1 = -6.73 \cdot 10^{-4} - 1.46 \cdot 10^{-4} (Q) \quad (r^2 = 0.989)$$

Moreover, regeneration was performed to gain the copper by using 1 N HCl as a regenerant, and, great amount of copper was gained again at the beginning of the regeneration

Finally, it was analysed that copper adsorption kinetic on initial copper concentration influence according to Lagergren kinetic model, Elovich kinetic model and Pseudo second order kinetic model. The result of data was conformed to pseudo 2nd kinetic model.





TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın bütün aşamalarında her türlü desteği veren ve bana yön gösteren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA'ya,

Bize rahat ve huzurlu bir çalışma ortamı sağlayan ve bilim adına yaptığımız bütün çalışmaları destekleyen, Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU' ya,

Tüm tez çalışmam boyunca Atomik Absorpsiyon cihazında bakır konsantrasyonlarını tayin etmeme yardım eden değerli Yrd. Doç. Dr. M. Salim ÖNCEL' e, ve Asistanı Mahir İNCE'ye, daha önceki tez çalışmasından faydalandığım Arş. Gör. Halis ŞİMŞEK'e ve diğer Çevre Mühendisliği Bölümü Hocalarımıza, Asistan ve Araştırma Görevlisi arkadaşlara,

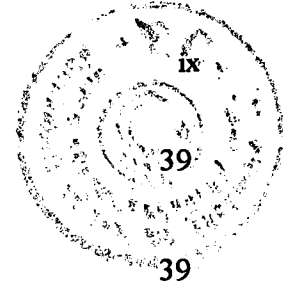
Sınırsız destek ve fedakarlığından dolayı eşim Hatice GÜL'e, bütün öğrenim hayatım boyunca maddi, manevi desteğini esirgemeyen aileme, en içten minnet ve şükran duygularıyla teşekkür ederim.

Topel GÜL

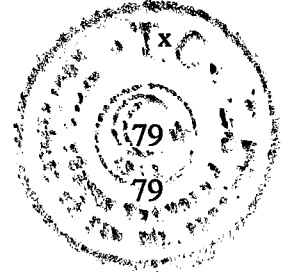
İÇİNDEKİLER DİZİNİ



ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Endüstriyel Kirleticileri	2
1.1.1. İnorganik Kirleticiler	4
1.2. Ağır Metal Kirliliği ve Etkileri	5
1.3. Metal Kaplama Proses Atıksuları	7
1.4. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	8
2. ATIKSULARDAKİ BAKIR KONSANTRASYONLARI VE ARITIMI	9
2.1. Bakır Arıtım Teknolojileri	11
2.1.1 Çöktürme İle Bakır Giderimi	12
2.1.2 Buharlaştırma İle Bakır Geri Kazanımı	23
2.1.3 İyon Değiştirme İle Bakır Giderimi	24
2.1.4 Elektrolitik Olarak Bakır Geri Kazanımı	26
2.1.5. Diğer Bakır Giderim Prosesleri	28
3. ADSORPSİYON	31
3.1. Adsorpsiyonun Teorisi	32
3.2. Adsorpsiyonun Mekanizması Konusundaki Modeller	35
3.3. Adsorpsiyonun Tipleri	37
3.3.1. Değişim adsorpsiyonu	37
3.3.2. Fiziksel Adsorpsiyon	38
3.3.3. Kimyasal Adsorpsiyon	38
3.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	39



3.4.1. Adsorbentin Yüzey Alanı	
3.4.2 Adsorbentin Partikül Boyutu	39
3.4.3 Adsorbe Olan Maddenin(Adsorbat) Molekülünün Büyüklüğü	40
3.4.4. Adsorbatın Çözünürlüğü	40
3.4.5. Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri	41
3.4.6. Adsorpsiyon Sıcaklığı	41
3.4.7. Karıştırma Hızı	43
3.5. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	44
3.5.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	45
3.5.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	46
3.5.4. Temkin İzotermi	48
3.6. Adsorpsiyon Kinetiği	49
3.7. Ağır Metallerin Adsorpsiyonunda Kullanılan Düşük Maliyetli Adsorbentler	50
3.7.1. Adsorbent Olarak Kullanılan Endüstriyel Kaynaklı Proses Atıkları	51
3.7.2. Adsorbent Olarak Kullanılan Tarımsal Atıklar	53
3.7.3. Adsorbent Olarak Kullanılan Diğer Atıklar	55
3.8. Granül Aktif Karbonların Özellikleri ve Üretimi	61
3.8.1. Aktif Karbonun özellikleri	61
3.8.2. Tarımsal Atıklardan Aktif Karbon üretimi	63
3.8.3. Karbonizasyon ve aktivasyon	64
3.9. Tarımsal atıklar ve bu atıklardan elde edilen karbonlu adsorbentler	66
4. MATERYAL VE METOD	74
4.1. Materyal	74
4.1.2. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Fındık Kabuklarının Özellikleri	74
4.1.3. Kullanılan Çözeltiler	75
4.2. Metod	76
4.2.1 Granül Aktif Karbon Üretim Metodu	76
4.2.2. Kesikli Adsorpsiyon deneyleri	77
4.2.3. Bakır Adsorpsiyon Kolon Çalışmaları	77

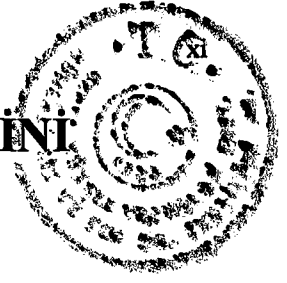


4.2.4 Çözeltilerde Bakır Analizi

4.2.5. Deneysel Sonuçların Analizi

5.TARTIŞMA VE SONUÇ	81
5.1. Bakır Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Cu^{2+} Konsantrasyonunun Etkisi	81
5.2. Farklı pH 'larda Cu^{2+} Giderimi Üzerine Adsorbent Dozajının Etkisi	82
5.3. Bakır İyonu Giderimi Adsorpsiyon Dengesi	83
5.3.1. Adsorpsiyon Dengesi Üzerine pH 'nın Etkisi	83
5.3.2. Adsorpsiyon Dengesi Üzerine Sıcaklığın Etkisi	86
5.4. Bakır Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Başlangıç Bakır Konsantrasyonunun Etkisi	90
5.5. Sabit Yatak Adsorpsiyon Kolon Davranışı ve Analizi	93
5.5.1. Metal Kaplama Atıksularından Sabit Yatak Adsorpsiyon Kolon sistemiyle Bakır Giderimi	97
5.5.1.1. Bakır Giderimi Üzerine Adsorpsiyon Kolon Yüksekliğinin Etkisi	100
5.5.1.2. Bakır Giderimi Üzerine Akış Hızının Etkisi	103
5.5.1.3. Adsorpsiyon Kolonunda Adsorplanan Bakırın Rejenerasyonu	105
6. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME	106
7. ÖNERİLER	108
KAYNAKLAR	109
ÖZGEÇMİŞ	124

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ



		<u>Birim</u>
a_F :	Freundlich izoterm sabiti	[-]
a_L :	Langmuir izoterm sabiti	[dm ³ /mg]
a_T :	Temkin izoterm(Toth) sabiti	[dm ³ /g]
C_e :	Çözeltiden adsorplanan bakır denge konsantrasyonu	[mg/l]
C_o :	Başlangıç bakır iyonu konsantrasyonu	[mg]
EPA:	Çevre Koruma Ajansı	[-]
İSKİ:	İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi	[-]
K_F :	Langmuir izoterm sabiti	[mg/g]
K_L :	Adsorpsiyonun net entalpi değeri ile ilgili (Langmuir) sabiti	[mg ⁻¹]
K_T :	Temkin izoterm sabiti	[-]
k_a :	Adsorpsiyon hız sabiti	[dak ⁻¹]
k_d :	Desorpsiyon hız sabiti	[dak ⁻¹]
k_1 :	Kinetik Kolon Modeli hız sabiti	[dak ⁻¹]
m :	Çözeltideki adsorbent miktarı	[mg]
q_e :	Dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan bakır konsantrasyonu	[mg/g]
R	Uluslararası Gaz sabiti	[J/mol °K]
T :	Sıcaklık	[°K veya °C]
X_o :	Katı fazdaki denge konsantrasyonu	[mg/l]
V :	Çözelti hacmi	[ml]
V_T :	Kolondan geçen sıvı hacmi	[ml]
w_R :	Adsorbent miktarı	[g]
Z_s :	Adsorpsiyonun gerçekleştiği bölgenin yüksekliği	[cm]
Z :	Kolon yüksekliği	[cm]

Greek Harfleri:

ω : Karıştırma hızı

θ : Adsorbentin yüzey kesri

ΔH° : Adsorbentin entalpi değişimi

ΔS° : Adsorpsiyonun entropi değişimi

ΔG° : Gibbs serbest enerji değişimi



[kj/mol]

[kj/°Kmol]

[kj/mol]

ŞEKİLLER DİZİNİ

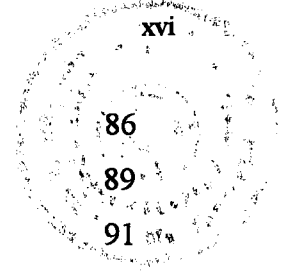
Şekil	Sayfa
2.1. Reaktör sistemlerinin, temizleyicilerin ve fitrelerin sermaye fiyatları (1973).	22
2.2. İyon Değişimi İle Mineralizasyon Maliyeti	25
3.1. Üçüncül Arıtma tesisinin Akım şeması(EPA, 1973)	31
3.2. Fizikokimyasal Arıtıma Ait Akım Şeması(EPA, 1973)	32
3.3. Adsorbent İçerisinde ve Yüzeyinde Gözenek(Por) ve Film Difüzyonu	34
4.1. Bakır Adsorpsiyon Kolon Deneylerine Ait Deney Düzeneği	78
4.2. Bakır Konsantrasyonu-Absoorbans İlişisini Gösteren Standart Doğru	79
5.1. Cu^{2+} Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Cu^{2+} Konsantrasyonu Etkisi	81
5.2. Farklı pH 'larda Cu^{2+} Giderimi Üzerine Adsorbent Dozajının Etkisi	82
5.3. Bakır Adsorpsiyon Dengesi Üzerine pH 'nın Etkisi	84
5.4. Farklı pH 'larda Langmuir İzoterminin Analizi	84
5.5. Farklı pH 'larda Freundlich İzoterminin Analizi	85
5.6. Farklı pH 'larda Temkin İzoterminin Analizi	85
5.7. Farklı Sıcaklıklarda Bakır Adsorpsiyonunun Değişimi	87
5.8. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Verilerin Langmuir İzotermine Göre Analizi	87
5.9. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Verilerin Freundlich İzotermine Göre Analizi	88
5.10. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Verilerin Temkin İzotermine Göre Analizi	88
5.11. Langmuir Sabiti(K_L) ile ($1/T$) Arasındaki İlişki	90
5.12. Bakır Analizinin Lagregren kinetik Modeline Göre Analizi	91
5.13. Bakır Analizinin Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modeline Göre Analizi	92
5.14. Bakır Analizinin Elovich Kinetik Modeline Göre Analizi	92

5.15. Bir Sabit Yatak İyon Değiştirici Kolonda Sıvı ve Katı Faz Konsantrasyonları	94
5.16. Bir Sabit Yatak İyon Değiştirici Kolonda Tipik bir Breakthrough Eğrisinin Özellikleri	95
5.17. Bakır Kaplama İşlemi Durulama Banyosu Atıksularının Aktif Karbon Kolon Adsorpsiyonu ile Bakır Giderimi	98
5.18. Bakır Kaplama İşlemi Durulama Banyosu Atıksularının Aktif Karbon Kolon Adsorpsiyonu ile Bakır Giderimi	98
5.19. Bakır Kaplama İşlemi Durulama Banyosu Atıksularının Aktif Karbon Kolon Adsorpsiyonu ile Nikel Giderimi	99
5.20. Farklı Adsorpsiyon Yatak Yüksekliklerinde Bakır Giderimi	101
5.21. Farklı Kolon Aktif Karbon Yüksekliklerinde ; $\ln[(C_0/C_t)-1]$ - V_T arasındaki İlişki	101
5.22. Kolon Yüksekliği ile Hız Sabiti Arasındaki İlişki	102
5.23. Farklı Akış Hızlarında Bakır Giderimi	103
5.24. Farklı Akış Hızlarında $\ln(C_0/C_t-1)$ ile V_T Arasındaki İlişki	104
5.25. Kinetik Model Hız Sabiti (k_1) ile Q Arasındaki İlişki	104
5.26. Adsorpsiyon Kolonunda Adsorplanan Bakırın Rejenerasyonu	105

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Kıtaİçi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri	3
1.2. Endüstriyel Atıkların Tipik Özellikleri	4
1.3. SKKY ve çeşitli Kuruluş ve ülkeler tarafından Kullanılan Su Kalite Standartları	6
2.1. Endüstriyel Atıksulardaki Bakır Konsantrasyonları	10
2.2. Birincil ve İkincil Bakır Üretiminden Oluşan Atıksuların Özellikleri	11
2.3. Bakır Çöktürmeleri Üzerine Arıtım pH 'sının Etkisi	13
2.4. Kaplama Tesis Çıkış Bakır Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması	14
2.5. Bakırsülfat Üretim Atıksularının Arıtılabilirlik Sonuçları	14
2.6. Çöktürme Arıtımından Sonra Atık Bakır Konsantrasyonlarının Özeti	15
2.7. Elektrokaplama Endüstrisinde Çöktürme Arıtım Sonuçları	15
2.8. Bakır İçeren Suyun Arıtımı	17
2.9. Bakır Kaplama Atıksularının Çöktürülmesi İçin Minimum Çözünür bakır Konsantrasyonu ve Optimum pH	18
2.10. Elektrokaplama Durulama Sularında Bakır Arıtım Sonuçları	19
2.11. Bakırın Kireçe Karşı, Kireç İlaveli Sodyum Sülfitle Arıtımın Karşılaştırılması	21
2.12. Bakır İçeren atıksuların çöktürülerek Arıtımı İşleminin Sermaye Maliyetleri	23
2.13. Elektrokaplama sanayii için genel arıtma maliyetleri	23
2.14. Bakır ve Siyanürün Kesikli Elektrolizle Giderimi	27
2.15. Kaplama Atık Sularının Elektroliz	27
3.1. Lignin ve Tanin İçeren Materyeller İçin Adsorpsiyon Kapasiteleri	73
4.1. Türkiyede üretilen fındığın yıllara göre dağılımı	74
4.2. Kullanılan Ham Fındık Kabuklarının Özellikleri	75
4.3. Kolon Çalışmalarında Kullanılan Atıksuyun Özellikleri	78
4.4. Deneyisel Verilerin Analizinde Kullanılan Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri	80
5.1. Farklı pH 'larda Cu^{2+} Giderimi Adsorbent Dozajı Arasındaki İlişki	82

5.2.	Farklı pH 'larda Hesaplanan İzoterm Sabitleri	86
5.3.	Farklı Sıcaklıklarda Hesaplanan İzoterm Sabitleri	89
5.4.	Bakır Adsorpsiyonu Kinetik Model Analiz Sonuçları	91
5.5.	Farklı Kolon Aktif Karbon Yüksekliklerinde Kinetik Yaklaşım Model Sabitleri	102
5.6.	Farklı Akış Hızlarında Hesaplanan Kinetik Hız Model Sabitleri	103





1. GİRİŞ

Su yaşamın en temel ihtiyaçlarından biridir. Suyun amaçlanan kullanıma yeterli bir miktarda olmasının yanısıra, bu kullanıma uygun kalitede olması da önemlidir. Uygarlıkların tarihi, bir açıdan da insan topluluklarının suya ilişkin bu iki temel sorunu çözme konusundaki becerilerinin tarihidir. Uygun miktar ve kalitede suyu bulabildiği yerde yaşayan, yitirdiğinde de yenisini bulabildiği yere göç eden ilk insan topluluklarından bu yana insanlık oldukça uzun bir yol almıştır. İlk uygarlıklarda daha çok sulama ve taşkın önleme sistemleri ile suyun miktarını kontrol etmeğe yönelik çalışmalar göze çarpmaktadır. Su kalitesi konusunda ise özellikle 19. yüzyılın ortalarında temel bilimlerdeki ilerlemeler, su kalitesinin kantitatif olarak tanımlanabilmesini mümkün kılmıştır. Su kalitesinin tanımlanması ise, su kalitesine yapılan bütün mühendislik müdahalelerine (nokta kirlilik kaynaklarının arıtımından, akarsu, deniz, yer altı suyu gibi su kaynaklarının kalite yönetimine kadar) mantıklı olarak önceldir. Bugünkü modern Çevre Mühendisliği disiplininin suya ilişkin görevi, halihazır kalitenin uygun parametreler cinsinden belirlenmesi ve su kaynaklarındaki yararlı kullanımların tanımlandığı kalitenin elde edilmesi veya korunması için optimum mühendislik çözümlerinin tasarımı ve gerçekleştirilmesi olarak özetlenebilir.

Su kalitesi; su içindeki safsızlıklardan (H_2O dışındaki bir veya birkaçının), ileri gelen veya etkilenen bir niteliğinin uygun birimler cinsinden kantitatif olarak ifade edilmesidir. Suyun kalitesini tanımlayan bu unsurlar su kalite parametreleri olarak adlandırılır. Bunların sayısı oldukça fazla olup, her kimyasal madde sulara 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, katı maddeler, iletkenlik, çözünmüş oksijen, vd.)

Kimyasal parametreler: Alkalinite, pH, ağır metaller(Zn, Cd, Ni, Pb, As, vd.), anyonlar, organikler(fenol bileşikleri, pestisitler, KOI, BOI, yağlar, vd).

Radyoaktif parametreler: Radyoaktif ışınlar, radyoaktif elementler, vd.

Mikrobiyolojik parametreler: mantarlar, bakteriler, algler, sularda yaşayan diğer canlılar, vd. tanımlanmaktadır. Suların, atıksuların ve arıtılmış suların kalitesi, kalite parametreleri cinsinden tanımlanır. Ayrıca, çeşitli yararlı kullanımlar için uygun su kaliteleri, ve atıksuların alıcı su ortamlarına veya kanalizasyon şebekelerine deşarj edilebilmesi için sahip olmaları gereken asgari kalite özellikleri de parametreler cinsinden tanımlanır.

Ülkemizde halihazırda su kaynaklarının sınıflandırılması *esasen Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği*(SKKY) 'nin Kıtaçi Yüzeysel Suların Sınıflandırılması ilkeleri çerçevesinde yapılmaktadır. Buna göre, kıtaçi yüzeysel sular dört sınıfa ayrılmaktadır. Bu değerlendirmeye göre, birinci sınıf sular dezenfeksiyonu, ikinci sınıf sular tipik bir içme suyu arıtımını takiben içme suyu amaçlı kullanılabilir sular olarak nitelendirilmektedir. Tablo 1.1 'de SKKY 'de yer alan kıtaçi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri gösterilmiştir(SKKY, 1988). Bu Tablodan da anlaşılacağı gibi kıta içi su kaynaklarında maksimum µg/l seviyelerinde ağır metal konsantrasyonlarına müsaade edilmektedir.

1. 1. Endüstriyel Kirleticiler

Suda çözünmeyen atıklar doğal su sistemleri için potansiyel bir tehlike arz ederler. Bu atıklar sistemdeki farklı yaşam formlarına direk toksik etki yapan maddeler ve mikrobiyal faaliyetler ile yükseltgenerek ortamdaki oksijenin tükenmesine sebep olan organik maddeleri de içerebilmektedirler. Bu atıkların arıtımı fevkalade önemlidir.

Endüstriyel üretim proseslerinde ısı transferi ve sirkülasyon işlemlerinde kullanılan sulardan ziyade üretim işlemlerinden kaynaklanan suların dikkate alınması gerekir. Proses üretim işlemlerinden kaynaklanan suların birçoğu kirlenmiş olduğundan bu atıksuların bir arıtım işleminden geçirilmesi gerekecektir. Farklı endüstrilerden kaynaklanan atıksuların kirlilik bileşenleri Tablo 1.2' de verilmiştir(McKay, 1995). Bu proseslerden birçok farklı kompleks kimyasal kirleticilerin yoğun bir şekilde oluştuğu görülmektedir. Organik ve inorganik kirleticilerin hiçbir zaman biyolojik sistemler üzerine etkilerinin olmayacağı tartışılmamaktadır. Endüstriyel üretimden açığa çıkan organik ve inorganik kirleticilerin

etkisini doğrudan gözleyemeyebiliriz. Çünkü bu etkiler çoğu kez kompleks davranış sergileyebilir.

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

Su Kalite Parametreleri	Su Kalite Sınıfları			
	I	II	III	IV
Fiziksel ve İnorganik Kimyasal parametreler				
• Sıcaklık(°C)	25	25	30	>30
• pH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.0-9.0	6-9 dışında
• Çözünmüş oksijen, mgO ₂ /l(a)	8	6	3	<3
• Oksijen doygunluğu,(%) (a)	90	70	40	<40
• Klorür iyonu, (mg/l)	25	200	400(b)	>400
• Sülfat iyonu, (mg/l)	200	200	400	>400
• Amonyum azotu, (mg/l)	0.2(c)	1(c)	2(c)	>2(c)
• Nitrit azotu, (mg /l)	0.002	0.01	0.05	>0.05
• Nitrat azotu(mg/l)	5	10	20	>20
• Toplam fosfor,(mg/l)	0.02	0.16	0.65	>0.65
• Toplam çözünmüş madde(mg/l)	500	1500	5000	5000
Organik Parametreler				
• KOI	25	50	70	>70
• BOI	4	8	20	>20
• Organik karbon	5	8	12	>12
• Toplam kjeldahl azotu	0.5	1.5	5	>5
• Emülsüfiye yağ ve gres	0.02	0.3	0.5	>0.5
• Metilen mavisi aktif maddeleri	0.05	0.2	1	>1.5
• Fenolik maddeler	0.002	0.01	0.1	>0.1
• Toplam pestisit	0.001	0.01	0.1	>0.1
İnorganik Kirlenme Parametreleri(d)				
• Cıva (µg/l)	0.1	0.5	2	<2
• Kadmiyum (µg/l)	3	5	10	>10
• Kurşun (µg/l)	10	20	50	>50
• Arsenik (µg/l)	20	50	100	>100
• Bakır (µg/l)	20	50	200	>200
• Krom (Toplam) (µg/l)	Çok az	20	50	>50
• Krom (Cr ⁺⁶)(µg/l)	Çok az			
• Kobalt (µg/l)	10	20	200	>200
• Nikel (µg/l)	20	50	200	>200
• Çinko (µg/l)	200	500	2000	>2000
• Siyanür (µg/l)	10	50	100	>100
• Florür (µg/l)	1000	1500	2000	>2000
• Serbest klor (µg/l)	10	10	50	>50
• Sülfür (µg/l)	2	2	10	>10
• Demir (µg/l)	300	1000	5000	>5000
• Mangan (µg/l)	100	500	3000	>3000
• Bor (µg/l)	1000(e)	1000(e)	1000(e)	>1000
• Selenyum (µg/l)	10	10	20	>20
• Baryum (µg/l)	1000	2000	2000	>2000
• Alüminyum (µg/l)	0.3	0.3	1	>1

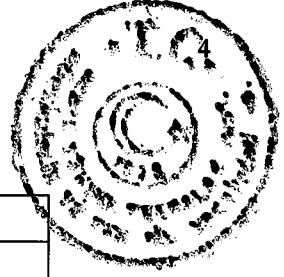
(a) Konsantrasyon ve doygunluk yüzdesi parametrelerinden sadece birisinin sağlanması yeterlidir.

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

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

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

(e) Bora karşı hassas bitkilerin sulanmasında kriteri 300 µg/l'ye kadar düşürmek gerekebilir.



Tablo 1.2. Endüstriyel Atıkların Tipik Özellikleri

Kaynak	BOI	KOI
Viskos prosesler	-	3,500
Süt işleme prosesleri	800	1,400
Meyve Suyu üretimi	540	-
Kimyasal madde üretim	15,000	8,000
Kok üretimi	-	2,700

1.1.1. İnorganik Kirleticiler

Doğal inorganik kirleticiler çoğunlukla suda sertliğe sebep olan metal tuzlarıdır. Su dağıtım boruları ve depolarında önemli problemlere yol açarlar. Bazı metallerin nitrat ve fosfat tuzları deşarj edildikleri su kaynaklarında ötrifikasyona yol açan besi maddelerini(C, N ve P) içermektedir. Su ekosistemleri pH değişikliklerine oldukça duyarlı olup asit veya alkali bileşiklerin girişi ekolojik döngüyü sekteye uğratmaktadır Sonuç olarak sudaki yaşam değişikliğin derecesine bağlı olarak bir değişim gösterecek veya yok olacaktır.

Güç santralleri deşarj edildikleri ortamda termal su kirliliği olarak adlandırılan bir probleme yol açarlar. Bundan dolayı, soğuk sularda sıcak sulardan daha fazla çözünmüş oksijen olduğundan, balıklar nehirlerin derinliklerine veya termal kirliliğin etkilemediği bölgelere doğru göç edeceklerdir. Hidroelektrik santralleri ana çıkış suyu özellikle önemli bir problemdir. Sıcak su bir ırmaktan oksijen kaybını hızlandıracaktır. Bu kayıp ırmağın ölümüdür. Askıdaki katılar silt problemine sebep olur. Katılar balıkların yumurtlama bölgelerini örtecekler bu yüzden de balık nüfusu azalacaktır. Süspanse katılar fotosenteze müdahale eder ve su altındaki ışık şiddetini azaltır.

Radyoaktif atıklar problemin farklı bir çeşididir. Aynı zamanda nehir ortamında açıkça görülebilir değişiklik yapmaksızın su ortamına direkt olarak etki edecektir. Balıklar radyoaktif izotopları bünyelerinde biriktirirler. Bünyelerinde radyoaktif kirleticiler birikmiş olan balıklar insanlar tarafından tüketilmektedir.



Sularda en büyük etkiye sahip kirleticilerden bir diğeri ağır metallerdir. Düşük konsantrasyonlarda sularda veya atıksularda bulunan ağır metaller doğrudan veya dolaylı olarak suda yaşayan canlıları ve çevreyi etkilemektedir. Birçok endüstriyel işlemlerden kaynaklanan atıksularda ağır metaller önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Dünyada ve Ülkemizde mevcut olan ilgili atıksu deşarj ve içme-kullanma sularında bazı sınırlamalara gidilmiştir.

1.2. Ağır Metal Kirliliği ve Etkileri

Metallerin çevre mühendisliğinde yaşamsal önemi bir çoğunun insanlar, su canlıları ve diğer canlılar için toksik özellikte olmalarından ileri gelmektedir. Bazıları, biyolojik enzimlerin aktif yerlerinde bulunduklarından bütün canlıların gelişimleri için çok küçük miktarlarda ihtiyaç duydukları “*Mikrobesleyiciler*” olmalarına karşılık, gayet düşük konsantrasyonlardan itibaren zehirli etki gösterebildikleri için metaller içme sularında, doğal su hayatının korunmak istendiği yerlerde ve biyolojik arıtma tesislerinde titizlikle izlenmeleri gereken kalite bileşenleridir.

Ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemleri kirletme etkileri insan sağlığında tehlikeye sokmaktadır. Buna rağmen bu elementler endüstride kullanılmakta ve endüstriyel atıklardan belli bir miktar besin zincirine girmektedir. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atıksuların ağır metal içerikleri, çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir.

Ağır metal iyonu içeren atık suların arıtılması genelde işletmenin kapasitesine, atıksuyun debisine ve özelliklerine, işletmedeki arıtma tesisi ve kullanılan yöntem ve malzemeye bağlı olmakla beraber temelde metal iyonun kimyasal olarak çöktürülmesine dayanır. Ekonomik ve pratik olmayan bu yöntemler atık sudaki aşırı metal kirliliğini kabul edilebilir seviyelere azaltabilmek için kullanılır. Ancak, endüstriyel atıksuların içerdikleri metallerin ekonomik olarak geri kazanılması kullanımda bu metaller için ikincil bir kaynak oluşturabilir

Tablo 1.3. SKKY ve çeşitli Kuruluş ve ülkeler tarafından Kullanılan Su Kalite Standartları(Liu, *et al.*, 1997; Kiely, 1998, Orhon vd., 1996, Sawyer and McCarty, 1978).

Ağır metal	SKKY	EU	Kanada	EPA	A 115	US
Arsenik, mg/l	3	0.05	0.05	0.05	0.5	0.01
Toplam kurşun, mg/l	3	0.05	0.05	0.05	5	0.05
Toplam kadmiyum, mg/l	2	0.005	0.005	0.01	1	0.01
Toplam krom, mg/l	5	0.05	-	0.05	0.5	0.05
Krom (VI), mg/l	-	-	-	-	1	-
Toplam kobalt, mg/l	-	-	-	0.8	0.2	-
Toplam civa, mg/l	0.2	0.001	0.001	0.002	1	-
Toplam bakır, mg/l	2	0.1	<1	-	2	1
Toplam nikel, mg/l	5	0.05	-	-	1	-
Toplam çinko, mg/l	10	0.1	<5	-	5	5
Toplam demir, mg/l	-	0.2	<0.3	15	-	-
Toplam mangan, mg/l	-	0.05	<0.05	5	-	-
Toplam alüminyum, mg/l	-	0.2	-	5	5	-
Toplam antimon, mg/l	-	10	-	-	-	-
Toplam gümüş, mg/l	5	-	-	0.05	1	0.05
Kalay	5	-	-	0.02	0.1	-
Toplam selenyum, mg/l	-	10	0.01	0.01	1	0.01

EPA: Pretreatment Facility Inspection No. CT-901589-01-0, 1988(İçme suyu standartları).

EU: EU İçme suyu standartları

US: US. Public Health Drinking Water Standarts(1962).

SKKY: Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde

A 115: Einleiten von nicht haecuslichem Abwasser in eine öffentliche Abwasseranlage. ATV, 1994.

Ülkemizde geçerli olan SKKY 'de kıta içi su kaynakları ve endüstriyel faaliyet atıksuları için getirilmiş olan ağır metal konsantrasyonlarındaki sınırlamaların yanısıra, dünyada

birçok ülkede ve çevre kirliliği konusunda sözsahipi kuruluşlarının getirmiş olduğu sınırlamalar mevcut olup, bu değerler Tablo 1.3 'de verilmiştir. Bu tablodanda görülebileceği gibi akut ve kronik toksisitesi günümüzde tespit edilen ağır metallerin ancak çok düşük konsantrasyon değerlerine müsaade edilebildiği görülmektedir.

1.3. Metal Kaplama Proses Atıksuları

Metal yüzeyini işleyen ve genel anlamda '*kaplama endüstrisi*' olarak adlandırılan endüstri dalı işlenecek metalin cinsine, şekline ve kullanım amacına bağlı olarak çok çeşitli işlemleri içermektedir. Kaplama endüstrisi proseslerini genel olarak üç ana grupta toplamak mümkündür. Bu prosesler sırasıyla; temizleme ve ara kaplama prosesleri, boyama prosesleri ve metal kaplama prosesleridir.

Bu proseslerin başlıca ünitelerini ise metal yüzeyini temizleme banyoları, metal kaplama banyoları ile hemen her işlemten sonra yer alan durultma tankları oluşturmaktadır. Temizleme ve kaplama banyolarında uygulanan proses cinsine göre çok çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Örneğin; asitler, alkoller, ağır metal tuzları, siyanürler, organik çözücüler gibi. Banyolarda işlem gören malzeme bir banyodan diğerine geçerken bir miktar banyo çözeltisinde beraberinde sürükler ki buna *sürüklenme kaybı* denilmektedir.

Metal yüzeyini işleme endüstrileri atıksularındaki kirletici madde konsantrasyonu doğrudan doğruya proses sularının durulama banyolarına karışma miktarına bağlıdır. Bu arada meydana gelen çeşitli sızıntı ve taşmalar da kirlilik yükünde önemli rol tutarlar. Durulama banyo suyu deşarjları kesikli ve sürekli olarak doğrudan atıksu kanalına akar. Metal kaplama endüstrisi atıksularının yarattığı kirlilik genellikle ağır metaller(Al, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg ve Pb), siyanür, pH değişimleri, yağlar ve fosfatlardan kaynaklanmaktadır. Bu atıksularda esas problem oluşturan ağır metaller ve siyanürlerdir. Diğer atıksu kirleticileri daha basit arıtma işlemleri ile giderilirken bu kirleticiler için ayrı ayrı arıtma yöntemleri kullanılmaktadır.

Metal kaplama ve işleme sanayi atıksularından ortaya çıkan en önemli ağır metallerden biri de bakırdır. Bu metal atıksulardan arıtmadan deşarj edilirse canlılar üzerinde önemli akut ve kronik etkilere neden olabilmektedir. Bundan dolayıdır ki atıksularında bakır konsantrasyonları deşarj standartlarıyla sınırlandırılmıştır.

1.4. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı; metal kaplama ve işleme sanayi atıksularından ortaya çıkan ve canlılar üzerinde önemli akut ve kronik etkilere neden olan en önemli kirleticilerden biri olan bakırın giderimidir.

Düşük maliyetli adsorbentlerin öneminin ön plana çıktığı günümüzde, tarımsal atıklarımızdan fındık kabuklarından üretilen granül aktif karbonlar ile sulu çözeltilerden ve atıksulardan bakırın adsorpsiyonu incelenmiştir. Bakır adsorpsiyonu üzerine; başlangıç bakır konsantrasyonu, pH, sıcaklık, adsorbent miktarının etkileri belirlenerek, adsorpsiyon izotermi ve kinetiklerine uygunluğu ortaya konulmuştur. Çalışmanın ikinci aşamasında bakır atıksuyunda farklı akış hızı ve kolon yüksekliğinde çıkış bakır konsantrasyonlarının değişimi izlenmiştir. Breakthrough eğrilerine uygunluğu analiz edilmiştir.

2. ATIKSULARDAKİ BAKIR KONSANTRASYONLARI VE ARITIMI

Endüstriyel atıksularda bakırın başlıca kaynağı, metal temizleme ve metal kaplama banyoları ve durulama işlemleridir. Pirinç ve bakırın metalik işleminde kuvvetli asit banyolarına metallerin batırılmasıyla oluşan oksitin giderilmesi gerekir. Temizlenen metal yüzeyindeki çözelti metal ile sürüklenerek durulama banyosu suyunu kirletir. Benzer şekilde, bakır ve pirinç kaplama işleminden geçirilen metal parçaları yoğunlaşan kaplama solüsyonunun bir kısmını çeker. Şelatlayıcı maddeler, amonyum tuzları, alkanolamineler, alkanolprofosfat, asit sülfat yada asit fluoborat içeren siyanür olmayan çözeltiler kullanılmaya başlanmasına rağmen yine de alkali siyanür esaslı banyolar bakır kaplama için çok yaygındır. Kaplama banyolarındaki bakır konsantrasyonu banyo tipine bağlı olup ve 3-50 g/l arasında değişmektedir. Bir kaplama banyosu için, durulama suyu bakır konsantrasyonu banyo drenaj zamanı, parçaların şekli ve toplam yüzey alanı, durulama metodu ve su akış hızı gibi bir çok faktöre bağlıdır. Durulama banyosu atıksuyundaki bakır konsantrasyonu, kaplama banyosundaki bakır konsantrasyonunun % 0.02-1.0 arasında değişebilmektedir(Golomb,1972; Rudolfs, 1953).

Mücevher üreticileri bakır kaplamasını gümüş ve diğer değerli metaller için ya direk ya da ana metal olarak kullanırlar. Bakır yaygın olarak basılmış devre panolarının üretimi bakır amonyum tuzu olarak alkali Bemberk suni ipek prosesinde de kullanılır. Bakır taşıyan maden ve asit maden ocağı drenaj atıkları önemli miktarda çözünmüş bakır açığa çıkaran aktivitelerdir. Bakır taşıyan atıkların muhtemel ek kaynakları kağıt hamuru, kağıt ve kağıt levha değirmenleri, klorosil (silikon) sentezi, ağaç koruması, gübre üretimi, petrol işlemleri, boya ve boya katkı üretimi, çelik imalatı ve dökümhaneler, demir dışı metal üretimi, ve motorlu araç ve uçak imalat işlemleridir(Dean *et al*, 1972). Bir belediye çöp fırını temizleme suyu için bakır konsantrasyonu 23 mg/l olarak tesbit edilmiştir(Iammartino, 1975).

Tablo 2.1: Endüstriyel Atıksulardaki Bakır Konsantrasyonları

Proses	Bakır konsantrasyonu, mg l ⁻¹	Kaynak
Kaplama İşlemi Durulama Atıksuları	2-120	Parsons and Rudolfs, 1951
Bakır Kaplama İşlemi Banyo Durulama Atıksu.		
• İlk Durulama	183	Kennedy and Gupda, 1978
• İkinci Durulama	2.2	
Kaynak Teli Bakır Kaplaması		
• Kaplama Banyosu	3.64	Reece, 1982
• Harcanan Asit	34	
• Durulama Suyu	2-10	
Cihaz İmalatı		
• Harcanan Asitler	0.06-11.0	Anderson and Jobst, 1968
• Alkali Atıkları	1.0	
Entegre İmalatı	0.23	Hango <i>et al</i> , 1973
Entegre Panosu İmalatı	16.5-77	Jashnani and Green, 1979
Otomobil Isıtıcı Üretimi	24-33 (28ort)	Gard <i>et al.</i> , 1951
Metal Cilalama	0,5-5	McDonald and Bajwa 1977
Gümüş Kaplama		
• Gümüş Yatağı	3-900 (12 ort.)	Nemerov, 1963
• Asit Atıkları	30-590 (135 ort)	
• Alkali Atıkları	3.2 – 19 (6.1 ort)	
Pirinç Kaplama		
• Temizleme Banyo Atıkları	4.0 –23	Nemerov, 1963
• Berrak Daldırma Atıkları	7.0 – 44	
Aliminyum Anodları	0.2 –2,0	Olver <i>et al</i> , 1978
Anodlama ve Kaplama	1,3	Robenson and Soom, 1980
	4,7	
Pirinç İmalatı Durulaması	4.4 -888	McGarvey 1952
Pirinç İmalatı Bikromat Temizleme	4.5-74	McGarvey and Nevers, 1952
Pirinç Ve Bakır Teli İmalatı	20-124	Lowe, 1970
Bakır İmalatı Durulaması	19-74	McGarvey, 1952
Bakır Tüp Üretimi	70 (ort)	Tallmange and Fred
	800 (ort)	Gurnham, 1965
Bakır Madeni Ekstraksiyonu	0,28-0,33	Hallowell <i>et al</i> , 1973
Altın Madeni Ekstraksiyonu	3.2-20	Schmidt <i>et al</i> , 1981
Asit Ocağı Drenajı	0.12-128	Hill, 1972
Boya Üretimi	0,04-0,40	Patterson, 1985
Mürekkep Üretimi	0,01-6,4	Patterson, 1985
Boya Ve Mürekkep Üretimi	0-100	Cawley, 1980
Odun Koruması	0,05-1,1	Patterson, 1985
Bakır Sülfat İmalatı	221-433	Patterson, 1985
Güç Tesisi Kazanı Temizleme Atıkları	0,334	Kuppusamy, 1977
	100-790 (440 ort)	Chu <i>et al.</i> , 1977
Petrol Rafinasyon İşlemi	0,0-1,4	Cawley, 1980
Sakız ve Odun Kimyasalları	0,0-6,0	Cawley, 1980
Porselen Sırlama	0,0-12,0	Cawley, 1980

Enerji üretimi, kazan temizleme atıklarında 700 mg/l'yi aşan bakır gözlenmiştir(Kuppusamy, 1977- Chu *et al*, 1977). Susuz amonyak kazan temizleme kimyasalı olarak kullanıldığı zaman, amonyak bakır kompleksleri oluşmaktadır(Chu *et al*, 1977). Bu komplekslerin arıtımı diğer bakır arıtım prosesleri ile mukayese edilmiştir. Sanayi proses atıksularındaki bakır konsantrasyonları Tablo 2.1 'de özetlenmiştir.

Tablo 2.2 demir dışı metal endüstrisinin birincil ve ikincil bakır üretimi için atıksu verileri verilmiştir. Birincil bakır üretimi, ham filiz ergitme ve işlemeden içerir. İkinci bakır hurda metal yada metal curuflarından bakır üretimi oluşturmaktadır. Yüksek metal katmanları pH = 7 'nin altında oluşmasıyla, bakır içerikli endüstriyel atıksu ile pH arasında güçlü bir ilişki mevcuttur(Patterson, 1985).

Tablo 2.2. Birincil ve İkincil Bakır Üretiminden Oluşan Atıksuların Özellikleri

Sınıflandırma	pH	Bakır konsantrasyonu, mg.l ⁻¹	
		Aralık	Ortalama
Birincil Bakır Üretimi			
• Curuf Tanelenmesi	6.4-8.1	0.05-0.60	0.26
• Fırçalama	1.8-2.5	0.06-7350	2450
• Döküm Metal Soğutma	7.0-8.4	0.20-3.5	1.6
• Arsenik Geri Kazanımı	3.8-4.4	-	88.4
• Elektrolitik Arıtma	6.4-7.6	0.20-25.3	5.7
İkincil Bakır Üretimi			
• Curuf Tanelenmesi	8.3-9.8	0.07-1250	317
• Fırçalama Suyu	7.1-7.6	0.04-280	140
• Döküm Metal Soğutma	7.9-8.9	0.07-3.38	1.3

2.1. Bakır Arıtım Teknolojileri

Atıksulardaki bir çok ağır metal Ni, Cd, Zn, Pb gibi, çözünmüş bakırın gideriminde kullanılan arıtma işlemleri; çöktürme, iyon değişimi, buharlaşma ve elektroliz gibi geri kazanma işlemlerini içerebilir. Bakır metalinin ekonomik değeri geri kazanımı cazip hale getirmektedir. Çöktürme işleminde , bakır yönünden zengin bir çamurun oluşması geri kazanım açısından önemlidir.

İyi ev idaresinin önemi ve özellikle metal işlemleri proseslerinde ve metal kaplama işlerinde olmak üzere kapsamlı işlem gereksinmelerinin azaltılmasındaki işlem değişikliği bir çok örneklerde gösterilmiştir (Chalmers, 1970; Foulk, 1965). Genellikle şelalemsi yerleştirmeye ya da karşı akım durulama sistemleri ile durulama tekniklerinin değişimi, toplam atıksu hacmini azaltırken kirlilik konsantrasyonunu artırır. Bu değişim teknikleriyle geri kazanım prosesleri ekonomik ve teknolojik olarak uygulamaya koyulabilir. İyon değişimi; 200 mg l⁻¹ 'den daha az bakır içeren atıksuların arıtımı için uygundur, çökeltme bakır düzeyi 1.0-1.000 mg l⁻¹ için uygulanabilir, ve elektrolitik geri kazanım bakır konsantrasyonu 10000 mg l⁻¹ 'nin üzerindeki atıksuların arıtımı için avantajlıdır (Dean *et al*, 1972)

2.1.1 Çöktürme İle Bakır Giderimi

Bakır ve çoğu ağır metaller için standart arıtma metodu, alkali pH'ında nispeten çözünmeyen hidroksit yada bazen sülfat olarak çökeltmedir. Demir sülfatın eklenmesiyle birlikte çökeltme aynı zamanda elektriksiz kaplama banyoları ve durulamalarından kaynaklanan güçlü bir şekilde bakır karışmış atıksuları için önerilir (Wing *et al*, 1977- Wing and Rayford, 1977) Ancak, işlem biraz karışıktır. Bakır karışımını kırmak için iki aşamada pH ayarlamasına gerek vardır ve tekrar karışımları önlemek için bakırlı formlara bakırın demirli demir indirgemesi üzerine güvenilirliğine gerek vardır (Wing *et al*, 1977).

Genellikle, hidroksit çökeltmesi asitli atıksuyuna alkali eklenmesiyle yapılmaktadır. Kireç genellikle daha pahalı olan sodyum hidroksite (kostik) tercih edilir. Yüksek sülfat bulunduğu, kalsiyum sülfat çökeltmesi oluşabilir ve bakır çamurunun geri dönüşüm değeri, daha saf bir çamur elde etmek için daha pahalı bir temel kullanımını gerektirebilir. Hidroksitten oluşan bakır oksit pH =9.0–10.3 arasında minimum çözünürlüğe sahip olup (Stumm and Morgan, 1970), en küçük çözünürlük 0.01 mg/l olarak kaydedilmiştir (Jenkins *et al*, 1964). Bu değer, çökeltme ile gerçekleştirilebilen teorik minimum atık madde düzeyine çok yakındır. Kolloidal çökelmelerin zayıf ayrılmalarından, yavaş reaksiyon oranlarından, pH

dalgalanmalarından ve çözeltide kompleks etkenlerden yada ortak iyon etkisi yüzünden teorik düzeylere pratikte nadiren ulaşılır.

Tablo 2.3. Bakır Çökeltimleri Üzerine Arıtım pH 'sının Etkisi (Netzer *et al.*, 1973; Lisepa, 1975; Reece 1982)

Kireç Arıtımı ^(a)		Kireç Arıtımı ^(b)		Kostik Arıtımı ^(b)		Kostik Arıtımı ^(c)	
PH	Bakır	PH	Bakır	pH	Bakır	pH	Bakır
5.2*	93*	3.1*	221*	3.1*	221*	2.5*	10*
6.6	35	-	-	-	-	-	-
7.0	5.3	7.0	2.6	7.0	7.6	-	-
8.0	<0.1	8.0	2.5	8.0	9.7	-	-
-	-	9.0	3.5	9.0	9.6	9.0	<0.1
9.5	<0.1	-	-	-	-	9.5	<0.1
-	-	10.0	4.7	10.0	13.4	10.0	<0.1
-	-	-	-	-	-	10.5	<0.1
11.0	<0.1	-	-	-	-	-	-

(^a) Sentetik bakır klorür çözeltisi , (^b) Bakır sülfat üretimi atık suyu

(^c) Çelikte bakır kaplama durulaması, (*) Başlangıç arıtım şartları

Bakır giderimi üzerine bazı faktörlerin etkisi Tablo 2.3 'de verilmiştir. Sentetik atıksu (Netzer *et al.*, 1973), bakır sülfat atıksu üretimi (Patterson, 1985) ve kaplama durulama suları (Reece, 1982) arıtılabilirlik çalışmalarının sonuçları karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Sonuçlar, arıtma pH değerleri aralığının üzerinde kireç ve kostik çökelmelerinin her ikisi için gösteriliyor. Kireç arıtımı için, minimum kalıntı bakır pH=8 ile elde edilir. Ancak, elde edilen düzey sentetik atıksuda gerçek (bakır sülfat üretimi) atıksudan çok daha düşüktür. Son atıkların kostik arıtımı örnek teşkil edemeyecek kadar çok zayıf sonuçlar verir. (Tablo 2.5) Kaplama işleme durulama sularının kostik ile arıtımı sentetik atıksuyun kireç ile arıtımı için gözlenen sonuçlara benzer sonuçları verir.

Tablo 2.4. Kaplama Tesis Çıkış Bakır Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması (Yost and Masarik, 1977)

Tesis	Arıtma pH'sı	Çıkış Toplam Bakır, mg l ⁻¹		Çıkış Çözünür Atık Bakır, mg l ⁻¹	
		Aralık	Ortalama	Aralık	Ortalama
A	8.8-10.1	0.05-0.25	0.12	0.01-0.04	0.02
B	9.4-10.2	0.10-1.06	0.49	0.06-0.08	0.07

Tablo 2.4 atık bakır düzeylerinde katıların ayrılma etkisini gösterilmiştir. Aynı atıkları atan ve aynı arıtma proseslerini kullanan iki fabrika, pH işlemi ve toplam çözünen atık bakır gibi, daha zayıf katıların ayrılmasının bir sonucu olarak B fabrikasında 4 kat daha büyük atık toplam bakır düzeyi olmasına rağmen, atık çözünebilen bakır iki fabrika için eşit olduğu görülmüştür.

Tablo 2.5. Bakırsülfat Üretim Atıksularının Arıtılabilirlik Sonuçları (Patterson, 1985)

Parametre	Kireç Arıtımı	Kostik Arıtımı
Başlangıç Ph	3.0-3.3	3.0-3.4
Arıtım pH	9.7-10.4	9.6-10.5
Başlangıç Bakır, mg/l.	240	250
Durultucu Çıkış Bakır, mg/l.	1.10	1.30
Filtre Çıkış Bakır, mg/l.	0.18	0.24

Tablo 2.5 ve Tablo 2.3'de tarif edilen aynı bakır sülfat üretimi atıksuyu için, 12 arıtılabilir çalışma için ortalama verimler karşılaştırılmıştır. Kireç ve kostik arıtılabilirlik sonuçları durultucu atıklar ve filtre atıklarının her ikisi için karşılaştırılabilir. Süzme (filtrasyon) işlemi kalıntı bakır düzeylerini önemli ölçüde azaldığı görülmüştür.

Belirtilen arıtma düzeyleri tam ölçek sanayi arıtım işlemlerinde çöktürmeyle elde edilmiş olup, Tablo 2.6 ve 2.7 de gösterilmiştir. Bu veriler etkili katıların ayrılmasının etkiside göstermektedir. Pilot arıtma çalışmaları asit ocağı drenajında, kireç ekleme içeriği, durultması ve kum süzme; başlangıçta 3.6-30.4 mg/l son atık düzeyi 0.1 mg/l yada daha az olarak bakırın azalmasıyla sonuçlanmıştır(Huck and LeClair, 1975).

Tablo 2.6. Çökeltme Arıtımından Sonra Atık Bakır Konsantrasyonlarının Özeti

Bakır Konsantrasyonu (mg/l)			
Kaynak (Arıtma)	Başlangıç	Bitiş	Kaynak
Metal İşleme (Kireç)	204-385	0.5	Nyguist and Carrol, 1959
Demirdışı Metal İşleme (Kireç)	-	0.2-2.3	Stone, 1967, 1972
Metal İşleme (Kireç)	-	1.4-7.8	Ogawa <i>et al</i> , 1972
Elektrokaplama (Kostik, Soda külü+Hidrazin)	6.0-15.5	0.09-0.24	Martin, 1973
Makina Kaplama (Kireç+Coagulant)	-	2.2	Hansen and Zabban, 1959
Metal Cilalama (Kireç)	-	0-1.2	Watson, 1954
Pirinç İmalatı (Kireç)	10-20	1-2	Tallmange, 1965
Kaplama	-	0.02-0.2	Patterson, 1985
Kaplama (CN oksidasyonu, Krom indirgeme, nötralizasyon)	11.4	2.0	Chalmers, 1965
Ağaç koruma (Kireç)	0.25-1.1	0.1-0.35	Teer and Russell, 1972
Pirinç İmalatı (Hidrazin+Kostik)	75-124	0.25-0.85	USEPA, 1971
Gümüş kaplama (CN oksidasyonu, kireç+FeCl ₃)	30 (ort.)	0.16-0.3 (Kum filtrasyonu ile)	Nemerow, 1963
Bakır sülfat üretimi (Kireç)	433	0.14-1.25	USEPA, 1975
Entegre devre üretimi (kireç)	0.23	0.05	Hange <i>et al.</i> , 1973

Tablo 2.7. Elektrokaplama Endüstrisinde Çöktürme Arıtım Sonuçları (Patterson, 1985)

Arıtım pH ^(a)	Bakır Konsantrasyonu (mg/l)	
	Giriş	Çıkış
6.6	-	0.14-0.21
6.8-8.8 ^(b)	-	0.3-1.2
6.9-7.5	-	0.05-0.90
7.0-8.0 ^(c)	-	0.5
7.7	4.0	2.0
8.8	1.64	0.11-0.16

(a) Kireç ilavesi ve yerçekimi durultucu ile arıtma

(b) Hidrazin, ayrıca soda külü ve kostik

(c) Kum Filtrasyonu çıkışı durultucu



Maruyama *et al* ve Hannah *et al*, bakır ve diğer metaller ile zenginleştirilmiş belediye atıksuyundan bakır giderimi üzerine çalışmışlardır. Şap ve kirecin değişik kombinasyonları ve demir sülfat ilavesi 4 gpm pilot tesiste etkili bir arıtım için incelenmiştir. Atıksular kimyasal ilavesi, pıhtılaşma ve çökmeden sonra, atık kum filtresinden geçirildi ve aktif karbon kolonlarından geçirilmiştir. Gerçekleşen arıtma düzeyleri Tablo 2.8 'de özetlenmiştir. Daha yüksek başlangıç bakır konsantrasyonlarında, en iyi bakır gideriminin yalnız demir sülfat ve kireç nötrleşmesiyle yüksek pH'dakinden ziyade pH 6.0'da oluşması dikkate şayandır. Benzer bir geliştirilmiş arıtma, demir ilavesi pH:6.8-7.0'da (Culp and Culp, 1974) ve $Al_2(SO_4)_3$ pıhtılaşmasıyla yapılmıştır. Birincil metal hidroksitle (demir yada alüminyum) birlikte ikincil ağır bir metalin çökmesi söz konusudur.

Bakırın düşük kalıntı konsantrasyonlarında olması siyanür ve amonyak gibi bileşiklerin bulunması önemli bir problemdir. Örneğin güç fabrikası kazan temizleme atığında yüksek düzeyde amonyak bulunması, çökelmeler bakır konsantrasyonu 15 mg/l 'de olmuştur(Kuppusamy, 1977). Bu bileşiklerin giderimi, iyi bakır arıtımı için gereklidir. Bundan dolayı etkili bakır arıtımı, ön arıtım işlemlerine bağlı olabilir. Bakır siyanür içeren atıksulardan ilk önce siyanür arıtılır ve bunu geleneksel bakır arıtımı takip eder(Wagner, 1972). Tipik olarak, siyanür oksidasyonu alkali klorlama işlemiyle gerçekleştirilir. Fazla klor, bakırın bulunmasını yada hipo kloritin kendiliğinden hidroliziyle diğer metal iyonları katalizlenebilir.

Bakır kaplama atıklarından geçenlerdeki çalışmalar bakır-siyanür atıkları için, karışan iyonlar toplam siyanürün yok olmasından sonra dahi aynı kalabildiğini kanıtladı.. Yost ve Scarfi,minimum çözünürlük pH'ını ve onun ortak çözülebilir bakır konsantrasyonlarının kalıntısını hesaplamak için yeni hazırlanmış ve çalışma banyosu asit bakır sülfat ve alkali bakır siyanür çözeltilerinde çözünürlüğe karşı pH deneylerini yaptılar. Onların verileri Tablo 2.9 'da özetlenmiştir. Başlangıç asidik bakır sülfat numuneleri için, optimum arıtma, kalıntı çözülebilir bakır düzeyleri 0.1 mg/l 'den daha az ürün veya pH:10-10.5 'da elde edildi.. pH etkisi olmayan ve yalnız zayıf

çözülebilirlik etkisi, başlangıç bakır konsantrasyonuna göre sonuçlandı, ve taze olarak hazırlanan ve çalışma banyosu bakır sülfat numuneleri arıtmaya aynı şekilde cevap verdi. Ancak bakır siyanür çözeltileri için çok farklı tepki alındığı gözlemlendi. Bu numuneler ilk olarak siyanürü yok etmek için iki dereceli alkali klorizasyonla arıtıldı.



Tablo 2.8. Bakır İçeren Suyun Arıtımı (Maruyana *et al.* , 1975; Hannah *et al.* , 1977)

Bakır konsantrasyonu (mg.l ⁻¹)				
İşlem	Kimyasal İlavesi	pH	Giriş	Çıkış
Sadece Alum	220 mg/l'de Alum	6.4	0.7	0.022
Sadece Demir	45 mg Fe l ⁻¹ 'de FeSO ₄	6.0	5.0	0.155
Düşük Kireç	260 mg/l'de Kireç	10.0	5.0	0.170
	20 mg Fe l ⁻¹ 'de FeSO ₄			
Yüksek Kireç	600 mg/l 'de Kireç	11.5	5.0	0.352

Yeni hazırlanmış bakır siyanür çözeltisi için optimum arıtma ,arıtma ihtiyacının yaklaşık pH:1.5 bakır sülfat atıklarından daha yüksek olduğu göstergesiyle pH değeri 11.5-12 arasında elde edildi. İki bakır sülfat atıklarında olduğu gibi, başlangıç atık konsantrasyonunun bazı zayıf etkisi olduğu açıktır, belki iyonik kuvvet etkiside olabilir

Çalışma bakır siyanür banyo çözeltisi için, daha yüksek optimum arıtma pH'ı 12-13 olarak belirlenmiştir. Daha yüksek başlangıç atık konsantrasyonlarında büyük buhar çözünürlüğünün karışıma etkisi vardır(Tablo 2.9). Bu karışım etkisi zayıf başlangıç atık çözeltilerine seyreltilen bir yada daha fazla karışık etkenlerin bulunması yüzünden olduğu açıktır. Başlıca karışan etken karbonat olarak görünür, bu; alkali bakır siyanür çalışma banyolarında atmosferik karbondioksiti yukarı doğru çok yüksek düzeylerde biriktirir.

Karbonat iyonunun kendisi için kuvvetli bir bağlayıcı olduğu bakır, kendi durulama sularından türevlenen yüksek alkali çalışma solüsyonlarının arıtımı, karbonatın bulunmasından dolayı ilave bir karmaşıklık ortaya koyabileceğini gösterir. Yeats tarafından yapılan arıtılabilirlik çalışmaları, bu karbonat etkilerini doğrulamaktadır(1977).



Tablo 7.10’da gösterildiği gibi, arıtma çalışmaları birincil asit ,birincil yaklaşık nötr ve birincil alkali kaplama banyoları ile birlikte durulama sularında bakır için sağlanmıştır. Önceki iki durulama suyu için etkili bakır arıtımı pH:10 ‘u altında gerçekleştirilmiştir. Kalıntı çözülebilir bakır düzeyi 0.05 mg/l ‘in altında kalmaktadır. Ancak alkali atıkları için, pH:11.5 ‘de düşük verimli arıtma sonuçları elde edilmiştir. Bakır çökmesinde karbonatın benzer karışım etkisi, kireç + soda tozu (sodyum karbonat) kullanımlı bir paralel sistemi, bir kireç arıtma işlemi ile karşılaştıran Osantowski ve Ruppertsberger tarafından filtre edilebilir sonuçları ortaya konulmuştur(1984).

Tablo 2.9. Bakır Kaplama Atıksularının Çöktürülmesi İçin Minimum Çözünür bakır Konsantrasyonu ve Optimum pH (Yost and Scarfi 1978 ; 1979)

Başlangıç Bakır Konsantrasyonu (mg/l)	Taze hazırlanan CuSO ₄ Çözelti ^(a)		Seyreltik CuSO ₄ Kaplama Banyosu	
	Opt. pH	Min Cu	Opt. pH	Min Cu
1000	10.5	0.008	10.0	0.06
500	10.5	0.008	10.0	0.04
200	10.5	0.008	10.0	0.02
50	10.5	0.008	10.0	0.01
Başlangıç Bakır Konsantrasyonu (mg/l)	Taze hazırlanan Cu(CN) ₂ Çözelti ^(a)		Seyreltik Cu(CN) ₂ Kaplama Banyosu	
	Opt. pH	Min Cu	Opt. pH	Min Cu
1000	11.7	0.05	13.0	7.0
500	12.0	0.02	12.5	1.2
200	12.0	0.012	12.0	0.06
50	11.5	0.001	12.0	0.02

(^a) Siyanür başlangıçta CuSO₄ çözeltilerde mevcut değildir, ve Cu (CN)₂ çözeltileri için iki aşamalı alkali klorlama ile parçalanmaktadır.

Siyanür ve amonyak gibi diğer karmaşık etkenlerde olduğu gibi, fazla karbonat içeren birincil alkali atıklarından etkili bakır arıtımı, karışık iyonların ön giderimini gerektirmektedir. Bakır çökmesi için pH ‘ın tekrar ayarlanması işlemini takip mümkün olan bir yaklaşım da pH ‘ın en yakın doğal değere düşürülmesi ve havalandırılmasıdır. Alternatif bir yaklaşım ise, kireç veya klorür gibi diğer kalsiyum tuzu ilavesiyle üzerine kalsiyum karbonat şeklinde çöktürülme işlemidir.

Tablo 2.10. Elektrokaplama Durulama Sularında Bakır Arıtım Sonuçları (Yeats, 1977)

Atıksu Kaynağı	pH		Bakır (mg/l.)	
	Başlangıç	Çıkış	Başlangıç	Çıkış
Krom kaplama durulama suları	2.0	9.5	33.60	<0.05
Nikel kaplama durulama suları	7.4	8.0	2.10	<0.05
Çinko kaplama durulama suları	9.4	11.5	16.80	2.97

Elektroliz kaplama atıkları için siyanür arıtmasından kaçınmada bir metot da pirofosfat bakır kaplama yöntemidir (Crowle, 1971). Bakır pirofosfat atıklarına karşı bilinen kireç arıtması etkisizdir, çünkü banyo zaten 8.3- 8.8 pH değerindedir. Kireç ilavesi ile pH'ın 12'ye çıkarılması Kalsiyum pirofosfatı çökeltir, fakat aynı zamanda bakırhidroksitin de çökmesine sebep olur (Wing and Rayford, 1977). Yüksek kireç arıtması, bakır pirofosfat yıkama suyunun bakır konsantrasyonunu 33.4 mg/l'nin altına düşürür (Parsons and Rudolfs, 1951). pH 11.5-12'de kalsiyumklorid gibi yardımcı kalsiyum ilavesi ile yüksek kireç arıtmasının, bir elektroliz bakır tartrat kaplama atığının bakır seviyesinin 0.04-0.3 mg/l'ye düşürülmesinde başarılı olduğu rapor edilmiştir. Başlangıç bakır konsantrasyonu 50-300 mg/l'dir (Wing and Rayford, 1977). Hem pirofosfat ve hem de tartrat uygulamalarında kalsiyum, bakır tutucu ajanları çökeltir ve bakırhidroksit çökmesi için serbest bırakır. En büyük dezavantajı pH düzeltmek için yüksek kireç ihtiyacıdır. Çamur hacmi fazla, bakır muhtevası azdır. Tipik hidroksit çökeltme sisteminde üretilen çamur, ancak bakır muhtevası kuru ağırlık olarak %6-10 oranında ise bakırı geri kazanma olarak kabul edilebilir. Tipik kireç-çökeltmeli çamurda bakır muhtevasının %21-40 toplam katı maddenin %1.3-6.0'sı (kuru ağırlık) aralığında olduğu söylenmiştir (Jacksons, 1972).

Öte yandan bakıroksit; çökeltmesi kolay, toplaması kolay, çok yoğun %40-60 katı maddeli çamur oluşturur (Nyquist and Curroll, 1959; Crowle, 1971; Jacksons, 1972). Bakırlı atıksuyun hidrazinle veya diğer bazı indirgeyici etkenler ve sodyum hidroksitle arıtılmasıyla bakır, bakır oksit çökeltisine indirgenir ki bu birçok yazar tarafından tavsiye edilmiştir [Patterson, 1985; Crowle, 1971; Curry, 1972]. Böyle bir sistem 7-8 pH'da entegre arıtma metodu ile çalışan tam ölçek sistemler kullanılarak işletilebilir. Yüksek bakır oranına sahip çamur çıktısı kolaylıkla pazarlanabilir. Bu

teknik bir başka uygulamasında bakır 6-15.5 mg/l'den 0.09-0.25 mg/l çözelti ve 0.30-0.45 toplam bakır oranına indirgenir. Sistem 9.5-10.5 pH soda külü, kostik ve 300-700 mg/l hidrazinle işletilir (Martin, 1973).

Maden işletmesi ve cevher zenginleştirme atıklarında bakırın sülfitle çökeltilmesi hakkında sınırlı bir malumat mevcuttur (Rosehart and Lee, 1972-Larsen *et al.*, 1973). Bir altın cevheri ayırıştırma atık suyundan sülfid çökertilerek bakır 20 mg/l'de ayırdedilebilir sınırların altına indirilir.

Alum ile birlikte çökeltme yöntemiyle de aynı sonuç elde edilebilir. Bir asidik maden drenaj atığı üzerinde yapılan saha çalışmasında; atık önce kireç ile pH:5'e nötralize edilmiş, demir ve alüminyum çökeltilmiş, ikinci aşama arıtmada bir sülfid tuzu ile diğer ağır metalleri çökeltmek için pH 6.5'e getirilmiştir. Bakır 50-115 mg/l seviyesine indirilmiştir.

Tablo 2.11. çeşitli endüstriyel atık suların arıtılabilirlik sonuçlarını karşılaştırmaktadır. Bir kireçle arıtma sonuçları ve bir de kireç+sodyum sülfid arıtma sonuçları verilmiştir.

0.5 mg/l nihai sodyum sülfid fazlalık seviyesini korumak için sodyum sülfid reaktöre ölçülerek konur.Tablo 2.11 deki veriler, sülfat ilavesinin bakır temizleyici etkiye bir katkısı olmadığını , fakat bakırın filtre etkisini biraz arttırdığını göstermektedir.Sülfid ihtiyacı arıtılan atıksuyunda 1- 400 mg. oranları arasında değişir ve bu işlem filtre etkisindeki küçük bir iyileşme için pek ekonomik görülmemektedir.

Permutit şirketi'nin geliştirdiği Sulfex Prosesi, bakır sülfidi çökeltmek için katı demir sülfid ilavesi yöntemini kullanır. Bu teknikin esası, demir sülfidin hafif çözünürlüğünden faydalanarak bakır ile reaksiyona girecek sülfid iyonlarını serbest bırakmaktır.Sulfex Prosesinde üretilen çamur , demir hidroksit ve metalik sülfidlerin bir

karışımıdır. Çözünmeyen demir sülfid ilavesi nedeniyle üretilen çamur ağırlığı konvansiyonel hidroksit çöktürme proseslerindekiinden daha fazladır.

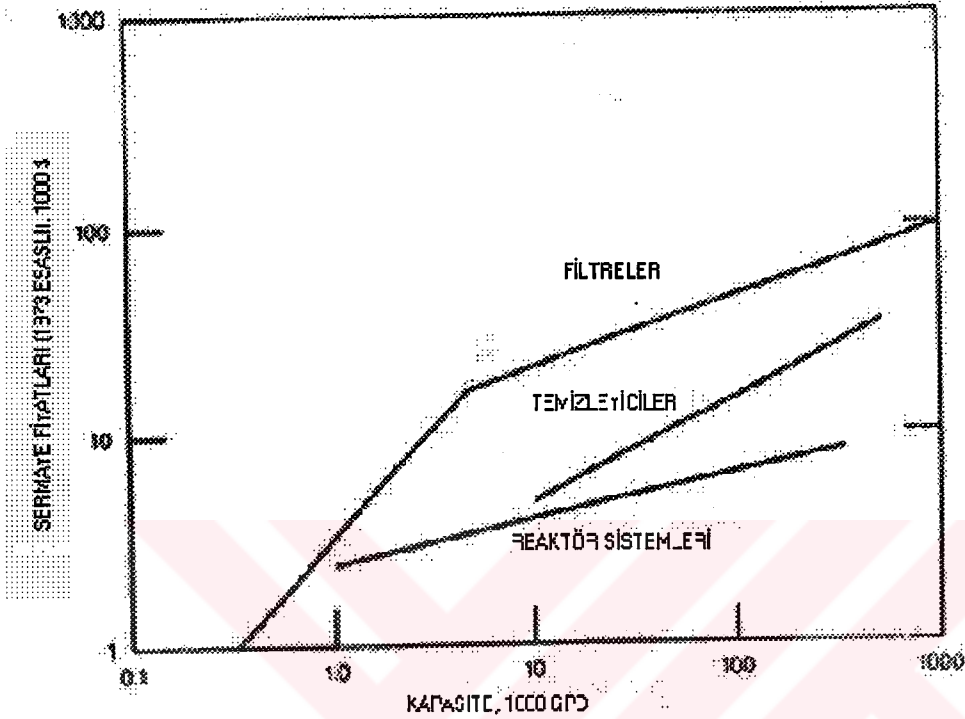
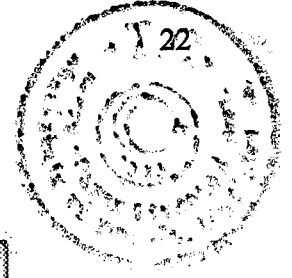
Tablo 2.11. Bakırın Kireçe Karşı, Kireç İlaveli Sodyum Sülfitle Arıtımın Karşılaştırılması (Robinson, 1980)

Arıtım Ph	Başlangıç Konsantrasyonu	Kireç Arıtım		Kireç ilaveli Sülfitle Arıtım	
		Durultulmuş	Filtrelenmiş	Durultulmuş	Filtrelenmiş
8.5 ^a	21.0	1.30	0.37	2.25	0.17
8.5 ^b	7.0	0.04	<0.01	0.04	<0.01
8.5 ^c	4.7	0.14	<0.01	0.08	0.02
8.5 ^d	2.3	1.80	0.20	1.90	<0.01
9.3 ^e	1.3	0.24	0.24	0.21	0.17
10.0 ^a	2.0	0.91	0.94	0.06	0.16

Atıksu Kaynağı: (a) elektrokaplama : (b) maden ergitme temizleme: (c) elektrokaplama ilaveli anodizasyon: (d) baskı devre kartı

Bakır ihtiva eden atıkların hidroksit çöktürme yöntemi ile arıtılması için gereken maliyetler Tablo 2.12 'de verilmiştir. Mümkün mertebe bakır atıklarının temizlenmesine tekabül eden maliyetler ayrı gösterilmiştir. Şekil 2.1 çöktürme sistemlerinin genel yatırım-maliyet eğrilerini göstermektedir. Tipik bir proses; bir reaktör, kireç ve bir temizleyiciden ibarettir. Çıkış suyunun sıkı standartlarını karşılamak için filtreler de gerekebilir.

Bakır atıksuları siyanürsüz şelatlama ajanları ihtiva ediyorsa daha yüksek arıtma maliyetleri gerektirir. 56300 gal/gün kapasiteli bir baskı devre atıksuyu arıtma tesisinin maliyeti , amonyaklı bakır yıkama suyunun ön arıtımı dahil , galon/gün kapasite başına 13.95\$ 'dır. İşletme masrafları , çamur uzaklaştırma hariç, galon başına 10.66 \$ dir. Parasal giderlerin önemli kısmını atıkların toplanması harcamaları oluşturur. Bir raporda , bir metal parlatma atık arıtma sisteminde toplama hatlarının yapımına paranın %47 'sinin harcandığı bildirilmiştir (Hansen and Zabban, 1959).



Şekil 2.1. Reaktör sistemlerinin, temizleyicilerin ve fitrelerin sermaye fiyatları (1973).

Bakırın tasfiyesi genelde siyanürle tahrip, kromla indirgeme ve metal olmayan atıkların arıtılması şeklindedir. Tablo 2.13 çökeltme arıtımı için siyanürle tahripli ve siyanürsüz yöntem için genelleştirilmiş maliyet verilerini (1974'e göre) göstermektedir. Siyanür kullanımı yatırım maliyetini %22-31 ve işletme masraflarını da %27- 35 oranında arttırmaktadır. Bu maliyetlerin , en son açıklanan gerçek maliyetlerle bir karşılaştırması (Tablo 2.12 'ye bakınız) yatırım maliyetlerinin yükseldiğini göstermektedir.



Tablo 2.12 : Bakır İçeren atıksuların çöktürülerek Arıtımı İşleminin Sermaye Maliyetleri

İşlem	Akış (1000 gpd)	Sermaye Maliyeti ^(a) (\$ 1000 gpd)	Kaynak
Kireç çöktürme, hızlı kum filtrasyonu	2000	960	Stone, 1967
Tamamlayıcı hidrazin-NaOH (Bakır geri kazanımı)	220	1260	USEPA, 1971
Kireç çöktürme, kromun indirgeme	480	910	Pinner and Crowle, 1971
Tamamlayıcı, Kireç (geri kazanımsız)	240	245	Pinner and Crowle, 1971
Tamamlayıcı, Kireç, CN parçalama	480	290	Pinner and Crowle, 1971

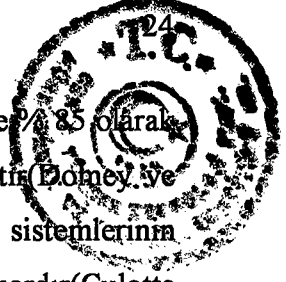
(^a) Fiyatlar 1967'den beri kurulan fabrikalar içindir. Bütün ücretler Marshall ve Swift ekipman ücret indexine göre 1979 da güncelleştirildi.

Tablo 2.13 Elektrokaplama sanayii için genel arıtma maliyetleri (1974)

Atıksu hacmi	Çökeltme arıtımı		Çökeltme + Siyanür arıtımı	
	Yatırım \$/1000gpd	İşletme \$/1000galon	Yatırım \$/1000gpd	İşletme \$/1000galon
26	74.63	1.07	97.97	1.36
60	48.70	0.92	59.65	1.24
102	37.79	0.87	46.14	1.12

2.1.2 Buharlaştırma İle Bakır Geri Kazanımı

Buharlaştırma ile geri kazanma yöntemi 40 yıldan fazla bir geçmişe sahiptir (Culotta and Swanson, 1970). Kıymetli oluşundan dolayı bakırın geri kazanılması, çinko gibi metallere göre daha caziptir. Elde edilen çözeltinin ekonomik değeri $1.49 \$gal^{-1}$ ve asit bakır sülfat banyosu için ise ; $1.76 \$gal^{-1}$ 'dur (Smith and Roy, 1980). Diğer bir çalışma da, $100-500 mg l^{-1}$ 'lik bir bakır çözeltisinin 1000 galonundan $0.60-3.00 \$$ 'lık bakırın geri kazanıldığını göstermiştir. Geri kazanma işlemi kapalı devre şeklinde işletilmedikçe yoğunlaşan atık suyun tekrar bir son arıtma işlemine tabi tutulması gerekir (Patterson, 1985).



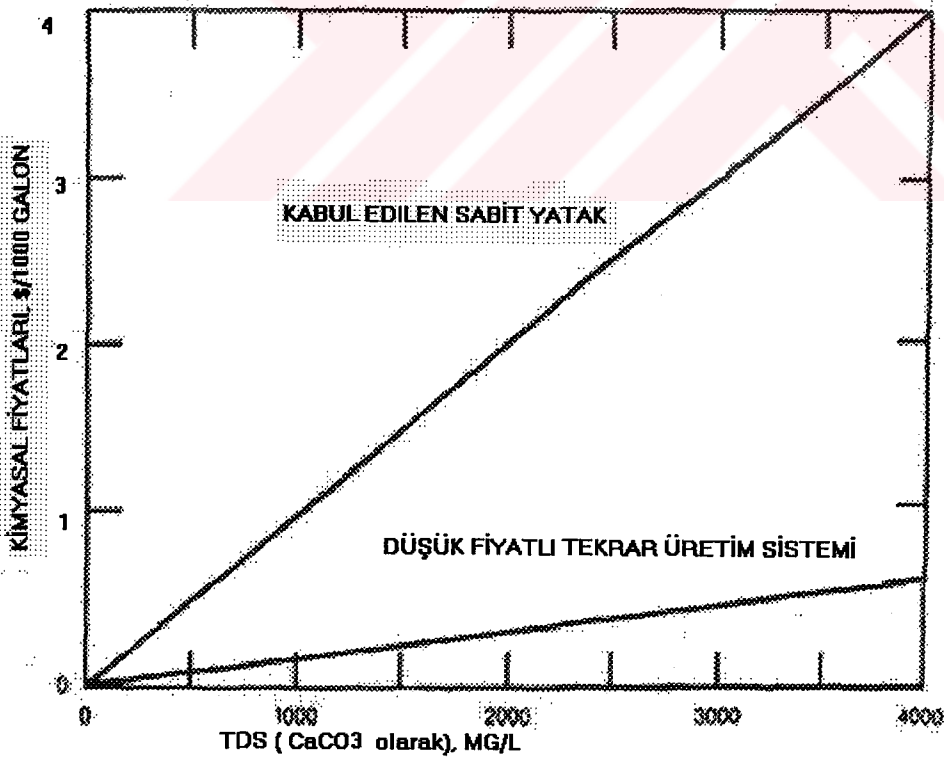
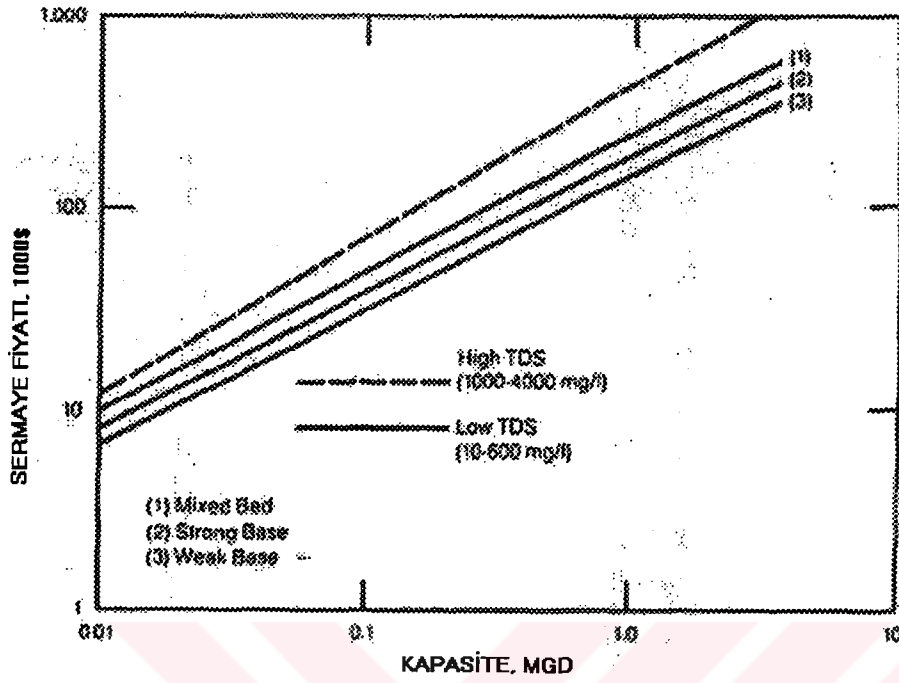
Bakır kaplama banyo durulama suyu hacmi 4100'den 600 gal/gün'e %85 olarak durulama değişikliğiyle (modifikasyonu) azaltılabileceği ifade edilmiştir (Domey ve Steifel, 1970). Bu değişiklik genellikle buharlaştırılan geri kazanım sistemlerinin ekonomikliği için gereklidir. Çünkü, fiyatı büyük ölçüde tayin eden buhardır (Culotta and Swanson, 1971). Enerji gereksinimleri, büyük bir yatırım maliyeti ile çok yönlü etkili bir buharlaştırma kullanılarak azaltılabilir.

Buharlaştırılarak geri kazanım işleminin dezavantajı kaplama banyolarında kirliliğin oluşmasıdır. Çünkü buharlaştırılarak geri kazanılan suyun kaplama prosesinde kullanılması, kaplama işlemdeki bazı kimyasalların ve safsızlıkların prosese geri dönmesi anlamına gelmektedir. Sonuçta kirlilik ve safsızlıklar kaplama işlemini olumsuz etkilemektedir.

2.1.3. İyon Değiştirme İle Bakır Giderimi

İyon değiştirme, atıksulardan çok yüksek düzeyde bakır giderimi sağlamaktadır. İyon değiştirme ile 1.02 mg/l 'den 0.03 mg/l 'nin altına kadar bakır düşürülmüştür (Botham and Bryson, 1953). Bir iyon değiştirme ünitesinin başlangıç maliyeti gerekli reçine hacmine bağlıdır. Sulu atıklar için reçine değişimi kapasitesi, daha yoğun sistemlerdeki hacmi belirlerken akış hızı sınırlandırıcı faktör olacaktır. Değişik birim ve tiplerin maliyetleri Şekil 2.2 'de verilmiştir. Bu maliyetler, tamamlayıcı birimler içindir (valfler reçineler vs.). İşletme maliyetleri 0.31-0.81 \$/1000gal. ve 400-1200 \$/1000 gpd. yatırım maliyeti ortaya çıkmaktadır (Pinner and Crowle, 1971-Lancy et al, 1972-Zevers et al, 1971). Diğer arıtım metotlarıyla karşılaştırıldığı zaman, metal geri kazanımının mümkün olmadığı durumlarda iyon değiştirme maliyet açısından daha pratiktir. Atıksu bileşimi, konsantrasyonu ve hacmi aynı olan iki tesisin birinde çöktürme ile %30, diğerinde ise iyon değiştirme ile %90 su geri kazanımını sağlanmıştır (Pinner and Crowle, 1971). Çöktürme ve iyon değiştirme maliyetleri sırasıyla 461-1.075 \$/1000gpd ve 0.12-0.18 \$/1000 gal arıtım kapasitesidir.

İyon değiştirmeyele arıtılan durulama sularında konsantrasyonları kaydedilmiştir. Seçici iyon değiştirici reçine ile bakır 45 mg/l'den ölçülemeyen düzeye ve 70 mg/l 'lik



Şekil 2.2. İyon Değişimi İle Mineralizasyon Maliyeti

başlangıç amonyak içeriği ise 1 mg/l' ye düşürülmüştür. Pelasi ve McCarthy (1992) yüksek molekül ağırlığında organik şelatlama karışan bakır iyon değiştirme reçinesini kirleteceği konusunda uyarıda bulundu (1982). Bakıra benzer bakır oluşacağı gibi, değiştirmeden sonra kuprik (iki değerli bakıra) formda dönüşür. Özel şelatlama reçineleri çoğu şelatlanan bakır karışımlarını gidermek için elde edilebilirler.

Bakır geri kazanımı fizibil olduğunda, iyon değişim işlem maliyetinden de iyileşme olacaktır (Schore, 1972). İyon değiştirme işlemi suları elektrik olarak arıtılmış rejenerasyon asit çözeltisiyle geri kazanılmıştır. Baskılı devre makinelerinin çözeltileri 330 gpm (0.43 MGD) iyon değiştirmeye artırılmıştır.

İyon değişim ile bakırın geri kazanımındaki başlıca zorluk konsantre bakır çözeltisini geri kazanmak için yeterli reçinenin tekrar kullanımında oldukça düşük hacimde rejenerasyon çözeltisi ile yapılmaktadır. Ters akımlı, sürekli bir rejenerasyon sisteminde 3-4 N' lik bakır çözeltisi elde edilmiştir.

2.1.4. Elektrolitik Olarak Bakır Geri Kazanımı

Bakır metalinin direk elektrolitik geri kazanımı, genellikle yoğunlaştırılmış atık çözeltilerde mümkündür. Yüksek enerji tüketimi nedeniyle seyreltik çözeltilerden (2 g/l' den az) geleneksel elektrolizle bakır geri kazanımı uygulanmamaktadır (Jackson, 1972). Elektrolitik işlemler genellikle, iyon değişimi veya buharlaştırma gibi bir ön konsantre hale getirme işlemini gerektirir. Asit madeninden oluşan asitli çözeltiden bakırı kazanmak için doğrudan elektroliz uygulanır ve sülfürik asit de geri kazanılarak tekrar kullanılabilir (Simpson and Thomson, 1950). Bir elektrolit asid geri kazanım prosesinde bir kromik- H_2SO_4 banyosunda pirinç metal parçaları kaplamada kullanılarak saflaştırılıyor. Banyoda Cr^{3+} , Cr^{6+} 'ya dönüşürken; bakır ve çinko safsızlıkları da kaplama plakalarından banyo çözeltisine bırakılıyor. Bu atıklardan bakır giderim %41 olarak gerçekleşmektedir.

Bakırın, bakır banyosundan elektrolitik kazanımında problem yoktur, fakat pirinç kaplama çözeltileri kalay çamuru oluşturması nedeniyle problem oluşabilir(Jackson, 1972). Elektrolizin düzenli akım kontrolü diğer metallerin oluşumunu azaltabilir veya yok edebilir (Usepa, 1971).Bakır siyanür banyosu için, elektrolizle bakır geri kazanımı yanında siyanür parçalanması ile başarıya ulaşabilir. İşlem seyreltik çözeltiler için ekonomik değildir. Fakat iyon değişim konsantreleri veya plaka atık banyo çözeltilerinin arıtımı için bu işlem uygundur. Bu işlemin ekonomisi diğer bakır-siyanür çözeltilerinin arıtımına benzemektedir. Tablo 2.14 ve 2.15’de elektrolitik geri kazanım sonuçları ve ekonomik değerlendirmeleri sırasıyla verilmiştir(Pinkerton, 1962 ; Easton, 1967 ; AEC, 1969).

Tablo.2.14. Bakır ve Siyanürün Kesikli Elektrolizle Giderimi(Easton, 1967)

Zaman (gün)	Bakır (g.l^{-1})	Siyanür (mg.l^{-1})	pH
Başlangıç	26	75.000	12.2
1	23	50.000	11.7
4	11	12.500	10.4
6	6	5.980	10.0
8	2	2.200	9.8
11	0	750	9.7
18	0	0.2	9.5

Tablo 2.15. Kaplama Atık Sularının Elektroliz Maliyeti (\$/1000 gal)

Parça	Fiyat(\$)(1967)
Enerji Tüketim Maliyeti	11.66
Su Tüketim Maliyeti	0.14
Buhar Tüketim Maliyeti	3.50
Kullanılan Plaka Maliyeti	14.80
İşçilik Maliyeti	21.00
Toplam Maliyet	51.10
Satılan Bakır	24.00
Net Maliyet	27.10

Seyrek bakır siyanür çözeltilerinin elektrolitik arıtımını, ekonomik olarak cazip hale getirmek için yeni bir proses geliştirilmiştir(Silman, 1971 ; Jackson, 1972). Bu arıtım işlemi akışkan yarı iletken bir karbon yatak boyunca bir potansiyel uygulanan prosesten oluşmaktadır. Bu sistemin avantajı her birim hacim ünite başına çok büyük bir yüzey alanı sağlamasıdır. Hücre boyunca yüksek akım yoğunluğu aracılığıyla elektron yüzeylerinde düşük bir akım yoğunluğu elde edilmiş olmaktadır.

Bu sistem 5 -10 gpm üniteleri için ticari olarak uygulanabilir. Diğer bir çalışmada; 20 mg.l⁻¹ siyanidin 5 mg.l⁻¹ 'ye ve 40 mg.l⁻¹ bakırın ise 1 mg.l⁻¹ nin altına düşürüldüğü ifade edilmiştir(Patterson , 1985).

2.1.5. Diğer Bakır Giderim Prosesleri

Son yıllarda hem konsantre hem de seyreltik bakır içeren atıksuların arıtımı için bir yöntem geliştirilmiştir (Dean *et al.*, 1972 ; Hill, 1972 ; Ciancea, 1972 ; Jackson, 1972). Bu proses bakır içeren atıksuyun demir tozlar içeren yatak içinden filtrasyonundan oluşmaktadır. Yükseltgenme- indirgenme reaksiyonları ile bakır tabakaları, gözden çıkarılabilir demirin çözeltiye karışmasıyla birlikte demir üzerinde birleşir. Bir tane laboratuvar boyutlu uygulamada ortalama 80 mg/l (34-220 mg/l, aralığında) bakır ; ortalama 0.33 mg/l (0.2-0.84 mg/l, aralığında) 'ye düşürülmüştür. Bakır, arıtma fiyatlarına önemli dengeleyici tasarruf sağlayarak, gerekli saf bir metal olarak geri kazanılabilir.

Birleştirme işleminin en etkili olarak pH 2.5 altında yürütüldüğü kaydedilmiştir. Demir parçaları, birleşme reaksiyonu ile tepkimeye girmemesi için kullanım öncesi bütünüyle azaltılmalıdır.

Kaplama durulama suları, metal-son işlem suları, ve asit madeni boşaltım uygulamaları için elektroparçalama işleminin ekonomik olarak yapılabilir olduğu söylenebilir. Anderson, elektroparçalamada 1000 galon için 10 kwh enerji gereği olduğunu belirtmiştir, ve membran kirliliğinin ciddi problem oluşturduğu belirtilmiştir.

Granül aktif karbon uygulamasının, zambak ve tahta kimyasalının atıksuyundaki bakırın 1,30 mg/l'den 0,36 mg/l'ye azaltıldığı kaydedilmiştir. Karbon filtrasyonu, şehir atıkları ile pilot tesis çalışmaları ile birlikte deneme olarak bahsedilmiştir. Bazı aktif karbon yatakları ile bakır azaltılması gösterilmiştir. Bakır sianidin aktif karbon da uzaklaştırılması nı da içeren pilot tesis uygulamaları da kaydedilmiştir. 100-112 mg/l bakır olan bakır sianid konsantrasyonları için , bakır uzaklaştırmasının her durumda %98 olduğu belirtilmiştir. Akımlar 25-50 ppm dir.

Bakır profosfat, asit-bakır, ve bakır-siyanür kaplama banyosu atıksuyunda başarılı ters osmoz uygulaması (99+% iade) kaydedilmiştir. Ters osmoz için avantaj olarak düşük enerji fiyatları ve yatırım maliyeti söylenebilir. Buna karşın uygun membranlar sadece pH=2,5-11,0 aralığında genişletilmiş kullanım için uygundur, ve işlem yüksek konsantrasyonlu solüsyonlar için yeterli değildir. Burada, geri kazanılan tuzlu suyun kaplama banyosuna geri döndürülmesi durumunda gelen ters etkiler ile pirofosfatın bozulması ihtimali de vardır. Membran tipine ve düzenine göre değişen maksimum işletme basıncı 400-1500 psig' dir, ve yatırım maliyeti (1974) \$1.250-\$2.650 / 1.000 gpd olarak kaydedilmiştir. Son zamanlarda bakır siyanür yıkama suyunun uygulamalarındaki çalışmalarda sınırlı başarılar elde edilmiştir. Bir işletmede , ters osmoz uygulaması hızlı membran bozulması yapmış ve membran değiştirme fiyatlarına göre çekici olmamıştır. Performans ikinci işletmede, 100 gün çalışma süresinde %85 tuz iadesi ile daha iyi olmuştur.

Bakır arıtımı, kireç ile çöktürmeyle başarılı sonuç verir. 0.5 mg/l altındaki konsantrasyonlardaki fabrika atıklarında, sadece uygun pH kontrolü durumuna bağlı olarak başarıya ulaşılabilir, ve iyi atık çöktürme karakterleri ile birlikte düzgün temizleme dizaynı veya fabrika atığına üçüncü filtre uygulamasından birisi uygulanmalıdır. Atık, özellikle düzeltilmiş bakır olarak satıldığında, bakır oksit olarak çöktürme katı olarak bulundurmaktan farklı avantajlar sunar. 0.1 mg/l altındaki son bakır konsantrasyonları kaydedilmiştir fakat, gerçekte şimdiki çöktürme işlemlerine göre tutarlı temellere dayalı, ulaşılabilir gözükmemektedir.

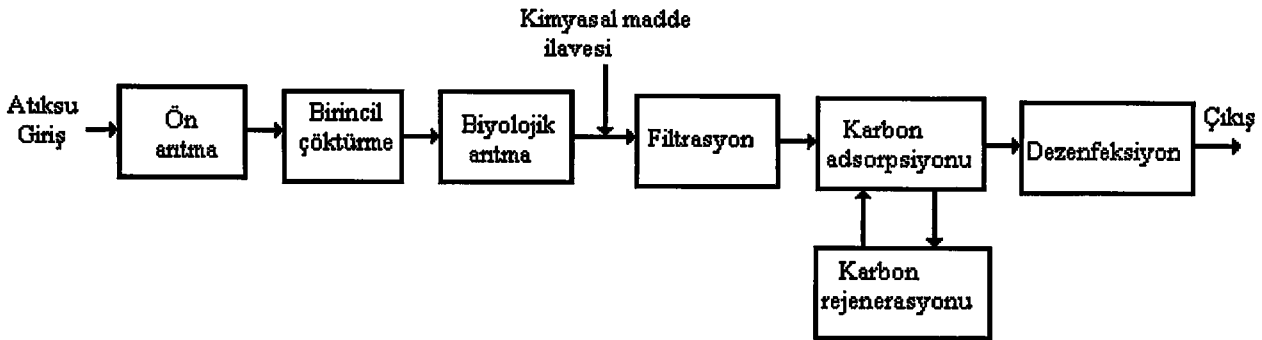
İşlem değışiklikleri ve atıkları ayrı tutma, bakır taşıyan atıkların arıtım uygulama araçlarını sağlar. Bu tip değışiklikler uygulandığında geri kazanım işlemleri daha çekici olur. Gerçekten ekonomik olarak yapılabilir olması için, mevcut yer sınırlayıcı faktör olduğu halde iyileştirmeye ihtiyacı olduğu görülür. İyileştirme birçok sanayi işlemlerinde bir veya birkaç tip için uygulanmıştır ve ekonomik olarak özellikle geri kazanılan yüksek değerde bakır yönünden çekici olduğu görülmüştür.



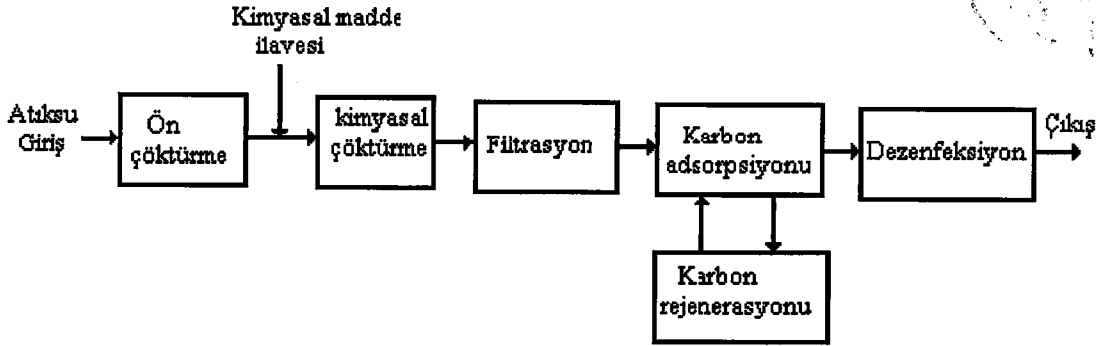
3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon prosesleri Çevre Mühendisliğinde kullanılan en etkili arıtım proseslerinden biridir. Evsel 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 sınıfta ele alınır. Üçüncü arıtma adsorpsiyon; biyolojik arıtım proses çıkışlarında kalıntı organik maddelerin gideriminde kullanılır. Fiziko-kimyasal arıtım proseslerinde ise; ham atıksu karbon adsorpsiyonundan önce sadece fiziksel ve kimyasal işlemlerle arıtılmaktadır. Tek başına adsorpsiyon biyolojik arıtmadan ziyade, çözünmüş organik kirleticilerin gideriminde daha etkilidir. Üçüncül ve Fiziko-kimyasal arıtım sistemlerinde adsorpsiyonun uygulanımına ait akış diyagramı Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Üçüncül Arıtma tesisinin Akım şeması(EPA, 1973)



Şekil 3.2. Fizikokimyasal Arıtıma Ait Akım Şeması(EPA, 1973)

Adsorpsiyon, bir yüzey veya yüzey arakesiti üzerinde kirletici maddenin birikimi ve derişiminin artması olayıdır. Su ve atıksu arıtımında adsorpsiyon, bir sıvı ile bir katı arasında gerçekleşmektedir. Yüzeyde tutulan maddeye *adsorplanan* veya *adsorbat*, yüzeyinde tutulan maddeye de *adsorban* veya *adsorbent* denir. Su ve atıksu arıtımında en yaygın kullanılan adsorbent aktif karbondur. Arıtım proseslerinde granül aktif karbon(GAC) veya toz aktif karbon(PAC) şeklinde kullanılmaktadır.

3.1. Adsorpsiyonun 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. Su 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.

Kirletici 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 doğru; ikinci aşamada ise, çözelti içinden katı yüzeye(yüzey sınır tabakasına) 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. Bu olaya ise *gözenek difüzyonu* denir. Dördüncü aşamada ise, gözenek ve kapiler yüzeylerde bağlanma meydana gelmektedir. Eğer adsorpsiyon hızı artırılmak istenirse, kirletici maddenin bulunduğu çözelti uygun bir şekilde karıştırılarak adsorbent- çözelti sınır tabaka kalınlığı en aza indirgenerek difüzyon ile taşınımı hızlandırılmış olunur. Ancak karıştırma işlemi, adsorbentin gözeneklerdeki difüzyonu hızlandırmaktadır.

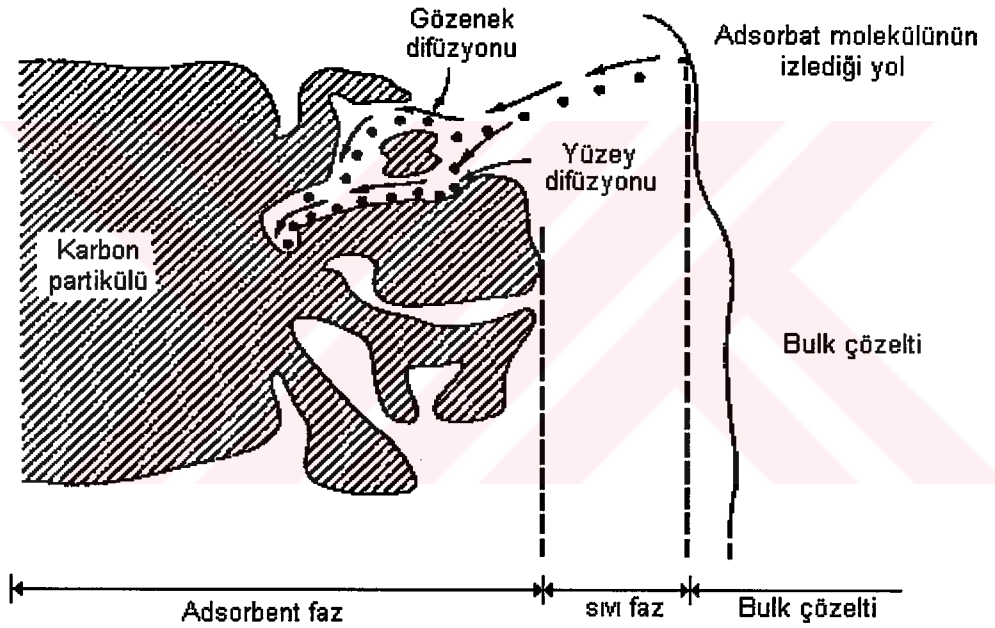
Adsorbatın bir fazdan diğer fazın yüzeyinde birikecek şekilde hareketi, yüzey gerilimi adsorpsiyon arasındaki ilişki önemini ortaya koyar. Yüzey reaksiyonları faz veya yüzey sınırlarında aktif olan kuvvetlerin etkisi ile meydana gelmektedir. Bu kuvvetler karakteristik sınır enerjisi olarak ortaya çıkar, ve adsorpsiyonda değişime neden olacak şekilde etkilidir. Yüzeysel olaylarda sistemin özelliği yüzeye ve sınırlara bağlıdır(Şekil 3.2). Adsorpsiyon kimyasal etkileşim sonucu yüksek sıcaklıklarda oluşur, bağlar arası enerji ve bağların kuvveti yüksektir. Kimyasal adsorpsiyonda partiküller bağlar vasıtasıyla yerleşirler, fiziksel adsorpsiyonda ise bağ oluşumu olmaz, çekim kuvveti etkilidir. Fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona göre daha zayıftır(Clark and Lykins, 1989).

Adsorbatın, çözelti hacminden adsorbant partikülünü çevreleyen su tabakasının sınırına doğru taşınımı söz konusudur. Bu taşınım, eğer adsorbant durağan haldeki su içerisinde sediment(çöküntü) halinde bulunuyorsa difüzyonla yada ortamda türbülans varsa türbülansla gerçekleşir.

Moleküllerin adsorpsiyonu film difüzyonlarda taşınabilir. Adsorbent, adsorbenti çevreleyen suyun durağan sınır tabakası boyunca (hidrodinamik sınır tabakası), su geçişi

esnasında moleküler difüzyonla taşınacaktır. Bu adım için gereken süreyi partikül üzerinden geçen debi belirler, debinin yüksek olması taşınım süresini kısaltır.

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



Şekil 3.3. Adsorbent İçerisinde ve Yüzeyinde Gözenek(Por) ve Film Difüzyonu

Adsorpsiyonda; geçiş mekanizması tamamlandıktan sonra adsorbant 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, kontrol edecek olan adım adsorpsiyonun en yavaş adımıdır. Türbülanslı akımda giderim hızını; çoğu zaman film difüzyonu ve/veya por difüzyonu kontrol etmektedir. İlk aşamada film difüzyonu sınırlayıcı iken, adsorbatın gözenekler içerisinde birikimi sonucu hızı gözenek difüzyon adımı kontrol eder.

3.2. Adsorpsiyonun 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; Corapcıoğlu and Huang, 1987; Seco *et al.*, 1997), Pb^{2+} (Netzer and Hughes, 1984; Corapcıoğlu and Huang, 1987; Gomez –Serrano *et al.*, 1998), Ni^{2+} (Corapcıoğlu and Huang, 1987; Seco *et al.*, 1997) ve Zn^{2+} (Corapcıoğlu 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; Paajanen *et al.*, 1997), Cr^{3+} ve Cr^{6+} (Huang and Wu, 1977; Huang and Bowers, 1979; Leyva-Ramos *et al.*, 1995) gibi inorganik metal iyonlarının giderimi üzerine birçok araştırma bulunmaktadır.

İnorganik türlerin adsorpsiyon yoğunluğu genellikle pH ile değişmektedir. Katyonik metal iyonları için adsorpsiyonun büyüklüğü belli bir pH değerinde, pH_{ads} , aniden artmaktadır. Anyonik türlerin adsorpsiyonu ise, adsorpsiyon derecesi düşük pH değerlerinde yaklaşık %100 olup, pH'nın artması ile azalmaktadır. Adsorpsiyonun aniden belli bir pH değerinde artmasını aktif karbonun asid-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

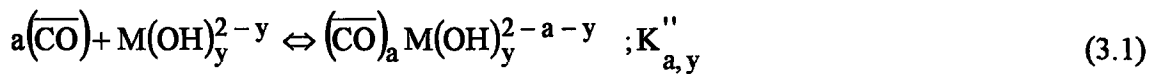
sistemlerindeki ağır metallerin kontrol edilmesi önemlidir. Birçok adsorpsiyon modeli adsorpsiyon özelliklerinin tanımlanmasına göre geliştirilmiş, ve bazı sistemlerde adsorpsiyonun miktarı ortaya konulmuştur. Literatürde adsorpsiyonun mekanizmasını ortaya koyan modeller; *iyon değişim modeli*, *Gouy-Chapman-Stern-Grahame modeli*, *iyon-çözücü etkileşim modeli* ve *yüzey kompleks oluşum modeli* 'dir.

İyon Değişim Modeli göre; serbest metal iyonları aktif karbon yüzeydeki protonlar ile yer değiştirerek aktif karbon yüzeyine adsorbe olmaktadır(Ahrland *et al.*, 1960; Dugger *et al.*, 1964).

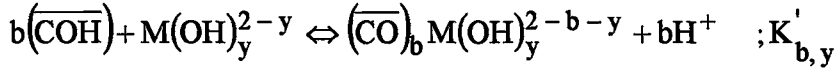
Gouy-Chapman-Stern-Grahame Modeline göre ise, adsorpsiyon ortamının elektrostatik etkileri ve adsorpsiyonu söz konusu olan reaksiyonun adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyona neden olmaktadır(Breeuwsma and Lyklema, 1973; Levine and Smith, 1971; Grahame, 1955).

İyon Çözücü Etkileşim Modeli, belirli bir kimyasal reaksiyonun adsorpsiyon enerjisi ve solvasyonunu içine alan bir modeldir(James and Healy, 1972).

Yüzey kompleks Oluşum Modeli, üzerinde en çok durulan ve en geçerli olan bir modeldir. Bu modele göre; belirli bir kimyasal reaksiyonun adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonda elektrostatik enerjiden daha fazla önemli bir rol oynamaktadır. Solvasyon enerjisi, bir miktar negatif bir katkı bulduğundan sistemde toplam adsorpsiyon enerjisi gerçekleşmemektedir(Schindler, 1981; Hohl et al., 1980; Huang and Lin, 1981; Hohl and Stumm, 1976; Davis *et al.*, 1978; Davis and Leckie, 1978, 1980). Yüzey kompleks oluşum modeline göre, bir metal ve bir su içeren(hidrozo) katı arasındaki adsorpsiyon mekanizması aşağıdaki genel eşitliklerle ifade edilebilir:



veya



Bu eşitliklerde $K'_{a,y}$ ve $K'_{b,y}$ sırasıyla yüzey komplekslerinin makroskopik denge sabitleridir. Burada, yüzeydeki $\overline{\text{CO}}$ ve $\overline{\text{COH}}$ gibi hidroksil grupları Lewis bazları olup, diğer taraftan metal iyonları da Lewis asitleri olmaktadır.

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

3.3. Adsorpsiyonun Tipleri

Çözünmüş maddenin çözünürlük derecesi, iki etkili kuvvetin ilkinin şiddetinin belirlenmesinde en belirleyici faktördür. Madde; çözücü sistemi 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 adsorbanta doğru elektiriksel çekimi, Van der Waals çekimi ve kimyasal yapıdır. Bunlar sırasıyla değişim adsorpsiyonu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyondur.

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 çekim 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 ısı ile karakterize edilir ve denge çok kolay kurulur. Su ve atıksulardaki bir çok kirleticilerin ve gazların aktif karbon üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Bu tip adsorpsiyonda gazların ideal halden sapmalarına sıvılaşımlarına sebep olan kuvvetin Van der Waals kuvvetleriyle aynı cinsten olduğu kabul edilmektedir. Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıftırlar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonla adsorbant 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, adsorblanmış 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 konsantrasyonun düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılır.

3.3.3. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorbat arasında kimyasal bağlanma olur. Bu genellikle kovalent bağlıdır. 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 adsorpsiyondaki kuvvetlerden daha etkili kuvvetler tarafından gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Fakat yüksek sıcaklıklara ısıtma ile molekül ayrılması sağlanır. Kimyasal adsorpsiyonu içeren işlemler, Çevre Mühendisliği 'nde çok önemli değildir.



3.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

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

3.4.1. Adsorbent 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 kısmı olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbent in sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz(gözenek) hali için daha büyüktür. Dolayısı ile adsorpsiyon miktarı, katı adsorbent in birim yüzey ağırlığı ile yani iyi bölünmüş ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbent in yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbent in birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbent in yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarda artmaktadır.

3.4.2 Adsorbent Partikül Boyutu

Bir karbon partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki partiküllerin adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir boyut aralığındaki adsorbent in dozajı ile yaklaşık lineer olarak değişmektedir. Bu dozaj çözelti fazında kalan safsızlık konsantrasyonunda büyük değişimler meydana getirmemektedir. Kalan safsızlık konsantrasyonundaki büyük farklar, adsorpsiyon kapasitesi 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) Molekülünün Büyüklüğü

Molekülleri adsorplanmak 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 yüz m^2 'den $1500 m^2/g$ 'a kadar değişebilmektedir. Ancak bu alanın tümü sudaki adsorbat tarafından kullanılmamaktadır. Mikroporların($d < 2nm$) hacminde adsorbat içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlamaktadır. Bu küçük moleküllerin kolay adsorbe edilmesi için elverişli bir durumdur. Adsorbanтта makroporların ($d > 50nm$) geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için daha elverişli bir durumdur. Geniş boyutlu olarak nitelendirilen orta büyüklükteki gözenek boyutunun ($2 < d < 50nm$) adsorbatın küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir.

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

3.4.4. Adsorbatın Çözünürlüğü

Adsorpsiyon en önemli faktörlerden 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 adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak, adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorbat- çözelti arasındaki bağının 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 ortamda 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 belirlenmesinin için genel kural; polar bir madde daha polar olan bir fazı tercihi şeklinde açıklanır. Diğer bir ifadeyle, polar olan bir madde polar bir adsorbant 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 zayıf bir şekilde çözünen bir çok bileşik de, kolay kolay adsorbe olamazlar. Ancak çok kolay çözünen bileşikler kolaylıkla adsorbe olabilirler.

3.4.5. Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri

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. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonunu etkilemekte ve pH 'da iyonlaşma derecesini kontrol etmese bile adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorblanması ancak spesifik pH değerlerinde 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 hızını etkilemektedir. 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 negatifse reaksiyon istemsizdir.

Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi (ΔH°), reaksiyona girenlerin ve ürünlerin tamamının standart durumda 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 eşitlik ile 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.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K) \quad (3.3)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.4)$$

Negatif ΔG° değerlerinde 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).

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.5)$$

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

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = -\frac{\Delta H_{ad}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (3.6)$$

Bu bağıntıya göre; farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon denge izoterm verilerinden elde edilecek denge sabiti değerlerine karşı $\ln(K) - (1/T)$ verileri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden ΔH_{ads}° belirlenebilir.

Adsorpsiyon kinetik verilerinden elde edilen adsorpsiyon hız sabitlerinden aşağıdaki eşitlik kullanılarak aktivasyon enerjisi E_a , hesaplanabilir.

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (3.7)$$

3.4.7. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı, ortamın karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu yada por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında partikül 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 en önemli etmendir.

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 adsorbant ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek *adsorpsiyon izotermi* adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden birçok model izoterm eşitliği ortaya konulmuştur.

Adsorpsiyon izotermi Çevre Mühendisliği uygulamalarında yaygın olarak su ve atıksularda kirleticilerin, adsorpsiyon davranışının tanımlamakda kullanılmaktadır. 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 numunesiyle adsorpsiyon üzerine farklı fizikokimyasal parametreler etkisinin ortaya konulduğu bir işlemdir. Adsorplayıcının en önemli özelliklerinden biri birikebilecek yani adsorplanacak madde miktarıdır. Sabit sıcaklıkta, q_e (birim adsorbant üzerinde biriken madde miktarı) ile C_e (çözeltideki maddenin denge konsantrasyonu) arasındaki denge bağıntısı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Genel olarak adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı konsantrasyonla artar. Fakat bu artış doğru orantılı değildir. Az miktarda kirletici madde içeren sularda denge şartlarına ulaşmak zor olduğundan, küçük hatalar sonucu önemli ölçüde etkileyebilir. Çevre

Mühendisliğinde farklı tipde izotermeler mevcut olup, su ve atıksu arıtımında en fazla kullanılan izotermeler aşağıdaki şekilde tanımlanabilir:

- Langmuir izotermi
- Freundlich izotermi
- Temkin izotermi

3.5.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

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

Adsorbentin 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 orantılıdır. Buradan, 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 oranı sabiti olarak ifade edilecek olursa, dt zamanında;

$$k_a C_e (1 - \Theta) S dt = k_d \Theta S dt \quad (3.8)$$

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

Şeklinde yazılır. Burada $K_L = (k_a/k_d)$ şeklinde tanımlanır. Adsorbent birim kütlesi

tarafından adsorplanan madde miktarı(q_e), örtülen yüzey kesri(Θ) ile orantılıdır. Bu eşitlikte, *Langmuir Adsorpsiyon İzoterm eşitliği* olarak bilinir ve aşağıdaki şekilde yazılır.

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

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

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

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{w_d} \quad (3.12)$$

Bu eşitliklerde; q_e : dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı olup, C_o : Kirleticinin başlangıç konsantrasyonu (mg/l) w_d :Çözeltideki adsorbentin miktarı(mg), C_e : Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan çözünen(mg/l), V :Çözelti hacmi (ml), ve K_L : adsorpsiyonun net entalpi değeri ile ilgili bir sabit veya (l/mg) değeridir.

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 izoterm 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 bir çok adsorpsiyon

verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Bu denklem, Langmuir eşitliğindeki b enerji sabitindeki heterojen yüzey enerjisi için özel bir durumdur, adsorpsiyon ısının değişimine bağlı olan yüzey örtüsünün fonksyonu olarak değişir. Freundlich eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır (Kinniburgh, 1986; Choy *et al.*, 1999):

$$q_e = K_F C_e^{a_F} \quad (3.13)$$

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

$$K_F \propto RT \ln e^{\Delta H/RT} \quad (3.14)$$

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

$$\log(q_e) = \log K_F + a_F \log C_e \quad (3.15)$$

K_F sabiti adsorbentin adsorbe edilen madde için kapasitesidir. a_F ise adsorpsiyonun kuvvetidir. Sabit C_e ve a_F değerleri için K_F 'nın büyümesi ile q_e kapasitesi artar. K_F ve C_e sabit olduğundan a_F 'in küçülmesi ile adsorpsiyon bağı kuvvetlenir. a_F değeri çok küçüldüğünde kapasite C_e 'den bağımsız olmaya yönelir ve izoterm yatay hale gelir. Sonuçta q_e değeri sabitleşir, izoterm tersinir olmayan hale gelir. 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 orjinden 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 genellikle Langmuir ve Freundlich denklemlerine uymaktadır. Ancak Freundlich denklemi, Langmuir denkleminden 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 izoterminde daha uygun sonuçlar verir. İzotermiye etki eden önemli adsorbant 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.

3.5.4. Temkin İzotermi

Adsorpsiyon izotermilerinden bir diğeri; adsorbe olan maddeler(adsorbatlar) arasındaki etkileşimleri gözönüne alan bir izotermidir(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.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(a_T C_e) \quad (3.16)$$

(3.16) eşitliği lineerleştirilirse;

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln a_T + \frac{RT}{b} \ln(C_e) \quad (3.17)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte $(R T)/b = K_T$ şeklinde tanımlanırsa (3.17) eşitliği daha da basitleştirilmiş şekilde yazılır.

$$q_e = K_T \ln a_T + K_T \ln C_e \quad (3.18)$$

Bu eşitlikte R : gaz sabiti(J/mol K), T : sıcaklık(K) ve a_T : Toth sabiti(dm³/g) 'dir. Deneysel adsorpsiyon verileri () eşitliğe 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

Atıksulardan kirleticilerin aktif karbon ile adsorpsiyon kinetiğinden farklı birçok kinetik model eşitliği kullanılmaktadır.

Lagergren ampirik kinetik modeli: En yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetiklerinden biri olan Lagergren ampirik kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilebilir. Bu ifade 1. Dereceden hız ifadesidir(Periasamy and Namasivayam, 1994). Bu eşitlik bize nikel adsorpsiyon katsayısı(K_{ad})'nın bulunmasında yardımcı olacaktır.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (K_{ad} / 2.303) t \quad (3.19)$$

Bu eşitlikte K_{ad} Lagergren ampirik kinetik hız sabiti(dak⁻¹), q_e : dengede adsorplanan bakır miktarı(mg g⁻¹), q_t : ise t anında adsorplanan bakır konsantrasyonudur(mg g⁻¹). Bu eşitliğe göre $\log(q_e - q_t)$ -t(zaman) grafiğe geçirilirse lineer doğrunun eğimi bize K_{ad} katsayısının değerini verecektir.

Yalancı ikinci mertebeden kinetik model: Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizde kullanılan diğer bir kinetik modeldir. Aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (3.20)$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k t \quad (3.21)$$

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

$$\left(\frac{t}{q_t} \right) = \frac{1}{k q_e} + \frac{1}{q_e} (t) \quad (3.22)$$

Bu eşitlikte; k yalancı ikinci mertebeden hız sabitidir(g mg dak⁻¹). q_e: dengede adsorplanan bakır miktarı(mg g⁻¹), q_t: ise t anında adsorplanan bakır konsantrasyonudur(mg g⁻¹). Bu eşitliğe göre (t/q_t)-t grafiğe geçirilirse k hesaplanır.

Elovich kinetik modeli: Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizde kullanılan diğer bir kinetik modeldir. Aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (3.23)$$

Bu eşitlikte; α ve β Elovich kinetik model sabitleridir.

3.7. Ağır Metallerin Adsorpsiyonunda Kullanılan Düşük

Maliyetli Adsorbentler

Metal kaplama, madencilik ve tabakhane gibi bir çok endüstrinin sıvı atıklarında ağır metal bileşikleri bulunmaktadır. Ağır metallerin biyolojik olarak ayrıştırılmalarının mümkün olmamasından dolayı, canlı bünyesinde birikmeye, akut veya kronik toksisiteye sebep olmaktadır. Metal içeren atık birikintileri için arıtım prosesleri kimyasal arıtım, membran filtrasyonu, iyon değiştirme, karbon adsorpsiyonu ve

adsorpsiyonla birlikte çökelme işlemlerini içerir. Bu atıkların arıtımı için etkili maliyet alternatifleri ve sorbentlere ihtiyaç duyulmaktadır. Endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan atıkların ucuz adsorbent(low-cost) olarak görülebilir. Ucuz maliyete sahip bol miktarda bulunan genellikle verimli ve etkili bir şekilde değerlendirilmeyen atıklardır. Maliyet, adsorbent maddelerin tercihi için önemli bir parametredir. Bununla beraber, genellikle farklı endüstri kollarından ortaya çıkan atık maddeler, yan ürünler ve ayrıca doğada bol miktarlarda bulunan maddeler düşük maliyetli adsorbentler olarak kabul edilebilir. Sorpsiyon kapasitesindeki gelişmeler bu gelişmelerden kaynaklanan ek işletme maliyetlerini 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 and Büyükgüngör, 1993; Zouboulis 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 dikkati çeken en önemli konunun, düşük maliyetli atıkların bol miktarda ortaya çıktığı endüstri ve tarım faaliyetlerinin olduğu lkenin 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

Birçok endüstriyel faaliyet sonucu oluşan atık çamurlar, uçucu küller, lastik atıkları, petrol atıkları, metal sanayinden kaynaklanan metal tozları gibi birçok atık oluşmakta ve bunlar ağır metal gideriminde kullanılmaktadır.

Uçucu Küller: Linyit ve taş kömürünün yanmasından ortaya çıkan uçucu küller yapısındaki minerallerden dolayı adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksektir. Atıksu

arıtımı için bir adsorbent olarak özellikle dikkate alınması gerekir(Ferroilo *et al.*, 1990). Uçucu küllerin yaklaşık % 40-50 'si SiO_2 , %20-35'ini Al_2O_3 ve % 5-12'si ise Fe_2O_3 'den oluşmaktadır. Aynı zamanda uçucu külün %12-30 'lık bir kısmını karbon ve diğer inorganik mineraller içermektedir(Ferroilo *et al.*, 1990).

Termal güç kaynaklarından ortaya çıkan ve silika, alumina ve demir oksidleri ihtiva eden uçucu küllerin pH = 2 'de 4.250 mg/g Cr(VI)'yı adsorplama saptanmıştır(Grover and Namasivayam, 1982). Diğer bir çalışmada uçucu külün farklı özelliklerinin olduğunu aynı zamanda adsorpsiyon kapasitesinin farklılık gösterdiği belirlenmiştir(Kapoor and Viraraghavan, 1996). Adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan uçucu küllerin, ağır metallerin yanısıra birçok radyoaktif element içermesi düşünüldüğünde adsorbent olarak kullanımında dikkatli olunması gerektiği sonucu ortaya çıkmaktadır.

Hindistan 'da bir endüstriyel atıksudaki Cu(II)'nin giderimi için karışık düşük maliyetli mineral adsorbentler kullanılmıştır(Panday *et al.*, 1986). Uçucu kül, kireç taşı ve çin kömürünün homojen bir karışımı adsorbent olarak kullanılmış olup; pH= 6.5 'de %73-95 Cu(II) giderimi gözlenmiş ve sonuçların Freundlich izoterm modeline uygunluk gösterdiği belirlenmiştir.

Diğer bir araştırmada; uçucu kül-kireç taşı karışımının çok etkili ve aktif karbona oranla 40-60 kat daha ucuz bir adsorbent olduğu belirtilmiştir(Khare *et al.*, 1987;1988). Özellikle bu adsorbent karışımının tekstil atıksularından boyaların giderimi için çok iyi sonuçlar vermesinden dolayı uygulama alanı bulduğu ifade edilmiştir. Bir başka araştırmada kırmızı boyanın sıvı fazdan adsorpsiyonu için yerel termik santrallerden temin edilen bir uçucu kül kullanılmıştır(Gupta *et al.*,1988). Boya konsantrasyonu 5 mg/l ve temas süresinin 2 saat olması halinde %99 'lık bir giderim verimi elde edilmiştir. Adsorpsiyonun Langmuir modeline göre davrandığı bulunmuştur.

Petrol Atıkları: Petrol rafineri endüstrisi yüksek miktarlarda karbonlu atık kalıntısını yan ürün olarak çevreye bırakmaktadır. Bu atıklardan; poliaromatikler ve petrol ziftinin

karışımı olan zift boncuklarının üretiminde bir metod geliştirilmiştir(Koygo ve Kaisha; 1988). Bu boncuklar girişte 400 °C sıcaklık altında oksitlendikten sonra 800 °C sıcaklıkta hava-CO₂ ile aktifleştirilmişlerdir. Benzer bir çalışmada, ham Irak petrolü yan ürünü kullanıldı(Alive-Saleem , 1988). Atık önce 100 °C sıcaklıkta H₂SO₄ ile muamele edildikten sonra 400 °C sıcaklıkta karbonize edilmiş ve daha sonra oluşan kömür, 900°C 'de buharla aktifleştirilmiştir. Elde edilen karbonun adsorbent olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir.

Lastik Atıkları: Atık durumundaki araba lastikleri yüksek seviyede karbon içerdiklerinden dolayı bir adsorbent olarak kullanılabileceği bir çok araştırmacı tarafından ifade edilmiştir(Knocke and Hemphill, 1981). Sulu çözeltilerden Hg(II) gideriminde, maksimum verimin pH = 5.5-6 arasında 4 mgHg(II)/g lastik ve 5-55 °C arasında aktivasyon enerjisinin 10.93 kcal/mol olduğu bulunmuştur(Knocke and Hemphill, 1981). Endüstriyel atıksulardan ortaya çıkan fenolün gideriminde, atık lastiklerden hazırlanmış ticari bir toz aktif karbon kullanılmış ve bu karbonun 193m²/g gibi düşük yüzey alanına sahip olmasına rağmen sıvı fazdan fenolü iyi giderdiği bulunmuştur((Paprowicz, 1990).

Çeşitli Endüstriyel Atıklar: Bir gübre üretim tesisindeki akaryakıtın yanmasından ortaya çıkan atık çamur, önce peroksit ve sonra 450 °C sıcaklıktaki hava işlemine tabi tutularak 630 m²/g yüzey alanına sahip bir adsorbent üretilmiştir(Srivastava *et al.*, 1987). Elde edilen bu adsorbent elektrolitik kaplama atıksularında bulunan Mo, Cu, Pb, Hg ve Cr gideriminde kullanılmıştır(Srivastava, 1989a). Adsorpsiyon sonuçları Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerine uygulanarak uygunluğu araştırılmış olup; Hg(II), Pb(II) ve Cr(II) iyonlarının modele uyduğu tespit edilmiştir. Elde edilen adsorbentin maliyetinin ton başına 50\$ olduğu ve ticari aktif karbonlardan 40-60 kez daha ucuz olduğu belirtilmiştir.

3.7.2. Adsorbent Olarak Kullanılan Tarımsal Atıklar

Ağaç Kabukları ve Tanince Zengin Materyaller: Ağaç kabuğu kereste endüstrisinin bir yan ürünü olarak elde edilir. Ağaç kabuğunun tanin muhtevasının yüksek olmasından dolayı etkilidir. Taninin yapısında polihidroksifenol grupları mevcut olup, bu gruplar

adsorpsiyon prosesinde hareketli türler olarak düşünülür. Aslında burada bir iyon değişim işlemi söz konusudur. Metal katyonları ile fenolik hidroksi grupları yer değiştirmektedir(Banzal *et al.*, 1974 ; Vazquez *et al.*, 1994)

Sorbent madde içeren tannin kullanımının yarattığı bir problem çözünmüş fenol ihtiva eden suların rengini gidermesidir. Ağaç kabuğunun kimyasal olarak ön işleme tabi tutulmasının problemleri çözdüğü görülmüştür. Formaldehit, baz, asit ve asitli formaldehit gibi kimyasal ön işlemlerin, kapasiteye kayda değer etkilerinin olmadığı halde renkli bileşikler ortamdan ayırdığı görülmüştür(Alves *et al.*, 1993). Ön işlemlerin maliyeti artırdıkları halde, bazı ön işlemlerin renk kontrolü için gerekli olduğu anlaşıldı. Bir kaç zengin tarımsal yan ürün içeren tanin tozları onların metal sorbent kullanımları için örnek oluşturabilir. Randal ve arkadaşları (1974 a,b) hindistan cevizi kabuğu, ceviz içi ve yer fıstığı adsorpsiyonlarını karşılaştırdılar ve onların adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılabileceğini gösterdiler. Sonuçta, bu maddelerin Cd, Cu, Hg ve Ag adsorplama kapasiteleri oldukça yüksektir. Belirlenmiş olan ağaç kabuğu ile yukarda verilen diğer sorbent maddelerin kapasiteleri Tablo 3.1'de açıklanmıştır. Kereste endüstrisinden ortaya çıkan diğer üretim atığı testere tozudur. Bryant ve arkadaşları(1922) kırmızı köknar tozu ile 6 değerlikli krom(CrVI) ve bakır'ın adsorpsiyonu için kullanıldı. Bu araştırmalar ve testere tozu üzerine yapılan diğer testlerde sonuçlanan adsorpsiyon kapasiteleri Tablo1'de gösterilmiştir. Sabadell ve Krack (1975) yaptıkları çalışmalarda Ni, Pb, Cd, Cu adsorpsiyonu için bir kaç ağaç kabuğu tipini araştırdılar. Aşağıda ağaç kabukları için ortalama adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir. Meşe ağacı tozu = 0.0982 meq/g, Diş kabuğu ağacı talaşı = 0.0721 meq/g, Sedir bitkisi tozu = 0.0683 meq/g. Ağaç kabuğu elde edilebilmesi kolay bir maddedir. Bu özelliği onu iyi bir seçenek yapmakla beraber, tanin içeren düşük maliyetli diğer yan ürünlerde ekonomik yönden iyi metal sorbentler olarak ilerisi için umut vermektedir.

Lignin: Srivasta ve arkadaşları(1974) Pb ve Zn'nin lignin(selüloz) adsorpsiyonu üzerine çalıştılar. Lignin(selüloz), kağıt sanayinin bir üretim atığı olan siyah sıvı'dan elde edildi. Selülozun 30 °C sıcaklıktaki adsorpsiyon kapasitelerinin Pb için 1587 mg/g,

Zn için 73 mg/g olduğu ayrıca sıcaklığın 40 °C olduğunda bu değerlerin Pb için 1865 mg/g, Zn için 95 mg/g 'a yükseldiği görüldü. Selülozun yüksek adsorplama kapasitelerinin bir sebebide yüzeyde bulunan polihidril fenol ve diğer fonksiyonel gruplardır. İyon değiştirmede, selülozla birlikte metal adsorpsiyonu prosesinde rol oynamış olabilir. Bir başka deneyde cıva değerinin 150 mg/g olduğunu buldular(Masri *et al.*, 1974).

Pirinç kabuğu atıkları: Roy ve arkadaşları (1993) pirinç kabuğu, chloorella minutissima ve yeşil alg biyo kütleleri vasıtasıyla ağır metal giderimini araştırdılar. Yaygın pirinç toplama işleminden kaynaklanan bir yan ürün olan pirinç kabuğu yeşil alglerin sahip olduğu maddelerle benzerlik gösteren maddelere sahipti. Tablo 4 'de görüleceği gibi pirinç kabuğu Cr(VI) ve kurşun için sahip olduğu adsorpsiyon kapasitesi alg ile yakın değerlere sahip olduğu anlaşılır. Ancak bu durum kadmiyum adsorpsiyonu için pirinç kabuğu kapasitesinin alg kapasitesinden yaklaşık iki kat fazla olduğu görülür

Tarımsal ürün atıkları ve bu atıklardan elde edilen karbonlu; selülozik ve ligno selülozik atıklar aktif karbonun hazırlanması açısından uzunca bir süredir bilinmektedir. Yapılan bir araştırmada, gazifikasyon uygulanmış lignoselülozdan meydana gelen mikro porozite üzerine piroliz etkisi değerlendirildi(McKay and Roberts, 1982a,b,c). Gazete kağıdı, ceviz kabuğu, bilgisayar kağıdı gibi farklı atıkları içeren bu çalışmada selüloz ve ligno selüloz oranı açıklandı(McKay and Roberts, 1982a).

3.7.3. Adsorbent Olarak Kullanılan Diğer Atıklar

Chitosan ve Deniz Ürünleri Üretim Atıkları: Metalleri adsorbe edebilme özelliği gösteren diğer bir maddede chitin'dir. Chitin konserve endüstrisinin bir üretim atığıdır. Onsoyan ve Skaugrud kabuklu su hayvanlarının avlanmasından yıllık 40,000 ton 'dan daha fazla chitin elde edildiğini belirttiler. Chitosan chitinden kimyasal olarak üretilir. Bunun yanı sıra bazı fugal hücre duvarlarında doğal olarak bulunabilir.

Chitosan sadece bol ve ucuz değildir aynı zamanda ağır metaller için iyi bir adsorbenttir. Yang ve Zall(1984) yaptıkları çalışmalarda chitosanın chitindeki serbest



amino grupları nedeniyle metal adsorpsiyonunda 5-6 kat daha etkili olduğunu gösterdiler. Çizelge 3.1'de Cd, Cr, Hg ve Pb için belirlenmiş chitosan kapasiteleri özetlenmiştir. Yapılan bir çalışmada, chitosan ile ağaç kabuğu, aktif çamur, poly(p-aminostiren) ve diğer maddeler karşılaştırıldı(Masri *et al* ., 1974). Sonuçlar chitosanın sahip olduğu bağlama kapasitesinin krom haricindeki bir çok metal için 1 mmol metal/g 'dan daha yüksek olduğunu göstermiştir. Cıva dışında test edilmiş diğer bütün metaller içinde chitosan, polyaminostirenin göstermiş olduğu adsorplama kapasitesinden daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğunu gösterdi. Bahsedilen bu husus Tablo 3.1'dede açıkça görülmektedir. Karita ve arkadaşları(1986) glutaraldehitli polimerleri gevşek bir biçimde birbirleriyle birleştirmeyi önerdiler. Bu birleştirme chitosanın adsorplama kapasitesini düşürdü fakat kapasitedeki bu düşüş polimerlerin stabilitesini sağlamak için gerekli olabilirdi.

Karşı karşıya birleştirilmiş olan chitosan boncuklarının kullanışlılığı Rorrer ve arkadaşları tarafından 1993 yılında fark edildi. Manyetikliğe sahip ve glutaraldehitli birleştirilmiş olan chitosan boncukları, temizleme işlemi için kullanışlı sayılan manyetik bir elementle birleştirilirler. Bu chitosan boncukları chitosan tabakasından 100 kat daha fazla yüzey alanına sahiptirler. Chitosan toz ve boncuk halleri için maksimum kadmiyum adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması sonucunda, toz chitosan için 420 mg/g ve boncuk haldeki chitosan içinde 580 mg/g değerlerini verdiler. Chitosan boncuk formu, diğer formlardan daha yüksek avantajlara sahip olduğunu gösterdi. Bu avantajları da şöyle sıralayabiliriz yüksek kapasite, hızlı kinetik, operasyonun uygulama kolaylığı.

Ayrıca asidik çözeltilerde çözülebilir olmasının yanında chitosanın diğer sınırlandırıcısı onun porsuz olmasıdır. Hosien ve Romeil (1995) poroziteyi artıran N-acylation 'u önerdiler. Onlar chitosan'a N-acylated uyguladılar ve çözülebilirliği önlemek için glutarik dialdehidli boncuklarla birleştirdiler. Bunları karşılaştırmak için yapılan analizlerde de şu sonuçlar çıktı; Hem N-acylate uygulanmış ve hemde karşı karşıya birleştirilmiş boncuklarının yüzey alanının 223.6 m²/g, N-acylate uygulanmış ve karşı karşıya birleştirilmemiş boncukların yüzey alanı 192.4 m²/g ve N-acylate

uygulanmamış ancak karşı karşıya birleştirilmiş boncukların yüzey alanının 42.6 m²/g ve N-acylate uygulanmış ve karşı karşıya birleştirilmiş chitosan boncuklarının çözünürlülüğü karşı karşıya birleştirilmemiş toz veya boncuk halindeki chitosanın çözünürlülüğünden daha düşük olduğu belirlendi. N-acylate uygulaması, N-acylate uygulanmamış boncuklarının üzerine Cd adsorpsiyon kapasitesini 169 mg/g 'dan 216 mg/g 'a yükseltti. Bununla beraber; karşı karşıya birleştirilmiş ve N-acylate uygulanmış boncuklar ağırlıklarının %0.75'i glutaraldehit şartında adsorpsiyon kapasitesini 136 mgCd/(g boncuk)'a indirdi.

Chitosan doğal halinde yüksek bir sorpsiyon kabiliyetine sahip olmasına rağmen bu adsorpsiyon kapasitesi chitosan da bulunan organik asitler gibi farklı fonksiyonel grupları kullanmakla artırılabilir. Adsorpsiyon kapasitesini artırmak için chitosana aşılanmış bazı fonksiyonel gruplar amino asit esterleri (Ishii *et al.*, 1995), pyridyl (Baba and Hirakawa, 1992), pyridine rings (Tong *et al.*, 1991), oxo 2-glutarik asit (Guibal *et al.*, 1994) ve polyetkilenimine (Kawamura *et al.*, 1993).

Ölmüş Biomas Atıkları: Matis ve Zouboulis(1994) Cd⁺² gibi ağır metal iyonlarının ölü biyokütle vasıtasıyla sorpsiyonunu kanıtladılar. Ölü hücreler ağır metalleri yaşayan hücrelere eşit ve büyük ölçüde biriktirirler. Bakterial hücre yüzeyleri hücrenin metal katyonlarına ilgisini artıran hücre duvarı polimerlerindeki iyonize olmuş grupların varlığından dolayı anyoniktir. Büyük miktarlardaki atık mikrobial biyokütle sitrik asit bio sentezi ve penisilin üretimi gibi bir çok endüstriden üretilir.

Berkeley(1979) fermantasyon endüstrisinin her yıl 790,000 ton mikrobial atık ürettiğini ortaya çıkarmıştır. Yaşayan biyokütleden ölü biyokütlenin kullanımdaki tercihi toksik atık problemi ortadan kaldırıp aynı zamanda nütrient gereksinimi karşılamasıdır.

Niu ve arkadaşları(1993) ölmüş *penicillium chrysogenum* biyo kütesini kullanarak 116 mg Pb/ g adsorplandığını ispatladılar. *S. longwoodensis*, *Penisillium sp.*, *Bacillus mycoide* gibi diğer özel biyo kütlelerde çalışmalarda kullanıldılar ancak,

Penisillium biyokütlesi kadar etkili değillerdi. Roy ve arkadaşları(1993), *Chlorella minutissima* ve yeşil alg biyo kütleleri vasıtasıyla ağır metal giderimini araştırdılar.

Deniz yosunu ve alginate: Yosun metal adsorplayan biyo kütlenin önemli bir kaynağıdır. Bu özellikle kahverengi algler için söylenebilir. Volesky ve Prasetyo(1994)'nın yaptıkları deneylerde sorpsyon kolonlarındaki kadmiyumu gidermek için kahverengi deniz alglerini kullandılar. Yosun için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık olarak 67 mgCd/ g yosun olduğunu gördüler. Önemli kahverengi yosunlar *Fucus serratus* ve *Laminaria digitat* 'dır. Yeşil yosun(*Ulva lactuca*) kahverengi yosunlarda daha az etkilidir.

Yosunlar yüksek adsorplama kapasitesine sahip olmalarına rağmen, biyo kütlelerin adsorpsiyon kolonlarında etkili kullanımı engelleyen şişme ve parçalanmaya meyilli olduklarını fark edilmiştir. Karşı karşıya birleştirme gibi değişiklikler alglerin mekaniksel özelliklerini ve stabilitesini sağlar. Çeşitli tipte değişimlere uğratılmış *A.nodosum* türleri kadmiyum adsorpsiyonu için kullanıldı. En iyi sonuçlar asidik ortamda formaldehit ve solfon kullanımıyla elde edilmiştir. Karşı karşıya birleştirme işlemi kapasiteyi düşürürken ortamda şişme oranı düşer bu olay öyle olur ki adsorpsiyon kolonlarındaki materyal aminlenebilir. *A. nodosum* 'un maksimum kapasitesi ham yosun kullanıldığında 215 mgCd²⁺/g yosun ve formaldehitte birleştirilmiş yosunda 149 mgCd²⁺/g yosun olarak bulunmuştur. *A. nodosum* test edilmiş diğer yosunlardan daha etkilidir(Hollan *et al.*, 1993).

Leusch ve arkadaşları Cd, Cu, Ni, Pb, Zn 'nın adsorpsiyonu için *A.nodosum* ve *Sargassum fluitans* 'ların farklı modifikasyonlarını araştırdılar. Modifikasyonlar formaldehit birleşimi, glutaraldehit birleşimi ve polyethylenimine yerleştirilmesini içermekteydi. Kahverengi yosunun işlenmesinden meydana gelen bir maddede yüksek molekül ağırlığı olan polimer alginatdır. Polysaklaridli bir biyo sorbent olan alginat alginlerden meydana gelir.

Killer: Zeolite benzer, kilin adsorpsiyon kapasiteleri ince tane yapılı silikat minerallerinde bulunan negatif yükten ileri gelmektedir. Bu negatif yük pozitif yüklü türlerin adsorpsiyonu ile nötralize olur. Killerin $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a ulaşan geniş yüzey alanında yüksek adsorpsiyon kapasitesine katkıda bulunur(Cadena *et al.*, 1990). Kili 3 temel sınıfta toplayabiliriz; kaolinit, micas ve sabun kili(montmorillonite). Montmorillonite killeri en küçük kristallere, en geniş yüzey alanına ve en yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Böylece Montmorillonit killerin en yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip oldukları düşünülür. Bir araştırmada Montmorillonit ile yapılan cıva giderimi kapasitesinin kaolinit giderim kapasitesinden 5 kat daha fazla olduğu bulundu(Griffin *et al.*, 1977). Diğer bir çalışmada bentonitin ucuz maliyeti ve bolluğunun atıksulardan ağır metal giderimi için kullanıldı(Viraraghavan and Kapoor, 1994). Bentonit fazla miktarda Montmorillonite içermesine karşın bileşimi farklılık gösterir. Sharma ve arkadaşları(1990) fırın deneylerinde diğer bir kil tipi olan Wollastonit'i kullandılar. Bu kil bir Langmuir adsorpsiyonu maksimum kapasitesini sergiledi. Yapılan bir araştırmada, Wollastonite ile uçucu kül 'ün eşit oranlardaki karışımında Cr(VI)'nın adsorpsiyonu araştırıldı(Panday *et al.*, 1984). Karışımın adsorpsiyon kapasitesini Wollastonite ve uçucu küldeki oksitler belirledi. Cr(VI), HCrO_4^- şekline adsorplendiği için, pozitif yüklerde metal iyonlarına ihtiyaç duyarlar. Adsorpsiyonun çoğu alüminyum oksit ve CaO 'ya atfedilir. Çünkü $\text{pH} > 2.5$, SiO_2 negatif yüke sahiptir. Anyonların giderimi düşük pH 'larda daha etkilidir.

Kilin adsorpsiyon kapasitesini artırmak için kil değiştirilebilir. Bununla ilgili bir araştırmada, Cr ve Pb iyonunu adsorplamak için Tetrametilamonyum (TMA^+) iyonu ve Bentonit kullanıldı. (TMA^+) kilin adsorplama kapasitesini geliştirirken aynı zamanda kilin yüzeyine hidrofobik bir yapı kazandırdı. Doğal Bentonit yaklaşık olarak $6 \text{ mg Pb}^{+2}/\text{g}$ ve $55 \text{ mg Cr}^{+2}/\text{g}$ adsorpsiyon kapasitesi sergiledi. Tailored uygulanmış Bentonit ise $58 \text{ mg Pb}^{+2}/\text{g}$ ve $57 \text{ mg Cr}^{+2}/\text{g}$ adsorpsiyon gerçekleştirdi. Daha az kompleks arıtım işlemleri sıcak ve asidik arıtmaları içerir. Bir çalışmada Bentonit uygulanan iki değişik arıtmayı incelendi(Paradas *et al.*, 1994). Sonuçlar sıcak işlemin Zn ve Cd için kapasiteyi artırdığını gösterirken asidik arıtmının kapasiteyi düşürdüğü görülmüştür.

Turba: Turba, farklı metaller için adsorplama kapasitesine sahip bolca bulunan ve ucuz olan bir maddedir. Turbanın belirlenen adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 8 'de verilmiştir. Turba ayrılmış durumda organik madde içeren oldukça kompleks bir maddedir. Turba lignin ve yüksek oranlarda selüloz içerir. Özellikle lignin polar fonksiyonel gruplar, alkol, aldehit, keton, asitler, fenolik hidroksit ve eterler içerirler. Bu özelliklerinden dolayı, turba yüksek kation değiştirme kapasitesine sahip olmaya meyillidir ve ağır metallerin giderimi için etkili bir adsorbenttir. Yapılan bir çalışmada turbanın Cr(VI) adsorpsiyonu için hindistan cevizi kabuğundan elde edilmiş karbondan yaklaşık olarak 6 kat daha etkili olduğu ispatlanmıştır(Sharma and Foster, 1993). Turba 200 m²/g 'dan daha geniş bir yüzey alanına ve yüksek gözenekliliğe(%95) sahiptir(McLelland and Rock, 1988).

Turbanın metal adsorpsiyonunu belirlemek için araştırmalar yapıldı. Bunlardan birinde oligotrofik ve ötrofik turba üzerine Cu'nun adsorpsiyonunun iyon değiştirme ve complexation olduğu gözlemlendi(Chen *et al.* , 1990). İyon değiştirme ve complexation sorpsiyon yoğunluğu diğer şartlar kadar turbanın tipinde bağlıdır. Yüksek konsantrasyonlarda complexation iyon değiştirmeden 10 kat daha verimlidir(Chen *et al.*,1990). Complexation ve iyon değiştirme hacmi ile adsorpsiyon kapasitesi konsantrasyon, turba tipi, iyonik kuvvet ve pH gibi şartlara bağlıdır. Farklı fiziksel ve kimyasal özellik gösteren çok çok farklı tipte turba vardır.

Diğer sorbentler gibi, turbanın yapısının değiştirilmesi adsorpsiyon kapasitesini artırabilir.farklı ağır metalleri adsorbe etmek için yapısı değiştirilen turbalar araştırıldı(Kertman *et al.*, 1993). Yapısı değiştirilmiş turba 90-230 mg Pb/g gibi bir kapasite sergiledi. Aynı turba kolonlardada test edildi. 25 g turba ancak 10 litre atıksu kolondan geçtikten sonra etkili oldu. Diğer metallerin testleri 104 mg Zn/g, 114 mg Cu/g, 76 mg Cr/g, ve 132 mg Ni/g gibi değişik kapasiteler sergiledi. Diğer bir araştırmadaasit uygulanmış turbanınCd ve Cr için ham bahçe turbasından daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görüldü(Viraraghavan and Rao, 1993). Turba'yı ağır metaller için umut verici bir adsorbant kılan, farklı metaller için sergilediği yüksek adsorpsiyon kapasitesi, ekonomik olması ve bolca bulunabilmesidir.

Diğer adsorbentler: Bahsetmiş olduğumuz sorbantlardan başka düşük maliyetli sorbantlarda vardır ancak bunlar laboratuvar şartlarında daha az denenmişlerdir. Yapılan bir çalışmada sıvı ortamdan metal iyonu giderimi için yünün adsorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır(Masri and Friedman , 1974). Bu çalışmada ham yüne adsorpsiyon kapasitesini yükseltmek için sülfidril gibi farklı fonksiyonel grupların eklenmesiyle yapısı değiştirilmiştir. Bu değişiklik sülfidrilin metal iyonlarını metal merkaptan formuna dönüştürdüğünü göstermiştir. Bu ağır metaller için, belirlenmiş olan en yüksek adsorpsiyon kapasitelerini, yapısı değişikliğe uğramış olan yünde gözlemlemişlerdiler. Değişiklik yünün adsorpsiyon kapasitesini artırmış ancak bu durum sadece ham yün için böyle sonuçlanmıştır. Bir başka araştırmada cıva adsorpsiyonu için polietilenimine ile yapısı değişikliğe uğratılan yün üzerinde çalışma yapılmıştır(Freeland et al.,1973) . PEI'li yün 330.97 mg Hg/g 'lık bir kapasite sergilemiştir.

Başka bir çalışmada , yapısı değişikliğe uğramış olan kot ile cıvanın adsorpsiyonu üzerinde çalışılmıştır(Robert and Rowland, 1973). Kot iplerinin %90'ı yapısında değişiklik olmaksızın adsorpsiyon açısından etkili olmayan selülozdan oluşurlar. Bu çalışmada kot, etkinliği amin içeriğiyle orantılı olarak görülen dört amin ünitesiyle değişikliğe uğratılmıştır. Karşı karşıya birleştirilmiş polietilenimine(CPEI)'li kot iyi sonuçlar vermiştir. Kesilmiş haldeki kot iyi performans sergilemesine rağmen, Kesilmemiş kot otomatik uygulamalar ve devamlılık için daha uygun olabilir.

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 adsorbantlardan biridir. Gerçekten arıtım amaçları için karbonların ilk kullanımı eski mısır medeniyetine kadar uzanır. Bununla beraber, 18. y.y. 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 ve 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 adsorbant maddelerin fiziksel özelliklerinin ve yüzey kimyasının bu olaydaki rolünün yavaş yavaş anlaşılmasıyla ilgilidir. Sulu çözeltilerde adsorpsiyon ve iyon değiştirme işlemlerindeki mineral faydaları diğer birçok alandaki başarıları ve kullanılan adsorbant tipleri değerlendirmesi yapılan ve kullanım artışlarına karar verilen önemli proseslerdir. Yüzey değişikliği, yüzey alanı, porozite özelliği ve adsorbantların temel karakterizasyonuna çok dikkat etmek gerekir. Farklı özellikteki bu bilgiler görünürde adsorbant üretim şartlarına ve prosese etki edecek olan kalite,adsorbantların yüksek kalitelerine ve yeni gelişmelere ışık tutar. Adsorbantın kalitesi ile üretim prosesi arasındaki bu ilgi atık arıtımında adsorpsiyon prosesinin uygulanmasına ve ilerdeki gelişmelerde ışık tutacaktır.

Aktif karbon endüstride çok yaygın olarak kullanılan adsorbantlardan biridir. Onun kullanımı renk giderimi, hava kirliliğini arıtma, çözelti geri kazanım, metal madeni uygulamaları ve atık arıtımı gibi bir çok alanda düşünülebilir. İçme suyu standartlarında EC standardı sulardaki kirlilik sınırlarına kesin şartlar koyar. Bir çok su otoritesi aktif karbonu kimyasal arıtım prosesinin bir parçası olarak kullanır. Toz aktif karbon ve granül aktif karbon tat, koku ve rengi düzenlemek için kullanılır.

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

Adsorpsiyonda, bir atıksu arıtım prosesinde adsorben seçimi çok önemlidir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorben seçilirken büyük bir yüzey alanına, basınca dayanıklılık, yeniden kullanılabilir olması(rejenere edilebilmesi), ekonomik olması ve üretim için kullanılan hammaddenin miktarı göz önüne alınmalıdır. Aktif karbon çekirdekler (fındık, ceviz gibi), kömür, petrol ve bitki gibi diğer materyallerden granül ve toz(powder) şeklinde üretilebilir. Yüzey alanı arttırıldığında, taneciklerin çapı küçüldüğünde yeni toz şeklinde kullanılması halinde geri kazanılması zordur. Toz formdaki aktif karbon geri kazanılmaz. Bundan dolayı endüstriyel uygulamalarda özellikle adsorpsiyon yataklarında granül şeklinde 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(1000 nm), geniş porlar(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 prosesleriyle arttırılabilir. Yüzey alanı arttırılan aktif karbon sıvıda çok daha hızlı kirletici giderir.

3.8.2. Tarımsal Atıklardan Aktif Karbon üretimi

Aktif karbon geniş bir yüzey alanı ve yüksek porozite gösteren karbonlu maddelerden oluştuğu için kullanılır(Bansal *et al.*, 1988). aktif karbon ilkin sıcaklık uygulanarak

pişirilmiş kömürün aktivasyonu ile büyük farklılık gösteren karbon içerikli feedstock'lardan hazırlanabilir. Günümüzde ticari amaçla, aktif karbon üretilen ve çok yaygın olarak kullanılan feedstock'lar yıl başına 130,000 ton ile çam ağacı, yıl başına 100,000 ton ile maden kömürü ve zift kömürü, yıl başına 50,000 ton ile linyit, yıl başına 50,000 ton ile turba ve yıl başına 35,000 ton ile hindistan cevizi kabuğudur. Üretim 800 °C nin altında karbonizasyon ve onu takip eden bazen kimyasal katalist veya karbondioksit gibi oksidant ile yüksek sıcaklıkta oksijensiz ortamda aktivasyonla yapılır. Ürünler boyutlarına göre sınıflandırılır ve elenir. Sıcaklık oranı karbonizasyon ile aktivasyonun uygulama zamanı ve aktivasyon atmosferi üretilmiş karbonun kimyasını, yüzey alanını ve por durumunu etkileyen parametrelerdir (Rodriguez-Reinoso, 1986; Wikmans, 1986,1989). Ticari karbonlar 400-1600 m²/g oranında tipik bir yüzey alanına sahiptirler. Ticari karbonların başlıca üretim hammaddesi çam ağacı kabuğu ve maden kömürü olduğu halde alternatif hammaddeler çok çeşitlidir. Aktif karbonun sağlanması zor olan az gelişmiş ülkelerdeki su ve atık su arıtımındaki temel kullanımı için kolay ele geçirilen yerel maddelerden karbon hazırlanması gerçektende büyük önem arzeder(Khare *et al.*, 1988).

Böyle adsorbentler önemli ekonomik avantaja sahip ticari maddelerin yerine kullanılabilirler. Yapılan bir araştırmada aktif karbon için potansiyel bir karbonlu maddenin seçimi sırasında aşağıdaki kriterlerin göz önünde bulundurulması gerektiği belirtildi (Bansal *et al.*, 1988).

3.8.3. Karbonizasyon ve aktivasyon

Karbonizasyon prosesi sırasında karbon içeren hammadde pirolitik ayrışmasıyla H, N, O ve S gibi karbon kabul etmeyen elementlerin bir çoğunda ayrılması birlikte olur. Düşük moleküler ağırlıklı uçucular ilk olarak salıverilirler. Bunu takiben hafif aromatikler ve en sonunda da hidrojen gazı salıverilir(Hucknall, 1985). Sonuçtaki ürün, karışık karbonlu bir kömürdür(Lewis, 1982). Karbonizasyon prosesindeki porlar katran tortusuyla doludur ve kömürün iç yüzeyini arıtmak için aktivasyona gereksinim duyulur. Aktivasyon kimyasal veya fiziksel bir yol izlenerek uygulanabilir.

Kimyasal aktivasyonla uçucuları minimum seviyeye indirmek ve katran formasyonunu etkilemek için hammadde içine uygun bir katalizör eklenir(Smiesek and Cerny, 1970). Çok yaygın olarak kullanılan aktifleştiriciler $ZnCl_2$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH , ve K_2S ve $KCNS$ 'dir (Wigmans, 1989). İki ayırma sıcaklığı kullanılmasına rağmen, tek bir uygulamayla feed stock katalizör ile doyurulmuş, karbonizasyon ve aktivasyon uygulanmıştır. Kimyasal aktivasyon 400–800 °C sıcaklıklar arasında uygulanmış ve genelde ağır metaller için kullanılmıştır. Son ürün por boyutu düzensizliği, geniş ölçüde girişteki doyumluk derecesinin bir fonksiyonudur(Bansal *et al* ., 1988). Fiziksel veya kimyasal olarak elde edilmiş aktif karbonların karşılaştırılmasıyla ilgili bir çalışmada, farklı aktivasyon mekanizmalarının farklı biçim ve boyutlarda aktif karbon meydana getirdiği belirlendi(Kadlec *et al* ., 1970). Kimyasal aktivasyonun mekanizma ayrıntıları açık bir biçimde anlaşılamamaktadır. Bununla beraber, mekanizma ile ilgili denenmiş ve test edilmiş aktivant- hammadde çiftleri araştırılmıştır(Pollard *et al*.,1991).

Fiziksel adsorpsiyon, karbonize edilmiş kömür ile aktivantlar arasındaki direk reaksiyonu içerir. Kimyasal aktivasyondaki prensibin amacı, poroziteyi artırmak ve giderilecek olan maddenin, karbonun iç yüzey alanına kolayca ulaşmasını sağlamak için maddenin iç yüzeyinden katranlı amorfıların çıkarılmasıdır. Porozite, düzensiz haldeki karbonun ısı uygulanarak pişirilmesiyle artar(Rodriguez- Reinose ,1986). Buhar , CO_2 ve hava çok yaygın olan aktivantlardır. Bu reaksiyonların kinetik ve mekanizmaları uzunca bir süredir bilinmektedir(Mars and Rand , 1971, Kapteijn and Moulijn, 1986; Walker, 1986; Lizzio *et al* ., 1990).

Granular aktif karbon(GAC) atıksu arıtımında günümüze kadar yaygın olarak uygulanmaktadır. Bir çok karbonlu maddeler porludur ve yaklaşık 10 m²/g iç yüzey alanına sahiptir. Aktivasyon prosesi iç yüzey yapısını büyütür ve sıklıkla karbonlar 1000 m²/g iç yüzey alanı edinirler. Dünyadaki toplam aktif karbon üretim kapasitesi kapasitesi verilmiştir. Aktivasyon prosesi iki ayrı safhadan ibarettir. İlk safha(karbonizasyonsafhası) havasız ortamda karbon kaynağının 600 °C 'ye ısıtılmasını

içerir. Bu karbonize edilmiş kömür 1000 °C'de buharla veya asit ve asit tuzları kullanan kimyasal işlemlerle aktifleştirilmiştir. Aktivasyon prosesi sırasında yeni adsorbant karbonların özellikleri özel karbon üretmek için kontrol edilebilir veya geliştirilebilir. Aktivasyon prosesi yüzey alanı ve porozite gelişimini yükseltir.

Yapılan bir araştırmada, cıva için bazı doğal maddelerin adsorpsiyon kapasiteleri sunuldu (Masri *et al.*, 1974). Ancak bu doğal maddelerin kimyasal yapıları ve sorpsiyon mekanizmaları verilmemiştir. Sunulmuş olan bilgiler Tablo 9'da gösterilmiştir. Başka bir çalışmada C. I. ile boyanmış bazı selülotik maddeler için adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir (Shukla and Sakhardande, 1992). Bununla beraber boyama işleminin metal sorpsiyonu geliştirdiğine dair bir belirti bulunamamıştır. Diğer ilgi çekici sorbantlar pirinç ve bambara kuruyemiş kabuğu (Said *et al.*, 1992), döküntü yaprak (Sharma and Foster, 1994), kemik kırıntısı (Petersen *et al.*, 1991), demir oksitli kum (Bailey *et al.*, 1992), boyanmış yosun (Low *et al.*, 1993) ve boyanmamış yosun (Low *et al.*, 1991)'dur.

Ucuz, etkili ve bolca bulunabilen maddeler, çözültiden ağır metal giderimi için iyon değiştirme reçineleri ve aktif karbon yerine kullanılabilirler. Düşük maliyetli sorbentlerin büyük bir çoğunluğu araştırılmaktadır. Sunulan bilgilerde yoğunluklar olmadığı için sorbentlerin karşılaştırılması zordur. Prosesin gerektirdiği işlemlerin bir çoğu düşük maliyetli adsorbantların alanında meydana gelmesine rağmen, teknolojiyi kanıtlamak ve daha iyi anlamak için daha çok çalışmak şarttır.

3.9. Tarımsal atıklar ve bu atıklardan elde edilen karbonlu adsorbentler

Son yıllarda tarımsal atıklardan aktif karbon üretiminin yaygınlaştığı ve birçok atığın bu amaçla kullanıldığı görülmektedir (Pollards *et al.*, 1991). Bu hammaddeler ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon prosesi için uygun ve daha rahat elde edilebilmesinin yanı sıra ekonomik açıdan ucuz bir kaynak olması da tarımsal yan ürünlerin bir adsorbent olarak kabul edilmesinde büyük bir etkidir. Bu üretilen aktif

karbonun hammaddeleri çok fazla olmasına rağmen başlıcaları; badem(Rodriguez-Reinoso et al., 1982), hindistan cevizi, zeytin çekirdeği(Rodriguez-Garzon *et al.*, 1984), ceviz, fındık, yer fıstığı, kiraz , erik, şeftali, kayısı (Rodriguez and Reinoso, 1989)-gibi meyvelerin çekirdekleri ve kabukları(Kestioğlu, 1991) meyve posaları, pancar posası, kahve tohumları , hurma ağacı koçanı, hindistan cevizi kabuğu, tahıllar, pamuk tohumu, buğday samanı, mısır koçanları, hint keneviri atıkları, pirinç kabukları(Pollard. *et al.*, 1991) bu amaç ile üretilen ve istenilen verimi sağlayan tarımsal yan ürünlerdir.

Meyve çekirdekleri: İspanya yerel olarak elde edilebilen tarımsal yan ürünlerden aktif karbon hazırlanması nda 15 yıldan fazla bir süredir seçkin çalışmalar yapmaktadır. Zeytin çekirdeği(Linares- Solano *et al.*, 1980; Lopez-Gonzales *et al.*, 1980; Rodriguez-Reinoso *et al.*, 1984; Rodriguez-Garzon *et al.*, 1984), badem kabuğu(Linares-Solano et al., 1980; Rodriguez-Reinoso et al., 1982), Kayısı ve şeftali çekirdeği(Rodriguez and Reinoso, 1989) yaygın olan tarımsal hammaddelerdir. Bu araştırmacılar aktif karbon üretiminde kullanılan karbonizasyon prosesini optimize etmişlerdir. Sonuçta yüksek derecede mikroporoziteye sahip karbon hazırlandı ve karakterize edildi(Rodriguez-Reinoso *et al.*, 1982; Rodriguez-Reinoso, 1986). Tipik bir üretim prosedüründe, zeytin çekirdeğine hacimce %10 'luk H_2SO_4 uygulandı, 1 mm 'lik eleklerle elendi ve 1 saat süreyle N_2 ile karbonize edildi. CO_2 gazifikasyonu 850 °C'de artan zaman aralıklarıyla karbonize işlemini takip etti. Langmuir eşitliğinin uygulanması 90-1550 m^2/g gibi bir yüzey alanı sağlamıştır.

Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Ajansının önde gelen kirleticiler olarak kabul ettiği nitro ve kloro fenoller üzerine bir sıvı faz çalışmasında zeytin çekirdeğinden üretilmiş karbonların üstün adsorplama yetenekleri gözlemlendi(Caturla *et al.*, 1988). Bu karbonların adsorplama kapasitelerini kontrol etmek için bulunmuş parametreler aktivasyon derecesine göre farklılık gösterirler. Bu nedenle dar mikro porlara sahip maddeler için karbon porozitesi dominant karasıdır.

Endüstriyel atıksulardan Cu(II), Cd(II),ve Zn(II)'nin özel giderimi için yapılan bir çalışmada meyve çekirdeği kullanılmıştır(Ferro-Garcia *et al.*, 1988). Langmuir

açıklaması bu üç metal için 18-150 mol/g arasında değişen tek tabakalı bir adsorpsiyon kapasitesi ortaya koydu. Otoriteler bu adsorbentleri metalli atık suların arıtımı için önermişlerdir.



Zeytin çekirdeği ve badem kabuğu metal katyonlar ve fenollere ek olarak sıvı fazdaki endüstriyel boyaların giderimi içinde kullanılmıştır. Bir uygulamada gaz adsorpsiyonunun tamamlanması ve MIP karakterizasyonu için erime gazı izotermal metodları uygulandı(Linares- Solano *et al.*, 1984). Zeytin çekirdeği ve badem kabuğu 1123 °K 'de N₂ ile karbonize edildiler ve 1073 °K 'de CO₂ ile aktive edildiler. CO₂ aktivasyonundan önce 573 °K 'de hava uygulanan ve direk olarak CO₂ ile aktive edilen benzer maddelerle karşılaştırıldılar.

Böylece bu iki maddeden 0.3-0.8 m³/g hacimli ve 80-1300 m²/g yüzey alanına sahip son derece iyi aktif karbon elde edilmiştir. Zeytin çekirdeği çoğu tekstil boyalarının adsorpsiyonu için otoriteler tarafından tercih edilen bir seçenektir. Bir başka araştırmada, zeytin çekirdeği karbonlarının porozitesi üzerine gaz kromatografik metodlar denendi(Lopez- Garzon *et al.*, 1984).

Hindistan cevizi kabukları: Hindistan cevizi kabuğu geniş mikro porlu granular aktif karbon olarak bilinmektedir. Dünya üzerindeki aktif karbonların yaklaşık olarak %9 'u hindistan cevizi kabuğundan elde edilmiştir(Bansal *et al.*, 1988). Hindistan cevizinin ticari kullanımının yanı sıra, gelişmiş ülkelerin bir çoğunda ucuz maliyetli madde olarak da işlenir. Bir çalışmada, kırılmış olan hindistan cevizine 700 °C sıcaklıkta ZnCl₂ ilavesi sonucu oluşan kömüre 900 °C sıcaklıkta hava veya buhar ile aktivasyon işlemi uygulandı. Proses sonucu oluşan kömürün 800 m²/g yüzey alanına sahip olduğu belirlendi(Banerjee *et al.*, 1976). Hindistan cevizinin otoriteler tarafından belirlenen yüksek adsorpsiyon özellikleri onları su arıtımı için ideal bir seçenek yapmıştır. Gerçekten, Cr(VI) için benzer yüzey alanlarına sahip ticari karbonların adsorpsiyon kapasiteleri üzerine yapılan bir çalışmada hindistan cevizinden elde edilen aktif karbonun çok etkili olduğu gözlenmiştir(Alaerts *et al.*, 1989). Krom giderimi Cr(VI)'nın Cr(III) 'e kimyasal olarak indirgenmesiyle birleştirilen Cr(VI)'nın fizikokimyasal adsorpsiyonu



üzerine yapılan bir çalışma ile açıklanmıştır. Hindistan cevizinden üretilmiş karbon, denge testleri sırasında 4 saatlik bir deney süresi sonrasında 20 mg/l Cr(VI) konsantrasyonuna sahip çözeltinin %94 'ünü adsorbe ettiği gözlemlendi giderimin özellikle hassas pH, karbon dozu, partikül boyutu ve Cr(VI) konsantrasyonuna bağlı olduğu bulundu. Genel olarak metal atığı ortaya çıkaran elektro kaplama v.b gibi tesislerden gelen bir çok endüstriyel atıksuda Hexavalent krom formunda tesis tipine göre 1-300 mg/l gibi farklı Cr(VI) konsantrasyonlarına rastlanmıştır(Alaerts *et al.*, 1989). Hindistan cevizi karbon adsorpsiyonu, yerel olarak elde edilebilen bir su arıtım teknolojisi açısından çok iyi bir performans sergilemiştir.

Bir araştırmada, farklı morfolojik yapı içeren hindistan cevizi kabuklarından üretilmiş aktif karbonları karakterize edildi ve ticari aktif karbonlarla karşılaştırıldı(Morley *et al.*, 1988). Adsorplayıcı davranış, Adsorbent adaylarının kompozisyonu ve piroliz şartları arasındaki ilişki üzerine yapılan ciddi bir çalışmada, daha yüksek aktivasyon enerjisine sahip adsorbent adaylarının gelişmiş mikroporozite ve yüksek yüzey alanına sahip oldukları belirlenmiştir(Morley *et al.*, 1988).

Bir başka çalışmada, kimyasal olarak aktifleştirilmiş olan hindistan cevizi karbonları, H₃PO₄ ilavesini takiben 450°C'de karbonizasyonu ve aktivasyonu tek adımda gerçekleştiren bir prosedür ile üretildiler(Laine *et al.*, 1989). Bu karbonların BET izotermi kullanılarak 1200 m²/g yüzey alanına sahip oldukları belirlendi. Başka bir araştırmada, ZnCl₂ ile aktifleştirilmiş olan hindistan cevizi lifinin çözelti fazı adsorplama özellikleri belirlendi(Hitchcock *et al.*, 1983). Bu aktif karbon lifleri üzerine yapılan başka bir uygulamada, lifli adsorbent adayının 800 °C'de N₂ ile karbonizasyonunu takip eden CO₂ aktivasyonu ile üretildiler ve üretilmiş aktif karbonlar Langmuir davranışı sergilediler. Ayrıca giderilmesi istenen maddelerden çoğu için ve 4-nitrofenol için etkili bir adsorpsiyon gerçekleştirdi(Hitchcock *et al.*, 1983).

Pirinç Kabuğu atıkları: Pirinç kabuğu gelişmekte olan ülkelerin bir çoğunda bir tarımsal yan üründür. Bu yüzden, pirinç kabuğu karbonu(PHC) üretimi 1940 'lardan beri araştırılmaktadır(Tanin and Gürgely, 1987). Günümüzde en çok ilgi çeken nokta düşük

maliyetli adsorbentlerin su arıtım özelliklerinin yanı sıra onların tekrar kullanılabilirliği (Tanin and Gürgey, 1987; Srinavasan *et al.*, 1988; Nawar and Doma, 1988; Youssef *et al.*, 1990). Bir araştırmada, pirinç kabuğu karbonlarını üretmek için kimyasal ($ZnCl_2$, H_3PO_4) ve fiziksel (CO_2) aktivasyon işlemleri uygulandı (Tanin and Gürgey, 1987). Karbonun, nitrojen BET analizleri sonucu $482-788 m^2/g$ yüzey alanına sahip olduğu belirlendi. Metilen mavi adsorpsiyonu Freundlich modeline uyarlanmıştır. Pirinç kabuğu karbon adsorpsiyonu üzerine yapılan bir çalışmada endüstriyel atıksulardan Cr(VI)'nın giderimi için üretilmiş karbonlar kullanılmıştır (Srivasan *et al.*, 1988). Sülfirik asitle yıkanmış pirinç kabukları $800-850 ^\circ C$ 'de 30 dakikalık bir uygulama ile aktifleştirildi ve adsorpsiyon çalışmalarından önce 20-50 (ASTM) boyutlarına elendi. Denge deneyi sonuçları ticari aktif karbonla karşılaştırıldı. Toplam giderim için %88 ve hexavalent krom giderimi için %99 verim sergileyen pirinç kabuğu karbonu ticari karbona göre daha etkili olduğu gözlemlendi ve araştırmacılar tarafından pirinç kabuğu karbonu önerildi. Kolon çalışmaları sırasıyla pirinç kabuğu karbonu için 8.9 mg/g ve ticari karbon için 6.3 mg/g'lık Cr(VI) adsorplama kapasitesi sergiledi. Hindistan cevizi kabuğuna karbonuna gelince, adsorpsiyon mekanizmasının fizikokimyasal bir birleşim ve karbon yüzeyinde Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgeyen bir indirgenme prosesi olduğuna inanıldı. Bir araştırmada $ZnCl_2$ ve buharla aktif pirinç kabuğu karbonu hazırlandı (Youseff, Mostafa and Dorgham, 1990). Kimyasal olarak aktifleştirilmiş maddeler girişte $ZnCl_2$ ilavesine bağlı olarak 0.24-0.72 mmol/g metilen mavi adsorpsiyon kapasitesi sergilemişlerdir. Buna ek olarak $900 ^\circ C$ sıcaklıkta ve % 12-43' ün buharla yakılmasıyla üretilen aktif karbonlar istenmeyen boyalarda 0.05-0.28 mmol/g kapasite göstermişlerdir.

Üç değişik düşük maliyetli adsorbentin karşılaştırıldığı bir çalışmada, yumuşak maden kömürü, kırılmış ham hindistan cevizi kabuğu ve pirinç kabuğu karbonlarının farklı tarımsal kaynaklarda, evsel atıksu çamurunda ve eritme endüstrisinde istenmeyen seviyelerde görülen bir kirletici olan Cd(II) kapasiteleri açıklanmıştır (Bhattacharya and Venkobachar, 1984). Pirinç kabuğu karbonu $550 ^\circ C$ 'de karbonizasyon ve bu işlemi takiben $700 ^\circ C$ 'de 100 dakikalık bir uygulama ile buhar aktivasyonu ile üretilmiştir. Aktif pirinç kabuğu karbonu, bir ticari su arıtım karbonu olan Filtrasorb 400'ün %25.4

'lük giderme verimine karşın 500 µg/l'lik giriş çözeltisinden %94.4 'ünü adsorplayarak iyi bir başarı sergilemiştir. Bu başarıya rağmen, 700 °C'de buhar aktivasyonunun maliyeti yüksekti. Ham adsorbentlerle ilgili bir başka çalışmada, uygulama sırasında Cd(II)'nin %62'sini gideren işlenmemiş pirinç kabuğu çalışma konusundaydı(Nawar and Doma, 1989). Aynı araştırmacılar sandoncory turuncu B-3RLE ve lanasyn siyah BRL-ABK endüstriyel boyalarının geniş kullanım alanlarından dolayı turba yosunu ve pirinç kabuğunun adsorpsiyon kapasitelerini belirlediler ve ticari granül aktif karbonla karşılaştırdılar. Bir Freundlich arıtım prosesi uygulandı ve giderime etki eden faktörlerin herbiri belirlendi. Bunlar uygulama zamanı, pH, boyanın kompleksi ve partikül boyutudur. Turba yosunu 2 saatlik bir uygulamadan sonra 50ppm konsantrasyonundaki çözeltinin %95'ini gidererek çok iyi bir adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Bunu %90 ile pirinç kabuğu karbonu ve %87 giderme oranı ile ticari aktif karbon izlemiştir.

Çeşitli odun türlerinden elde edilen aktif karbonlar: Çeşitli odun selülozu atıklarıyla meyve çekirdeklerinin birlikte kullanımında su arıtımı için yapılan çalışmaların konusudur. Bu durum Tablo 3.1'de gösterilmiştir. Yapılan bir çalışmada, Kamerun'daki bir hurma yağı endüstrisi yan ürünü olan hurma ağacı koçanından aktif karbon üretilmiştir(Renouprez and Avom, 1988). Proses, 1200 °C'de hava, aynı sıcaklıkta vakum ve yine aynı sıcaklıkta H₃PO₄ veya H₂SO₄ kimyasallarının ilavesi ile farklı bir aktivasyon uygulaması kullanılarak 23-1078 m²/g'lık yüzey alanına sahip aktif karbon üretilmesiyle sonuçlanmıştır. Bir başka çalışmada ise karbon deposu olan temiz bir tropikal kamış kullanılmıştır(Likewise- Chughtai *et al.*, 1987). Sonraki adımda H₂SO₄ ilave edildi ve oluşan madde havasız bir ortamda 400-750 °C'de proliz edildi. 5 N ZnCl₂ ile 750 °C'de 1 saat süreyle optimize edilmiş olan adsorbent 223 mg/g'lık bir adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Başka bir araştırmada, Akdenizdeki zeytin ağaçlarının kesilmesi ve budanması işlemlerinin bir yan atığı olan İspanya zeytin ağacı odunun aktif karbon üretmek için uygun bir adsorbent adayı olduğu belirlenmiştir(Lopez-Gomzalez *et al.*, 1985, 1988). Artan zaman peryodları ve 1043 °K' de uygulanan CO₂ gazifikasyon işlemi, meso ve makroporlu ürünleri sağlayan başlangıçtaki kömürde, mikroporlar açarak iyi bir performans sağlamıştır. Bu ürün sulu fazdan 4-nitrofenolün büyük bir kısmını adsorpladı ve yüzey alanında 469-854 m²/g

'dır(Lopez-Gonzalez et al., 1988). Benzer bir uygulamada çam ağacı 600 °C'de N₂ atmosfer altında 1 saat süreyle karbonize edildi sonra 800-1000 °C sıcaklıklar arasında CO₂ gazifikasyonu ile aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur(Guedes de Carvalho *et al.*, 1984).Metilen mavi ile iyot miktarları saptandı, Hg ve Co ile karşılaştırıldı. Bir başka araştırmada kazınotu talaşı kullanıldı(Keisse *et al.*,1986, 1988). Sıvı yatak gazifikasyonu ile üretilmiş aktif karbon onların iyot, metilen mavi, tannin ve fenol indekslerine göre belirlendi. p-toluen sulfamat, dodecyl benzen sulafamat, penta kloro fenol ve ayrıca fenol için adsorpsiyon kapasiteleri saptandı. Freundlich izotermi uygulandı.

Bir başka çalışmada, belli bir oranda demirhindi kuruyemiş karbonları kimyasal olarak hazırlandı ve onların fenol adsorplama kapasiteleri belirlendi(Srivasan, Rao and Ramaddevi, 1988). Karbon literatüründen belirlenen farklı işlemleri kullanarak (Hassler, 1967) Na₂CO₃, CaCl₂, Na₂SO₄ (%10) ilavesiyle karbonizasyon işlemi kadar etkili olan direk piroliz uygulayarak tesirli aktif karbonlar elde edildi. Bunlara ek olarak H₂SO₄ işlemi ve CaCO₃ ile tekrar tekrar gazifikasyon işleme sokuldu elde edilen bu ekstra ürün 218-2810 m²/g'lık bir yüzey alanına sahipti.

Karışık odun-reçine adsorbentler: Karbonlu atıklar ve polimer reçine kombinasyonu aktivasyon işlemi için karbonize edilmiş karbon kömürlerini kullanmak avantajlıdır. Son yapılan çalışmalarda pamuk tohumu ve zeytin çekirdeği ¼ oranında karıştırılmış formaldehit reçine aktivasyonu ile karbonlar üretilmiştir(Simitzis and Sfyrakis, 1988 a,b). Sonuçlar 700°C-900 °C'de buharla aktivasyona uğramış ve zeytin için 750 m²/g ile pamuk tohumu için 900 m²/g yüzey alanı sergilemiş olan ürünler 3-4 nitrofenol be metilen mavinin gideriminde aynı özellikteki ticari karbonlarla benzer adsorplama özelliklerine sahip olduğunu göstermiştir. Reçine bileşiminin fiziksel yapısına göre bu karbonlar, aktifleşmiş olan maddenin etkisini kuvvetlendirici katkıda bulunmaktadır. Ayrıca farklı şekillerde elde edilmesi mümkün olan granül malzemenin formasyonunu belirlerler. Granül aktif karbon, kolay elde edilebilirliği ve sürtünmeyle meydana gelen aşınmaya karşı gösterdiği direnç nedeniyle bir çok atıksu arıtım uygulamalarında tercih edilir.

Tablo 3.1. Lignin ve Tanin İçeren Materyeller İçin Adsorpsiyon Kapasiteleri

Materyal	Cd ²⁺	Cr ³⁺	Cr ⁶⁺	Hg	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Kaynak
Aktif karbon	-	-	-	-	-	-	-	2.95	Teles de Vasconcelos <i>et al.</i> , 1994
Yer fıstığı kabuğu*	74	-	-	-	-	-	-	205	Randall <i>et al.</i> , 1978
Yer fıstığı kabuğu	0.00438	-	-	-	0.0123	0.00202	0.00528	0.048	Mitchell <i>et al.</i> , 1997
Fındık kabuğu	1.3	-	1.47	-	-	-	-	-	Orhan and Büyükgüngör, 1993
Ceviz kabuğu	1.5	-	1.33	-	-	-	-	-	Orhan and Büyükgüngör, 1993
Pirinç kabuğu	21.36	-	164.31	-	13.6	-	13.6	11.40	Roy <i>et al.</i> , 1993; Omar B. S. <i>et al.</i> , 1993
Hindistan cevizi kabuğu	-	-	-	-	0.488	-	0.057	-	Low <i>et al.</i> , 1993
Soya fasulyesi kabuğu	0.00405	-	-	-	0.0081	0.00189	0.0082	0.039	Mitchell. M. Johns <i>et al.</i> , 1997
Kahve atığı	1.48	-	1.42	-	-	-	-	-	Orhan and Büyükgüngör, 1993
Atık çay	1.63	-	1.55	-	-	-	-	-	Orhan and Büyükgüngör, 1993
Türk kahvesi atığı	1.17	-	1.63	-	-	-	-	-	Orhan and Büyükgüngör, 1993
Portakal iç kabuğu atıkları	-	-	-	-	-	-	-	-	Orhan and Büyükgüngör, 1993
Portakal dış kabuğu atıkları	-	125	-	-	-	-	-	-	Masri <i>et al.</i> , 1974
Su ile yıkanmış muz kabuğu atıkları	-	275	-	-	-	-	-	-	Masri <i>et al.</i> , 1974
Alkali uygulanmış muz kabuğu atıkları	-	-	-	-	0.408	-	0.0886	-	Low <i>et al.</i> , 1993
Asit uygulanmış muz kabuğu atıkları	-	-	-	-	0.461	-	0.0743	-	Low <i>et al.</i> , 1993
Siyah meşe kabuğu	25.9	-	-	-	0.651	-	0.1106	-	Low <i>et al.</i> , 1993
Doglas çamı kabuğu	-	-	-	400	-	-	-	153.3	Masri <i>et al.</i> , 1974
İşlenmiş sylvestris çamı kabuğu	-	9.77	-	100	-	-	-	-	Masri <i>et al.</i> , 1974
İşlenmemiş sylvestris çamı kabuğu	-	8.69	-	-	-	-	-	-	Alves <i>et al.</i> , 1993
Kurutulmuş atık çam yaprakları	-	-	-	175	-	-	-	-	Alves <i>et al.</i> , 1993
Kurutulmuş kızılğaç yaprakları	-	-	-	175	-	-	-	-	Masri <i>et al.</i>, 1974
Çam ağacı kabuğu	8.00	19.45	-	-	-	-	-	3.33-1.59	Masri <i>et al.</i> , 1974
Kızıl ağaç kabukları	27-32	-	-	250	-	-	-	6.8-182	Teles de Vasconcelos, <i>et al.</i> , 1993, 1994;
Yağ hurması lifleri	34	-	-	-	0.0964	-	0.0125	-	Vazquez <i>et al.</i> , 1994
Testere tozu	-	-	16.05-4.44	-	-	-	-	-	Masri <i>et al.</i> , 1974; Randal <i>et al.</i> , 1974a,b
Lignin	-	-	-	-	-	-	-	-	Deshkar <i>et al.</i> , 1990
Sülfirik asitli Lignin	-	-	-	-	-	-	-	-	Low <i>et al.</i> , 1993
	-	-	-	-	-	-	-	-	Bryant <i>et al.</i> , 1992; Dikshit, 1989; Zarra, 1995
	-	-	-	-	-	-	-	-	Srivastava <i>et al.</i> , 1994
	-	-	-	150	-	-	-	-	Masri <i>et al.</i> , 1974

* Formaldehit ile polimerleştirilmiş

4. MATERYAL VE METOD

4.1. Materyal

Bakır iyonu içeren çözeltilerden bakırın adsorpsiyonunda ülkemizde üretilen önemli ihracat ürünlerimizden olan fındık kabuklarından dehidrasyon-karbonizasyon yöntemiyle üretilen granül aktif karbonlar (FGAC) kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorbentin özellikleri aşağıda verilmiştir.

4.1.2. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Fındık Kabuklarının Özellikleri

Ülkemiz dünya fındık ihtiyacının yaklaşık % 70 'ini karşılamakta olup, Türkiye’de fındık en fazla Doğu Karadeniz Bölgesi ‘nde üretilmektedir. Bundan başka, diğer bazı yörelerde değişik cins ve miktarlarda olmak üzere fındık yetiştirilmektedir. Fındığın tombul fındık diye bilinen ve latince *Corylus avelana* olarak bilinen cinsi değerlidir. Türkiye’nin tarım ve ticaretinde önemli bir yeri olan fındık ürününün kabukları, üretildiği bölgede yakılarak tüketilmektedir. 120.000 ton yıl⁻¹ ’lık bir potansiyeli olan fındık kabuklarının yakılması, ekonomik açıdan büyük bir kayıptır. 1kg fındığın ortalama yaklaşık %50’si kabukdan oluşmaktadır. Türkiyede üretilen fındığın yıllara göre dağılımı Tablo 4.1 ‘de verilmiştir.

Tablo 4.1. Türkiyede üretilen fındığın yıllara göre dağılımı (DİE.,1997)

Yıllar	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
Üretim	375.10 ³	315. 10 ³	520.10 ³	30510 ³	49010 ³	45510 ³	44610 ³

Fındık kabuklarının kömürleştirilmesi sonucu oluşan kimyasal ürünler: asetik asit, metil alkol, aseton, furfural (C₅H₄O₂) ’dir. Ayrıca yapı malzemesi olarak da kullanılabilir. Ancak ülkemizde miktar olarak çok fazla bulunmasına ve ekonomik açıdan değerlendirilmesi için en uygun yol aktif karbon üretimi olmalıdır. Endüstriyel değerde olan fındık kabuklarının ısınma amacıyla yakılması yerine, aktif karbon üretimi için optimum üretim koşulları araştırılmalıdır. Aktif karbonu

kullandıktan sonra rejenere edilebilmesi atıksuların arıtılması işlemlerinde ekonomik açıdan çok önemlidir. Bu çalışmada; Trabzon yöresinden temin edilen *Corylus avelana* cinsi fındık kabuklarından aktif karbon üretilmiştir. Aslında; Karadeniz Bölgesi 'nin diğer yörelerinde yetişen fındık kabukları ile çalışmada kullanılan Trabzon yöresi fındık kabukları arasında önemli derecede bir fark bulunmamaktadır. Fındık kabuklarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 4.2 'de verilmiştir(Aşık vd., 1977):

Tablo 4.2. Kullanılan Ham Fındık Kabuklarının Özellikleri

Parametre	Birimi	Değeri
Yoğunluğu	g cm^{-3}	0,32
Nem	%	10-12
Kül	%	1,26(600°C) ,%78(825°C)
Yağ	%	1.54
Alkol-benzen çözünürlüğü	%	3.56
Lignin	%	37
Selüloz	%	22.2
Hemiselüloz	%	24.8
Üst ısı değeri	cal g^{-1}	4410
Alt ısı değeri	cal g^{-1}	4100
Karbon	%	45.59
Azot	%	4.59
Oksijen	%	38.14

4.1.3. Kullanılan Çözeltiler

Aktif Karbon üretimi ve adsorpsiyon deneylerinde; aktifleştirme çözeltileri, adsorpsiyon stok bakır çözeltileri, pH ayarlama çözeltileri ve cam malzeme temizleme çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanması ve analizler oldukça iyi kalitede (gradient) saf su ile yapılmıştır.

Sodyum karbonat çözeltisi: Fındık kabuklarından dehidrasyon karbonizasyon işlemleri sonucu üretilen aktif karbonun nötralizasyonunda % 1 'lik NaCO_3 (Carlo Erba, Pure) çözeltisi kullanılmıştır.

Derişik Sülfürik: Aktif karbon karbonizasyon işlemlerinde %95-97 'lik H_2SO_4 (Merck, GR ACS, ISO) kullanılmıştır.

Stok bakır çözeltisi: Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan bakır çözeltileri $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck) tuzundan hazırlanmıştır.

Standart Bakır Çözeltisi: Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresinde (AAS 6000 Model, Perkin Elmer) bakır analizinde sertifikalı 1000 mg Cu^{2+} /l çözeltisi kullanıldı (J.T. Baker, %99.999).

Sülfürik asit çözeltisi: Çözeltilerin pH 'sının ayarlanmasında ve aktif karbon karbonizasyon işlemlerinde %95-97 'lik H_2SO_4 (Merck, GR ACS, ISO) kullanılmıştır. Adsorpsiyon üzerine pH 'nın etkisi deneyleri 1N H_2SO_4 ve karbonizasyon işlemlerinde ise derişik (%95-97 'lik) H_2SO_4 çözeltileriyle yapılmıştır.

Sodyum hidroksit çözeltisi: Adsorpsiyon üzerine pH 'nın etkisi deneylerinde pH 'nın ayarlanmasında 1N NaOH (Merck, pure) kullanılmıştır.

Potasyum dikromat çözeltisi: Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan tüm cam malzemelerin temizlenmesi $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck, GR ACS, ISO) ile yapılmıştır.

4.2. Metod

4.2.1 Granül Aktif Karbon Üretim Metodu

Granül aktif karbon üretiminde değişik metodlar kullanılmaktadır. Son yıllarda kullanılmaya başlayan üretim metodlarından biride farklı anorganik asitler ile (H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , vb.) dehidrasyon-karbonizasyon metodudur (Ekinci vd., 1997; Namasivayam and Periasamy, 1993). Fındık kabuklarından dehidrasyon-karbonizasyon metodu kullanılarak granül aktif karbon üretilmiş olup, üretimde aşağıdaki adımlar izlenmiştir:

- Fındık kabukları iyice kırıldı ve 0.8-1.8 mm (ASTM) arasında farklı tane boyutlarına göre ayrıldı.

- Tane boylarına ayrılan kabuklar beherlere koyularak üzerlerine %95-97 'lik derişik H_2SO_4 ilave edilerek 200 °C 'de 3 saat kesikli aralıklarla karıştırılmıştır. Dehidrasyon-karbonizasyonun homojen olarak gerçekleşmesi için kabuk ve çekirdekler 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 $NaCO_3$ çözeltisi ile nötralize edilmek için iyice yıkandı. Yıkama suyunun pH = 6-6.5 oluncaya kadar yıkama işlemine devam edildi. Bu işlemten sonra saf su ile bir iki kez yıkanarak, petri kutularına alındı 24 saat süre ile 105 °C sıcaklıkta kurutuldu.
- Kurutulan aktif karbonlar 0.8-1 mm, 1-1.2 mm, 1.2-1.4 mm ve 1.4-1.6 mm tane boyutlarında fraksiyonlara ayrılarak bakır adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

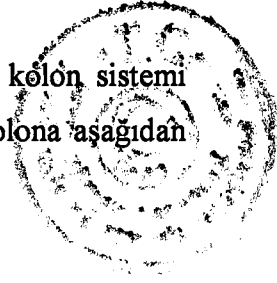
4.2.2. Kesikli Adsorpsiyon deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri 250 ml 'lik cam erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Bakır içeren çözeltilerden 100 ml alınarak farklı deneysel şartlarda adsorpsiyon üzerine etki eden parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sıcaklık ve çalkalama hız kontrollü GFL 1086 tipi çalkalayıcı inkübatörde gerçekleştirilmiştir. Daha sonra filtre kağıtından süzülen veya dekande edilen numuneler Grafit Fırın Atomik Adsorpsiyon Spektrometre(AAS 6000 model, Perkin Elmer) 'si yardımıyla analiz edilmiştir.

4.2.3. Bakır Adsorpsiyon Kolon Çalışmaları

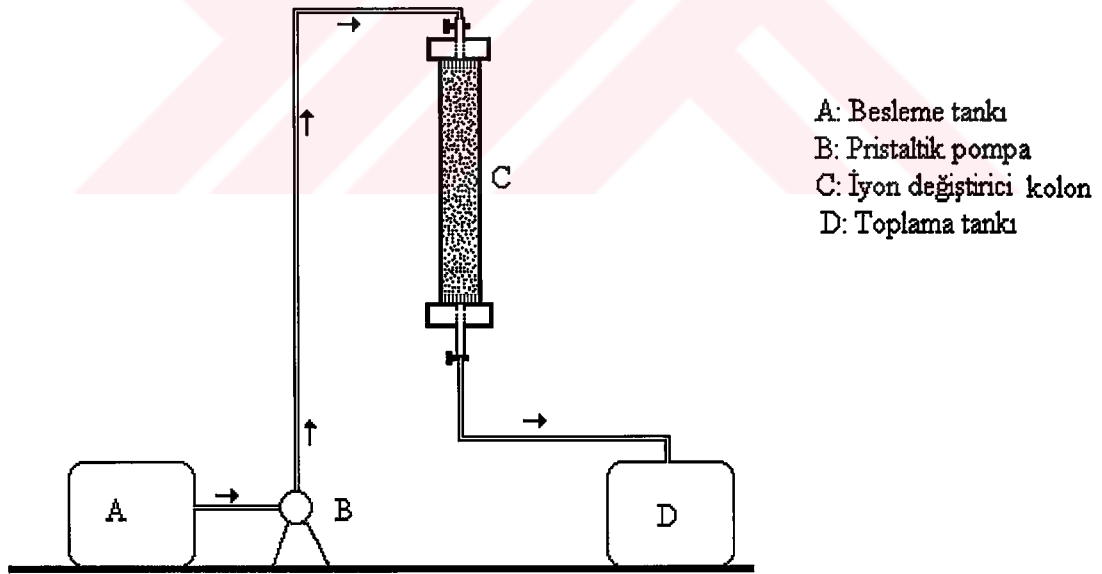
Tablo 4.3 'de özellikleri verilen bir metal kaplama işlemi durulama banyosu atuksularından bakır gideriminde; Pyrex camdan yapılmış bir cam kolon (İç çapı:

20.5 mm, dış çapı: 22.5 mm ve uzunluk: 25 cm) kullanılmış olup, kolon sistemi şematik olarak Şekil 3.1.'de gösterilmiştir. Sentetik bakır çözeltisi kolona aşağıdan yukarıya doğru farklı debilerde bir peristaltik pompa ile yapılmıştır.



Tablo 4.3. Kolon Çalışmalarında Kullanılan Atıksuyun Özellikleri

Parametre	Konsantrasyonu, mg/l
pH	8.25
Toplam Bakır	21.9475
Toplam nikel	0.21
Toplam krom	0.025
AKM	

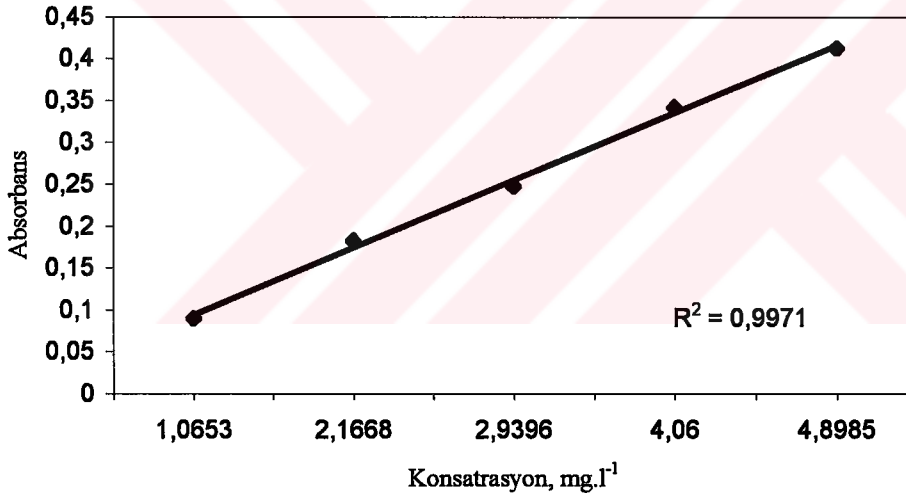


Şekil.4.1. Bakır Adsorpsiyon Kolon Deneylerine Ait Deney Düzenneği



4.2.4 Çözeltilerde Bakır Analizi

Adsorpsiyon deneylerinde yapılan her deney için alınan numunelerde bakır konsantrasyonu, Grafit Fırın(THGA: Graphite Furnace Transverse Heated Graphite Atomizer) Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi(AAS 6000 Model, Perkin Elmer) kullanılarak yapılmıştır. Sertifikalı 1000 mg Cu²⁺/l çözeltisinden 5 mg Cu²⁺/l 'lik çözelti hazırlanmış olup, bu çözelti kullanılarak cihaz tarafından standart çözeltileri hazırlanmış ve absorbans değerleri okunmuştur. Dalga Boyu(λ) = 294.4 nm 'de Hollow Katod Bakır Lambası ile 1, 2, 3, 4 ve 5 mg Cu²⁺/l 'lik standart konsantrasyonlara karşı absorbans değerleri okunarak çizilen lineer doğru



kullanılarak bilinmeyen numunelerdeki bakır konsantrasyonu tespit edilmiştir. Bu standart doğru Şekil 4.2 'de verilmiştir.

Şekil 4.2. Bakır Konsantrasyonu-Absorbans İlişkisini Gösteren Standart Doğru

4.2.5. 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 analizde kullanılan genel ve düzenlenmiş izoterm eşitlikleri Tablo 4.4 'da özet halinde verilmiştir.



Tablo 4.4. Deneysel Verilerin Analizinde Kullanılan Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri

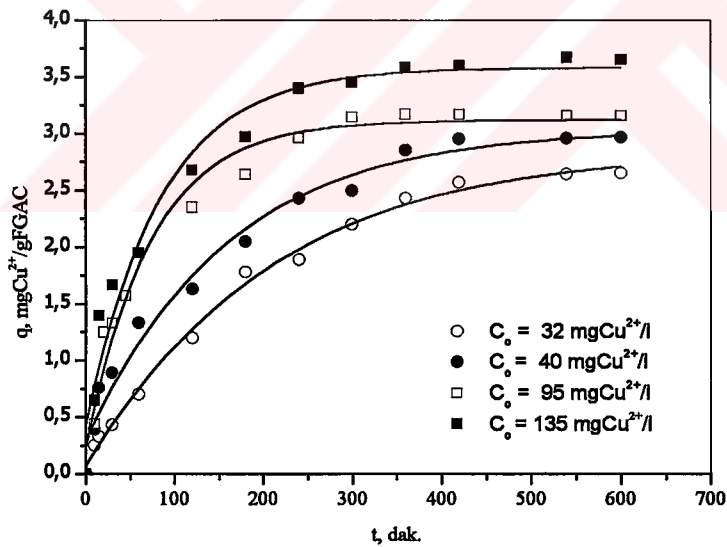
İzoterm	Genel İzoterm Eşitliği	Lineerleştirilmiş İzoterm eşitliği	Sabitler
Langmuir	$q_e = (K_L C_e)/(1+a_L C_e)$	$(C_e/q_e) = [1/K_L a_L + C_e/K_L]$	K_L, a_L
Freundlich	$q_e = K_F (C_e)^{a_F}$	$\ln(q_e) = \ln(K_F) + a_F \ln(C_e)$	K_F, a_F
Temkin	$q_e = (RT/b) \ln(a_T C_e)$	$q_e = K_T \ln(a_T) + K_T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

5.TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. Bakır Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç

Cu^{2+} Konsantrasyonunun Etkisi

Kesikli olarak yürütülen deneylerde 100 ml'lik bakır çözeltisi 250 ml'lik 8 adet şilifli erlenlere alınarak, her bir erlene 1'er gram adsorbent ilave edilmiştir. Sıcaklık 21.5 °C, pH=6 ve $\omega=150$ rpm olarak alınmıştır. Deneyler ayrı ayrı 32, 40, 95 ve 135 mg Cu^{2+}/l ' lik başlangıç bakır konsantrasyonlarında yürütülmüştür. Belirli zaman aralıklarında (0-150 dakika arası) alınan erlenlerdeki numunelerde Bölüm 4'de açıklanan metoda göre bakır analizi yapılmıştır. Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerle birim fındık granül aktif karbon (FGAC) ağırlığı başına adsorplanan bakır konsantrasyonu (q_t) üzerine temas süresi ve başlangıç bakır konsantrasyonu etkisi Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



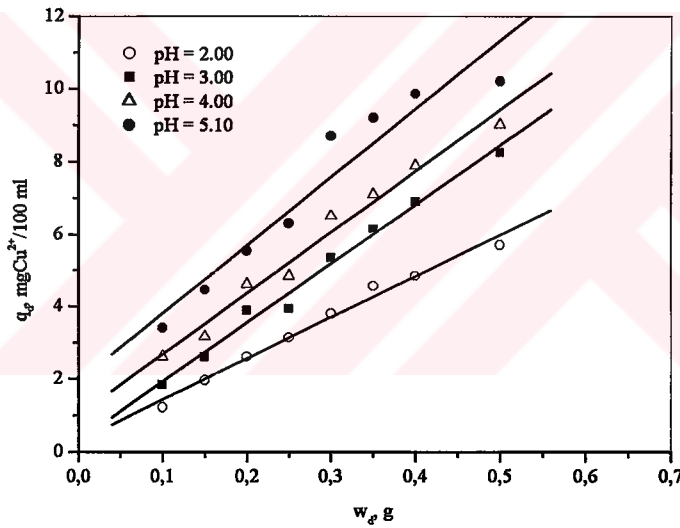
Şekil 5.1. Cu^{2+} Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Cu^{2+} Konsantrasyonu Etkisi (T=21.50 °C, pH = 6, ω = 150 rpm)

Şekil 5.1'de görüldüğü gibi her bir başlangıç bakır konsantrasyonlarında çözeltilerdeki bakır ile FGAC arasındaki sistemin yaklaşık 450 dak. 'da dengeye geldiği belirlenmiştir.

5.2. Farklı pH 'larda Cu^{2+} Giderimi Üzerine Adsorbent Dozajının Etkisi

Sulu çözeltilerden bakır giderimi üzerine adsorbent miktarının etkisi 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.2, 1.5 ve 2.0 g. adsorbent alınarak başlangıç bakır konsantrasyonu $C_0=258.5 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{l}$ ' de 150 rpm çalkalama hızında, 21.5°C sıcaklıkta farklı pH'larda 6 saat süre ile yapılmıştır.

PH artışına bağlı olarak adsorbent dozajı arttıkça adsorplanan bakır miktarının arttığı Şekil 5.2'den görülmektedir. Her bir pH'da adsorplanan bakır miktarı ile adsorbent dozajı arasındaki ilişkinin lineer olduğu elde edilen değerlerden ifade edilebilir. Bu durum Tablo 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.2. Farklı pH 'larda Cu^{2+} Giderimi Üzerine Adsorbent Dozajının Etkisi ($C_0 = 258.50 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{l}$, $t = 6 \text{ saat}$, $T = 21.50^\circ\text{C}$, $\omega = 150 \text{ rpm}$)

Tablo 5.1. Farklı pH 'larda Cu^{2+} Giderimi Adsorbent Dozajı Arasındaki İlişki

pH	Fonksiyon	r^2
2.00	$q_d = 0.282 + 11.380 (w_d)$	0.993
3.00	$q_d = 0.285 + 16.234 (w_d)$	0.994
4.00	$q_d = 0.980 + 16.361 (w_d)$	0.989
5.10	$q_d = 1.915 + 18.818 (w_d)$	0.962

5.3. Bakır İyonu Giderimi Adsorpsiyon Dengesi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonu olduğuna göre, farklı konsantrasyonlarda bakır çözeltilerine belirli miktarda fındık aktif karbon adsorbenti ilave edildiğinde, çözeltide adsorplanan bakır konsantrasyonu adsorbent ile dengeye gelinceye kadar azalacaktır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, çözelti fazındaki bakır konsantrasyonu sabit kalacaktır. Bu durumda birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan bakır konsantrasyonu (q_e) grafiğe geçirilerek *adsorpsiyon izotermi* adı verilen sonuç fraksiyonu elde edilir. Daha sonra bulunan deneysel verilerin adsorpsiyon izoterm eşitliklerine uygunluğu analiz edilmiştir.

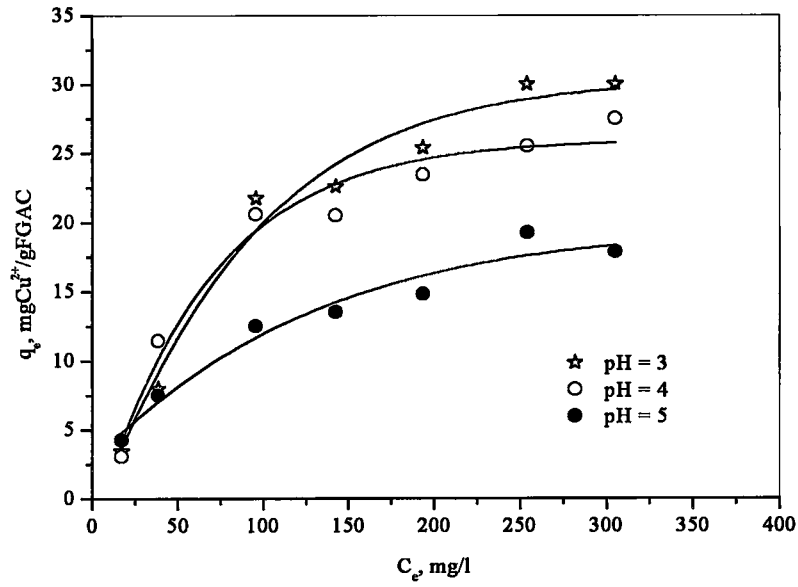
Değişik konsantrasyonlarda hazırlanan bakır çözeltilerindeki bakırın fındık kabuğundan üretilen granül aktif karbon ile giderim denge deneyleri kesikli sistem deneyleri kullanılarak yapılmıştır. Kesikli sistemde başlangıç 32-135 mg Cu^{2+}/l bakır konsantrasyon aralığındaki çözeltiler kullanılarak birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan mg bakır konsantrasyonu (q_e) ve denge bakır konsantrasyonu (C_e) değerleri belirlenmiştir. Bu konsantrasyon aralığında sırasıyla; başlangıç bakır konsantrasyonu, adsorbent miktarı (W_d), sıcaklık (T) ve pH etkileri incelenmiştir.

Bir parametrenin bakırın giderimi üzerine etkisi incelenirken diğer parametreler sabit tutulmuştur. Herbir parametre için (q_e) ve (C_e) değerleri elde edilmiştir. Elde edilen (q_e) ve (C_e) değerlerinin bölüm 2’de teorileri verilen Langmuir, Freundlich ve Temkin izotemlerine uygunluğu ortaya konulmuştur.

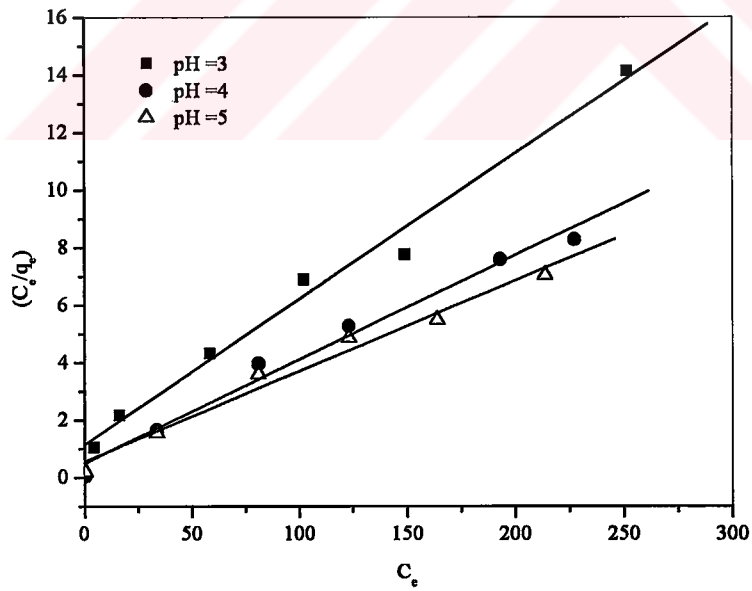
Bakırın giderimi üzerine; sıcaklık ve pH etkileri ve bu etkilerin izotemler açısından incelenmesi aşağıda kapsamlı bir şekilde gösterilmiştir.

5.3.1. Adsorpsiyon Dengesi Üzerine pH ‘nın Etkisi

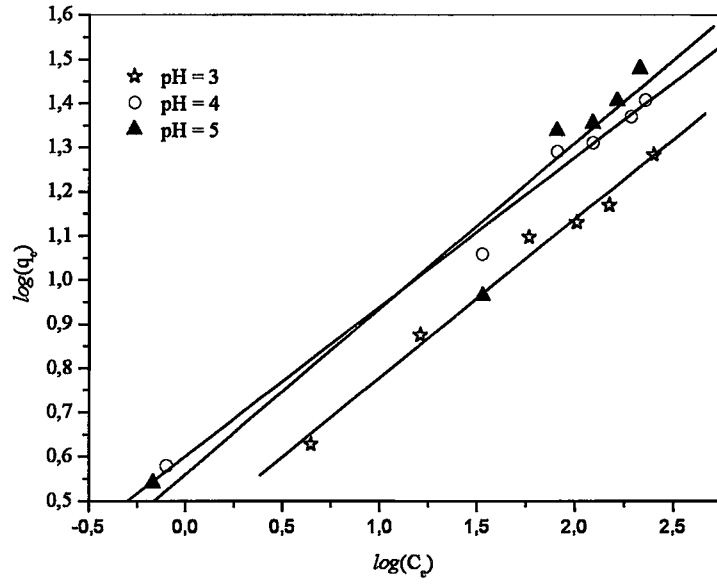
Farklı pH’larda bakır giderimi $\omega=150$ rpm, $w_R=1$ g , $T=20$ °C ve $t=6$ saat ‘de gerçekleştirilmiştir. Bulunan verilere göre her bir pH değerinde birim adsorbent başına adsorplana bakır konsantrasyonu Şekil 5.3’de gösterilmiştir. pH değeri 3’ den 5’e arttırıldığında adsorplanan bakır konsantrasyonunun azaldığı belirlenmiştir.



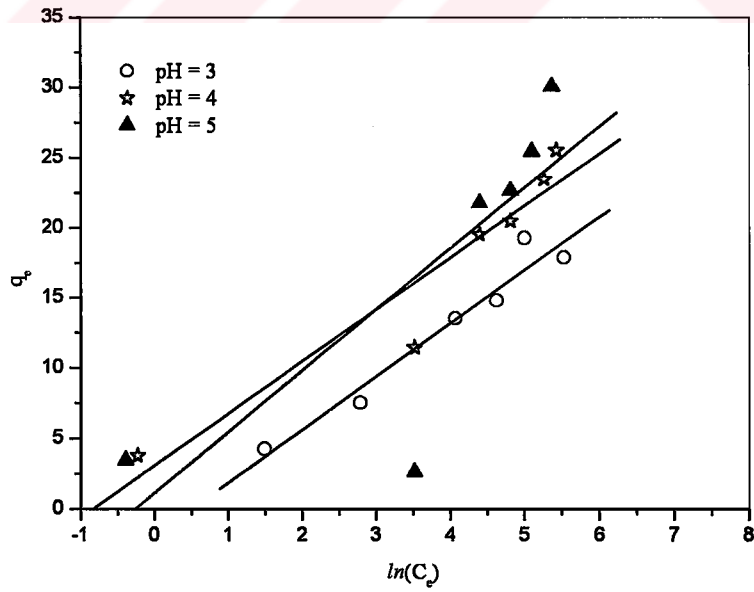
Şekil 5.3. Bakır Adsorpsiyon Dengesi Üzerine pH 'nın Etkisi ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\omega = 150\text{ rpm}$, $t = 6\text{ saat}$)



Şekil 5.4. Farklı pH 'larda Langmuir İzoterminin Analizi



Şekil 5.5. Farklı pH 'larda Freundlich İzoterminin Analizi



Şekil 5.6 Farklı pH 'larda Temkin İzoterminin Analizi

pH 3 ile 5 arasında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitliklerinin lineer regreasyonundan elde edilen izoterm sabitleri Tablo 5.2’de verilmiştir. Her bir pH aralığında, her bir izoterm eşitliğine göre analiz yapılırken $n=6$ adet veri kullanılmıştır. Bu pH aralığında bakır adsorpsiyonundan elde edilen sabitler ve r^2 ’ler incelendiğinde; adsorpsiyonun Freundlich, Langmuir ve Temkin izotermelerinden hangisine uyduğuna bakılır. Bir tane izoterm seçilecekse r^2 ‘lerin aritmetik ortalamasına bakılır ve buna göre karar verilir. R^2 ‘lerin ortalaması en iyi olan Langmuir izotermidir. Eğer birtane izoterm seçilecek olursa bu Langmuir olmalıdır. pH 3 ile 5 arasında; Langmuir izoterm sabitleri $0.044 \geq K_L \geq 0.074$ ve $19.8 \geq a_L \geq 31.82$ aralığında değişmektedir.

Tablo 5.2. Farklı pH ‘larda Hesaplanan İzoterm Sabitleri

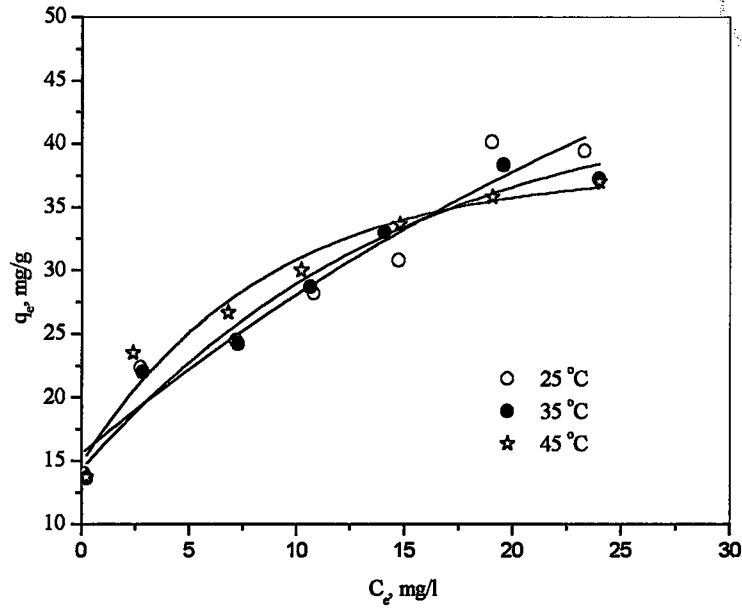
pH	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi			Temkin izotermi		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	K_T	a_T	r^2
3	0.044	19.80	0.9934	2.623	0.359	0.993	3.780	0.596	0.975
4	0.074	27.66	0.9920	3.983	0.339	0.994	3.693	2.299	0.953
5	0.057	31.82	0.9895	3.628	0.375	0.971	4.345	1.294	0.80

5.3.2. Adsorpsiyon Dengesi Üzerine Sıcaklığın Etkisi

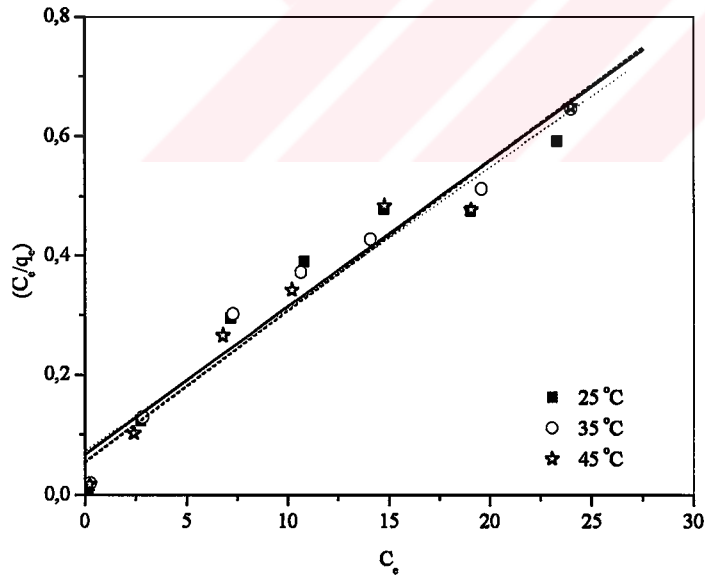
Bakırın fındık kabuklarından üretilen granül aktif karbon ile giderimi 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda ayrı ayrı yürütülmüştür. Sıcaklıklarla ilgili yapılan çalışmada; karıştırma hızı 150 rpm, çözeltinin pH’sı 5, adsorbent miktarı 1 g , karıştırma zamanı 6 saat ve tane boyutu 1-1.25 mm olarak alınmıştır. Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerle bakırın değişim dengesi üzerine sıcaklığın etkisinin olup, olmadığı tespit edilmiştir. Her bir sıcaklıkta elde edilen (q_e) ve (C_e) değerleri ile ilgili durum Şekil 5.7’de verilmiştir.

Şekil 5.7 incelendiğinde bütün sıcaklıklar için, dengedeki C_e değeri arttıkça adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan bakır miktarının da (q_e) arttığı görülmektedir.

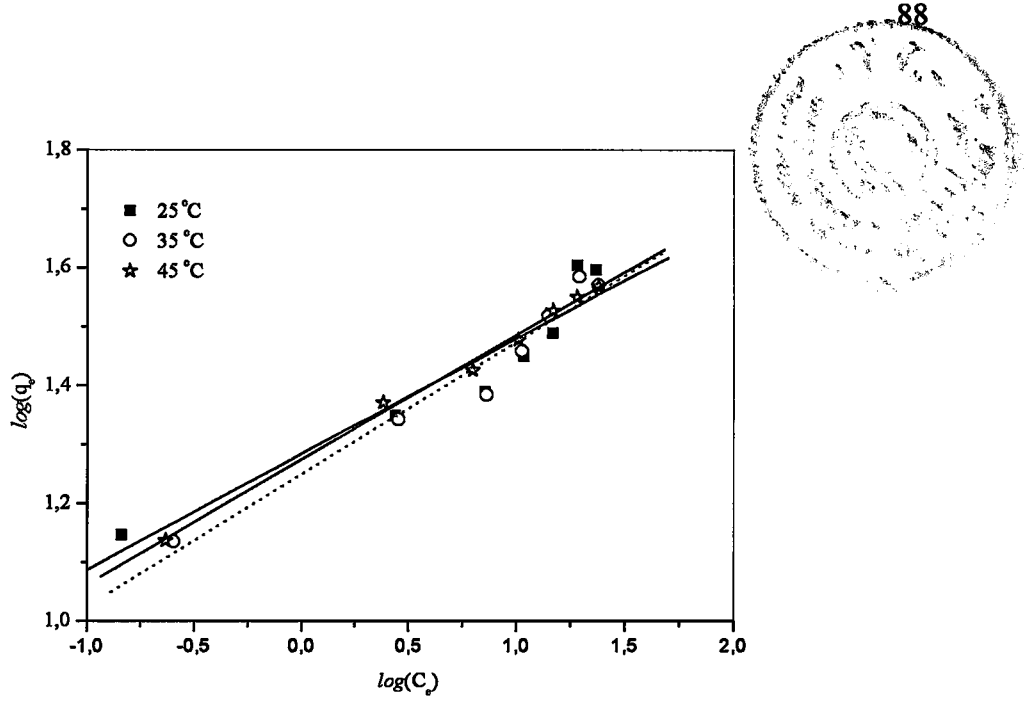
Sıcaklık artışıyla elde edilen verilere bakıldığında çok fazla bir değişiklik olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon prosesinde sıcaklık daha çok adsorpsiyonun termodinamik parametreleri üzerinde etkilidir.



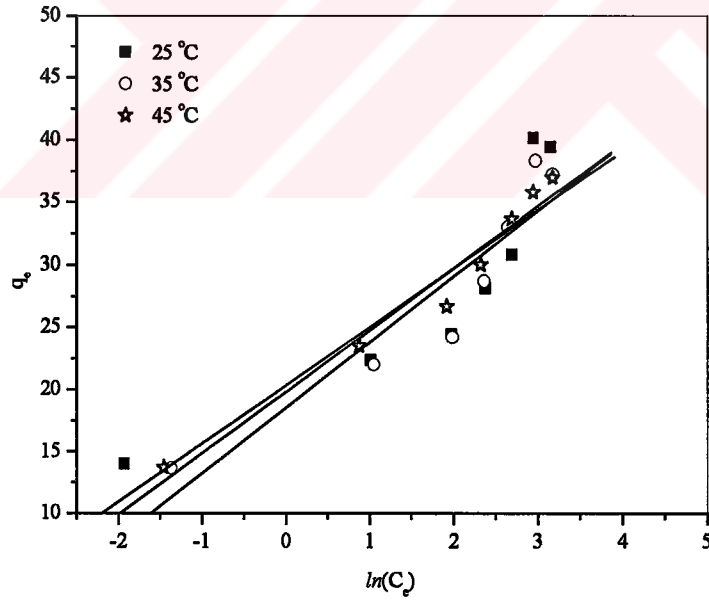
Şekil 5.7. Farklı Sıcaklıklarda Bakır Adsorpsiyonunun Değişimi (pH=5, t=6 saat,
 $\omega = 150$ rpm, d = 1-1.25 mm)



Şekil 5.8. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Verilerin Langmuir İzotermine Göre Analizi



Şekil 5.9. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Verilerin Freundlich İzotermine Göre Analizi



Şekil 5.10. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Verilerin Temkin İzotermine Göre Analizi

Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitliklerini gösteren ilişkiler Şekil 5.8, 5.9 ve 5.10 'da verilmiştir.

Tablo 5.3. Farklı Sıcaklıklarda Hesaplanan İzoterm Sabitleri

T °C	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi			Temkin izotermi		
	K _L	a _L	r ²	K _F	a _F	r ²	K _T	a _T	r ²
25	0.328	42.10	0.967	19.18	0.196	0.954	4.69	75.78	0.880
35	0.367	40.70	0.983	17.72	0.225	0.978	5.27	33.45	0.936
45	0.465	39.70	0.981	18.77	0.212	0.997	4.95	54.48	0.989

Adsorpsiyon ısısı Arrhenius Denklemi kullanılarak hesaplanabilir. Arrhenius ve adsorpsiyon denge sabiti arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\ln(K_L) = [(\Delta H_{ads})/R] (1/T) \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte; K_L: Langmuir sabiti (-); R: Universal gaz sabiti(8.3144 J/°K mol), ΔH_{ads} : adsorpsiyon ısısı (kJ/mol) ve T : sıcaklık (°K) 'dir.

Bu eşitliğe göre her bir sıcaklıktaki verilerin en iyi Langmuir izotermine uyduğu görülmektedir($r^2 > 0.970$). Langmuir hız sabitleri (1/T) arasındaki ilişki Şekil 5.11 'de görülmektedir. Buradan $\Delta H_{ads} = -13.68$ kJ g/ mol olarak hesaplanır. Bakır iyonlarının FGAC tarafından bu sıcaklık aralığındaki adsorpsiyonu ekzotermiktir.

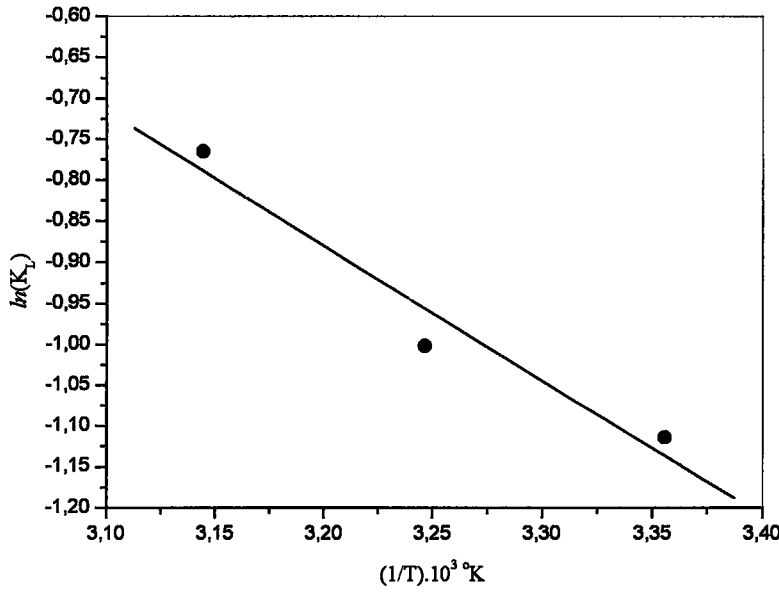
Adsorpsiyon denge reaksiyonunun Gibbs Serbest Enerji değişimi(ΔG°) ve entropi değişimi (ΔS°) aşağıdaki eşitlikler ile hesaplanabilir:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_L) \quad (5.2)$$

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T(\Delta S^\circ) \quad (5.3)$$

25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarında adsorpsiyonun Gibbs serbest enerji değişim değerleri sırasıyla; 2.76, 2.57, 2.02 kJ/mol olarak bulunmuştur.

25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarında adsorpsiyonun entropi değişim değerleri ise sırasıyla; 0.055, 0.052, 0.049 kJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 5.11. Langmuir Sabiti(K_L) ile $(1/T)$ Arasındaki İlişki

5.4. Bakır Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Başlangıç Bakır Konsantrasyonunun Etkisi

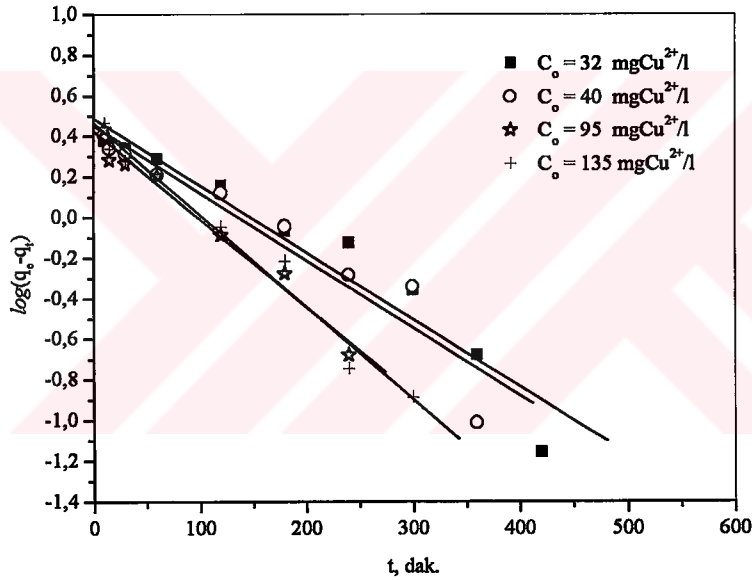
Bakır adsorpsiyon kinetiği üzerine başlangıç bakır konsantrasyon(C_0) etkisi incelenmiştir. Başlangıç bakır konsantrasyon(C_0) etkisi; çok yaygın olarak kullanılan ve literatürde yer alan Lagergren ampirik kinetik modeli, yalancı ikinci mertebeden kinetik yaklaşım modeli ve Elovich kinetik modeline göre analiz edilmiştir(Periasamy and Namasivayam, 1994; Kithome *et al.*, 1998; Ho and McKay, 1999).

Farklı bakır başlangıç konsantrasyonlarında zamana göre bakır adsorpsiyonundan elde edilen veriler yukarıda açıklanan kinetik modellere göre analiz edilmiş olup, sırasıyla Şekil 5.25, 5.26 ve 5.27 'de gösterilmiştir

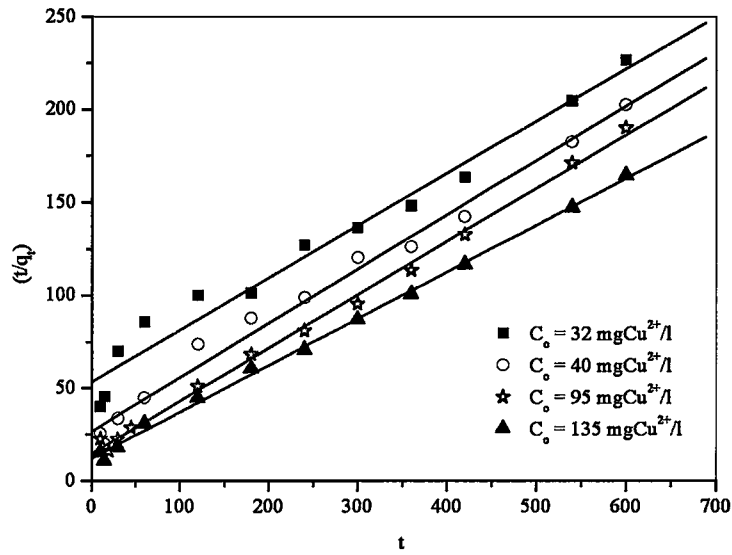
Tablo 5.4. Bakır Adsorpsiyonu Kinetik Model Analiz Sonuçları

$C_o, \text{mgCu}^{2+}/\text{l}$	Lagregen modeli		Elovich modeli			Yalancı 2 ^{nci} model	
	K_{ad}	r^2	α	β	r^2	k	r^2
32	0.00762	0.970	0.0575	1.557	0.969	0.00525	0.986
40	0.00767	0.957	0.1022	1.5170	0.981	0.0110	0.995
95	0.00997	0.988	0.1543	1.3630	0.995	0.0198	0.998
135	0.01050	0.988	0.2198	1.3050	0.990	0.0210	0.999

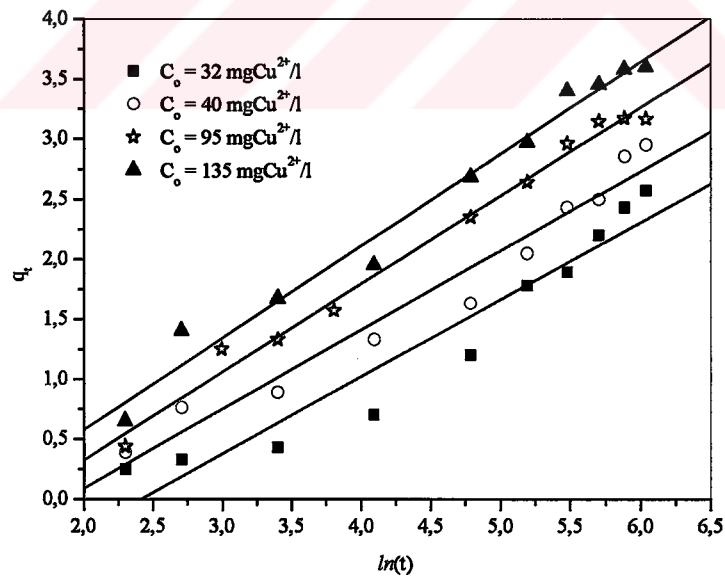
Lagregen, Elovich ve Yalancı İkinci Dereceden kinetik modellere baktığımızda r^2 'si en yüksek olan Yalancı İkinci Dereceden kinetik modelin en uygun model olduğu görülmektedir.



Şekil 5.12. Bakır Analizinin Lagergren kinetik Modeline Göre Analizi



Şekil 5.13. Bakır Analizinin Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modeline Göre Analizi



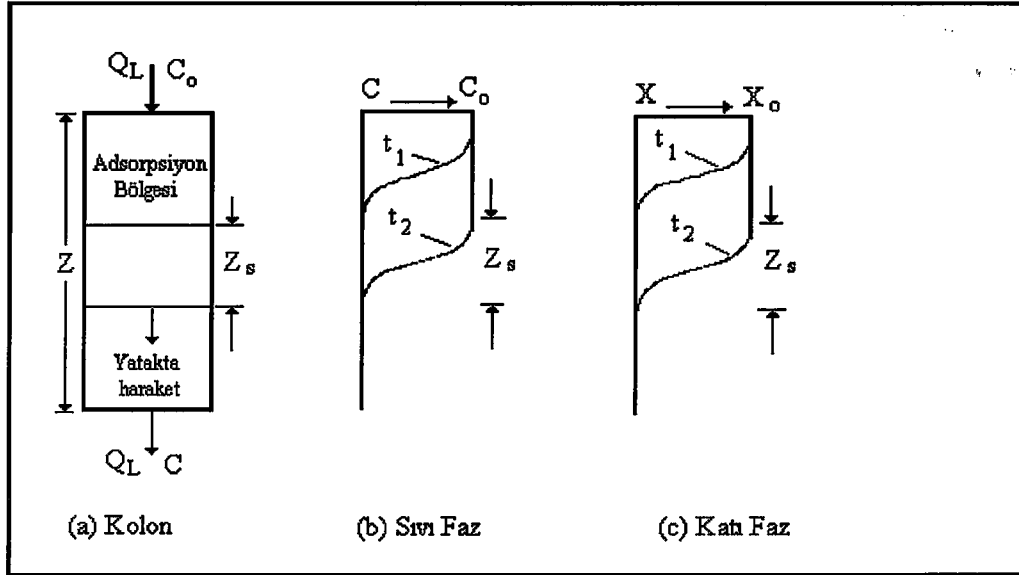
Şekil 5.14. Bakır Analizinin Elovich Kinetik Modeline Göre Analizi

5.5. Sabit Yatak Adsorpsiyon Kolon Davranışı ve Analizi

Kirleticinin bulunduğu çözeltiler veya atıksular bir adsorpsiyon kolonuna verilir. Genellikle çözelti veya atıksu kolona üsten verilmektedir. Atıksu; adsorplayıcı veya iyon değiştirici malzemenin bulunduğu kolon boyunca hareket etmektedir. Adsorpsiyon olayının kolon içerisinde gerçekleştiği bölgeye sorpsiyon bölgesi(Z_s) adı verilir. Bu bölgede çözünen maddeler sıvı fazdan katı faza geçerler. Bu olay bir kütle transferidir. Sıvı fazda bulunan çözünen, sorpsiyon bölgesinin üstündeki katı faz ile dengededir ve bu bölgede çözünenin konsantrasyonu C_e 'dir. Katı fazdaki denge konsantrasyonu X_o ise $C_e = C_o$ olduğunda iyon değişim denge izotermelerinden elde edilen q_e değerine eşittir. Bir iyon değiştirici kolonda iyon değişim bölgesinin oluşumu Şekil 5.15'de görülmektedir.

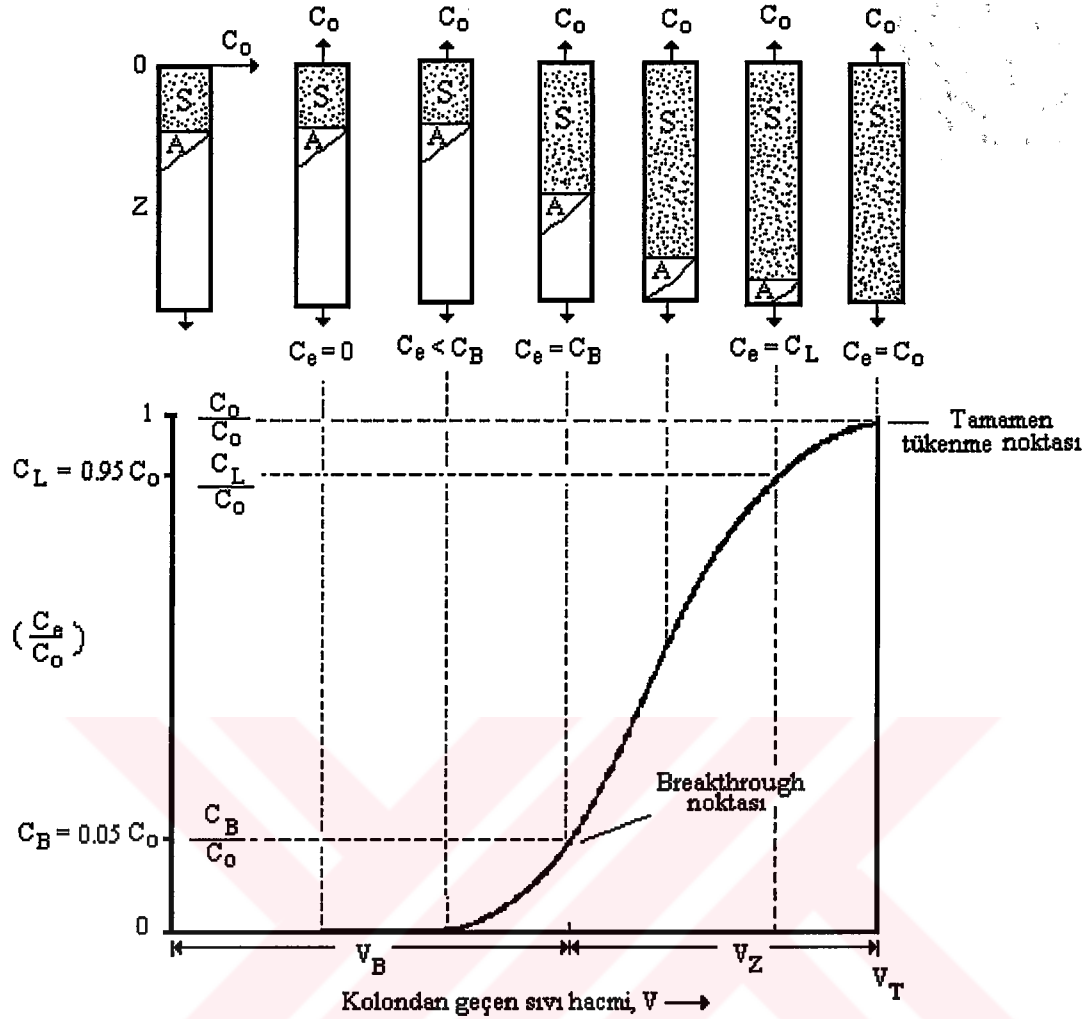
Kolon içerisinden atıksu veya çözelti geçtikçe sorpsiyon bölgesi kolon boyunca aşağıya doğru ilerlemeye başlar. Normalde sorpsiyon bölgesinin geçen atıksuda çözünen madde konsantrasyonu sıfırdır. Ancak zaman ilerledikçe bir kısım çözünen madde bu bölgeden adsorplanmadan geçer. Adsorplanmadan geçen madde zamanla arttığı için çıkış suyundaki çözünen konsantrasyonu giderek artar. Başlangıçta sorpsiyon bölgesinde tutulamayan çözülmüş kirleticiler, kolondaki adsorpsiyon bölgesinin altındaki adsorbent tarafından tutulabilir. Ancak adsorpsiyon bölgesi aşağıya indikçe bu tip çözülmüş maddelerin yakalanma oranı düşmekte ve dolayısı ile çıkış suyunda kirletici madde konsantrasyonunun arttığı görülür.

Kolon sürekli işletildiğinde yatak boyunca adsorpsiyon bölgesi veya iyon değişim bölgesi kolon boyunca aşağıya doğru ilerleyerek kolonun dibine ulaşacaktır. Tükenme noktası olarak adlandırılan bu noktada ($C_L = 0.95C_o$) kolonun tamamen tükendiği kabul edilir. Bu andan itibaren kolon az bir miktar daha adsorpsiyon kapasitesi göstermekle birlikte, bu oran toplam adsorpsiyon kapasitesinin yanında önemsizdir. Kolon çıkışı kirletici konsantrasyonu, çıkış çözelti hacmi(V) veya zamana karşı grafiğe geçirilecek olursa S şeklinde eğriler elde edilecektir. Bu eğriler *Breakthrough eğrileri* olarak bilinir ve adlandırılır.



Şekil 5.15. Bir Sabit Yatak İyon Değiştirici Kolonda Sıvı ve Katı Faz Konsantrasyonları

Breakthrough eğrisi ise Şekil 5.16 'de gösterilmiştir. Şekil 5.16 'dan da görülebileceği gibi breakthrough veya atılım noktası olarak adlandırılan noktadan ($C_B = 0.05C_0$) sonra kolondan çıkan sudaki çözünen konsantrasyonu çok hızlı bir şekilde artır. Bu nedenle kolonlar atılım noktalarına kadar çalıştırılır ve devreden çıkartılarak rejenerasyon işlemine tabi tutulurlar. ulaşacaktır (Weber and Smith, 1986).



Şekil 5.16. Bir Sabit Yatak İyon Değiştirici Kolonda Tipik bir Breakthrough Eğrisinin Özellikleri(C_o , C_e : çözünen kolon giriş ve çıkış konsantrasyonları, C_B :çözünenin breakthrough konsantrasyonu, C_L :çözünenin işletme sınır konsantrasyonu, Z : kolon yüksekliği)

Bakır iyonlarının bir sabit iyon değiştirici yatakdaki davranışı kinetik yaklaşıma göre analiz edilmiştir. Kinetik yaklaşım modeli adsorpsiyon ve iyon değişim kolonlarının analizde sıkça kullanılan yöntemlerden biridir(Reynolds and Richards, 1996; Benefield *et al.*, 1982; Eckenfelder, 1989). İlk kez 1948 yılında kullanılan bu model Bohart ve Adams model eşitliğinin geliştirilmiş durumunu ifade etmektedir(Thomas, 1948; Bohart and Adams, 1920). Deneysel kolon çalışmalarından elde edilen veriler kinetik yöntem kullanılarak analiz edilir.

Adsorpsiyon kolonları için geliştirilen kinetik yaklaşım modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$\left(\frac{C_t}{C_o}\right) \cong \frac{1}{1 + e^{\frac{k_1}{Q}(q_o M - C_o V_T)}} \quad (5.9)$$

Yukarıdaki eşitlik ters çevrilirse;

Şekil Bir Sabit Yatak İyon Değiştirici Kolonda Tipik bir Breakthrough Eğrisinin Özellikleri(C_o , C_e : çözünen kolon giriş ve çıkış konsantrasyonları, C_B :çözünenin breakthrough konsantrasyonu, C_L :çözünenin işletme sınır konsantrasyonu, Z : kolon yüksekliği)

$$\left(\frac{C_t}{C_o}\right) \cong \frac{1}{1 + e^{\frac{k_1}{Q}(q_o M - C_o V_T)}} \quad (5.10)$$

Yukarıdaki eşitlik ters çevrilirse;

$$\left(\frac{C_o}{C_t}\right) = \left[1 + e^{\frac{k_1}{Q}(q_o M - C_o V_T)}\right] \quad (5.11)$$

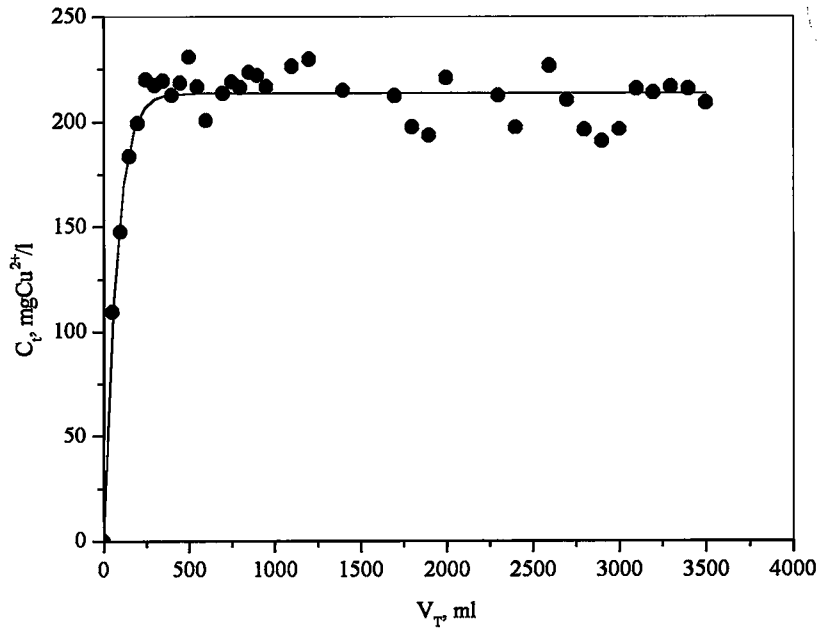
eşitlik elde edilir. Bu eşitlik düzenlenir ve her iki tarafının doğal logaritması alınırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_t} - 1\right) = \left(\frac{k_1 q_o M}{Q}\right) - \left(\frac{k_1 C_o}{Q}\right) V_T \quad (5.12)$$

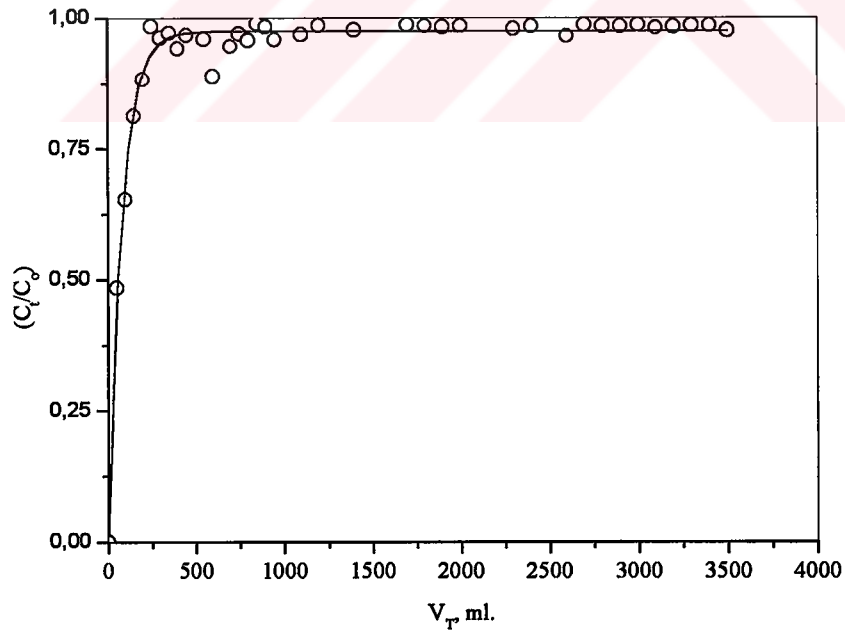
(5.12) nolu ifade lineer bir eşitlik olduğundan; $\ln[(C_0/C_1)-1] - V_T$ arasında grafik çizilecek olursa elde edilen doğrunun eğimi $= (k_1 C_0/Q)$, bu doğrunun y-eksenini kesim noktası ise $(k_1 q_0 M/Q)$ olacaktır. Farklı şartlarda elde edilen breakthrough eğrileri kullanılarak k_1 değerleri hesaplanır.

5.5.1. Metal Kaplama Atıksularından Sabit Yatak Adsorpsiyon Kolon sistemiyle Bakır Giderimi

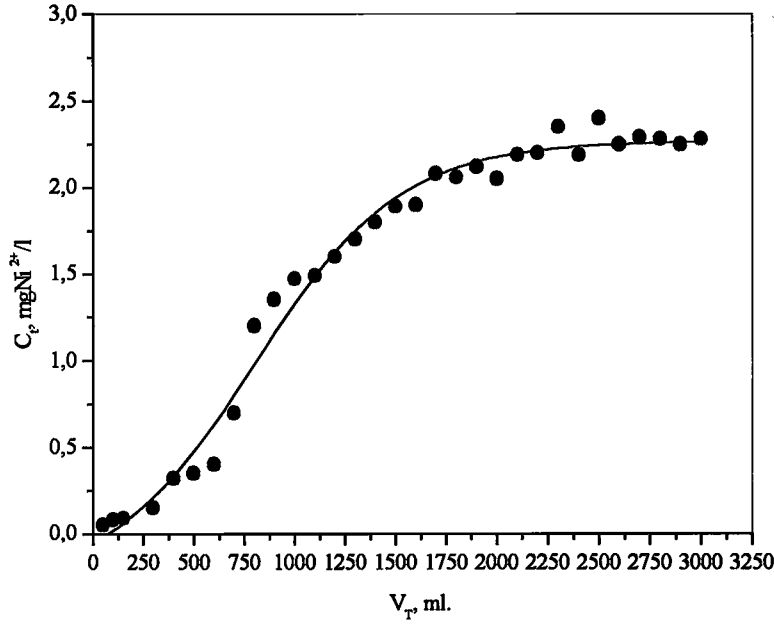
Elektronik devre ve pano üreten bir tesisin bakır kaplama işlemi durulama banyolarında oluşan atıksularda; 250-15 mgCu²⁺/l, 20-2 mgNi²⁺/l ve 30-1 mgCN/l arasında değişmektedir. Bu tesisten temin edilen atıksulardan temin edilen en yoğun bileşimdeki atıksuların fındık kabuklarından üretilen aktif karbonun kullanıldığı bir sabit yatak kolon sistemindeki davranışı incelenmiştir. Kolon çıkış sıvı hacminde bakır ve nikel konsantrasyon değişimleri incelenmiş olup, Şekil 5.17-5.19 'da verilmiştir. Şekillerdende görülebileceği gibi çok kısa sürede giriş atıksuyundaki Cu²⁺ ve Ni²⁺ 'nin adsorplanmaktadır. Adsorpsiyonda tipik breakthrough eğrilerinin davranışı gözlenmektedir. Atıksu içerisinde bakır konsantrasyonu nikel konsantrasyonuna göre oldukça yüksektir. Bakır için, yaklaşık 500 ml kolon çıkış sıvı hacmi veya diğer bir ifadeyle 50 dakika sonra kolon tükenme noktasına gelmektedir.



Şekil 5.17. Bakır Kaplama İşlemi Durulama Banyosu Atıksularının Aktif Karbon Kolon Adsorpsiyonu ile Bakır Giderimi (pH = 8.58, $C_0 = 225.94 \text{ mgCu}^{2+}/\text{l}$, $Q = 10 \text{ ml/dak.}$, $d = 1.20\text{-}1.40 \text{ mm FGAC}$, $C_0 = 2.45 \text{ mgNi}^{2+}/\text{l}$, $C_0 = 0.1 \text{ CN/l}$)



Şekil 5.18. Bakır Kaplama İşlemi Durulama Banyosu Atıksularının Aktif Karbon Kolon Adsorpsiyonu ile Bakır Giderimi



Şekil 5.19. Bakır Kaplama İşlemi Durulama Banyosu Atıksularının Aktif Karbon

Kolon Adsorpsiyonu ile Nikel Giderimi (pH=8.58, $C_0 = 225.94 \text{ mgCu}^{2+}/\text{l}$,

$Q = 10 \text{ ml/dak.}$, $d = 1.20\text{-}1.40 \text{ mm FGAC}$, $C_0 = 2.45 \text{ mgNi}^{2+}/\text{l}$, $C_0 = 0.1 \text{ CN/l}$)

Adsorpsiyonun çok hızlı olması breakthrough noktasının şekil üzerinde görülmesini mümkün kılmamaktadır. Giriş bakır konsantrasyonuna göre breakthrough konsantrasyonu $C_0 = 225 \text{ mgCu}^{2+}$ için yaklaşık 12 mgCu^{2+} olması gerekirken 5 dakika sonunda kolon bakır konsantrasyon çıkış değeri yaklaşık 110 mgCu^{2+} 'ye ulaşmaktadır.

Atıksuda bakır ile nikelin giderimi birlikte izlenmiş olup bu durum ise Şekil 5.3 'de görülmektedir. Kolonda nikel giderimi bakır giderimine göre düşüktür. Adsorpsiyon bakır gibi hızlı değildir. Bakır konsantrasyonunun yüksek olması nikel iyonlarının adsorpsiyonunu kısmende olsa etkilemektedir. Nikel adsorpsiyonunda tipik breakthrough eğri davranışı sergilediği görülmektedir. 250 dakikada başlangıç nikel konsantrasyonunun yaklaşık %90 giderilebilmektedir.

Durulama banyosu atıksularının bileşimi gözönüne alındığında bakır konsantrasyonunun nikel ve diğer kirlenici bileşiklere göre konsantrasyonunun

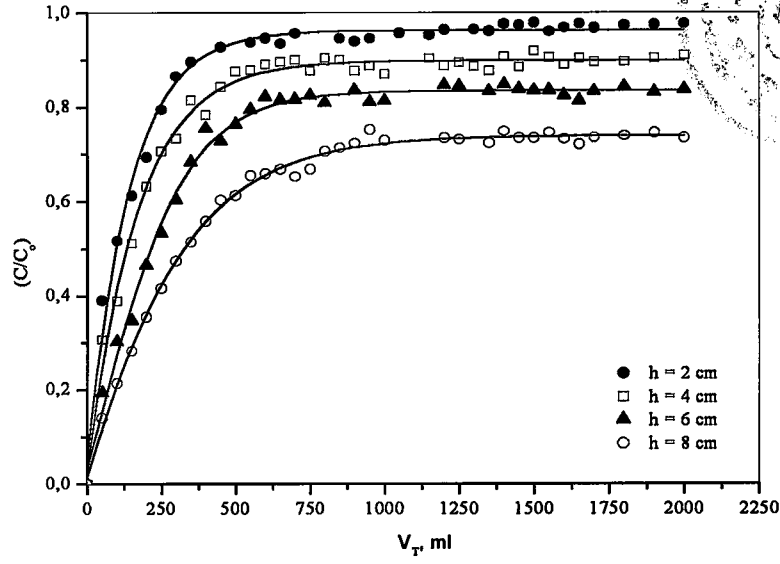
oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bakır dışındaki diğer bileşenler atıksu deşarj yönetmeliklerindeki deşerj standartlarını sağlamaktadır. Bu yüzden tesisteki atıksu seyrermeleri ile ortalama durulama banyosu atıksuyunda 25 mgCu²⁺ ve 0.25 mgNi²⁺ olmaktadır. Bu bileşimdeki atıksudan bakır giderimi üzerine kolon karbon yüksekliği, kolon atıksu akış hızı ve kolon rejenerasyon davranışları incelenmiştir.

5.5.1.1. Bakır Giderimi Üzerine Adsorpsiyon Kolon Yüksekliğinin Etkisi

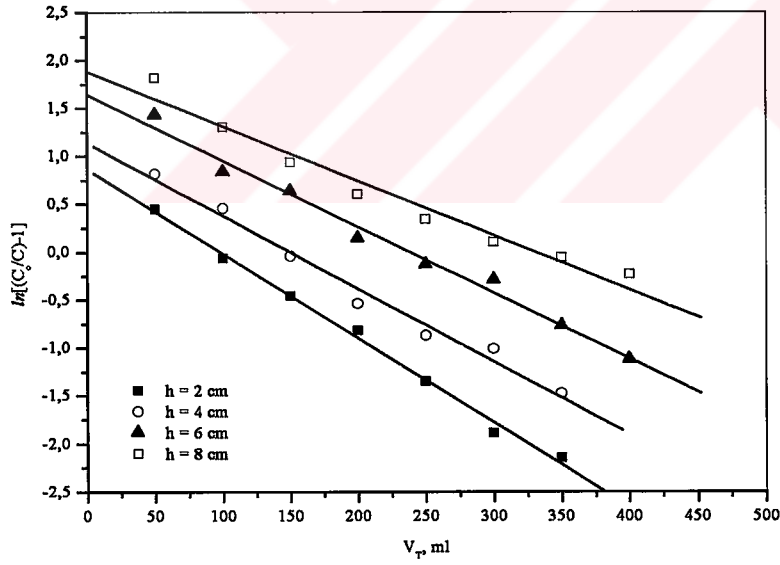
Durulama banyosu atıksularından bakır giderimi üzerine kolondaki aktif karbon yatak yüksekliğinin etkisi incelenmiştir. Bu doğrultuda kolona 2,4,6,8 cm yüksekliğinde partikül boyutu d=1.4-1.6 mm olan aktif karbon doldurulmuş ve ayrı ayrı incelenmiştir. Bölüm 4’de detaylı şekilde açıklanan adsorpsiyon-kolon sistemi ve findık kabuklarından üretilen aktif karbon kullanılmıştır. Atıksudaki bakır konsantrasyonu yaklaşık 22 mg/l ve pH=8.25 olup, Q= 10 ml/dk. Akış hızında adsorpsiyon kolonuna üstten beslenmiştir. Kolon çıkışından alınan örneklerde bakır konsantrasyonu ölçülmüştür. 50 ml’lik yani 5 dk.’lık birbirini izleyen zaman aralıklarıyla örnekler alınmıştır.

Tüm yüksekliklerde kolondaki reçine miktarının bakır adsorplama kapasitesine bağlı olarak sistem yaklaşık 75 dk. ($V_T=750$ ml)’de dengeye gelmektedir.

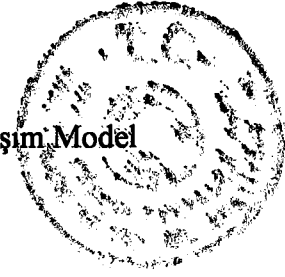
Breakthrough eğrilerinin davranışına kısmen benzemektedir. Şekil 5.20’den breakthrough noktası çok açık bir şekilde görülmemektedir. Kullanılan aktif karbonun bakır iyonlarını adsorplama kapasitesi oldukça yüksek olduğundan her bir aktif karbon için elde edilen eğriler hemen dikleşmektedir. Yani yaklaşık 20-25 dk. Arasında atıksudaki bakır iyonlarının büyük bir kısmı (%50-%90) adsorplanmaktadır. Tüm kolon yüksekliklerinde yaklaşık 5 dk. içerisinde kolon breakthrough noktasına ulaşmaktadır. ($C_B= 1.1$ mg Cu²⁺/l)



Şekil 5.20. Farklı Adsorpsiyon Yatak Yüksekliklerinde Bakır Giderimi ($C_0 = 21.9475$ $\text{mgCu}^{2+} \text{ } \ell^{-1}$, $\text{pH} = 8.25$, $Q = 10 \text{ ml dak.}^{-1}$)



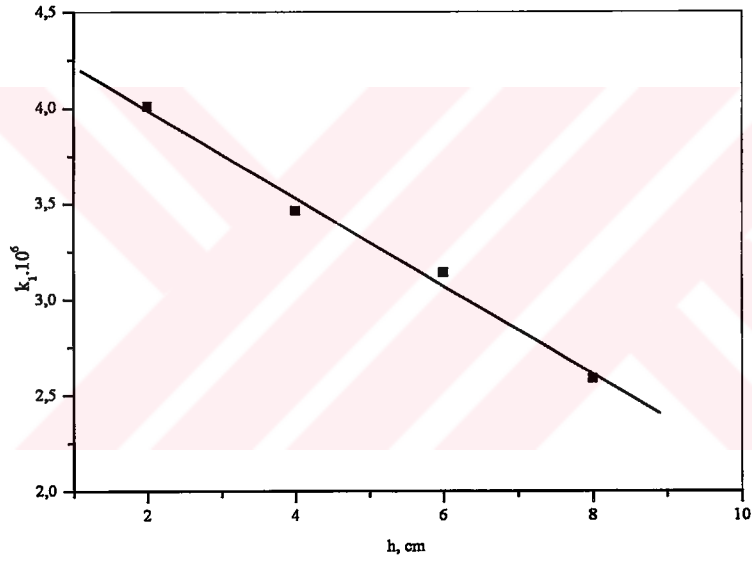
Şekil 5.21. Farklı Kolon Aktif Karbon Yüksekliklerinde ; $\ln[(C_0/C_t)-1]$ - V_T arasındaki ilişki



Tablo 5.5. Farklı Kolon Aktif Karbon Yüksekliklerinde Kinetik Yaklaşım Model

Sabitleri

h, cm	$k \cdot 10^6$, ml/mg dak.	q_0 , mg/mg	r^2
2	4.009	0.8616	0.998
4	3.463	0.6569	0.992
6	3.139	0.6973	0.993
8	2.588	0.7267	0.982



Şekil 5.22. Kolon Yüksekliği ile Hız Sabiti Arasındaki İlişki

Şekil 5.21'deki grafikten yararlanarak k_1 ve q_0 değerleri hesaplanmış ve Tablo 5.5 elde edilmiştir. Tablo 5.5'de elde edilen verilerden k_1 kullanılarak reçine yüksekliklerine karşı grafiğe geçirilirse Şekil 5.22 'deki ilişki elde edilir. Kolon-reçine yüksekliği arttıkça, kinetik model hız sabiti k_1 lineer olarak azalmaktadır.

$$k_1 = 4.4465 - 0.2293 (h)$$

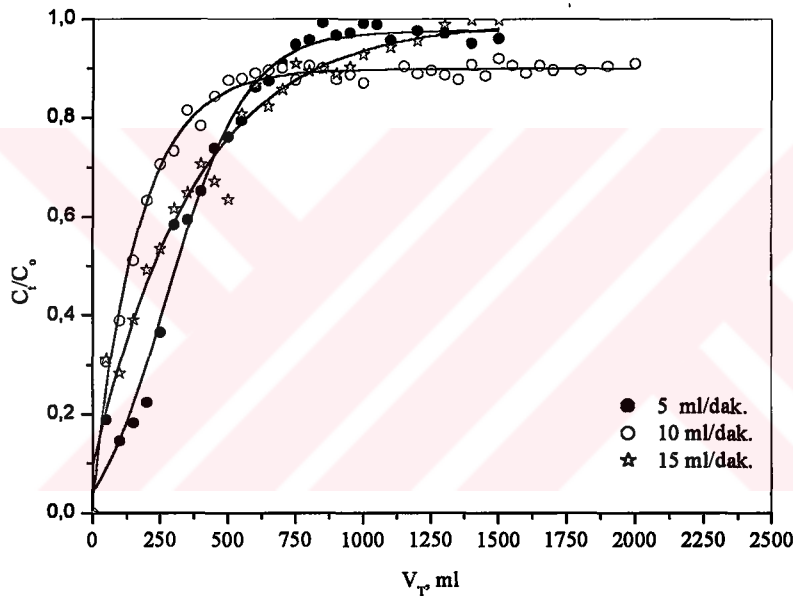
$$(r^2 = 0.995)$$

$$(5.13)$$

5.5.1.2. Bakır Giderimi Üzerine Akış Hızının Etkisi

Sabit adsorbent yatak yüksekliğinde (4 cm). Akış hızı değiştirilerek bakır giderimi izlenmiştir.

Şekil 5.23 'deki eğrilerin lineerleştirilmiş hali Şekil 5.24 'de verilmiştir. Bu grafikten elde edilen sabitlerin ilgili formüllerde yerine konması ile hesaplanan k_1 ve q_0 değerleri Tablo 5.6 'da verilmiştir. Deneysel veriler kinetik yaklaşım verilerine uyumlu olduğu görülmüştür.

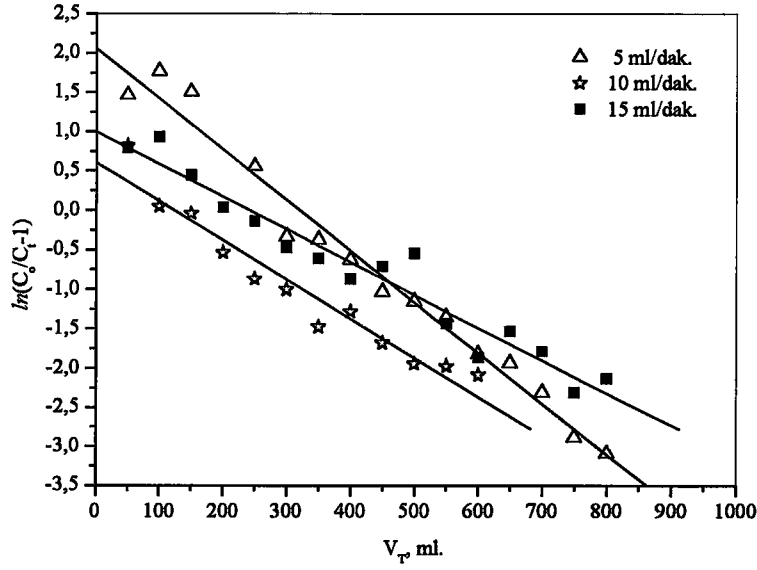


Şekil 5.23. Farklı Akış Hızlarında Bakır Giderimi ($C_0 = 23.50 \text{ mgCu}^{2+}/\text{l}$, $\text{pH}=8.58$, $h=4 \text{ cm}$)

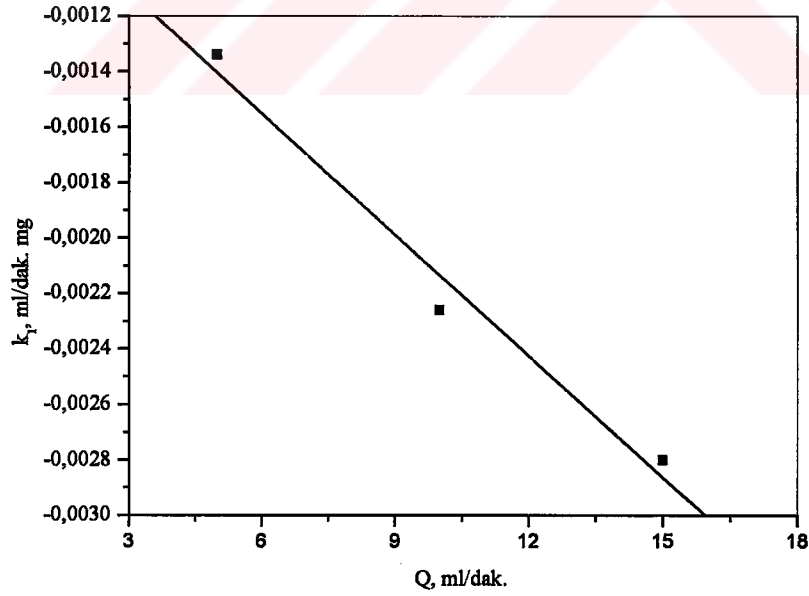
Tablo 5.6. Farklı Akış Hızlarında Hesaplanan Kinetik Hız Model Sabitleri

Q, ml/dak.	$k_1 \cdot 10^{-3} \text{ ml/dak}$ mg	$q_0 \cdot 10^{-3} \text{ mg/mg}$	r^2
5	-1.34	-1.54	0.988
10	-2.26	-0.536	0.970
15	-2.80	-1.070	0.972

Yukarıdaki tabloda k değerleri Q değerlerine karşı grafiğe geçirilirse aşağıdaki grafik elde edilir. Bu grafiğin r^2 değeri 0.989 'dur. Kolondan geçen çözelti debisi Q ile hız sabiti arasındaki ilişki (5.14) eşitliğindeki gibi verilir.



Şekil 5.24. Farklı Akış Hızlarında $\ln(C_0/C_t-1)$ ile V_T Arasındaki İlişki



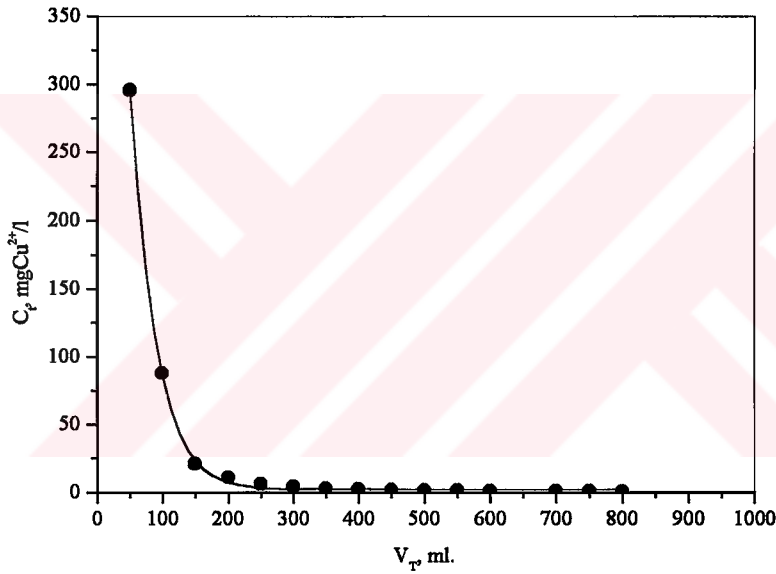
Şekil 5.25. Kinetik Model Hız Sabiti (k_1) ile Q Arasındaki İlişki

$$k_1 = -6.73 \cdot 10^{-4} - 1.46 \cdot 10^{-4} (Q) \quad (r^2 = 989)$$

(5.14)

5.5.1.3. Adsorpsiyon Kolonunda Adsorplanan Bakırın Rejenerasyonu

Adsorpsiyon kolonunda yüksekliği 4cm, tane boyutu 1.2-1.4 mm olan FGAC adsorbenti ve akış hızı 10 ml/dak. , pH'ı 6 olan 1N HCl çözeltisi rejenant olarak kullanılarak rejenerasyon yapılmıştır. Şekil 5.26 'da görüldüğü gibi 100 ml'de yani ilk 10 dak.' da bakırın büyük bir çoğunluğu geri kazanılmıştır.



Şekil 5.26. Adsorpsiyon Kolonunda Adsorplanan Bakırın Rejenerasyonu ($Q_{atıksu} = 10$ ml/dak., $Q_{rejenant} = 10$ ml/dak , atıksu pH =6, Rejenant 1 N HCl, kolon karbon yüksekliği 4 cm)

6. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, fındık kabuklarından granül aktif karbon (FGAC) kullanılarak sulu çözeltilerden ve atık sulardan bakır , kesikli sistem ve sabit yatak karbon kolonuyla giderilmiştir.

Kesikli sistemde başlangıç 32-135 mg Cu^{2+}/l bakır konsantrasyon aralığındaki çözeltiler kullanılarak birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan mg bakır konsantrasyonu (q_e) ve denge bakır konsantrasyonu (C_e) değerleri belirlenmiştir. Bu konsantrasyon aralığında sırasıyla; başlangıç bakır konsantrasyonu, adsorbent miktarı (W_d), sıcaklık (T) ve pH etkileri incelenmiştir. Kesikli sistemde; başlangıç bakır konsantrasyonlarında ($t= 21.5^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 6$, $\omega= 150$ rpm) çözeltilerdeki bakır ile FGAC arasındaki sistemin yaklaşık 450 dak.'da dengeye geldiği belirlenmiştir. pH artışına bağlı olarak adsorbent dozajı arttıkça adsorplanan bakır miktarının arttığı görülmüştür. Her bir pH'da adsorplanan bakır miktarı ile adsorbent dozajı arasındaki ilişkinin lineer olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık ve pH'nın bakırın giderimi adsorpsiyon dengesi incelenmiştir. Farklı pH'larda bakır giderimi $\omega= 150$ rpm, $w=1$ g, $T= 20^\circ\text{C}$ ve 6 saat'de gerçekleştirilmiştir. pH 3'den 5 'e artırıldığında adsorplanan bakır konsantrasyonunun azaldığı belirlenmiştir. Sıcaklıklarla ilgili yapılan çalışmalarda; karıştırma hızı 150 rpm, çözeltinin pH'sı 5, adsorbent miktarı 1 g, karıştırma zamanı 6 saat ve tane boyutu 1-1.25 mm olarak alınmıştır. Dengedeki C_e değeri arttıkça adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan bakır miktarında (q_e) arttığı görülmektedir. Sıcaklık Sıcaklık artışıyla elde edilen verilere bakıldığında çok fazla bir değişiklik olduğu görülmemektedir. Adsorpsiyon prosesinde sıcaklık daha çok adsorpsiyonun termodinamik parametreleri üzerinde etkilidir. $\ln(K_L) = [(\Delta H_{\text{ads}})/R] (1/T)$ eşitliğine göre $\ln(K_L)$ 'e karşı $(1/T)$ grafiğe geçirilmiş ve $\Delta H = -13.68$ kJ/mol olarak bulunmuş ve bu sıcaklık aralığında adsorpsiyonun ekzotermik olduğu görülmüştür. Ayrıca pH'nın ve T 'nin Langmuir , Freundlich ve Temkin izotermi üzerine etkileri incelenmiş ve her iki parametrenin de en iyi Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

Kolon çalışmasında ise adsorpsiyon breakthrough davranışları üzerine reçine yüksekliği ve atıksu akış hızı etkileri incelenmiştir. Elektronik devre ve pano üreten

bir tesisin bakır kaplama işlemi durulama banyolarında oluşan atıksularda ; 15-250mg Cu²⁺/l, 2-20 mg Ni²⁺/l ve 1-30 mgCN⁻/l arasında değişmektedir. Bu tesisten elde edilen atıksuda bakır konsantrasyonu Nikel konsantrasyonuna göre oldukça fazladır. Bakır için 500 ml'de kolon çıkış sıvı hacmi veya diğer bir ifadeyle 50 dakika sonra kolon tükenme noktasına gelmektedir. Adsorpsiyonun çok hızlı olması breakthrough noktasının şekil üzerinde görülmesini mümkün kılmamaktadır. Giriş bakır konsantrasyonuna göre breakthrough konsantrasyonu Co=225. mg Cu²⁺ için yaklaşık 12 mg Cu²⁺ olması gerekirken 5 dak. sonunda kolon bakır konsantrasyonu çıkış değeri yaklaşık 110 mg Cu²⁺ 'ye ulaşmaktadır. Kolonda nikel giderimi bakır giderimine göre düşüktür. Nikel adsorpsiyonunda tipik breakthrough eğri davranışı sergilediği görülmektedir. 250 dakikada başlangıç nikel konsantrasyonunu yaklaşık %90 'ı giderilebilmektedir. Kolona 2,4,6,8 cm yüksekliğinde partikül boyutu d=1.4-1.6 mm olan aktif karbon doldurulmuş ve ayrı ayrı incelenmiştir. Tüm kolon yüksekliklerinde reçine miktarının bakır adsorplama kapasitesine bağlı olarak yaklaşık 75 dak.(V_T= 750 ml)'da dengeye gelmektedir. Kolon yüksekliği ile kinetik model hız sabiti arasındaki ilişki şu şekildedir;

$$k_1 = 4.4465 - 0.2293(h) \quad (r^2 = 0.995)$$

Kolondan geçen atıksu debisi Q ile hız sabiti arasındaki ilişki şu şekildedir;

$$k_1 = -6,73 \cdot 10^{-4} - 1,46 \cdot 10^{-4} Q \quad (r^2 = 0.989)$$

Ayrıca adsorpsiyon kolonunda yüksekliği 4 cm, akış hızı 10 ml/dak. ve pH'ı 6 olan HCl rejenantı ile rejenerasyon yapılmış ve ilk on dakikada bakırın büyük çoğunluğu geri kazanılmıştır.

Bunlara ilave olarak; ,bakır adsorpsiyon kinetiği üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisi Lagergren amprik kinetik modeli, yalancı ikinci dereceden kinetik yaklaşım modeli ve Elovich modeline göre analiz edilmiş ve en iyi yalancı ikinci mertebeden yaklaşım modeline uyduğu görülmüştür.



7. ÖNERİLER

Yapılan çalışmada, fındık kabuklarından üretilen granül aktif karbonun adsorplama kapasitesinin çok yüksek olduğu görülmüştür.

Türkiye, dünya fındık üretiminin %65-70' ine sahip olduğu ve fındığın %50' sinin kabuk olduğu düşünüldüğünde, fındık kabuğunun aktif karbona dönüştürülmesi büyük kazanç olacaktır. Buna rağmen aktif karbon yönetim metotları karşılaştırılmalı ve ekonomik olup, olmadığı araştırılmalıdır.

İncelemiş olduğumuz parametreler dışında adsorpsiyonda etkili olan diğer parametrelerinde incelenmesi ve deneysel bulguların ortaya konulması gerekmektedir. Fındık granül aktif karbon üzerinde daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir. Diğer aktif karbon üretilen maddelerle mukayeseli çalışma yapılmalıdır. Adsorpsiyon kolon sistemlerinde aktif karbonun rejenerasyonu 1 N HCl ile yapılmıştır. 0.1 N, 0.5 N vb. gibi değişik HCl çözeltileri ile çalışmalar yapılabilir. Pilot ölçek ve gerçek kolon sistemlerine uygulanabilirliği araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

1. Ahrland S. L. *et al.* Ion exchange properties of silica gel in the sorption of Na^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , V^{+2} , Cr^{+3} , Zr(IV)^{+} , Nb, U(IV), *Acta Chem. Scar.*, 14, 1053, 1960.
2. Alaerts, G. J., V. Jitaturunt and P. Keldermen, 1989. Use of coconut shell-based activated carbon for chromium (VI) removal. *Water Sci. Technol.*, 21; 1701- 1704.
3. Alves M. M., Gonzalez Beça C. G., Guedes de Carvalho R., Castanheira J. M. C. and Vasconcelos L. A. T. (1993) Chromium removal in tannery wastewater "polishing" by *Pinus sylvestris* bark. *Water Res.* 27 (8), 1333-1338.
4. Anderson, J. S. And E. H. Iobst, Jr., (1968), Case History of Wastewater Treatment in a General Electric Appliance Plant, *J. Water Poll. Control. Fed.*, 1786-1795
5. Anonymus, *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*, USEPA Publication 440/1-75/050-a Group II
6. Anonymus, *Development Document for Effluent Limitations Guidelines and New Source Performance Standards for the Plywood, Hardboard, and Wood Preserving Segment of the Timber Products Processing Point Source Category*. USEPA 440-I-74-023-a (1974)
7. Anonymus, *Development Document for Effluent Limitations Guidelines and New Source Development Document for Effluent Limitations Guidelines and New Source Performance Standards for the Major Inorganic Products Segment of the Inorganic Chemicals Manufacturing Point Source Category*, USEPA 440/1-74-007-a (1974)
8. Anonymus, *Development Document for Interim Final Effluent Limitations Guidelines and Proposed New Source Performance Standards for the Significant Inorganic Products Segment of the Inorganic Chemicals Manufacturing Point Source Category* USEPA 440/1-75/037 Group I, Phase II (1975)
9. Anonymus, *Development Document for Interim Final Effluent Limitations Guidelines and Proposed New Source Performance Standards for the Primary Copper Smelting Subcategory and the Primary Copper Refining Subcategory of the Copper Segment of the Nonferrous Metals Manufacturing Point Source Category* USEPA 440/1-75/032-b, Group I, Phase II (1975)
10. Anonymus, *Development Document for Interim Final Effluent Limitations*

Guidelines and Category of the Copper Segment of the Nonferrous Metals Manufacturing Point Source Category USEPA 440/1-75/032-c, Group I, Phase II (1975)

11. Anonymus, Development Document for Interim Final Effluent Limitations Guidelines and Proposed New Source Performance Standards for the Common and Precious Metals Segment of the Electroplating Point Source Category USEPA 440/1-75/040, Group I, Phase II (1975)
12. Bailey R. P., Bennett T. and Benjamin M. M. (1992) Sorption onto and recovery of Cr(VI) using iron-oxide coated sand, *Water Sci. Technol.*, 26 (5-6), 1239-1244.
13. Banerjee, S. K., S. Majumdar, A. C. Dutta, A. K. Roy. S. C. Banerjee and D. K. Banerjee, 1976. Active Carbon from coconut shell. *Ind. J. Technol.*, 14: 45- 49.
14. Bansal, R. P., J.-P. Donnet and F. Stoeckli, 1988. *Active Carbon*. Marcel Dekker, New York.
15. Barnes, G.E., (1968), Disposal and Recovery of Electroplating Wastes., *J. Water Poll. Control. Fed.*, 1459-1470
16. Battelle Columbus Laboratories., (1971), An Investigation of Techniques for Removal of Cyanide From Electroplating Wastes, USEPA 12010 EIE 11/71
17. Bhattacharya, A. K. And C. Venkobachar, 1984. Removal of cadmium(II) by low-cost adsorbents. *Environ. Eng.*, 110(1): 110-122.
18. Botham, G.H. and W.R. Bryson, Note on the Corrosion of Aluminum Dairy Equipment by Water, *J. Dairy Res.* 20 (1953), 154-155
19. 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, 1973.
20. Bryant P. S., Petersen J. N., Lee J. M. and Brouns T. M. (1992) Sorption of heavy metals by untreated red fir sawdust. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 34- 35, 777-788
21. Caturla, F., J. M. Martin- Martinez, M. Moline- Sabio, F. Rodriguez- Reinoso and R. Torregrosa, 1988. Adsorption of substituted phenols on activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.*, 124(2): 528-534.
22. Cawley, W., ed., (1980), *Treatability Manual*, vol. I, Treatability Data, USEPA Report 600/8-80-042-a

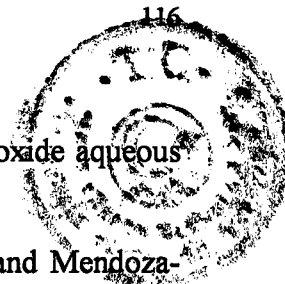
23. Chalmers, R.K. (1970), Pretreatment of Toxic Wastes, *Water Poll, Control*, London, 281
24. Chalmers, R.K. (1965), Trade Effluent Treatment at the Cannock Factory of Joseph Lucas, Ltd., *J.Proc.Inst.Sew.Purif* 357-359
25. Chen X. -H., Gosset T. and Thevenot D. R. (1990) Batch copper ion binding and exchange properties of peat. *Water Res.* 24(12), 1463 – 1471.
26. Chu, J.G. Steiner, and C. McEntyre., (1977), Removal of Complex Copper-Ammonia Ions from Aqueous Wastes with Flay ash., West Lafayette.
27. Ciancia, J., (1972), Pollution Abatement In the Metal Finising Industry, Paper Presented at the Environmental Resources Conference on Cycling and Control of Metals, Battelle-Columbus Laboratories, Columbus. OH.
28. Corapcıoğlu, O. M. and Huang C. P., The Adsorption of Heavy Metals onto Hydrous Activated Carbon, *Wat. Res.* Vol. 21, No. 9, pp.1031-1044, 1987.
29. Courduvelis, C., G. Gallager, and B. Whalen, New Developments for the Treatment of Wastewater Containing Metal Complexes, Proceedings of the 4th Conference on Advanced Pollution Control for the Metal Finishing Industry, USEPA 600/9-82-022 (1982)
30. Crowle, V. (1971), Effluent Problems as They Affect the Zine Die-Casting and Platingon Plastics Industries, *Metal Fin.J.*, 51-54
31. Culotta, J.M. and W.F. Swanton, Case Histories of Plating Waste Recovery Systems, *Plating* 57 (1970), 251-255
32. Culotta, J.M. and W.F. Swanton, Controls for Plating Recovery System, *Plating* 58 (1971), 783-785
33. Culp, G.L. and R.L. Culp (1974), *New Concepts In Water Prification*, New York: Van Nostrand Reinhold.
34. Curyy, N.A., Philosophy and Methodology of Metallic Waste Treatment, *Proceedings of the 27th Industrial Waste Conference*, Purdue University (1972)
35. Davis J. A., James R. O. and Leckie J. O. Surface ionization and complexation at the oxide/ water interface *J. Colloid interface Sci.* 63, 480, 1978.
36. Davis J. A. and Leckie J. O. Surface ionization and complexation at the oxide/ water interface *J. Colloid interface Sci.* 67, 90, 1978.
37. Davis J. A. and Leckie J. O. Surface ionization and complexation at the oxide/ water interface *J. Colloid interface Sci.* 74, 32, 1980.

38. Dean, J.G., F.L. Bosqui, and K.H.Lanouette, (1972), Removing Heavy Metals from Waste Water, *Environ.Sci. Technol.* 518-522
39. Deshkar A. M., Bokade S. S. and Dara S. S. (1990) Modified Hardwickia Binata bark for adsorption of mercury(II) from water. *Water Res.* 24(8). 1011- 1016.
40. Domey, W.R. and R.C. Stiefel, (1970) Wastewater Reduction in Metal Finising Operations Paper Presented at the 43rd Annual Conference of the Water Pollution Control Federation.
41. 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, 1964.
42. Effluent Treatment at B.S.R., *Metal Fin. J.* (1971), 248
43. Ekinci, Z., Kobyas M., Kurtbas A., Demircioğlu, N. Ve Bayramoğlu, M., Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) Adsorpsiyomunda Kullanılan Aktif Karbonun Üretim Optimizasyonu, Türkiye 'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu II, Cilt I, 22-23 Mayıs 1997, TÜBİTAK-Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, p: 289-297.
44. Feigenbaum, H.N., Removing Heavy Metals in Textile Waste, *Ind. Wastes* (1977), 31-33
45. Ferro- Garcia, M. A., J. Rodriguez-Gordillo and I. Bautista – Toledo, 1989. Adsorption of zinc, cadmium and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products. *Carbon*, 26(3): 363-373.
46. Ferroilo, G., M. Zilli and A. Converti, 1990. Fly ash and utilization. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 47: 281-305.
47. Foulk, D.G., (1965), Metal Finising Products, *In Chemical Technology. vol. II*, *Industrial Waste Water Control*. C.Fred Gurnham, ed. New York: Academic Press
48. Freeland G. N., Hoskinson R. M. and Myfield R. J. (1974) Adsorption of mercury from aqueous solutions by polyethylenimine-modified wool fibers. *Envir. Sci. Technol.* 8(10), 943-944.
49. Freundlich, H., Adsorption in solution , *phys. Chemie*, 57(1906), 384-470.
50. Gard, S.M., C.A. Snavely, and D.J. Lemon., (1951), Design and Operation of a Metal Wastes Treatment Plant, *Sew. Ind. Wastes*. 1429-1438
51. Golomb A. , (1972), Application of Reverse Osmosis to Electroplating Waste Water Treatment. Part II. The Potential of Reverse Osmosis in the Treatment of Some Plating Wastes., *Plating* 59 316-319

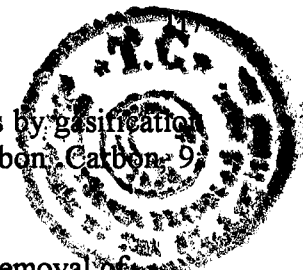
52. Gomez -Serrano, V., Macias-Garcia, A., Espinosa-Mansilla A. and Valenzuela-Calahorro, C., Adsorption of Mercury, Cadmium and Lead From Aqueous Solution on Heat-Treated and Sulphurized Activated Carbon, *Water Res*, 32(1), 1998, p: 1-4.
53. Graham D. C., *J. Chem . Phys.* 23, 1166, 1955.
54. Griffin R. A., Frost R. R., Au A. K., Robinson G. D. and Shrimp N. F. (1977) Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals: heavy metal adsorption. *Environ. Geol. Notes* 79, 1-47
55. Grover M. and Narayanasway M. S. (1982) Removal of hexavalent chromium by adsorption on flyash. *J. Inst. Eng. (India) Environ. Eng. Div.* EN 1 63, 36-39
56. Guedes de Carvalho, R. A., C. G. Gonzalez-Beça, M. N. Sampaio, O. Neves, M. C. Sol Pereira and A. Macedo, 1984. Use of pine bark for preparation of activated carbon and as a soil conditioner. *Agric. Wastes*, 9: 231-238.
57. Gupta, G. S., G. Prasad, K. K. Panday and V. N. Singh, 1988. Removal of chrome dye from aqueous solutions by fly ash. *Water Air Soil Pollut.*, 37: 13-24.
58. Hallowell, J.B., J.F. Shea, G.R. Smithson, Jr., A.B. Tripler, and B.W. Gonser, *Water Pollution Control In the Primary Non-Ferrous Metals Industry*, USEPA R2-73-247-a
59. Hango, R.A., W.J. Jewell, and E.D. Driscoll., (1973), Wastewater Treatment for Integrated Circuit Manufacturing, paper presented at the 28th Annual Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, IN.
60. Hansen, N.H. and W. Zabban, (1959), Design and Operation Problems of a Continuous Automatic Plating Waste Treatment Plant at Data Processing Division, *Proceedings of the 14th Industrial Waste Conference* Purdue University 227-249
61. Hill, R.D., (1972), Control and Prevention of Mine Drainage, paper presented at the Environmental Resources Conference on Cycling and Control of Metals, Battelle Columbus Laboratories, Columbus, OH
62. Hohl H. and Stumm W., Interaction of Pb²⁺ with hydrous- Al₂O₃ . *J. Colloid Interface Sci.* 55, 281, 1976.
63. Huang C. P. and Fu P., Treatment of As(V)- containing water by activated carbon. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 56, 232, 1984.
64. Huang C. P. and Ostrovc F., The removal of Cd(II) from aqueous solution. *J. enviro. Engn Div. Am. Soc. Civ. Engrs* 104, 863, 1978.

65. Huang C. P. and Wirth P. K., Activated carbon for the treatment of Cd(II) wastewater. *J. enviro. engng Div. Am. Soc. Civ. Engrs* 108, 1280, 1982.
66. Huang C. P. and Wu M. H. (1977) The removal of Cr(II) from dilute aqueous solution by activated carbon. *Wat. Res.* 11, 673.
67. Huang C. P. and Blankenship D. W. (1984) The removal of Hg(II) from dilute aqueous solution by activated carbon. *Wat. Res.* 18, 37.
68. Huang C. P. and Bowers A. R. (1979) *Activated Carbon Processes for the Treatment of wastewaters Containing Hexavalent Chromium*. EPA-600/2-79-130.
69. 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* (Edited by Tewari P. H.). Plenum Press, New York, 1981.
70. Huang C. P., Tsang M. W. and Hsieh Y. S. (1985) The removal of cobalt(II) from water by activated carbon. In *Heavy Metal Separation Process*(Edited by Peters R. And Bhattacharya D.). A. I. Ch. Symposium Series.
71. Huck, P.M. and B.P. LeClair,(1975), Treatment of Base Metal Mine Drainage, paper presented at the 30th Annual Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, IN.
72. Iammartino, N.R., (1975), Mercury Cleanup Routes –II, *Chem. Eng .*, 36-37
73. Jackson, D.V., Metal Recovery from Effluents and Sludges, *Metal Fin.* 18 (1972), 235
74. James R. O. and Healy T. W., The adsorption of hydrolyzable metals at oxide solution interface. *J. Sci.* 40, 42, 52, 65, 1972.
75. Jashnani, I.L., and R.Green., (1979), 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. 19-21.
76. Jenkins, S.H., D.G. Knight, and R.E. Humphreys, (1964), the Solubility of Heavy Metal Hydroxides In Water, *Int. J. Air Water Poll* 537-556
77. 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.*, 1998, 71, p: 131-140.
78. Kapoor A. and Viraraghavan T. (1996) Treatment of metal industrial wastewater by fly ash and cement fixation. *J. Environ. Eng. ASCE* 122(3), 243.

79. Kapteijn, F. and J. A. Moulijn, 1986. Kinetics of catalysed and uncatalysed coal gasification. In: Proceeding of The NATO Advanced Study Institute on carbon and Coal Gasification, NATO ASI series E vol. 105. Martinus Nijhoff Publisher, Netherlands, pp. 291-360.
80. Kennedy, I. F. T. and S. D. Gupta., (1978), Electrochemical Removal of Trace Metals for Metal Wastes with Simultaneous Cyanide Destruction, *Fin. Mannag.*, 7-18.
81. Kertman S. V., Kertman G. M. and Chibrikova Zh. S. (1993) Peat as a heavy-metal sorbent. *J. Appl. Chem. U.S.S.R.* 66(2), 465-466.
82. Keskinler, B., Çakıcı, A. ve Yıldız, E., Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları, Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Ders Notları Sayı No: 35, Erzurum, 1994, p:148-175.
83. Khare, S. K., R. M. Srivastava, K. K. Panday and V. Singh, 1988. Removal of basic dye (crystal violet) from water using wollastonite as adsorbents. *Environ. Technol. Letts.*, 9: 1163-1172.
84. Khare, S. K., V. Singh and R. M. Srivastava, 1987. Mixed adsorbents for colour removal from aqueous solutions. *Pertenika*, 10(3): 341- 347.
85. Kiely G., Environmental Engineering, McGraw Hill, New York, 1998, p: 437-445.
86. Knocke, W.R. and Hemphill, L.H., Mercury(II) Sorption By Waste Rubber, *Water Research*, 15, 1981, p:275-282.
87. Koby M., Öncel S., Demircioğlu N. Ve Karagözoğlu B., Kırmızı Çamur Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Zn(II) Adsorpsiyonu, Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III, Cilt I, 18-19 Kasım 1999, TÜBİTAK-Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, p: 416-421.
88. Koyga, K. K. and K. Kaisha, 1988. Method and apparatus for activating infusibilized pitch beads, European Patent 317 217.
89. Kuppusami, N., (1977), Copper Removal from Power Plant Boiler Cleaning Waste., *Int. Wastes*, 43-45.
90. Lancy, L., W. Nohse, and D. Wystroch, Practical and Economic Comparison of the Most Common Metal Finishing Waste Treatment Systems, *Plating* 59(1972), 126-13
91. Langmuir, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. American Chem. Soc., 38(1916), 2221-2232.
92. Larsen, H.P., J.K.P. Shou, and L.W. Ross, (1973), Chemical Treatment of Metal Bearing Mine Drainage, *J. Water Poll. Control. Fed.* 1682-1695



93. Levine S. and Smith A. L. Theory of differential capacity of the oxide aqueous electrolyte interface. *Discuss. Faraday Soc.* 52, 290, 1971.
94. 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.*, 1995, 62, 64-67.
95. Linares- Solano , A., J. de D. Lopez-Gonzalez, M. Molina- Sabio and F. Rodriguez-Reinoso, 1980. Active Carbons from almond shells as adsorbents in gas and liquid phases. *J. Chem Tech. Biotechnol.*, 30 : 65-72.
96. Liu, D.H.F., Liptak B.G. and Bouis P.A., *Environmental Engineer's Handbook*, Second Edition, Lewis Publ., New York, 1997, p: 205-223.
97. Lizzio, A. A., H. Jiang and L. R. Radovic, 1990. On the kinetics of carbon (char) gasification: reconciling models with experiments. *Carbon*, 28(1): 97-101.
98. Lopez- Garzon, F. J., C. Moreno-Castilla, A. Guerrero-Ruiz, F. Rodriguez-Reinoso and J. de D. Lopez-Gonzalez, 1984. High temperature adsorption of hydrocarbons of active carbons prepared from olive stones. *Adv. Sci. Technol.*, 1: 103- 109.
99. Lopez- Gonzalez, J. de D., C. Valenzuela-Calahorro, A. Nawarette- Guijosa and V. Gomez- Serrano, 1980. Preparation and Characterisation of active carbons from olive stones. *Carbon*, 18: 413- 418.
100. Lopez- Gonzalez, J. de D., C. Valenzuela-Calahorro, A. Nawarette- Guijosa and V. Gomez- Serrano, 1985. Preparation of active carbons from olive wood. *Adv. Sci. Technol.*, 2:263-269.
101. Lopez- Gonzalez, J. de D., C. Valenzuela-Calahorro, A. Nawarette- Guijosa and V. Gomez- Serrano, 1988. Adsorption of p-nitrofenol by active carbons prepared from olive wood. *Ann.Quim. Ser. B.*, 84(1) 47-51.
102. Low K. S., Lee C. K., Cheong F. Y. and Lim G. S. (1993) Enhancement effect of dye-coating on sorption of copper by moss. *J. Environ. Sci. Health. A* 28(8), 1689- 1704.
103. Low K. S. and Lee C. K. (1991) Cadmium uptake by the moss, *Calymperes delessertii*. *Besch. Bioresource Technol.* 38(1), 1-6.
104. Lowe, W., (1970), The Origin and Characteristics of Toxic Wastes with Particular Reference to the Metals Industries , *Water Poll. Control. Fed.*, 270



105. Marsh, H. and B. Rand, 1971. The process of activated carbons by gasification with CO-I. Gasification of pure polyfurfuryl alcohol carbon. *Carbon* 9: 47-61.
106. Martin, J.J. Jr. (1973), Chemical Treatment of Plating Waste for Removal of Heavy Metals USEPA R2-73-044
107. Maruyama, T., S.A. Hannah, and J.M. Cohen (1975), Removal of Heavy Metals by Physical and Chemical Treatment Processes, *J. Water Poll. Control Fed* 2297-2309
108. Marzal, P., Seco A. and Gabaldon C., Acadmium and Zinc Adsorption Onto Activated Carbon: Influence of Temperature, pH and Meta/Carbon Ratio, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1996, 66, p:279-285.
109. Masri M. S., Reuter F. W. and Friedman M. (1974) Binding of metal cations by natural substances. *J. Appl. Polymer Sci.* 18, 675-681.
110. Masri M. S. and Friedman M. (1974) Effect of chemical modification of wool on metal ion binding. *J. Appl. Polymer Sci.* 18, 2367-2377.
111. Mattson J.S. and Mark H.B. (1971) Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from solution. Marcel Dekker, New York.
112. McDonald, C.W. and R.S. Bajwa., (1977), Removal of Toxic Metal Ions from Metal Finising Wastewater by Solvent Extraction, *Sep. Science* 435
113. McGarvey, F.X., (1952), The Application of Ion Exchange Resins to Metallurgical Waste Problems, *Proceedings of the 7th Industrial Waste Conference*, Purdue University, 289-30
114. McGarvey, F.X., R.E. Tenhoor, and R.P. Nevers., (1952), Brass and Copper Industry: Cation Exchangers for Metal Concentration from Pickle Rinse Waters, *Ind. Eng. Chem.* 534-541
117. McKay, D. M. and P.V. Roberts, 1982c. The influence of pyrolysis conditions on yield and microporosity of lignocellulosic chars. *Carbon*, 20 (2): 95-104.
118. McLelland J. K. and Rock C. A. (1988) Pretreating land fill leachate with peat to remove metals. *Water, Air Soil poll.* 37, 203- 215.
119. Mortley, Q., W. A. Melloves and S. Thomas, 1988. Activated carbons from materials of varying morphological structure. *Thermochim. Acta*, 129: 173-186.
120. 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.*, 1995, 34, p:869-873.

121. Nawar, S. S. and H. S. Doma, 1989. Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural by-product. *Sci. Total Environ.*, 79: 271-279.
122. Nemerow, N. L., (1963), *Theories and Practices of Industrial Waste Treatment*, Reading, MA: Addison-Wesley.
123. Netzer, A., Hughes D.E., Adsorption of Copper, Lead and Cobalt By Activated Carbon, *Water Res.*, 18(8), 1984, p: 927-933.
124. Netzer, A., Bowers, A., and Norman, J., Removal of Heavy Metals from Wastewaters by Lime, *Proceedings of the 16th Conference on Great Lakes Research* 260-265
125. Nyquist, O.W. and H.R. Carroll, Design and Treatment of Metal Processing Wastewaters, *Sew. Ind. Wastes* 941-948
126. Olver, J., W. Kreye, R. Roberts, and H. Sutton, (1978), Anodizing Wastewater Treatment and Sludge Disposal: A Total Systems Design, *Proceedings of the 3rd Annual Conference on Treatment and Disposal of Industrial Wastewaters and Residues*, Houston, TX, 94-101
127. Orhan Y. And Büyükgüngör H. 1993. The removal of heavy metals by using agricultural wastes. *Water Sci. Technol.* 28(2), 247- 255.
128. Orhon D., Sözen S. ve Görgün E., Atıksu Yönetiminde Kalite Ölçütleri, *Su Kirliliği Kontrolü Dergisi*, 6(3), p:3-16, 1996.
129. Osantowski, R. and J. Ruppertsberger, (1984), Upgrading Foundry Wastewater Treatment, Paper Presented at the 39th Annual Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, IN.
130. Paajanen, A., Lehto, J., Santapakka T. And Morneau, J.P., Sorption of Cobalt on Activated Carbons from Aqueous Solutions, *Separation Sci and Technol.*, 32(1-4) p: 813-826.
131. Panday K. K., Prasad G. and Singh V. N. (1984) Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption on fly ash-wollastonite. *J. Chem. Tech. Biotechnol. A* 34, 367-374.
132. Panday K. K., Prasad G. and Singh V. N. (1986) Mixed Adsorbents for Cu(II) removal from aqueous solutions. *Environ. Technol. Letts.*, 7: 547-554.
133. Parsons, W.A. and W. Rudolfs., (1951), Lime Treatment of Copper Pyrophosphate Plating Wastes, *Sew. Ind. Wastes Eng.*, 313-315
134. Patterson, J. W., *Industrial wastewater Treatment Technology*, Butterworth, Boston, USA, 1985, pp. 217-231.

135. Pelosi, P. and J. McCarthy, Preventing Fouling of Ion-Exchange Resins-1, *Chem. Eng.* 89 (1982), 75-78
136. Petersen J. N., Davison B. H., Scott C. D. and Blankinship S. L. (1991) Size changes associated with metals adsorption on to modified bone gelatin beads. *Biotechnol. Bioeng.* 38, 923-928.
137. Pinkerton, H.L. (1962), *Waste Disposal. Inorganic Wastes*, New York: Reinhold
138. Pinner, R. and V. Crowle, Cost Factors for Effluent Treatment and Recovery of Materials in the Metal Finishing Department, Electroplating, *Metal Fin.* 3 (1971), 13-31
139. Pollard S. J. T., C. J. Sollars and R. Perry, 1990b. The reuse of spent bleaching earth for the stabilisation/ solidification of mixed waste streams. *Environ. Technol.*,
140. Pollard S. J. T., C. J. Sollars and R. Perry, 1991a. A low- cost adsorbents from spent bleaching earth. I. The selection of an activation procedure. *J. Chem. Biotechnol.*, 50(2):265-276.
141. Pradas E. G., Sanchez M. V., Cruz F. C., Viciano M. S. and Perez M. F. (1994) Adsorption of cadmium and Zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 59, 289-295.
142. Randall J. M., Hautala E. and Waiss A. C. Jr., (1974b) Removal and recycling of heavy metal ions from mining and industrial waste streams with agricultural byproducts. Proceedings of the Fourth mineral Waste Utilization Symposium. Chicago, IL, May 7-8, 1974, pp. 329-334.
143. Randall J. M., Hautala E. And McDonald G. (1978) Binding of heavy metal ions by formaldehyde- polymerized peanut skins. *J. Appl. Polymer Sci.* 22(2), 379-387.
144. Randall J. M., Bermann R. L., Garrett V. and Waiss A. C., Jr. (1974a) Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions. *Forest Prod. J.* 24(9), 80-84.
145. Reece, C. (1982), Steel Welding Wire Manufacturer Meets Stringend Effluent and Sludge Disposal Criteria, paper presented at the 37th Annual Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, IN.
146. Reed, B.E. and Matsumoto, M.R., Modeling Cd(II) Adsorption Single and Binary Adsorbent(PAC) Systems, *J. Environmental Engineering*, 119(2), 1993, p: 332-348.
147. Renouprez, A. and J. Avom, 1988. Characterisation of active carbon from palm tree fibres using nitrogen adsorption and small angle X-ray scattering. In: K. K. Unger, J. Rouquerol and K. S. W. Sing (Eds.), *Characterisation of porous Solids*, Elsevier Science Publishers, Netherlands, pp. 49-54.

148. Robinson, A. and J. Sum., (1980), Sulfide Precipitation of Heavy Metals, USEPA 600/2-
149. Rodriguez- Reinoso, F., 1986. Preparation and characterisation of activated carbon. In: Proceeding of The NATO Advanced Study Institute on carbon and Coal Gasification, NATO ASI series E vol. 105, Martinus Nijhoff Publishers, Netherlands, pp.603-643.
150. Rodriguez- Reinoso, F., J. de D. Lopez- Gonzalez and C. Berenguer, 1982. Activated carbons from almond shells I- Preparation and characterisation by nitrogen adsorption. Carbon 20(6): 513-518.
151. Rosehart, R. and J. Lee., (1972), Effective Methods of Arsenic Removal from Gold Mine Wastes, *Can. Min. J.* 53-57
152. Roy D., Greenlaw P. N. and Shane B. S. (1993) Adsorption of heavy metals by green algae and ground rice hulls. *J. Environ. Sci. Health. A* 28(1), 37-50.
153. Rudolfs, W. (1972), *Industrial Waste Treatment*, New York.
154. Said O. B., Shalmon M. B. and Egila J. N. (1992) A note on the binding of nickel and copper ions by cellulosic materials. *Bioresource Technol.* 43, 63-65.
155. Sawyer C.N. and McCarty P.L., *Chemistry for Environmental Engineering*, Third Edition, McGraw Hill, Singapore, 1978, p. 514-519.
156. Schmidt, J.L. Simovic, and E. Shannon, (1981), Development Studies for Suitable Technologies for the Removal of Cyanide and Heavy Metals from Gold Mining Effluents, paper presented at the 28th Annual Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, IN.
157. Scott, M.C., Sulfide Process Removes Metals, Produces Disposable Sludge, *Ind. Wastes* (1979), 34-38
158. Seco A., Marzal, P. and Gabaldon C., Adsorption of Heavy Metals From Aqueous Solutions onto Activated Carbon in Single Cu and Ni Systems and in Binary Cu-Ni, Cu-Cd and Cu-Zn Systems, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1997, 68, p:23-30.
159. Sharma D. C. and Forster C. F. (1994) Continuous adsorption and desorption of chromium ions by sphagnum moss peat. *Process Biochem.* 30(4), 293-298.
160. Silman, H., (1971), Treatment of Rinse Water from Electrochemical Processes, *Metal Fin.*, 62-66
161. Simpson, R.W. and K. Thompson. (1950), Chlorine Treatment of Cyanide



162. Smith,D. and C.Roy, Disposal:What Does it Really Cost, *Proceedings of the Conference on Advanced Pollution Control for the Metal Finishing Industry*, USEPA 600/9-82-022 (1982)
163. Srivasan, K., N. Balasubramanian and T. V. Ramakrishna, 1988. Studies on chromium removal by rice husk carbon. *Indian J. Environ. Health*, 30(4): 376-387.
164. Srivasan, K., P. B. S. Rao and Ramadevi, 1988. Studies characteristics of carbon obtained from Tamarind nuts. *Indian. J. Environ. Health*, 30(1): 303-305.
165. Srivastava S. K., Singh A. K. and Sharma A.(1994) Studies on the uptake of lead and zinc by lignin obtained from black liquor- a paper industry waste material. *Environ. Technol.* 15, 353-361.
166. Srivastawa S. K., N. Pant and N. Pal, 1987. Studies on the efficiency of a local fertilizer waste as a low cost adsorbent. *Water Res.*, 21(11): 1389-1394.
167. *State of the Art: Review of Product Recovery*, Water Pollution Control Research Services 17-7 ODJW 11/69,USDI,Washington,DC (1969)
168. Stone,E.H.F: (1967),Treatment of Non-Ferrous Metal Process Waste of Kynoch Works, Birmingham,England, Conference Purdue Universty 848-865 *Proceedings of the 25th Industrial Waste*
169. Stone,E.H.F: (1972),Treatment of Non-Ferrous Metal Process Waste. *Metal Fin.* 280-290 Ogawa,H.,Y.Makoto,and K.Hurikawa, (1972) *Industrial Waste-water Treatment*. Mizu Shari Gijustu, Japan 15-20
170. Stumm,W.and J.J.Morgan , (1970), *Aquatic Chemistry* New York: Wiley-Interscience
171. Tallmange,J.A.,(1965) Nonferrous Metals, Chemical Technology, vol. 2. *Industrial Waste Water Control*, C. Fred Gurnham, ed. New York Academic Press
172. Tanin, S. and I. Gürgey, 1988. Bleaching of cottonseed and sunflower oil by active carbons from rice hulls. *Chim. Acta Turica*, 16: 209-219.
173. Teer,E.H. and L.V. Russel,(1972), Heavy Metals Removal from Wood Preserving Wastewater, Paper Presented at the 27th Annual Purdue Industrial Waste Conference,West Lafayette,IN. Volco Brass and Copper Co. (1971), Brass Wire Mill Process Changes and Waste Abatement, Recovery and Reuse, USEPA Dpf.11/71

174. Teles de Vaconceles L.A. and Gonzelez Beça C. G. (1993). Adsorption equilibria between pine bark and several ions aqueous solution, 2. Cd(II), Cr(II) and H⁺. Eur. Water Poll. Control 3(6), 29-39.
175. Teles de Vaconceles L.A. and Gonzelez Beça C. G. (1994). Adsorption equilibria between pine bark and several ions aqueous solution, 1. Pb(II).Eur. Water Poll. Control 3(6), 29-39.
176. *Treatability Studies for the Inorganic Chemicals Manufacturing Point Source Category* USEPA 440/1-80/103 (1980)
177. Vazquez G., Antorrena G., Gonzales J. and Doval M. D. (1994) Adsorption of heavy metal ions by chemically modified Pinu Pinaster bark. Bioresource Technol. 48, 251-255.
178. Viraraghavan T. and Kapoor A. (1994) Adsorption of mercury from wastewater by bentonite. Appl. Clay Sci. 9, 31-49.
179. Volesky B. and Prasetyo I. (1994) Cadmium removal in a biosorption column. Biotechnol. Bioeng. 43, 1010-1015.
180. Wagner,R.(1972), Behavior of Noncyandic Metal Complexes in Detoxification of Electroplating Waste Waters, *Von Wasser*, (Germany),263-286
181. Walker, P. L., 1986., Carbon gasification – a ubiwuitous reaction of great importance to mankind. In: Proceeding of the NATO Advanced Study Institue on Carbon and Coal Gasification, NATO ASI Series E vol. 105. Martinus Nijhoff Publishers, Netherlands, pp. 3-23.
182. Watson,K.S. (1954),Treatment of Complex Metal-Finising Wastes. *Sew. Ind. Wastes* 182 Wing,R.E.,and W.E.Rayford,(1977), Heavy Metal Removal Processes for Plating Rinse Water *Procedings of the 32nd Industrial Waste Conference* ,Purdue University 838-852
183. Wing,R.E.,W.M. Duane,and W.E.Rayford,(1977), Ferrous Sulfate Treatment for Rinse Waters from the Electroless Plating of *Copper,Plating Surface Fin.*39-43
184. Wing,R.E.,W.M. Duane,and W.E.Rayford,(1977), Treatment Process for Some Rinse Waters from Electroless Plating of Copper,Plating Surface Fin.39-43
185. Winning Heavy Metals from Waste Streams, *Chem. Eng.* 78(1971), 62-64
186. Wise,W.S.,(1948),The IndustrialWaste Problem, IV. Brass and Copper Electroplating and Textile Wastes, *Sew. Ind. Wastes.*,96-102.
187. Yeats, A.r.(1977), *Ion Exchange Selectively Removes Heavy Metals from Mixed Plating Wastes, Paper Presented at the 27th Annual Purdue Industrial Waste Conference*,West Lafeyette,IN.



188. Yost, K.J. and D.R. Masarig. (1977), *A Study of Chemical-Destruct Waste Treatment Systems In the Electroplating Industry* 35-40
189. Yost, K.J. and A. Scarfi, (1978), Effects of Alkaline Cleaner on Metal Solubility in Treated Cyanide Plating Solutions, *Fin. Manag.* 19-24
190. Yost, K.J. and A. Scarfi, (1979), Factors Affecting Copper Solubility in Electroplating Waste. *J. Water Poll. Control Fed.* 7
191. Youssef, A. M., M. R. Mostafa and E. M. Dorgaham, 1990. Surface properties and decolourizing power of carbons from rice husks. *Afinidad.* XLVII, 425(1-2):41-44.
192. Zievers, J.F., and C.J. Novotny, Recovery of Mixed Rinse Water by Means of Ion Exchange, *Plating* 58 (1971), 482-485





ÖZGEÇMİŞ

Kırşehir ilinin Kaman ilçesinde doğan Topel Gül, ilk ve orta okulu Ankara'da, liseyi Ankara Atatürk Lisesi'nde tamamladı. Daha sonra Orta Doğu Teknik üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümüne kayıt yaptırdı ve buradan 1992 yılında mezun oldu. Askerliğini yedek subay olarak Muğla'da yaptı. 1995 yılında TSE Gaziantep Bölge Müdürlüğünde göreve başladı. Daha sonra TSE Kalite Kampusüne tayin oldu. 1999 yılında GYTE Çevre Mühendisliği Bölümü yüksek lisans eğitimine başladı. Halen TSE Kalite Kampusünde ürün ve sistem tetkik görevlisi olarak çalışmaktadır.

